

GC/MS/MS 法または GC/QMS 法を用いた 塗膜くずの PCB 含有量試験

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、その毒性が社会問題となり、1972 年に製造・輸入及び新たな使用が禁止されました。PCB 含有廃棄物については、PCB 含有量が低濃度であっても焼却による無害化処理を行います。PCB は塗料の一部にも可塑剤として使用され、橋梁等の建造物塗装に使用されます。これら建造物塗装の修繕等で発生する塗膜くずは低濃度 PCB 含有廃棄物として焼却処理されます。

これら塗膜くずの PCB 含有量を測定する方法として、2019 年 10 月に環境省より『低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法 (第 4 版)』が公表されました。塗膜には PCB が可塑剤として用いられた塩化ゴム系塗料が多く使用されており、ECD 測定等では適切な分析が困難となる場合が多いことを理由に、ガスクロマトグラフ (GC) に接続する検出器が質量分析計 (MS) に限定されました。

本稿では、GC/MS/MS 法および GC/QMS 法による塗膜くずの PCB 分析例を示します。

H. Okuda, T. Kondo

■ 推奨試薬

標準溶液 : BP-MS
クリーンアップスパイク (CS) : MBP-MXP
シリンジスパイク (SS) : P48-RS-STK

標準溶液は CS 含有の『OIL-CVS-B』に変更可能です。

※ 本稿では TPCB-CVS-A、TPCB-LCS-A500、TPCB-IS-A20 を使用しているため、推奨試薬よりもピークが多く検出されています。

■ 分析条件

GC/MS/MS 法の測定に使用した GCMS-TQ™8040 NX の外観を図 1 に示します。GC/MS/MS 法の分析条件を表 1 に、GC/QMS 法の条件を表 2 に示します。



図 1 GCMS-TQ™8040 NX

表 1 GC/MS/MS 法の装置システムおよび分析条件

GC-MS/MS	: GCMS-TQ8040 NX または GCMS-TQ8050 NX (ハイパワーオープン仕様)
分析カラム*1	: VF Rapid-MS PCB (10 m×0.53 mm, 0.25 μm) リストリクタ付き (INJ 側) (0.6 m×0.1 mm) (Cat.No., 1015-78142, ジーエルサイエンス)
ガラスインサート	: Topaz ライナー (コード No., 23336) シングルグースネックライナー、ウール付
GC	
気化室温度	: 300 °C
注入モード	: スプリットレス
サンプリング時間	: 1 分
キャリアガス	: ヘリウム
制御モード	: カラム流量 (1.5 mL/分)
高圧注入	: Off
カラムオープン温度	: 85 °C (1 分) → (40 °C/分) → 305 °C (0.5 分)
プログラム	
試料注入量	: 2 μL

MS	
イオン化法	: EI 法
イオン源温度	: 230 °C
インターフェイス温度	: 300 °C
測定モード	: MRM
イベント時間	: 0.25 秒
モニターイオン (m/z)	: MRM クロマトグラムを参照してください。

*1 環境設定の“カラム情報”には、膜厚: 0.25 μm、長さ: 0.6 m、内径: 0.1 mm、使用温度上限: 325 °C と入力してください。

表 2 GC/QMS 法の装置システムおよび分析条件

GC-MS	: GCMS-QP™2020
分析カラム	: SH-Rtx™-5MS (30 m×0.32 mm, 0.25 μm) (コード No., 221-75858-30, 島津製作所)
ガラスインサート	: Topaz ライナー (コード No., 23336) シングルグースネックライナー、ウール付
GC	
気化室温度	: 250 °C
注入モード	: スプリットレス
サンプリング時間	: 1 分
キャリアガス	: ヘリウム
制御モード	: 線速度 (50 cm/秒)
高圧注入	: 100 kPa (1.5 分)
カラムオープン温度	: 100 °C (1 分) → (30 °C/分) → 160 °C (0 分)
プログラム	: → (5 °C/分) → 290 °C (1 分)
試料注入量	: 1 μL

MS	
イオン化法	: EI 法
イオン源温度	: 230 °C
インターフェイス温度	: 280 °C
測定モード	: SIM
イベント時間	: 0.4 秒
モニターイオン (m/z)	: SIM クロマトグラムを参照してください。

■ クロマトグラム例

GC/MS/MS 法を用い、推奨試薬を測定しました。各 PCB をアサインしたクロマトグラム例を図 2 に示します。それぞれのピークについては IUPAC 番号で示しています。

次に、GC/QMS 法を用い、TPCB-CVS-A を測定しました。推奨の標準溶液 (BP-MS) に含まれる各 PCB をアサインしたクロマトグラムを図 3 に示します。(BP-MS に含まれるが、TPCB-CVS-A に含まれない異性体については IUPAC 番号をグレーで示しています。)

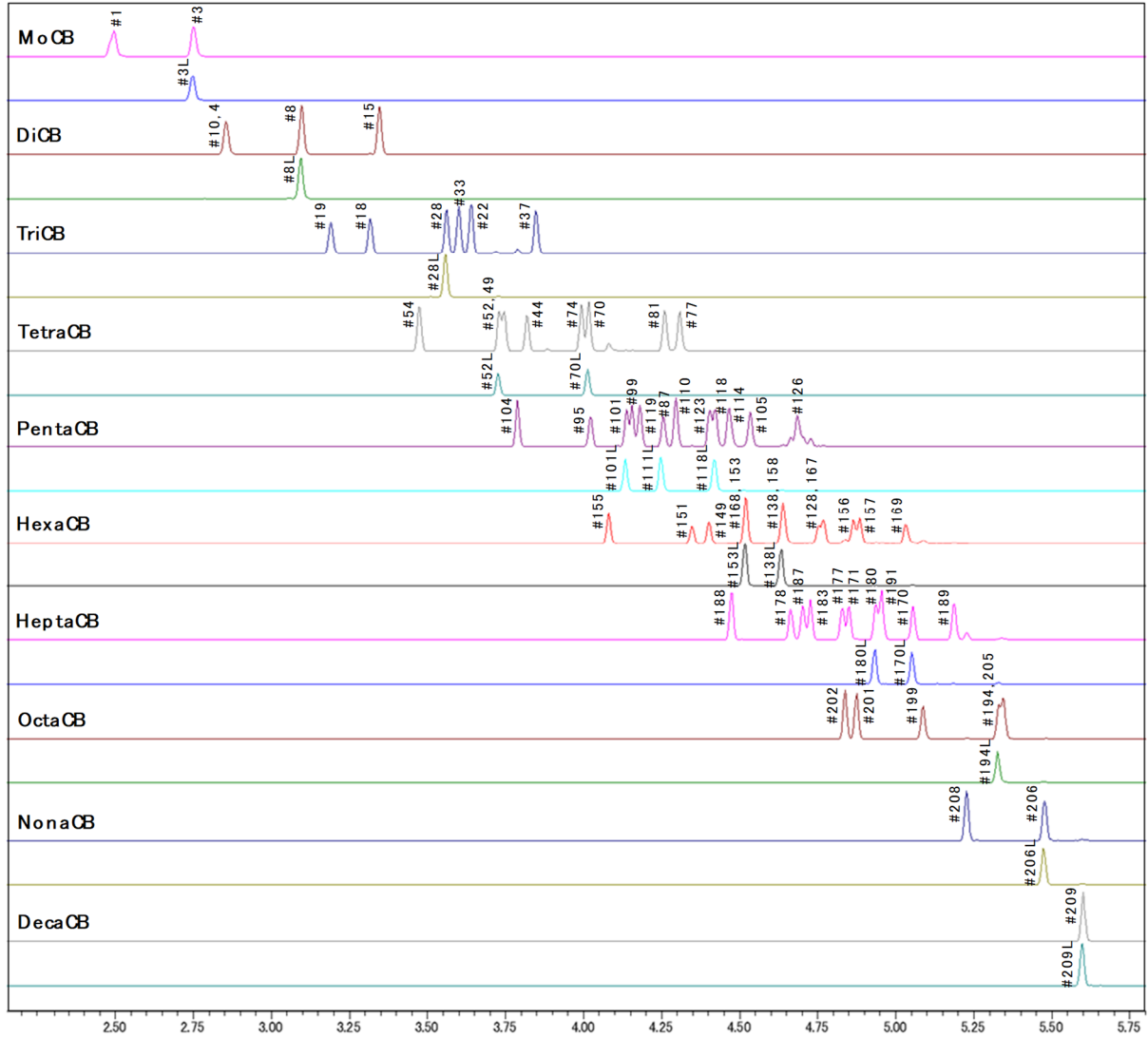


図 2 GC/MS/MS 法による PCB のクロマトグラム例

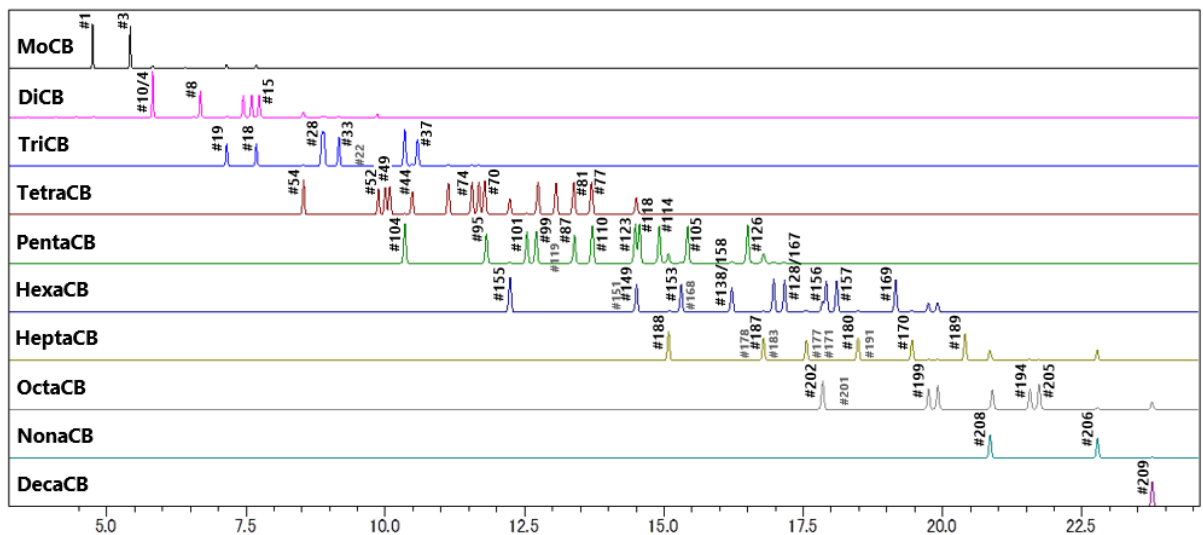


図 3 GC/QMS 法による PCB のクロマトグラム例

GC/MS/MS 法の分析精度

PCB 標準溶液 (各異性体 1 ng/mL) のMRM クロマトグラムを図 4 に示します。要件を満たす良好な感度が得られました。この標準溶液を 3 回測定した結果を表 3 に示します。%RSD は、測定マニュアルに記載されている“15%未満”を十分に満たす結果でした。検量線 4 点における RRF の結果についても良好な直線性が得られました (表 4)。

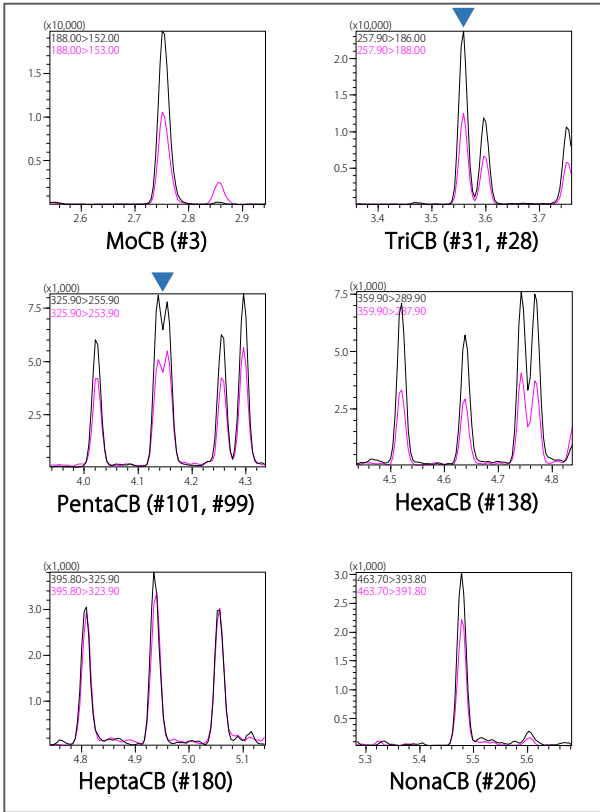


図 4 PCB 標準溶液 (各異性体 1 ng/mL) のMRM クロマトグラム

表 3 PCB 標準溶液 (各異性体 1 ng/mL) の繰り返し分析結果 (n=3)

化合物名	CS	面積比				%RSD
		1	2	3	平均	
MoCB(#3)	(#3L)	0.0614	0.0597	0.0623	0.0611	2.2
DiCB(#8)	(#8L)	0.0604	0.0611	0.0594	0.0603	1.4
TriCB(#31/#28)	(#31L/#28L)	0.0606	0.0595	0.0598	0.0600	0.9
TetraCB(#52/#49)	(#52L)	0.0518	0.0561	0.0531	0.0536	4.2
PentaCB(#101/#99)	(#101L/#99L)	0.0745	0.0708	0.0708	0.0720	2.9
HexaCB(#138)	(#153LŠL)	0.0529	0.0521	0.0507	0.0519	2.1
HeptaCB(#180)	(#180L)	0.0575	0.0563	0.0510	0.0549	6.2
OctaCB(#194/#205)	(#194L)	0.0571	0.0560	0.0539	0.0557	2.9
NonaCB(#206)	(#206L)	0.0483	0.0508	0.0517	0.0503	3.5
DecaCB(#209)	(#209L)	0.0579	0.0558	0.0576	0.0571	2.0

表 4 PCB 標準溶液における RRF 算出結果

化合物名	標準試料濃度 (ng/mL)				RRF				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS1	CS2	CS3	CS4	平均
MoCB(#3)	1	5	20	100	1.228	1.167	1.172	1.135	1.176
DiCB(#8)	1	5	20	100	1.209	1.143	1.136	1.110	1.149
TriCB(#31/#28)	2	10	40	200	1.212	1.123	1.134	1.106	1.144
TetraCB(#52)	1	5	20	100	1.035	1.050	1.034	1.093	1.053
PentaCB(#101/#99)	2	10	40	200	1.117	1.034	1.020	0.982	1.038
HexaCB(#138)	1	5	20	100	1.058	1.011	0.972	0.947	0.997
HeptaCB(#180)	1	5	20	100	1.150	1.091	1.078	0.976	1.074
OctaCB(#194/#205)	2	10	40	200	1.143	1.029	1.010	0.955	1.034
NonaCB(#206)	1	5	20	100	0.967	1.000	0.982	0.917	0.966
DecaCB(#209)	1	5	20	100	1.158	1.067	1.114	1.025	1.091

GC/QMS 法の分析精度

PCB 標準溶液 (各異性体 1 ng/mL) のSIM クロマトグラムを図 5 に示します。要件を満たす良好な感度が得られました。この標準溶液を 3 回測定した結果を表 5 に示します。%RSD は、測定マニュアルに記載されている“15%未満”を十分に満たす結果でした。検量線 4 点における RRF の結果についても良好な直線性が得られました (表 6)。

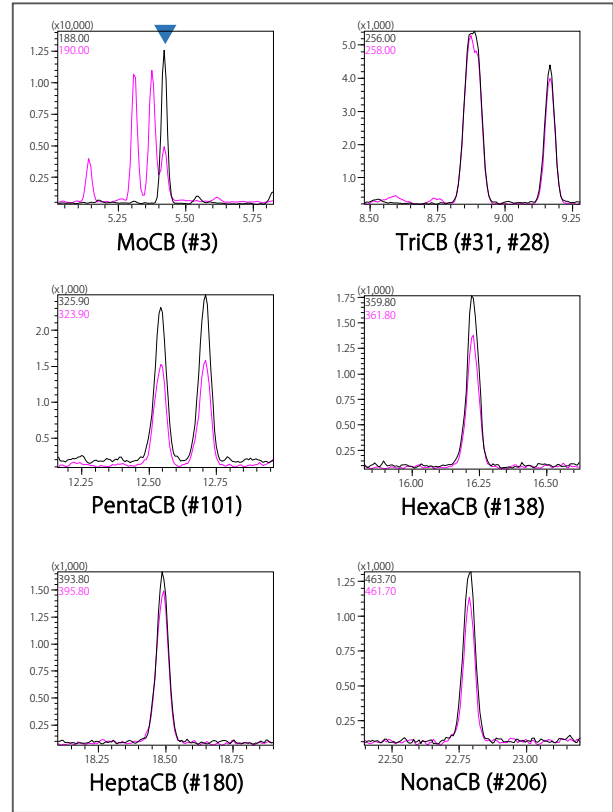


図 5 PCB 標準溶液 (各異性体 1 ng/mL) のSIM クロマトグラム

表 5 PCB 標準溶液 (各異性体 1 ng/mL) の繰り返し分析結果 (n=3)

化合物名	CS	面積比				%RSD
		1	2	3	平均	
MoCB(#3)	(#3L)	0.0540	0.0542	0.0536	0.0539	0.6
DiCB(#8)	(#8L)	0.0507	0.0499	0.0503	0.0503	0.8
TriCB(#31/#28)	(#31L/28L)	0.0514	0.0506	0.0519	0.0513	1.3
TetraCB(#52)	(#52L)	0.0541	0.0539	0.0525	0.0535	1.7
PentaCB(#101)	(#101LvL)	0.0453	0.0464	0.0479	0.0465	2.8
HexaCB(#138)	(#153LŠL)	0.0467	0.0470	0.0467	0.0468	0.4
HeptaCB(#180)	(#180L)	0.0491	0.0536	0.0515	0.0514	4.4
OctaCB(#194)	(#194L)	0.0495	0.0478	0.0482	0.0485	1.8
NonaCB(#206)	(#206L)	0.0450	0.0467	0.0483	0.0467	3.5
DecaCB(#209)	(#209L)	0.0506	0.0514	0.0531	0.0517	2.4

表 6 PCB 標準溶液における RRF 算出結果

化合物名	標準試料濃度 (ng/mL)				RRF				
	CS1	CS2	CS3	CS4	CS1	CS2	CS3	CS4	平均
MoCB(#3)	1	5	20	100	1.080	1.058	1.088	1.061	1.072
DiCB(#8)	1	5	20	100	1.013	1.028	1.055	1.021	1.029
TriCB(#31/#28)	2	10	40	200	1.028	1.078	1.110	1.093	1.077
TetraCB(#52)	1	5	20	100	1.082	1.082	1.102	1.076	1.086
PentaCB(#101)	1	5	20	100	0.905	0.974	0.993	0.961	0.958
HexaCB(#138)	1	5	20	100	0.933	0.926	0.966	0.949	0.943
HeptaCB(#180)	1	5	20	100	0.981	0.976	1.052	1.049	1.015
OctaCB(#194)	1	5	20	100	0.991	0.999	1.052	1.041	1.021
NonaCB(#206)	1	5	20	100	0.900	0.919	0.974	0.960	0.938
DecaCB(#209)	1	5	20	100	1.012	1.043	1.091	1.073	1.055

■塗膜くずのPCB含有量試験結果

『低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法（第 4 版）』の“8. 塗膜くず（含有量試験）”の試験操作に従って処理された 7 種の塗膜くずサンプルを GC/MS/MS 法および GC/QMS 法を用いて測定しました。塗膜くず G サンプルから検出された異性体について、MRM クロマトグラムおよび SIM クロマトグラムを図 6 に示します。

各クロマトグラム上に RRF を用いて算出した各異性体の含有量を示します。GC-QMS 法は、一部の異性体については、夾雑成分と重なり定量値が少し高めに算出されました。しかし、大部分の異性体については、両手法で同等の結果が得られました。両手法で求めた 7 種塗膜くずサンプルの PCB 含有量を表 7 に示します。

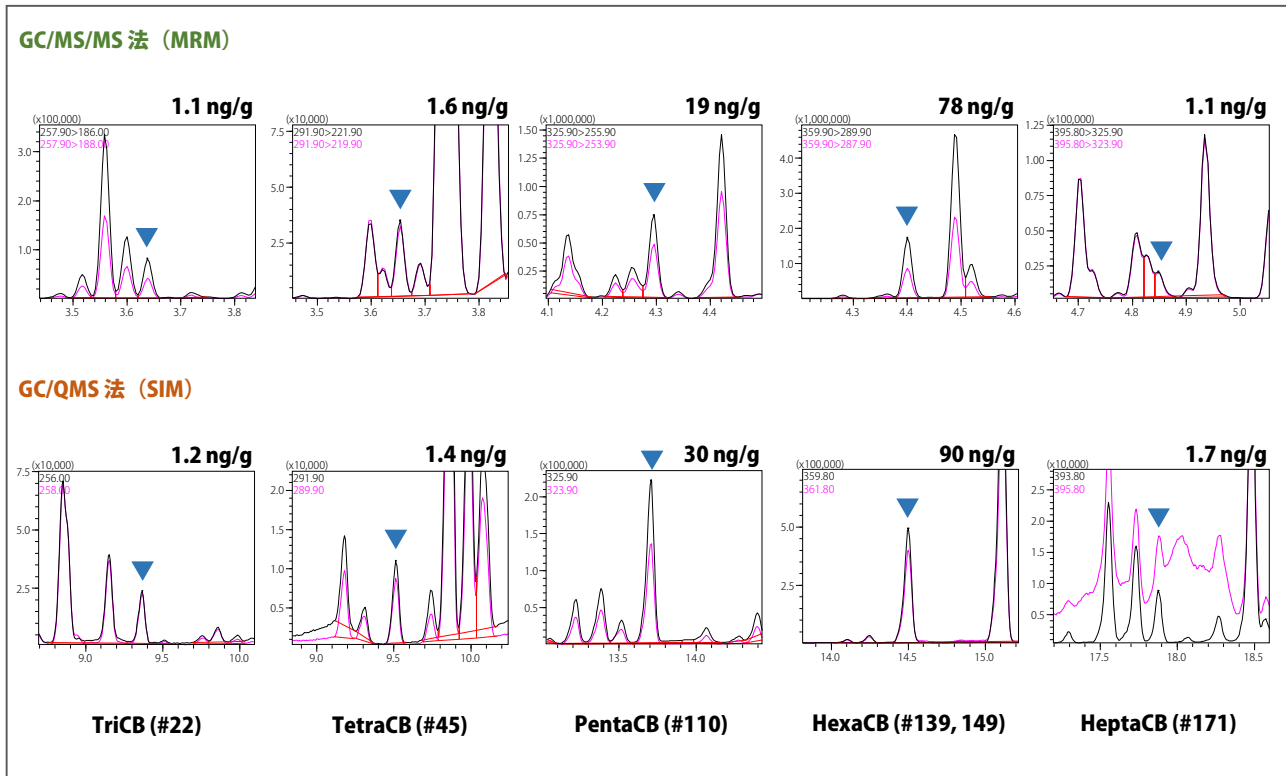


図 6 塗膜くず G サンプルから検出された PCB 異性体の MRM クロマトグラムおよび SIM クロマトグラム例

表 7 7 種塗膜くずサンプルの PCB 含有量

	(mg/kg)						
	A	B	C	D	E	F	G
GC/MS/MS 法	0.77	4.0	0.11	4.0	5.0	4.8	0.66
GC/QMS 法	0.80	4.5	0.12	4.8	5.6	5.6	0.87

■結論

GC/MS/MS 法を用いることで、全ての異性体が 6 分以内に溶出する高速分析においても、高感度かつ高分離で PCB の検出が可能でした。GC/QMS 法を用いる際は、『低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法（第 4 版）』に記載されている精製操作を行い、クロマトグラム分離を重視した分析メソッドにすることで GC/MS/MS 法と同等の結果が得られました。

これから PCB 含有量試験に対応するために、弊社の GC-MS/MS または GC-MS を購入されるお客様向けに、スターターキットとして、推奨試薬に対応した分析メソッドと“PCB 定量計算ソフト（解析後、シームレスで PCB 含有量の自動算出が可能）”を用意しています。

GCMS-TQ および GCMS-QP は、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Topaz および Rtx は、Restek Corporation の米国およびその他の国における商標または登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020 年 3 月
島津コールセンター ☎0120-131691
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 WebSolutionsNavigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-SolutionsClub」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。