

The Bomem Model 8200 Breathing Gas Analyzer

For: Fighter Pilots • Professional Divers • Fire Fighters • Hospital Patients

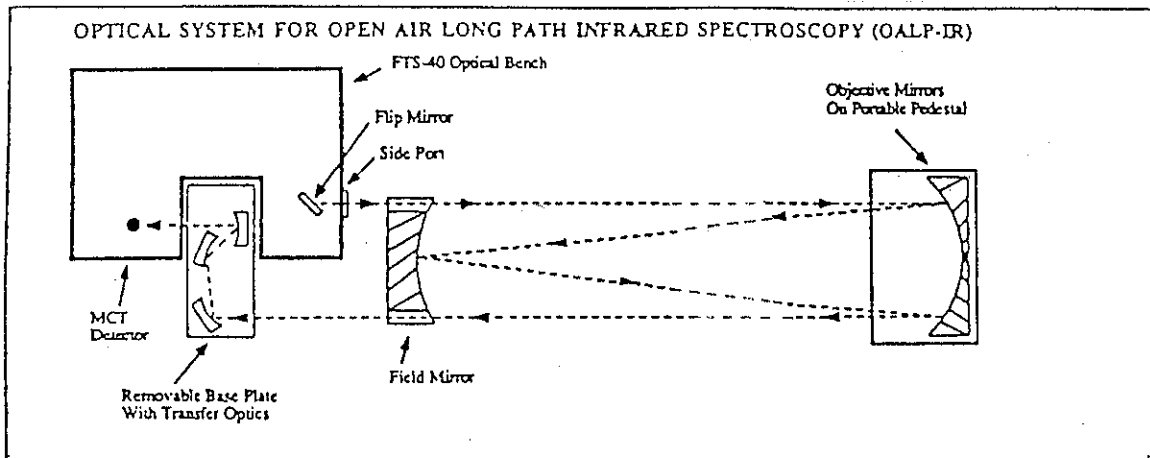


図 2 - 4 - 2 - 1 . 長光路赤外分光分析装置の概略図

図 2-4-2-2. ベンゼンの赤外吸収スペクトル

Mode = 2 (Mid-IR)

00/01/05 18:09 CERCEã

Sample Description: Seki MB154 + 10m cell in vaccum, Ext IR source, MCT 500cm-1 Gain A, Benzene 1 ppmV in N2

Scans = 32

Res = 1 cm-1 15 scans/min

Apod = Cosine

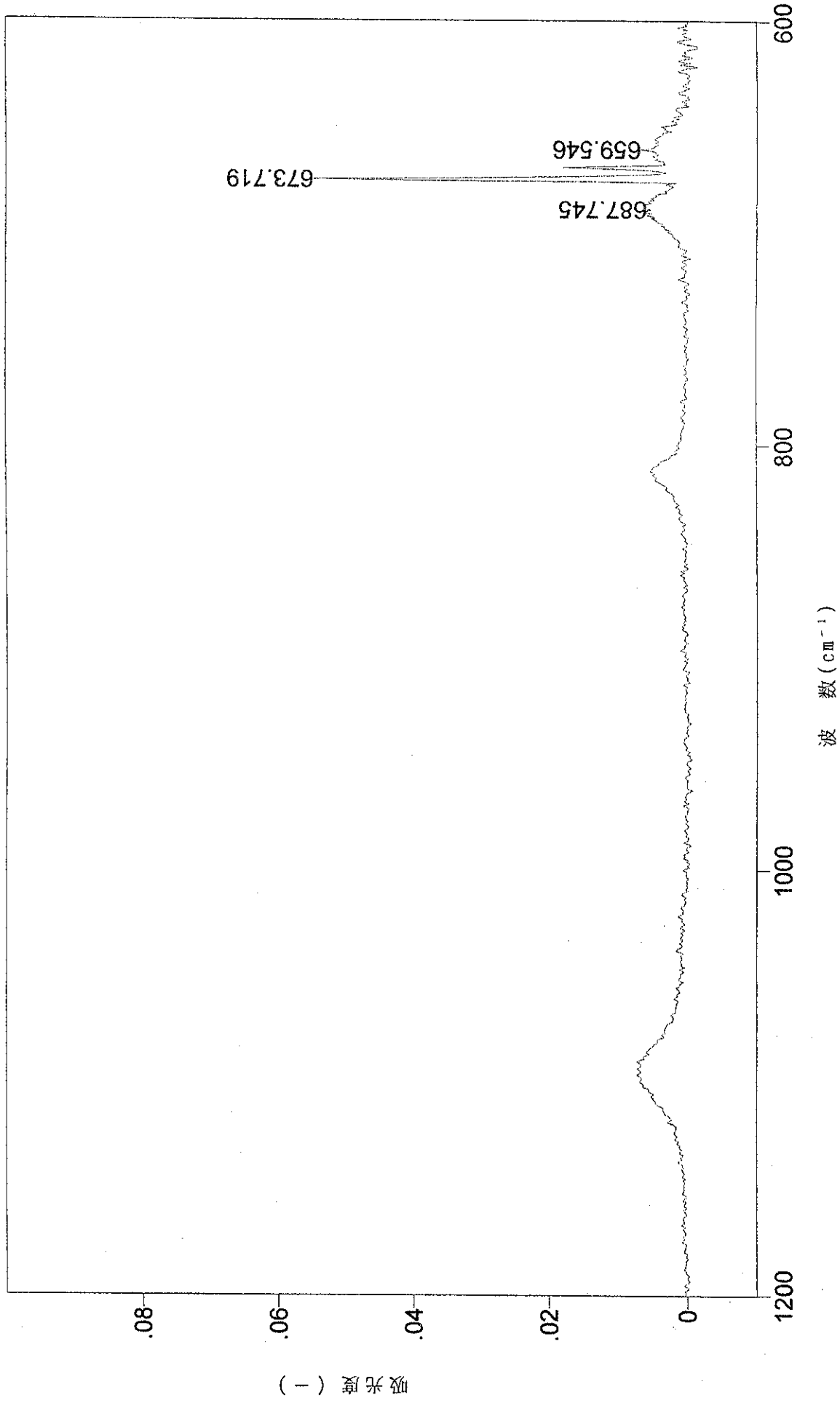


図2-4-2-3. ベンゼンの赤外吸収スペクトルに及ぼす二酸化炭素の影響

00/01/05 15:04

Sample Description: Seki MB154 + 10m cell in Vaccum , Ext. IR Source, MCT Gain A, Benzene 1 ppmV in N2

Scans = 32

Res = 1 cm-1 14 scans/min

Apod = Cosine

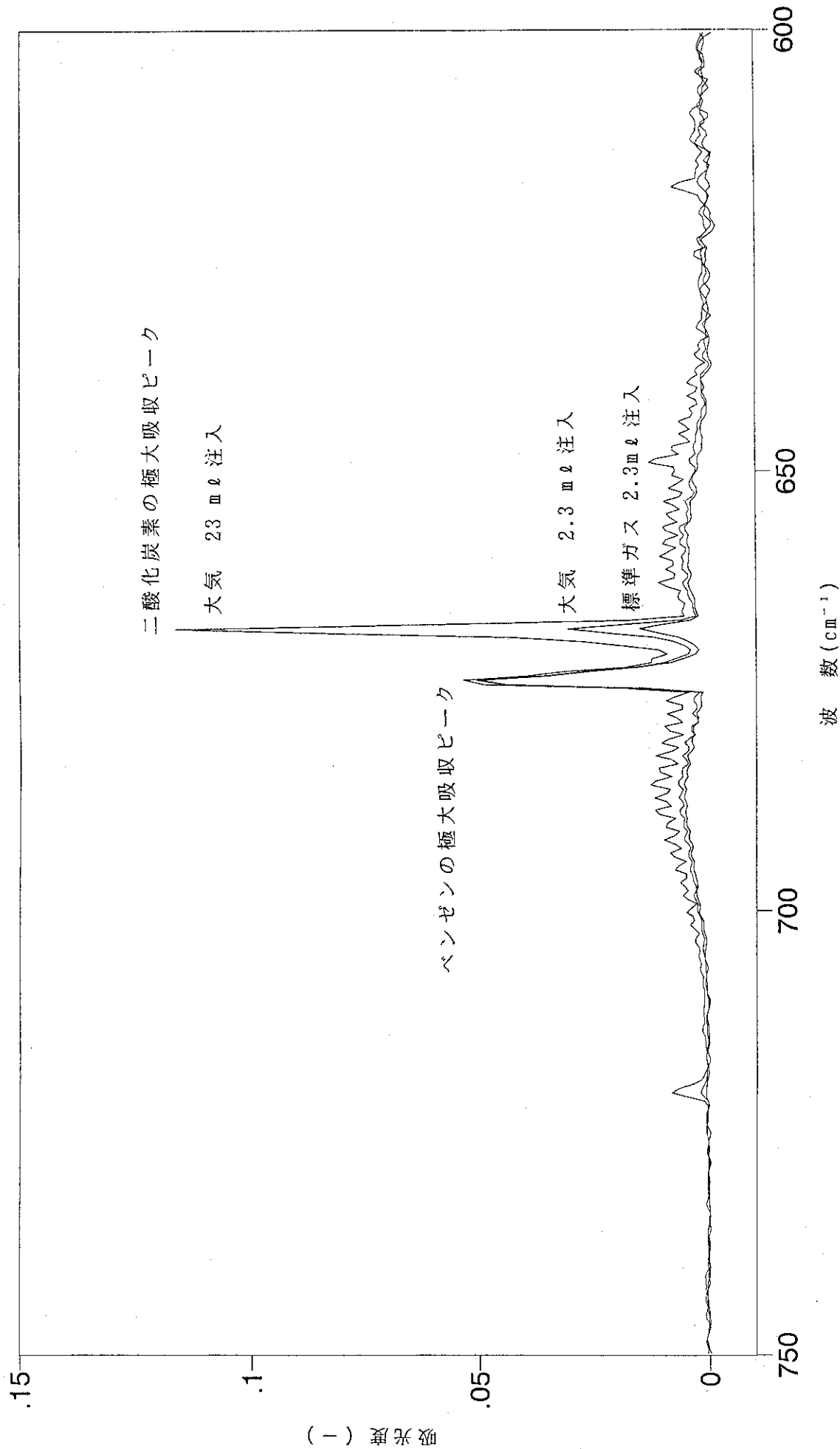


図 2-4-2-4. TCE の赤外吸収スペクトル

Mode = 2 (Mid-IR)

00/01/06 13:29 CERCEã

Sample Description: Seki MB154 + 10m cell in vaccum, Ext IR source, MCT 500cm-1 Gain A, TCE 5 ppmV in N2

Scans = 32

Res = 1 cm-1 14 scans/min

Apod = Cosine

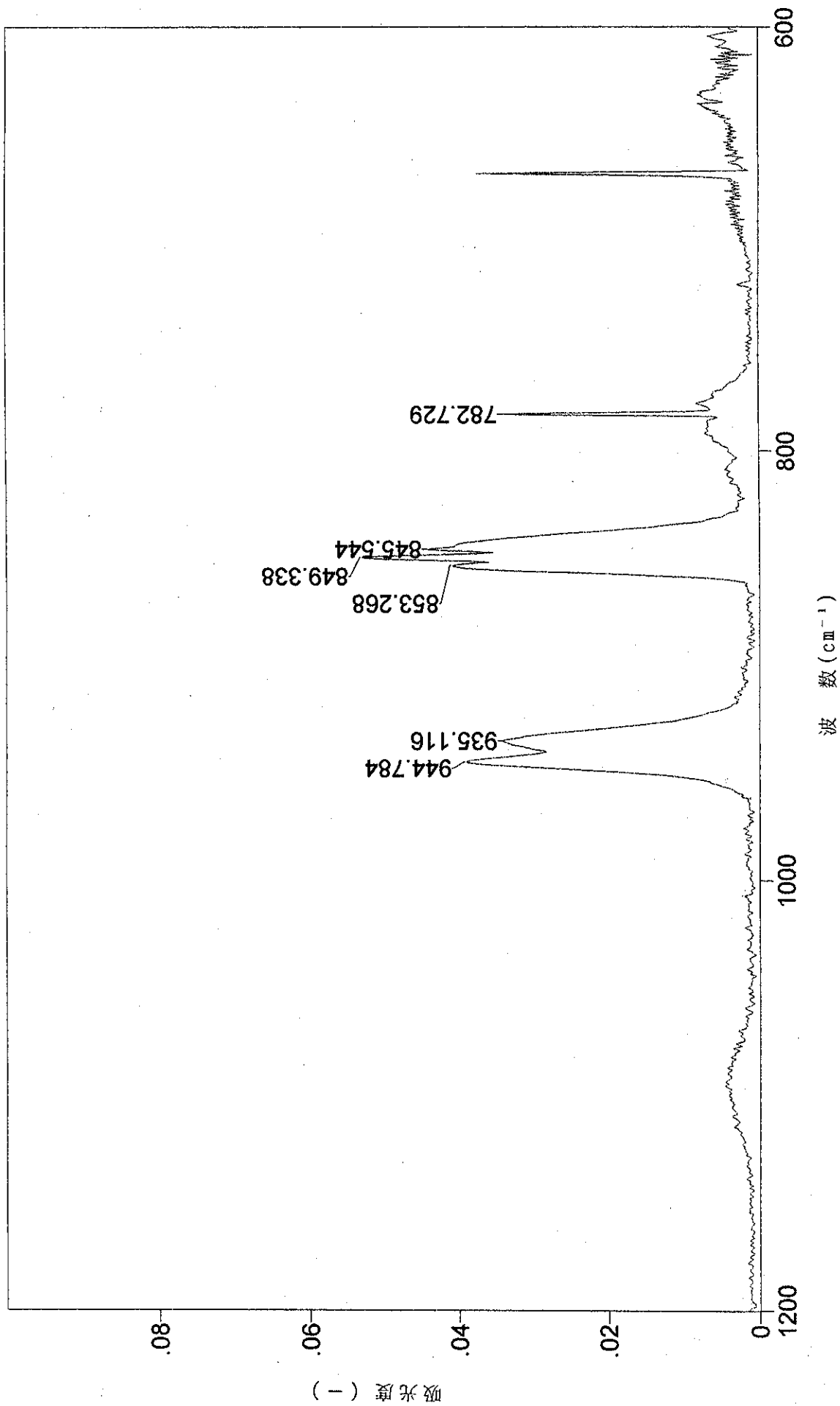


図 2-4-2-5. PCEの赤外吸収スペクトル Mode = 2 (Mid-IR) 00/01/06 11:47 CEBCEã
Sample Description: Seki MB154 + 10m cell in vaccum, Ext IR source, MCT 500cm-1 Gain A, PCE 5 ppmV in N2
Scans = 128 Res = 1 cm-1 15 scans/min Apod = Cosine

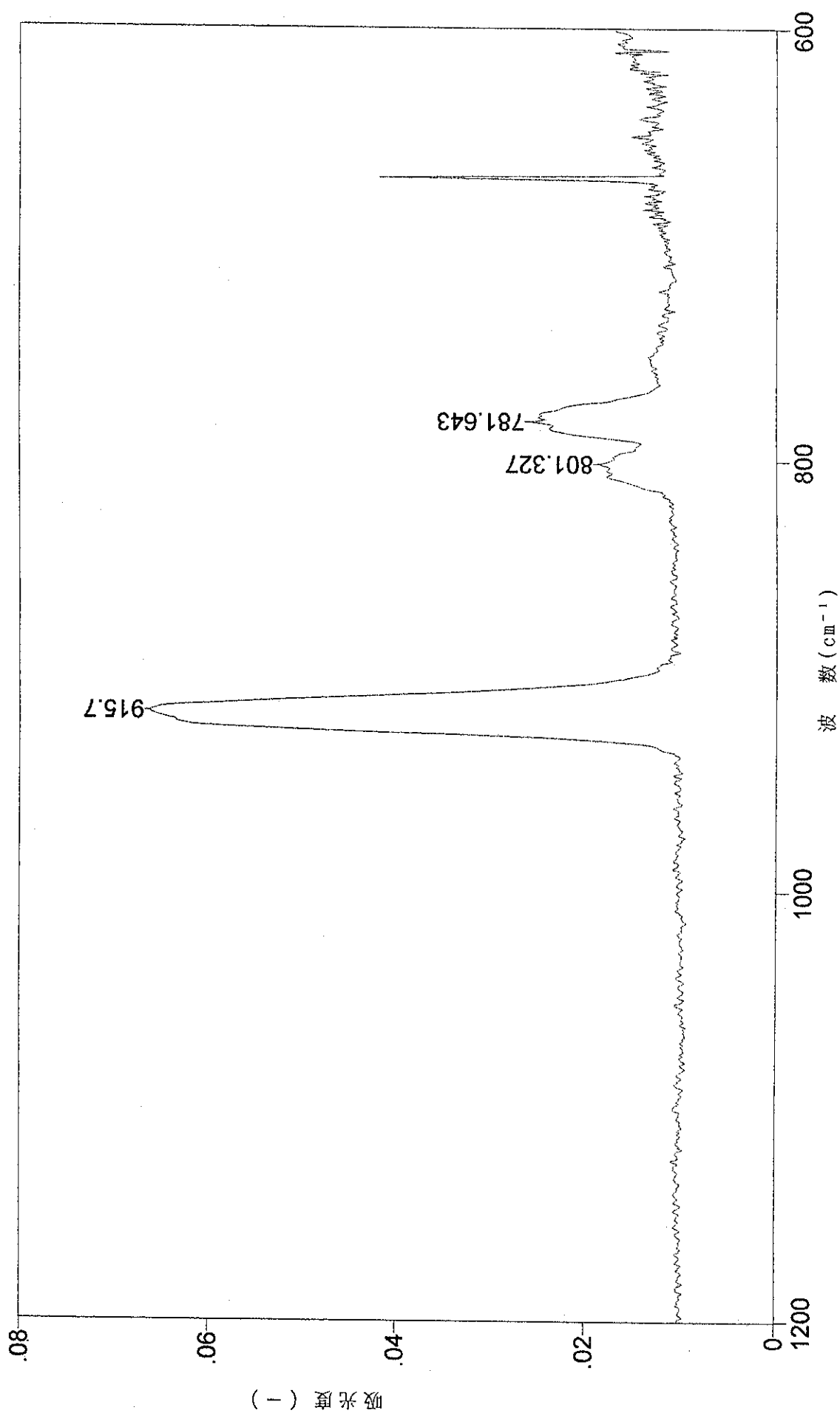


図2-4-2-6. Benzene濃度と吸光度の関係

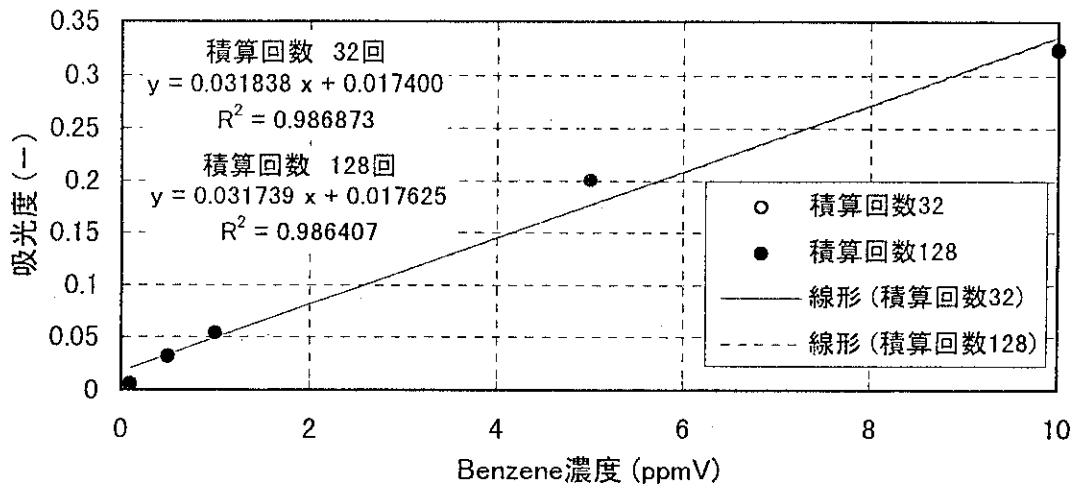


図2-4-2-7. TCE濃度と吸光度の関係

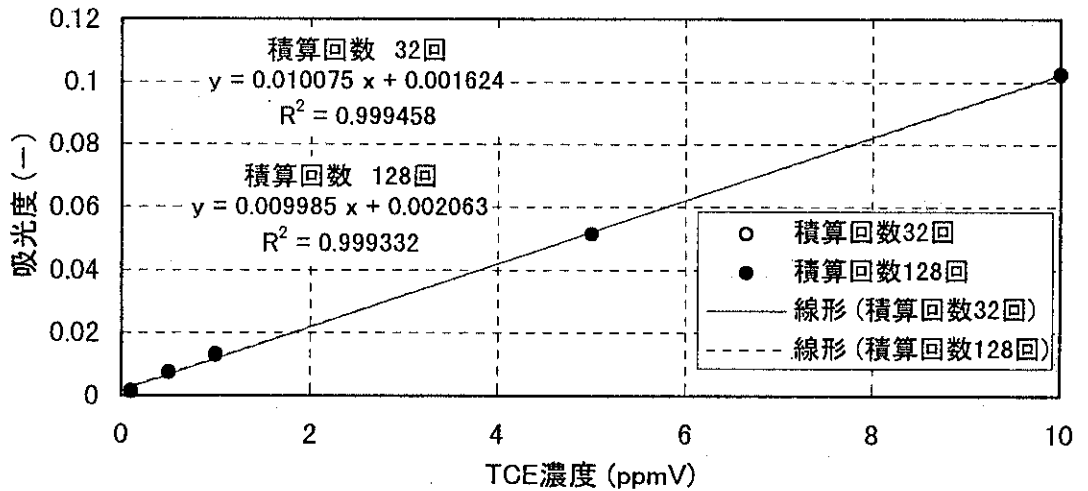


図2-4-2-8. PCE濃度と吸光度の関係

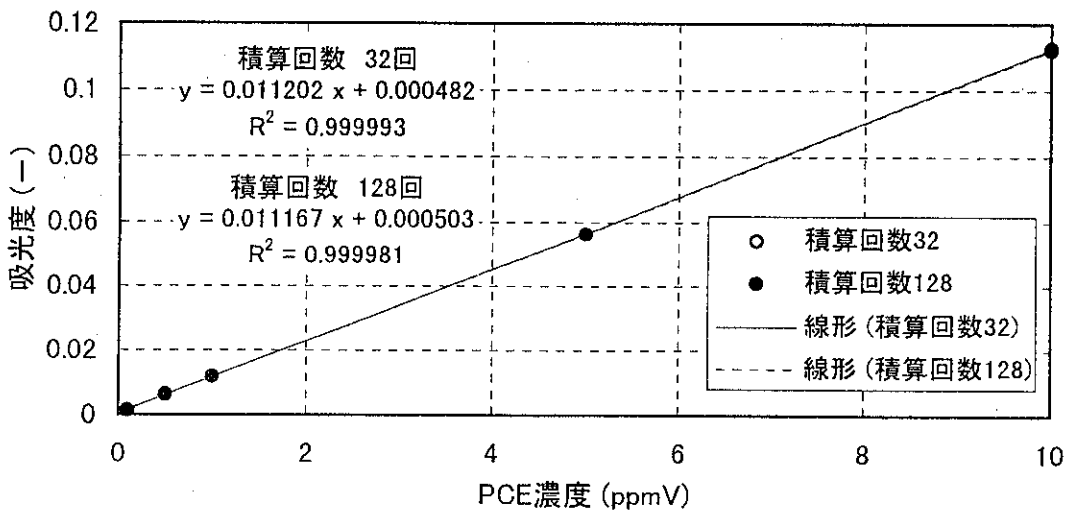


図 2-4-2-9. ブランクのヘッドスペースガスの赤外吸収スペクトル

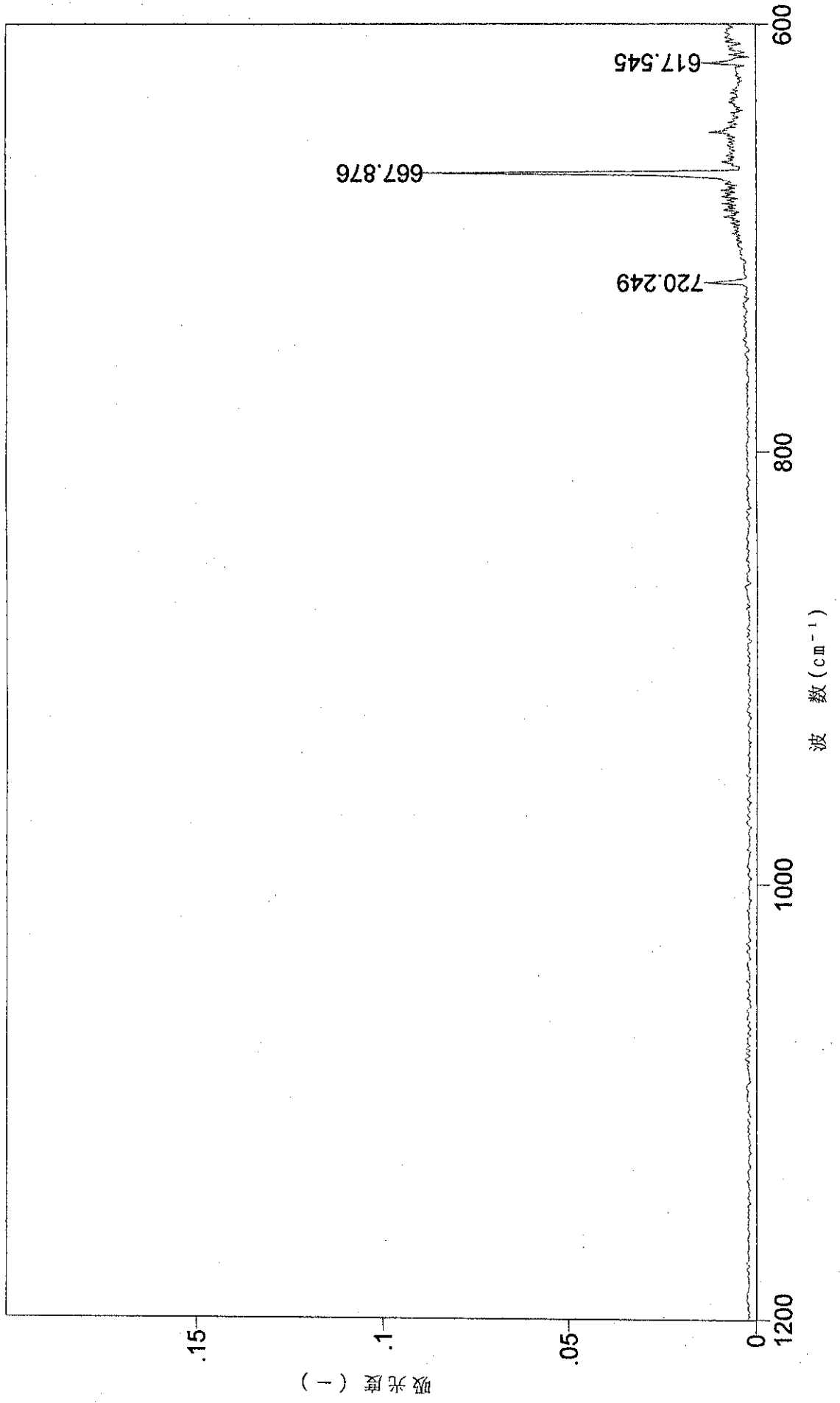
00/01/07 13:50 CEBC/Ea

Sample Description: Seki MB154 + 10m cell in vaccum, Ext IR source, MCT 500cm⁻¹ Gain A, Blank 2.5 mL in N2

Scans = 32

Res = 1 cm⁻¹ 14 scans/min

Apod. = Cosine



00/01/07 14:11 CE3CEã

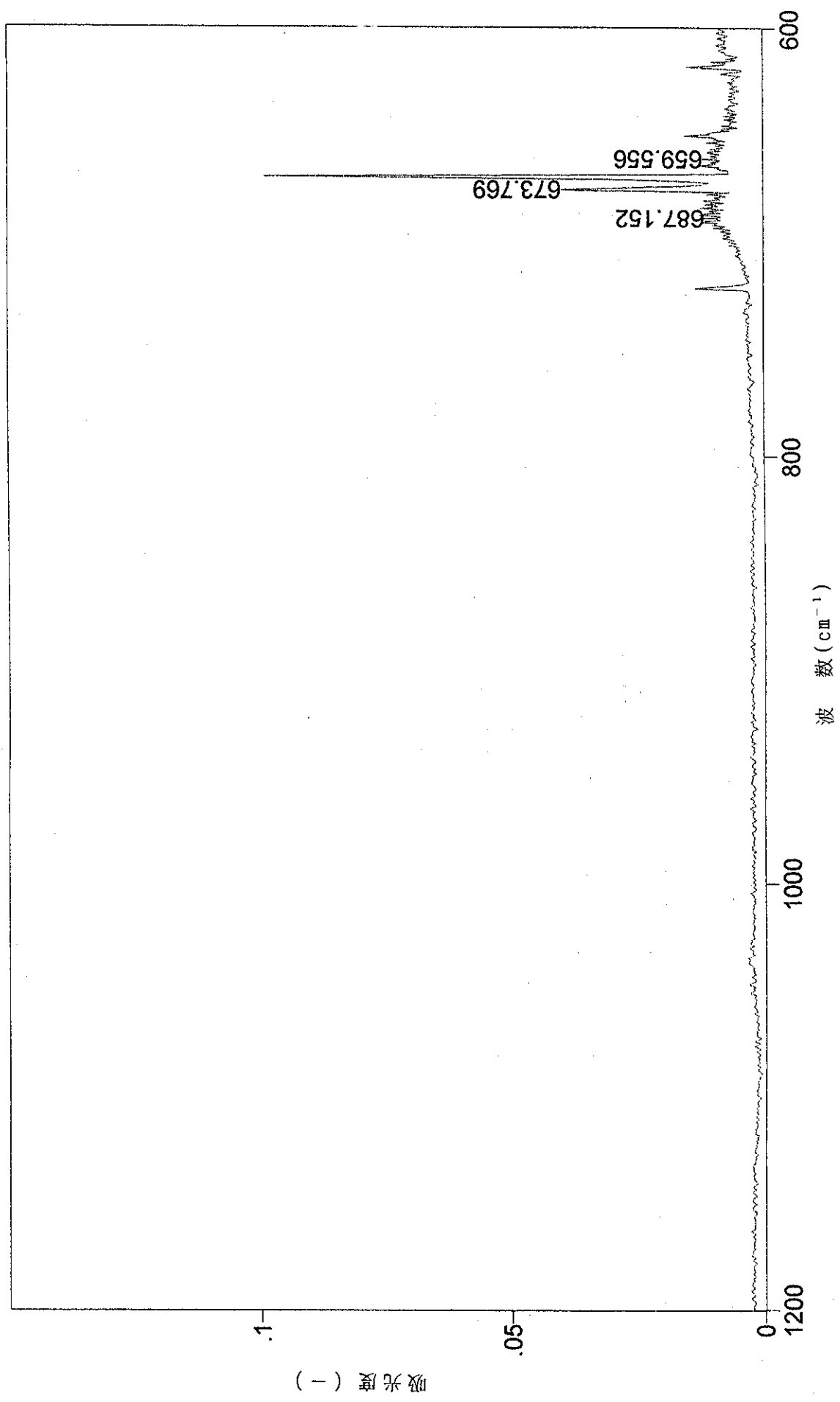
図2-4-2-10. ヘッドスペースガスの赤外吸収スペクトル(ベンゼン)

Sample Description: Seki MB154 + 10m cell in vaccum, Ext IR source, MCT 500cm-1 Gain A, Benzene 2.5 mL in N2

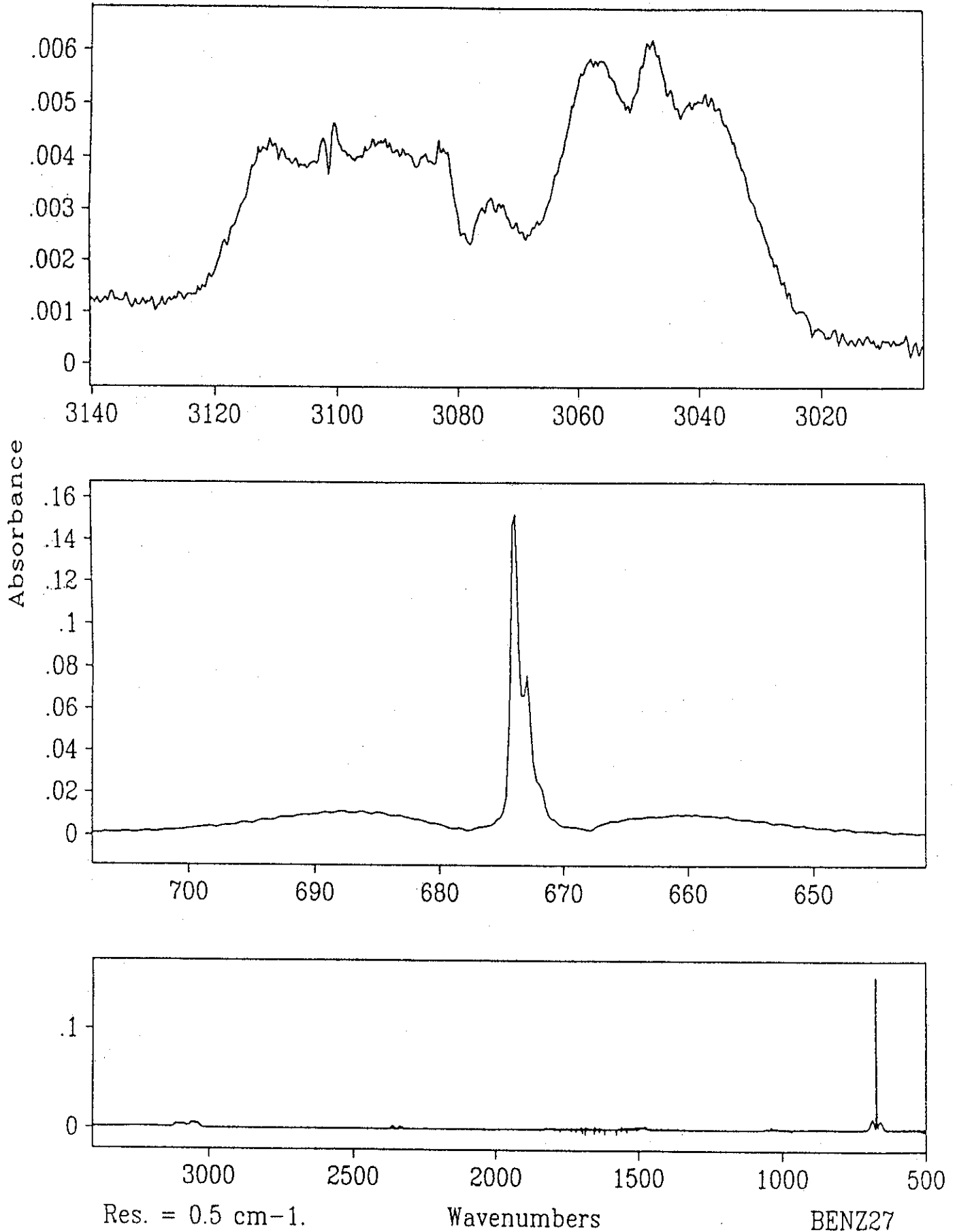
Scans = 32

Res = 1 cm-1 15 scans/min

Apod = Cosine



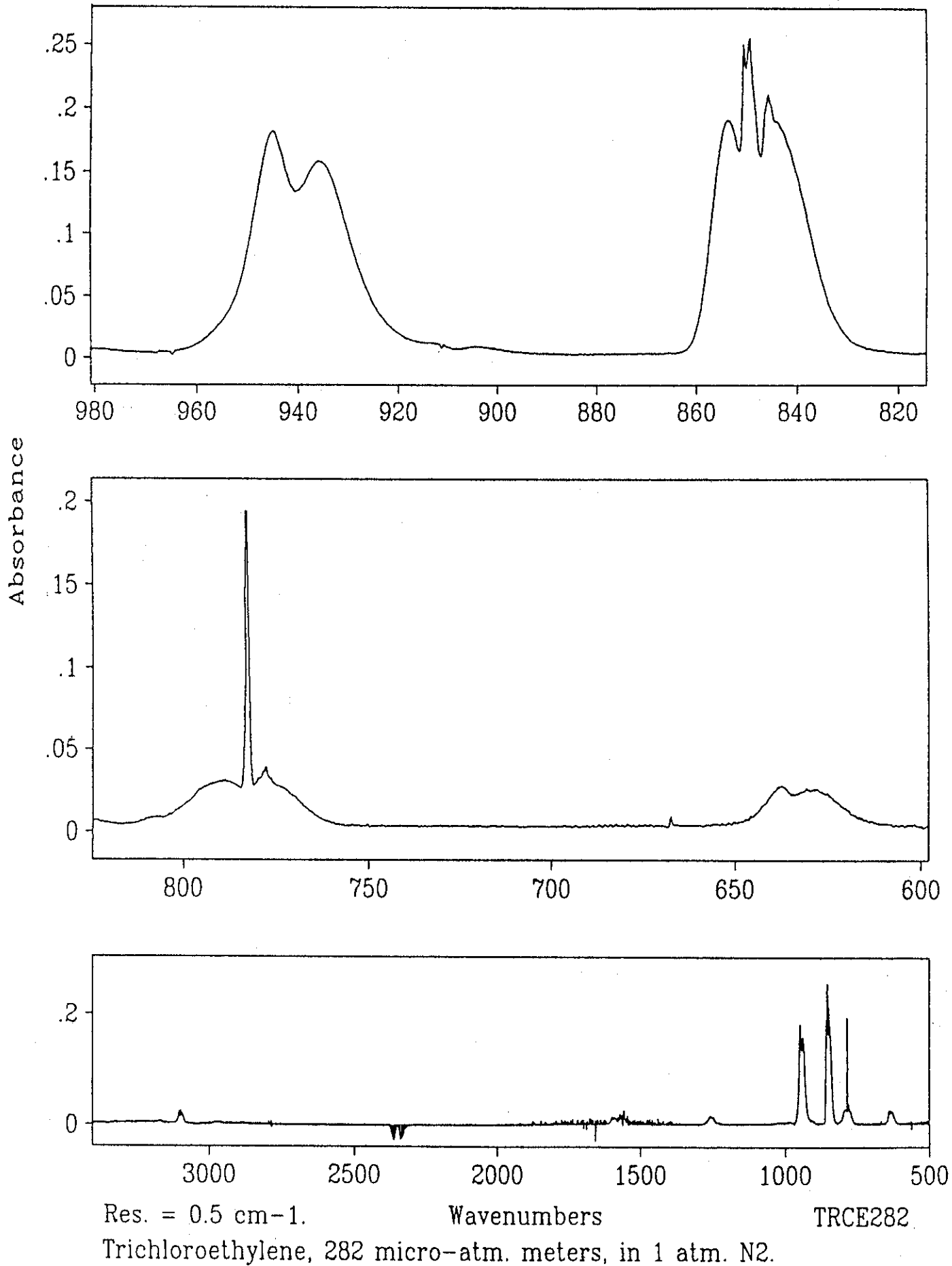
添付資料 2-4-2-1. ベンゼンの赤外吸収スペクトル(ライブラリーより)



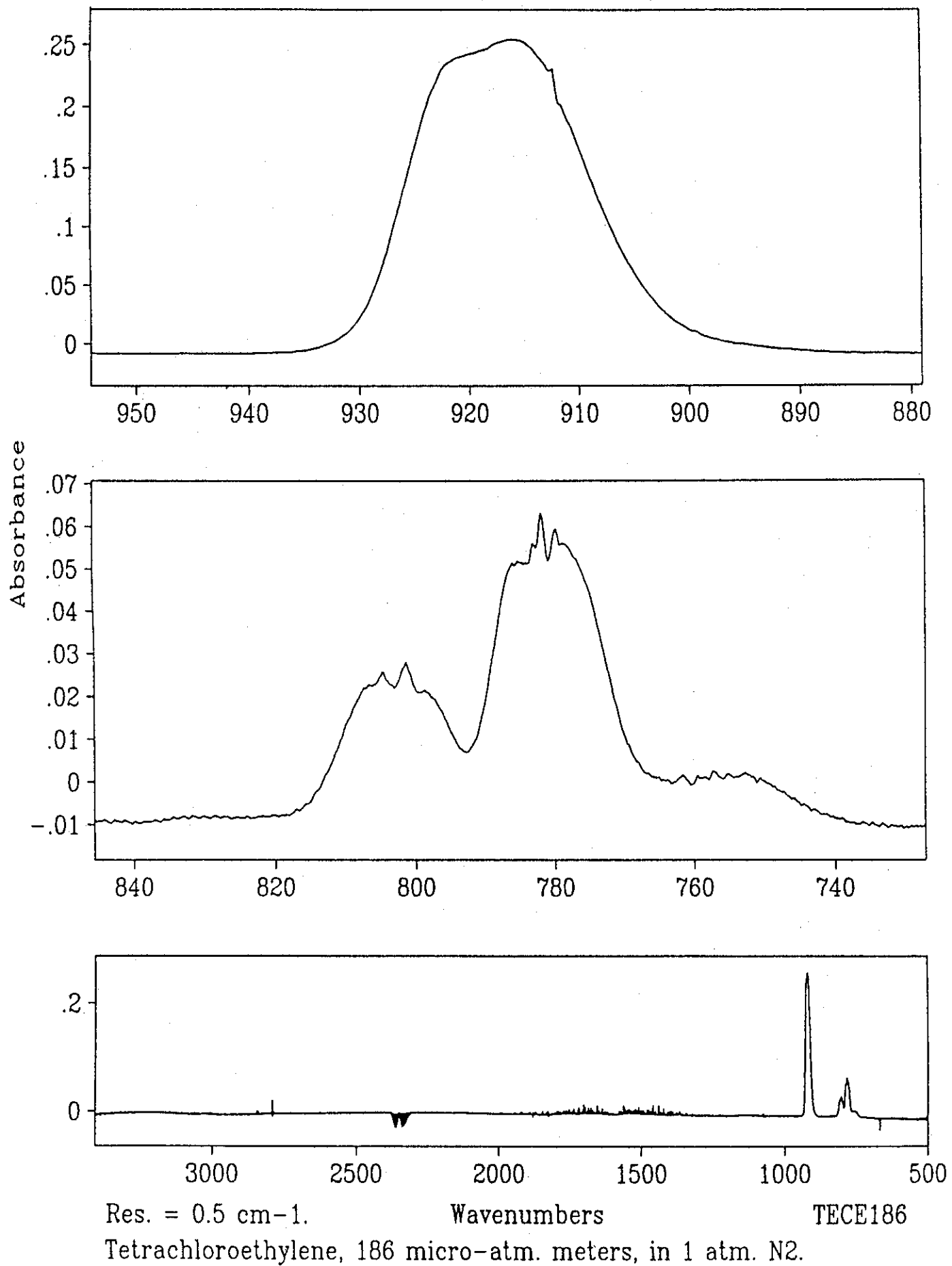
Res. = 0.5 cm⁻¹.
Benzene, 27 micro-atm. meters, in 1 atm. N₂.

BENZ27

添付資料 2-4-2-2. TCEの赤外吸収スペクトル(ライブラリーより)



添付資料 2-4-2-3. PCEの赤外吸収スペクトル(ライブラリーより)



2-5 廃棄物に係わる難分解性有機化合物等の分析方法についての技術検討

1. 目的

廃棄物中の難分解性有機化合物及び内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)の分析方法の確立に向けて技術的な検討を行なう。

2. PCBs(ポリ塩化ビフェニル)分析

PCBs(ポリ塩化ビフェニル)は、環境ホルモン物質としての作用が報告され、環境庁のSPEED '98により提案されたHRGC/HRMSを用いた分析方法では、同族体毎に目標検出下限値は0.01ng/l(ppt)となっている。廃棄物中のPCBs分析方法は、GC/ECDを使用した総和法であり定量範囲は0.001mg/l(ppm)とされる。つまり、極めて低い濃度(10⁵差)の同族体毎の分析値を要求されている。

一方、HRGC/HRMSで高感度で安定して測定するには十分なクリーンアップが必要である。特に、廃油試料は多量の油分を含み油の除去方法が重要である。一般的には、油の除去方法は硫酸/シリカゲル処理後、ヘキサン/DMSOによる分配抽出法等が利用されている。この操作は工程が長く、濃縮過程で低塩素化体が損失したり、オクタ体の回収率の悪い等の問題がある。

そこで、本報告はGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)を用いた、廃油中PCBsのクリーンアップ方法と、微量分析において問題になるブランク値の低減について検討を行なった。

尚、測定は、簡易的にキャピラリーGC/ECDで行なった。

2. 1 GPC(Gel Permeation Chromatography:ゲル浸透クロマトグラフィー)の検討

GPCカラムとして、PAE-2000(Shodex)を使用した。これは、ポリビニルアルコール系のゲルを基材としており、ポリスチレン系の充てん剤と異なり、水分を含む試料を注入することが可能であり、溶離液にアセトン、アセトニトリル等の極性溶媒が使用できる。

2. 1. 1 実験方法

(1)PCB標準試料

GLサイエンス製のカネクロール KC-300~KC-600を等量混合して使用した。

(2)試料油

動植物性油脂(コーン油:関東化学)
鉱油・廃油(燃料用A重油)

(3)前処理方法

試料油(A重油) 0.5gを、ヘキサン10mlに溶解し、GPCカラム分画を行なった。次いでシリカゲルカートリッジカラム、HPLC(高速液体クロマトグラフ)処理を行ない、ヘキサンで抽出後、GC/ECDで測定した。分析方法の概略をFig.1に示す。

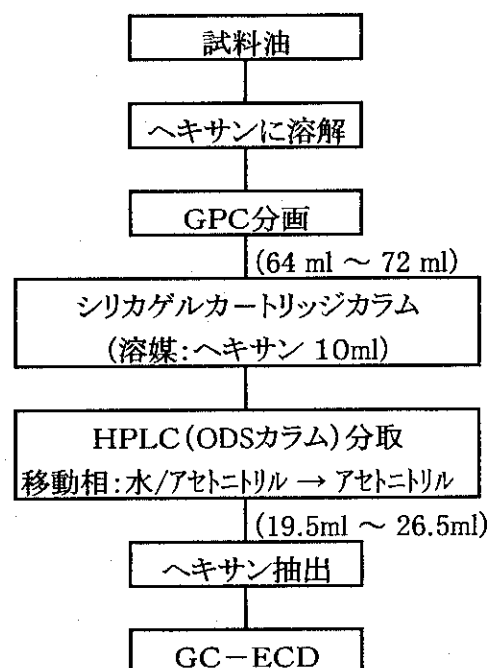


Fig.1 分析方法の概略

(4) GPCの分離条件

カラム: Shodex CLNPak PAE-2000 (ポリビニルアルコール系ハードゲル)
サイズ: 20 mm (内径) × 300mm (長さ)
溶離液: アセトン及びアセトン/シクロヘキサン(8/2)
流速: 4 ml/min
検出器: 示差屈折 (RI) 及びUV (254 nm)

(5) HPLCの分離条件

カラム: ODS (STR-ODS II)
サイズ: 4.6 mm (内径) × 150mm (長さ)
移動相: アセトニトリル (40) : 水 (60) → グラジエント (20min) → アセトニトリル (100)
流速: 1ml/min
検出器: UV (254 nm)

(5) 測定機器

島津 GC-17A (検出器 ECD)
カラム: DB-1 (0.32 mm I.D. × 30 m)
カラム温度: 140°C (5min) ~ 2°C/min Rate ~ 260°C
注入口温度: 280°C、検出器温度: 280°C
キャリアーガス: ヘリウム

2. 1. 2 実験結果と考察

(1) GPC分画

GPCカラムを用いて、64ml~72mlを分取する(PCBs分画)ことで、大部分の油状物質と硫黄成分を効率よく除去することができた (Fig.2)。次いで、市販のシリカゲルカートリッジで処理を行なうことで着色成分を除去し、ECDで測定した。しかし、PCBsのクロマトグラムと重なる大きなピークが多数検出されたことから、GC/MS測定を行なったところ、大きなピークの大半がナフタレンやビフェニルの2環にアルキル基がついた芳香族炭化水素類であることが判明した。更に、詳細にGPCカラムを用いてPCBs分画と2環芳香族の分離状況を調べた。(Fig.3) その結果、ビフェニル基はメチル基が1個ないし2個、ナフタレンはメチル基が3個以上つく物質がPCBs分画と分離が難しいことが推測できた。また、移動相にシクロヘキサンを混合し極性を小さくすると、溶出時間がわずかに早くなり、分離能は若干良くなることがわかった (Fig.3)。この効果は移動相がアセトン100%の場合、GPC機能以外に逆相的吸着が生じているためと思われる。

(2) 前処理法の検討 (HPLC分取)

多環芳香族炭化水素は、ECDにも応答することから、さらにクリーンアップが必要であり、その方法としてHPLC (高速液体クロマトグラフ) の利用を考えた。HPLCのカラムとしてNITROカラム (GLサイエンス) とODSカラムを検討した。

NITROカラムは移動相にヘキサンを用いて行なったが、2環芳香族炭化水素類とPCBsの良好な分離条件が得られなかった。ODSカラムは移動相として、水/メタノール系、水/アセトニトリル系を使用し、それぞれグラジエント法にて、分離状態を確認した。

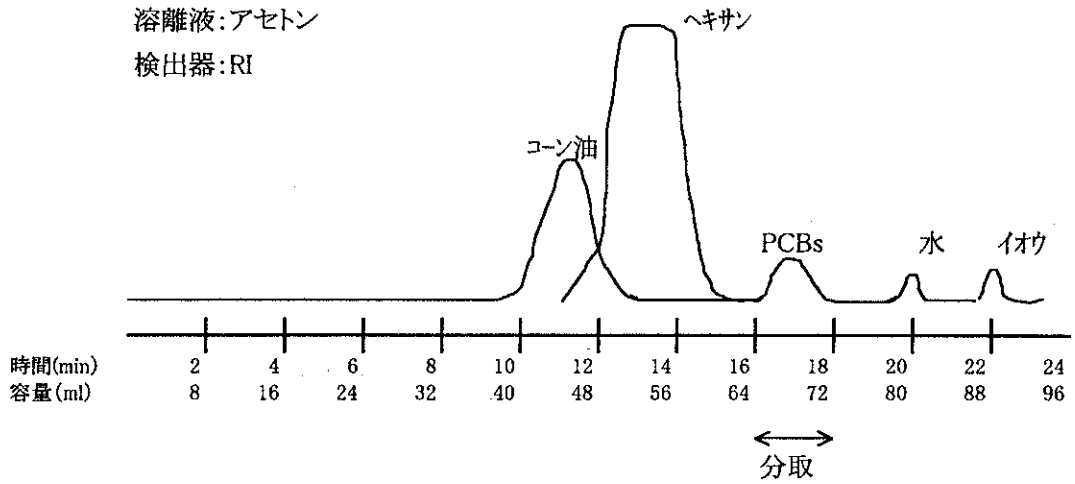


Fig.2 GPCによるクロマトグラム

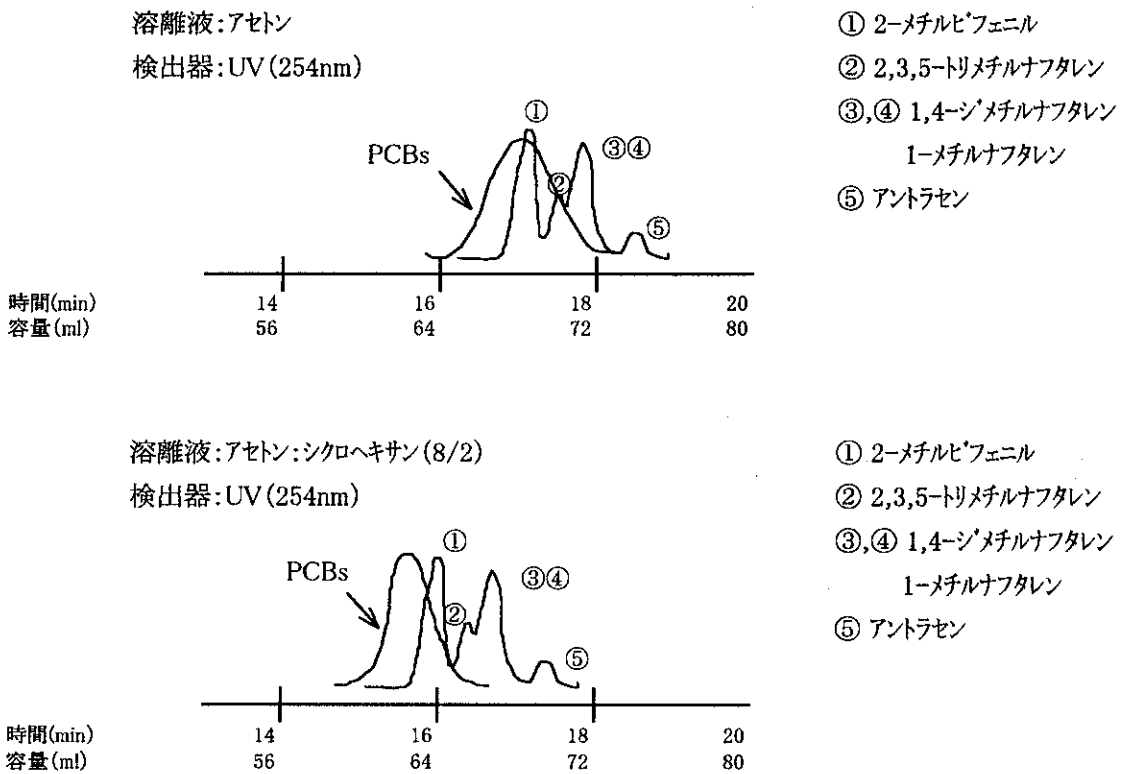


Fig.3 PCBsと2環芳香族のGPC分離クロマトグラム

メタノール系では全体的に溶出時間が長くなり、PCBsと2環芳香族との分離は不十分となった。アセトニトリル系では、メタノール系に比べ、溶出が早くなるが、分離は良好であった。特に、GPCカラムでは分離が難しいメチルビフェニルとPCBsの分離は良好であった(Fig.4)。

この結果から、HPLCのPCBs溶出フラクション(19.5ml ~ 26.5ml)を分取することとした。

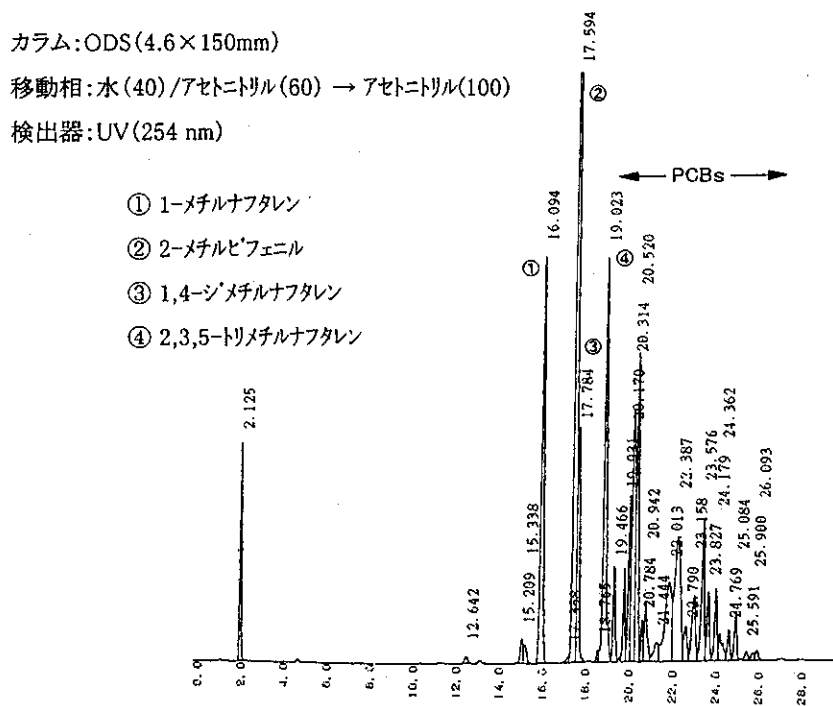


Fig.4 HPLCクロマトグラム

(3) GC/ECD測定とGC/MSによる解析

HPLC分取した液は、精製水100mlを加え、ヘキサン30mlで2回抽出し、濃縮後、GC/ECDで測定した。ECDのクロマトグラムで大きなピークが少なくなったが、まだ、5~6塩素化のPCBs溶出位置に重なる大きなピークが検出された。また、低塩素化体の回収率が悪かった。

GC/MSによるスペクトル解析を同時に行なった結果、トリメチルナフタレンやジメチルビフェニルは存在するもの、ECDに影響しないレベルまでに除去できた。

5~6塩素化のPCBsの溶出位置にはアントラセン等の3環にメチル基が3個ついた物質が多く確認できたが、ECDのレスポンスから判断すると違う物質と思われる。マススペクトルサーチのヒット率はあまり良くないが、ナフタレンや3環芳香族に塩素ついた物質が確認できることから、ECDで応答している物質は多環芳香族類等の塩化物と推測される。

低塩素化体は、HPLC分取あるいは濃縮過程で損失したものと思われる。

2. 1. 3 今後の課題

GPCによるPCBs分画には、ナフタレンやビフェニルにアルキル基がついた成分が多量に含まれており、これらの成分を除去する前処理法の検討が必要である。GPCは移動相の極性を小さくすることで効率よく分離できる成分が絞ることができることからGPC処理後の前処理法とリンクさせて検討を重ねる。今回の試案法ではHPLCの分取を取り入れたが、一度で除去できる量は限られており、カートリッジカラム利用によるパッチ法で、ある程度除去しHPLCの負担を少なくする操作を検討する。

2. 2 ブランクの低減

2. 2. 1 実験方法

各分析工程におけるブランクの有無を把握し、ブランク低減対策を検討した。

①各分析工程によるブランクレベルの確認

アルカリ分解	ヘキサン抽出	硫酸処理	シカゲルカートリッジカラム	多層シカゲル
微一検出	不検出	不検出	微一検出	多一検出

②ブランク低減対策

- a) ガラス器具は硫酸とヘキサンで洗浄した。
- b) シカゲルカートリッジカラムはヘキサン10ml×2回洗浄した。

③ブランク低減後の全操作ブランク試験結果 (Table. 1)

④クリーンドラフト内によるブランク低減後の全操作ブランク試験結果 (Table. 2)

2. 2. 2 結果と考察

試薬、ガラス器具だけのブランク低減対策では、1, 7, 8, 9, 10塩素化物以外は検出下限値をクリアできなかった。フタル酸エステル分析用クリーンドラフト (Fig.5) 内で行なった結果、2塩素化以外はブランク値が大きく低減し、検出下限値をクリアできるようになった。これらからの、結果より雰囲気からの汚染を受けていることが判明した。

2塩素化体のブランク値由来のピークは1本でありCB # 12 (3,4-)あるいはCB # 13 (3,4'-)と推測され、汚染源は不明である。この異性体はカネクロール標準品にはほとんど存在しないが、廃棄物焼却の試料には検出されることから、分析精度を高めるには、ブランク値を管理をし、汚染源の原因を把握するが必要である。この異性体のHRGC-HRMSのSIMクロマトグラムをFig.6に示す。

Table. 1 ブランク低減後の全操作ブランク試験結果

	M1CB		D2CB		T3CB		T4CB		P5CB	
	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)
n=1	0	0.000	510	0.510	850	0.850	600	0.600	620	0.620
n=2	0	0.000	300	0.300	360	0.360	520	0.520	520	0.520
n=3	0	0.000	360	0.360	540	0.540	350	0.350	550	0.550
n=4	0	0.000	480	0.480	500	0.500	310	0.310	480	0.480
n=5	0	0.000	640	0.640	380	0.380	280	0.280	740	0.740
n=6	0	0.000	730	0.730	770	0.770	400	0.400	690	0.690
n=7	0	0.000	890	0.890	350	0.350	280	0.280	640	0.640
平均(x)	0	0.000	559	0.559	536	0.536	391	0.391	606	0.606
標準偏差(s)	0	0.000	208	0.208	202	0.202	125	0.125	94	0.094
1.943s+x	0	0.000	964	0.964	928	0.928	634	0.634	788	0.788
変動係数(%)	#DIV/0!	#DIV/0!	37.3	37.3	37.7	37.7	31.9	31.9	15.5	15.5

	H6CB		H7CB		O8CB		N9CB		D10CB	
	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)
n=1	210	0.210	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=2	200	0.200	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=3	150	0.150	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=4	260	0.260	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=5	50	0.050	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=6	290	0.290	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=7	420	0.420	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
平均(x)	226	0.226	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
標準偏差(s)	116	0.116	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
1.943s+x	451	0.451	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
変動係数(%)	51.3	51.3	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

* 1, 7~10塩化に関してはブランク不検出。

Table. 2 クリーンドラフト内のブランク低減後の全操作ブランク試験結果

	M1CB		D2CB		T3CB		T4CB		P5CB	
	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)
n=1	0	0.000	150	0.150	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=2	0	0.000	220	0.220	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=3	0	0.000	350	0.350	10	0.010	0	0.000	0	0.000
n=4	0	0.000	240	0.240	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=5	0	0.000	220	0.220	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=6	0	0.000	180	0.180	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=7	0	0.000	150	0.150	0	0.000	0	0.000	0	0.000
平均(x)	0	0	216	0.216	1	0.001	0	0	0	0
標準偏差(s)	0	0	69	0.069	4	0.004	0	0	0	0
1.943s+x	0	0	350	0.35	9	0.009	0	0	0	0
変動係数(%)	#DIV/0!	#DIV/0!	32.0	32.0	264.6	264.6	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

	H6CB		H7CB		O8CB		N9CB		D10CB	
	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)	絶対量 (pg)	濃度 (ng/L)
n=1	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=2	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=3	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=4	10	0.010	10	0.010	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=5	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=6	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
n=7	10	0.010	0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
平均(x)	3	0.003	1	0.001	0	0	0	0	0	0
標準偏差(s)	5	0.005	4	0.004	0	0	0	0	0	0
1.943s+x	12	0.012	9	0.009	0	0	0	0	0	0
変動係数(%)	170.8	170.8	264.6	264.6	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

* 1, 4, 5, 8~10塩化に関してはブランク不検出。

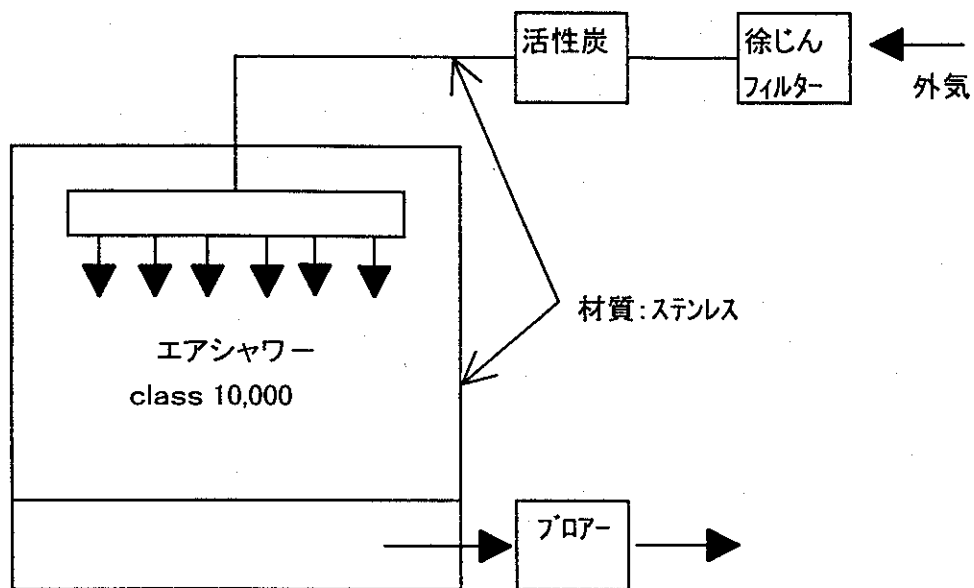


Fig.5 フタル酸エステル分析用クリーンドラフト

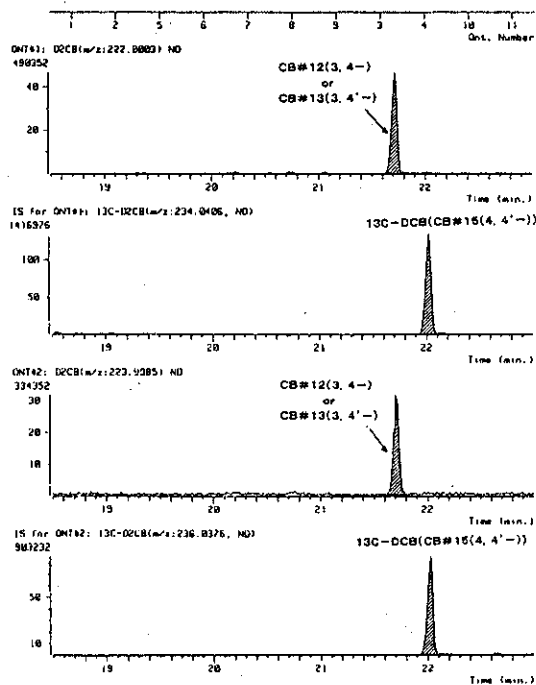


Fig.6 二塩化ビフェニルのブランクピーク

3. ジンクピリチオン分析方法の検討

3.1 JICSTによる文献検索

ジンクピリチオンとは

Chemical Name: Zinc, bis(2-pyridylthio)-, N, N'-dioxide

CAS No. :13463-41-7

分子式: C₁₀H₈N₂O₂S₂Zn

分子量: 317.7078 (平均同位体)

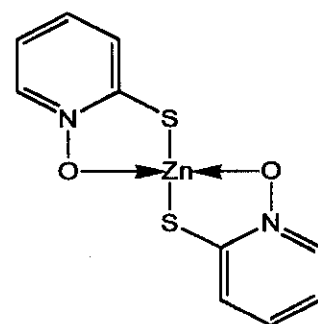
別名・商品名

Bis(1-hydroxy-2(1H)-pyridinethionato)zinc, ZnPT

Zinc pyrithione

用途: 船底塗料、抗ふけ剤、抗菌剤

毒性: 生殖毒性



文献検索

(1) 重金属汚染の再評価に関する研究

森脇洋, 福島実; 環境化学討論会予稿集, VOL.7th, 214-215 (1998)

(要旨)

有機スズの代替品である銅オマダイン、ジンクピリチオンについてLC/MSによる分析を行なった。さらに、LC/MS分析の水環境試料への適用について検討した。その結果、LC/MS分析は銅オマダイン、ジンクピリチオンに対して、検量線により、ある注入量の範囲で良い直線性が得られ、水環境試料における銅オマダインは、LC/MS分析法による精製水、河川水、海水の添加回収実験でいずれも80%以上の回収率が得られた。

(2) 重金属汚染の再評価に関する研究

森脇洋, 福島実; 大阪市立環境科学研究所報告 年報告, 89-92 (1998)

(要旨)

GC/MSによる検出が困難な有機スズ、銅オマダイン、ジンクピリチオンなどの有機金属化合物のLC/MSによる測定を検討した。その結果、トリブチルチンクロライド、トリフェニルチンクロライド等の有機スズ化合物が誘導体なしでAPCI/MSに検出が可能なこと、また、置換基によりそのスペクトルパターンに変化が見られることがわかった。銅オマダイン、ジンクピリチオンについても、APCI/MSで検出できることを明らかにした。