オンライン GPC/GC による絶縁油中低濃度 PCB の簡易自動分析法に関する検討

小林 信弥, 和田 豊仁, 日根 隆, 山田 恭子*

(株)島津製作所分析計測事業部応用技術部 (〒604-8511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1)

* (株)島津総合分析試験センター (〒259-1304 神奈川県秦野市堀山下380-1)

[平成17年11月10日受理]

Study of using an Online GPC/GC for Simplified Automated Analysis of Low Concentrations of PCBs in Insulating Oil

Nobuya KOBAYASHI, Toyohito WADA, Takashi HINE and Kyoko YAMADA *

Shimadzu Corporation, Analytical Application Department
(1 Nishinokyo-Kuwabara, Nakagyo, Kyoto, Kyoto 604-8511)

* Shimadzu Analytical & Measuring Center, Inc.
(380-1 Horiyamashita, Hadano, Kanagawa 259-1304)

[Received November 10, 2005]

Summary

A simple and precise analytical method is needed for checking insulating oil contaminated with low concentrations of PCBs. Conventional methods for the analysis of PCB-contaminated insulating oil samples require long pretreatment time with highly skilled technicians. The aim of the present study was to develop a simplified automated analytical method that would reduce the amount of labor required for analyzing low concentrations of PCBs in insulating oil. An online GPC/GC was built using an existing HPLC and a GC. After optimization of analytical conditions of the automated GPC/GC system by using standard PCB solution, standard-added waste insulating oils were pretreated with sulfuric acid and analyzed. Repeatabilities (RSD) of the analysis of PCB-containing waste oil at 0.5 mg/kg were from 3.3 % to 6.8 %, and the method detection limit (3σ) and the method quantification limit (10σ) were 0.1 mg/kg and 0.34 mg/kg, respectively. Good stability and reliability of the analysis was shown in the repeated analysis of 137 samples for one week, confirming applicability of the system for insulating waste oils contaminated with low concentrations of PCBs.

Key words: PCBs, Insulating oil, GPC/GC, Pretreatment, Automated analysis

1. はじめに

1950年代からコンデンサ, 変圧器等の電気設備に使用されてきた PCB は日本国内においてはその高い毒性ゆえに1972年以降製造・使用が禁止されている。その後,

特別管理産業廃棄物に指定され, 厳重な管理が義務付けられているが長期保管による紛失が発生しており, 保管の継続による環境汚染が懸念されている。2001年には「PCB 廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が施行され, PCB 廃棄物を所有する事業者等には保管状

況の届け出、一定期間内に適正に処分することが義務づけられた。これに伴い、国、都道府県では PCB 廃棄物処理基本計画の策定や全国各地での拠点的広域処理施設の整備など PCB 廃棄物処理事業が進められつつあり、国内 5 ヶ所で処理プラントを稼働させ、2016年3月までに処理が行われる予定である。また、近年、これとは別に、変圧器（トランス）など重電機器内の絶縁油から微量（数 ppm 程度）の PCB が検出された事例、また、OF ケーブル（絶縁油を用いる地中送電線）の絶縁油から微量の PCB が検出された事例が報告されており、経済産業省および環境省は PCB 廃棄物として適性に対応する必要があるとして2003年に「低濃度 PCB 汚染物対策検討委員会」を設置し、低濃度 PCB 汚染電機機器の特定、対策を検討している。現在、これらの PCB に汚染されている可能性のある検査対象検体数は数百万にのぼるといわれているが、絶縁油中の PCB 分析においてはその前処理操作、分析操作に多くの時間と熟練した技術を要するため、より簡便な分析方法の開発が急務である。

絶縁油中 PCB 分析法としては、HPLC を用いた順相カラム-GC/MS 法¹⁾、NCI による GC/MS 法²⁾および松原らの GPC カラム-GC/ECD 法³⁾ 等がある。松原らは食品中の農薬分析の前処理に用いられている GPC 法を絶縁油と PCB の分離に適用し、硫酸処理と組み合わせることによって95%以上の絶縁油を除去できるとしている。報告者らは既にオンライン GPC/GC システムを構築し、「ポリマーの分子量および添加剤の一斉分析」に適用した経験があり⁴⁾、松原らの方法をこのシステムに組み込めば分析条件を変えるだけで絶縁油中の微量 PCB 分析が自動化可能であると判断し、検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 試薬および溶媒

実験に用いた試薬および溶媒は次のものである。

PCB 標準品：GL サイエンス社製カネクロールキット (KC-300, 400, 500, 600)

GPC 用移動相：シクロヘキサン JIS K8464S 規格
和光純薬工業株式会社製
酢酸エチル JIS K8361S 規格
和光純薬工業株式会社製

試料注入用溶媒：テトラヒドロフラン (THF) ⑤規格

和光純薬工業株式会社製

2. 2 装置

GPC/GC システム構築に用いた装置はいずれも島津製作所製である。システムは LC-10A シリーズを用いた GPC 部とインターフェース部、GC-17A AFw に PTV インジェクタを搭載した GC 部およびクロマトバック C-R7

Aplus のデータ処理部から成る。各部の詳細は次のとおりである。

[GPC 部]

送液ポンプ：LC-10AD, 自動試料注入装置：SIL-10A, カラム恒温槽：CTO-10AC, 紫外分光光度計：SPD-10A, 示差屈折計：RID-10A, システムコントローラ：SCL-10A

[インターフェース部]

高圧流路切換バルブ：FCV-12AH, オプションボックス L

[GC 部] GC-17A AFw+ECD-17+PTV(OCI-17)

[データ処理装置部] クロマトバック C-R7Aplus

2. 3 分析の手順とシステムの動作

GPC/GC システムの構成を Fig. 1 に、また、分析の手順を下記に示す。

(1) 硫酸処理を行った絶縁油試料を GPC 用移動相（酢酸エチル／シクロヘキサン混合液）に溶解させた後、自動試料注入装置で GPC に注入し、絶縁油部分と PCB 部分に分離する。

(2) GPC 用検出器を出た PCB を含む溶出液をトラップ用ループに導入する。PCB を含む溶出液の量は本実験に使用した GPC カラムおよび移動相などの分析条件下では約 4 mL となり、その全量を GC の PTV に注入するには時間がかかりすぎるため、スプリットして PCB 溶出全領域に渡ってその一部をトラップ用ループに入れるようにした。スプリット比の設定は内径 0.3mm の SUS パイプ (Fig. 1 の R1, R2) の長さを調整して行った。

(3) 流路を切換えてループ内の PCB を含む GPC 溶出液を GC の PTV に注入する。

流路の切り替えは高圧流路切り替えバルブ (Fig. 1 の V1, V2) を用いて行った。切り替えの時間は、予め PCB 標準品を GPC 分析し、その溶出時間と GPC 移動相流量と溶出液のスプリット比、配管の死容積から計算されるトラップ用ループへの移行時間から算出した。

(4) PTV 内にて注入された GPC 溶出液の大部分を気化、除去する。

PTV 内のガラスインサートには PCB を捕捉するための充填剤が充填されており、一定温度下で溶出液中の PCB を充填剤に捕捉しながら GPC 溶出液を気化させ、GC のスプリットラインから排出させる。

(5) PTV の温度を急激に上げ、充填剤に捕捉された PCB を気化させてキャピラリー GC-ECD で昇温分析する。

試料注入、流路の切り替え、GC の昇温分析の開始などは LC のシステムコントローラから制御し自動化した。

Fig. 1 The scheme of GPC/GC system

3. 結果と考察

3. 1 GPC における絶縁油と PCB の溶出挙動

松原らの前処理方法における絶縁油と PCB (KC-300, 400, 500, 600 の等量混合品) の GPC カラムからの溶出挙動について調べた。

カラムは昭和電工社製 CLNpak EV-800 (300mm×8 mmI.D.) + CLNpak EV-SG (100mm×8 mmI.D.), 移動相は酢酸エチル/シクロヘキサン (3/7(v/v)) 混合液, 流速 1.0 ml/min, カラム温度 25℃ にて行った。カラムからの溶出液は紫外分光光度計 (254nm) および示差屈折計をカラム出口に直列に接続してモニターした。硫酸処理を行った絶縁油 (廃油) のクロマトグラムを Fig. 2 に示す。右のクロマトグラムは示差屈折計によるもの, 左は UV 254nm によるものである。示差屈折計のデータを見ると, 絶縁油のほとんどがこの GPC カラム, 移動相系の浸透限界 (11.5~12.0min のベースラインの落ち込み部分) より前に溶出していることがわかる。一方, PCB は同じ条件下では Fig. 3 (左) に示すように浸透限界以降の 12.5~16.5min の間に広がって溶出している。しかし, 浸透限界付近での両者の微妙な重なり具合は試料溶媒と移動相の組成の違いにより生じるベースラインの落ち込み (負ピーク) のためはっきりとは確認できない。

この負ピークは試料溶媒と移動相の組成が同じでも, 両者における溶存ガス量に違いがあるだけでも生じるため, 示差屈折計による測定においては完全に解消することは困難である。そこで, 絶縁油 (廃油) を試料として用い, GPC による絶縁油除去効果を GC-FID にて調べた。GC-FID の分析条件を Table 1 に示す。Fig. 4 に未処理の絶縁油, 硫酸処理を行ったもの, 硫酸処理後 GPC を行ったものを併せたクロマトグラムを示す。硫酸処理のみでは約 10% の絶縁油しか除去されていないが, 硫酸処理と GPC 法を併せたものでは 92.5~96% の絶縁油を除去することが出来た。この結果は松原らの報告とよく一致している。

しかし, UV 254nm によるクロマトグラムをみると示差屈折計において絶縁油の溶出が確認され始めてから暫くして絶縁油に含まれる強い UV 吸収を持つ成分が溶出し始め, 絶縁油の大部分が浸透限界付近で溶出し終わってもなお溶出し続け, 25分になってようやく終了する。PCB はこの微量ではあるが強い UV 吸収を持つ成分にクロマトグラム上では埋もれた形になっている。つまり, 本カラム, 移動相系では PCB は絶縁油中に微量に含まれる UV 吸収を持つ成分と完全に分離することは困難である。この UV 吸収成分に関しては, 佐々木らがアセトン移動相とした GPC 法により PCB と油状物質の分離

Fig. 2 GPC chromatograms of waste oil (right: RID left: UV (254 nm))

Fig. 3 Chromatograms of PCBs standard (2.0 ppm) (right: GC-ECD left: GPC-UV (254 nm))

挙動について調べ、アントラセン、ピレン、アルキルナフタレンが溶出している事を報告しており⁹⁾、本 GPC 系においても同様の多環芳香族等が溶出しているものと推察する。この溶出挙動はクロマトパターンに多少の違いこそあれ絶縁油試料に共通したものであり、また、硫酸処理を行ったものも、処理を行わないものに比べ UV 吸収成分が面積値で約 20～25% 減少しただけで、挙動に大きな違いはなかった。

3. 2 分析条件の設定および PCB 標準品のクロマトグラム

絶縁油分離用 GPC カラムとしては前述の昭和電工社製 CLNpak EV を用いたが PCB を含む溶出液の総量を抑えるために口径 8 mm のものを使用した。PCB 標準品 (KC-300, 400, 500, 600 の等量混合品 2.0 ppm GPC 用移

動相に溶解) を注入し UV 254nm にて分析した GPC クロマトグラムを Fig. 3 (左) に示す。PCB は浸透限界 (11.5～12.0min) 以降の 12.5～16.5min に溶出しており、PCB を含む溶出液の量は約 4 ml となる。この全量を GC の PTV に注入するのは時間がかかりすぎるため、1 : 6 にスプリットし、PCB を含む溶出液の 1/7 を内容積 600 μ l のトラップ用ループに導入した。トラップ用ループは HPLC 用の SUS 配管 (内径 0.8mm) を用いて作成した。PTV への試料注入用溶媒としては注入ラインに絶縁油、PCB が吸着、残存しないように溶解性を考慮して THF を使用した。PTV への試料注入速度は 100 μ l/min とした。PCB を捕捉するための PTV 用充填剤としては Celite 社製の Chromosorb W (80/100メッシュ) 25mg を用いた。右のクロマトグラムは PTV への GPC 溶出液注入完了後、PTV の温度を急激に上げ、気化した

Table 1 Analytical conditions

Instrument: GC-2010AF + AOC-20i
 Column.: UA DX-30 5m $\times$ 0.25mm I.D. df= 0.1 μ m
 Column Temp.: 60°C (1min) $\sim$ 40°C/min $\sim$ 200°C $\sim$ 15°C/min $\sim$ 350°C
 Injection Temp.: 350°C
 Detector: FID
 Detector Temp.: 360°C
 Carrier Gas: He 7.23ml/min
 (100kPa 177.6cm/s Constant Linear Velocity Mode)
 Split Ratio: 1:2
 Inj. Volume: 1 μ l

Fig. 4 GC-FID chromatograms of insulating oil (waste oil)

PCBをGC-ECDにて昇温分析したものである。26minより前に現れている数本の大きなピークはPTVへの試料注入用溶媒として用いたTHF中の不純物由来ピークであり、26min以降のピークがPCBのピークである。分析条件の詳細はTable 2にまとめた。

3. 3 PCB標準品添加絶縁油のクロマトグラム

Fig. 5に本分析システムにおける移動相ブランク、Fig. 6に検討用に用いた絶縁油（廃油）のGCクロマトグラムを示す。絶縁油（廃油）試料はすべて松原らの前処理方法に従ってFig. 7に示す硫酸処理を行った。絶縁油（廃油）には微量のPCB（約0.15ppm）混入が認められた（別途オフラインでGC-ECDを使用し再確認）。Fig. 8, Fig. 9に絶縁油（廃油）にPCB標準品を0.5ppmおよび2.0ppmの濃度に添加し、同様の処理を行った試料を分析したクロマトグラムを示す。

3. 4 分析再現性と検出限界および定量限界

特別管理産業廃棄物の判定基準は廃油の場合、0.5ppmであるため、絶縁油（廃油）にPCB標準品を0.5ppmの濃度に添加し、硫酸処理を行った試料を用いて本GPC/GCシステムによる繰り返し分析再現性を確認した。PCBの溶出区間全域から他のピークと比較的分離状態がよく、また、ピーク高さも高いピーク5本（Fig. 9中の①～⑤に相当するピーク）を選び、それらのピーク高さ及びピーク面積の再現性、また、これらを含む全ピークの総ピーク高さ、総ピーク面積の再現性（ $n = 5$ ）を求めた。それぞれのRSDは3.3～6.8%の範囲にあり、良好な再現性を示した。なお、RSDの算出にあたっては絶縁油（廃油）に元々含まれていたPCBは減算補正した。この結果からPCBの検出下限値（ 3σ ）は0.10ppm、定量下限値（ 10σ ）は0.34ppmであった。なお、一連の分析においてGC側のスプリット比を1:100

Table 2 Analytical conditions

(GPC)

Instrument: LC-10A System

Column: CLNpak EV-SG (100mm×8.0mm I.D.)

CLNpak EV-800 (300mm×8.0mm I.D.)

Mobile Phase: Ethyl Acetate / Cyclohexane=3 / 7 (v/v)

Flow Rate: 1.0 ml/min

Column Temp.: 25°C

Detector: SPD-10A 254nm

Injection Volume: 400 μ l

Effluent Split Ratio: 1:6

Trapping Loop Volume: 600 μ l

(GC)

Instrument: GC-17AAF(ECD-17+OCI-17(PTV))

Column: CBP5-S25-050(25m×0.33mm I.D. df=0.5 μ m)

Column Temp.: 55°C(5min)~15°C/min~180°C
~3°C/min~280°C(10min)

Carrier Gas: He 52kPa (55°C)

Split Ratio: 1:100

PTV Packing Material: Chromosorb W(AW,DMCS)

PTV Temp.: 75°C(1min) ~30°C/min ~105°C(1min)
~250°C/min ~340°C(52min)

Sample Injection Liquid: THF Injection Speed: 100 μ l/min

Detector: ECD-17 (1nA Range1)

Detector Temp: 340°C

Makeup Gas: N₂ 75kPa

Data Processor: C-R7A plus

Fig. 5 Chromatogram of blank (GPC mobile phase)

Fig. 6 Chromatogram of waste oil

に設定したが、このスプリット比を小さく設定すれば検出下限値、定量下限値はさらに改善されると考える。

3. 5 検量線

Fig.10にPCB標準品を用いて作成した検量線を示す。横軸はPCB濃度(0.2~5.0ppm)、縦軸は総ピーク高さおよび総ピーク面積値である。いずれの検量線もなだらかな曲線となった。

3. 6 分析安定性

自動化の可能性を探るために絶縁油(廃油)にPCB標準品を添加後、硫酸処理した試料を連続分析し、本GPC/GCシステムの分析安定性を調べた。PCB標準品の添加濃度は2.0ppmとした。これは0.5ppmと2.0ppm添加試料で再現性にあまり大きな差がなく(総ピーク高さのRSDは0.5ppmで6.8%, 2.0ppmで6.2%), また、2.0ppm添加のほうがPCBの小さなピークの分離状態を視覚的に確認しやすいためである。分析は137回(約1週間)連続して行った。Fig.11にPCBの総ピーク高さの変動を示す。横軸は10回毎の分析回数、縦軸は平均値を100%とした場合の相対値を表す。ECDを用いた分析時にしばしば経験することであるが、分析開始後、暫くは検出感度が増加し、その後は安定する傾向を示した。ピークの分離状態、ピーク形状などには経時的変化

は認められず良好であった。

3. 7 保持時間の変化

絶縁油中のPCBを分析する場合、絶縁油の除去が十分でないとPCBの保持時間が大幅に変動することは経験的によく知られている。これはカラム内に残留した絶縁油が擬似的な液相として作用するためと考えられる。137回(約1週間)の連続分析において、PCBのピークの保持時間はいずれも最終的に分析開始時のものに比べて約1%長くなった。前述の如く、GPC法でも完全に絶縁油を除去することは困難であり、特に今回のように分析カラムとしてキャピラリカラムを用いた場合は相対的な液相量が少なくなるため、この影響が現れたものと考えられる。長期連続分析において正確な定量を継続して行うためにはPCB各ピークの保持時間の確認は不可欠であり、今後の課題であるが、GPCカラムを2本直列接続してさらに絶縁油の除去効果を上げる^{6,7)}、内部標準物質を添加して保持時間の補正を行う、あるいは定期的にかラムのエージングを行う等の対策が必要と考えられる。

4. まとめ

オンライン GPC/GC を用いて絶縁油中低濃度 PCB の

Fig. 7 Flow chart for pretreatment of insulating oil with sulfuric acid

Fig. 8 Chromatogram of waste oil with 0.5 ppm PCBs added

Fig. 9 Chromatogram of waste oil with 2.0 ppm PCBs added

分析自動化について検討を行った。

- (1) 既存の HPLC と GC を組み合わせ、絶縁油と PCB を GPC 法にて分離した後、PCB のみをオンラインで GC の PTV に導入し、GC-ECD で分析する GPC/GC システムを構築した。
- (2) PCB 標準品を用いて自動化のための分析条件の最適化を行った後、硫酸処理を施した PCB 標準品添加 (0.5ppm) 絶縁油 (廃油) 試料を用いて分析を

行った結果、繰り返し再現性 3.3~6.8%, 検出下限値 (3σ) 0.10ppm, 定量下限値 (10σ) 0.34ppm であった。

- (3) 硫酸処理に要する時間を除けばオンライン GPC/GC 分析に要する時間は約 75 分であった。
- (4) また、2.0ppm の PCB 添加絶縁油 (廃油) 試料を用いて約 1 週間繰り返し連続分析を行い装置が安定に稼動すること、PCB の面積値、高さ共に分析開始後、

Fig. 10 Calibration curves for PCBs

Fig. 11 Change of total peak height

暫くは徐々に増加する傾向があるが、その後安定すること、各ピークの分離状態はほとんど変わらないことを確認した。

- (5)しかし、僅かに残留する絶縁油中成分の影響でPCBの保持時間が徐々にではあるが長時間方向へシフトしていくことが判った。検査対象試料数が数百に及ぶような場合は、精度の高い自動分析を行うために絶縁油除去効率をさらに上げる等の方策が必要である。

要 約

現在、低濃度 PCB 汚染絶縁油確認のために簡便で精度の高い分析手法が求められている。しかし、一般的に、絶縁油中の微量な PCB を分析するには絶縁油除去のための前処理操作、分析操作に多くの時間と熟練した技術を要する。本研究では分析に要する労力を軽減することを目的とし、オンライン GPC/GC を用いて絶縁油中の低濃度 PCB 自動分析法の確立を図った。GPC/GC は既存の HPLC と GC を用いて構築した。PCB 標準品を用いて自動化のための分析条件の最適化を行った後、絶縁油（廃油）に PCB 標準品を添加した試料を硫酸処理し、本法で分析した結果、繰り返し再現性3.3～6.8%，検出下限値0.10ppm，定量下限値0.34ppm を得た。また、約1週間の連続分析を行い、安定した自動分析が可能であることを確認した。本システムは低濃度 PCB 汚染絶縁油の高精度連続スクリーニング分析に適用可能であると考

える。

文 献

- 1) 田中伸行：PCB の簡易測定法の検討- 妨害成分の分離手法の簡便化，大気環境学会年会講演要旨集，42（2001）
- 2) 待井泰人ら：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，環境化学，13，959-971（2003）
- 3) 松原英隆，仙波芳崇：絶縁油中の PCBs 分析におけるゲルクロマトグラフィーを用いた前処理方法，環境化学，13，1033-1040（2003）
- 4) Kobayashi, N., Arimoto, H. and Nishikawa, Y.: Simultaneous determination of polymer average molar mass and molar mass distribution, and concentration of additives by GPC-GC. *J. Microcolumn Separations*, 12, 501-507 (2000)
- 5) 佐々木晃一，佐々木哲也ら：廃油中のポリ塩素化ビフェニル（PCBs）前処理法の検討，第9回環境化学討論会要旨集，240-241（2000）
- 6) 大井悦男，河添雅弘ら：PCB 迅速分析のための HPLC 自動前処理方法の検討および GC/MS 測定，第15回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1340-1342（2004）
- 7) 澤津橋徹哉，塚原千幸人ら：PCB 迅速モニタリング技術と装置化に関する研究，環境化学，15，61-81（2005）