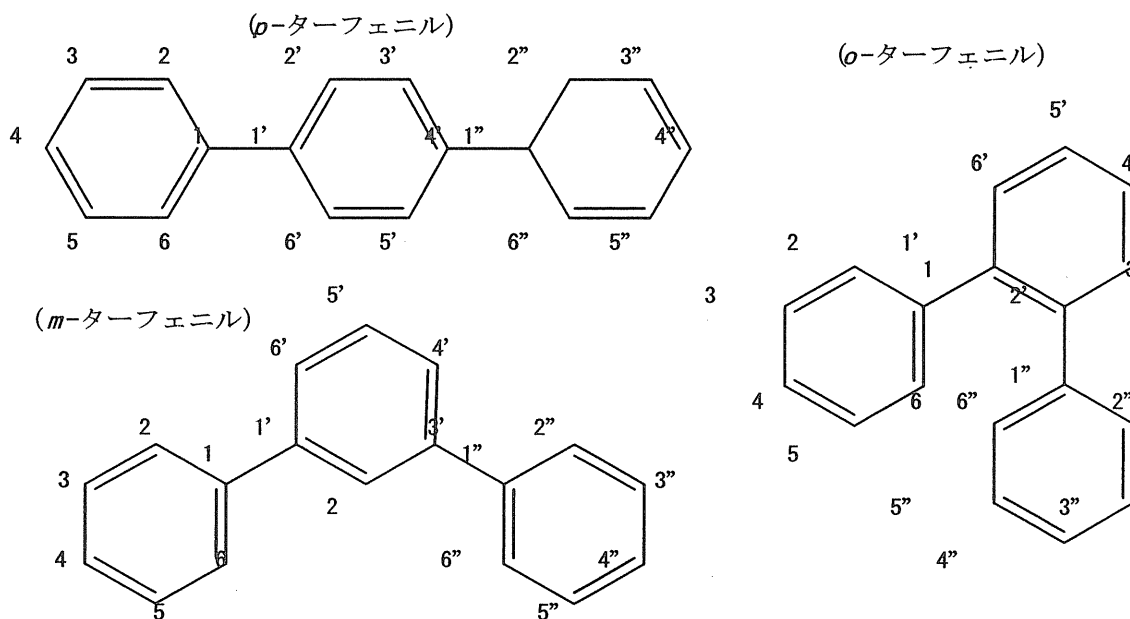


ポリ塩化ターフェニル (P C T)

兵庫県立公害研究所

対象物質及び構造式

ポリ塩化ターフェニル (P C T)



(1 ~ 14個 Cl原子 *p*-体1951、*m*-体3155、*o*-体3043、合計8149異性体)

物理化学的性状値

分子量：ターフェニル 230.31、1塩化物 264.75、2塩化物 299.20、3塩化物 333.64、4塩化物 368.09、5塩化物 402.53、6塩化物 436.98、7塩化物 471.42、8塩化物 505.87、9塩化物 540.31、10塩化物 574.76、11塩化物 609.20、12塩化物 643.65、13塩化物 678.09、14塩化物 712.54

分析法要旨

大気試料をハイボリュームエアサンプラーで粒子は石英繊維ろ紙(QMF)に、気相はポリウレタンフォーム(PUF)に吸着捕集する。捕集したQMF、PUFはアセトンでソックスレー抽出を行い、硫酸で洗浄する。水洗、脱水、カラムクリーンアップを行った後、GC/MS-SIM で定量を行う。

分 析 法

[試料捕集法]

ろ紙ホルダーにQMF(注1)を、PUF装着用ホルダーにPUF(5×8.5cmOD、2個)(注2)を装着し、大気試料を捕集流量 700L/min 程度で24時間(約 1,000m³)捕集する。(注3)

[溶出方法]

大気を捕集したQMFはアセトンを用いてソックスレー抽出を行う。ソックスレー抽出器は(小)(受器容量 150mL)または(中)(受器容量 300mL)を用いる。受器フラスコに予めアセトン約 75mL を入れておき(中の場合約 100mL)、QMFを入れた抽出器にアセトンを注ぎ入れオーバーフローさせる。冷却水が流れている

ことを確認した後、加熱を開始し約16～24時間抽出を行う。(注4)

P U Fは、ソックスレー抽出器(大)(受器容量 500mL)を用い、受器フラスコに予めアセトン約 150～200mL を入れておき、P U Fを入れた抽出器にアセトンを注ぎ入れオーバーフローさせる。(注3) QMF同様に約 16～24時間抽出を行う。終了時は、溶媒がオーバーフローする直前で止める。(抽出液量が少ない方が、後の操作が簡単である。)(注4)

アセトン抽出液を、窒素ガス気流下またはロータリーエバポレーターで乾固させないように注意しながら 1～2mL に濃縮する。これにヘキサン 5mL 程度添加し再度濃縮後、ヘキサン 10mL を添加する。(注5)

QMF、P U Fのヘキサン溶液を 100 または 200mL 容分液ロートにヘキサン10～20mLで2～3回洗い込みながら移し入れ、20～30mL の硫酸を注意深く注ぎ入れ(注6)約 5分間振とうする。最低30分程度放置した後硫酸層を捨てる。この操作を硫酸層の着色が薄くなるまで繰り返す。ヘキサン層を、ヘキサンと同量以上の水で3～5回洗浄する。洗浄液のpHが中性付近になったら(注7)、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、窒素ガス気流下またはロータリーエバポレーターで約 1mL まで濃縮する。

[クリーンアップ] Supelco 製 LC-Si ろ過チューブ(0.5g)に硝酸銀含浸シリカゲルを約 0.5g を入れ、その上に約 5mm 無水硫酸ナトリウムを積層する。約 10mL のヘキサンでコンディショニングを行う。先の濃縮液を洗い込み充填する。少量のヘキサンでろ過チューブ壁面を洗いながら滴下させる。ヘキサン 30mL で溶出させる。内標準物質として*p*-ターフェニル-D¹⁴を、キーパーとしてノナン(またはデカン) 100μL を溶出液に添加後、ロータリーエバポレーターあるいは窒素気流下で濃縮してヘキサンを除去し、GC/MS 分析用試料とする。

[空試験液の調製]

QMF、P U Fを同様に抽出・クリーンアップを行い 100μL ノナン(またはデカン)溶液とする。

[標準液の調製]

o-, *m*-, *p*-ターフェニルおよび 1～5 塩素化体10種類を、トルエンで希釈する。これらを混合して0.2～100ng/ml の標準混合溶液を段階的に調製し、内標準物質として*p*-ターフェニル-D¹⁴を一定量添加する。これを検量線用標準溶液とする。(注8) 和光製PCT、モンサント製Aroclor5442(40% Chlorine)、5460(60% Chlorine)、5060(60% Chlorine)をヘキサンで希釈し、1～10μg/ml の標準溶液を調製し、これを異性体確認用標準溶液とする。(注9)

[測定]

以下にガスクロ/質量分析計の条件と測定質量数を示す。大気試料においては、1～5 塩素化体のみを測定定量する。

[GC/MS-SIM分析条件]

使用機器: JEOL JMS-700質量分析計

カラム: PTE-5, 15m×0.25mmID, 0.25μm

カラム温度: 120℃(1.5min)→10℃/min→200℃(0min)→3℃/min→300℃(0min)

注入方法: スプリットレス (パージまでの時間1.5分)

キャリアス/流量: He / 1.5ml/min

チャンバー温度: 280℃

注 入 口 温 度 : 280℃

イオン化エネルギー : 70eV

セプタム温度 : 280℃

注 入 量 : 1 μL

設定分解能 : 10,000

モニタリングイオン

		m/z	Intensity			m/z	intensity
Terphenyl		230.1096	100	8塩素化物	M+2	503.7949	88.5011
Terphenyl-d14		244.1974	100		M+4	505.792	100
1塩素化物	M	264.0706	100	9塩素化物	M+2	537.7559	77.5386
	M+2	266.0682	33.9103		M+4	539.753	100
2塩素化物	M	298.0316	100	10塩素化物	M+4	573.7141	100
	M+2	300.0289	65.8856		M+6	575.7112	86.0439
3塩素化物	M	331.9926	100	11塩素化物	M+4	607.6751	100
	M+2	333.9899	97.8609		M+6	609.6722	96.689
4塩素化物	M	365.9537	77.0201	12塩素化物	M+4	641.6361	93.165
	M+2	367.9509	100		M+6	643.6332	100
5塩素化物	M+2	401.9119	100	13塩素化物	M+4	675.5971	84.756
	M+4	403.9091	65.0979		M+6	677.5942	100
6塩素化物	M+2	435.8729	100	14塩素化物	M+6	711.5552	100
	M+4	437.87	81.0555		M+8	713.5523	88.5254
7塩素化物	M+2	469.8339	100				
	M+4	471.831	97.0215				

[検量線]

標準液 1 μL を GC/MS に注入し、標準と内標準とのピーク面積から検量線を作成する。

[定量作業]

測定して得られたイオンクロマトグラムから PCT 異性体を選択し、各同族体ごとの濃度として定量する。ピークが PCT 異性体かどうかの判定は、次項の図中各同族体に示した矢印の範囲内のピークについて行う。この範囲は、Aroclor5442と入手可能な異性体の溶出時間から決定した。定量イオンと確認イオンとの強度比が 50%以内であること、一つあるいは二つ塩素が多い同族体のクロマトグラムと照らし合わせ、フラグメントでないこと、が必要条件である。

[計 算]

大気中の物質の濃度は次式により算出する。

$$C = W * \frac{L_2}{L_1} * \frac{1}{V} * \frac{273+t}{273+20} * \frac{1013.25}{P}$$

C : 大気中の物質の濃度 (ng/m³) V : 捕集大気量 (m³)
W : 検量線から求めた検出量 (ng) t : 平均気温 (°C)
L₁ : GCへの注入量 (μL) P : 平均気圧 (hPa)
L₂ : 濃縮した試料溶液の量 (μL)

PCT 定量範囲

n -ヘキサン 1,000 残農用、 アセトン 1,000 残農用、 ノナン 特級、 デカン 環境試料測定用、
 硫酸 特級、 無水硫酸ナトリウム : 以上 和光純薬工業
 LC-Si (0.5g) : Supelco
 Carboxen 1000 Reversing Tube(100mg) : Supelco
 QMF QM-A (20.3×25.4cm) : Whatman
 または QR100 (20.3×25.4cm) : Advantec
 PUF (密度0.02g/cm³、5×8.5cmOD) : 東洋ゴム
 PCT : 和光純薬工業
 Aroclor5442、5460、および5060 : モンサント (Acuu Standard)
 1～5塩素化ターフェニル10種類 : Promochem
 o -および p -ターフェニル-D¹⁴ : CIL
 o -, m -および p -ターフェニル : 和光純薬工業

[器 具]

[ハイボリュームエアサンプラー]

ポンプ吸引容量 700L/min 程度、ろ紙ホルダーおよびPUF装着用ホルダー(長さ 15cm×内径 8.4cm 程度)を有し、流量計あるいはガスメーター等で捕集量が確認できるものであること。

長期(1ヶ月程度)の濃度レベルを把握するには、ローボリュームエアサンプラー(新宅機械製)を用いてサンプリングを行う。ポンプ吸引容量 20～30L/min 程度と、ろ紙ホルダー、およびPUF装着用ホルダー(長さ 15cm×内径 8.4cm 程度)を有すること。

[ソックスレー抽出器]

PUF用には大(受器容量 500ml)を用い、QMF用には小(受器容量 300ml)または中(受器容量 150ml)を用いる。

[分液ロート]

100 または 200ml 容スキーブ型。

注 解

(注1) : 約 600℃で2～3時間電気炉で熱処理したものを用いる。QMFは、電気炉で熱処理した後そのまま放冷する。室温近くまで放冷するのに10～20時間かかるため、昼間に熱処理を行った後一晩放置すると、翌日使用が可能である。

(注2) : PUF 2個を、ソックスレー抽出器(大)(受器容量 500mL)を用いてアセトン 500mL で24時間予備洗浄を行う。PUFは、30cm ステンレス製ピンセットで取り扱い、洗浄後すみやかに減圧用デシケーター等に移し十分に乾燥してから用いる。PUFの乾燥が不十分だと、ハイボリュームエアサンプラーで捕集中にPUFが潰れてしまうことがある。このため、減圧用デシケーター等で十分に乾燥する必要がある。

(注3) : PUFは、装着するとき壁面と間隙の無いように装着する。また、ろ紙ホルダーからポンプまでの各接続部は、漏れ等の無いようにしっかりと接続する。PUFが黒くなるようだと、間隙があいている証拠である。流量が変動することがあるので、捕集開始時・終了時の他2～3回流量をチェックする必要がある。

(注4) : ソックスレー抽出を行う場合、溶媒の気散と乾固防止のため冷却水は多めに流すか、または低温循環機を用いる。予め受器フラスコに溶媒を入れておき、試料を入れた抽出器に溶媒を注ぎ入れオーバ

ーフローさせる。この時もやや多めに溶媒を注ぐこと。冷却水が流れていることを確認した後、加熱を開始すること。循環の回数の目安は、20分/回程度である。終了時は、抽出液量が少ない方が、後の操作が簡単であるため溶媒がオーバーフローする直前で止める。

(注5)：あるいは、25mL 程度に濃縮後、約 200mL の水と50mLのヘキサンを入れた 300mL 容分液ロートに洗い込み、約10分間振とうしヘキサン転溶を行う。水層を別の分液ロートに移し、ヘキサンで再度同様に抽出を行い、先のヘキサン層と合わせる。

(注6)：硫酸を添加する時は、抽出液中に含有される水と混合する時激しく発熱するので注意深く注ぎ入れる。特に、降雨時の試料やヘキサン転溶を行った場合は気をつける必要がある。振とう後の静置時間は30分程度で良いが、より長い方が分離は良く、後の水洗操作も早くなる。

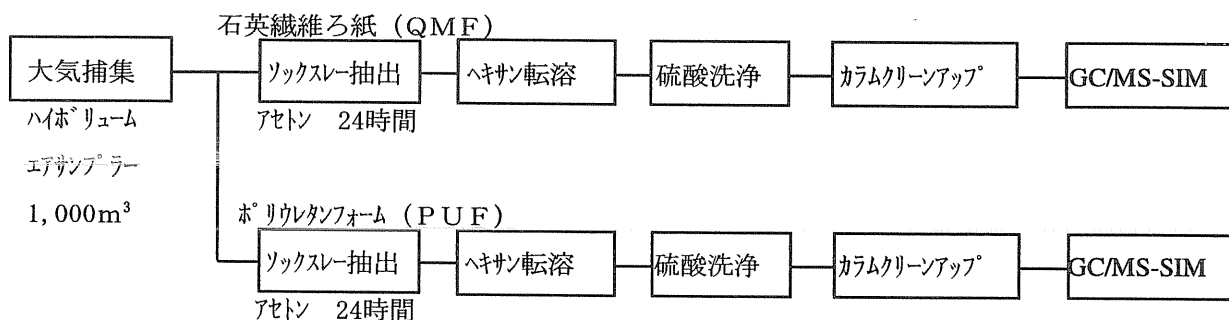
(注7)：水層のpHは、pH試験紙で確認をするとよい。

(注8)： 4-Chlor-*o*-terphenyl、 4-Chlor-*p*-terphenyl、 2,5-Dichlor-*o*-terphenyl、 2,5-Dichlor-*m*-terphenyl、 2,4-Dichlor-*p*-terphenyl、 2,5-Dichlor-*p*-terphenyl、 2,4,6-Trichlor-*p*-terphenyl、 2,3,5,6-Tetrachlor-*p*-terphenyl、 2,4,4',6-Tetrachlor-*p*-terphenyl、 2,3,4,5,6-Pentachlor-*p*-terphenyl、
以上の10異性体が入手可能である。混合液は、塩素数が多くなるにしたがい濃度を高くしておく使いやすい。3塩素化物のモニタリングイオンは、RockMassと質量数が近い妨害を受けやすい為、1塩素化物の3倍以上の濃度になるように調整しておく。

(注9)：和光製PCT、モンサント製5460(60% Chlorine)、5060(60% Chlorine) は、高塩素化混合物（8塩素化物中心）なので、大気分析用としては最も塩素化率の低いAroclor5442(40%Chlorine)が望ましい。

解 説

[分析法フローチャート]



[分析法の検討]

1 クリーンアップ

PCT（和光）についてシリカゲルおよび炭素系吸着剤によるクリーンアップについて検討した。市販のsep-pak silica カートリッジ、LC-Siカラムについて溶出試験を行った。ヘキサンを用いて最初の10mLでほとんど溶出することが分かった。10-20mLのフラクションにも僅かに溶出していた。ヘキサンの量は、30-50mL程度で溶出が可能であった。炭素系吸着剤としてはCarboxen1000Rを用いた。ヘキサン50mLで約15%、次に20%ジクロロメタン／ヘキサン50mLで約40%、最後にトルエンによるバックフラッシュで0-30mL フラクションに35%、30-60mLフラクションに5%溶出した（図1、2）。低塩素化PCT異性体についても同様に溶出試験を行った（図3）。

2 GC-ECDによる分析

PCT(和光)は、5塩素化物以上の高塩素化混合物であるためPCBとクロマトで分離できるように見えるが、1～3の低塩素化PCTと高塩素化PCBがオーバーラップしている。このため、GC-ECDでは分析が不可能である。

3 GC/MS-SIMによる分析

PCT(和光)では、1～3塩化物の低塩素化物は検出されなかった。

4 低塩素化PCT異性体のクロマトグラムとマススペクトル

ターフェニル、ターフェニル-d14、および1～5塩素化PCT10種類、およびAroclor5442のクロマトグラムとマススペクトルを示した(図4、5)。

ターフェニルおよび1～5塩素化PCTは4～8塩素化PCB、PCNとりテンションタイムがオーバーラップし、質量数も近いいため定量において妨害される。ロックマス用PFKのフラグメントと3塩素化PCTの質量数が近く定量において妨害される。また、PCB同様各塩素化物のリテンションタイムがオーバーラップし、+1と+2塩素化物のフラグメントの影響を受ける。

文献では、分解能20,000～40,000で測定される例が多いが(5～10塩素化物)、1～5塩素化物では計算上分解能20,000でフラグメントの影響を排除できる。分解能10,000～20,000にすると、PFKの強度は1/10、26,000で更に1/4になる。通常を取り込み時間は50ms(Delay Time 20ms, Dwell Time 30ms)であるが、60ms(10ms, 50ms)にすることで、分解能20,000での感度低下を1/5程度に軽減することが可能である。

実際の大気中には、PCT類はほとんど存在しないため、フラグメントの影響は無視できる。このため分解能10,000での測定でも良いと考えられる。

分解能10,000および20,000において試料の測定を行ったが、分解能10,000での測定時において大気中からは1～3塩化物が検出された(下表)。しかし、底質中では5塩素化物以上が主な成分で、異性体のパターンは標品に類似した。

大気中濃度(pg/m ³)	1塩化ターフェニル	2塩化ターフェニル	3塩化ターフェニル
大気試料000711	0.5	0.7	1.7
大気試料000718	0.3	1.0	3.0

5 検量線と装置検出限界(IDL)

図6に、検量線の一例を示した。操作ブランク中にPCTは検出されなかった為、標準混合溶液を繰返測定し、その標準偏差から算出した。結果は、以下の表の通りであった。

Isomer	Channel (m/z)	IDL(pg) (装置検出限界)	IDL(pg/m ³) (HV 1000m ³)
<i>o</i> -Terphenyl	230.1096	0.10	0.01
<i>m</i> -Terphenyl	230.1096	0.19	0.02
<i>p</i> -Terphenyl	230.1096	0.64	0.06
4-Cl- <i>o</i> -Terphenyl	264.0706	0.99	0.1
4-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	264.0706	0.38	0.04
2,5-Cl- <i>o</i> -Terphenyl	300.0289	5.3	0.53

2,5-Cl- <i>m</i> -Terphenyl	300.0289	1.1	0.11
2,4-/2,5-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	300.0289	1.4	0.14
2,4,6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	333.9899	73	7.3
2,3,5,6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	367.9509	50	5.0
2,4,4",6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	367.9509	72	7.2
2,3,4,5,6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	403.9091	27	2.7

混合溶液濃度0.6-20pg/ μ L、1 μ L注入、5回繰り返し測定。最終液量100 μ Lとして計算。

6 添加回収試験

石英繊維ろ紙に標準溶液を添加して環境大気1,000m³を吸引した後、前処理クリーンアップを行いシリンジスパイクとしてD14-*p*-Terphenyl 2ngを添加し、回収率を計算した。以下にその結果をまとめた。

Isomer	添加量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
4-Cl- <i>o</i> -Terphenyl	1	69	13
4-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	1	94	10
2,5-Cl- <i>o</i> -Terphenyl	2	69	29
2,5-Cl- <i>m</i> -Terphenyl	2	78	24
2,4-/2,5-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	4	87	22
2,4,6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	3	81	19
2,3,5,6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	4	128	17
2,4,4",6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	4	118	14
2,3,4,5,6-Cl- <i>p</i> -Terphenyl	4	149	16

p-ターフェニル-D¹⁴ を内標準物質として使用し算出。試験回数は4回。

[担当者] 松村 千里、鶴川正寛、藤森 一男、中野 武

〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-27 兵庫県立公害研究所 第3研究部

TEL 078-735-6911 FAX 078-735-7817

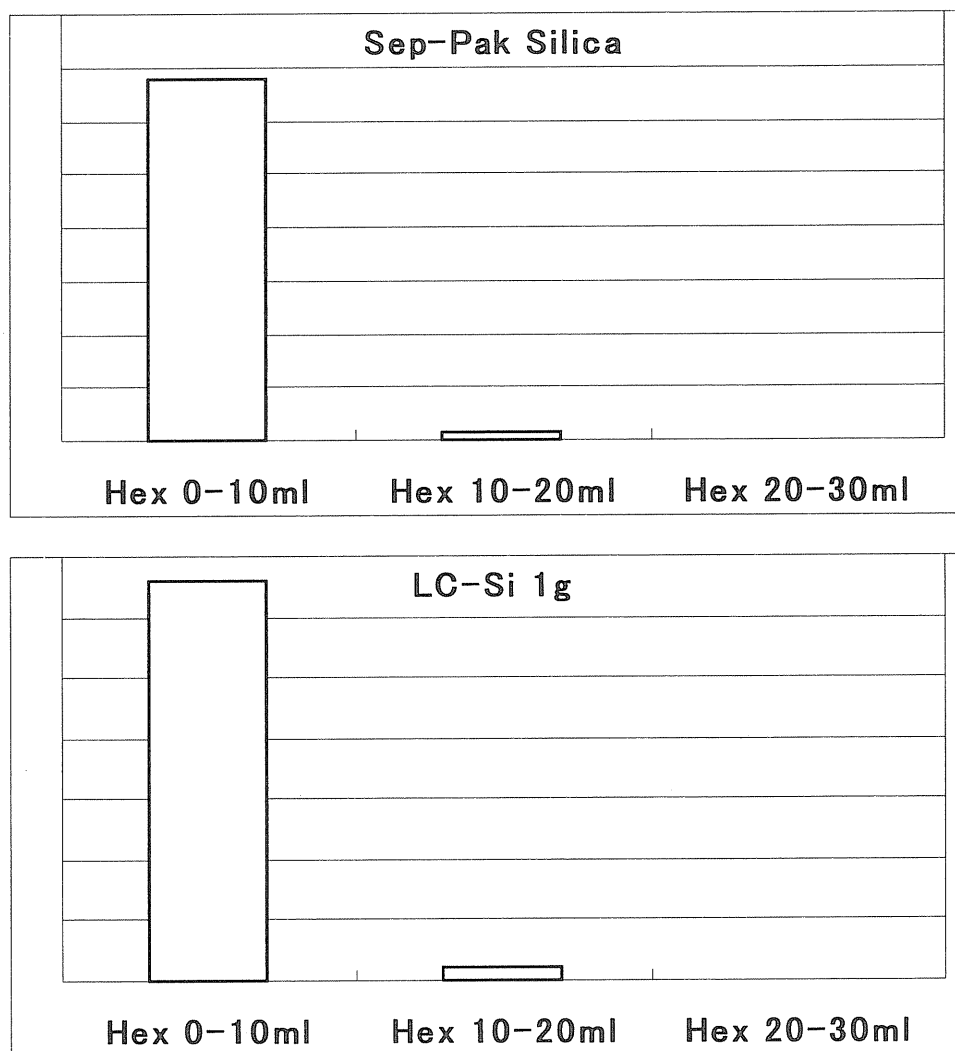


図1 PCT標品の溶出パターン。
 (左上段：Sep-Pak Silica、右上段：LC-Si 0.5g、左下段：LC-Si 1g)

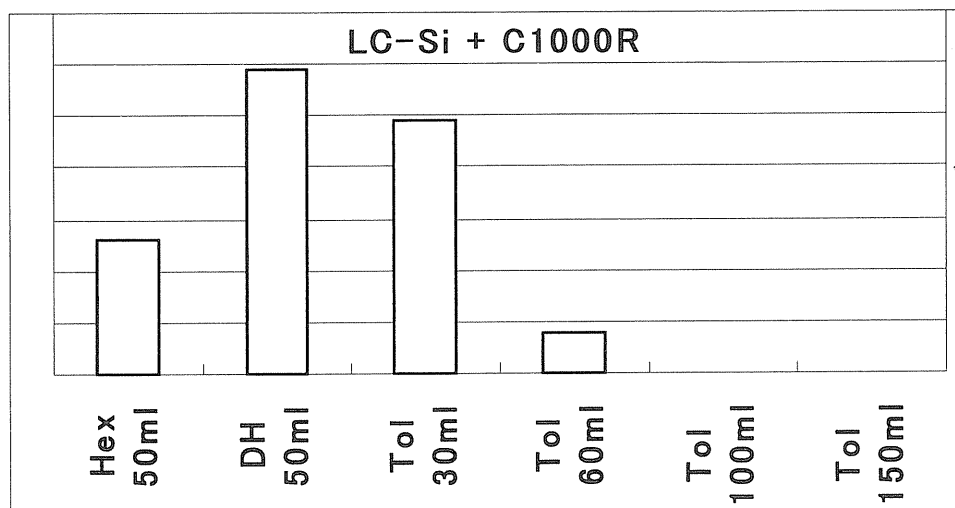


図2 PCT標品の溶出パターン。
 (左：Carboxene1000R、右：LC-Si およびCarboxene1000Rを連結して用いる)

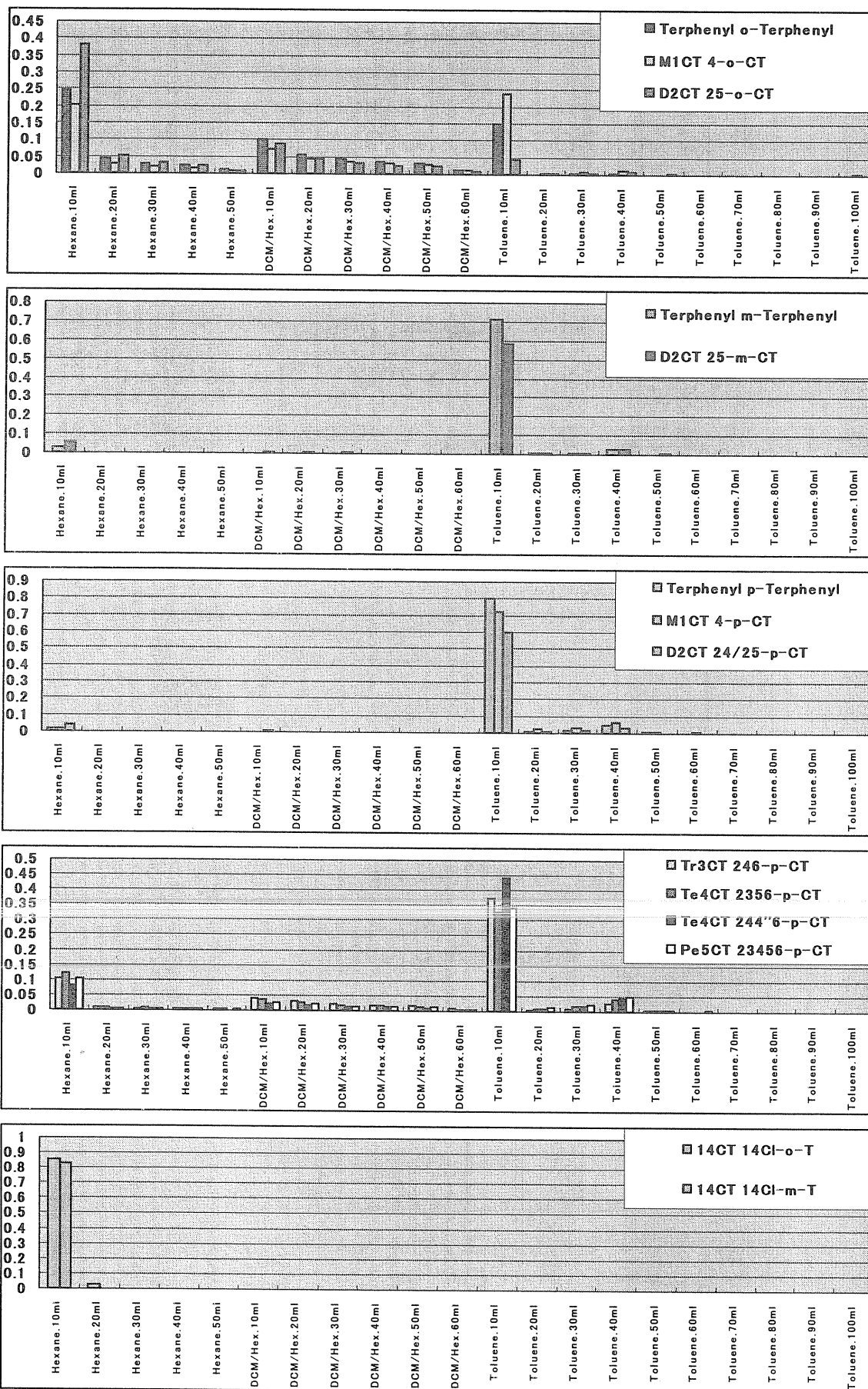


図3 PCT異性体の溶出パターン。

Compound View

Page 1

DqData : C:\Diok Data\PCTs\99PCT4-PFP\99PCT4-PFP

Injection : PCT-15Mix @R=10

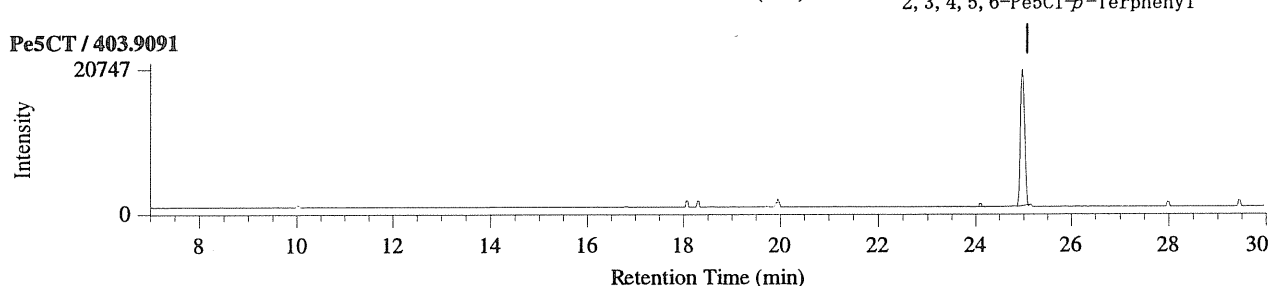
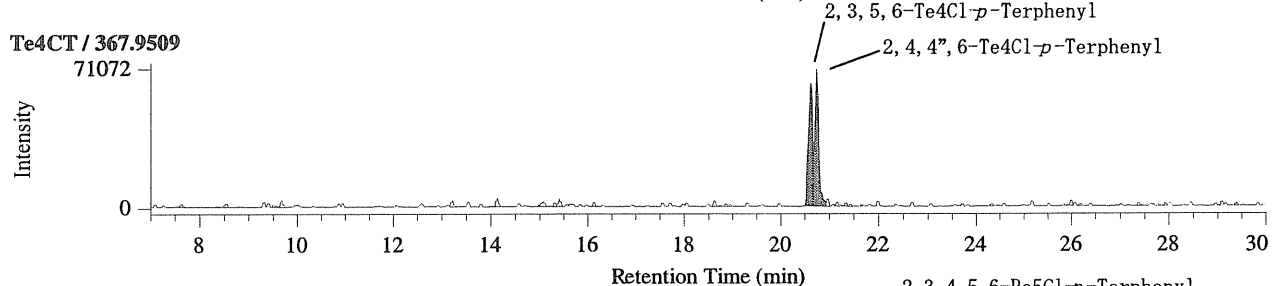
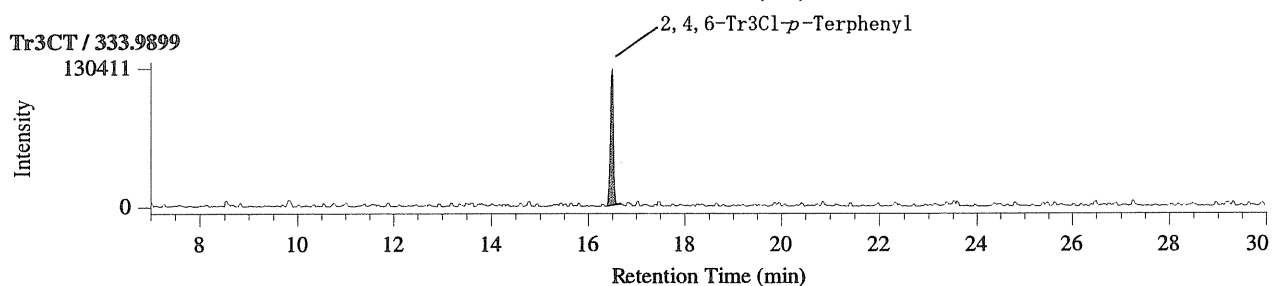
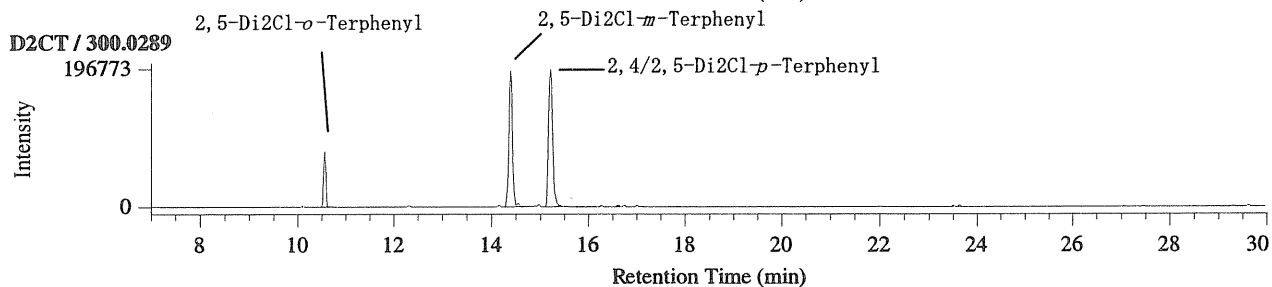
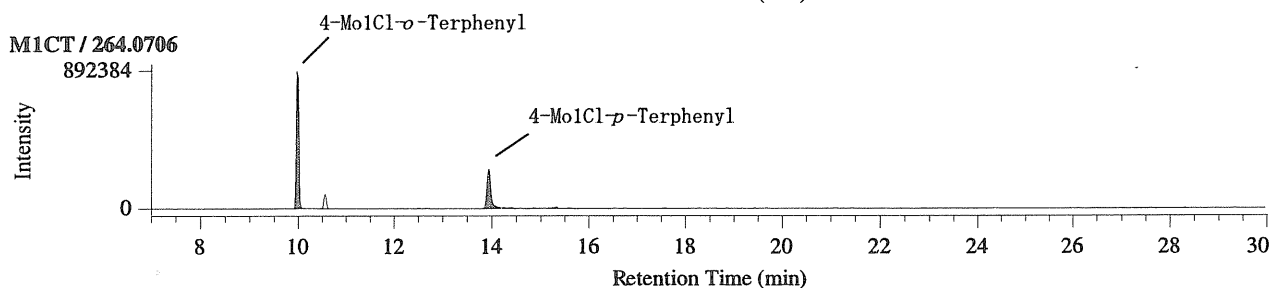
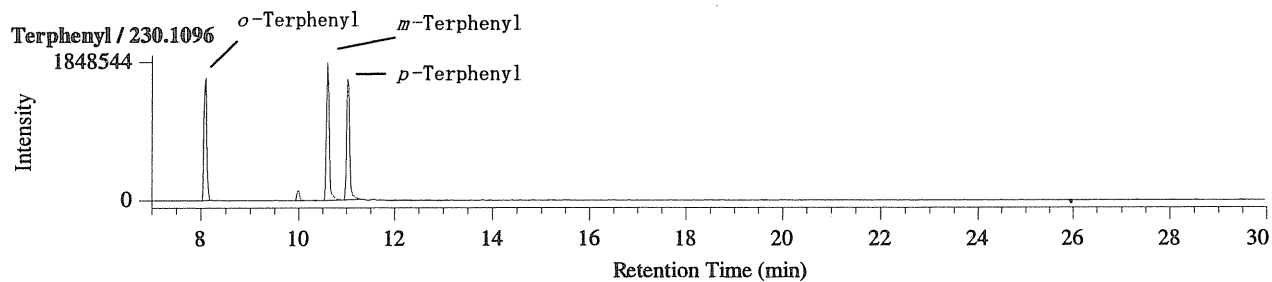


図 4-1 ポリ塩化ターフェニル類GC/MSイオンクロマトグラム (PCT異性体10種)

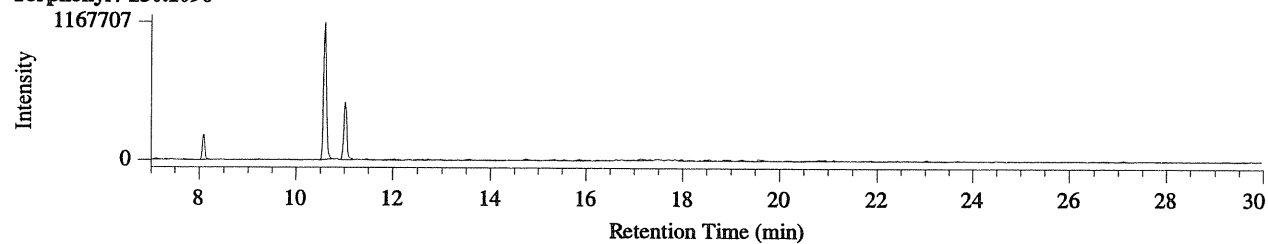
Compound View

Page 1

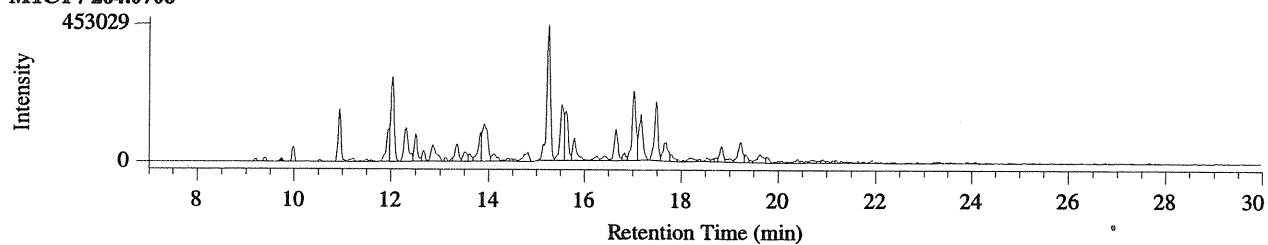
DqData : C:\Diok Data\PCTs\99PCT4-PFP\99PCT4-PFP

Injection : Arocl5442 @R=10

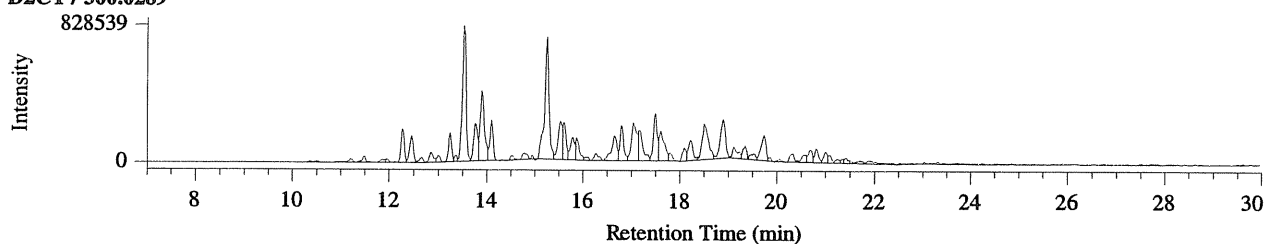
Terphenyl / 230.1096



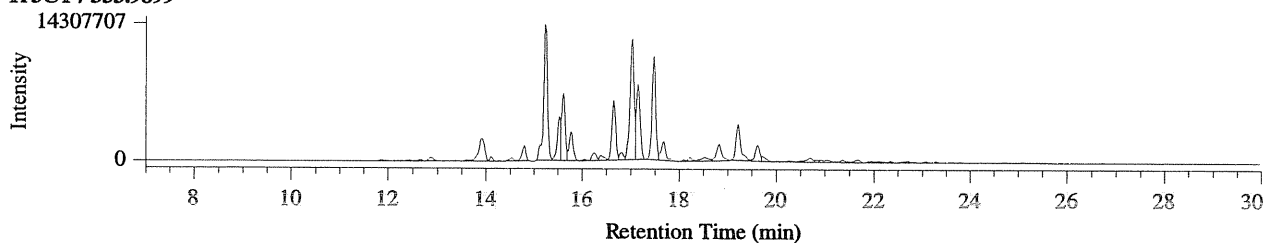
M1CT / 264.0706



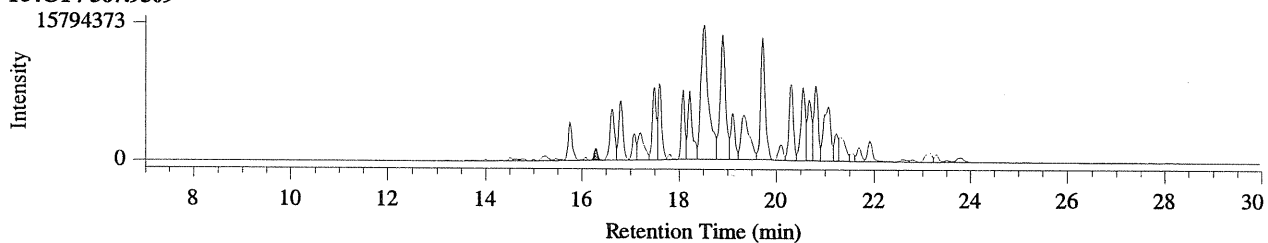
D2CT / 300.0289



Tr3CT / 333.9899



Te4CT / 367.9509



Pe5CT / 403.9091

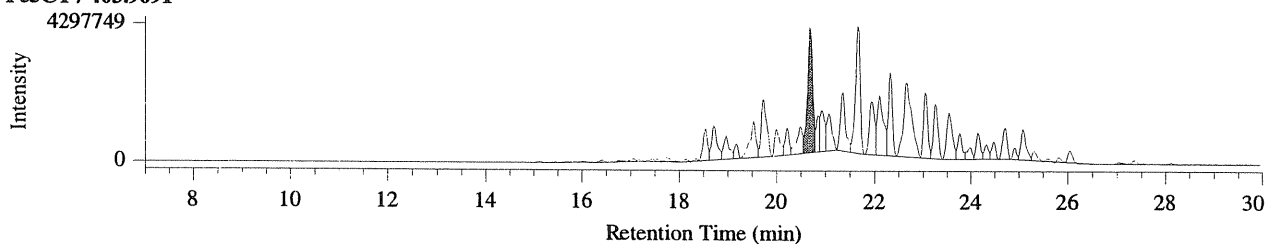
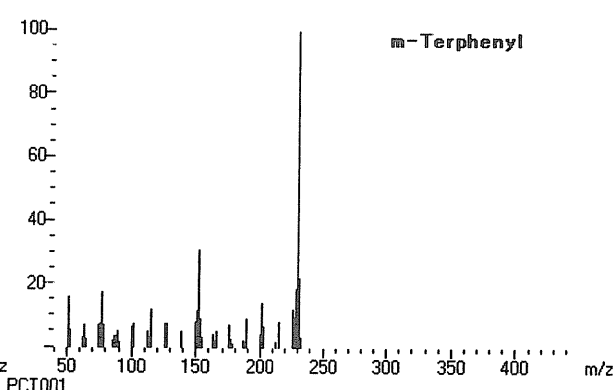
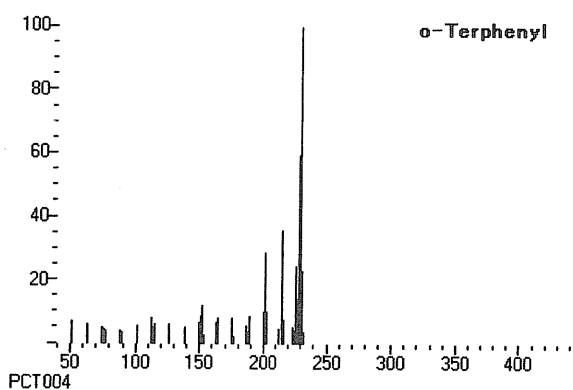


図4-2 ポリ塩化ターフェニル類GC/MSイオンクロマトグラム (Arochlor5442)

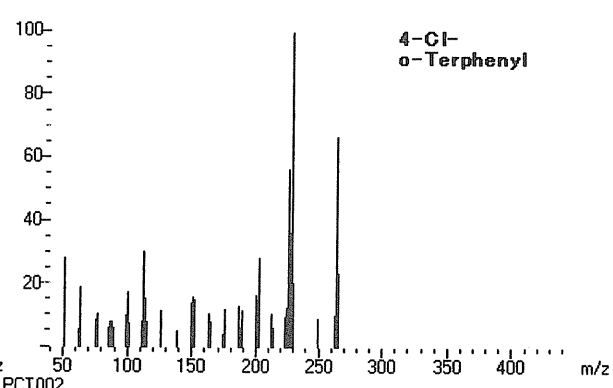
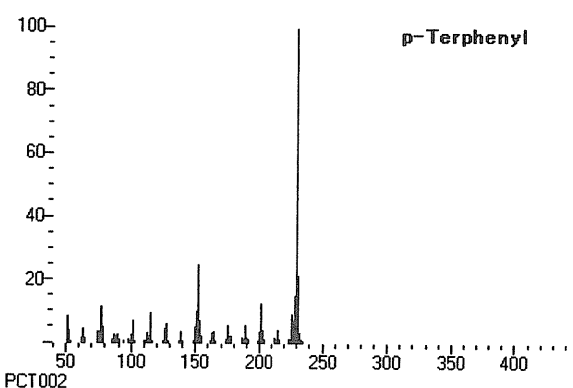
Mass Spectrum

PCT003

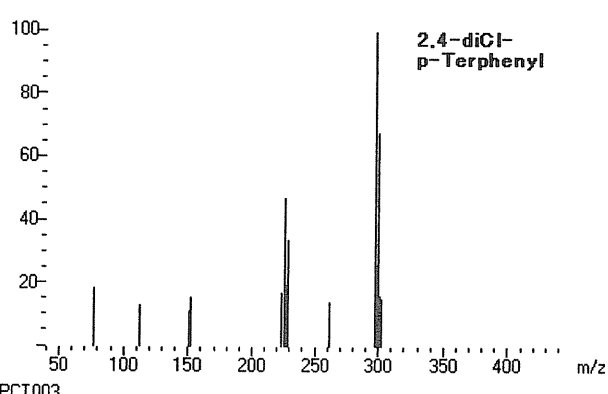
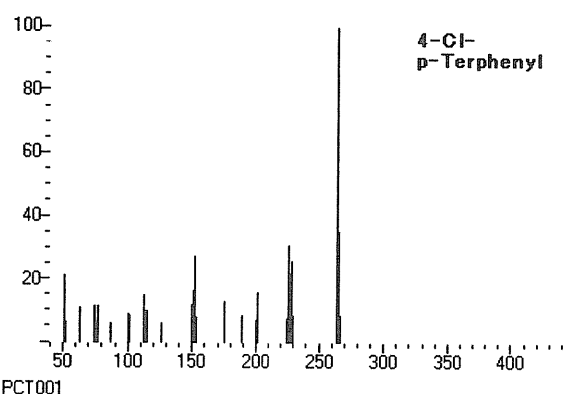
Scan: 412(353) TIC=54969 (Max Inten : 9555) Base=.9%FS #ions=51 FSScan: 543 TIC=70151 (Max Inten : 13811) Base=1.3%FS #ions=61



Scan: 563(504) TIC=230310 (Max Inten : 52979) Base=5.1%FS #ions=11 Scan: 513(454) TIC=50040 (Max Inten : 5347) Base=.5%FS #ions=58 F



Scan: 664(605) TIC=25829 (Max Inten : 4339) Base=.4%FS #ions=39 FSScan: 700(641) TIC=12240 (Max Inten : 2707) Base=.3%FS #ions=16 F



Scan: 541(482) TIC=48652 (Max Inten : 6915) Base=.7%FS #ions=52 FSScan: 675 TIC=10684 (Max Inten : 1907) Base=.18%FS #ions=20

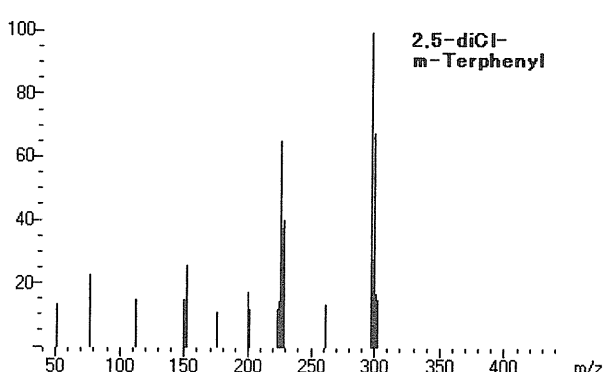
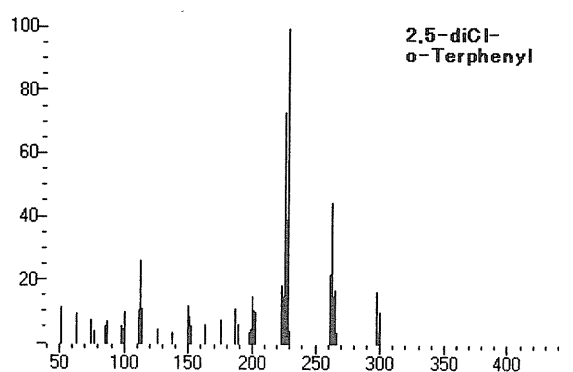


図 5-1 ターフェニル類マススペクトル (その 1)。

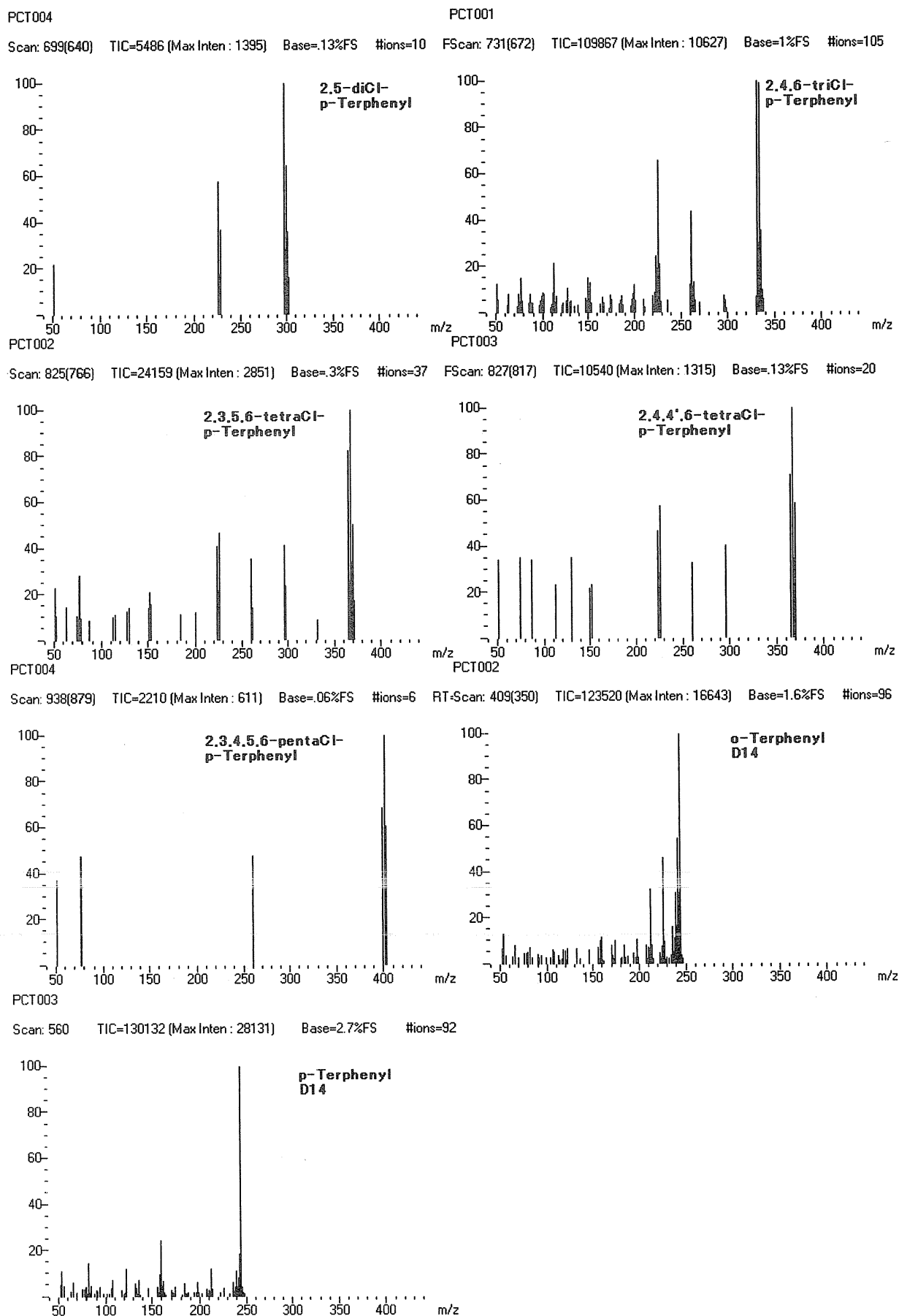


図5-2 ターフェニル類マススペクトル (その2)。

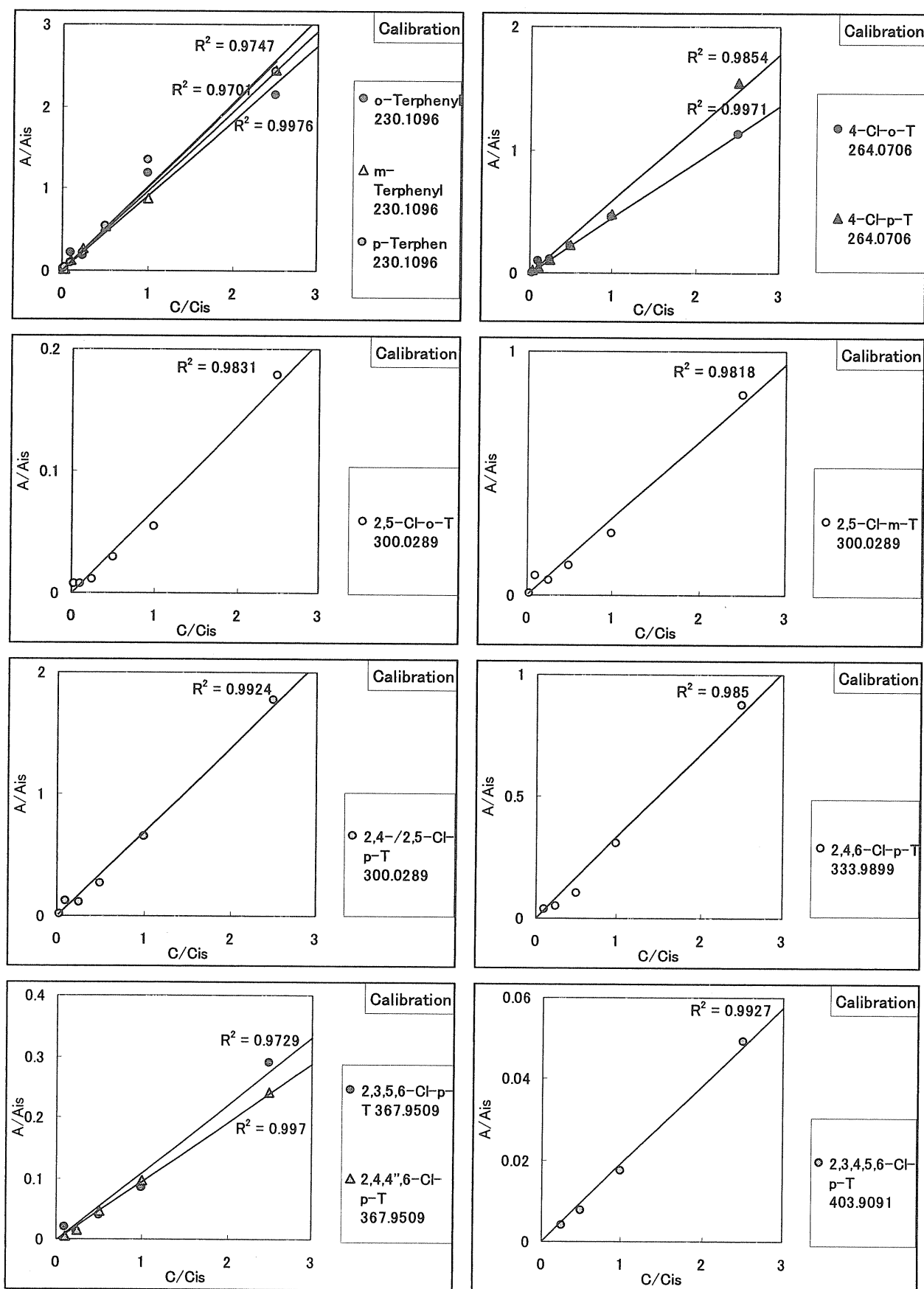


図6 PCT検量線 (注入量0.6-50pg、分解能20,000)

Abstract

An analytical procedure has been developed for the determination of polychlorinated terphenyl (PCT) in ambient air. Air was collected using a high volume air sampler (HV sampler). A HV sampler equipped a quartz microfiber filter (QMF) and two polyurethane foams (PUFs) was operated at a sampling rate of 700L/min for 24hrs. Each the PUF plugs and the QMF was Soxhlet-extracted with acetone separately. Each the extract was washed with sulfuric acid, and further cleaned with silver nitrate impregnated silica gel and silica gel column. The eluate included PCT was added 0.1mL of *n*-nonane(or *n*-decane) , concentrated with rotary evaporator for 0.1mL, for HRGC/HRMS determination. The concentrations of PCTs were below the detection limits of 0.01-7.3pg/m³ for mono-Pentachloroterphenyls.

