



【既報】報文: 環境化学 Vol.20, No.4, pp.357-370, 2010

加熱多層シリカゲルカラム/アルミカラムを用いた電気絶縁油中の PCB 迅速分析法

○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)

Rapid Analysis of PCB in Electrical 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)

Summary

The rapid analysis of PCB by heating of multi-layer silica gel column / alumina column was applied to electrical insulating oils (JIS C2320-1999 Class JIS 1-7 oils) and DOP (Diocetyl phthalate) which might be used for some capacitors. The results indicated that most of oil components were removed by the same analysis technique using multi-layer silica gel column with heating at 85 °C for 60 min without depending oil class. Oil components in JIS 4, 5, 6 oils and DOP were removed by only sulfuric acid coating silica gel treatment with heating, and also those in JIS 1, 2, 3 and 7 oils were removed by addition separation treatment of alumina to sulfuric acid coating silica gel treatment. Furthermore, quantitative capability and repeatability (n=3) of PCB concentration in JIS 1-7 oils and DOP were evaluated by GC/ECD, GC/QMS and GC/MS/MS, indicating those deviations were less than ± 20 % from a truth value, and also those variations were less than 15 % for all of oils and measurement instruments.

Key words: Rapid analysis, PCB, Electrical insulating oil, Multi-layer silica gel column, Alumina column

1. 序論

日本に現存する電気機器を対象として電気絶縁油中の微量 PCB の測定が本格的に始まる。電気絶縁油に微量 PCB が混入した主な経路は、電気絶縁油メーカーの製造段階において非意図的なものであったと結論されている¹⁾。また、微量 PCB が混入したおそれのある電気機器は現存するもので約 650 万台とも報告されており¹⁾、これら全てが微量 PCB の測定対象となる。調査の結果、微量 PCB が混入したのは全体の約 25 % であり、その内訳はトランス及びコンデンサ等の重電機器が約 120 万台、新油を使用した柱上トランスが約 40 万台と推計されている²⁾。環境省は微量 PCB が混入した電気絶縁油を焼却処理する方針であることから、処理コスト及び環境負荷低減のため、微量 PCB が混入した電気機器のみを選別して処理する必要がある。そのために PCB を測定することは、極めて重要且つ有効な手段であるといえる。しかしながら、平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 2 (以下、告示法という) に代表される既存の電気絶縁油 PCB 測定法は、多大な分析時間と分析コストを必要とするため、膨大な台数の電気機器全てに適用することは極めて困難といえる。以上の背景より、電気絶縁油中の微量 PCB を短時間にかつ低廉な費用で測定できる方法の評価が、環境省主導のもとで急速に進められ、「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル」が制定された。

我々は迅速・低廉・簡便・精確に電気絶縁油中の PCB を測定できる迅速分析法を開発してきた。本迅速分析法は、加熱多層シリカゲルカラムとアルミナカラムを組み合わせる前処理を行い、電気絶縁油の精製及び PCB の抽出を行うものであり、上述の簡易測定法マニュアルに掲載された技術である。本研究において、

加熱精製条件の最適化を行い、トランス油やコンデンサ油といった種々の電気絶縁油に本迅速分析法を適用した結果、油種によらず同一の分析手法で高い精製効果が得られ、また、測定機器に GC/ECD, GC/QMS 及び GC/MS/MS を用いて、電気絶縁油中の 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ので報告する。

2. 実験材料

2.1 PCB 標準溶液

電気絶縁油に添加する PCB 標準溶液には、KC-300, KC-400, KC-500 及び KC-600 (GL サイエンス社製) を重量比 1:1:1:1 の割合で混合してイソオクタンで調製した KC-Mix 溶液を使用した。62 異性体 PCB による本迅速分析法の回収率評価には、1~10 塩化 PCB 標準溶液 (Wellington 社製: BP-MS) を、各異性体が 100 ng/mL となるようにイソオクタンで調製したものを使用した。GC/ECD 測定の検量線には、KC-300, KC-400, KC-500 及び KC-600 が重量比 1:1:1:1 の割合で混合されたカネクロール混合液 (GC サイエンス社製: 1021-58090) を、PCB 濃度が 200 ng/mL となるようにトルエンで調製した PCB 標準溶液を使用した。また、GC/ECD 測定の回収率確認のために添加するクリーンアップスパイク溶液には、2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (IUPAC No. 189) の PCB 標準品 (CIL 社製: PCB-189) を、100 ng/mL となるようにイソオクタンで調製したものを使用し、シリジススパイク溶液には、2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-D10CB (IUPAC No. 209) の PCB 標準品 (CIL 社製: PCB-209) を、100

ng/mL となるようにトルエンで調製したものを使用した。GC/QMS 及び GC/MS/MS 測定におけるクリーンアップスパイク溶液には、 $^{13}\text{C}_{12}$ 標識化の 1~10 塩化 PCB 標準溶液 (Wellington 社製:MBP-CG) を、各異性体が 100 ng/mL となるようにイソオクタンで調製したものを使用し、シリンジスパイク溶液には、 $^{13}\text{C}_{12}$ 標識化の 2,2',3,4,4',5'-H6CB (IUPAC No. 138) PCB 標準品 (CIL 社製:EC-1436-1.2) を、100 ng/mL となるようにトルエンで調製したものを使用した。

2.2 電気絶縁油

本迅速分析法の最適化検討及び精製能力評価には、PCB を含まない JIS C 2320 の種類 A (1999 年改正) に規定される JIS1~7 種の電気絶縁油、及びフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (以下、フタル酸ジオクチル類の総称として DOP という) の合計 8 種類の電気絶縁油を使用した。そして、本迅速分析法の定量性及び再現性評価には、これらの電気絶縁油に PCB 標準溶液を添加したものを使用した。電気絶縁油の分類を Table 1 に示す。JIS 規格のトランス油には主に JIS1, 6, 7 種油が使用され、JIS 規格のコンデンサ油には主に JIS2, 3, 4, 5 種油が使用されている。また、一部のコンデンサ油に JIS 規格外の DOP が使用されていることがある。JIS1 種油はパラフィン、ナフテン、芳香族炭化水素を主成分とする鉱油であり、芳香族炭化水素に比べてパラフィンとナフテンの含有量が多いことが特徴である。JIS2 種油はアルキルベンゼン、JIS3 種油はポリブテン、JIS4 種油はアルキルナフタレン、JIS5 種油はアルキルジフェニルアルカン、JIS6 種油はシリコーン油からなるいずれも合成油である。JIS7 種油は JIS1 種油と同様の鉱油に、芳香族炭化水素であるアルキルベンゼンが混合されている。上述したアルキル

ベンゼンについて、一般的には、JIS2 種油にはモノアルキルベンゼンが、JIS7 種油にはジアルキルベンゼンが使用されていることが多い。

Table 1 Electrical insulating oil

JIS class	Major component	Major use
JIS 1	Mineral oil	Transformer, Capacitor, Cable, Breaker
JIS 2	Alkyl benzene	Capacitor, Cable
JIS 3	Polybutene	Capacitor, Cable
JIS 4	Alkyl naphthalene	Capacitor
JIS 5	Alkyl diphenylalkane	Capacitor
JIS 6	Silicone oil	Transformer
JIS 7	Mineral oil, Alkyl benzene	Transformer, Capacitor, Cable, Breaker
-	Diocetyl phthalate(DOP)	Capacitor

本研究で使用した電気絶縁油について、NMR (バリアン製:INOVA 500) を用いて構造解析を行った。電気絶縁油の ^{13}C NMR スペクトルと解析結果を Fig. 1 に示す。解析の結果、使用した JIS1~7 種の電気絶縁油は、JIS C 2320 の分類と一致していた。また、DOP もフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)であった。ここで、JIS1, 7 種油については、多成分の鉱油から構成されるため、構造決定は困難であった。なお、本解析結果は、本研究で使用した電気絶縁油に限定される 1 例であるため、その他の電気絶縁油メーカー、製造ロットあるいは使用履歴等が異なる電気絶縁油の場合は、本結果とは異なる可能性がある。

3. 電気絶縁油 PCB の迅速分析法

3.1 多層シリカゲルカラム及びアルミナカラム

本研究では、ラピアナ®カラムセット(三浦工業株式会社製)の多層シリカゲルカラム及びアルミナカラムを使用した。使用したカラムの構造を Fig. 2 に示す。多層シリカゲルカラムは、内径 ϕ 13 mm、胴長 7.0 cm の

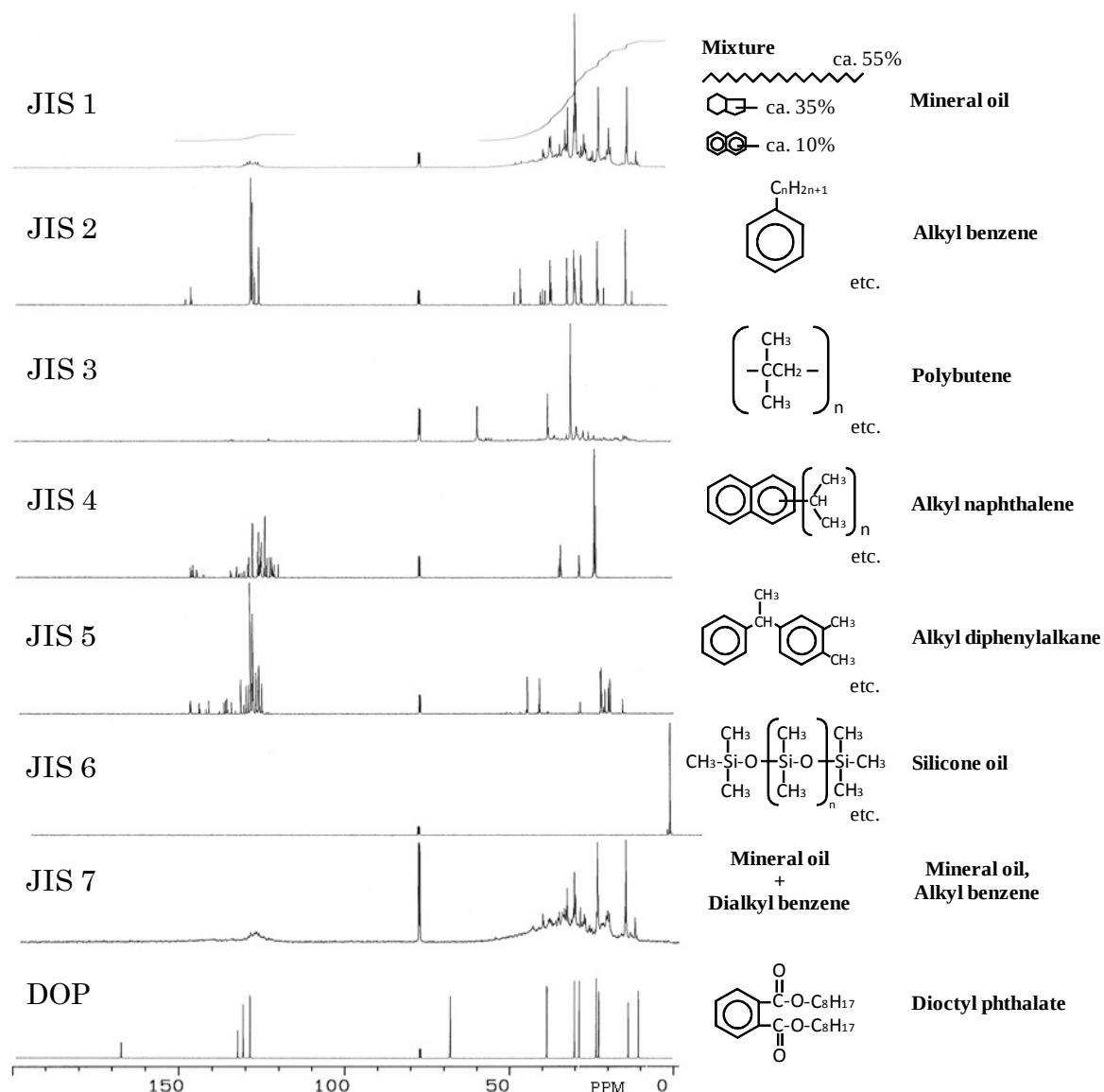


Fig. 1 NMR spectrum and estimated structure of electrical insulating oil

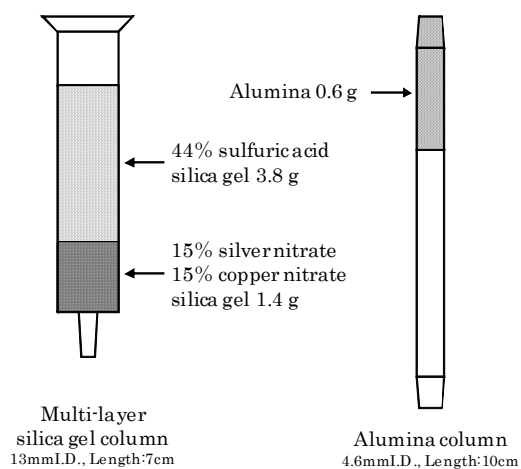


Fig. 2 Schematic view of the multi-layer silica gel column / alumina column

ガラス製の注射筒型カラムに、下から 15 %硝酸銀-15 %硝酸銅被覆シリカゲルが 1.4 g, 44 %硫酸被覆シリカゲルが 3.8 g 充填されたものである。アルミナカラムは、内径 ϕ 4.6 mm, 全長 10 cm のガラス管の片端にアルミナが 0.60 g 充填されたものである。アルミナカラムの片端にある空隙部分は、溶出液であるトルエンのリザーバーとして利用でき、溶出液出口側は、口内径 6 mm 以上のバイアルに溶出液を直接捕集できる構造となっている。本カラムの充填剤のうち、硫酸被覆シリカゲルは、加熱による化学反応によって、電気絶縁油成分である芳香族炭化水素類の分解除去を目的としている。次に、硫酸被覆シリカゲルの下流側に積層された硝酸銀-硝酸銅被覆シリカゲルは、硫酸被覆シリカゲルの加熱処理に伴って生成する不純物等の吸着除去を目的としている。そして、アルミナは PCB の選択的吸着と絶縁油成分であるパラフィン類の分離精製を目的としている。これらの目的を達成するためのカラムの使用方法を Fig. 3 に示す。まず、多層シリカゲルカラムのみを用いて試料の加熱処理を行い、次に、多層シリカゲルカラムとアルミナカラムを接続してヘキサン溶出を行う。最後に、アルミナカラムから PCB を回収するためのトルエン溶出を行い前処理が完了する。これらのカラムと手法を使用すれば、従来の告示法に比べると、使用する有機溶剂量が大幅に低減できること、また、煩雑であった有機溶剤の減圧及び窒素気流濃縮操作が不要となることから、分析時間の大幅な短縮が可能となる。

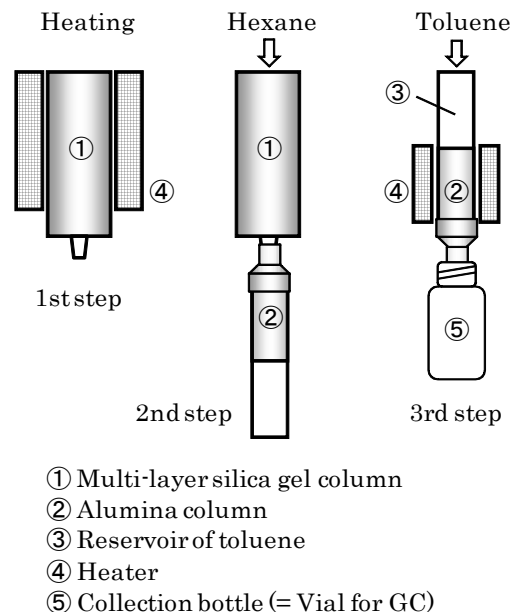


Fig. 3 Schematic view of 3 steps operation by the column

3.2 分析操作手順

分析操作の基本的な手順を Fig. 4 に示す。本研究で行った具体的な操作手順を以下に述べる。最初に、試料約 0.1 g を容量 1.5 mL のプラスチックチューブに秤量した後、イソオクタン (和光純薬製: 特級) を加えて全量を約 200 μ L とした。ここで、クリーンアップスパイク溶液の添加が必要な実験においては、試料秤量後にクリーンアップスパイク溶液 20 μ L を添加した後、イソオクタンを加えて全量を約 200 μ L とした。この溶液を多層シリカゲルカラムに移し入れ、プラスチックチューブをイソオクタン 200 μ L で 3 回洗浄した洗浄液も多層シリカゲルカラムに移し入れた後、イソオクタン 200 μ L にて多層シリカゲルカラムの内壁を洗浄した。そして、多層シリカゲルカラムに移し入れた溶液が展開している部分をヒーターで覆い、85 $^{\circ}$ C にて 30~60 分間加熱した後、多層シリカゲルカラムを 40 $^{\circ}$ C 以下になるまで放冷した。次に、アルミナカラムを多層シリカゲルカラム下端に接続した後、ヘキサン (和光純薬製: PCB・農薬分析用) 20 mL を流下した。その後、アルミ

ナカラムを多層シリカゲルカラムと切り離し、上下逆転させたアルミナカラムをヒーターで 85 °C に加熱しながら、エアポンプにて清浄な空気を約 5 mL/min でアルミナカラムに吹き込み、アルミナカラムに残留しているヘキサンを乾燥させた。アルミナカラムが乾燥後、アルミナカラム下端にバイアル (Agilent 社製: 5182-0716) を置いて、アルミナカラムは継続してヒーターで 85 °C に加熱しながら、アルミナカラムのリザーバー部分にトルエン (和光純薬製: PCB・農薬分析用) 600 μ L を添加して、約 200~300 μ L の溶出液をバイアルに捕集した。ここで、シリンジスパイク溶液の添加が必要な実験においては、溶出液にシリンジスパイク溶液 20 μ L を添加してよく攪拌した。GC/QMS あるいは GC/MS/MS 測定のための測定溶液では以上の操作で分析が完了する。GC/ECD 測定のための測定溶液では、予め秤量したバイアルを使用し、シリンジスパイク溶液の添加が完了した測定溶液の重量を測定して、トルエンの密度 (0.8658 g/cm³: 20°C³) から容量を算出した。PCB 濃度計算にはこの容積を使用した。

なお、本研究では、上記一連の分析操作手順を、6 サンプル同時に半自動で前処理可能な前処理装置を製作して使用した。本前処理装置は現在三浦工業株式会社より販売されている。本装置を使用すれば、運転時間は、加熱時間が 30 分間の場合に約 1.5 時間、加熱時間が 60 分間の場合には約 2 時間であった。

3.3 測定機器

SCAN 測定には、GC/QMS (日本電子社製: JMS-Q1000GC) を使用した。GC カラムは、DB-5 (J&W 社製: 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., df = 0.25 μ m) を装着した。

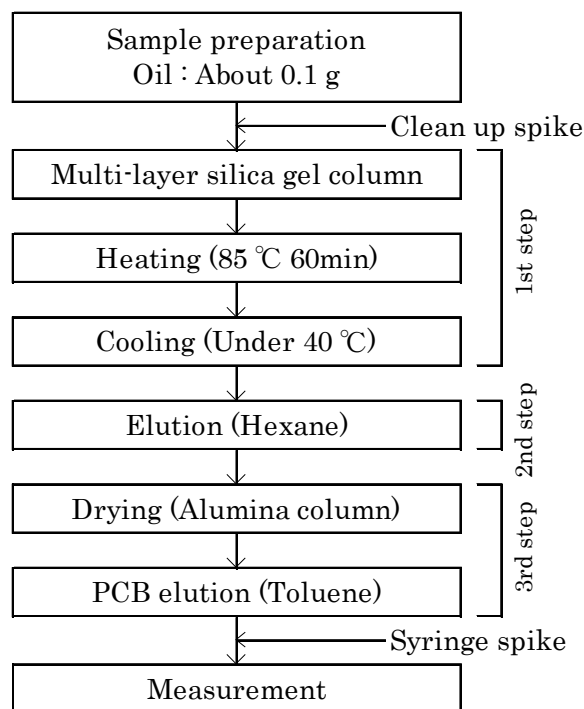


Fig. 4 Schematic procedure of the PCB rapid analysis

PCB 濃度の測定には、GC/ECD (Agilent 社製: 7890A GC/ECD), GC/QMS (Agilent 社製: 7890A GC/5975C MSD), GC/MS/MS (バリアン社製: 320GC/MS/MS) を使用した。GC/ECD の GC カラムには、DB-5 (J&W 社製: 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., df = 0.25 μ m) を、GC/QMS では DB-5ms (J&W 社製: 30 m $\times$ 0.25 mm i.d., df = 0.25 μ m) を使用した。GC/MS/MS では VF Rapid-MS PCB™ (バリアン社製 0.6 m $\times$ 0.10 mm i.d.+10 m $\times$ 0.53 mm i.d.) を使用した。各測定機器の PCB 測定条件を Table 2 に示す。本研究における GC/ECD 測定では、ヘリウムキャリアガスの測定条件を適用したが、測定時間を更に短縮したい場合は、Table 2 に示している水素キャリアガスの測定条件を適用することができる。この測定時間の短縮は、キャピラリーカラム内径が 0.18 mm に縮小されることによる理論段数の増加と、水素キャリアガスによる理論段高さの低下によって達成されるものである。これらの測定条件を用いて KC-Mix, クリーンアッ

プスパイク及びシリンジスパイクを含む PCB 標準溶液の GC/ECD クロマトグラムを Fig. 5 に示す。両者の測定条件において PCB ピークの分離性能は同等であることが分かる。

また、GC/QMS 測定の測定時間を更に短縮したい場合は、GC/MS/MS 測定で使用した VF Rapid-MS PCB™のように測定時間短縮を目的として開発されたキャピラリーカラムを用いることができる。

Table 2 Condition of the measurement instrument

	GC/ECD (He carrier)	GC/ECD (H ₂ carrier)	GC/QMS	GC/MS/MS
Instrument	Agilent 7890A GC	Agilent 7890A GC	Agilent 7890A GC Agilent 5975C MSD	Varian 450 GC Varian 320 MS
GC condition				
Column type	DB-5 30 m×0.25 mmI.D. df=0.25 µm	DB-5 20 m×0.18 mmI.D. df=0.18 µm	DB-5ms 30 m×0.25 mmI.D. df=0.25 µm	VF Rapid-MS PCB 0.6 m×0.10 mmI.D. + 10 m×0.53 mmI.D. df=0.25 µm
Column temperature	100 °C(1 min) ~ 30 °C/min ~ 160 °C ~ 4 °C/min ~ 250 °C ~ 20 °C/min ~ 300 °C	100 °C(1 min) ~ 50 °C/min ~ 160 °C ~ 10 °C/min ~ 180 °C ~ 15 °C/min ~ 260 °C ~ 25 °C/min ~ 290 °C	100 °C(1 min) ~ 20 °C/min ~ 160 °C ~ 3 °C/min ~ 220 °C(3 min) ~ 6 °C/min ~ 295 °C	85 °C(1 min) ~ 40 °C/min ~ 305 °C(0.5 min)
Carrier gas	Helium (Make-up gas : Nitrogen)	Hydrogen (Make-up gas : Nitrogen)	Helium	Helium
Pressure	132 kPa	142 kPa	89 kPa	Pulse 207 kPa(1 min)
Flow	36 cm/s, 1.47 mL/min Constant flow	66 cm/s, 1.4 mL/min Constant flow	40 cm/s, 1.2 mL/min Constant flow	1.5 mL/min Constant flow
Injection port temperature	250 °C	250 °C	250 °C	300 °C
Injection mode	Splitless(2 min)	Splitless(1 min)	Splitless(2 min)	Splitless(0.75 min)
Injection volume	2 µL	2 µL	2 µL	2 µL
Detector condition				
Temperature	320 °C	320 °C	Ion source : 230 °C Quadro pole : 150 °C Interface : 280 °C	Ion source : 220 °C Analyzer : 40 °C Interface : 300 °C
Ionization current	-	-	35 µA	50 µA
Electron volt	-	-	70 V	70 V

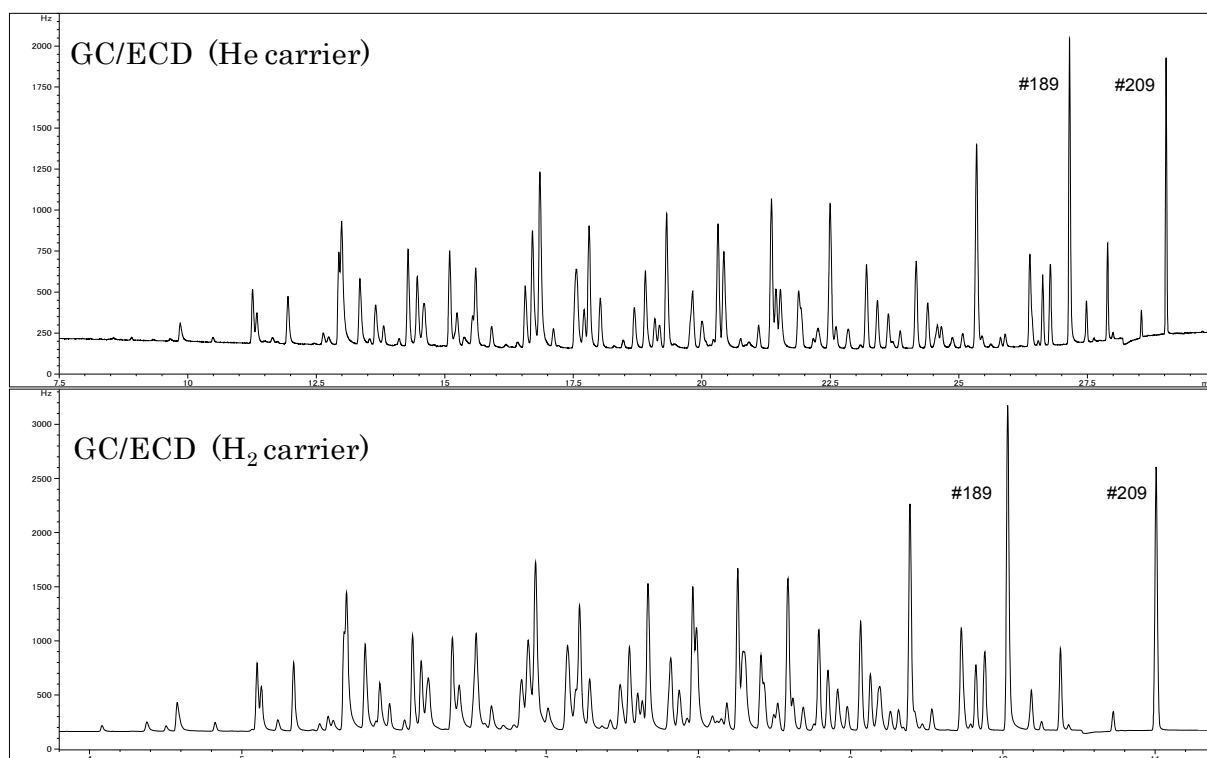


Fig. 5 GC/ECD chromatogram of KC-Mix added #189 and #209; Upper figure: Helium carrier gas, Lower figure: Hydrogen carrier gas, Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time

4. 結果と考察

4.1 加熱精製条件の最適化

多層シリカゲルカラムに試料を添加した後の加熱時間は、電気絶縁油を精製する上で最も重要な条件である。そこで、本実験では、PCBを含有しないJIS1～7種及びDOPの8種類の電気絶縁油について、加熱温度を85℃に固定し、30、45、60分間の加熱時間のうち最適値を決定することを目的とした。ここで、反応速度を増加するため可能な限り高温が好ましいという反面、作業者が誤って加熱部分に接触した場合においても、火傷を負う可能性が低い温度を考慮した結果、加熱温度を85℃に決定した。試料量は、JIS1～7種の電気絶縁油は0.1gとしたが、DOPについては、試料量0.1gとした場合に、得られた測定溶液のGC/ECDクロマトグラムのベースラインが大きく隆起し、測定が困難になることが予め明らかになっていることから、DOPは試料量を0.05gに減量して検討した。加熱処理以降の分析操作は油種によらず同一であり、測定はGC/ECDを使用した。結果をFig. 6に示す。

Fig. 6より、全ての電気絶縁油において加熱時間の増加に伴い、不純物ピークとベースラインの隆起が低減して精製度が向上することが分かる。詳細な傾向については油種により違いがみられるので以下に結果を述べる。

JIS1, 3, 6種油は30分間の加熱時間で、不純物ピークが無く、平坦なベースラインが得られた。また、加熱時間を45分間、60分間に延長した場合も同等の結果であった。これより、JIS1, 3, 6種油については、少なくとも30分間加熱することで、PCB定量に影響を及ぼす絶縁油成分が除外されることが分かった。

JIS2, 5種油は30分間及び45分間の加熱時間で

は複数の不純物ピークが見られたが、60分間加熱することで、PCB定量に影響しない程度にまで、不純物ピークが除去されることが分かった。

JIS4種油は、加熱時間が長くなるほど不純物ピークが除外されることが分かったが、60分間の加熱においても、2本の不純物ピークのみが残留した。これらのピークはそれぞれ、DB-5のGCカラムにおいてピークNo. 35(IUPAC No. 91, 55)とピークNo. 75(IUPAC No. 177)のPCBと保持時間が重なるが、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定量値に影響しないことが、後述する本迅速分析法の定量性及び再現性の評価において分かった。

JIS7種油は、加熱時間が長くなるほど、DB-5のGCカラムにおいてピークNo. 89(IUPAC No. 208, 195)のPCB保持時間以降のベースライン隆起が低減されることが分かったが、60分間の加熱においても隆起は見られた。定量計算時は、この隆起したベースラインに上乗せされた分のPCBピークを定量すれば、JIS4種油の場合と同様に、PCB定量値に影響しないことが分かった。

DOPは加熱時間が長くなるほどベースラインの隆起が低減したが、60分間の加熱によっても、ベースラインは平坦にならず隆起したままであった。この場合も、JIS4種及び7種油と同様に、定量計算時には、この隆起したベースラインに上乗せされたPCBピークを定量すれば、PCB定量値に影響しないことが分かった。

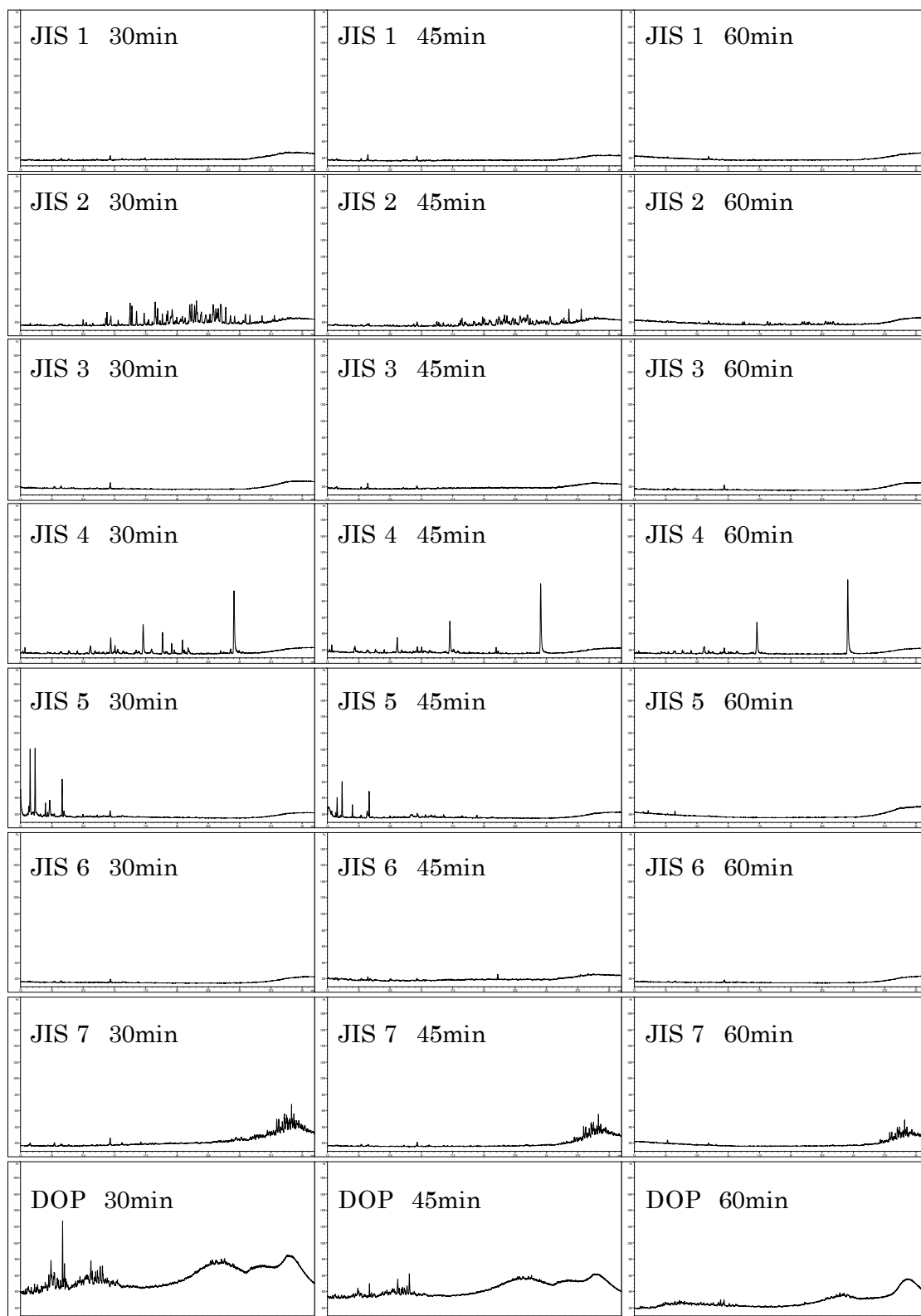


Fig. 6 GC/ECD chromatogram after rapid analysis of electrical insulating oil for 30, 45, 60 min heating ; Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time

以上のことより、85 °Cにおける多層シリカゲルカラムの加熱時間は、油種によらず 60 分間であればほぼ測定上問題とならない精製度が得られると判断される。ここで、JIS1 種油についてののみ、加熱時間が 60 分間よりも過剰な 90, 120 分間について検討した GC/ECD クロマトグラムを Fig. 7 に示す。その結果、90, 120 分間についても精製度は 60 分間の場合と同等であった。しかし、JIS1 種油に 62 異性体を含有する PCB 標準溶液を添加して、PCB 回収率に及ぼす加熱時間の影響を調査した結果、加熱時間 60 分間の場合に比べると、2 塩化 PCB (IUPAC No. 10,4, 8, 15) の平均回収率が、90 分間で約 8.0 %, 120 分間で約 21 %の低下が認められた。結果を Fig. 8 に示す。これは、加熱処理において多層シリカゲルを長時間放置することで、硫酸被覆シリカゲルが有する吸湿作用により、積層した硝酸銀-硝酸銅被覆シリカゲル中の水分含量が減少し、活性が向上した結果、ヘキサン溶出工程における硝酸銀-硝酸銅被覆シリカゲルでの 2 塩化 PCB の展開速度が低下したことが原因であると推定される。この場合、ヘキサン溶出工程のヘキサンを現状の 20 mL よりも増量すれば、多層シリカゲルから 2 塩化 PCB を溶出することは可能であると考えられるが、多層シリカゲルに接続しているアルミナにおいては、アルミナの充填量に対して過剰量のヘキサンを通液すると、アルミナに保持されていた PCB 異性体を損失することが予想される。よって、実験に使用したカラムの薬剤充填量において、60 分間加熱後のヘキサン溶出工程に使用するヘキサン量は、20 mL が最適であると推定される。

以上のことから、加熱精製条件の最適値は、85 °Cにおいて 60 分間加熱することであると結論する。本法によれば、油種によらず同一の分析手法で PCB 定量

に影響を及ぼすほとんどの電気絶縁油成分を除去することができる。

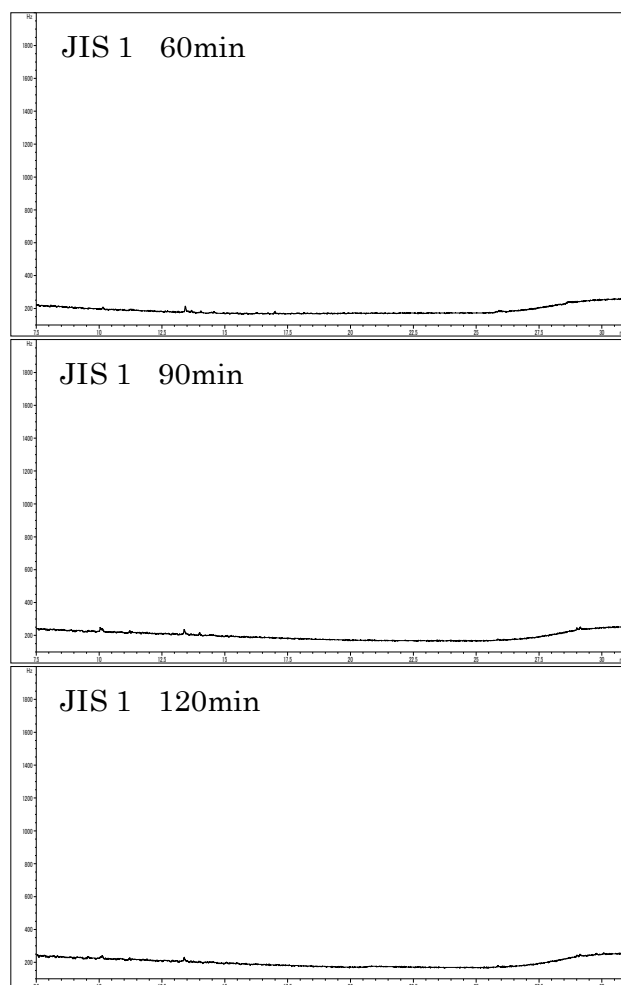


Fig. 7 GC/ECD chromatogram after rapid analysis of JIS 1 oil for 60, 90, 120 min heating; Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time

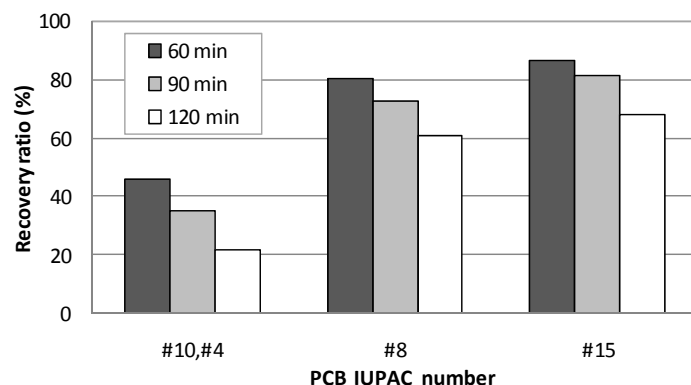


Fig. 8 Recovery ratio of dichlorobiphenyl by rapid analysis with JIS 1 after heating of 60, 90 and 120 min

4.2 カラム充填剤の精製能力

本法では加熱多層シリカゲルカラムとアルミナカラムの二つの固相カラムにより、電気絶縁油の精製を行うが、ここでは各固相カラムにおける電気絶縁油の精製能力を評価することを目的とした。検討する試料量は JIS1～7 種油は 0.1 g、DOP は 0.05 g を用いた。実験手法は、多層シリカゲルカラムに試料を添加して加熱処理した後の多層シリカゲルカラムに、アルミナカラムを接続しないでヘキサン溶出を行って得られるヘキサン溶出液と、アルミナカラムを接続した本迅速分析法により得られるトルエン溶出液を、それぞれ GC/MS により Scan 測定を行った。これより、アルミナカラムを接続しないで得られるヘキサン溶出液については加熱多層シリカゲル処理の効果を、また、本迅速分析法により得られるトルエン溶出液については加熱多層シリカゲル処理に加えてアルミナカラム処理の効果を定性的に評価することができる。なお、それぞれの溶出液中に添加した試料の全量が含まれると想定し、その試料濃度を 500 mg/L 相当に希釈したものを Scan 測定の測定溶液とした。測定で得られた TIC (Total Ion Current) を Fig.9 に示す。Fig.9 の上段には、各電気絶縁油をヘキサンで 500 mg/L に調製したものを未処理試料の TIC として示し、中段には、アルミナカラムを接続しないで得られるヘキサン溶出液を、下段には、本迅速分析法により得られるトルエン溶出液を処理済み試料の TIC として示した。

まず、未処理試料の TIC において、JIS1 及び 7 種油は、キャピラリーカラムで分離できない複雑な混合物 (Unresolved Complex Mixture: UCM) による山状の TIC を示した。これは鉱油の特徴であり⁴⁾⁵⁾、種々の分子量を有するパラフィン、ナフテン、芳香族炭化水素

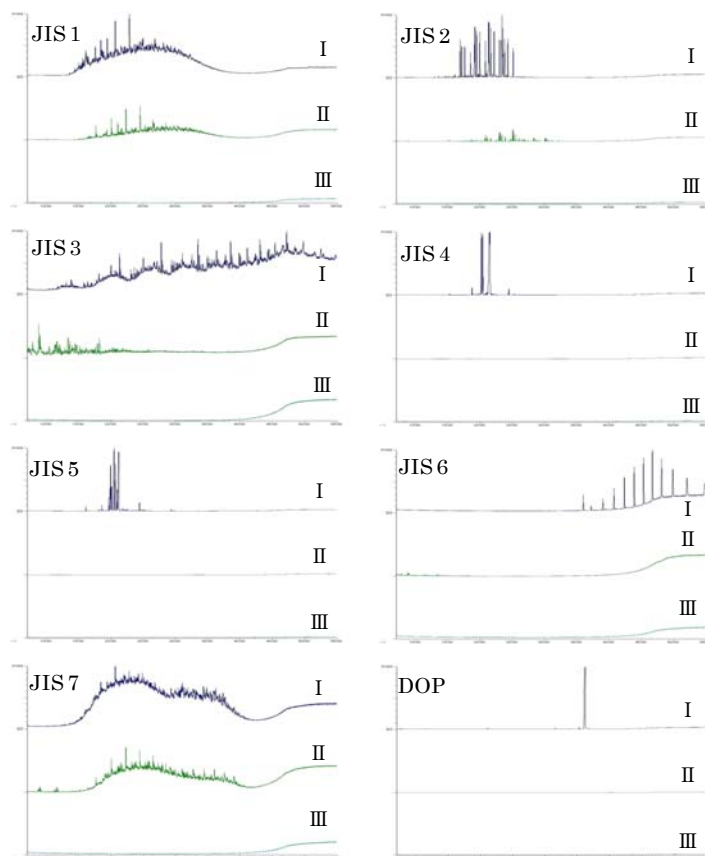


Fig. 9 TIC of eluted solution in each process of PCB rapid analysis; I : Before rapid analysis, II : After multi-layer silica gel column with heating (85 °C, 60 min), III : After alumina column, Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time

の存在を示している。一方、JIS2, 4, 5, 6 種油及び DOP は、単一あるいは少数のピークを示すクロマトグラムであった。これは、合成した芳香族炭化水素等を用いることで高い誘電率が得られることを目的とした合成油の特徴である⁶⁾⁷⁾。なお、JIS3 種油のポリブテンについては、今回使用したガスクロマトグラフの測定条件では、ポリブテンの気化が不十分な状態で測定されたと推測する。ガスクロマトグラフでポリブテンを測定する場合は、熱分解装置 (パイロライザー) を有する熱分解ガスクロマトグラフが適しているが⁸⁾⁹⁾、本研究ではそれを使用していない。

次に、処理済み試料の TIC をみると、JIS1 種の鉱油及び JIS7 種の鉱油とアルキルベンゼンの混合物の二つの電気絶縁油については、加熱多層シリカゲル処理により、未処理試料に比べてピーク強度が減少した。これは、硫酸のスルホン化反応により、JIS1 種では鉱油中の芳香族炭化水素が、JIS7 種では鉱油中の芳香族炭化水素に加えてアルキルベンゼンが固相に化学吸着したと推定される。加熱多層シリカゲル処理で残留しているピークは、硫酸によるスルホン化反応を受けず、しかも、硝酸銀・硝酸銅被覆シリカゲルによって吸着除去されないパラフィン類であると考えられる。そして、このパラフィン類のピークが、本迅速分析法により得られるトルエン溶出液に確認されていないのは、パラフィン類はアルミナとの相互作用が弱いためアルミナに吸着されず、パラフィン類がヘキサン溶出液と共に系外に排出されて分離精製されたためと推定される。

JIS2 種のアルキルベンゼン、JIS4 種のアルキルナフタレン、JIS5 種のアルキルジフェニルアルカン、及び DOP の四つの電気絶縁油については、加熱多層シリカゲル処理により、未処理試料に比べてピークが大幅に減少する、もしくはほぼ消失した。これは硫酸のスルホン化反応により、これら電気絶縁油の主成分である芳香族炭化水素が固相に化学吸着したためと推定される。

JIS3 種のポリブテンについてみると、加熱多層シリカゲル処理により、未処理試料に比べてピークが大幅に減少した。しかしながら、未処理試料には確認されなかった不純物ピークが保持時間前半に確認された。これらの不純物ピークは加熱併用の多層シリカゲルによるポリブテンの反応生成物を示している可能性がある。一般的にはポリブテンは安定で分解作用を受けにくい

物質であることが知られているが¹⁰⁾、本研究においては分子鎖の末端等が反応して、不純物となる反応生成物がヘキサンで溶出したと推測される。また、前述した JIS1 種油及び JIS7 種油の場合と同様に、この不純物が本迅速分析法により得られるトルエン溶出液に確認されなかったことから、この不純物もアルミナによって分離精製されたと推定される。

さらに、JIS6 種のシリコーン油は、加熱多層シリカゲル処理により、ピークがほぼ消失した。シリコーン油の場合は、硫酸による芳香族炭化水素のスルホン化反応とは異なり、ポリシロキサン結合が加熱硫酸存在下で重合あるいは分解等の反応により除去されたものと推測する。

以上をまとめると、JIS4, 5, 6 種油及び DOP の主成分のほとんどが、加熱多層シリカゲルにより除去され、JIS1, 2, 3, 7 種油の主成分は、加熱多層シリカゲル処理に加えて、アルミナカラムによる選択的吸着能力によって分離精製されることが明らかとなった。

4.3 62 異性体 PCB の回収率の評価

各種 PCB 異性体に対する、本迅速分析法の回収率を評価することと、PCB の挙動を知ることが目的として、62 異性体を含む PCB 標準溶液を用いて迅速分析を行った。なお、本実験では、電気絶縁油は添加していない。実験は前処理を含めて 2 回繰り返し分析し、最終工程であるアルミナカラムから得られる回収率及びヘキサン送液工程で排出されるヘキサン中の PCB 濃度について平均値を評価した。測定には GC/QMS を使用した。測定条件は Table 2 に示したものを使用した。結果を Table 3 に示す。Table 3 より、トランス油中微量 PCB の汚染源であるカネクロールを構成する主

要な異性体については、回収率は良好であることがわかる。しかし、含有量が極めて少ない IUPAC No. 10, 202, 201, 208 の異性体、ならびにほとんど含有されない 1 塩化 PCB 及び IUPAC No. 155, 188, 209 の異性体については回収率が低かった。その原因は、1 塩化 PCB や IUPAC No. 10 の 2 塩化 PCB は、分子内に塩素が偏在することで分子内の極性が高いことから、加熱処理にて活性化した多層シリカゲルへ不可逆的あるいは強固に吸着していることが考えられる。これについては、排出されたヘキサン中にもこれらの異性体が含有されないことから推定された。一方、IUPAC No. 155, 188, 202, 201, 208, 209 の異性体はいずれも 6~10 塩化 PCB のテトラオルソ体 PCB であるが、これらの異性体は、排出されたヘキサン中に多く含有されたことから、これら異性体はアルミナとの相互作用が弱いために、アルミナカラムからの回収率が低下したと考えられた。しかしながら、含有量が極めて少ないか、ほとんど含有されない異性体については、「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル」において分析対象とする必要はないと考えられていることから、電気絶縁油 PCB の定量結果には影響しないと推定される。

4.4 本迅速分析法の定量性及び再現性の評価

本項では、測定機器として GC/ECD, GC/QMS 及び GC/MS/MS を用いた場合、本迅速分析法が適用される電気絶縁油 PCB の定量性と再現性について評価した。実験は、0.1 g の JIS1~7 種電気絶縁油と 0.05 g の DOP 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

Table 3 Average recovery ratios (n=2) of 62 PCB isomers in isooctane by rapid analysis

Cl Isomer	Recovery / %		Cl Isomer	Recovery / %		Cl Isomer	Recovery / %	
IUPAC	Alumina	Waste hexane	IUPAC	Alumina	Waste hexane	IUPAC	Alumina	Waste hexane
1 #1	0	0	#104	84	8.3	#156	96	0
#3	0	0	#95	99	0	6 #157	72	19
#10, #4	35	0	#101	91	1.6	#169	91	0
2 #8	82	0	#99	95	0	#188	8.7	85
#15	93	0	#119	94	0.5	#178	86	7.1
#19	87	0	#87	96	0	#187	87	6.9
#18	93	0	#110	95	0	#183	71	22
#28	96	0	#123	91	0	#177	100	0
3 #33	89	0	#118	92	0	7 #171	93	0
#22	89	0	#114	94	0	#180	94	0
#37	88	0	#105	92	0	#191	90	0
#54	98	0	#126	86	0	#170	97	0
#52	96	0	#155	8.4	85	#189	98	0
#49	94	0	#151	97	0	#202	13	84
#44	98	0	#149	98	0	#201	10	81
4 #74	90	0	#153	87	4.5	8 #199	86	6.4
#70	91	0	6 #168	84	5.2	#194	98	2.3
#81	88	0	#138	95	0	#205	93	3.7
#77	91	0	#158	96	0	#208	4.9	86
※ #10, #4 is complex peak at DB-5ms			#128	101	0	9 #206	82	16
			#167	92	0	10 #209	1.4	88

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 4 に、また、測定値の真値からの乖離率と、3 回の繰り返し分析の再現性を Fig. 10 に示す。なお、GC/ECD 測定結果は面積値を用いて算出した。また、GC/ECD, GC/QMS 及び GC/MS/MS 測定において 3 回の繰り返し分析で得られたクロマトグラムについて、それぞれ Fig. 11, 12, 13 に参考として例示した。

Table 4 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/L)										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/L)										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/L)										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									

まず, Table 4 及び Fig. 10 より, 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. また, 回収率も良好であった. それぞれの測定機器における結果を詳細に述べると, GC/ECD では, 回収率補正しない場合の PCB 定量値は, 真値に対して-14.3~0 %の範囲であり, 再現性は 0.38~5.7 %の範囲であった. 回収率補正した場合の PCB 定量値は, 真値に対して-9.2~12 %の範囲であり, 再現性は 0.44~5.9 %の範囲であった. 回収率は 89~94 %の範囲であった. GC/QMS では, PCB 定量値は真値に対して-4.6~3.5 %の範囲であった. 再現性は 0.34~2.1 %の範囲であった. 2~8 塩化 PCB の回収率は, 72~104 %の範囲であった. GC/MS/MS では, PCB 定量値は真値に対して-5.8~7.0 %の範囲であった. 再現性は 1.5~5.9 %の範囲であった. 2~8 塩化 PCB の回収率は, 65~118 %の範囲であった.

次に, Fig.11-1 及び Fig. 11-2 に示した GC/ECD クロマトグラムについてみると, 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, 先述した若干の隆起を確認したが, PCB 定量値に影響しなかった. また, JIS4 種油について, 先述した 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

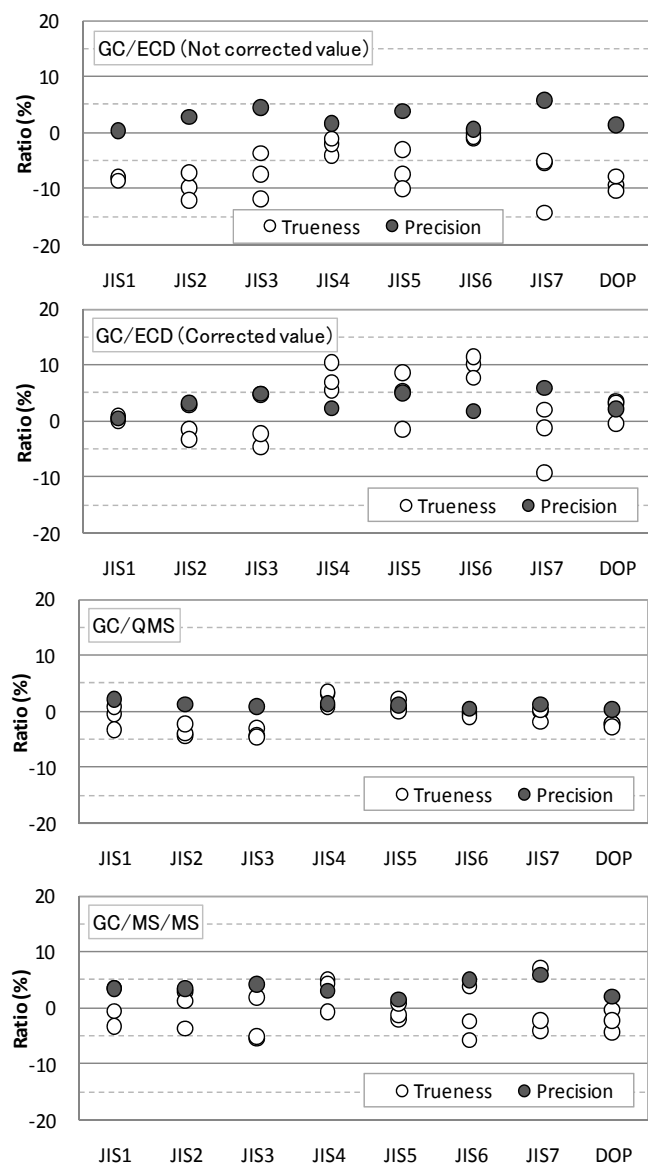


Fig. 10 Trueness and precision of GC/ECD, GC/QMS and GC/MS/MS in rapid analysis of electrical insulating oil

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, これは, PCN は電気絶縁油として PCB が使用される以前に使用された経緯があるためである¹²⁾¹³⁾. GC/ECD 測定において PCN は PCB に類似した溶出範囲に検出される化学物質であるが, 微量の PCN が混入している場合においても, 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, カネクロールとは組成が異なる PCN ピークのみを解析時に除外して PCB の定量計算が可能にな

ると推定される. なお, PCN ピークを識別するには, 分析者が解析に習熟していることも必要であると考えられる.

Fig. 12 に示した GC/QMS クロマトグラムについてみると, 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, 3 塩化ビフェニルの $m/z = 258.0$ 及び 4 塩化ビフェニルの $m/z = 289.9$ 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, それぞれ $m/z = 256.0, 291.9$ の妨害を受けていない選択イオンを設定することで, 良い結果が得られた.

Fig. 13 に示した GC/MS/MS クロマトグラムについてみると, GC/MS/MS は高い質量選択性を有するため, 不純物ピークはほとんど検出されず, いずれの油種も PCB ピーク形状と分離性は良好であった.

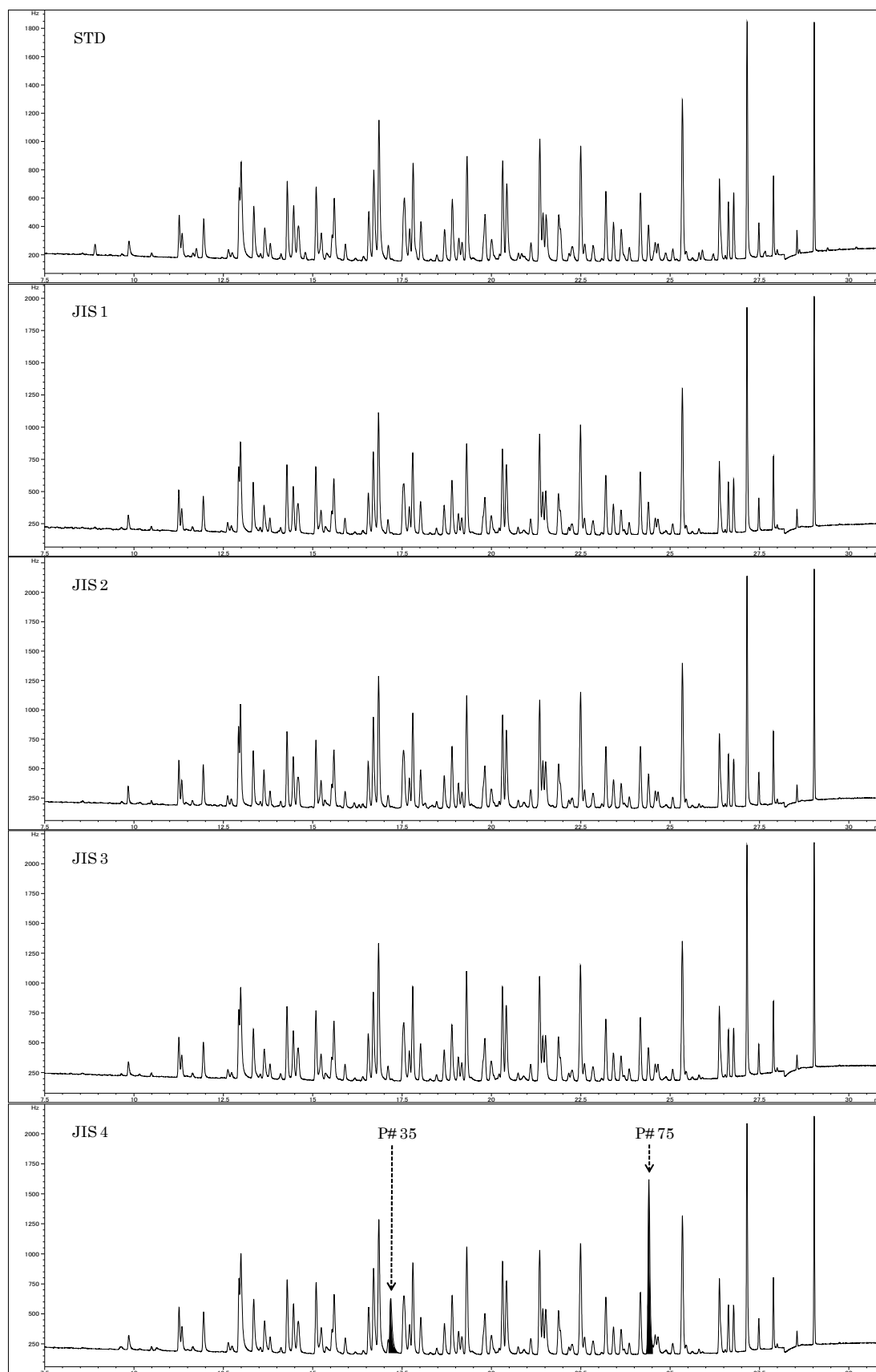


Fig. 11-1 GC/ECD chromatogram after rapid analysis in electrical insulating oil (JIS 1-4) with KC-Mix; Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time (7.5 min- 31 min)

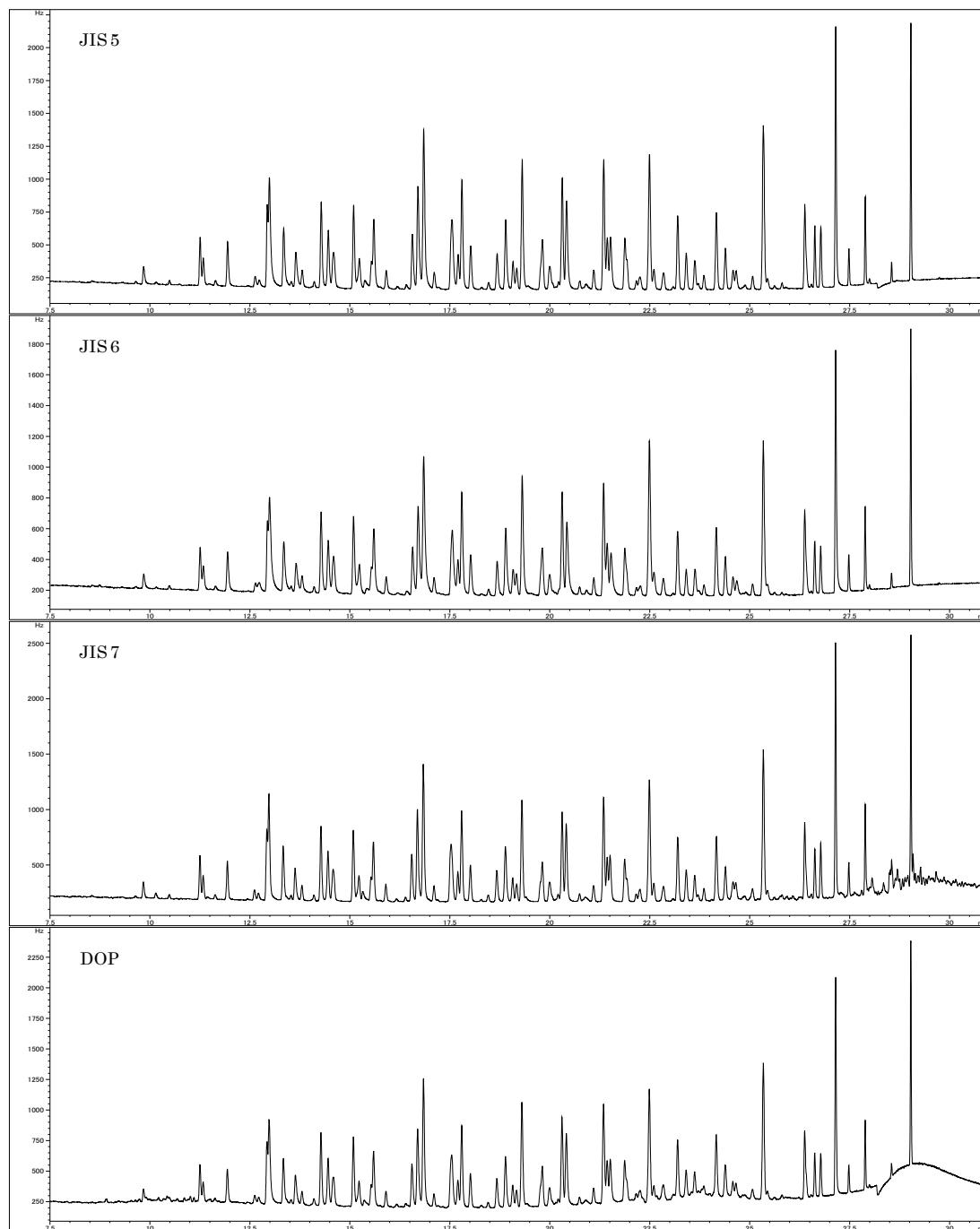


Fig. 11-2 GC/ECD chromatogram after rapid analysis in electrical insulating oil (JIS 5-7 + DOP)with KC-Mix; Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time (7.5 min- 31 min)

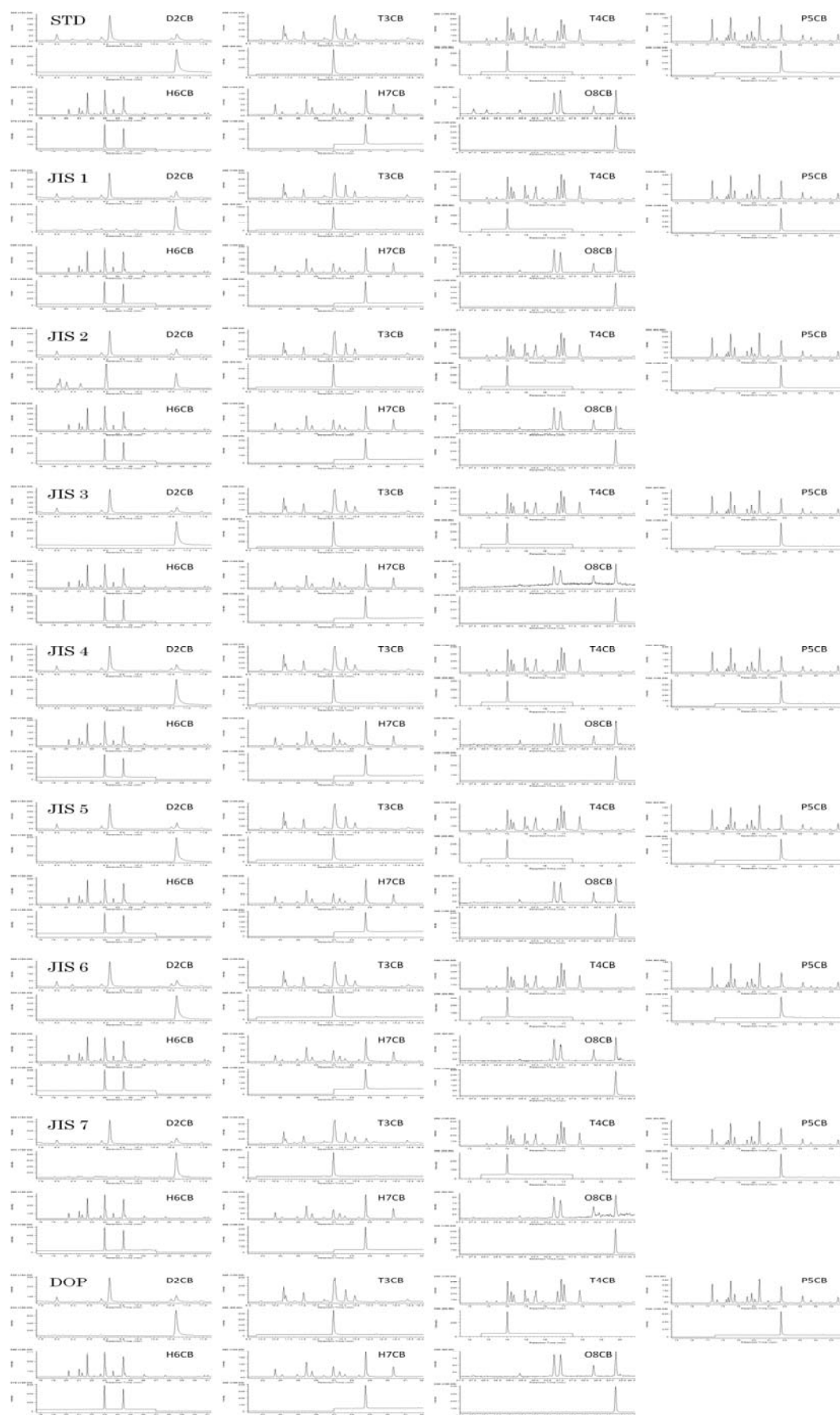


Fig. 12 GC/QMS chromatogram after rapid analysis in electrical insulating oil with KC-Mix;
 Vertical axes: Intensity, Horizontal axes: Retention time

5. 結論

本迅速分析法は、電気絶縁油の油種によらず同一の分析手法で高い精製効果が得られることを明らかにした。また、測定機器に GC/ECD, GC/QMS 及び GC/MS/MS を用いて、本迅速分析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ことより、本迅速分析法は広範な測定機器に適用できることが示唆された。

謝辞

GC/MS/MS 測定に協力頂いた株式会社バリアン・テクノロジーズ・ジャパン・リミテッドの大川真氏と笠松隆志氏に感謝の意を表す。また、NMR 測定に協力頂いた国立大学法人東京大学大学院農学生命科学研究科の降旗一夫農学博士と三浦工業株式会社三浦環境科学研究所の大内宗城農学博士に感謝の意を表す。

要約

本研究では、JIS1~7 種の電気絶縁油及び一部のコンデンサに使用されることがある DOP について、加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム前処理法を原理とする電気絶縁油 PCB 迅速分析法を開発し、その性能を評価した。その結果、加熱温度 85 °C において 60 分間の加熱精製条件を適用することで、油種によらず同一の分析手法で PCB 定量に影響を及ぼすほとんどの絶縁油成分が除外されることが明らかになった。さらに、JIS4, 5, 6 種油及び DOP の主成分のほとんどが、加熱多層シリカゲルによって除去されることを明ら

かにし、JIS1, 2, 3, 7 種油の主成分は、加熱多層シリカゲルによる除去に加えて、アルミナが有する選択的吸着能力によって分離精製されることを明らかにした。本迅速分析法の PCB 回収率について、62 異性体 PCB 標準物質で評価した結果、カネクロールを構成する主要な異性体の回収率は良好であった。一方、カネクロールにおいて含有量が極めて少ないか、もしくは含有されない異性体の一部は、加熱処理における硫酸との反応、あるいはアルミナとの相互作用が弱いため回収率が低かったが、電気絶縁油 PCB の定量結果には影響しない。そして、測定機器に GC/ECD, GC/QMS 及び GC/MS/MS を用いて、本迅速分析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ことより、本迅速分析法は広範な測定機器に適用できることが示唆された。

文献

- 1) (社) 日本電気工業会：変圧器等への微量 PCB の混入可能性に関する調査結果について (2003)
- 2) 中央環境審議会廃棄物・リサイクル部会：微量 PCB 混入廃重電機器の処理に関する専門委員会 (第 1 回) 資料 4
- 3) 化学便覧基礎編 II, 改訂 4 版, 日本化学会編
- 4) Booth, A. M. *et al.*: “Unresolved complex mixtures of aromatic hydrocarbons”, *Environmental Science and Technology*, **41**, pp. 457-464 (2007)
- 5) Sutton, P. A. *et al.*: “Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography”, *Organic Geochemistry*, **36**, pp. 963-970 (2005)

- 6) 佐野孝: 合成系絶縁油としてのアルキルベンゼン, *ENEOS Technical Review*, **46**, pp. 128-133 (2004)
- 7) 八谷哲男他: アルキルナフタレン系合成油, *アロマティックス*, **50**, pp. 166-170 (1998)
- 8) 石田康行他: 反応熱分解ガスクロマトグラフィーによる合成高分子及び天然有機物のキャラクタリゼーション, *分析化学*, **47**, pp. 673-688 (1998)
- 9) 大谷肇: 高性能熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による高分子材料のキャラクタリゼーション, *分析化学*, **45**, pp. 135-156 (1996)
- 10) 斉藤史郎: 合成潤滑油・3-ポリブテン, *トライボロジスト*, **37**, pp. 813-816 (1992)
- 11) JIS K 0093: 工業用水・工場排水中のポリクロロビフェニル(PCB)試験方法 附属書2表1 (2006)
- 12) Wang, D. *et al.*: “Polychlorinated naphthalenes and coplanar polychlorinated biphenyls in tissues of harbor seals (*Phoca vitulina*) from the northern Gulf of Alaska”, *Chemosphere*, **67**, pp. 2044-2057 (2007)
- 13) Falandysz, A.: “Polychlorinated naphthalenes”, *Environmental Pollution*, **101**, pp. 77-90 (1998)



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>