

# Agilent 7696A サンプル前処理ワークベンチを用いた 廃油中 PCB 抽出物の自動精製

## アプリケーションノート

自動サンプル前処理

### 著者

Frank David、Bart Tienpont、Karine Jacq  
Research Institute for Chromatography  
Pres. Kennedypark 26,  
B-8500 Kortrijk,  
Belgium

Peter Mrozinski  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Rd.  
Wilmington, DE 19808  
USA

### 概要

石油由来の廃油や変圧器油、鉱油を含む固形廃棄物は、ポリ塩化ビフェニル (PCB) 含有の有無が調査されます。この分析は一般に、カラムクロマトグラフィー、固相抽出 (SPE)、または分散固相抽出 (d-SPE) による精製後に、GC-ECD または GC-MS により分析されます。シリカまたは酸性シリカでの精製では、PCB に干渉し、分析システムを汚染する可能性のある極性成分が除去されます。

Agilent 7696A サンプル前処理ワークベンチシステムにより、 $\text{SiOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  吸着剤を用いた分散 SPE メソッドを自動化しました。このメソッドでは、抽出物を効率的に精製し、高い再現性を得ることができます。GC-ECD、GC-MS、GC-MS/MS と組み合わせ、さらにバックフラッシュを使用すれば、廃油中 PCB の正確な自動測定が可能になります。



**Agilent Technologies**

## はじめに

鉱油、変圧器油、廃油、などに含まれるポリ塩化ビフェニル (PCB) の測定は、環境ラボで一般的におこなわれているルーチンアプリケーションです。オイルの希釈/溶解後、サンプル精製によりマトリックスの大半を除去します。精製メソッドは一般に、従来のカラムクロマトグラフィーや固相抽出 (SPE) をベースにしています。廃油 (鉱油) 中 PCB の測定には、複数の SPE メソッドが適用され、専用のカートリッジも提供されています。たとえば、EN 12766 では、酸性シリカ/アニオン交換 (SiOH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SAX) とシリカ (SiOH) の組み合わせが用いられます。油サンプルをヘキサン溶液中でカートリッジにとおせば、PCB フラクションがすぐにヘキサンとともに溶出します。極性のあるマトリックス成分は、SPE カートリッジ上に残ります [1]。

分散固相抽出を用いれば、固相抽出メソッドを最小限の手順で簡略化することができます [2]。SPE との違いは、吸着剤を抽出液に添加し、サンプルを混合することです。極性のマトリックス成分は活性の高い吸着剤と結合し、無極性の溶質は溶液中にとどまります。同様のアプローチは、農薬分析で広く用いられる QuEChERS 法でも使われています [3]。

このアプリケーションノートでは、Agilent 7696 サンプル前処理ワークベンチを用いて、分散 SPE メソッドを簡略化および自動化できることを実証します。オイルと PCB を含む抽出液/溶液から一定分量を、あらかじめ計量した吸着剤の入ったバイアルに移します。このバイアルを攪拌し、シリカの入った別のバイアルに上澄みを移し、さらに精製したのち、PCB フラクションの一定分量を空のバイアルに移して、GC-ECD、GC-MS、GC-MS/MS で分析します。

この精製手順では、極性のマトリックス成分が除去されるため、PCB 抽出液には無極性のマトリックス成分が残されています。これらの成分は、PCB 測定にそれほど影響しませんが、特に分子量の大きい物質は、分析システムに蓄積したり、カラムやイオン源を汚染したりすることがあります。そのため、アプリケーションノート 5989-7601 EN で示されているように、バックフラッシュを使用することを推奨します [4]。

## 実験

### 試料

BCR 標準サンプルを用いて、精製メソッドを評価しました。BCR-449 (IRMM、ヘール、ベルギー) は、高濃度 (mg/kg) の PCB を含む廃油サンプルです。この油から、100 mg/mL のヘキサン溶液を調製しました。

内部標準物質として、オクタクロロナフタレン シグマアルドリッチ、ベアアセ、ベルギー) を使用しました。10 ppm のイソオクタン溶液を使用しました。

次の 3 種類の吸着剤を使用しました : 44 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> コーティングシリカゲル (cat no 21334-U、Supelco、ベルフォンテ、ペンシルベニア州、米国)、Discovery DSC-SAX (cat no 57214-U、Supelco)、洗浄シリカゲル (cat no 21342-U、Supelco)。1 つ目の 2 mL バイアルには、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> コーティングシリカ 100 mg と SAX 100 mg を添加しました。これらのバイアルに SiH というラベルを貼りました。2 つ目の 2 mL バイアルには、洗浄シリカゲル 100 mg を添加しました。これらのバイアルには SiOH というラベルを貼りました。すべてのバイアルにスクリュウキャップで蓋をして、湿気から保護しました。重量はすべて 100 mg で、精度は ± 5 mg です。

### サンプル前処理

廃油溶液の一定分量をピペットで 2-mL バイアルに移しました (サンプル)。最終的には、100- $\mu$ L インサートを入れたバイアルを使用します。酸性シリカ/SAX を含む 2 mL バイアル (SiH) とシリカを含む 2 mL バイアル (SiOH) もラックに入れ、100- $\mu$ L インサートを入れた空のバイアル (最終抽出液用) と、ヘキサン溶液のバイアル (ケミカルリソース)、内部標準溶液を含むバイアル (ケミカルリソース) も配置しました。7696 ワークベンチの設定例を図 1 に表します。

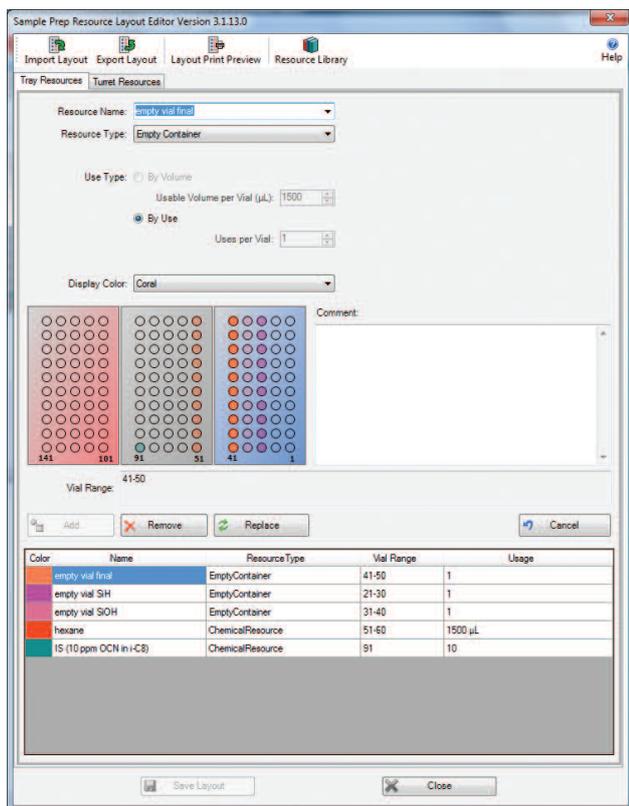


図 1. Agilent 7696 サンプル前処理ワークベンチの設定例

ワークベンチのメソッドをまとめると、次のようになります。

- 1 **フロントタワーでサンプル 50  $\mu$ L (ヘキサン中 10 % 廃油) を SiH に添加**  
(サンプルのフラクションを、酸性シリカと SAX を含むバイアルに添加)
- 2 **フロントタワーでヘキサン 1,350  $\mu$ L を SiH に添加**  
(さらにヘキサン溶液を添加)
- 3 **フロントタワーで IS 150  $\mu$ L を SiH に添加**  
(内部標準を添加、最終容量は 1.5 mL、油 5 mg および IS 1,500 ng に相当)
- 4 **SiH を 4,000 RPM で 5 分間攪拌**  
(攪拌により、吸着剤とサンプルが十分に混合されます)
- 5 **2 分間放置**  
(これにより、極性フラクションが吸着剤と結合します)
- 6 **フロントタワーで SiH 1,000  $\mu$ L を SiOH に添加**  
(上澄みを 2 番目の精製バイアルに移送)
- 7 **SiOH を 4,000 RPM で 5 分間攪拌**  
(攪拌により、吸着剤とサンプルが十分に混合されます)
- 8 **2 分間放置**  
(これにより、極性フラクションが吸着剤と結合します)
- 9 **フロントタワーで SiOH 200  $\mu$ L を最終バイアル (Vial final) に添加**  
(精製した抽出液を、インサートを入れたたバイアルに移送)
- 10 **最終バイアルを表示**

## 機器構成

分析には、Agilent 7000 トリプル四重極 GC/MS システムを使用しました。この GC は、MMI 注入口を搭載しています。分離には 0.25 mm x 30 m、0.25 µm DB-5MS カラム (p/n 122-5532) を使用しました。カラムのアウトレットに、一定圧力 28 kPa で Quick-Swap コネクタを接続しました。MS トランスファーラインのフューズドシリカリストリクタは 0.17 m x 110 µm です。

分析条件を表 1 にまとめました。

表 1. 分析条件

注入方式	1 µL、パルスドスプリットレス
注入口温度	85 °C (0 分) – 720 °C/min – 325 °C (5 分)
キャリアガス	ヘリウム、1 mL/min コンスタントフロー バックフラッシュ時: –2 mL/min
オープン温度	80 °C (1 分) – 10 °C/min – 305 °C – 7.5 分維持
MS	MRM モード CE 25 V、1 トランジションあたりのドウェルタイム 100 ms トリクロロビフェニル: 256.0 > 186.0、258.0 > 186.0 テトラクロロビフェニル: 293.8 > 222.0、291.8 > 222.0 ペンタクロロビフェニル: 325.8 > 256.0、327.8 > 256.0 ヘキサクロロビフェニル: 359.9 > 289.9、361.9 > 289.9 ヘプタクロロビフェニル: 393.8 > 323.8、395.8 > 323.8 オクタクロロナフタレン (IS): 404.0 > 404.0 (CE OV)

バックフラッシュ 23.5 分で開始

## 結果と考察

Agilent 7696 サンプル前処理ワークベンチでおこなったサンプル前処理手順を図 2 に示します。廃棄鉛油の溶液は、油成分が存在するため、暗い茶色をしています。このサンプルから油 5 mg に相当する分量を、SiOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>100 mg と SAX 吸着剤 100 mg を含むバイアルに移すと、溶液は透明度を増し、吸着剤が黒くなります。この手順は、マトリックスの大部分を除去するため、きわめて重要です。2 番目の精製手順では、残留しているコンタミ物質の一部をシリカ材で除去します。最後に、フラクションをインサートバイアルに移します。この溶液は透明です。この色は、精製が効率的におこなわれたことを示しています。

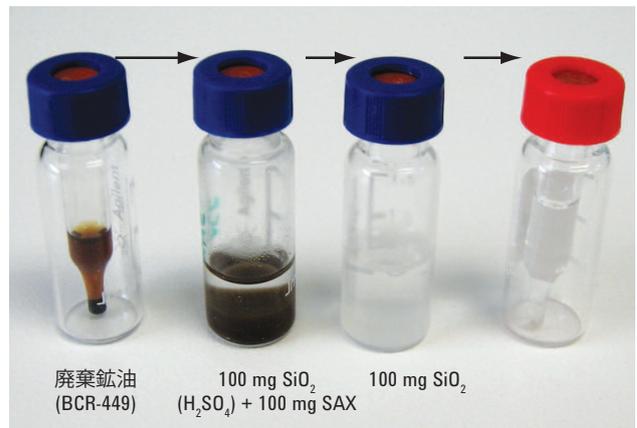


図 2. Agilent 7696 サンプル前処理ワークベンチの各精製手順における 2 mL バイアルの写真

図 2 の左から右の各バイアルについて：

1. ヘキサン中廃油の原液
2. SiH への廃油移送後 (コンタミ物質が酸性シリカ/SAX に結合)
3. SiOH バイアルへの抽出物移送後
4. 最終抽出液

得られた抽出液を GC-MS/MS で分析しました。前述のサンプル前処理メソッドに従って処理した標準サンプル BCR-449 の 5 つの分液から得られたクロマトグラム (MRM の TIC) を図 3 に示しています。内部標準は 22.8 分で溶出しています。PCB は容易に検出することができます。このクロマトグラムから、再現性がきわめて良好であることがわかります。

表 2 に、6 種類のターゲット化合物における相対ピーク面積の再現性を示しています。RSD % は 5 % 前後でした。

表 2. 相対ピーク面積の再現性

化合物	RT (分)	相対面積 (化合物/IS)	RSD (%)
PCB52	15,463	0,027	4,51
PCB101	17,151	0,037	6,10
PCB118	18,326	0,105	9,76
PCB153	18,731	0,086	4,54
PCB138	19,246	0,095	5,58
PCB180	20,448	0,026	4,03
OCN (IS)	22,849		

GC-ECD 分析や GC-MSD 分析でも、同様の結果が期待できます。

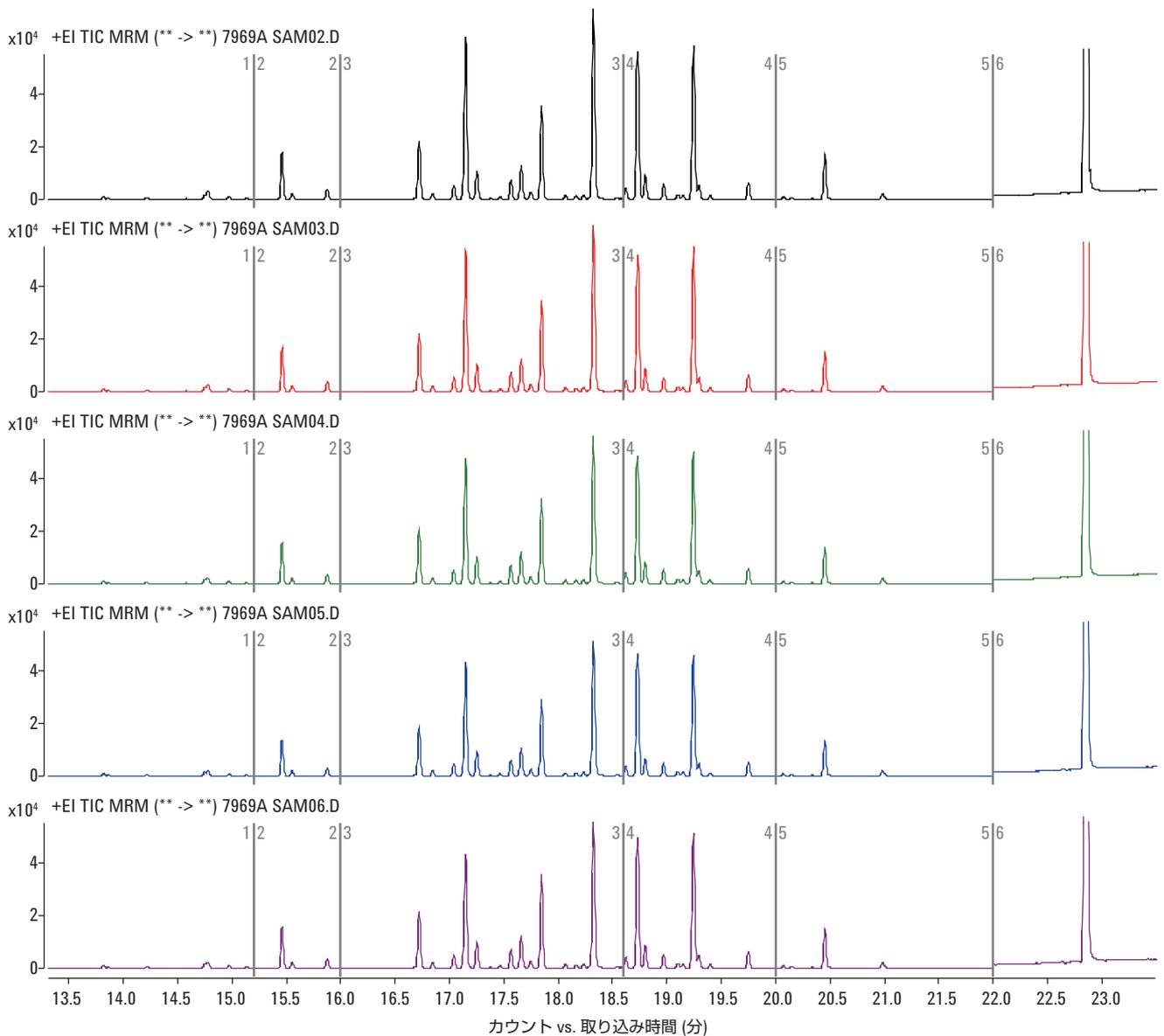


図 3. 廃油中 PCB 抽出液の MRM モード GC-MS/MS 分析で得られた TIC クロマトグラム

ただし、PCB フラクションのなかには、まだ無極性マトリックス成分が存在していることに留意する必要があります。これらの化合物は、各種の吸着剤では除去されません。GC-ECD や、SIM モードの GC-MS、MRM モードの GC-MS/MS といった分析では、これらが同時に抽出された場合は検出されません。しかし、こうした物質は、注入口やカラムを汚染し、最終的には検出器も汚染することがあります。そのため、参考文献 [4] で示されているように、バックフラッシュの使用を推奨します。

## 結論

Agilent 7696A サンプル前処理ワークベンチシステムを用いて、廃棄鉱油中 PCB 測定における分散 SPE メソッドを自動化しました。SiOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SAX 吸着剤を用いた 2 ステップの d-SPE の後に、シリカ吸着剤を使用しました。抽出物は効果的に精製され、高い再現性が得られました。GC-MS または GC-MS/MS と組み合わせ、さらにバックフラッシュを使用すれば、廃油中 PCB の正確な自動測定が可能になります。

## 参考文献

1. Information on sample preparation and analysis of PCBs in waste oils can be found in reference methods DIN EN 12766 and DIN EN 61619.
2. P. Sandra and F. David, The 1999 Belgian Dioxin Crisis: the Need to Apply State-of-the-Art Analytical Methods. Chapter 40 (pages 643–652) in A Century of Separation Science, Ed. H.J. Issaq, Publisher: Marcel Dekker, New York, 2002, ISBN 0-8247-0576-9
3. For more information on QuEChERS:  
<http://quechers.cvua-stuttgart.de/>
4. F. David and M.S. Klee, GC/MS Analysis of PCBs in waste Oil Using the Backflush Capability of the Agilent QuickSwap Accessory, 11/2007, Agilent application note 5989-7601 EN

## 詳細情報

本書に記載のデータは、代表的な結果です。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2011

Printed in Japan

October 11, 2011

5990-9164JAJP



**Agilent Technologies**