ガスクロマトグラフィー／負化学イオン化質量分析 による絶縁油中 PCB の迅速分析

待井 泰人¹⁾, 熊崎 脩¹⁾, 水野 賢二²⁾, 永野 貢³⁾,
早坂 孝雄³⁾, 長谷 良悦⁴⁾, 近藤 博信⁵⁾, 出口 武志⁵⁾

¹⁾中部電力株式会社エネルギー応用研究所 (〒459-8522 愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20-1)

²⁾中部電力株式会社碧南火力発電所 (〒447-0824 愛知県碧南市港南町2丁目8-2)

³⁾東北電力株式会社研究開発センター (〒981-0952 宮城県仙台市青葉区中山7丁目2-1)

⁴⁾元東北電力株式会社 研究開発センター

⁵⁾株式会社テクノ中部技研センター (〒459-8001 愛知県名古屋市緑区大高町字北関山20-1)

[平成15年5月1日受理]

Rapid Analysis of PCB in Insulating Oil by Gas Chromatography/ Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometer

Yasuto MACHII¹⁾, Osamu KUMAZAKI¹⁾, Kenji MIZUNO²⁾, Mitsugu NAGANO³⁾,
Yoshio HAYASAKA³⁾, Ryoetsu HASE⁴⁾, Hironobu KONDO⁵⁾ and Takeshi DEGUCHI⁵⁾

¹⁾Energy Applications Research and Development Center of Chubu Electric Power Co., Inc.
(20-1 Kitasekiyama, Ohdaka-cho, Midori-ku, Nagoya, Aichi 459-8522)

²⁾Hekinan Thermal Power Station of Chubu Electric Power Co., Inc.
(2-8-2 Kohnan-cho, Hekinan, Aichi 447-0824)

³⁾Research and Development Center of Tohoku Electric Power Co., Inc.
(7-2-1 Nakayama, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 981-0952)

⁴⁾Former Research and Development Center of Tohoku Electric Power Co., Inc.

⁵⁾Technology and Research Center of Techno Chubu Co. Ltd.
(20-1 Kitasekiyama, Ohdaka-cho, Midori-ku, Nagoya, Aichi 459-8001)

[Received May 1, 2003]

Summary

In order to achieve the rapid analysis of PCB in insulating oil, optimization of the operating conditions of the GC-MS/NCI method, including ion source temperature, emission current, reaction gas and gas volume estimation, was carried out.

Only a dilution with n-hexane was enough in our pre-treatment process, instead of the complicated pre-treatment such as clean-up processes with column chromatography, the extraction/concentration process, etc., to analyze the samples with a level down to 0.3 mg/kg-PCB, which was less than 0.5 mg/kg-PCB, the pre-treatment criteria in the relevant Japanese law.

The correlation between our method and the official one was fairly good in terms of the test results using the samples of insulating oil containing PCB after de-chlorination treatment.

In conclusion, we could develop the rapid PCB analysis method by using a GC-MS/NCI method.

The time for analysis could be reduced to less than 1 hour, and the virtually no wastes were produced during pretreatment procedure.

The method is suitable for routine monitoring of PCB during operation of PCB treatment plants.

Key words: PCB, GC-MS, NCI, Analysis, Insulating oil

1. はじめに

PCB (ポリ塩化ビフェニル) は化学的に安定で不燃性、電気絶縁性が高いことから、熱媒体、電気絶縁油など広い範囲で使用されてきたが、その毒性と環境影響が社会問題化し、1972年に行政指導によって製造中止となり、製造者等には回収、自己保管が指示され、保管が継続されている。

しかし、30年近い長期間の保管により、PCB の不明または紛失等による環境汚染が懸念されている。

このような状況から、PCB の処理を推進することは急務であり、2001年7月に「PCB 廃棄物の適正な処理の推進に関する法律」が施行され、15年間で処理することが定められた。一方、処理方法については、1998年の「廃棄物の処理および清掃に関する法律」改正で化学分解法が認められたことを受けて、処理装置が開発され、PCB 処理施設の設置が進んでいる。

PCB 処理施設では、処理プロセスにおける PCB 濃度を確認するため分析が不可欠であるが、公定分析法¹⁾では鉱物油などの妨害物質の影響を除くために PCB 成分の分離が必要であることから、分析結果が得られるまでに1週間程度要する。そのため、リアルタイム性が要求される処理プロセスにおける PCB 分析には適応性がない。このことから、処理プロセスにおいて迅速に分析できる簡易で高感度な分析方法が望まれている。

著者らは、PCB 処理プロセスにおいて日常管理および処理後の判定として PCB 分析に活用できるガスクロマトグラフィー／負化学イオン化質量分析法 (GC-MS/NCI) を用いた、PCB 迅速分析法を確立したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 PCB 含有絶縁油試料

PCB として保管されているものの多くは絶縁油であり、PCB 無害化処理装置も絶縁油の処理を主目的にしているため、実験試料も PCB 含有絶縁油とした。

PCB 無害化処理前絶縁油として10検体、無害化処理後絶縁油は、2種類の化学分解法で処理した2検体を用いた。

2. 2 試薬

・二～九塩素化ビフェニル標準試薬

カネクロール KC300, KC400, KC500, KC600 : GL Sciences 製

・一塩素化、十塩素化ビフェニル標準試薬

2-Monochlorobiphenyl, 3-Monochlorobiphenyl, 4-Monochlorobiphenyl, 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl: GL Sciences 製

・1,4-ジプロモナフタレン : 東京化成製

内標準物質として使用。

・*n*-ヘキサン : 残留農薬・PCB 試験用キシダ化学製

希釈溶媒として使用

・二～九塩素化ビフェニル標準原液

KC300, KC400, KC500, KC600を重量比で1 : 1 : 1 : 1に混合して、10mg/ℓのPCB標準原液として調製した。調製時の溶媒は、*n*-ヘキサンを用いた。

・一塩素化および十塩素化ビフェニル標準原液

それぞれ10mg/ℓの標準原液を調製した。調製時の溶媒は、*n*-ヘキサンを用いた。

・内標準物質

1,4-ジプロモナフタレンを希釈し、0.5mg/ℓに調製した。調製時の溶媒は、*n*-ヘキサンを用いた。

・二～九塩素化物標準 PCB

10ml メスフラスコに PCB を含有していない新絶縁油 0.1g, 内標準物質 1ml を添加し、二～九塩素化ビフェニル標準原液を0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1.0mg/ℓになるように添加・調製した。なお、油中換算で各々、0.5, 1.0, 5.0, 10, 50, 100mg/kg となる。

・一塩素化物および十塩素化物標準 PCB

二～九塩素化物標準 PCB と同様、10ml メスフラスコに新絶縁油と内標準物質を各々添加し、一塩素化および十塩素化ビフェニル標準原液を0.0005～0.05mg/ℓになるように添加・調製した。

一塩素化および十塩素化ビフェニルも、油中換算で0.05～5 mg/kg となる。

2. 3 装置および分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析装置 : Hewlett・Packard 製6890ガスクロマトグラフにHewlett・Packard 製5973MSD 質量分析計を接続したもの。

ガスクロマトグラフ部の条件は次の通りである。

カラム：HP-5MS（膜厚0.25 μ m，内径0.25mm ϕ ，長さ30m）

カラム温度：70 $^{\circ}$ C（1.5分），70～185 $^{\circ}$ C（30 $^{\circ}$ C/分），185～300 $^{\circ}$ C（6 $^{\circ}$ C/分）

注入口温度：280 $^{\circ}$ C，インターフェイス温度：280 $^{\circ}$ C，注入量：3 μ l，注入方法：スプリットレス注入

質量分析部の条件は次の通りである。

イオン化法：NCI法，イオン源温度：250 $^{\circ}$ C，四重極温度：106 $^{\circ}$ C，反応ガスおよび流量：メタン（高純度99.999%以上）1.5～2.25ml/分，イオン化電流：50～300 μ A

定量は質量分析計の選択イオン検出法（SIM）で行い，PCBはm/z（質量電荷比）35，内標準物質はm/z81で行った。

2. 4 前処理操作

NCI法は，熱電子の解離共鳴捕獲反応²⁾により，極めて効率的にハロゲン分子のイオンを生成するため，PCB等ハロゲン化合物を高感度且つ高選択的に検出可能である。また，質量分析部の電圧極性を反転させるため，絶縁油の主成分である炭化水素に感度がない。

そのため，PCB含有絶縁油からPCB成分と炭化水素を分離精製する必要がないことから，10mlメスフラスコに直接，絶縁油を0.1g秤量して，内標準物質1mg添加後，溶媒にn-ヘキサンを用いて10mlに定容し，試料とした。

2. 5 NCIの最適イオン化条件

NCIの生成するイオン量は，化合物の種類やイオン化の条件に依存する可能性がある²⁾。そこで，PCB標準物質について，NCIでエミッション電流，反応ガスをそれぞれ50～300 μ A，1.5～2.25ml/minの範囲で変化させ，生成するイオン量を測定し，最適条件を選定した。

2. 6 定量法の検討

定量にあたって，二～九塩素化ビフェニル標準溶液（KC300～600の等量混合物）に一塩素化および十塩素化ビフェニルが含まれていないため，一塩素化および十塩素化ビフェニルはそれぞれのPCB標準試薬により検量線を作成し，検量線から濃度を算出する方法とした。

二～九塩素化ビフェニルは，二～九塩素化ビフェニル標準溶液を使用するが，NCIは同族体でも異性体により検出感度が異なることが実験の結果判明した。そのため，検量線を使用した定量法では試料中の異性体存在状況により誤差が生じる可能性が大きいことから，NCIと同様に異性体により感度が異なる電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフィー（ECD-GC）でPCB定量に用い

られている，PCB異性体の濃度および重量%（以下CB%）を算出し数値化する定量方法³⁾を用いた。CB%の算出は異性体による感度差が少ない，イオン化に電子衝撃法（EI）を用いたガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS/EI）で二～九塩素化ビフェニル標準溶液（KC300～600の等量混合物）を分析した結果を用いた。同族体を有するPCB異性体は相互に同一イオン強度を示すものと仮定して，この分析結果からKC300～600のPCB異性体含有量を算出した。なお，GC-MS/EIの分析条件は，GC-MS/NCIと同一条件でイオン化電圧は70eVで行った。

定量は，親イオン群中，最強強度を示すイオンの面積を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 最適イオン化条件の選定

イオン源温度を250 $^{\circ}$ C一定にして，エミッション電流と反応ガス量を変化させ，イオン量（ピーク面積）を測定した結果，Fig. 1, 2に示すようにエミッション電流値が高く，且つ反応ガス量を増加した方が生成するイオン量は多くなった。

装置の仕様上，エミッション電流の最高使用電流値が300 μ Aのため，フィラメントの寿命面からエミッション電流値は250 μ Aを選定した。

反応ガス量については，増加させることにより装置内真空度の低下につながるため，真空度の許容範囲内で最大流量である2.25ml/minを選定した。

3. 2 定量法

総PCBの定量は，二塩素化～九塩素化ビフェニルと一，十塩素化ビフェニルを個別に定量を行い，合計して算出した。

二塩素化～九塩素化ビフェニルの数値化による定量は次のとおり行った。

① GC-MS/NCIに100mg/kgに調製した二～九塩素化ビフェニル混合標準液（KC300～600の等量混合物）を3 μ l注入し，得られたFig. 3に示すクロマトグラムに従ってリテンションタイム（ピーク番号）ごとにピーク面積（ H_i ）を読みとる。

② Table 1に示した各ピークのCB%を標準液の各ピークの面積（ H_i ）で除した値をK値とする。

$$K = \frac{CB\%}{H_i} \quad \begin{array}{l} K: \text{各ピーク単位面積あたりのCB\%} \\ H_i: \text{標準PCBの各ピーク面積} \end{array}$$

③ 被検試料を標準液と同一条件でGC-MS/NCIに注入し，ピーク番号ごとにピーク面積（ H_2 ）を読みとり，M値をピーク番号ごとに次式で算出する。

$$M = K \times H_2 \quad \begin{array}{l} M: \text{測定PCB各ピークのCB\%} \\ H_2: \text{測定PCBの各ピーク面積} \end{array}$$

Fig. 1 Relation between emission current and intensity of Cl ion amount expressed with the area of chromatogram (I)

Fig. 2 Relation between reaction gas volume and intensity of Cl ion amount expressed with the area of chromatogram (I)

④被検試料中の二～九塩素化ビフェニル濃度は、次に示す計算式で算出した。また、内標準物質として添加した1,4-ジプロモナフタレンのピーク面積で補正を行った。

$$\text{被検試料(油中)の二～九塩素化ビフェニル濃度(mg/kg)} \\ = \text{標準 KC 濃度(mg/kg)} \times \frac{\sum M}{\sum CB\%} \times \frac{A}{B} \times \frac{\text{定容量}(\ell)}{\text{試料量(mg)}} \times 10^4$$

A: 標準 PCB の内標準ピーク面積

B: 測定 PCB の内標準ピーク面積

Fig. 3 Gas chromatogram of 100mg/kg standard PCB solution (equivalent compound KC300~600) with GC-MS/NCI

一塩素化および十塩素化ビフェニルの定量は、それぞれの標準試薬により検量線を作成し、検量線から被検試料のPCB濃度を算出した。

総PCBの算出は、数値化法で算出した二～九塩素化ビフェニル濃度 (mg/kg) と検量線により算出した一塩素化および十塩素化ビフェニル濃度を合計して算出した。

被検試料のPCB濃度の算出例を次に示す。

①数値化法で算出する二～九塩素化ビフェニル濃度のCB % (Table 1に示す) はいつも一定とし、記録しておく。

② Fig. 3のリテンションタイム (ピーク番号) に従って標準液のクロマトグラムのピーク面積 (H_1) を読みとり、 $CB \% / H_1$ を計算しKとする。

③被検試料のPCBクロマトグラムの各PCBピークから得られたピーク面積 (H_2) を読みとり、 $K \times H_2$ を計算しMとする。(MをTable 2に示す)

④各Mを合計して ΣM とし、さらに定容量、試料量を式に代入して二～九塩素化ビフェニル濃度を算出する。

具体的には、標準KC濃度: 100mg/kg, ΣM : 8.494, $\Sigma CB \%$: 99.73, 内標準ピーク面積補正は、標準液ピーク面積値 (A): 869836, 被検試料液ピーク面積値 (B): 749722でA/Bは1.160, 定容量: 0.01 ℓ , 試料量: 100mgとすると、二～九塩素化ビフェニル濃度は、9.88mg/kgとなる。

一塩素化および十塩素化物質については、内標準物質により補正した検量線より求めた。具体的に検量線係数は、2-モノクロロビフェニル: $y = 296.23x$, 3-モノクロロビフェニル: $y = 1203.4x$, 4-モノクロロビフェニル: $y = 900.82x$, デカクロロビフェニル: $y = 35.59x$ となる。

被検試料液のPCBピーク面積値は、2-モノクロロビフェニル: 271, 3-モノクロロビフェニル: 193, 4-モノクロロビフェニルとデカクロロビフェニルは検出されなかった。検量線係数と被検試料液ピーク面積値を乗じた値に内標準物質のピーク面積値749722で除した値がPCB濃度 (mg/kg) となり、2-モノクロロビフェニル: 0.1071 (mg/kg), 3-モノクロロビフェニル: 0.3098 (mg/kg) となり、一塩素化ビフェニルの全異性体の濃度は0.417 (mg/kg) となる。

総PCB量は、先に求めた二～九塩素化ビフェニル濃度9.88mg/kgと0.417mg/kgを合計して10.3mg/kgとなる。

3. 3 再現性と安定性

0.5mg/kg 二～九塩素化物質ビフェニル標準液を用いて前処理操作から分析までの操作を7回行い、分析値再現性を調査した結果、変動係数 (C.V) は6.8%で良好であった。

また、絶縁油を直接注入することによる注入口、イオン源等の汚染が懸念されたが、再現性、安定性試験の間、KC300~600の等量混合標準物質0.5mg/kgを約120回注入してピーク面積変化を調査した結果、Fig. 4に示すように安定した分析が可能であった。

3. 4 直線性と定量下限

標準PCB試薬を用い直線性を調査した結果、KC300~600の等量混合標準物質の、0.5mg/kg ~ 100mg/kgまでの濃度範囲における直線性は、Fig. 5に示すように相関係

Table 1 CB% of PCB components in a GC-MS/EI chromatogram of Kanechlor mixture

Peak No.	RT (min)	CB%	Cl _n	Peak No.	RT (min)	CB%	Cl _n
1	7.095	0.372	2	42	13.222	0.204	5
2	7.452	0.054	2	43	13.294	3.843	6
3	7.614	0.202	2	44	13.339	2.544	5
4	7.709	1.407	2	45	13.557	0.165	6
5	8.028	0.245	3	46	13.624	0.067	5
6	8.396	3.067	3	47	13.663	0.076	5
7	8.435	1.496	3	48	13.747	0.415	6
8	8.586	0.210	3	49	13.898	4.101	6
9	8.737	1.642	3	50	13.970	1.226	6
10	9.072	0.518	3	51	14.004	1.009	5
11	9.133	0.199	3	52	14.216	0.815	6
12	9.245	7.170	3	53	14.261	1.305	7
13	9.446	2.875	3	54	14.395	0.127	6
14	9.597	1.249	3	55	14.456	0.495	7
15	9.686	0.561	4	56	14.596	3.493	6
16	9.848	0.220	4	57	14.668	0.480	6
17	9.932	4.055	4	58	14.808	0.445	7
18	10.027	2.332	4	59	15.031	2.193	7
19	10.100	1.031	4	60	15.160	1.039	7
20	10.362	2.422	4	61	15.305	0.388	6
21	10.446	1.272	3	62	15.434	0.217	7
22	10.636	1.994	4	63	15.635	1.691	7
23	10.803	0.350	4	64	15.780	0.761	7
24	10.943	0.092	4	65	15.914	0.742	6
25	11.072	0.101	4	66	16.070	0.308	6
26	11.155	1.446	4	67	16.188	0.181	7
27	11.228	3.548	4	68	16.361	3.220	7
28	11.312	5.993	4	69	16.428	0.199	7
29	11.463	0.480	5	70	16.545	0.054	7
30	11.703	2.098	4	71	16.685	0.251	8
31	11.842	3.773	5	72	17.137	0.936	7
32	11.971	1.221	5	73	17.277	0.052	8
33	12.122	0.054	5	74	17.366	1.025	8
34	12.222	0.119	5	75	17.511	0.962	8
35	12.345	0.769	5	76	17.891	0.024	7
36	12.468	1.273	5	77	18.304	0.368	8
37	12.574	0.443	5	78	18.483	0.043	9
38	12.635	0.961	6	79	18.829	0.764	8
39	12.708	3.629	5	80	18.975	0.052	8
40	12.993	1.510	6	81	19.829	0.174	9
41	13.110	0.822	6	計	—	99.73	—

RT: Retention time of PCBs

Cl_n: Number of substituted chlorine

Table 2 The estimated value of M

Peak No.	RT (Min)	M	Cl _n	Peak No.	RT (Min)	M	Cl _n
1	8.147	0.143	2	42	14.966	0.006	5
2	8.549	0.033	2	43	15.039	0.043	6
3	8.739	0.048	2	44	15.100	0.118	5
4	8.845	0.500	2	45	15.335	0.004	6
5	9.225	0.100	3	46	15.407	0.007	5
6	9.643	0.561	3	47			5
7	9.694	0.349	3	48	15.519	0.007	6
8	9.856	0.049	3	49	15.681	0.049	6
9	10.034	0.360	3	50			6
10	10.470	0.061	3	51	15.810	0.064	5
11			3	52	16.022	0.009	6
12	10.610	1.113	3	53			7
13	10.833	0.522	3	54	16.217	0.005	6
14	11.006	0.254	3	55	16.295	0.013	7
15	11.112	0.083	4	56			6
16	11.291	0.020	4	57	16.497	0.012	6
17	11.369	0.355	4	58	16.647	0.010	7
18	11.475	0.283	4	59	16.865	0.005	7
19	11.565	0.276	4	60	17.022	0.004	7
20	11.855	0.254	4	61	17.167	0.011	6
21	11.950	0.329	3	62			7
22	12.162	0.431	4	63	17.502	0.004	7
23	12.352	0.038	4	64	17.658	0.003	7
24	12.497	0.015	4	65	17.803	0.008	6
25	12.648	0.008	4	66	17.949	0.003	6
26	12.726	0.151	4	67			7
27	12.810	0.362	4	68	18.245	0.011	7
28	12.905	0.484	4	69			7
29	13.073	0.028	5	70			7
30	13.330	0.243	4	71			8
31	13.475	0.170	5	72	19.060	0.007	7
32	13.615	0.080	5	73			8
33			5	74			8
34	13.894	0.010	5	75			8
35	14.033	0.040	5	76			7
36	14.162	0.069	5	77			8
37	14.290	0.026	5	78			9
38	14.341	0.025	6	79			8
39	14.419	0.166	5	80			8
40	14.726	0.032	6	81			9
41	14.860	0.021	6	計	—	8.494	—

RT: Retention time of PCBs

Cl_n: Number of substituted chlorine

数0.9999と非常に良好であった。一塩素化物の、0.05mg/kg～5.0mg/kgまでの濃度範囲における直線性も3異性体ともに相関係数0.9998以上で非常に良好であった。十塩素化物は、5.0mg/kgの高めの濃度域において、やや2次的な上昇曲線を描く傾向にあったが、0.05mg/kg～1.0mg/kgまでの濃度範囲における直線性は相関係数0.9996と非常に良好であった。

十塩素化ビフェニルについては、絶縁油中の含有量は少ないことから、1.0mg/kgまでの定量で十分実用可能

である。

一、十各塩素化別の検出限界は、0.5mg/kg一、十塩素化物標準PCBの10回繰り返し分析から算出した標準偏差の3倍とした。二～九塩素化別の検出限界は個々の各塩素化ビフェニルの最強ピークからS/N=3として求めた。(検出限界をTable 3に示す)

PCBトータルでの定量下限については、0.5mg/kg二～九塩素化物標準PCBの7回繰り返し分析から算出した標準偏差を10倍して求めた結果、0.3mg/kgであった。

Fig. 4 Relation between the ratio of the area for chromatogram of PCB and that of internal standard material, and total amount of sample injection

Fig. 5 Calibration curve of KC300～600 mixture (0.5mg/kg～100mg/kg)

以上の結果から、PCB 無害化処理後の絶縁油分析に用いても PCB 処理基準である0.5mg/kgを十分満足できる感度と精度を有する分析法と確認できた。

Fig. 6に0.5mg/kg二～九塩素化物標準PCBのGC-MS/NCIによるガスクロマトグラムを示す。Fig. 7に0.5mg/kg一塩素化物標準PCBのGC-MS/NCIによるガスクロマトグラムを示す。

3. 5 実試料による公定法との相関性調査

PCB 無害化処理前後の絶縁油について、GC-MS/NCIと公定法で同一試料(n=10)を分析し、PCB濃度2ppm以下(n=6)と10ppm以下(n=10)に分けて相関調査を行った結果、2ppm以下は0.9916であり、10ppm以下は0.9952と良好な相関が見られた。

Fig. 8に本迅速法と公定法の相関グラフを示す。

また、PCB 無害化処理後絶縁油においても、Table 4に示すように公定法と良く一致した。

Fig. 9, 10にPCB 無害化処理前後の代表的なGC-MS/NCIによるガスクロマトグラムを示す。

要 約

GC-MS/NCIを用いた分析の条件として、NCIイオン化部のイオン源温度、エミッション電流、反応ガスおよ

び反応ガス量等の最適条件を見出した。本迅速法は、煩雑且つ複雑なカラムクロマト分離、抽出・濃縮等の前処理を省略でき、*n*-ヘキサンによる希釈操作のみで絶縁油中PCB処理基準である0.5mg/kgを下回る0.3mg/kgを測定できた。

PCB 無害化処理前後の実試料を用いた公定法との相関係数も良好であった。

全分析所要時間は1時間以内であり、また、廃棄物も発生しない利点があるため、PCB 無害化処理プロセスにおいて十分、活用可能な迅速分析法である。

文 献

- 1) 厚生省：特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法 平成4年厚生省告示第192号(改正 平成10年8月第222号)
- 2) 滝埜昌彦, 山上 仰, 代島茂樹：自動前処理装置を用いるガスクロマトグラフィー／負イオン化学イオン化質量分析法による除草剤の一斉分析, 分析化学, **45**, 559-567 (1996)
- 3) 宮田秀明, 青笹 治, 間瀬山香里, 太田壮一：キャピラリーカラム・ECD- ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル(PCBs)の数値化法, 環境化学, **4**, 819-829 (1994)

Table 3 Detection limit of several PCB compounds

Compounds		Peak NO.*	Detection limit (mg/kg)
mono CB	(2-)	—	0.03
	(3-)	—	0.2
	(4-)	—	0.06
di CB		4	0.01
tri CB		1 2	0.01
tetra CB		2 8	0.01
penta CB		3 9	0.01
hexa CB		5 6	0.005
hepta CB		6 8	0.005
octa CB		7 9	0.005
nona CB		8 1	0.01
deca CB		—	0.03

* Indicating the peak number in Table 1

Fig. 6 Gas chromatogram of 0.5mg/kg PCB solution (equiponderant compound KC300~600) with GC-MS/NCI

Fig. 7 Gas chromatogram of 0.5mg/kg PCB solution (compound monochlorobiphenyl) with GC-MS/NCI

Fig. 8 Correlation of analytical values at the official method and our method

Table 4 PCB concentration in insulating oil, determined by the A sample and B sample

Compounds	A sample(mg/kg)		B sample(mg/kg)	
	Our method	Official method*	Our method	Official method*
mono CB	0.30	0.46	N.D	N.D
di CB	0.16	0.21	N.D	N.D
tri CB	0.11	0.10	N.D	N.D
tetra CB	0.072	0.058	N.D	N.D
penta CB	0.035	0.035	N.D	N.D
hexa CB	0.025	N.D	N.D	N.D
hepta CB	N.D	N.D	N.D	N.D
octa CB	N.D	N.D	N.D	N.D
nona CB	N.D	N.D	N.D	N.D
deca CB	N.D	N.D	N.D	N.D
Total PCB	0.70	0.86	N.D	N.D

* Analytical method established by "Ministry Implementation Rules of Waste Disposal and Clean-up Law"

Fig. 9 Typical gas chromatogram of insulating oil with GC-MS/NCI prior to chemical processing

Fig. 10 Typical gas chromatogram of insulating oil with GC-MS/NCI following chemical processing