

# F1-7-P 副生PCB 分析における多層シリカゲルカラムの応用

株式会社クレハ環境 大岡幸裕 草野洋平 緑川拓也 ○阿部祐紀

## 1. はじめに

### ●当社における低濃度PCB廃棄物処理事業の動向と分析対応

	2011	2013	2014	2015	2017	2019	2020
処理対象物	微量PCB廃棄物	低濃度PCB廃棄物		微量PCB汚染廃電機器			0.5~10%低濃度PCB廃棄物
分析対応	絶縁油の微量PCBに関する簡易測定法(第1版) →絶縁油 環境庁告示第59号 →排水 厚生省告示第192号 →拭き取り試験	低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法(第1版) →紙くず、廃プラ、廃活性炭、汚泥	低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法(第2版) →塗膜くず		低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法(第3版) →廃感圧複写紙	低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法(第4版) →塗膜くず(改訂)、シーリング材	

図1. 当社における低濃度PCB廃棄物処理事業の動向と分析対応

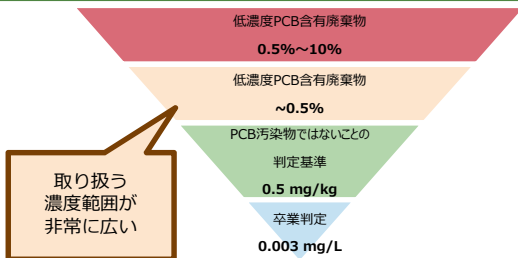


図2. PCB分析における当社で取り扱う濃度範囲

### ●問題点

・簡易測定方法はカネクロール製品を原材料としていたもの、もしくは汚染したものを対象としており、有機顔料やクロロフェニルシラン系化合物等製造時に、非意図的に副生したPCB分析には適さない。

### ●検討内容

・化成品釜残廃油を対象に三浦工業(株)製「ラビアナ®カラム209」と「ラビアナ®カラム 絶縁油用」の精製カラムと「ラビアナ®カラム209」の濃縮カラムを組み合わせたカラム(本法)を用いて前処理操作を行った。

## 2. 使用カラム・分析フロー

### ●ラビアナ®カラム 絶縁油用 (カネクロール由来PCB用)



#### ○精製カラム

44%硫酸被膜シリカゲル-硝酸銀・硝酸銅被膜シリカゲル

#### ・機能

硫酸被膜シリカゲルにより夾雑物を分解する。  
硝酸銀・硝酸銅被膜シリカゲルによる静電・軌道性相互作用を用いて硫黄系化合物などの吸着除去を行う。

#### ・問題点

硝酸銀・硝酸銅被膜シリカゲルにM1CBsを始めとした静電・軌道性相互作用の大きい異性体が吸着する。

#### ○濃縮カラム

アルミナ

#### ・機能

大部分のM1CBs~O8CBsを保持・濃縮する。

#### ・問題点

N9CBs、D10CBを始めとした静電・軌道性相互作用の小さい異性体が系外へ排出される。

### ●ラビアナ®カラム209 (PCB全異性体用)



#### ○精製カラム

シリカゲル-38%硫酸被膜シリカゲル

#### ・機能

硫酸被膜シリカゲルにより夾雑物を分解する。  
「ラビアナ®カラム 絶縁油用」から、硝酸銀・硝酸銅被膜シリカゲルを除き、M1CBsの吸着を防ぐ。

#### ・問題点

「ラビアナ®カラム 絶縁油用」に比べ硫黄系化合物などに対する精製能が劣る。

#### ○濃縮カラム

アルミナ-銀担持アルミナ

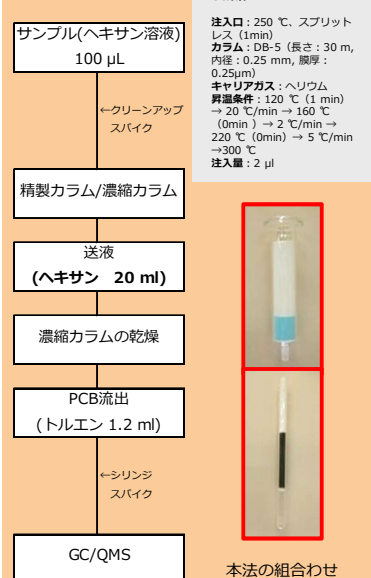
#### ・機能

アルミナに大部分のM1CBs~O8CBsを保持・濃縮し、銀担持アルミナにN9CB、D10CBを始めとした静電・軌道性相互作用の小さい異性体を保持・濃縮する。

#### ・問題点

硫黄系化合物などを精製カラムで取り除くことができない場合、PCBと共に濃縮され、分析を妨害する。

### ●分析フロー



GC条件  
 注入口: 250℃, スプリットレス (1min)  
 カラム: DB-5 (長さ: 30m, 内径: 0.25mm, 膜厚: 0.25µm)  
 キャリアガス: ヘリウム  
 昇温条件: 120℃ (1min) → 20℃/min → 160℃ (0min) → 2℃/min → 220℃ (0min) → 5℃/min → 300℃  
 注入量: 2µl

本法の組み合わせ

図3. 各カラムの機能と問題点 (赤枠は本法で使用した組み合わせ)

図4. 分析フロー

## 3. 各カラムを用いた化成品釜残廃油の分析結果

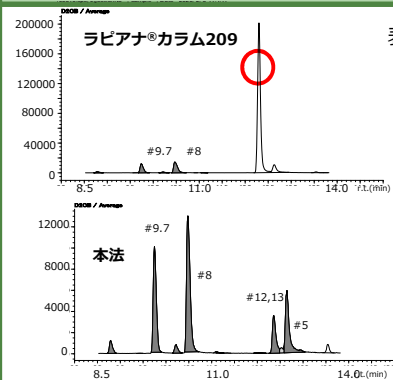


図5. D2CBsにおけるクロマトグラム (上: ラビアナ®カラム209 下: 本法)

→ラビアナ®カラム209使用時に多量の妨害物(図5中の○: 硫黄系化合物)本法において妨害物ピークは確認されなかった。  
 本法においてM1CBsが低回収率(14%)であった(表1)。

表1. クリーンアップスパイク回収率

PCB	ラビアナ® 209(%)	本法 (%)
M1CBs	98	14
D2CBs	109	86
T3CBs	107	97
T4CBs	109	101
P5CBs	113	87
H6CBs	104	91
H7CBs	88	106
O8CBs	99	105
N9CBs	86	87
D10CB	90	96

## 4. 本法におけるM1CBs回収率向上に向けた検討と定量結果

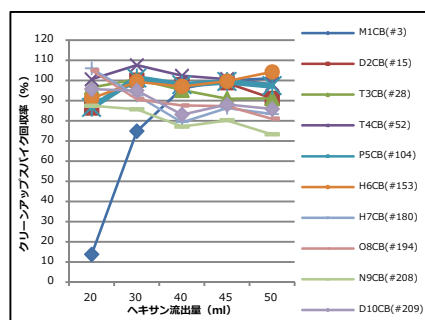


図6. ヘキサン量に対する回収率の挙動

・本法について、ヘキサン量を30ml以上とすることで、M1CBsの回収率が向上した。  
 ・ヘキサン量を増やしたD2CBsのクロマトグラムにおいて、妨害ピークは確認されなかった。  
 ・外部機関による定量値とも近い値であった。

表2. 回収率と定量結果※ (ヘキサン40ml)

PCB	回収率 (%)	定量結果 (mg/kg)	外部機関 (mg/kg)
M1CBs	87	40	60
D2CBs	86	520	520
T3CBs	106	1200	950
T4CBs	95	220	190
P5CBs	86	10	10
H6CBs	76	2	<10
H7CBs	104	<1	<10
O8CBs	94	<1	<10
N9CBs	77	<1	<10
D10CB	85	<1	<10
T-PCB	—	2000	1700

※要旨と異なるデータを追加しております。

## 5. まとめ

- 化成品の釜残廃油中PCB分析において、精製カラムに硝酸銀・硝酸銅被膜シリカゲルを使用することで、硫黄系化合物による妨害ピークの除去を確認した。
- 硝酸銀・硝酸銅被膜シリカゲル使用下、ヘキサン量を30ml以上とすることで、各異性体について十分な回収率が得られることを確認した。

⇒ 精製前処理が困難な媒体に挑戦する際、本法を含め様々な手法を試行していく。