

## (2) 紫外外部吸収による PCN、PCB 同定の一知見

北 嶋 哲 彦      小 林      裕  
中 尾 国太郎      大 平 俊 彦

### 1. はじめに

PCN (Polychlorinated Naphthalenes ;  $C_{10}H_{(8-n)}Cl_n$ ) は PCB、PC T などの芳香族多塩素化炭化水素系に属し、物理的、化学的に PCB と類似しており、通常の cleanup 法では PCN と PCB は同時に溶出するため gas chromatograph だけの判定は難しいと思われる。分析法<sup>1)</sup>、GC-MS 法<sup>2)</sup>及び TCL 法<sup>1)</sup>についてはすでに述べた。今回、簡便でかつ、熟練を要しない吸光光度法による PCN の基礎検討を行い、同定手段として十分に活用し得ることを確認し、又ある濃度範囲においては定量も可能であることが判明したので報告する。

### 2. 装置・試薬

装置及び操作条件は次のとおりである。

装置：日立 356 形 2 波長自記分光光度計

波長走査：  $\left\{ \begin{array}{l} \text{自記分光} \cdots \cdots \lambda_2 \ 350 \rightarrow 200 \text{ nm} \\ \text{二波長分光} \cdots \cdots \Delta \lambda = 2 \text{ nm } \lambda_1, \ \lambda_2 \ 350 \rightarrow 200 \text{ nm} \end{array} \right.$

スリット幅：0.5 mm

走査速度：60 nm / min

レンジ：A 1.0、A 0.3

セル：石英セル (1 × 1 cm)

使用した試薬は次のとおりである。

n-ヘキサン …… 残留農薬試験用 (和光純薬)

$\left. \begin{array}{l} \text{ジクロロメタン} \\ \text{クロロホルム} \\ \text{四塩化炭素} \end{array} \right\} \cdots \cdots \text{特級 (和光純薬)}$

PCN 標準品 …… Halowax 1031、1000、1001、1099、1013、1014、1051  
(輸入元：西尾工業) ナフタレン、オクタクロロナフタレン、PCN  
(和光純薬)

PCB標準品 …… KC-200、300、400、500、600、ビフェニル（和光純薬）

### 3. 成績及び考察

#### (1) PCNの紫外部吸収

Zitko<sup>3)</sup>らによると市販のPCNの混合物のUVスペクトルは極大吸収波長が306nmであり、PCBとPCTはこの波長で無視できる吸収しかもたないとあるが、我々の検討した結果によると表-1のようにNaphthalene及びPCNは270～340nmの間に極大吸収があり、塩素数が増加するにつれて知波長から長波長側へシフトすることを確認した。

Table 1 Comparison of maximum absorption among Halowax series and naphthalene

PCN and naphthalene	chlorine number	concentration (ppm)	max absorption (nm)
Halowax 1031	1	10	284
"  1000	1-2	"	284
"  1001	3-4	"	296
"  1099	3-4	"	305
"  1013	4-6	"	306
"  1014	4-6	"	308-310
"  1051	8	"	332
PCN (Wako)	?	"	307-308
OCN <sup>*</sup>	8	20	333
naphthalene (Wako)	0	10	275 276

※ octachloro naphthalene

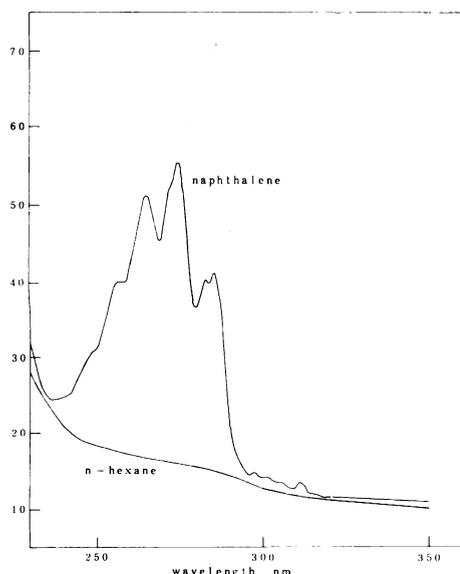


Fig 1-1 Absorption spectrum of naphthalene standard

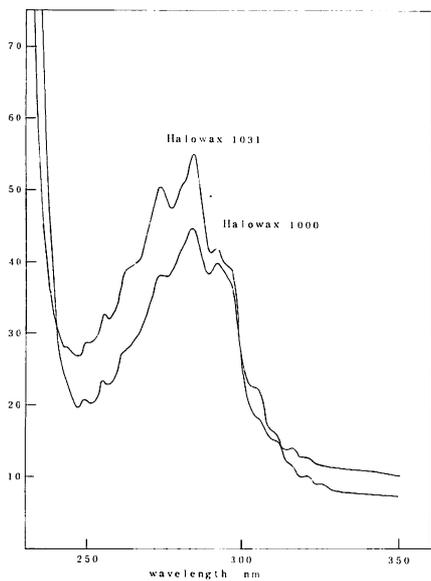


Fig 1-2 Absorption spectra of PCN standards

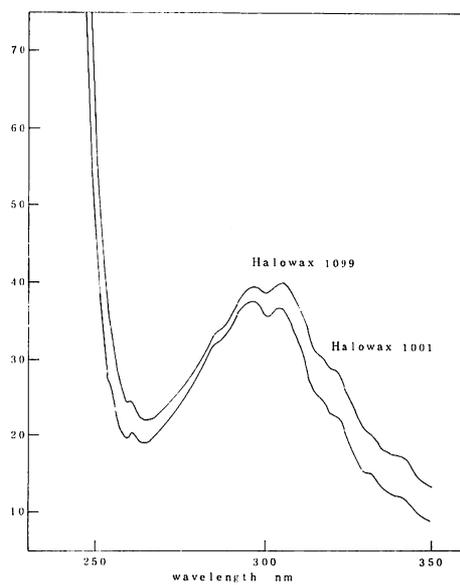


Fig 1-3 Absorption spectra of PCN standards

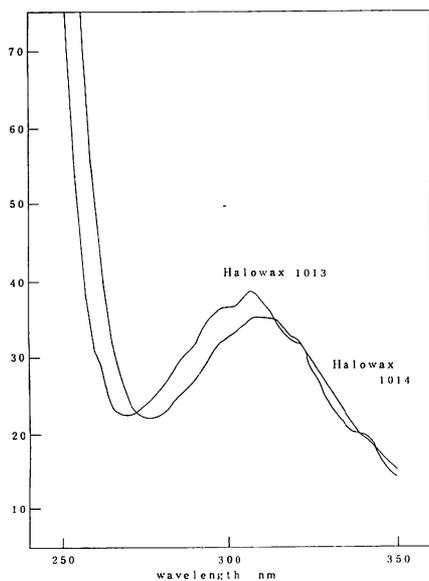


Fig 1-4 Absorption spectra of PCN standards

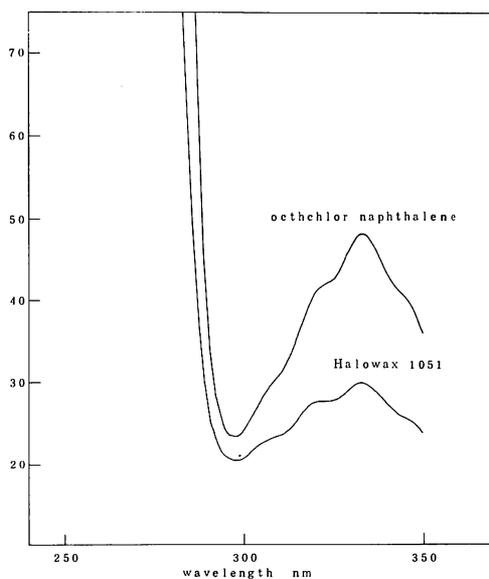


Fig 1-5 Absorption spectra of PCN standards

図-1はHalowax、Naphthaleneの吸収スペクトルである。Octachloro naphthaleneは20ppm、その他は10ppmの濃度で溶媒はn-ヘキサンを使用した。図-1からも明らかのように塩素数が増加するにつれて極大吸収は長波長側へシフトし、吸光度は低下している。Zitko<sup>3)</sup>らは極大吸収を306nmとしているが、我々の測定では塩素数3~4、4~6のHalowax 1099、1013があてはまるだけで、その他は該当しなかつた。通常の近紫外の測定用溶媒の種類を変えても極大吸収の波長変化はほとんどみられなかつた。

次にHalowax、Naphthaleneのショルダーピークの微分スペクトルをとつてみた。

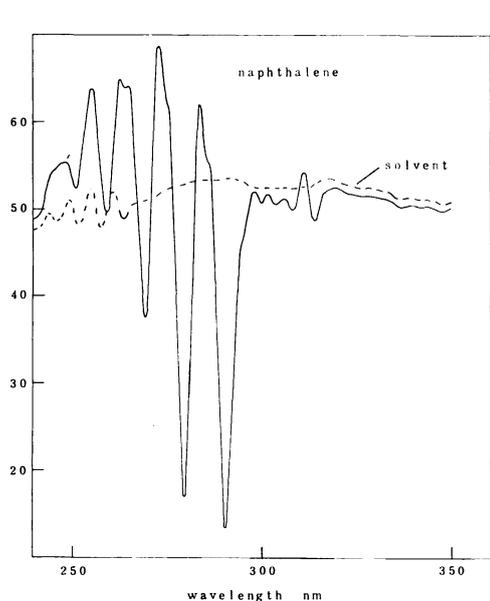


Fig 2-1 Derivative spectrum of naphthalene standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ ) in n-hexane

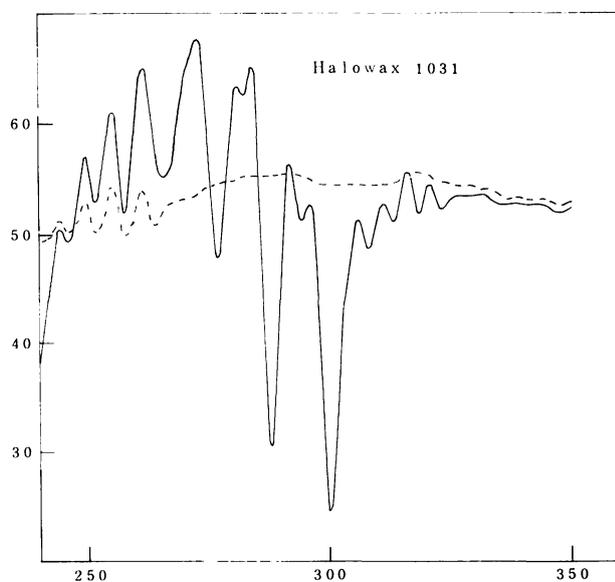


Fig 2-2 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ )

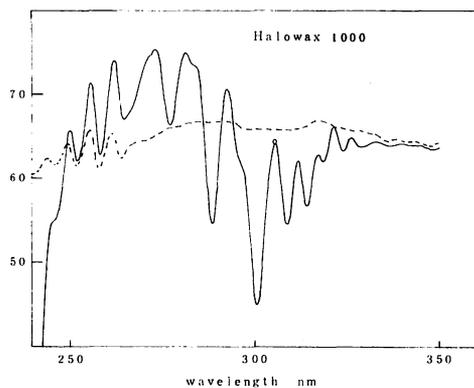


Fig 2-3 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ )

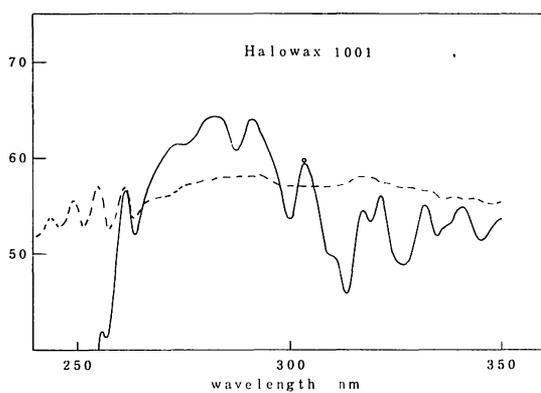


Fig 2-4 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ )

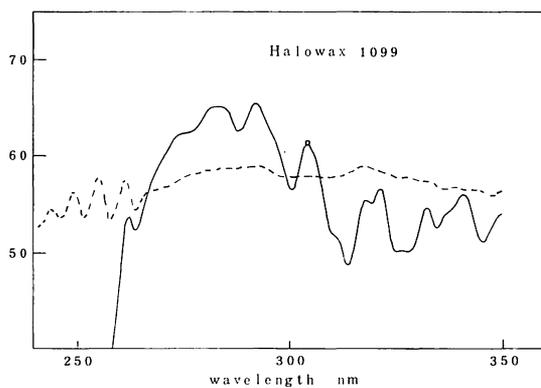


Fig 2-5 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda = 2 \text{ nm}$ )

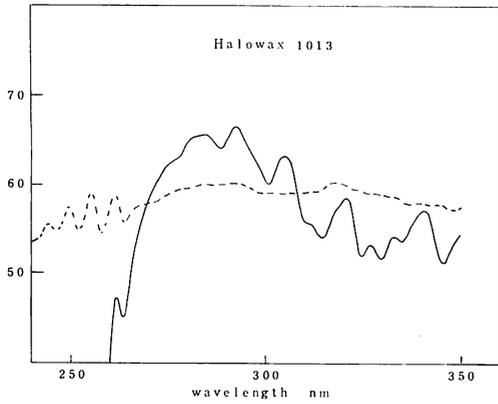


Fig 2-6 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

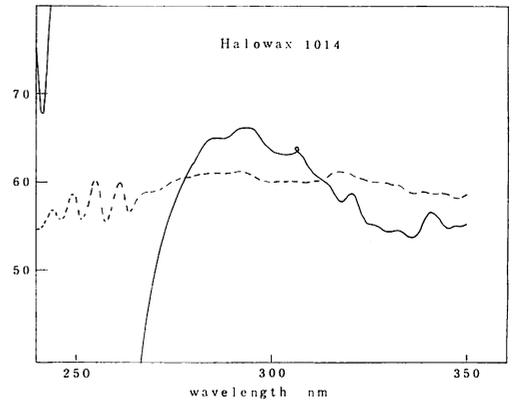


Fig 2-7 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

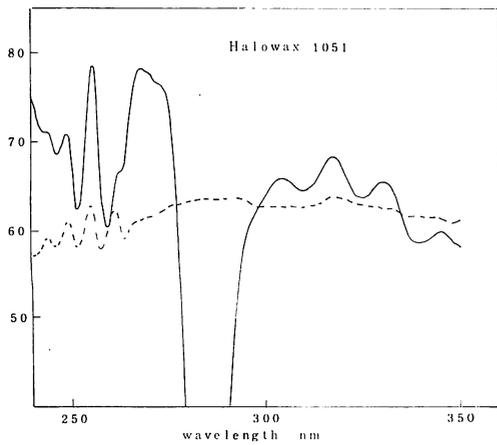


Fig 2-8 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

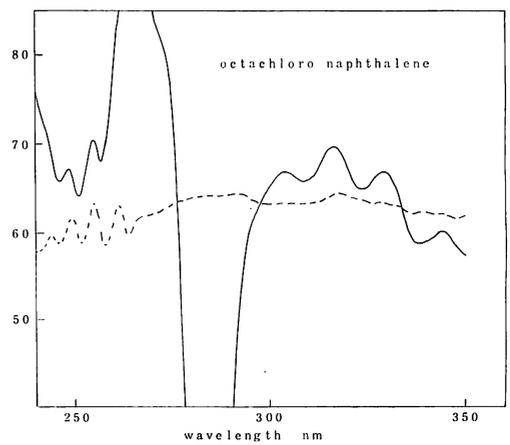


Fig 2-9 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

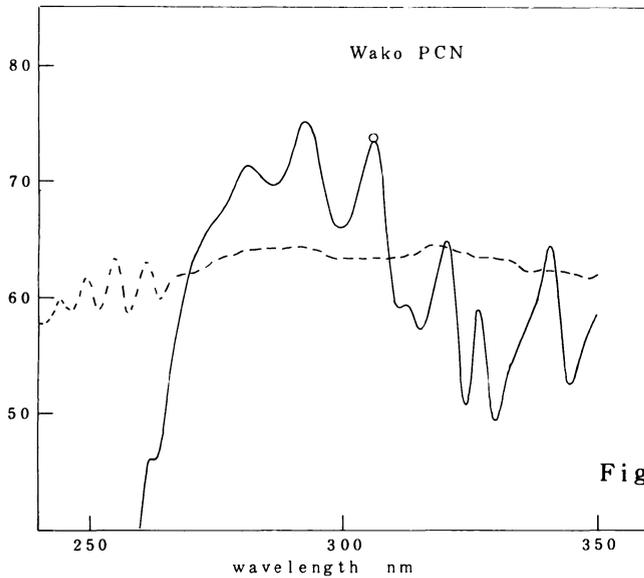


Fig 2-10 Derivative spectrum of PCN standard ( $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ )

図-2は二波長 $\lambda_1=348\text{ nm}$ 、 $\lambda_2=350\text{ nm}$ 、 $\Delta\lambda=2\text{ nm}$ で設定し、両波長を同時に走査して吸収スペクトルの一次微分曲線を描かせ、ショルダーピークの確認をしたものである。いくつかのショルダーピークがあらわれているが、特にHallowax、Naphthaleneに共通して306 nm付近にピークが現われ、前述の自記分光光度法による吸収スペクトルと合せてPCNの同定的手段として有効と思われる。

## (2) PCBの紫外部吸収

PCBの紫外部吸収については佐伯<sup>4)</sup>、川端<sup>5)</sup>らが行っている。佐伯<sup>4)</sup>はKC-400より単離した塩化ビフェニルのエタノール溶液について測定し、UVスペクトルと各塩化ビフェニル構造との関係について述べている。川端<sup>5)</sup>はKC-200~500のn-ヘキサン溶液について測定しているが、230 nm以下の短波長側に強い吸収を示し、長波長側へ移るにつれて吸光度は急激に減少し240~260 nmでは弱い吸収しかもたなく溶媒をクロロホルムにかえて極大吸収波長242~248 nmを見い出している。我々は溶媒をジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素とかえて検討した結果、ジクロロメタンがクロロホルム、四塩化炭素より強い吸収を示すことがわかった。

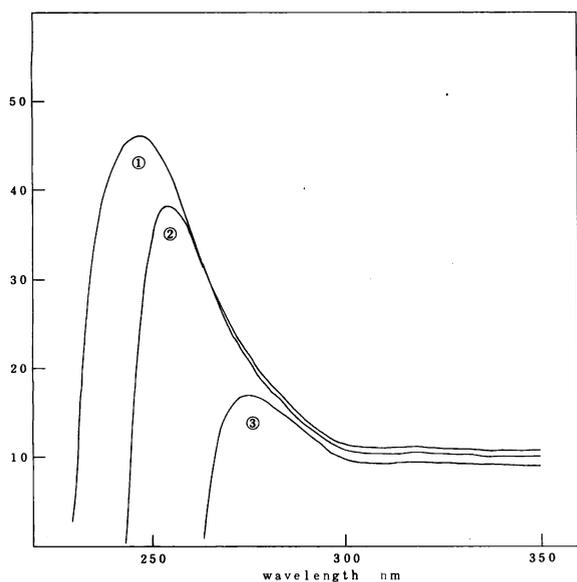


Fig 3 Effect of various solvents on KC-300 (10 ppm)

- ① dichloromethane
- ② chloroform
- ③ carbon tetrachloride

図-3はKC-300 10ppmのジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素における吸収スペクトルである。極大吸収波長は少し短波長側へシフトするが、クロロホルムよりジクロロメタンが強い吸収を示している。ジクロロメタン、クロロホルムにおけるビフェニルとKC-200~600の吸収スペクトルを図-4、5に示した。

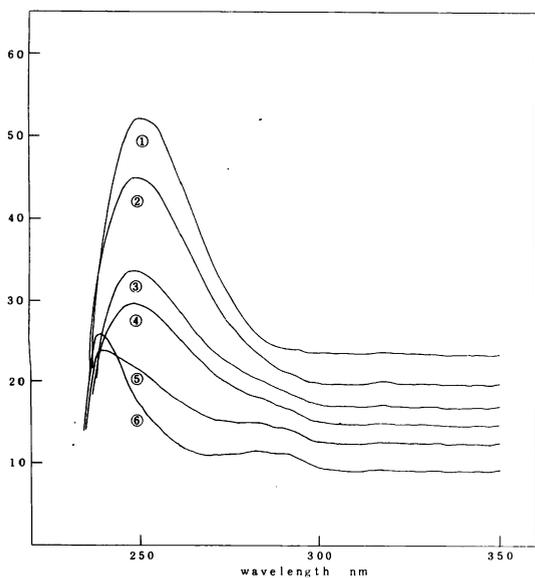


Fig 4 Absorption spectra of biphenyl and Kanechlor series in dichloromethane

- ① biphenyl 1.6 ppm
- ② KC 200 5 ppm
- ③ KC-300 5 ppm
- ④ KC 400 5 ppm
- ⑤ KC-500 5 ppm
- ⑥ KC 600 5 ppm

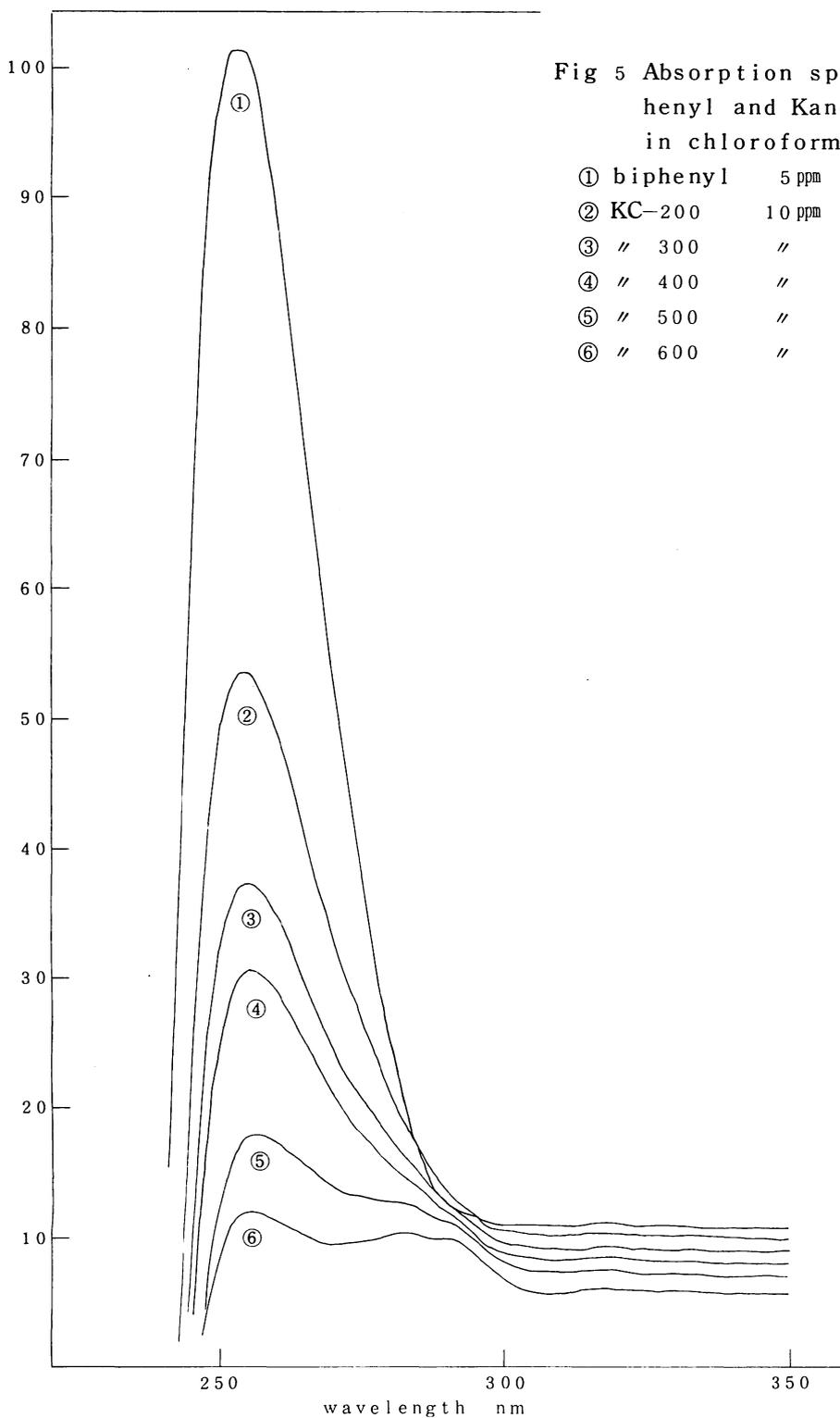


Table 2 Comparison of maximum absorption among PCB and biphenyl

PCB and biphenyl	Chloroform		dichloromethane	
	concentration(ppm)	max absorption(nm)	concentration(ppm)	max absorption(nm)
biphenyl	5	254	1.6	251
KC - 200	10	255	5	249
// 300	10	255	5	248
// 400	10	256	5	248
// 500	10	256	5	240
// 600	10	256	5	239

川端<sup>5)</sup>はクロロホルム溶液においてビフェニルの極大吸収波長は250nm、KC-200～600は242～248nmに存在するとあるが、我々の実験では表-2に示す如く、クロロホルム溶液では254～256nmジクロルメタン溶液では239～251nmの間で極大吸収を示した。5ppm以上の比較的濃度の高いPCB試料に対してはジクロルメタンでの分光光度法は簡便で同定も可能と思われる。

(3) PCN+PCBの紫外吸収

PCN (Hallowax 1099)、PCB (KC-300)、PCN+PCBの各10ppmのn-ヘキササン溶液について以前<sup>1)</sup>行つたが、クロロホルム、ジクロルメタンについても検討してみた。

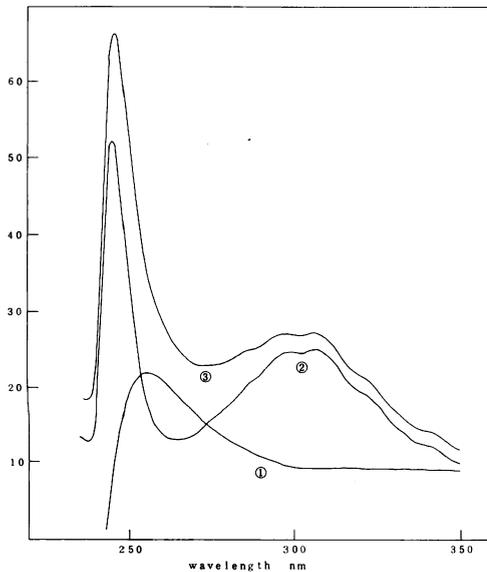


Fig 6 Absorption spectra PCN and PCB standards in chloroform

- ① KC-300 10ppm
- ② Hallowax 1099 10ppm
- ③ KC-300+Hallowax 1099 (1:1) 10ppm

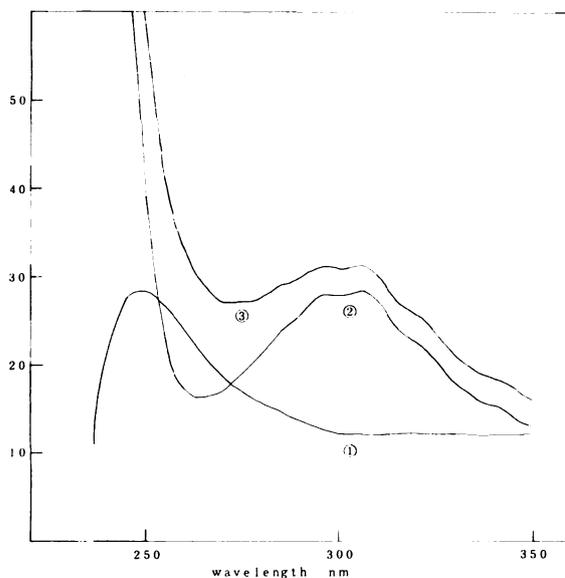


Fig 7 Absorption spectra of  
PCN and PCB standards  
in dichloromethane ;

- ① KC - 300 5 ppm
- ② Halowax 1099 5 ppm
- ③ KC - 300 + Halowax 1099 (1:1)  
5 ppm

図-6、7はクロロホルム、ジクロロメタン溶液におけるPCN、PCB、PCN+PCB各10ppmの吸収スペクトルである。クロロホルム、ジクロロメタン溶液いずれにおいてもPCB単独では255nm、248nmに極大吸収を示すが、PCN+PCBの混合物ではPCBはクロロホルム、ジクロロメタン溶媒の吸収に重なってしまい、PCBの吸収ピークの判定はできなくなる。一方、PCNは単独では306nmに極大吸収を示し、PCBが混入してもPCNの極大吸収波長に影響を与えることなく吸収を示し、又、溶媒を変えてもほとんど極大吸収波長はかわらない。このことからPCBがPCNに比較して多量に含まれていても薄層クロマトグラフィ、ガスクロマトグラフィのように妨害することなくPCNの確認はできる。

#### (4) PCNの定量法

図-8はNaphthalene、Halowax 1031、1099、1051の吸光度と濃度の関係を示したものである。

Fig 8-1 Relationship between concentration and absorbancy for naphthalene in n-hexane;

- ① 5 ppm
- ② 10 ppm
- ③ 20 ppm

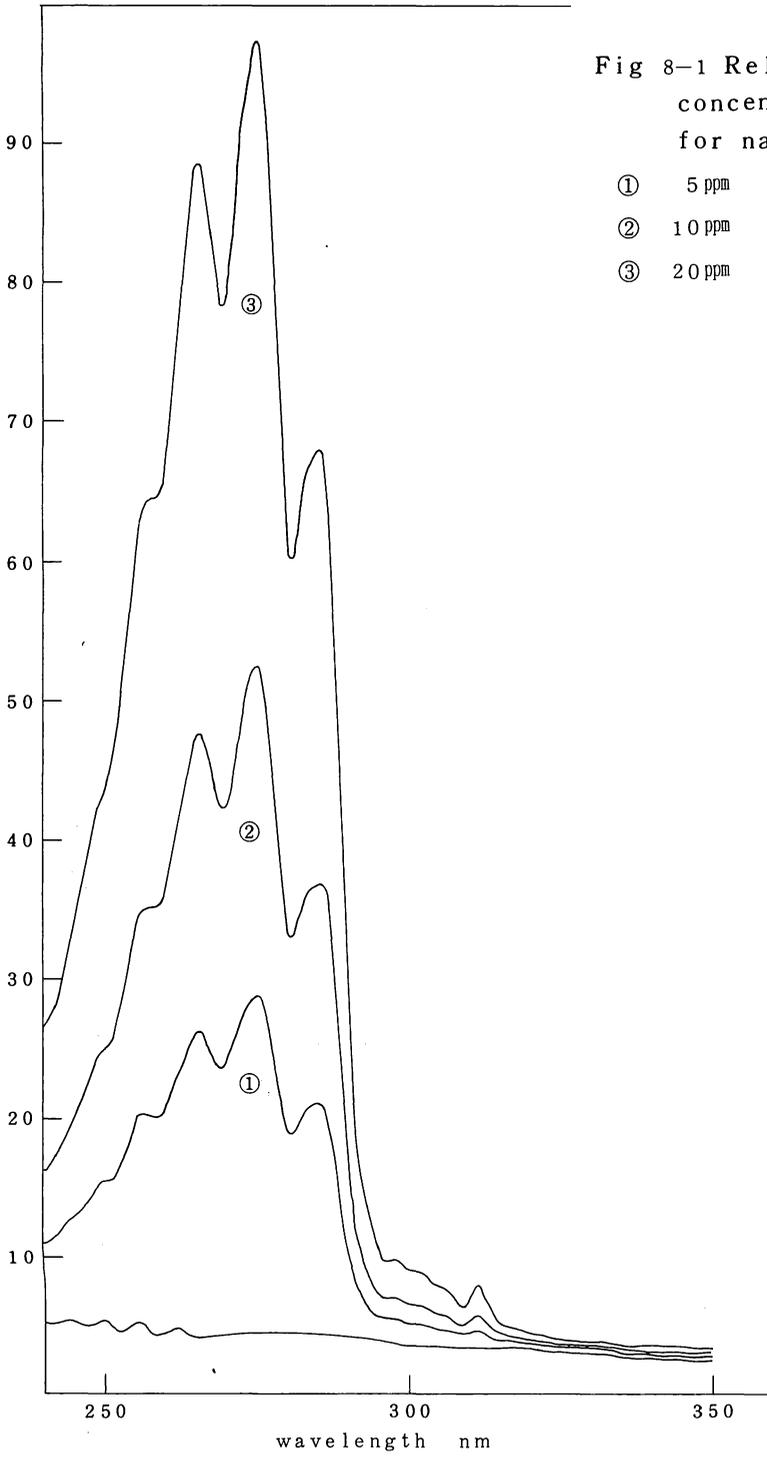
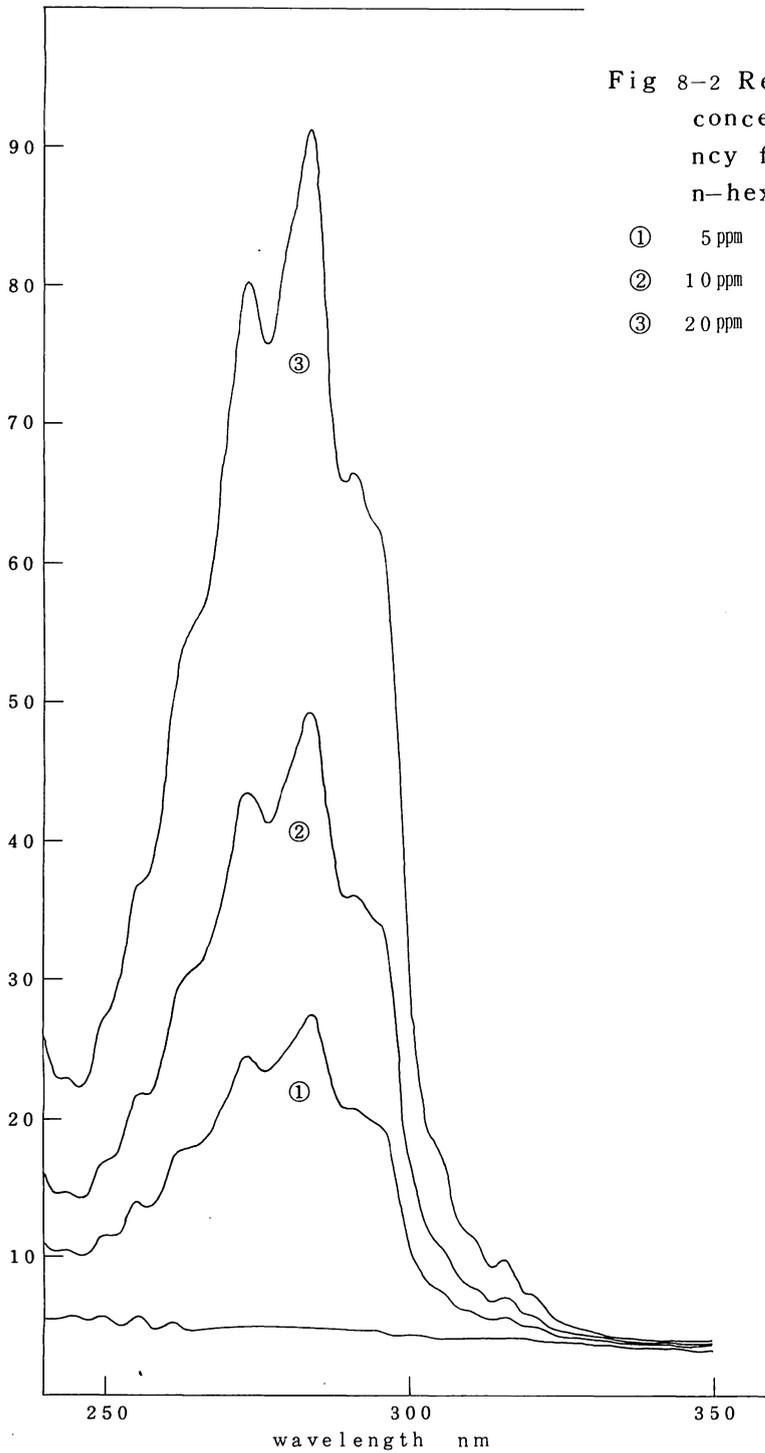


Fig 8-2 Relationship between concentration and absorba-  
ncy for Hallowax 1031 in  
n-hexane;

- ① 5 ppm
- ② 10 ppm
- ③ 20 ppm



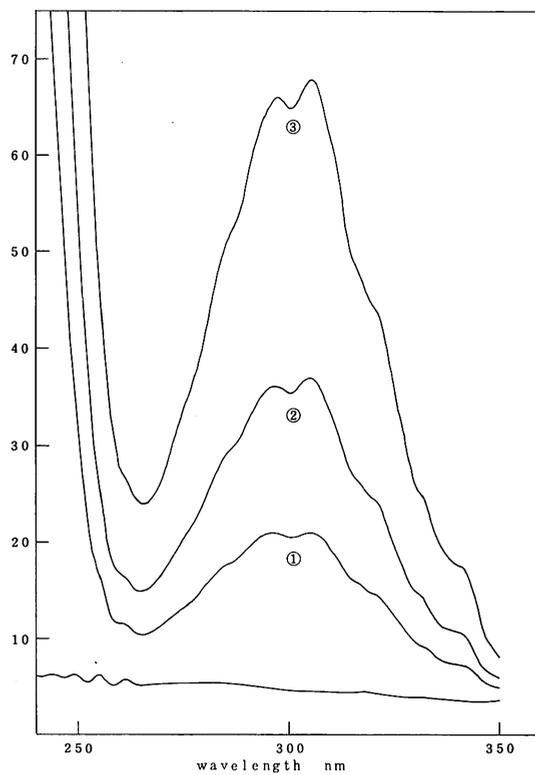


Fig 8-3 Relationship between concentration and absorbancy for  
Halowax 1099 in n-hexane;

- ① 5 ppm
- ② 10 ppm
- ③ 20 ppm

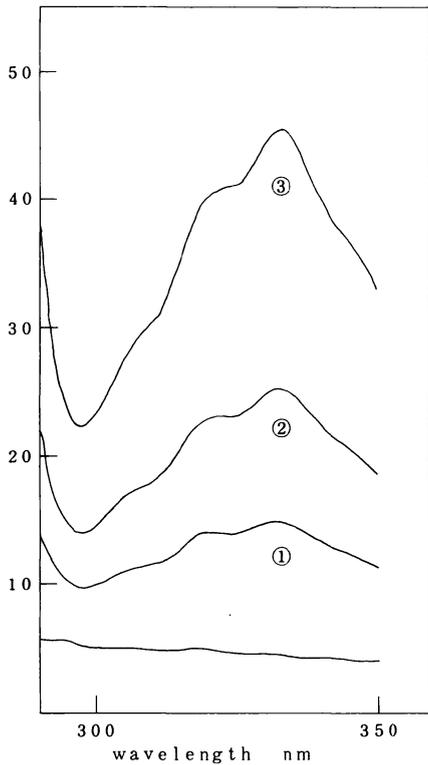


Fig 8-4 Relationship between concentration and absorbance for Halowax 1051 in n-hexane;

- ① 5 ppm
- ② 10 ppm
- ③ 20 ppm

5～20ppmの間では直線関係を示し、定量性は良い。ただし、Zitko<sup>3)</sup>らも指摘しているように cleanup の際、シリカゲルカラムから溶出する UV 吸収の不純物と環境試料中に存在する UV 吸収物質のバックグラウンドによつて検出限界は決定されるが、PCN の濃度が 1 ppm 以上存在すれば検出は可能と思われる。

#### 4. む す び

- o PCN は 270～340 nm の間に極大吸収をもち、塩素数が増すにつれて極大吸収は長波長側へシフトし、吸光度は低下する。
- o ショルダーピークの微分スペクトルより 306 nm 付近に共通した吸収を示す。
- o PCN の同定の際、PCB が多量に含有していても PCN の極大吸収は影響を受けず溶媒をかえてもかわらない。

o PCBは溶媒をジクロロメタンにすることにより239～251nmにより強い吸収を示す。

PCN、PCBの同定手段としての吸光光度法は簡便でかつ、迅速であり、精度もよく、GC-MS法、TLC法などと併用して同定することが望ましい。

#### 参 考 文 献

- 1) 皆川興栄、滝沢行雄、戸田芳徳、北嶋哲彦；公害と対策 Vol. 12、No. 3、50 ( 1976 )
- 2) 同上；公害と対策 Vol. 12、No. 7、41 ( 1976 )
- 3) V. Zitko、P.M.K Choi ( 鈴木幸子、立川涼訳 )；公害と対策 Vol. 8、No. 4、39 ( 1972 )
- 4) 佐伯清太郎他；福岡医誌 62、20 ( 1971 )
- 5) 川端純一；公害と対策 Vol. 10、No. 10、72 ( 1974 )