報 文

ポリ塩化ビフェニル分解キットの改良とイオンクロマトグラフィーによる絶縁油中ポリ塩化ビフェニルの簡易定量

栗田 恵子^{®1}, 野々村 誠¹, 阪口 慶¹, 佐伯 愛子², 竹田 良子³

Simple Method of PCB Determination in Transformer Oil by Improving PCB Decomposition Kit and Ion Chromatography of Chloride

Keiko KURITA¹, Makoto NONOMURA¹, Yasusi SAKAGUCHI¹, Aiko SAKI² and Ryoko TAKEDA³

¹ Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 3-13-10, Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586

² Sibata Scientific Technology Ltd., 3-1-25, Ikenohata, Taito-ku, Tokyo 110-8701

³ Bayer Medical Ltd., 1-6-5, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8263

(Received 14 April 2005, Accepted 21 July 2005)

A PCB decomposition kit that is now available for measuring the amount of PCB in transformer oil by using a chloride ion selective electrode (ISE) has been improved to quantify 0.5 mg/kg or less of PCB by using ion chromatography (IC). The minimum limit of determination by the current ISE with the original kit is 5 mg/kg, whereas the new disposition standard of PCB in transformer oil is 0.5 mg/kg in Japan. The basic procedure of this kit is as follows; a sample of oil containing PCB is decomposed to chlorides (Cl^-) by stabilized Na and the solvent in a kit. The Cl^- are extracted in water and measured with IC. By this method, the quality of the chromatograms is not good enough for reliable high-resolution analysis. This is caused by the large amount of NaOH which is caused by Na. The removal of this Na^+ in samples has been studied using the H^+ -form cation exchange resin, and it is found that 1 g of cation exchange resin is sufficient to remove the Na^+ in the improved PCB decomposition kit. The amounts of stabilized Na and the solvent have also been decreased to half the amount of the original kit, which results in no change in the recovery of Cl^- and a better chromatogram. The analyzed data of real transformer oil samples containing PCB by IC and by ISE are in good agreement, but there are some differences in the data of Cl^- lower than 5 mg/kg. This new method was proved to be very useful for screening tests of 0.5 mg/kg of PCB in transformer oil.

Keywords : PCB in transformer oil; decomposition kit; ion chromatography; screening test; chloride ion; cation exchange resin.

1 緒 言

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は電氣的絶縁性の性質から主としてコンデンサーやトランスの絶縁油や熱媒体の潤滑油として使用されてきた。しかし、1968 年のカネミ油症事件によりその毒性が社会問題化し、1973 年には「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、施行され、PCB の生産、輸入及び新規使用が禁止された。また、1998 年には廃棄物処理法の特別管理産業廃棄物でなくなる基準 (卒業判定基準) が改訂され、廃油中の PCB は 0.5 mg/kg という値が設定された。世界的に見ると、この値は 50 mg/kg が普通であり、最も厳しいものでも 2 mg/kg で¹⁾これらを比較すると日本の値はかなり厳しいと言える。2001 年には PCB 廃棄物適正処理推進特別措置法が制定され、2016 年 7 月 15 日までに現在全国で保管されているすべての絶縁油を処理することが求められ

¹ 東京都立産業技術研究所: 115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10

² 柴田科学株式会社: 110-8701 東京都台東区池之端 3-1-25

³ バイエルメディカル株式会社: 110-8263 東京都千代田区丸の内 1-6-5

Fig. 1 PCB decomposition kit (L2000DX: DEXSIL)

1: Decomposition plastic tube, 2: Cap with a nozzle for an extract, 3: Stick for maintaining cartridges of reagents, 4: Cartridge of solvent (diethylene glycol dimethyl ether & naphthalene), 5: Cartridge of metallic sodium, 6: Filter kit, 7: Filter

ている。

従来から廃油中の PCB の測定は主としてガスクロマトグラフ質量分析法あるいはガスクロマトグラフ法²⁾で行われているが、前処理が煩雑で時間がかかり費用も高いことから、スクリーニングできる簡便な方法の開発が望まれている。一般的に工場排水や底質等の PCB 分析では低級脂肪酸や有機塩素系化合物を大量に含んでいるためこれらを除去する前処理が必要である。しかし、絶縁油は密閉系で使用されるので、これらの混入はほとんど無く、また無機塩化物や不純物の含有も少ないと考えられるので、煩雑な前処理を簡略化し、不必要な操作を省くことにより、操作時間が短縮されるだけでなく分析精度の向上も期待できる。

米国で現在使用されている PCB の分解キット（米国デクシル製 L2000DX）は溶媒（ジグリムとナフタレン）と金属ナトリウムにより絶縁油中の有機塩素化合物を塩化物イオン (Cl^-) に分解した後、硝酸塩溶液に抽出してから塩化物イオン電極 (ISE) で定量するものであり米国環境保護庁 (EPA) で認定されている³⁾。しかし、この方法での定量下限値は PCB として 5 mg/kg であり、日本の卒業判定基準 PCB 0.5 mg/kg を定量できない。

本研究では絶縁油中の 0.5 mg/kg の PCB を定量するために、ISE の場合と同様に絶縁油中の PCB を溶媒と金属ナトリウムで Cl^- に分解し、純水に抽出した後、水素イオン型の陽イオン交換樹脂を加えて中性とし、イオンクロマトグラフ (IC) 法で測定する最適条件を検討し、実試料を分析した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 装置及び器具

2.1.1 装置 イオンクロマトグラフ装置はダイオネクス製の DX-500 を使用した。

陰イオン分析の条件は、分離カラムにダイオネクス製 IonPac AG12A/AS12A を、溶離液に 2.7 mM 炭酸ナトリウムと 0.3 mM 炭酸水素ナトリウムの混合溶液を用い、1.3 ml/min で流し、アイソクラティック溶離法で行った。試料注入量は 25 μl 、カラム温度は 35℃、サプレッサーは電気透析型の ASRS-II を用い、溶離液の廃液を使用したりサイクルモード (50 mA) で行った。検出器は電気伝導度検出器を用いた。

陽イオン分析の条件は、分離カラムにダイオネクス製 IonPac CG12A/CS12A を用い、溶離液として 18 mM メタンソルホン酸溶液を 1.0 ml/min で流し、アイソクラティック溶離法で行った。試料注入量は 25 μl 、カラム温度は 35℃、サプレッサーは電気透析型の CSRS-II を用い、溶離液の廃液を使用したりサイクルモード (50 mA) で行った。検出器は電気伝導度検出器を用いた。

有機酸の分析は、分離カラムに昭和電工製 Shodex IC SI-90G/SI-50 4E を用い、溶離液に 3.2 mM 炭酸ナトリウムと 1 mM 炭酸水素ナトリウムの混合溶液を 0.8 ml/min で流し、アイソクラティック溶離法で行った。試料注入量は 25 μl 、カラム温度は 35℃、サプレッサーは電気透析型の ASRS-II を用い、溶離液の廃液を使用したりサイクルモード (50 mA) で行った。検出器は電気伝導度検出器を用いた。

2.1.2 PCB 分解用キット 市販されている PCB 分解キット（デクシル製 L2000DX）の構成を Fig. 1 に示す。分解管の中に分解溶媒 {ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム) とナフタレン}、金属ナトリウムをそれぞれ封入した 2 つのガラス管を保持した薬剤保持具が入っている。分解管と薬剤保持具は軟質プラスチック製で外側から指で簡単に押しつぶすことができ、薬剤保持具に保持された薬剤のガラス管を容易に割ることができる。キャップは分解管にねじ込むもので開閉式の液の取り出し口が付いている。また抽出液を汙過するためのフィルターが付属している。

2.2 試薬及び PCB 試料

水はミリポア製純水装置 milli-Q SP で調製した超純水を使用した。

イオンクロマトグラフ分析用標準試薬は、関東化学製陰イオン混合標準液 IV (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) 及び関東化学製陽イオン混合標準液 II (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) を適宜希釈して調

製した。有機酸の分析に際してはギ酸ナトリウム 0.378 g と酢酸ナトリウム 0.348 g を水で 250 ml とし、ギ酸及び酢酸の 1000 mg/l の標準液を調製し、これを適宜希釈した液を装置の校正に用いた。

陽イオン交換樹脂は、オルガノ製水素イオン型陽イオン交換樹脂アンバーライト IR124HAG を水で洗浄し、汙紙で挟んで水を切り、必要量をひょう量して用いた。

絶縁油は PCB を含まないトランスフォーマーオイル（出光 3XBP0030X4）をブランク試料及び標準試薬の希釈用として用いた。PCB の代替品として関東化学製の 1,2,4-トリクロロベンゼン（TCB）を用いた。重量希釈で 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 20.0, 50.0 mg/kg となるように調製し、TCB 標準液とした。PCB の標準試料としては KC600（鐘淵化学製 PCB カネクロール 600）を用い、同様に 0.5, 1.0, 2.0 mg/kg となるように調製し、PCB 標準液とした。

PCB 含有の実試料として、低濃度 PCB 汚染対策検討委員会測定法 WG で実試料の分析評価のために産業廃棄物処理事業振興財団より配布された試料 20 検体を用いた。

2.3 定量操作

2.3.1 絶縁油中 PCB の分解と定量法 試料（オイル）5 g を Fig. 1 に示す分解管に入れ、薬剤保持具に保持されている PCB 分解溶媒のガラス管を割り、10 秒間振り混ぜる。次に金属ナトリウムのガラス管を割り 1 分間振り混ぜ、試料オイル中の PCB（あるいは TCB）を分解する。水 5 ml を加え、1 分間振り混ぜ、分解により生成した塩化物イオンを水に抽出する。陽イオン交換樹脂アンバーライト IR124HAG を一定量添加し 1 分間振り混ぜ、抽出液のナトリウムイオン（Na⁺）を水素イオン（H⁺）と交換する。分解管を 10 分間倒置し、抽出液と油分を分離する。キャップの取り出し口を開け、抽出液を押し出し、Fig. 1 に示すキットに付属したフィルター（ポリエステル製）を通して別容器に取る。この汙液中の Cl⁻ をイオンクロマトグラフで分析し、絶縁油中の PCB 濃度を求めた。Cl⁻ 濃度から PCB 濃度への換算を行うためには PCB の種類を特定する必要がある。例えば KC600 の場合、PCB1 分子中の Cl⁻ の含有率は 60% w/w であるから得られた Cl⁻ 濃度を回収率 0.84 で割り、これを本来得られるべき Cl⁻ 濃度とし、これを 0.6 で割ることにより KC600 濃度に換算できる。回収率についてはすべての PCB に 0.84 を用いる。各種の PCB の Cl⁻ 含有率は KC300, KC400, KC500, KC600, KC1000 についてそれぞれ 42, 48, 54, 60, 92% である。この論文では PCB 濃度への換算は行わず、結果を得られたそのままの Cl⁻ 濃度で表示している。

2.3.2 PCB 定量下限値の測定 PCB の一種である

KC600 をトランスフォーマーオイルで希釈し 0.5, 1.0, 2.0 mg/kg に調製した標準液を用いて各濃度で 6 回の分解と定量を 2・3・1 の操作手順に従って行い、各濃度での相対標準偏差を算出し、相対標準偏差 10% の濃度を定量下限値とした。

3 結果と考察

3.1 PCB 分解キットを用いる絶縁油中 PCB の分解法の検討

炭化水素は通常金属ナトリウムとは反応しないが、ナフタレンやビフェニルなどの芳香族炭化水素とはジグリムやテトラヒドロフラン等の溶媒中で容易に反応する⁴⁾。ナフタレン（C₁₀H₈）の場合は、

となり、生成物はナフタレンナトリウムという極めて強い還元性の物質⁵⁾となり、ナトリウムを直に使うよりもスムーズに還元反応が進行する。ビフェニルナトリウムでも同様の効果が報告されている⁶⁾。本研究では ISE 用に用いられているジグリムとナフタレンの分解溶媒と金属ナトリウムからなる分解キット（L2000DX）中で生成されたナフタレンナトリウムで絶縁油中の PCB を分解し、生成した Cl⁻ を IC 法で定量する方法を検討した。

2.3.1 の操作手順に従って ISE 用の分解キットで TCB 標準試料（2 mg/kg）を分解し、得られた分解抽出液をそのまま IC 法で測定するとそのクロマトグラムはウォーターディップが大きく、Cl⁻ を定量できない。これは、抽出液が高濃度の水酸化ナトリウム溶液となり、強アルカリ性となるためである。水の代わりに 0.5 mol/l 硝酸液 5 ml で抽出して中和した結果、中和液のクロマトグラムのウォーターディップが無くなり、Cl⁻ を定量できるが、硝酸イオンのピークが大きく、カラムを洗浄しても消失せず、引き続き試料の分析にも影響する。そこで、抽出液中の Na⁺ を吸着除去して抽出液を中性とし Cl⁻ を定量するために、水素イオン型陽イオン交換樹脂を抽出液に加えて振り混ぜる方法を検討した。TCB 標準試料（TCB 3 mg/kg）を使用した、樹脂の添加量と Na⁺ の除去及び Cl⁻ 定量値の関係を Fig. 2 に示す。1 分解キット当たり樹脂を 1.5 g 以上添加すれば Na⁺ を除去できるが、Cl⁻ 濃度は 1.6～1.8 mg/kg となる。これは PCB 分解キットの空試験値（0.16～0.2 mg/kgCl⁻）も含んだ値である。L2000DX 分解キットの金属ナトリウム量は水を加えて中和滴定した結果、1 キット当たり 63.2 mg であった。使用した水素イオン型陽イオン交換樹脂の交換容量は ≥1.5 mg 当量/ml であり、ほぼ 1.8 ml（≒ 1.8 g）の樹脂に対応する。これらの結果から樹脂の添加量は 1.8 g とした。

Fig. 2 Na^+ removal and variation of Cl^- in an extract vs. added amount of resin

Fig. 3 Typical chromatogram of a sample

(1) Chromatogram of a sample decomposed using the original kit, (2) Chromatogram of a sample decomposed using the improved kit

分解キット自身に Cl^- や有機塩素系化合物が含まれているとこれらは測定の誤差となる。このためキットの各部分に含まれている Cl^- を IC 法で測定した結果、L2000DX 用の 1 キット当たりの Cl^- は $0.8 \mu\text{g}$ であることが分かった。これは 5 ml の水に抽出した場合、 0.16 mg/kg となる。

PCB 分解キットを用いて試料を分解し水で抽出した液を陽イオン交換樹脂で処理しイオンクロマトグラフで測定するとクロマトグラムは Fig. 3 (1) のようになり、 Cl^- の前に大きなピークが現れ Cl^- 定量を妨害する。このピークの成分は主として有機酸であり、生成反応は試料の分解時の溶媒及び金属ナトリウムの量に依存して起こることが予想されたため、これらの試薬量と TCB の回収率への影響を IC 法で調べた。試薬量を半量あるいは 1/4 量としても TCB の回収率は変わらなかった (Fig. 4)。 Cl^- の前のピー

Fig. 4 Effect of solvent and metallic Na on TCB recovery

クを小さくするためには試薬量は少ないほど良いが、実試料を分解する際、多量の PCB を完全に分解するために試薬量は半量とした。半量の試薬で絶縁油試料 5 g 中 PCB として約 2500 mg/kg を完全に分解できる。試薬量を半減したキットでは、 Cl^- の前のピークは小さくなり Fig. 3 (2) のようにクロマトグラムは改善された。そこでこれ以降、試薬量は ISE 測定用の半量として実験を行った。

3.2 TCB での定量、検量線と回収率

TCB 標準液を改良キット（試薬量を半量化したキット）で 2.3.1 の操作手順に従って分解し、IC 法で定量した結果得られた検量線の直線性は TCB として $0 \sim 2 \text{ mg/kg}$ で十分であり、相関係数は 0.998 と良好であった。TCB 中の Cl^- は 100% 回収されると 58.7% であるが、この検量線の傾きは 0.492 であることから、回収率は 84% であることが分かる。また、測定可能な PCB の最大濃度は 3.1 で述べたように改良キットでは 2500 mg/kg の PCB まで分解可能であり、この濃度である。IC 測定については高濃度の場合、抽出液を水で検量線の範囲まで希釈して測定することで対応できる。

3.3 PCB での定量下限値

2.2 で述べた PCB の一種である KC600 の標準試料を用いて定量下限値を算出するための実験を 2.3.2 に従って行った。相対標準偏差 (RSD) 10% から求めた定量下限値は $0.051 \text{ mg(KC600)/kg}$ であった。これは Cl^- に換算すると 0.03 mg/kg に相当する。また KC300 では 0.07 mg/kg に相当するが、いずれにしてもこの結果は改良キットで絶縁油中の PCB を分解し、IC 法で定量する方法で日本の卒業判定基準 (PCB 0.5 mg/kg) を十分に測定でき

Fig. 5 Comparison of analytical results of PCB by IC method and ISE method

(1) Results of IC method and ISE method, (2) Correlation of IC method and ISE method

ることを示している。

3.4 実試料の分析

改良キットで2.2の実試料の分解と定量を2.3.1の操作手順に従い、各試料について3回ずつ実施した。水で抽出した後、陽イオン交換樹脂1g（試薬量を半量化したため陽イオン交換樹脂量も半量とした）を添加し、分解キットを倒置して油分と抽出液を分離した。実試料の場合、エマルジョンとなり分離せず、このままではIC法による分析はできないと判断される試料が見られた。そこで3200回転/分で10分間遠心分離を行ったところ、IC法による定量が可能となった。この遠心分離は油分と抽出液の分離が十分である試料には必要ないが、ここでは全試料を同じ条件で分析するためにすべての試料について遠心分離を行った。ISE法の測定では通常のPCBの分解キット（米国デクシル製L2000DX）を用いて、分解を行った後、キットに付属している硝酸塩溶液5mlを加えて1分間振とう混和しCl⁻を抽出した。キットを2分間倒置して抽出液と油分を分離させ、フィルターを通して抽出液のみを別容器に取った。これをL2000DX専用の塩化物イオン選択

Fig. 6 Correlation of analytical results of PCB by IC method and ISE method in low concentration range

電極装置で測定した。実試料をIC法とISE法で定量した結果をFig. 5及びFig. 6に示す。これらの結果は得られた測定値から空試験値を引いた値を回収率で補正してCl⁻濃度として比較したものである。

Fig. 5は全試料についてのIC法での結果とISE法の結果を比較した。IC法とISE法は良い相関関係が得られ、Cl⁻ 25 mg/kg以上の濃度の試料では同等の結果が得られた。また、Cl⁻として25 mg/kg以下の平均値を持つ試料の結果をFig. 6に示す。低濃度側ではかなりばらつきが見られるが、試料③、⑫、⑰、⑲については低濃度であってもIC法とISE法の結果は良く一致している。これらの分解抽出液は透明で、遠心分離の必要は無いと判断された試料であった。これらの結果からCl⁻ 0.5 mg/kg以下の実試料の分析も可能であることが分かる。

IC法とISE法は両者共に同じ溶媒と金属ナトリウムによりPCBの分解を行うが、IC法ではISE法の半量の試薬量で分解を行うという違いがある。ばらつきの見られた試料②、⑤、⑩、⑬、⑯、⑱についてはどちらの結果が正しいかこれだけのデータからは判断できないが、ISE法の検出下限値が5 mg/kgであることから5 mg/kg以下のPCBの測定値は信頼性に欠けると考えられる。あるいは、試薬量の半量化がPCBの種類等の違いによる脱塩素化の程度に何らかの影響を与えている可能性もある⁷⁾⁸⁾と考えられる。

4 結 語

絶縁油中PCBを分解し、生成した塩化物イオンをイオンクロマトグラフ法で定量するための分解キットを改良した。水素イオン型陽イオン交換樹脂を添加し、分解抽出液を中性とした。また、分解キット中の金属Na量と分解溶媒量を半量化し、Cl⁻の定量を妨害するピークを低減することにより精度良くCl⁻を定量できるクロマトグラムが得られた。これによるKC600の定量下限値は0.051 mg/kg

であった。ISE 法と IC 法での実試料の分析結果は 5 mg/kg 以下ではばらつきも見られたが、全体的には良く一致していた。改良された PCB 分解キットで絶縁油中の低濃度 PCB の存在をスクリーニングできることが明らかになった。改良キットの製品化に当たっては陽イオン交換樹脂を分解試薬と同様にガラス管に封入し、キットの中で割って使用できるようにする予定である。これにより操作性の向上とコンタミの除去を期待できる。

(2004 年 9 月, 日本分析化学会
第 53 年会及び 2004 年 12 月,
日中韓合同イオンクロマトグラ
フィー討論会において一部発表)

文 献

- 1) 2001 年 8 月 1 日 JEMA (日本電機工業会) 環境部編: “PCB 問題をめぐる動向について”.
- 2) JIS K 0093, 用水・排水中のポリクロロビフェニル (PCB) の試験方法 (2002).
- 3) デクシル社 L200DX 取扱説明書.
- 4) N. D. Scott, J. F. Walker, V. L. Hansley: *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2442 (1936).
- 5) Fieser & Fieser: *Reagents for Organic Synthesis*, **1**, p. 711 (1967), (J. Wiley & Sons, New York).
- 6) L. M. Liggett: *Anal. Chem.*, **26**, 748 (1954).
- 7) 有泉 彰, 大塚哲郎, 神山昌士, 細見正明: *環境化学*, **7**, 793 (1997).
- 8) 野馬幸夫, 酒井伸一, 光原好人, 松山喜代志: 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集 2004, E1-2, 1310 (2004).

要 旨

塩化物イオン選択性電極 (ISE 法) を用いて絶縁油中のポリ塩化ビフェニル (PCB) を測定する市販の PCB 分解キットを, イオンクロマトグラフ (IC) 法で 0.5 mg/kg 以下の PCB を定量できるように改良した。これは日本で新たに設定された絶縁油中の PCB 廃棄基準値が 0.5 mg/kg であるのに対して, ISE 法を使用している従来のキットでは定量下限値は 5 mg/kg であり, これに対応できないためである。PCB 分解キットの基本的な操作手順は以下の通りである; PCB を含む絶縁油のサンプルをキットの中で安定化した金属 Na と溶媒によって PCB を塩化物イオンに分解する。この塩化物イオンを水で抽出し, IC 法で定量し, PCB の値に換算する。この方法では, 分解後の抽出液が生成物の NaOH により強アルカリとなり, ウォーターディップが大きいため, 精度良く塩化物イオンを定量することができない。これは PCB の分解剤として多量の金属 Na を用いているために起こる。抽出液中の多量の Na^+ を除去し中性にするために, 陽イオン交換樹脂を使用すること, また分解剤の Na と溶媒の量を従来のキットの半量とすることで良好な塩化物イオンのクロマトグラムを得た。IC 法と ISE 法による実試料の分析結果は比較的良く一致していたが, PCB 含有量 5 mg/kg 以下ではばらつきが見られた。この新しい方法は絶縁油中の PCB 廃棄基準値の 0.5 mg/kg のスクリーニングに有効であることが分かった。