

ダイオキシン類分析における化学修飾シリカゲルによるクリーンアップの検討

(大気環境試料)

吉澤 正 田中 崇*

(*:現千葉支庁)

1 目的

著者らはダイオキシン類分析における前処理法の1つである多層シリカゲルカラムクロマトグラフ(多層シリカ)法を用いて底質試料中の夾雑物除去について報告したり。

ここでは大気環境試料を用いて同様な検討を行ったので報告する。

2 試薬等及び検討方法

2・1 試薬等

前報と同じ。活性炭分散シリカゲルは関東化学社製を使用した。

2・2 試料の作成

試料は2001年7月27~28日に茂原、君津、勝浦、横芝、天津小湊の各測定局及びセンターで採取したものを使用した。大気測定マニュアルに従い、20mlに定容した粗抽出液10mlを分取後、6地点分を混合して、ロータリーエバポレーターで濃縮後、*n*-ヘキサンで20mlに定容した。なお、この際ノナン1mlを添加してトルエンを完全に除去した。

2・3 カラムの作成

カラムは多層シリカ、逆多層カラムについては前報と同様に作成した。KOHシリカゲル、AgNO₃シリカゲル、22% H₂SO₄シリカゲル、44% H₂SO₄シリカゲル、KOHシリカゲルについては各シリカゲル量を3g使用し、前報と同様に作成した。活性炭分散シリカゲルは1gを乾式充填し、上下を約1cmの無水硫酸ナトリウムで挟んだカラムを作成した。

2・4 検討方法

各カラムに試料2mlを負荷し、前報同様に、シリカゲル量(g)の10倍量の*n*-ヘキサンで溶出・濃縮後、1mlに定容した。なお、活性炭分散シリカはヘキサン溶液50mlで溶出した後にトルエン300mlで溶出した画分を濃縮、ノナンに置換して1mlに定容した。

GC/MSは前報と同じ条件でスキャン測定を行った。

3 結果

3・1 クロマトグラフの概観

大気環境試料は底質試料と異なり20分付近に図のようなブロードなピークが見られるのが大きな特徴であった。

3・2 多環芳香族炭化水素(PAH)と芳香族炭化水素

各シリカゲルの除去効果を表に示した。

各シリカゲルのPAHに対する除去効果はKOHシリカゲルが底質試料の時より若干良かったが、基本的に底質の検討結果と同じ傾向を示した。活性炭分散シリカゲルでは一部のPAHを除き、原液の倍程度に増加し、逆に汚染される結果となった。

ビフェニルにアルキル基が付いた化合物(ABP)と推定される物質は底質試料よりも多くの種類のピークがみられた。そのうち、*m/z*167を最大強度として持つ物質のうちR.T.が早いもの(表中のABP1, 2)はAgNO₃シリカゲルを含む各カラムで完全に除去できたが、R.T.が遅いもの(表中のABP3, 4)では2種の硫酸シリカゲルでは原液より逆に増加した。また、*m/z*195を最大強度として持つ物質(表中のABP5, 6)では原液になく、硫酸シリカや多層カラムでのみから検出されたものもあった。ABP3~6は硫酸分解により他の有機物から生成したものと考えられた。

4 まとめ

ダイオキシン類分析の前処理法として用いている化学修飾シリカゲルを用いた多層シリカゲルカラムとその積層の順序を変更した逆多層シリカゲルカラム、各化学修飾シリカゲルのカラム、活性炭分散シリカゲルカラムについて環境大気試料を用いて多環

芳香族炭化水素などの除去効果を検討した。

- ・ 大気試料ではブロードなピークがあり、これは活性炭分散シリカゲルカラムでのみで除去できた。
- ・ 硝酸銀シリカゲルを含むカラムで処理した場合は多環芳香族炭化水素を完全に除去できた。
- ・ 多環式芳香族炭化水素は活性炭分散シリカゲルカラムで処理することにより増加するものが多かった。
- ・ 一部の芳香族炭化水素は硫酸シリカゲルカラム処理を行うことにより増加した。

参考文献

- 1) 吉澤 正, 宇野健一: ダイオキシン類分析における化学修飾シリカゲルによるクリーンアップの検討, 千葉県水質保全研究所年報(平成 12 年度), 95-99(2001)

表 除去効果

物質	モニター 質量数	多層 シリカ	逆多層 シリカ	AgNO3 シリカ	44% H_2SO_4 シリカ	22% H_2SO_4 シリカ	KOH シリカ	シリカ	活性炭分 散シリカ
ANT	178	◎	◎	◎	○	—	—	×	×
FLU	202	◎	◎	◎	○	△	○	—	×
PYL	202	◎	◎	◎	◎	◎	—	×	×
CHR	228	◎	◎	◎	○	○	◎	○	×
B(a)A	228	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	×
B(a)P	252	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
B(b)F	252	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	×
B(k)F	252	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
B(ghi)P	276	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
I(123cd)P	276	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
ABP1	167	○	◎	○	○	△	△	—	○
ABP2	167	○	◎	○	△	△	△	△	○
ABP3	167	◎	◎	○	×	×	○	△	?
ABP4	167	◎	◎	○	×	×	○	△	?
ABP5	195	×			×	×			
ABP6	195	×			×	×			

◎ : 100%除去, ○ : 50%以上除去, △ : 20~50%除去, — : 0~20%除去, × : マイナスの除去(増加)

? : R.T.にピークはあるが、質量スペクトルが異なる。空欄はピークがないもの

B(a)P : benzo(a)pyrene, B(b)F : benzo(b)fluoranthene, B(k)F : benzo(k)fluoranthene,

B(ghi)P : benzo(a)perylene, I(123cd)P : indino(1,2,3-cd)pyrene, ABP : アルキルピフェニル

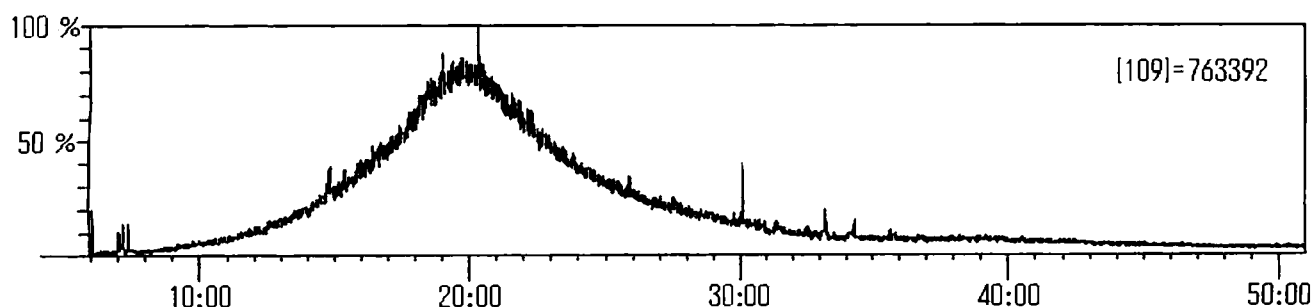


図 大気試料のクロマトグラフ