

GC 大量注入法を用いた PCBs 分析への応用

佐々野僚一、権永吉 ((財) 雑賀技術研究所)

【はじめに】PCBs などの環境汚染物質は低濃度の分析が求められているため、GC/MS による分析においても検出感度が足りないことから、試料量の大量化や最終試料濃縮定容作業の極少量化が必要となり、その結果、前処理操作が非常に難しくなっている。本研究では、GC 大量注入法による検出感度の向上を利用して、前処理方法の迅速化および簡易化を目的として、水中 PCBs 分析における試料量の少量化への応用を試みたので報告する。

【装置】胃袋型ライナーを取り付けた PTV 注入口装置 (エミネット社製) の概略図を Fig.1 に示す。本大量注入法は、この胃袋型ライナーにより試料を液体状態でライナー内に保持できることを活かして、スプリットモードにて低温でライナー内に試料を濃縮させ (窒素パージ濃縮と同様の原理である) その後、注入口温度を上げ目的物質をカラムへ導入し、分析する。

GC/MS は QP5050A (島津社製) 注入には 50 μ L のシリンジを備えたオートサンプラー AOC20i (島津社製) を用いた。

【分析方法】試薬は、カネクロール混合液 (KC-300:KC-400:KC500:KC600=1:1:1:1) を用いた。分析手法を Fig.2 に示す。採取してきた河川水 25mL に試料中での分散や容器への吸着を防ぐためにアセトン 5mL を加え、SDB 固相 (PLS-2, 50mg、ジーエルサイエンス社製) カートリッジに通水する。通水終了後、50%アセトン水 6mL で洗浄し、吸引乾燥させ残水を除去する。脂肪酸やフミン物質の除去を行うために SDB 固相カートリッジの下に PSA 固相 (50mg、ジーエルサイエンス社製) カートリッジを連結させ、ヘキサン 1mL で溶出し、GL-SPE 濃縮管で定容した。そして、GC/MS へ 40 μ L 注入した。

【結果と考察】従来の水中 PCBs 分析法は 1L の試料量を 1mL まで濃縮し、GC/MS へ 1 μ L 注入している。本研究では、大量注入法を用いて GC/MS へ 40 μ L 注入することから試料量をその 1/40 である 25mL に少量化した。また、試料量の少量化に伴い固相への負荷量が減ることから固相の量も少量化 (例; 500mg \rightarrow 50mg) することが可能となった。そのため、溶出量も少量化 (例; 10mL \rightarrow 1mL) でき、結果的に窒素パージなどによる濃縮工程を省くことができた。また、試料量を少量化したことで、通水時間が短くなっただけでなく固相に通水する際の目詰まりが起りにくくなった。固相カートリッジも小型化したことで簡単な吸引乾燥で十分に水分除去が可能となり、低回収率の原因となる残水の懸念も減少した。全体を通して、通常 1.5 時間はかかる前処理が 10 分程で終了することがわかった。

精製水および河川水に 16 μ g/L (PCBs 総量) になるように標準試料を添加して分析した場合 (n=5) のそれぞれの回収率と再現性を Table 1 に示す。また、河川水へ添加して得られたときの SIM クロマトグラムを Fig.3 に示す。

Application of PCBs Analysis Using Large Volume Injection System

Ryoichi SASANO, Youngkil KWON: Saika Technological Institute Foundation,

75-2 Kuroda, Wakayama 640-8341, Tel 073-474-0860 Fax 073-474-0862, E-mail: sasano@saika.or.jp

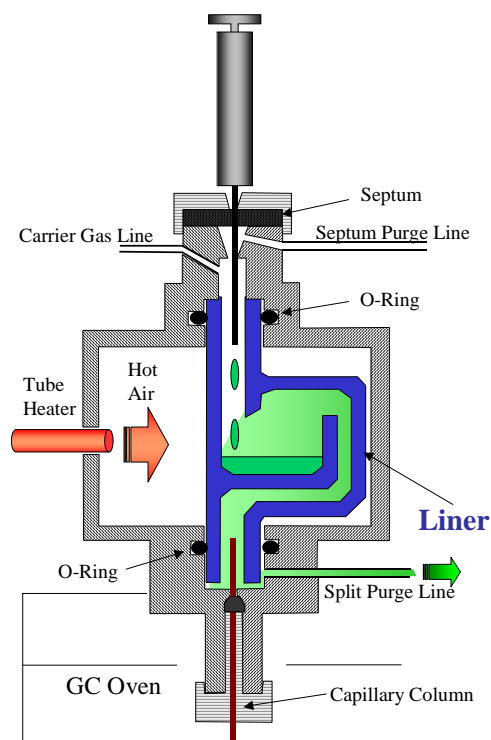


Fig. 1 Apparatus of injector

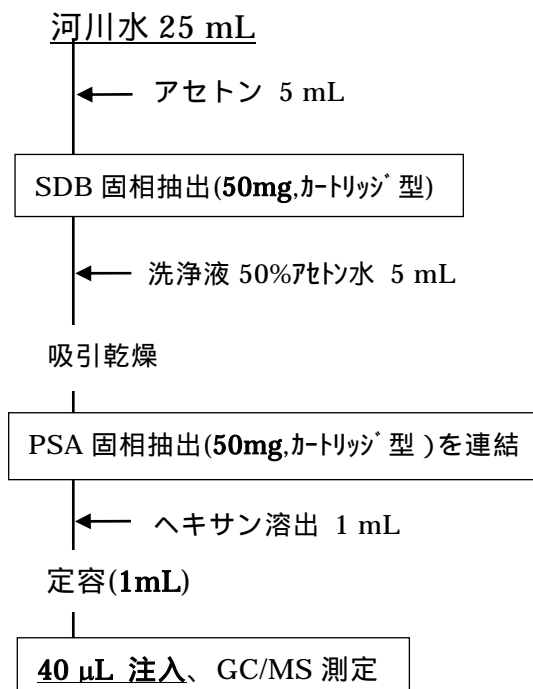


Fig. 2 Scheme of sample preparation

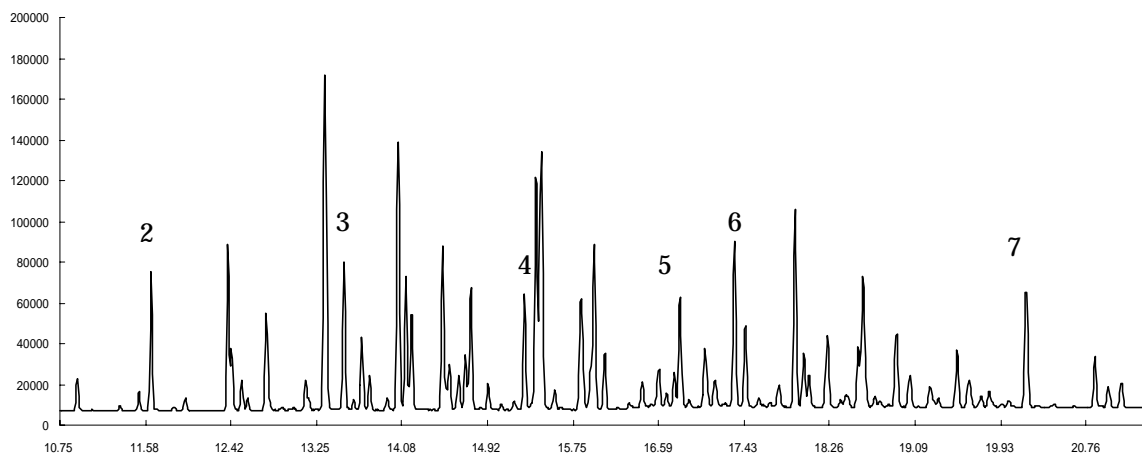


Fig. 3 Total ion chromatogram obtained by this method of a river water spiked with 16 µg/L (Total PCBs)

Table 1 Recoveries and Reproducibility

#Compound	Distilled water		River water	
	Rec. (%)	RSD (%)	Rec. (%)	RSD (%)
PCB-2	84.8	2.06	83.3	4.78
PCB-3	86.8	2.02	83.7	6.66
PCB-4	93.1	4.32	86.2	5.23
PCB-5	110.8	6.55	111.1	8.27
PCB-6	92.4	3.21	81.1	5.09
PCB-7	92.1	4.98	76.3	6.82
PCB-8	136.5	7.94	107.2	10.29

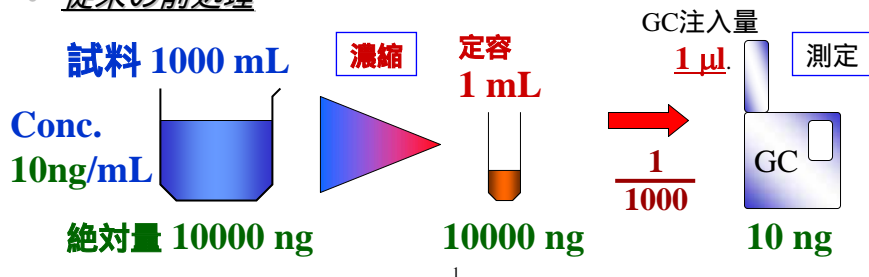
今回、大量注入による試料量の少量化を目的としているため従来の分析手法と検出感度は同じではあるが、前処理における迅速化および簡易化が可能となった。

GC大量注入法を用いた PCBs分析への応用

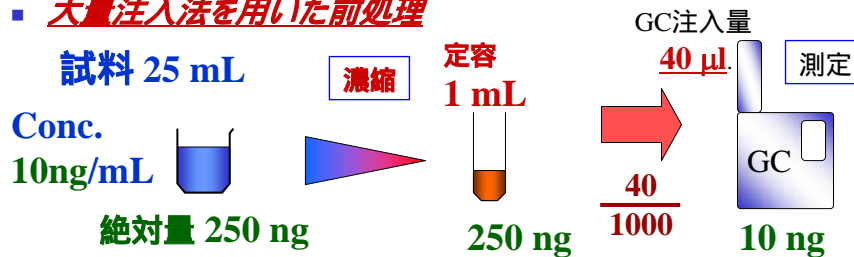
佐々野僚一、権永吉

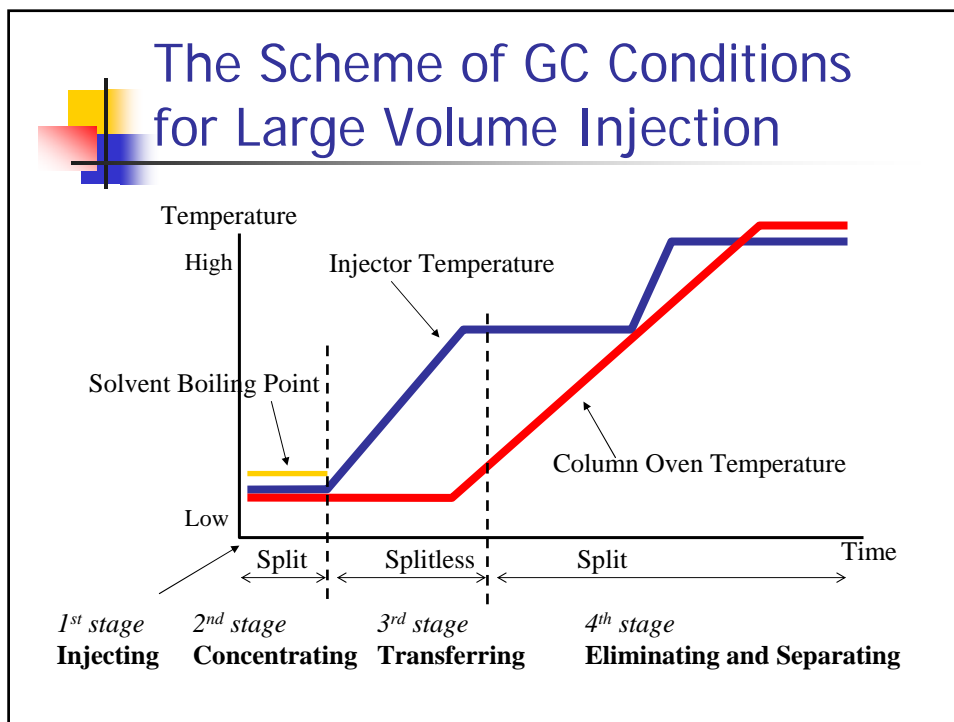
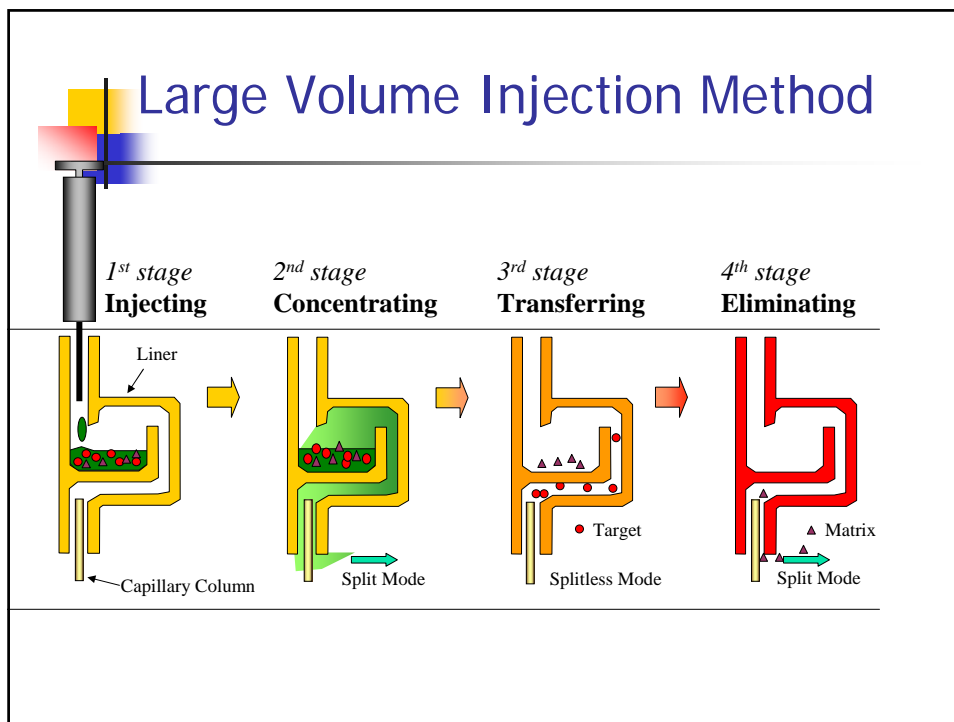
財団法人 サイカ
雑賀技術研究所

• 従来の前処理



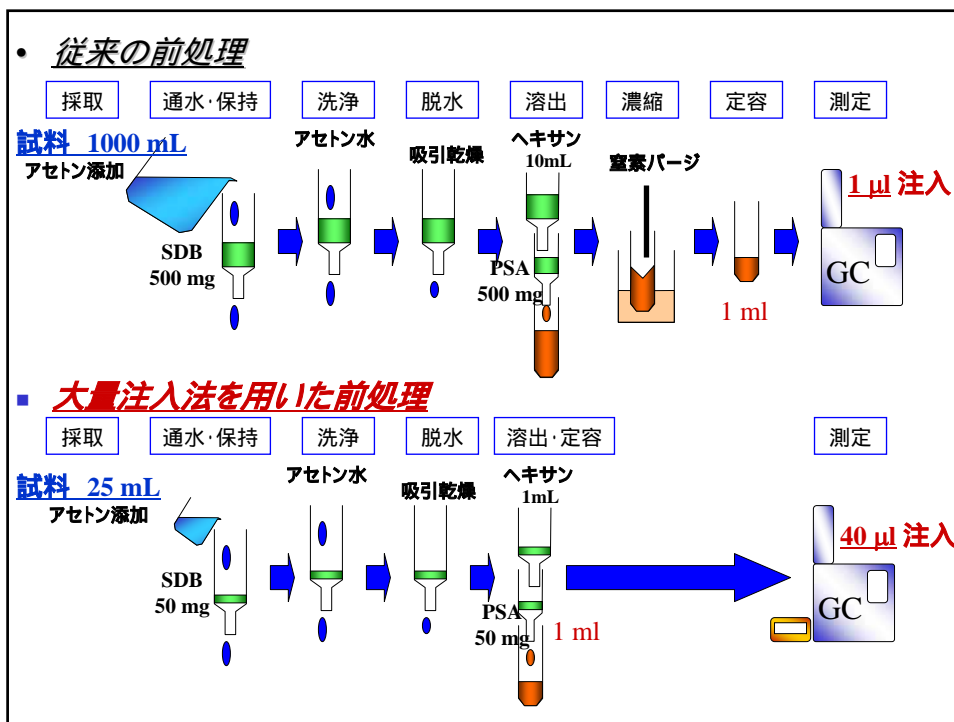
■ 大量注入法を用いた前処理



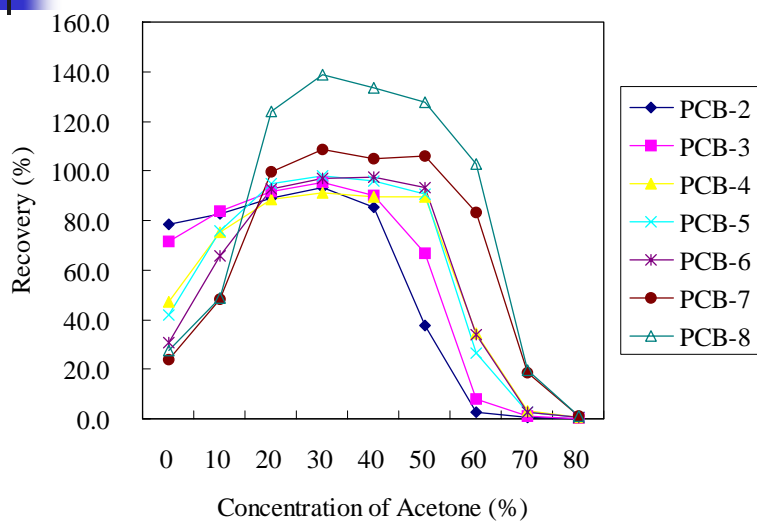


Operating Conditions of GC/MS and Injector

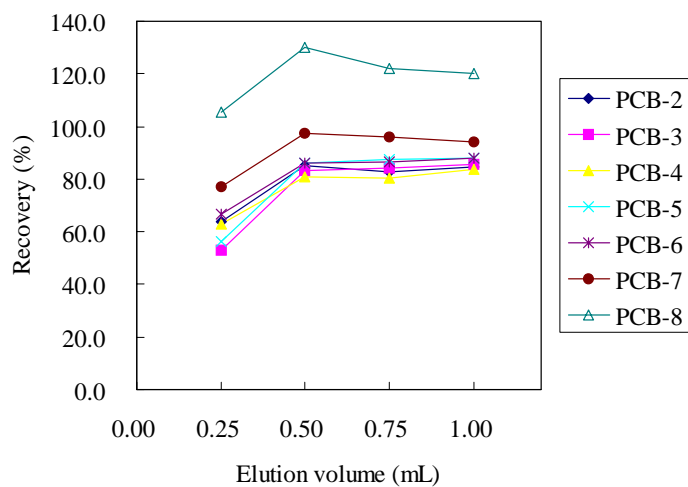
Injector	LaviStoma (EMINET)
Injector Oven Temp.	69 -100 /min-270 (20min)
Solvent Purge Time	12 sec
GC/MS	QP5050A (Shimadzu) , AOC-20i(Shimadzu)
Pre-column	Deactivated silica capillary tube 0.53mm × 0.5m
Column	DB-5MS 0.25mm × 30m, 0.25μm
Column Oven Temp.	70 (5min)-25 /min-170 -7 /min-250 - 15 /min-300 (3min)
Detector Temp	300
MS Method	SIM
Splitpurge Flow	150 ml/min
Splitless Time	4 min



Acetone添加と回収率



溶出量と回収率



添加回収率と再現性

Table Recoveries and RSDs

#Compound	Purified water		River water	
	Rec.(%)	RSD(% , n=5)	Rec.(%)	RSD(% , n=5)
PCB-2	90.2	1.8	96.4	4.6
PCB-3	93.8	2.6	96.1	6.1
PCB-4	91.6	3.7	93.5	4.4
PCB-5	96.0	4.0	95.4	5.7
PCB-6	95.2	2.6	95.3	4.2
PCB-7	103.8	2.5	94.2	5.3
PCB-8	146.4	2.6	108.9	8.5

The sample was 16 µg/L PCB(KC-300,400,500,600) spiked to the purified water and river water.

クロマトグラム

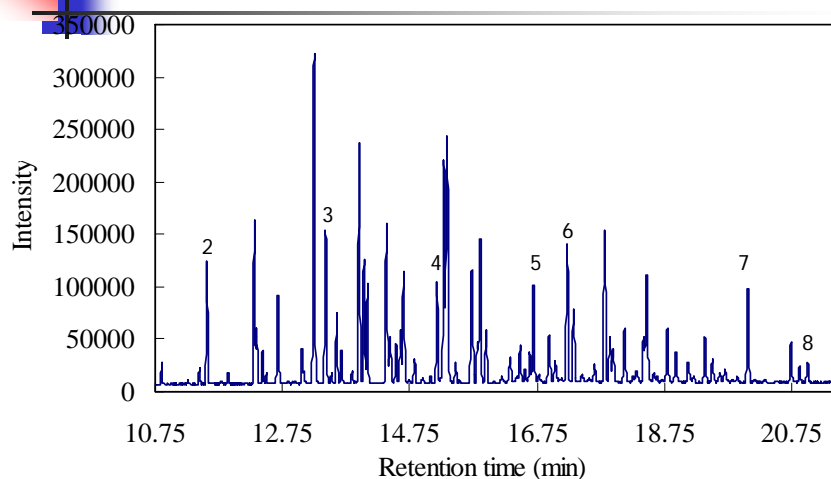
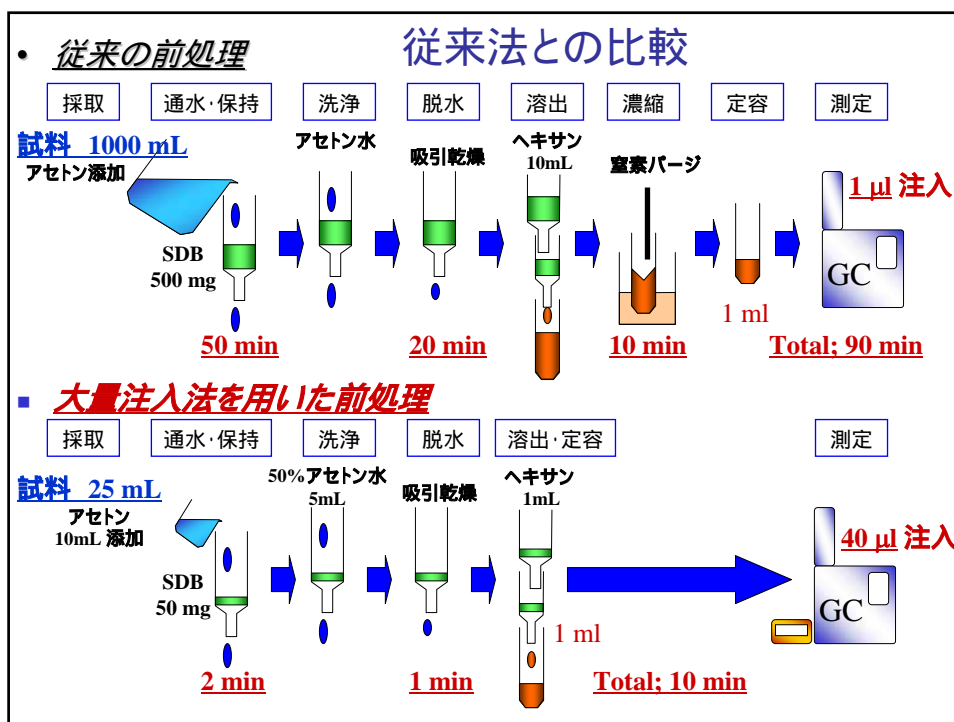
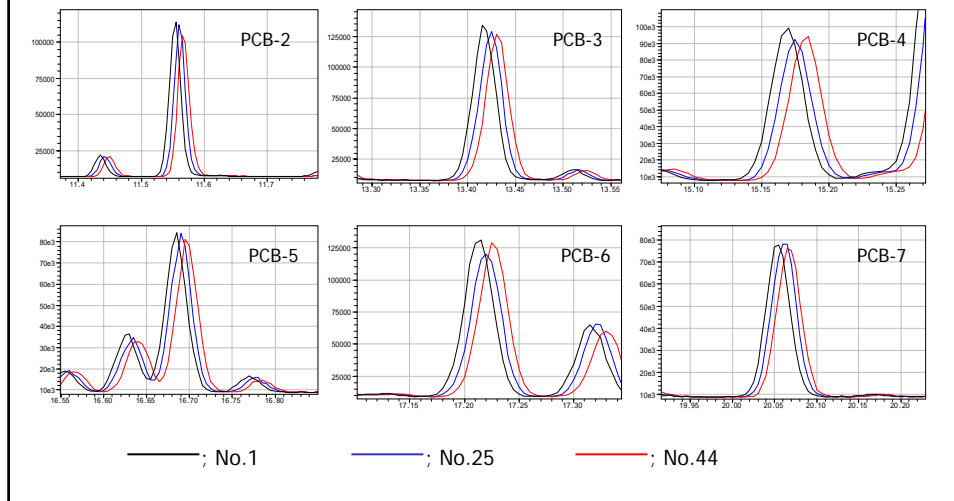
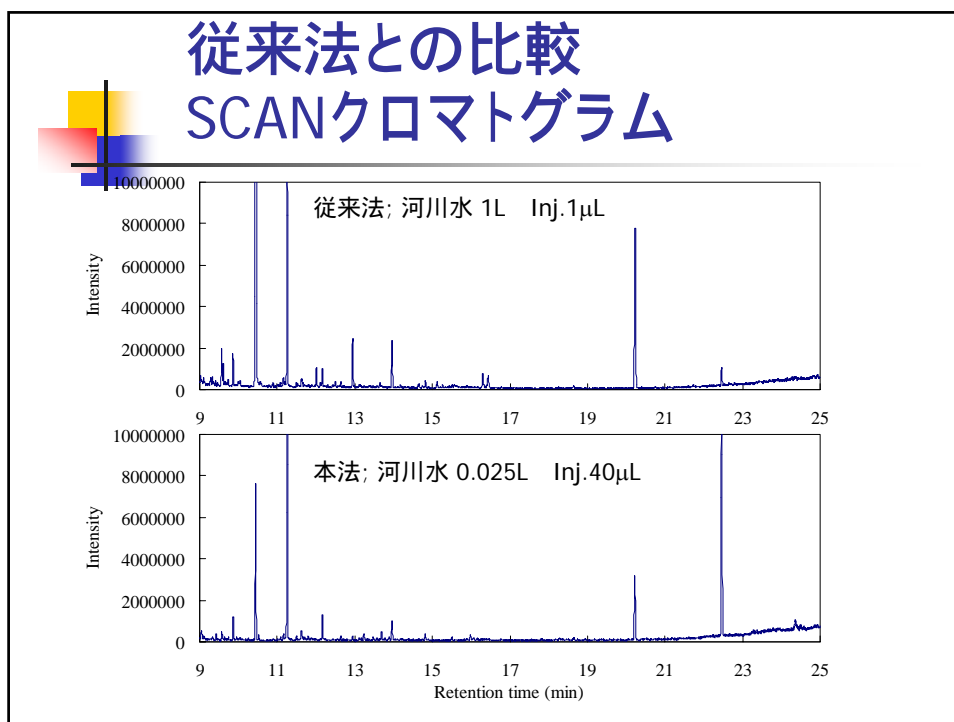


Fig. Total ion chromatogram obtained by this method of a river water spiked with 16µg/L(Total PCBs)

耐久性





まとめ

- 大量注入法を用いることで試料量の少量化が可能となった。
- 窒素パーズなどによる濃縮工程を省くことができた。
- 全体を通して、通常1.5時間かかる前処理が10分程で終了できた。
- 大量注入法を用いることで前処理の迅速化および簡易化が可能となった。

