

6. 高速液体クロマトグラフィーによるPCNとPCBの分離法の検討

High Performance Liquid Chromatographic Separation of PCN and PCB

高橋 篤 Atusi TAKAHASI

1. 緒言

ポリ塩化ナフタレン (PCN, $C_{10}H_{(8-n)}Cl_n$) は PCB と同様の芳香族塩素化炭化水素であり化学的性質も類似している。PCN による環境汚染が見い出されたのは、PCB の汚染調査を行った時ガスクロマトグラム上で PCB と非常に類似したピーク群が現われたことが始まりであった。¹⁾ このように環境中において PCN はほとんどの場合 PCB と共存しているため、従来の分析法で両者を分離定量するのは非常に困難であった。その後ポリアミド薄層クロマトによる分離法が報告され、²⁾ 現在も使用される場合が多い。しかしこの方法もいくつか問題点がある。その第一は分離度が必ずしも充分でないことで、特に PCN に対して PCB 濃度の高い試料の場合にはスポット量を少なくしないと PCB が混入してしまい、一方スポット量を少なくすると PCN の回収率が低下してしまう。第二はうまく展開されない試料があることで、油分による影響が著しい。第三は操作が複雑なことで、濃縮→展開→かきとり→抽出→濃縮と一検体当たり 2 時間程度要する。さらに一検体ごとに溶媒交換及び展開槽の洗浄も行なわなければならないことなどである。そこで分析操作が濃縮→分離(分取)→濃縮と非常に簡単なうえ操作条件が一定なため分離度のばらつきが少ないこと、PCN と PCB の分離状態及び濃度がクロマトグラム上で確認できることなどの特長がある高速液体クロマトグラフィーによる分離法について検討したので報告する。

2. 試薬及び装置

PCN 標準：和光純薬製。

PCB 標準 (KC300, 400, 500, 600)：ガスクロ工業製。

その他の試薬は残留農薬試験用及び特級を使用した。

高速液体クロマトグラフ：日本分光製トライローラー型。

検出器：同 UVIDEC100 II 型。

カラム充てん剤：東洋曹達工業製 LS120, 130, 150 型。

3. 結果及び考察

高速液クロによる PCN と PCB の分離を行うための必要条件を、① PCN と PCB の分離度は少なくとも 1 以上 (98% 分離以上) であること。② 分取を確実にを行うため PCN は単一ピークとして溶出することの二点とした。

3.1 分離条件の検討

高速液クロによるPCNあるいはPCBの分析例はあまり見当たらないがPerisorbA(吸着シリカ, ペリキュラー型)を用いてPCBとDDTを分離した報告³⁾があり, 先ず同系統の吸着シリカ型の充てん剤について検討したが両者は全く分離されなかった。ODS基, ニトロ基, フェニル基をもつ逆相シリカ型の充てん剤でも分離は不可能であった。そこでポリマー系充てん剤について検討した結果, 東洋ソーダLS120, 130, 150がほぼ分離可能であったのでさらにくわしく検討した。

① LS120及び130: 芳香族メタクリレート系ゲルであるLS120と脂肪族メタクリレート系ゲルであるLS130はともに移動相としてエタノール・アセトニトリルを用いるとPCNを単一ピークとして溶出する。さらにPCNとPCB(KC400)との分離度はアセトニトリル40~50%付近が最もよく特にLS130では1以上になることがわかった。そこでLS120, 130について実際のサンプルについて検討した。その結果LS130ではKC400との分離はよいがKC300, 600とは分離しないことが判明した。LS120ではKC400以外のPCBも同程度に分離するが全体的にやや分離度が不足であった。

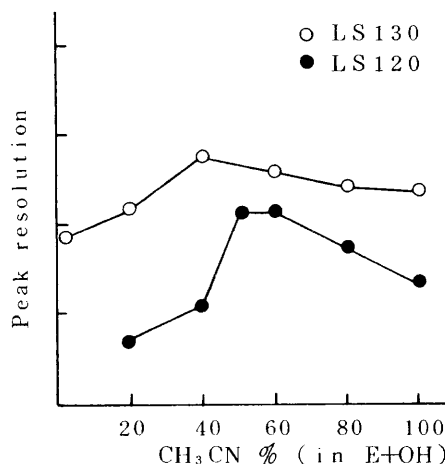
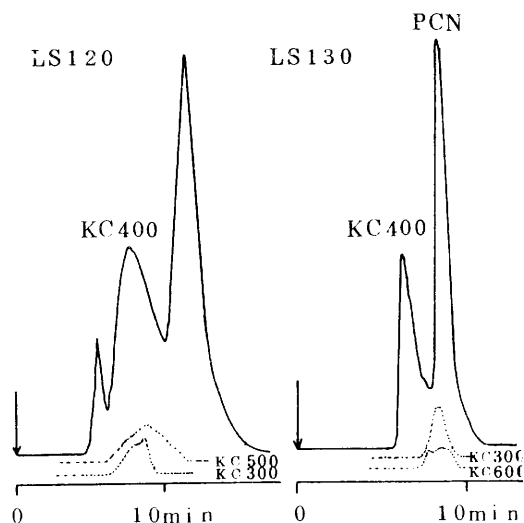


図1 PCNとPCBの分離度に対する移動相の影響



カラム: LS120, 130,
4.6φ×500mm
移動相: LS120, アセトニトリル-エタノール(50/50 V/V)
LS130, アセトニトリル-エタノール(40/60 V/V)
流速: 1ml/min
検出波長: 240nm
チャートスピード: 5mm/min

図2 LS120, 130によるPCNとKC400の分離

② LS150：芳香族アルコール系ゲルであるLS150においてもPCNの分離挙動はLS120, 130と似ており、移動相としてはエタノール・アセトニトリルが有効であった。PCNはシャープなピーク形状で溶出され、KC400との分離度はエタノール50%のとき1.3に達しKC300, 500も同様な分離度を示した。また、このゲルはPCNに対する吸着性が強く、アセトニトリル濃度が50%以上になるとピーク面積が急激に減少し溶出容量も増加する。したがって移動相は50V/V%のエタノール・アセトニトリルとした。

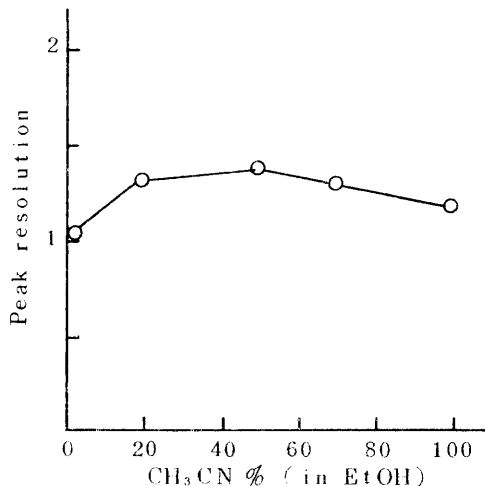


図3 PCNとPCBの分離度に対する移動相の影響 (LS150)

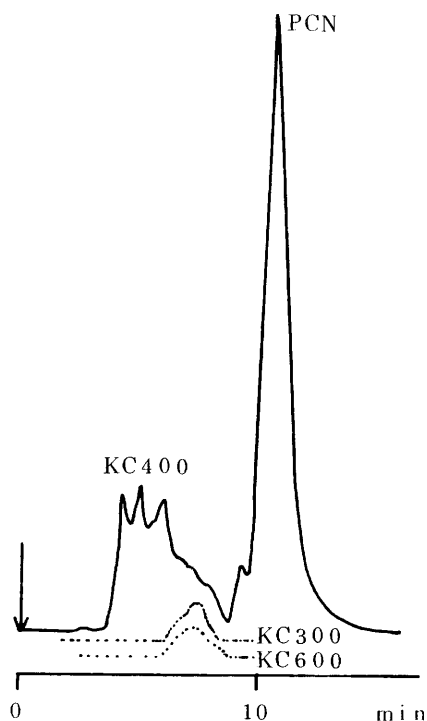


図4 LS150によるPCNとKC400の分離

カラム：LS150, 4.6φ×500mm
 移動相：アセトニトリル-エタノール (50/50V/V)
 流速：1ml/min
 検出波長：240nm
 チャートスピード：5mm

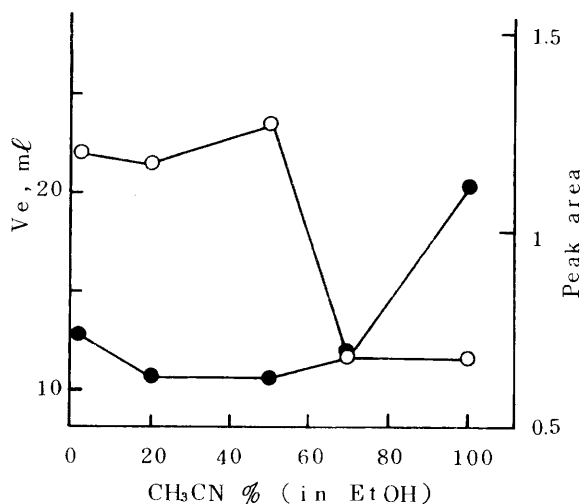


図5 PCNの保持容量及びピーク面積に対する移動相の影響 (LS150)

以上の結果から充てん剤はLS150とし測定条件を次のように定めた。

表1 クロマトグラフ条件

カラム：LS150，4.6φ×500mm
移動相：エタノール—アセトニトリル，50/50(V/V)
検出波長：240nm
感 度：0.02~0.08 AUF S
流 速：1ml/min

3.2 回収率及び実試料への応用

PCN1μgとPCB(KC300~600)40ngを高速液クロに注入しPCN分画1mlを分取した。PCNの定量はECDガスクロマトグラフィーで行い、回収率は86%を示した。ガスクロマトグラムをみると3番目の大きなピークが低くなっており、これが回収率が低下した原因とみられる。しかしPCBの混入は全くみられなかった。

次に実試料(底質)を使って分離状況を検討した。PCNの定量値はTLC法より4%程低い値を示したが、特にPCBと思われる妨害ピークもなく分離状態は良好であった。

3.3 考 察

本実験で用いたLS150は芳香族化合物に対して強い吸着性を示し、いくつかのPCN異性体の中で吸着されてしまうものもあり回収率低下の原因となった。しかしTLC法と異り回収率は一定しているので補正係数を求めればよい。さらに本法はPCB混入のおそれもないので実際の分析には適した方法といえる。また検出波長は感度のよい240nmとしたが濃度の高い試料の場合にはさらに特異性の高い300nm付近の波長を用いたほうがよいだろう。

参考文献

- 1) 皆川興栄, 滝沢行雄, 戸田芳徳, 北嶋哲彦: 公害と対策, 12, 300(1976)
- 2) 竹下隆三他: 衛生化学, 23, 359(1977)
- 3) F. Eisenbesis, H. Sieper: J. Chromatogr., 83, 439(1973)
- 4) 藤井正美他編: “化学物質環境分析手法”, P.147(1980), (講談社)