

JetClean 搭載 7010B トリプル四重極 GC/MS による橋梁等から発生する廃塗膜中微量 PCB の高速分析およびスクリーニング分析



Authors

高桑裕史¹、村上芽衣²、
宮本直人²、喜多王章²、
奥田昌弘¹

1. アジレント・テクノロジー株式会社
2. 株式会社エオネックス

要旨

JetClean セルフクリーニングイオン源(JetClean)を搭載した Agilent 7010B トリプル四重極 GC/MS(GC/MS/MS)を使用して、廃塗膜中の微量 PCB の高速分析および Thermal Separation Probe (TSP)を使用したスクリーニング分析について検討を行いました。GC カラムに VF Rapid-MS PCB screen column を使用することで、1 サンプルあたり 13 分の分析時間にできました。5 ng/mL の KC-mix 標準液を繰り返し測定して得られた定量下限値は 0.0044 mg/kg となり、微量 PCB 分析を行うのに十分な検出感度を得ることができました。また、0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mL の範囲で RRF 法による検量線を作成し、各検量線の RRF の RSD は 11%以内と良好な結果でした。実サンプルの MRM 分析は、SIM 分析と比べて明らかに高い選択性が得られ、その定量値は GC/HRMS 分析と高い相関が得られました。また、TSP を使用したスクリーニング分析は、実用的であることが示されました。

Key word :

PCB、塗膜、JetClean、7010 GC/MS/MS、TSP、高速分析、スクリーニング分析

1.はじめに

1960年から1970年代はじめに製造および使用された道路橋等の構造物用の塗膜の一部にはPCBが使用されていたことが知られています。2018年11月に環境省より、これに該当する可能性がある施設・設備について期限までに調査を実施するよう通知がなされました。¹⁾ PCB廃棄物であるか、通常の産業廃棄物であるかは処理コストに大きな違いがあるため、廃塗膜中PCB分析のニーズが高まっています。環境省から「低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法(第4版)」が公表され、廃塗膜の塩化ゴム系成分の妨害によって分析が困難な試料については、高分解能GC/MS(GC/HRMS)、トリプル四重極GC/MS(GC/MS/MS)、シングル四重極GC/MS(GC/QMS)を用いた簡易定量法で正確な分析値を得ることが求められています。²⁾ GC/HRMS法は、装置のメンテナンスなどにかかるコストが大きく、操作に熟練の技術が必要とされています。また、既報のGC/QMSによる有機顔料中PCB分析では、妨害成分の影響が見られたサンプルがあり³⁾、塗膜サンプルにおいても同様のことが起こる可能性があると考えられました。これらの理由から、本アプリケーションノートでは、選択性が高くGC/QMSと同様な操作性のGC/MS/MSを用いた分析検討を行いました。微量のクリーニングガス(水素)を流すことでMSイオン源をクリーニングしながら測定できるJetCleanセルフクリーニングイオン源(JetClean)⁴⁾を搭載したAgilent 7890B GC/ 7010B トリプル四重極GC/MSを使用しました。取り込みは、MRMによる定量分析と、サンプルマトリクス定性解析のためのスキャン測定を同時に行うMRM/Scanモードで行いました。GCカラムには、PCBを1サンプルあたり13分サイクルで分析できるPCB高速分析用のVF Rapid-MS PCB screen columnを使用しました。また、スクリーニング分析として、過去に我々が報告した加熱脱着を使用した方法³⁾についても検討しました。この方法は塗膜数mgを直接GCの注入口へセットするだけで分析ができ、迅速に分析結果を得ることが可能です。そのため、剥離剤等によるケレン後の残留塗膜のPCB分析調査、剥離剤のPCB除去性能確認など微量サンプルでのPCB含有判定や高濃度が懸念される試料のスクリーニング分析への適用が期待できます。

2. 測定条件

サンプルは「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル 2.2.1」⁵⁾に準じるGC/HRMS法によって定量値を算出している廃塗膜3種類(Sample A, B, C)を用い、MRM分析で算出した定量値と比較することで定量性の評価を行いました。抽出操作は「低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法 8」²⁾に準じて行いました。粉碎した廃塗膜5 gをジクロロメタンで超音波抽出し、残渣はヘキサン分散後に硫酸

溶解し、ヘキサン20 mLによる液-液抽出を2回行いました。液-液抽出液及びろ液を合わせて濃縮後、5 mLへ定容しました。クリーンアップ操作は、「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル 2.3.1」に準じて行いました。⁵⁾ 定容した抽出液5 mLから0.2 mL分取して、クリーンアップスパイク(Wellington社製のMBP-MXP)を添加し、加熱多層シリカゲルカラム、加熱アルミナカラムのクリーンアップを行い、シリングスパイク(Wellington社製のRS-STK)を添加し、濃縮して最終検液400 μ Lを得ました。Fig.1にGC/MS/MS測定条件を示します。GCオープン条件は、VF Rapid-MS PCB screen column において209 PCB異性体の保持時間のデータベース(RTデータベース)を作成した条件を使用しました。カラム流量は、PCB #209が5.733 minになるようにリテンションタイムロッキング(RTL)で設定しました。RTLとRTデータベースによって、ピーク同定に保持時間情報を使用することができるため、PCB製品に含まれない特異的な異性体の同定についても対応ができます。また、このカラムでは1サンプルあたり13分で分析を完了することができます。MRMの取り込み条件は、マニュアルに記載されたトランジションを設定し、スキャン範囲は m/z 50-550に設定しました。JetCleanは、測定とクリーニングを同時に行うモードで使用し、クリーニングガスである水素流量は0.53 mL/minに設定しました。検量線は、Wellington社製のBP-MXPを使用して、0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mLに調製したものを各 $n=3$ で測定した結果を用いて作成しました。検量線作成および定量方法は、¹³Cラベル化体を内部標準として用いたRRF法(Relative Response Factor法)で行いました。また、Sample A, B, CおよびEについてSIM分析を行い、MRM分析と選択性の比較を行いました。スクリーニング分析では、Thermal Separation Probe (TSP)を使用して、粉碎した廃塗膜約2 mgを注入口へセットし、加熱脱着による直接分析を行いました。既報の分析結果から、注入口温度260℃、スプリット比10:1で脱着条件は17 mL/minで3 minとしました。³⁾ (Fig.2) 検量線は10, 20, 50, 100 pgの4点による絶対検量線によって定量しました。

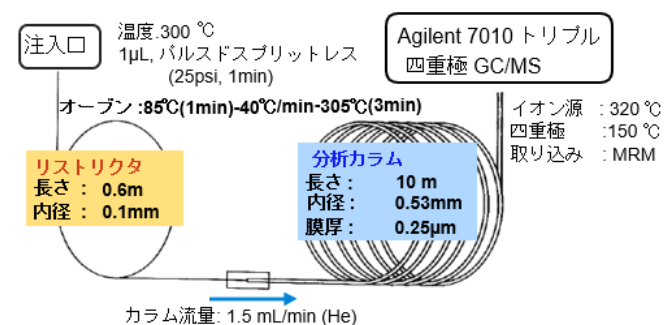


Fig.1 GC/MS/MS測定条件

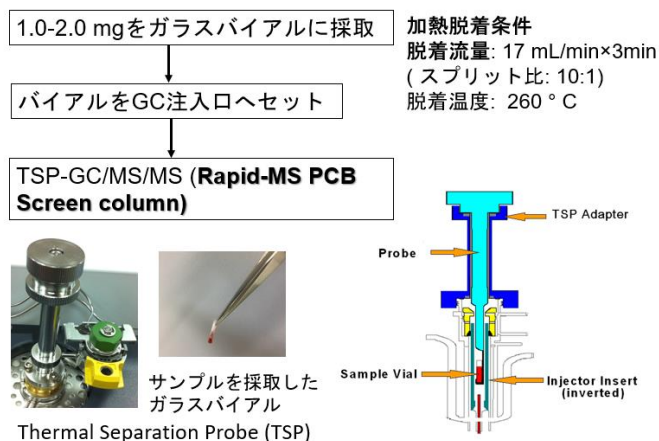


Fig.2 GC/MS/MSスクリーニング分析条件

Table1には、各サンプルについてサンプリング方法と上記の分析の実施の有無を示しています。Sample A, B, C, Dは乾式法でサンプリングしており、Sample Eは剥離剤を用いた湿式法でサンプリングしています。

Table1 各サンプルで実施した分析

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
Sampling	乾式	乾式	乾式	乾式	湿式(剥離剤)
MRM	✓	✓	✓	✓	✓
GC/HRMS	✓	✓	✓	✓	✓
SIM	✓	✓	✓	✓	✓
TSP	✓	✓	✓	✓	✓

3. 結果と考察

3-1.装置の定量下限値 (MRM)

KC-mix (Kanechlor 300: Kanechlor 400: Kanechlor 500: Kanechlor 600 = 1:1:1:1) 5 ng/mL(試料中濃度で0.01 mg/kg相当)の7回繰り返し分析によって装置定量下限値(IQL)の算出を行いました。Table2にその定量値の繰り返し再現性結果を示します。7回の測定値の標準偏差 σ とし、 $IQL = 10 \times \sigma$ とすると、IQLは標準偏差が0.220となったことから2.2 ng/mLと算出されます。試料換算濃度では0.0044 mg/kgとなるため、0.5 mg/kgを判定する微量PCB分析を行うことができるのに十分な感度が得られることが示されました。

Table2 5 ng/mL KC-mix標準液の繰り返し分析による定量値 (ng/mL) の再現性結果

1	2	3	4	5	6	7	平均	標準偏差	RSD
6.16	5.89	6.12	5.73	6.24	5.78	6.24	6.02	0.220	3.7

3-2. 検量線

検量線作成は、2 ng/mLの ^{13}C ラベル化体PCBを含んだ0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mLの標準溶液 (トルエン溶媒) を各3回測定して得られた値を用いてRRF法で行いました。Table3は各検量線の平均RRFとその%RSDを示したものです。すべての検量線においてRRFの%RSDは11%以内に収まり、良好な結果を示しました。

Table3 各検量線の平均RRFと%RSD

	MoCB	DiCB	TrCB	TeCB	PeCB	PeCB
異性体	#3	#8	#28	#52	#101	#118
平均RRF	0.990	1.01	1.07	1.16	1.11	1.09
RRFの%RSD	2.5	2.8	3.9	6.0	5.4	6.2

	HxCB	HxCB	HpCB	OxCB	NoCB	DeCB
異性体	#153	#138	#180	#194	#206	#209
平均RRF	1.04	1.02	0.940	0.968	0.908	1.22
RRFの%RSD	6.4	7.4	8.2	11	5.9	7.8

3-3. 実試料の分析 (MRMとSIMの選択性比較)

Fig.3に0.1 ng/mL KC-mix標準液におけるDiCBおよびTrCBのMRMクロマトグラムを参考までに示します。Fig.4, 5はSample AにおけるDiCBおよびTrCBのMRMとSIM分析によって得られたクロマトグラムを比較したものです。MRMではカネクロール製品パターンでPCB異性体ピークが検出されていたのに対して、SIM分析ではマトリクスの妨害を受けていることが分かります。このことから、Sample AについてはSIM分析では分析が困難であり、高い選択性を持つMRM分析が有効であることが分かりました。Sample B, C, EについてもSIM分析ではDiCB、TrCBにおいてサンプルマトリクスの妨害が見られました。これらの結果から、SIM分析では低塩素化PCBにおいて干渉が起きやすいと考えられました。また、Sample Eは剥離剤を用いてサンプリング (湿式法) をしたのですが、SIMおよびMRM分析の両方において剥離剤由来のマトリクスの妨害は見られませんでした。このことから剥離剤が分析に及ぼす影響は小さいと考えられました。

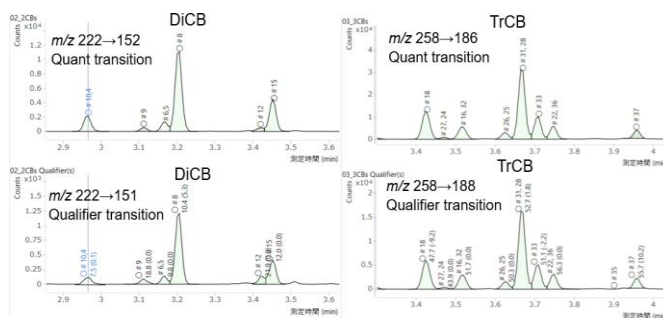


Fig.3 0.1ppm KC-mix標準液におけるDiCBおよびTrCBのMRMクロマトグラム

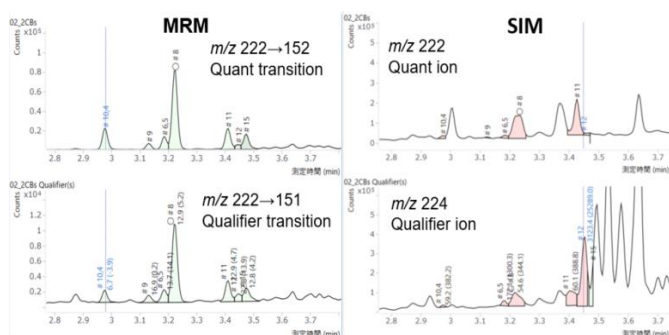


Fig.4 Sample AにおけるDiCBのMRMとSIMクロマトグラムの比較

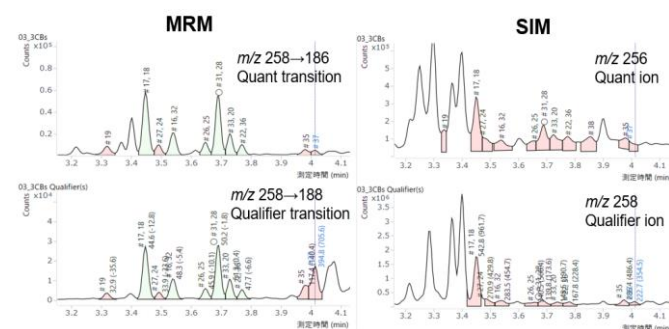


Fig.5 Sample AにおけるTrCBのMRMとSIMクロマトグラムの比較

実サンプルでは、おおそカネクロール製品パターンでPCB異性体が発見されましたが、Sample A, B, Cにおいてカネクロール製品には含まれない#11が発見され、特にSample Bではその組成割合は高くなりました(Fig.6)。この異性体はアゾ系顔料の製造工程で非意図的に生成することが知られています。⁶⁾ また、Sample Cにおいて#206および#209が発見されました(Fig.6)。この異性体はフタロシアニン系顔料の製造工程で非意図的に生成することが知られています。⁶⁾ このように塗膜サンプルでは非意図的に生成するPCBが含まれている可能性があり、本法ではこれらのピーク同定も可能です。

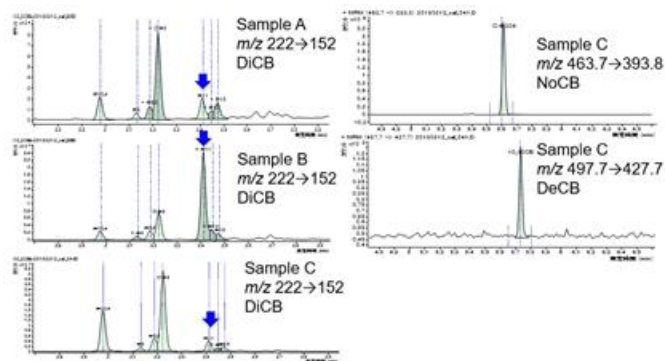


Fig.6 Sample A, B, CにおけるDiCBのMRMクロマトグラム(左)(青矢印は#11を示します。)およびSample CにおけるNoCB, DeCBのMRMクロマトグラム(右)

3-4. TSPによるスクリーニング分析

PCB標準溶液による絶対検量線ではMoCBは $R^2=0.9938$ 、DiCB~DeCBについては $R^2=0.999$ 以上の良好な直線性が得られました。TSPによるSample B, C, D, Eについては環境省のマニュアルに準じたGC/MS/MS分析と同様なクロマトグラムが得られ(Fig.7)、その定量値も近い結果を得ることができました。一方、Sample AではMoCB~TrCBについては、環境省のマニュアルに準じたGC/MS/MS分析と異なるピークパターンのクロマトグラムとなり、その定量値は一桁高い結果となりました。これはマトリクス成分が熱により変成して、PCBを生成した可能性があります。このように定量値が高くなるサンプルがあることもわかりました。しかし、高い定量値となっても安全サイドに捉えることができるため、スクリーニング分析としては使用可能であると思われます。

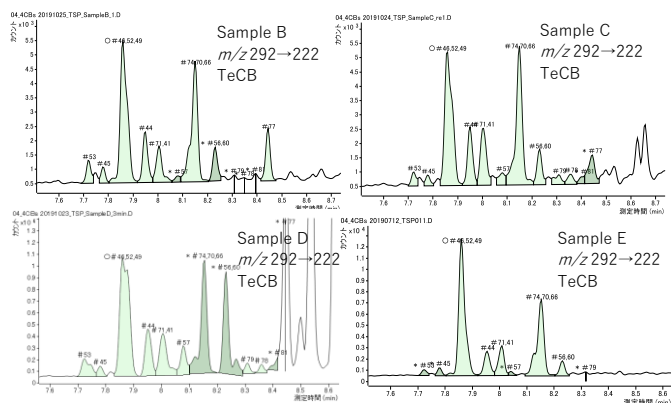


Fig.7 TSP分析によって得られたSample B, C, D, EにおけるTeCBのMRMクロマトグラム

3-5. GC/MS/MS、GC/HRMSおよびTSP分析の定量値の比較

Fig.8に環境省のマニュアルに準じたGC/MS/MS分析の定量値を100%とした時のGC/HRMSおよびTSPスクリーニング分析の相対値(%)を示します。GC/HRMSの値は判定基準値の1/10の濃度であるSample Aでは42.6%でしたが、判定基準の0.5 mg/kg付近の濃度であるSample B, Cでは75.0%、126%と良く一致した結果が得られました。これは、GC/MS/MS分析が塗膜中微量PCB分析においてGC/HRMSと同様な正確性を持つことを示しています。また、TSP分析においても判定基準の0.5 mg/kg付近およびそれ以上の濃度であるSample B, C, Dについて89.9~125%と高い相関が得られました。このことから、TSPによるスクリーニングが実用的であることが示されました。

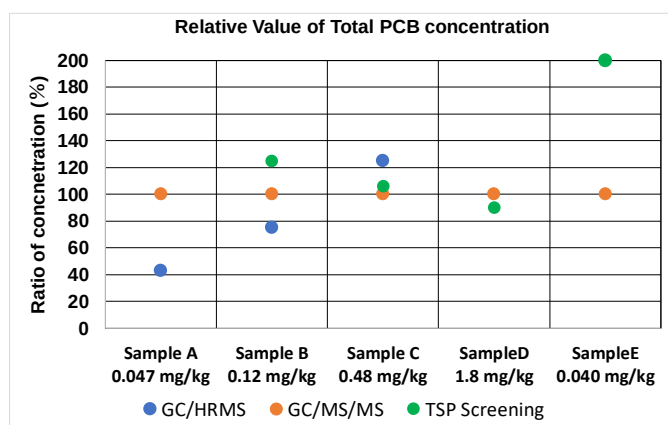


Fig.8 GC/MS/MS分析による定量値を100%とした時のGC/HRMSおよびTSP分析の相対定量値(%)

3-6. 安定性

Fig.9は、検量線の最低濃度である0.5 ng/mLの標準液をシステム立ち上げ時（2019年3月12日）に測定したMRMクロマトグラムと、112日後の2019年7月2日に塗膜サンプル33および絶縁油サンプル31を測定後に測定したMRMクロマトグラムを比較したものです。この112日間に、GC注入口のライナ交換とイオン源洗浄は行っていないが、112日後の定量に用いたトランジションにおけるピーク面積値は立ち上げ時の平均50.9%（36.4～64.6%）を維持できました。

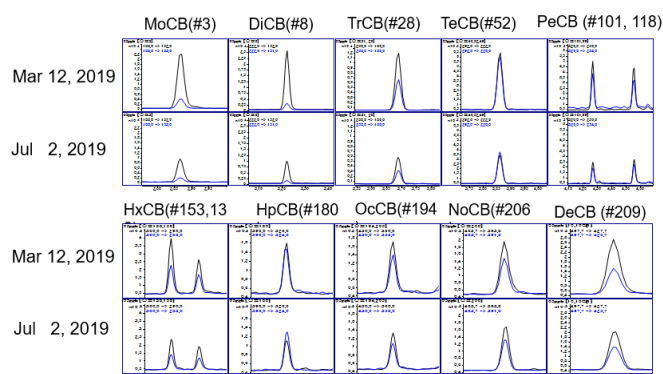


Fig.9 立ち上げ時(2019年3月12日)および2019年7月2日の0.5 ng/mL標準液のMRMクロマトグラムの比較

4. まとめ

・算出された定量下限値は0.0044 mg/kgとなり、0.5 mg/kgが判定値である塗膜中微量PCB分析を行うのに十分な検出感度を得られました。

・1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 ng/mLの範囲でRRF法による検量線を作成し、良好な直線性が得られました。

・塗膜の実サンプルにおいて、MRM分析はSIMと比較して、明らかに高い選択性を示し、PCBの選択的かつ迅速な分析に最適であることが示されました。

・判定基準値の0.5 mg/kg付近の濃度であるサンプルではGC/MS/MS分析による定量値はGC/HRMSと高い相関が得られました。

・TSPを用いたスクリーニング分析による定量値は、判定基準値の0.5 mg/kg付近およびそれ以上の濃度であるサンプルについて、通常のGC/MS/MS分析の89.9～125%となり、実用的な手法であることが示されました。

・塗膜サンプル33および絶縁油サンプル31の測定後に測定した検量線の最低濃度である0.5 ng/mL標準液の各PCB異性体ピーク面積値は、測定前の36.4～64.6%が得られました。

5. 参考文献

- 1)環境省、ポリ塩素化ビフェニル含有塗膜の調査について(2018年11月28日)
<https://www.env.go.jp/recycle/poly/confs/tekisei/26pcb/ref04.pdf>
- 2)環境省、低濃度PCB含有廃棄物に関する測定方法(第3版)(2017年4月)
http://www.env.go.jp/recycle/poly/manual/lc_method_v3rev.pdf
- 3) Takakuwa H. et al., Dioxin 2017 Abstract (2017), Thermal desorption GC/MS analysis method for PCBs in organic pigments 2
- 4) アジレント・テクノロジー Agilent JetClean: GC/MS イオン源の In-situ クリーニングとコンディショニング 5991-7254JAJP (2016年8月)
- 5)環境省、絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第3版)(2011年5月)
http://www.env.go.jp/recycle/poly/manual/teinoudo_ver3.pdf
- 6) Anezaki K., Nakano T., Environ Sci Pollut Res (2014) 21:998-1009

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2019

GC-MS-201912TW-001

DE44306.9541550926

