



【既報】第19回環境化学討論会，高橋知史，ポスター発表（2010）

絶縁油 PCB 簡易定量

「加熱多層シリカゲルカラム/アルミカラム法」の適用例

○高橋知史，本田克久

愛媛大学 農学部 環境産業科学研究室 （〒790-8566 愛媛県松山市樽味 3-5-7）

Application of PCB Rapid Analysis in Insulating Oil by Heating of Multi-Layer Silica Gel Column / Alumina Column

○Tomofumi Takahashi, Katsuhisa Honda

Environmental Science for Industry, Ehime University (3-5-7, Tarumi, Matsuyama City, Ehime, 790-8566, Japan, TEL: +81-89-946-9970, FAX: +81-89-946-9980, E-mail: tomo-tak@agr.ehime-u.ac.jp)

【緒言】

廃重電機器等の絶縁油に混入した微量 PCB を、短時間にかつ低廉な費用で測定できる簡易測定法マニュアルが、2010 年 1 月に環境省より発表された。その簡易定量法のうち「加熱多層シリカゲルカラム / アルミナカラム法」の前処理技術は、JIS C 2320 電気絶縁油の JIS1～7 種油及び DOP を適用範囲とし、油種によらず同一の前処理操作（約 2 時間で完了）にて、GC/ECD（章 No. 2.1.2）、GC/MS/MS（章 No. 2.3.1）、GC/QMS（章 No. 2.4.1）、フロー式イムノセンサー法（章 No. 2.6.1）に採用され、いずれも高い定量精度が得られる技術である。ここでは三つの機器分析への適

用例を報告する。なお、前処理操作フロー及び前処理カラムについては本講演要旨集「1A-03」を参照されたい。

【本法の定量性及び再現性の評価】

測定機器に GC/ECD、GC/QMS 及び GC/MS/MS を用いて、本法が適用される電気絶縁油 PCB の定量性と再現性を評価した。実験は、0.1 g の JIS1～7 種電気絶縁油と 0.05 g の DOP（0.1 g では GC/ECD 法においてベースライン変動が大きいため減量した）に、PCB 濃度約 0.8 mg/l の KC-Mix イソオクタン溶液 100 μ l をそれぞれ添加して、前処理を含めて 3 回繰り返し

分析した。測定値は試料に添加した KC-Mix 溶液濃度
に換算し、真値は KC-Mix 溶液を各測定機器で測定
して求めた。測定結果と回収率の平均値の結果を
Table 1 に示す。なお、いずれの油種及び測定機器に
おいても、真値からの乖離は±20 %以内、再現性は
15 %未満と良好であった。

Table 1 PCB concentrations and recovery ratios of GC/ECD, GC/QMS and GC/MS/MS
in rapid analysis of electrical insulating oil

GC/ECD										GC/ECD										
Average of PCB concentration : n=3 (mg/?)										Average of recovery ratio : n=3 (%)										
STD	JIS1	JIS2	JIS3	JIS4	JIS5	JIS6	JIS7	DOP		JIS1	JIS2	JIS3	JIS4	JIS5	JIS6	JIS7	DOP			
Total*	0.75	0.69	0.68	0.70	0.74	0.70	0.75	0.69	0.69	#189	91	91	93	91	90	91	94	89		
	0.75	0.76	0.75	0.75	0.81	0.79	0.83	0.73	0.77											

※ Upper value: Before correction by recovery ratio, Lower value: After correction by recovery ratio

GC/QMS										GC/QMS										
Average of PCB concentration : n=3 (mg/?)										Average of recovery ratio : n=3 (%)										
STD	JIS1	JIS2	JIS3	JIS4	JIS5	JIS6	JIS7	DOP		JIS1	JIS2	JIS3	JIS4	JIS5	JIS6	JIS7	DOP			
D2CB	0.017	0.016	0.017	0.017	0.019	0.017	0.017	0.015	0.015	D2CB	79	89	72	85	100	77	76	74		
T3CB	0.16	0.15	0.16	0.15	0.18	0.16	0.16	0.16	0.15	T3CB	86	99	87	98	104	95	87	86		
T4CB	0.20	0.21	0.18	0.19	0.20	0.20	0.19	0.20	0.20	T4CB	90	108	94	99	103	98	89	92		
P5CB	0.15	0.14	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.14	0.15	P5CB	97	97	94	94	93	86	99	94		
H6CB	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.13	0.13	H6CB	90	87	88	94	91	81	91	89		
H7CB	0.085	0.082	0.083	0.081	0.087	0.084	0.080	0.082	0.081	H7CB	94	88	94	93	90	82	96	93		
O8CB	0.021	0.017	0.016	0.018	0.017	0.017	0.015	0.018	0.016	O8CB	94	92	100	100	93	89	100	100		
Total	0.76	0.76	0.74	0.73	0.78	0.77	0.76	0.76	0.74											

GC/MS/MS										GC/MS/MS										
Average of PCB concentration : n=3 (mg/?)										Average of recovery ratio : n=3 (%)										
STD	JIS1	JIS2	JIS3	JIS4	JIS5	JIS6	JIS7	DOP		JIS1	JIS2	JIS3	JIS4	JIS5	JIS6	JIS7	DOP			
D2CB	0.025	0.025	0.024	0.027	0.027	0.025	0.023	0.025	0.024	D2CB	93	92	102	74	85	72	93	67		
T3CB	0.17	0.17	0.17	0.16	0.19	0.16	0.17	0.18	0.16	T3CB	100	102	114	85	98	81	103	81		
T4CB	0.18	0.15	0.14	0.14	0.16	0.16	0.16	0.15	0.14	T4CB	101	99	118	93	100	89	98	87		
P5CB	0.15	0.18	0.18	0.17	0.17	0.17	0.16	0.16	0.18	P5CB	107	106	102	92	103	83	99	90		
H6CB	0.14	0.14	0.16	0.15	0.13	0.14	0.15	0.14	0.14	H6CB	88	81	80	81	91	83	88	76		
H7CB	0.069	0.086	0.078	0.073	0.087	0.083	0.072	0.084	0.086	H7CB	85	82	70	75	91	73	89	77		
O8CB	0.019	0.014	0.017	0.015	0.019	0.018	0.015	0.018	0.017	O8CB	93	87	65	79	89	83	86	76		
Total	0.76	0.76	0.76	0.74	0.78	0.75	0.75	0.76	0.74											

【クロマトグラム】

測定した GC/ECD クロマトグラムを Fig.2 に示す。いずれの油種も PCB ピーク形状と分離性は良好であった。なお、JIS7 種油と DOP のベースラインについて、若干の隆起を確認したが、PCB 定量値に影響しなかった。JIS4 種油について、2 本の不純物ピーク(ピーク No. 35 及びピーク No. 75)を確認したが、妨害を受ける PCB を ΣCB_0 (%) 及び ΣCB_2 (%) の計算から除外すれば PCB 定量値に影響しなかった。これら不純物ピークは同定していないが、アルキルナフタレンの反応生成物の一部であると思われる。この 2 本の不純物ピークを除外して定量するには、GC/ECD の GC カラムに分離性能が高い内径 0.25 mm のナローボアキャピラリーカラムを用いることにより可能であることが分かった。一方、従来のパックドカラムでは、分離性能が悪いため、これらの不純物ピークの除外が困難となり、定量計算値に誤差を与えることになる。また、使用済み電気絶縁油には稀にポリ塩化ナフタレン(以下、PCN という)が混入していることがあるが、この場合も、GC カラムにナローボアキャピラリーカラムを使用すれば、PCN ピークを除外して PCB の定量計算が可能となる場合がある。なお、GC/MS/MS 及び GC/QMS クロマトグラムについては、いずれの油種も PCB ピーク形状と分離性は良好であった。一部の選択イオンにおいて、不純物ピークにより PCB が妨害を受ける場合があったが、この場合は、妨害を受けていない選択イオンを設定することにより、PCB 定量値には影響しなかった。

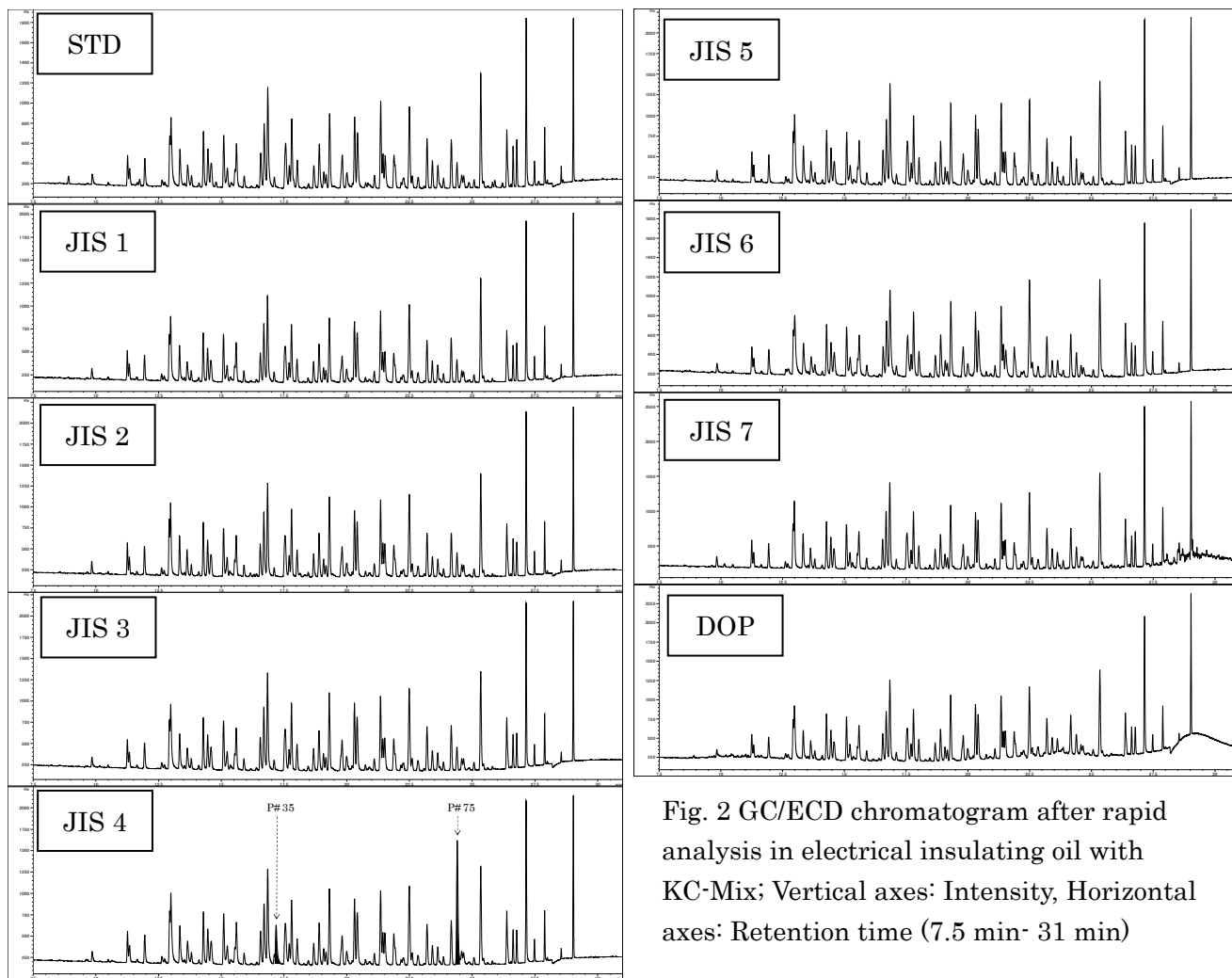


Fig. 2 GC/ECD chromatogram after rapid analysis in electrical insulating oil with KC-Mix; Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time (7.5 min- 31 min)

【結言】

測定機器に GC/ECD、GC/QMS 及び GC/MS/MS を用いて、本法が有する電気絶縁油 PCB の定量性と再現性を評価した結果、いずれの油種及び測定機器においても真値からの乖離は±20 %以内、再現性は 15 %未満と良好な結果が得られた。

MiURA

グリーンテクノロジーを創成する
三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430

TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社

<http://www.miuraz.co.jp>