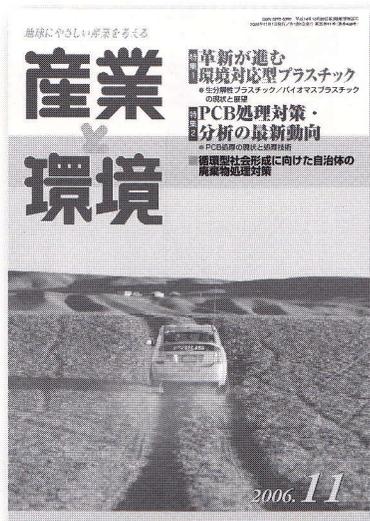


アルミナカラム液体クロマトグラフィーを用いた前処理による 絶縁油中低濃度PCBの迅速分析法

株式会社 エコアップ

白谷 良輔・田村 一雄

宮本 雅弘・杉本 義正



本冊子はリック発行の月刊「産業と環境」2006年11月号の掲載記事を抜粋したものです。無断複製および転載を禁じます。
<http://www.ric.co.jp>

アルミナカラム液体クロマトグラフィーを用いた前処理による 絶縁油中低濃度PCBの迅速分析法

株式会社 エコアツプ 白谷良輔・田村一雄・宮本雅弘・杉本義正

はじめに

1972年に製造禁止されたPCBが、それ以降に製造された絶縁油中には本来含まれていないはずであるが、多数のトランス等に微量混入されている事が判明し、問題になってくる。この対策のために、迅速で、正確かつ低コストの微量PCB分析法の開発が待たれている。

低濃度PCBの分析法に関して、環境試料^①、廃PCB等又はPCB汚染物を処理したものに係る公定法^②は定められているが、処理前の絶縁油中の微量PCBを測定する公定法がないので、上記の公定法^③を準用する形で実施されている。

しかし、これらの公定法で絶縁油中の低濃度PCBを正確に測定するためには主要成分の絶縁油お

よびその変質物から低濃度のPCBを抽出分離するためには分析工程が複雑で長時間を要するため、ロスが伴いかつコスト高の要因になっている。この現状を打開するために、いくつかの測定方法が提案^④されている。

Swercv, M. & Ballschmied, K.^⑤

は塩基性アルミナカラム液体クロマトグラフにより、2、3、7、8—テトラクロロジベンゾフランを他のダイオキシン類異性体およびPCBから選択分離できたと報告している。著者らは、この方法を参考にして、絶縁油中のPCBを油成分およびその不純物からの選択分離に応用した。検討の結果、塩基性活性アルミナを主体とする吸着クロマトグラフィーにおいて溶離液組成を変えた逐次溶出法によりPCB画分を選択分離できることを知り、この前処理方法とG

C/ECD測定の組み合わせにより、絶縁油中の低濃度PCB濃度を迅速、正確、かつ低コストで分析する方法を見出した。

実験方法

2・1 今回提案する微量PCB分析マニュアル

はじめに、今回提案する分析方法のフローチャートを図—1(次ページ)に示す。

3・1 実験—1 (標準添加回収試験)

PCB添加濃度が0・393 μg/gを用いて、同時並行で5試料の測定を実施した結果、平均濃度は0・408であった(表—1)。理論値とほぼ同じ回収率(115・038)であった。標準偏差*1

00/平均値(標準偏差%)は6・6%であり、低濃度水準での繰り返し精度としては高いと考えられる。

ついで、PCB添加濃度を変えた回収実験の結果(表—2)、実測値(Y)と理論値(X)との間には高い相関性が認められた(重相関R2=0・999984)。

理論値と実測値との差の比(差/理論値)を比較すると、0・2 μg/g以上でその比は0・1より小であった。以上よ

表1 PCB標準液の添加回収試験と再現性確認試験 (ミネラルオイル：和光純薬使用)

繰返し回数	1	2	3	4	5	平均	標準偏差	R ²
測定結果 μg/g	0.45	0.42	0.39	0.39	0.39	0.408	0.027	6.6
回収率%	115	107	99	99	99	104		

り、PCB濃度が0.2 μg/g以上では、回収率は高く、0.2 μg/g未満では正確な定量は困難と考えられる。

$$\frac{0.0005 \mu\text{g}}{0.005 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ ml}}{0.5} = \frac{0.1}{0.5} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = 0.2 \text{ mg/kg}$$

抽出液100ml = 0.5mg
 抽出液1ml = 0.5mg

3・2 実験—2 平成4年厚生省告示第192号別表第3の第1の測定法との比較実験

(1) 供試試料

実際に使用されていたトランスの絶縁油の中から、他所の分析報告(高分解能GC—MS法)ではPCBが含まれていないとされた絶縁油5種類を混合し、これにPCB標準液を添加し分析試料を調整した。混合絶縁油に対し、無添加、0.5 μg/g、2.0 μg/g、10 μg/g、40 μg/g、および100 μg/gを添加した。

(2) 結果と考察

同一の廃絶縁油に標準PCBを段階的に添加した試料を今回の新提案法と厚告192—3—1法で同一人が並行でPCB濃度を測定した結果、PCB無添加の場合、

新提案法では0.4 mg/kg検出されたが、厚告192—3—1法では定量下限値未満であった(表—3)。使用済みの廃絶縁油に標準PCBを添加した濃度(x)と新提案法による測定値(y)の間には直線関係(y=0.8719x+1.2186)とともに、高い相関(R²=0.9939)

が認められる。PCBを100 mg/kg添加した場合の回収率は約86%であった。当然のことながら、厚告192—3—1法と新提案法も直線関係(Y=0.8252x—0.5976)および高い相関(R²=0.9974)が認められた。

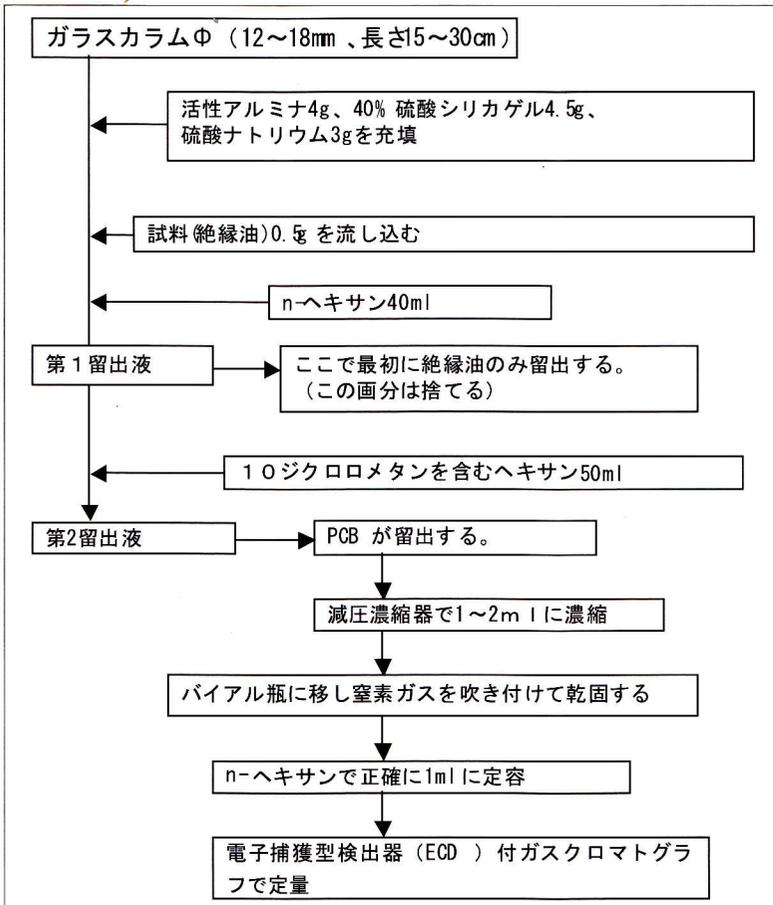
公定法で行われる試験は、通常一人1日当り4〜5試料が限界である(当社による調査)が、新提案法(図—1)で行えば1日当り12〜15試料の処理が可能となる。ガスクロマトグラフの稼働率にもよるが、前処理では公定法と比較して約3倍程

度早くなる。公定法では通常測定結果の報告まで、20日程度かかる。本試験方法では、5日で結果がでるため、迅速かつ正確に試験を行うことで、その後の工程も、迅速に対応が可能となる。

要約

トランス等の絶縁油中に含まれる微量PCB濃度を早く、正確にかつ安く分析する方法を開発した。

本研究で得られた測定法の概略は塩基性活性アルミナを主体とす



表一2 標準PCBを添加した絶縁油からのPCB回収試験

オイル重量	PCB添加量	PCB濃度 (①理論値)	測定 結果②	測定結果と理論値 の差③(②-①)	理論値との 比③/①
g	μg	μg/g	μg/g	μg/g	—
0.5109	0.02	0.039	0.056	+0.017	0.43
0.5111	0.04	0.078	0.110	+0.032	0.41
0.5110	0.10	0.196	0.202	+0.006	0.03
0.5084	0.20	0.393	0.403	+0.010	0.02
0.5090	0.40	0.786	0.757	-0.029	0.03
0.5083	2.00	3.934	3.741	-0.193	0.04

るカラムに、n-ヘキサンに溶解させた廃絶縁油を通過させ、PC

に代えて、カラムに吸着したPC

ロメタン含有n-ヘキサン混合液
溶離液の組成を10%ジクロ
ラム担体に吸着させて、油
成分と分離する。その後、

PCB濃度	新提案法	公定法
0 mg/kg	0.4	ND(< 0.5 mg/kg)
0.5mg/kg	1.1	0.7
2.0mg/kg	2.3	1.5
10mg/kg	8.8	7.2
40mg/kg	41.5	30.8
100mg/kg	86.4	72.0

った(R₂ = 0.9974)。

B成分を溶出させ、その後、ECD付きガスクロマトグラフ装置でPCB含有量を測定することである。
この方法による定量下限値は0.2 mg PCB/kg絶縁油、繰返し精度(標準偏差%)は6%であった。標準鉍油を用いた場合の添加回収率はほぼ100%であった。
PCB汚染物の洗浄液に係る判定試験である厚生省告示第192号別表第3の第1の方法(厚告192-3-1法)との比較試験の結果、実際の廃絶縁油を用い、これにPCBを100 mg/kg添加した回収試験では、厚告192-3-1法による回収率は72%であり、新提案法では86%であった。両者の相関性は高かった。

※参考文献

- (1) 環境庁水質保全局編「底質調査方法」環水管127号(1988)
- (2) 環境庁告示第59号「水質環境基準」付表3(1971)
- (3) 厚生省告示第192号「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」別表第3の第1(1992)
- (4) 高田 誠、戸田久之「固層抽出器を用いた絶縁油中PCBの迅速分析法」エバラ時報、193(2001)
- (5) 「絶縁油中のポリ塩化ビフェニル(PCB)の分析方法規定」社団法人電気協会、電気技術基準調査委員会(JEAC1201)(1991)
- (6) 待井泰人ら「ガスクロマトグラフィー・負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、967-971(2003)
- (7) 松原 英隆、仙波 芳崇「絶縁油中のPCB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、1033-2003(2003)
- (8) Swerev, M., Bailschmitter, K.: Selective Separation of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran by High Resolution Gas Chromatography and by Alumina Column Chromatography. Anal. Chem., 59, 2538-2541(1987)

△問い合わせ先▽

株式会社エコアップ

TEL: 05545-334115
FAX: 05545-334116
URL: http://www.h4.dion.ne.jp/
ecoup/