

有機顔料中のPCB分析における技術的課題(その2)

○岩田直樹, 木邑奈美, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三(島津テクノリサーチ)

【はじめに】

2012 年 2 月に経済産業省から「副生ポリ塩化ビフェニル (PCB) を含有する可能性がある有機顔料について」が発表された。これは有機顔料において、国際的な基準(50mg/kg)を超えるものについて、製造、輸入及び出荷を停止するよう事業者に指導したものである。同時に分析方法も示されたが、演者らが指摘した硫酸のみでの溶解やガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器 (GC/ECD) での測定などの操作も含まれていた。これらの方法について経済産業省、環境省、厚生労働省の三省合同で運営される「有機顔料中に副生する PCB の工業技術的・経済的に低減可能なレベルに関する検討会」などで議論され、同年 11 月に適切ではない方法については再分析が必要との判断が示された。再分析の結果が 2013 年 5 月に発表され、国際的な基準を超過する顔料も確認され追加指導が行われた。

今回は再分析が必要と判断される理由となった抽出操作等の問題点、及び有機顔料や有機顔料を使用した製品(塗料、インク、樹脂等)の分析方法において注意すべき事項について検討を行った。また、得られた分析結果より迅速で簡易な分析方法についても検討を行ったので合わせて報告を行う。

【検討内容】 検討は、示されている分析装置の中で最も精度の良いガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (GC/HRMS) を用いて行った。

①濃硫酸での PCB スルホン化 : 有機顔料の分析には濃硫酸での溶解が必要であるが、PCB 自体がスルホン化されることを、標準品の回収率として昨年報告した。しかし、実際の試料での硫酸反応性は明確ではない。今回 PCB の主成分が異なる 2 種類の有機顔料(#11-DiCB 主成分顔料、#52-TeCB 主成分顔料)について、抽出方法(直接硫酸に溶解、ヘキサンに分散後硫酸溶解)と振とう抽出の時間が定量値に与える影響を調査した。#11-DiCB 主成分顔料では、直接硫酸に溶解させた場合において抽出時間の経過に従い PCB 濃度が減少し、5 分で半分以下、30 分で数%まで減少することを確認した。これは標準品の回収試験(^{13}C -#8-DiCB が 60 分で約半分)と比べても減少割合が大きく、異性体によって濃硫酸での反応性が異なることが考えられる。それに対しヘキサン分散後に硫酸溶解した場合は、抽出時間が経過しても定量値に変動は見られなかった。また、#52-TeCB 主体顔料では抽出方法と抽出時間が変化しても定量値は変動しないことが確認できた。

このことから DiCB などの低塩素体 PCB が主成分の有機顔料の分析に濃硫酸を用いて直接溶解した場合、定量値が極めて低くなることが改めて確認できた。また、検出される異性体と異なる内標準物質を用いた場合は、硫酸での反応性の差により正確な評価が出来ない可能性もあるので、十分な注意が必要である。

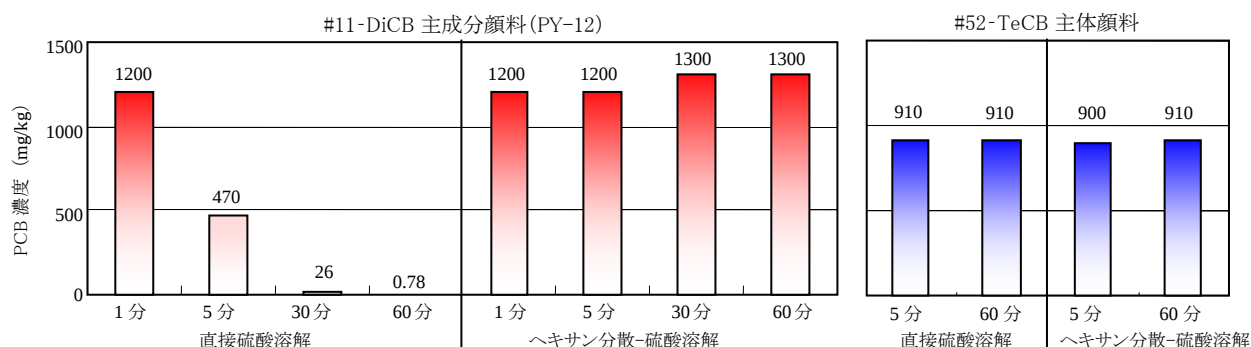


図 1. 抽出方法と抽出時間が PCB 濃度に与える影響

Technical problem in the PCB analysis in an organic pigment (2).

Naoki IWATA, Nami KIMURA, Atsuhiko HAYASHI, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA: Shimadzu Techno-Research, Inc.,

1, Nishinokyo-Shimoaicho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436 Japan.,

TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837

②抽出操作の問題点 :①では硫酸による PCB のスルホン化が問題であったが、顔料マトリックス(添加剤等)由来による抽出操作でも一部試料で著しい回収低下が観察された。問題となる顔料は下記の 3 種類が考えられ、それぞれ回収率の低下や抽出操作が不十分になる恐れがある。分析を行う上での対処方法を整理した。なお、抽出操作での問題を確認し、精度の高い分析を行うためにも抽出前に顔料へ内標準物質を添加することが望まれる。

- 1.濃硫酸に溶解しにくい有機顔料(フタロシアニン系顔料等):ヘキサン分散状態で振とう時間を長くする等
- 2.濃硫酸に溶解した際に粘性が増加する有機顔料:十分な振とう後、遠心分離等の方法で回収する
- 3.湿潤分散剤(界面活性剤)等の添加剤入り有機顔料:目視での影響判別が出来ないため、抽出前の内標準物質添加が特に有効であり、抽出回数の追加や抽出溶媒の追加などの対応も必要な場合がある。

③有機顔料を使用した製品(塗料、インク、樹脂等)の分析 :製品の分析では、有機溶媒による抽出と濃硫酸による溶解が必要であり、可能な限り試料を溶解させることが抽出操作として望ましいことを前回報告した。試料によっては、溶解抽出では製品マトリックス(基材)の影響を受け分析の難しい試料があった。製品マトリックスの除去には、シリカゲルカラムが多くの試料で有効であったが、クレヨンや色鉛筆などの一部試料ではパラフィンやワックスが主成分で精製不十分により分析出来なかった。それらにはジメチルスルホキシド分配やアルミナカラムによる精製が有効であり、併用することで分析が可能であった。

④迅速かつ簡易的な分析方法 :有機顔料中の PCB は、製造方法等に依存した特異的な成分が検出されることが知られている。PCB は 209 種の異性体から構成され、それら全てを正確に定量するには、非常に労力を要する。そのため継続的な調査(製造工程での濃度管理等)が必要になった際には、分析機関のみならず調査を必要とする製造者にも多大な負担となる。そこで顔料の種類ごとに測定対象成分を絞り込み、測定対象とすることで、従来法に比べ迅速かつ簡易となる分析法を検討した。

PCB の主要成分は有機顔料ごとに特徴的であり体系化可能であるが、実際に検出する成分は、メーカーごとの製造方法や使用原料などによりバラつきがある。そのため測定対象成分の絞り込みには、GC/HRMS での精密分析を行い、主要成分の特定を行うことが必要である。主要成分濃度と全体濃度を比較し、評価が可能であることを十分確認した上で、同一顔料の測定については、特定した主要成分についての定量を実施する。対象成分の絞り込みを行うことで定量操作が簡便になるだけでなく、対象成分に適応した分析条件の簡素化を行うことも可能となるので、分析操作全体として大幅な迅速化、簡易化が図れる。ただし、顔料製造方法などが変更された場合は、検出される成分も変わる可能性があるので注意が必要である。

表 1.有機顔料ごとの主要成分の代表的な例

顔料種類		検出される PCB の主要成分
ジクロロアニリン系	PY165、PR2、PR9、PB25	#52、#31、#9、#101
トリクロロアニリン系	PR112	#146、#153、#149/#139、#101、#118
ジクロロベンジジン系	PY12、PY13、PY14、PY17、PY55、PY83、PY87、PY124、PY152、PO13、PR38	#11、#3、#35、#77
テトラクロロベンジジン系	PY81	#52
クロラニル系(ジオキサジン系)	PV23	#5
フタロシアニン系	PG7	#209、#208、#207、#206

(注)表記異性体は代表例であり、主要成分の特定には個別の顔料ごとの精密分析が必須である

【結論】 有機顔料及び有機顔料を使用した製品の PCB 分析において、正確な定量値を出すためには高い分析技術が必要であることが再確認された。また、今後の継続的な調査に向けた迅速かつ簡易的な測定法に関しても提案できた。

【参考文献】

1. 経済産業省「非意図的にポリ塩化ビフェニルを含有する可能性がある有機顔料について」
2. 岩田直樹ら「有機顔料中のPCB分析における技術的課題」第 21 回環境化学討論会(2012 年)
3. 環境省主催「有機顔料中に副生するPCBの分析法セミナー」資料(2013 年)