

## 水素キャリアガスを用いたGC-ECDによるPCB分析の検討

大谷 陽範<sup>a</sup>, 田村 康宏<sup>a</sup>, 山本 純代<sup>a</sup>, 森岡 みほ子<sup>a</sup>, 大塚 健治<sup>a</sup>

GC-ECDによるポリ塩化ビフェニル (PCB) 分析において, キャリアガスとして用いるヘリウムガスの世界的な供給不足を受け, キャリアガスをヘリウムガスから水素ガスに切り替えるための検討を行った. 水素ガス流量1.88 mL/minでPCB標準品の測定を行ったところ, 測定時間は大幅に短縮できたものの, 一部のピークで分離や形状が不良となった. ガス流量を0.80 mL/minに設定し, パルス圧を60 psiに変更したが, 改善が認められなかった. しかし, カラムオープンの初期温度を60°Cにすることで, ピークの分離・形状, 共に顕著に改善が認められた. このメソッドにてPCB標準品を繰り返し測定したところ, 変動係数は9%であり, ヘリウムキャリアと同程度に安定した測定が可能であった.

**キーワード:** ポリ塩化ビフェニル (PCB), GC-ECD, 水素キャリアガス

### はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は, 絶縁性, 不燃性といった特性を有しており, 熱媒体や絶縁油, 可塑剤や塗料などとして幅広い分野で用いられていた化学物質である. しかし, 1971年のカネミ油症事件を皮切りに, PCBが有する環境や生物への蓄積性や残留性, 毒性が注目され始め, わが国では1973年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法) が制定され<sup>1)</sup>, 使用・生産が禁止となり, 廃棄も厳しく規制されている.

東京都健康安全研究センターでは, 1971年以降継続してPCBによる食品の汚染調査を実施してきた<sup>2-5)</sup>. この調査におけるPCB試験法では, GC-ECDによる分析を行っており, キャリアガスとしてヘリウムガスを用いている. しかし, 2018年度からの世界的なヘリウムガスの供給不足に伴い, ガスクロマトグラフのキャリアガスを他のガスに切り替える必要性が高まっている. 代替ガスとしては水素, 窒素, アルゴンなどが挙げられるが, その中でも水素ガスはヘリウムガス使用時に近い分離効率を維持しつつ, 高い線速度で分析を行うことができるとされており, PCB分析に要する時間を大幅に短縮できる可能性を有している. このため, PCB分析においてガスクロマトグラフのキャリアガスをヘリウムガスから水素ガスに変更するための検討を試みた.

### 実験方法

#### 1. 試薬及び標準品

PCB標準品は, カネクロール (KC) 混合液 (KC-300, KC-400, KC-500, KC-600) の4種等量混合 $n$ -ヘキサン溶液, GLサイエンス (株) 社製) を使用した. 標準品希釈のための $n$ -ヘキサンは残留農薬・PCB分析用のものを用いた.

#### 2. 測定装置及び測定条件

ガスクロマトグラフはAgilent社製7890Bを用いた. 分離カラムは, 水素キャリアガスによる分析用として同社製DB-5 (0.18 mm i.d.  $\times$  20 m, 膜厚0.18  $\mu$ m) を用い, ヘリウムキャリアガスではレステック社製Rtx<sup>®</sup>-5 (0.32 mm i.d.  $\times$  30 m, 膜厚0.50  $\mu$ m) を用いた. 測定条件はTable 1. に示す条件を設定した. 各ピークの照合には, 環境省から公表されている「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル (第3版)」<sup>6)</sup>を参考とした. それぞれの測定条件は, Table 1. に示した.

### 結果及び考察

#### 1. 測定メソッドの検討

##### 1) カネクロール標準品の測定

カネクロール標準品 (総PCBとして100 ng/mL (日常検査で用いる検量線用標準品の中で最も高い濃度)) を, 文献<sup>7)</sup>を一部参考にしてGC-ECDにより測定した. 分析結果をFig. 1.及びFig. 2.に示す. 水素ガス流量1.88 mL/min (線速度 80 cm/s) で測定したところ (Table 1. Method a), キャリアガスをヘリウムガスとして測定したとき (Table 1. Method f) と比べ, 分析時間は大幅に短縮することができた. しかし, 得られたクロマトグラムではピークNo. 15, 16 (PCB 28, 31 (PCB異性体IUPAC番号, 以下同様)) やNo. 25, 26 (PCB 37, 42, 44, 59) 等のピーク分離がヘリウムに比べ不良であり, またNo. 4 (PCB 5, 8) やNo. 7, 8 (PCB 15, 17, 18) のような低塩素化PCBに由来するリテンションタイムの早いピークがテーリングする現象が認められた (Fig. 1.). そこで, 分析時間の短さを損なわないようにしつつ, これらの現象の改善を図るための条件検討を試みた.

<sup>a</sup> 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科  
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

Table 1. GC-ECD conditions

| Method                  | a                                                                                                                  | b                                                                                                                  | c                                                                                                                  | d                                                                                                               | e                                                                                                               | f                                                                                                                                                |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Carrier gas             |                                                                                                                    |                                                                                                                    | Hydrogen                                                                                                           |                                                                                                                 |                                                                                                                 | Helium                                                                                                                                           |
| Column oven temperature | 120°C (1.5 min)<br>→ 25°C/min<br>→ 170°C (0 min)<br>→ 10°C/min<br>→ 280°C (0 min)<br>→ 40°C/min<br>→ 300°C (0 min) | 120°C (1.5 min)<br>→ 25°C/min<br>→ 170°C (0 min)<br>→ 10°C/min<br>→ 280°C (0 min)<br>→ 40°C/min<br>→ 300°C (0 min) | 120°C (1.5 min)<br>→ 25°C/min<br>→ 170°C (0 min)<br>→ 10°C/min<br>→ 280°C (0 min)<br>→ 40°C/min<br>→ 300°C (0 min) | 60°C (1 min)<br>→ 50°C/min<br>→ 170°C (0 min)<br>→ 10°C/min<br>→ 280°C (0 min)<br>→ 40°C/min<br>→ 300°C (0 min) | 60°C (1 min)<br>→ 50°C/min<br>→ 170°C (0 min)<br>→ 10°C/min<br>→ 280°C (0 min)<br>→ 40°C/min<br>→ 300°C (0 min) | 120°C (1 min)<br>→ 30°C/min<br>→ 180°C (0 min)<br>→ 3°C/min<br>→ 240°C (0 min)<br>→ 5°C/min<br>→ 250°C (10 min)<br>→ 20°C/min<br>→ 300°C (0 min) |
| Pulse pressure          | 30 psi, 0.75 min                                                                                                   | 30 psi, 0.75 min                                                                                                   | 60 psi, 0.75 min                                                                                                   | 30 psi, 0.75 min                                                                                                | 60 psi, 0.75 min                                                                                                | 30 psi, 0.75 min                                                                                                                                 |
| Flow rate               | 1.88 mL/min, 80 cm/s                                                                                               | 0.80 mL/min, 45 cm/s                                                                                               | 0.80 mL/min, 45 cm/s                                                                                               | 0.80 mL/min, 41 cm/s                                                                                            | 0.80 mL/min, 41 cm/s                                                                                            | 2.0 mL/min, 38 cm/s                                                                                                                              |
| Total runtime           | 15.0 min                                                                                                           | 15.0 min                                                                                                           | 15.0 min                                                                                                           | 14.7 min                                                                                                        | 14.7 min                                                                                                        | 37.5 min                                                                                                                                         |
| Flow mode               |                                                                                                                    |                                                                                                                    | Constant flow                                                                                                      |                                                                                                                 |                                                                                                                 |                                                                                                                                                  |
| Injection mode          |                                                                                                                    |                                                                                                                    | Pulsed splitless                                                                                                   |                                                                                                                 |                                                                                                                 |                                                                                                                                                  |
| Injection volume        |                                                                                                                    |                                                                                                                    | 2 µL                                                                                                               |                                                                                                                 |                                                                                                                 |                                                                                                                                                  |
| Injector temperature    |                                                                                                                    |                                                                                                                    | 250 °C                                                                                                             |                                                                                                                 |                                                                                                                 |                                                                                                                                                  |

## 2) 線速度の検討

ピーク分離が不良であるのは、ガス流量が多く、線速度が速すぎることが原因である可能性を考え、GC 7890Bの制御システムであるOpen LAB CDS Chemstation Editionの付属計算ツールであるメソッドトランスレータを用い、分離効率が向上するようガス流量の計算を行った。計算結果をもとに、ガス流量0.80 mL/min (線速度45 cm/s)を設定した (Table 1. Method b) とし、ピーク形状・分離ともに大きな改善は認められなかった (Fig. 1.)。しかし、分析時間の短さを大きく損なわずに分析することが可能であったため、以降の条件検討ではガス流量を0.80 mL/minとした。

## 3) パルス圧、オープン温度の検討

ピーク分離・形状の改善を図るため、パルス圧及びカラムオープン初期温度を検討した (Table 1. Method c,d,e)。その結果、パルス圧を30 psiから60 psiに増加してもほとんど変化が見られなかったが、オープン初期温度を120°Cから60°Cに低下させることで、ピーク分離は大きく改善し、テーリングもほぼ見られなくなった (Fig. 2.) ため、パルス圧60 psi、オープン初期温度60°Cの条件を採用した (Table 1. Method e)。

## 2. PCB標準品を用いたヘリウムキャリアガスとの比較

カネクロール標準品 (総PCBとして25 ng/mL (日常検査での点検作業に用いる濃度)) を本法で7回測定して変動係数を算出し、同様にヘリウムガスで測定したものと比較した。その結果、水素キャリアガスでは変動係数9%、ヘリウムガスでは10%であり、水素キャリアガスを用いた測定がヘリウムガスと同程度に安定して測定できることが確認できた。

## 3. 水素キャリアガス測定における線速度とパルス圧及びオープン温度について

水素キャリアガスで分析した際、ヘリウムガスと比べて分離能の低下やピークのテーリングといった現象が見られた。これらの改善のため、線速度やパルス圧の変更を行ったが、いずれも大きな効果を示さなかった。しかし、オープン初期温度を60°Cまで低下させることで、分離能・ピーク形状共に顕著な改善が認められた。これは、オープン初期温度を低下させたことで、溶媒効果およびコールドトラップ効果が複合的に生じた可能性が考えられる。オープン初期温度60°Cの場合、一般的に溶媒効果が認められるほどの温度差ではないものの、*n*-ヘキサンの沸点である68°Cより低い温度となっている。また、PCBの沸点はほとんどのものが270°C以上であり<sup>8)</sup>、初期温度を120°Cから60°Cに下げずともコールドトラップ効果が生じていた可能性は十分考えられるが、より大きな温度差が生じたためコールドトラップ効果が一層顕著に表れた可能性が考えられる。したがって、どちらかが一方のみが影響を与えたわけではなく、両者が複合的に効果を示し、ピーク分離や形

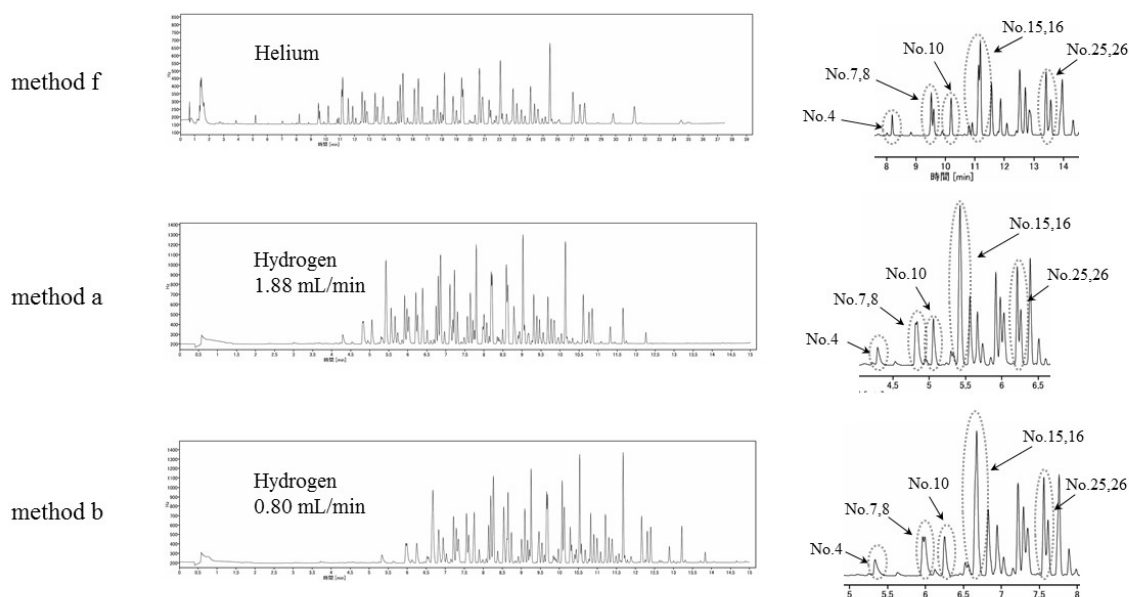


Fig. 1. Comparison of GC/ECD chromatograms of PCB in each methods (carrier gas, flow rate)

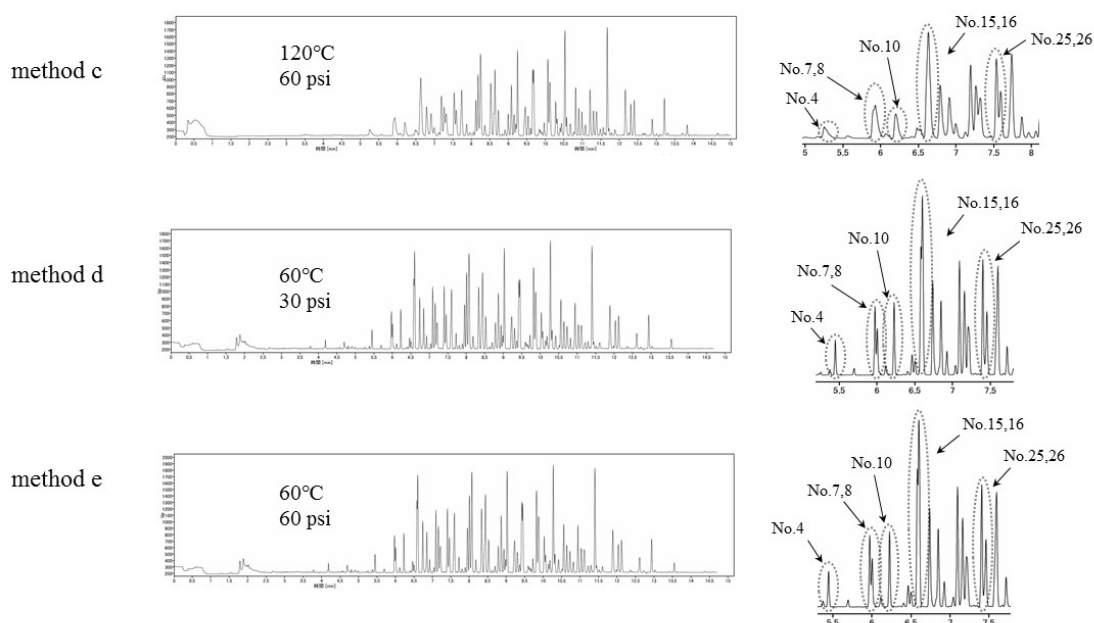


Fig. 2. Comparison of GC/ECD chromatograms of PCB in each methods (initial oven temperature, pulse pressure)

状が改善したものと考えられる。

### ま と め

GC-ECDによるPCB分析において、キャリアガスとして水素ガスを用いた分析法を開発した。ヘリウムガスに比べ、分析時間を大幅に短縮することができた。また、ピーク分離・形状の不良は、カラムオープンの初期温度を低くすることで改善された。この分析法にてPCB標準品の測定を7回行ったところ、ヘリウムガスを用いた場合と同程度に安定した測定が可能であった。したがって、本法は水素キャ

リアガスを用いたPCB分析法として有用なものであると考えられる。

### 文 献

- 1) 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律, 昭和48年10月26日, 昭和48年法律第117号。
- 2) 植田忠彦, 佐藤憲一, 中村 弘: 東京衛研年報, **44**, 115-118, 1993。
- 3) 雨宮 敬, 水石和子, 小野恭司, 他: 東京健安研七年報, **60**, 187-191, 2009。

- 4) 水石和子, 萩原輝彦, 小野恭司, 他: 東京健安研セ  
年報, **61**, 191-195, 2010.
- 5) 酒井奈穂子, 小林麻紀, 上條恭子, 他: 東京健安研  
セ年報, **65**, 197-205, 2014.
- 6) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄  
物課: 絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニ  
アル (第3版), 平成25年5月.  
<https://www.env.go.jp/press/files/jp/17471.pdf> (2020年7  
月7日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性が  
ある)
- 7) 宮内佑子, 川嶋文人, 森 菖真, 他: 環境化学, **29**,  
31-39, 2019.
- 8) 日本化学会編: PCB, 6-9, 1980, 丸善, 東京.

**Examination of Polychlorinated Biphenyl Analysis by GC-ECD using Hydrogen Carrier Gas**

Harunori OTANI <sup>a</sup>, Yasuhiro TAMURA <sup>a</sup>, Sumiyo YAMAMOTO <sup>a</sup>, Mihoko MORIOKA <sup>a</sup> and Kenji OTSUKA <sup>a</sup>

Due to a global helium shortage, we examined the effects of switching the carrier gas used for GC-ECD from helium to hydrogen for polychlorinated biphenyl (PCB) analysis. When analyzing a PCB standard at a hydrogen gas flow rate of 1.88 mL/min, the analytical time was significantly shortened, but some peaks resulted in poor separation and shape. When the gas flow rate was set to 0.80 mL/min, and the pulse pressure was changed to 60 psi, no improvement was observed; however, when the initial temperature of the column oven was set to 60°C, peak separation and shape were significantly improved. Upon analyzing the PCB standard over seven occasions using this method, the coefficient of variation was 9%; stable analysis was possible and comparable to that of helium carriers.

**Keywords:** polychlorinated biphenyl (PCB), GC-ECD, hydrogen carrier gas

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan