

技術報文

簡易測定マニュアルによる絶縁油中 PCB 分析の知見

－1500 検体の分析の実績に基づく信頼性確保方法について－

山田 司、無津呂 恵、福田 明日香

山田 喜子、住江 扶美子、伴丈 修

Finding of Analysis for PCBs in Insulation Oil by Simple Measurement Manual Method

－A Quality Assurance Method based on more than 1500 analysis data－

Tsukasa YAMADA, Megumi MUTSURO, Asuka FUKUDA

Yoshiko YAMADA, Fumiko SUMIE, Osamu BANJO

【1. はじめに】

ポリ塩化ビフェニル (PCB) を含有する絶縁油を使用した電気機器類の製造は 1972 年で中止されたが、それ以降に製造された電気機器類が微量の PCB に汚染されていることが確認されている¹⁾。しかし、微量の PCB に汚染されているか否かは、製造メーカーでも把握できず、分析して確認する必要がある。

絶縁油中の PCB に関連した分析には、特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係わる基準の検定方法（平成 4 年厚生省告示 192 号）の別表第 2 で絶縁油中の PCB を分解した後の濃度確認分析法がある（いわゆる卒業試験）。この分析は、高分解能ガスクロマトグラフ－高分解能質量分析計により行い、複雑な分離操作と高額な分析機器を用いるため、数多くの電気機器類中の絶縁油 PCB 分析には不向きである。また、厚生省告示 192 号以外に、社団法人日本電気協会の「JEAC1201-1991²⁾」、石油学会の「潤滑油中の PCB 分析法」や分析機関等が独自に開発した分析方法が用いられて来たが、それらの分析方法において PCB 含有の判定の基準となる 0.5mg/kg での検出能力や回収率、分析値のばらつき等の分析精度の検証が行われておらず、課題が残されていた。そのため、信頼性があり、分析時間が短く、廉価な費用の分析方法の確立が求められていた。2010 年 1 月 25 日に環境省は「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル（第 1 版）³⁾」（以下「マニュアル」）を公表した。このマニュアルでは、検出下限が 0.15mg/kg 以下、変動係数は 15%未満、厚生省告示 192 号との差が±20%以内の方法として機器分析法の 6 種類、生化学的分析方法の 1 種類が採用されている。

マニュアルでは分析の精度管理に関して高い要求事項があり、回収試験、二重測定、標準による機器の変動把握、スパイクによる相対感度係数 (RRF) の管理等を行う必要がある。我々はマニュアルが発表され、既に検討及び実サンプルの分析を 1500 検体程度実施してきた。その経験からデータの信頼性を確保するための知見が得られたので報告する。

【2. 測定条件】

2. 1 分析方法

機器感度の変動や初期投資などを考慮し、我々は GC/ECD による方法を採用したがマニュアルには GC/ECD による方法が 2 つ採用されている。そこで両方法の標準品での回収試験を行った。両方法のクロマトの一部を図-1 に示す。加熱多層シリカゲル/アルミナカラム/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器 (GC/ECD) 法 (以下「加熱多層シリカゲル ECD 法」) (マニュアル 2.1.2) のクロマトがリテンションタイムのズレや妨害ピークの影響がより低かったことから、本報告では加熱多層シリカゲル ECD 法の分析方法について述べる。

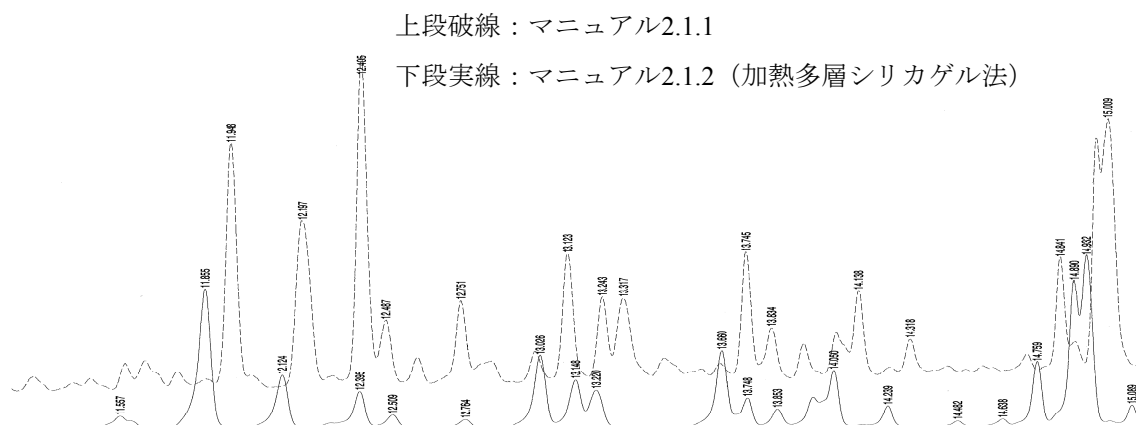


図-1 GC (ECD) 法でのクロマト比較

2.2 機器

加熱多層シリカゲル ECD 法では下記の装置等を使用した。

前処理装置：絶縁油中 PCB 前処理装置 (SZ-PCB-PT010) シーズテック社製

GC (ECD) : GC7890A Agilent Technologies 社製

: スクリーニング用 GC7000EN ジェイサイエンス社製

データ処理 : PCB Analyst (新川電機・西川計測社製)

前処理カラム : ラピアナ精製カラム絶縁油用 三浦工業社製

ラピアナ硫酸シリカ絶縁油用 三浦工業社製

ラピアナ濃縮カラム絶縁油用 三浦工業社製

試薬 : PCB 混合標準 カネクロール混合液 (KC300:KC400:KC500:KC600=1:1:1:1)

ジーエルサイエンス社製

クリーアップスパイク 2,3,3',4,4',5,5',-H7CB(IUPAC No.189) Chem Service 社製
シリンジスパイク 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6',-D10CB(IUPAC No.209) Chem Service 社製

2.3 条件

(1) 前処理

前処理の加熱固相カラムの分析条件は表-1 に示すとおりであり、マニュアルに記載された方法で行った。

表-1 前処理条件

項目	設定値
加熱温度	85℃
加熱時間	60min(30min)
放冷時間	10min
展開	ノルマルヘキサン 20ml
乾燥	10min
溶出	トルエン 600μl

(2) 定量用ガスクロ条件

当初の 200 検体程度まではマニュアルの 2.1.2 付属書の測定条件 1 (表-2) で行った。その後、検体数の増加に対応するため、測定条件 2 (表-3) の方法に変更した。なお、ポストランタイム条件はバックフラッシュを行わず 315℃で 4 分間行った。

表-2 GC 分析条件 (その 1)

項目	設定値
カラム	DB-5 30m×0.25mm I.D. df=0.25 μm
カラム温度	100 °C(1 min) ~30 °C/min~160 °C ~4 °C/min~250 °C ~20 °C/min~300 °C
ポストラン	300°C 0.5min
キャリアーガス	ヘリウム
流量(圧力)	132kPa
注入口温度	250°C
注入方法	スプリットレス
注入量	2 μL
検出器温度	320°C
メイクアップガス	窒素

表-3 GC 分析条件 (その 2)

項目	設定値
カラム	DB-5 20m×0.18mm I.D. df=0.18 μm
カラム温度	100 °C(1 min) ~50 °C/min~160 °C ~10 °C/min~180 °C ~15 °C/min~260 °C ~25 °C/min~290 °C
ポストラン	315°C 4min
キャリアーガス	水素
流量(圧力)	142kPa
注入口温度	250°C
注入方法	スプリットレス
注入量	2 μL
検出器温度	320°C
メイクアップガス	窒素

(3) スクリーニング用ガスクロ条件

スクリーニング用ガスクロとして、分離カラムはワイドボアキャピラリーカラムを使用し、ヘリウムをキャリアガスとして用いて表-4の条件で行った。

表-4 スクリーニング用 GC 分析条件

項目	設定値
カラム	DB-1 30m×0.53mm.ID df=1.0 μ m
カラム温度	200°C (恒温)
キャリアーガス	ヘリウム
流量(圧力)	120kPa
注入口温度	240°C
注入方法	スプリットレス
注入量	1 μ L
検出器温度	250°C
イオン化ガス	CO ₂

【3.結果】

3.1 検出限界値 (MDL) と回収率の測定

マニュアルでは絶縁油の油種毎の MDL の測定を求めており、MDL が 0.15mg/kg 以下であることを担保する必要がある。

実試料を測定する前に 8 種類の油種に 0.5mg/kg となるよう PCB を添加して、7 回繰り返し測定し MDL を算出した。結果は表-5 に示すとおり MDL は 0.03~0.15mg/kg となり、すべての油種で 0.15mg/kg 以下であった。また、回収率は 83.9%~103%でありマニュアルで要求される 70~120%の範囲内に収まり良好な結果を得られた。ただし DOP に関しては、残存する油分が GC に影響を及ぼす場合があるため測定には注意が必要である。我々は DOP に関して試料の採取量を 1/2 とすることでその影響を抑えた。

表-5 油種別の検出限界値 (MDL)

油種	MDL 値 (mg/kg)	回収率 (%)
1 種	0.10	95.5
2 種	0.03	103
3 種	0.14	89.0
4 種	0.15	83.9
5 種	0.11	100
6 種	0.09	96.3
7 種	0.09	99.0
DOP	0.07	98.8

3.2 GC の感度と相対感度係数 (RRF) の推移

マニュアルでは、回収率の測定にクリーンアップスパイクとシリンジスパイクのピーク比である相対感度係数 (RRF) を用いる。 図-2 は標準品のスパイクピークの高さ変動と RRF の推移、図-3 は標準品の総ピークの高さの合計の推移である。

標準品の測定は、マニュアルでは 1 日に 1 回の目安が示されている。当初の 200 検体程度までは、測定条件 1 で 1 日に 1 回、それ以降は検体数が増加したため、測定条件を 2 に変更して原則 12 時間間隔に 1 回、検体として約 40 検体間隔で標準品の測定を行った。

標準品の総ピークの高さの合計は、検体数が少ない測定条件 1 では変動は小さかったが、検体数の増加により測定条件 2 に変更してからピークの変動が生じた。これは連続して大量の試料を測定し、インジェクション部分やカラム、ECD セルが汚染されベースラインの波打ちやテーリング、感度の低下の現象が現れたためである。ピーク高さが 400 検体、600 検体、1050 検体付近で急激に上昇しているのは、インジェクション部分の交換やガードカラム、分離カラムのカット及び ECD セルの焼きだしにより、感度が回復によるものである。

各スパイクピークに変動はあるが、800 検体程度までは概ね RRF は 1 で推移していた。900 検体程度から急激に RRF が低下した。RRF の低下はピーク高さの減少（特に、クリーンアップスパイクピーク）が原因であった。これは、分離キャピラリーカラム内に蓄積した油成分により、クリーンアップスパイクがシリンジスパイクより大きな影響を受けてテーリングを引き起こしていたためであった。

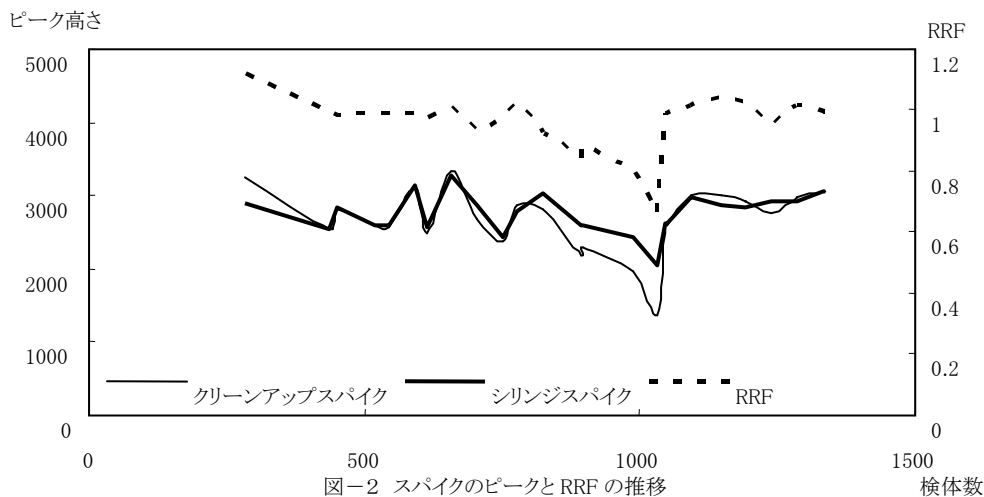
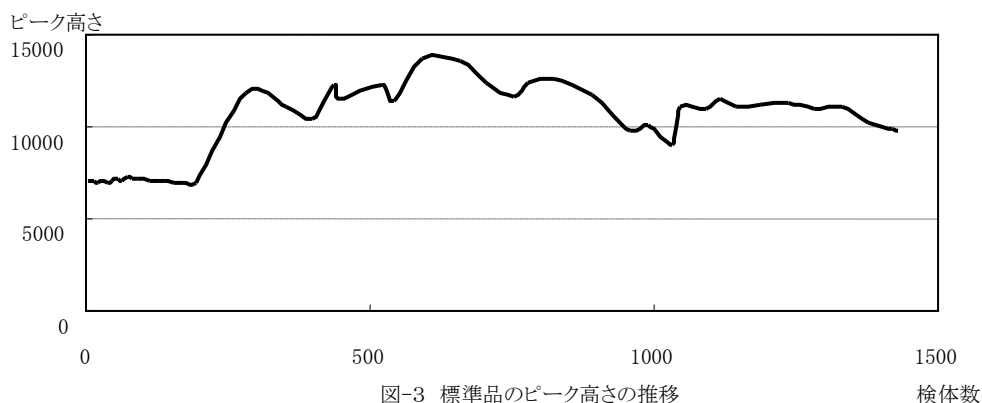


図-2 スパイクのピークと RRF の推移



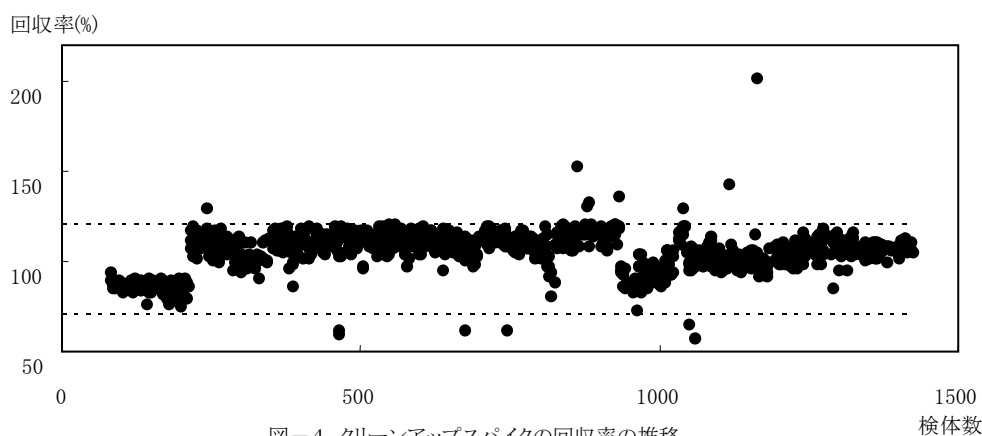
3.3 クリーンアップスパイクの回収率の推移

図-4 は試料のクリーンアップスパイクの回収率の推移を表し、図中の破線はマニュアルの評価基準（70～120%）を示している。回収率の平均は 104% であり、回収率が評価基準内に入る確率は 98.7% と良好であった。

当初の 200 検体程度で回収率が 80% 台とやや低めであった。これは、1 種の油での分析で前処理の 85℃ での加熱時間を 30 分で検討したためである。回収率は評価基準を満足していたが、一部のサンプルで残留油の影響と思われるベースラインの上昇やピークが確認されたため、それ以降は全て加熱時間 60 分で分析を行った。

900 検体程度から回収率が急激に 80% 台にまで低下した。この急激な回収率の低下は、RRF の低下によるものであり、前処理カラムや前処理操作の問題によるものではなかった。

また、回収率が 70～120% を超えたサンプルは前後のサンプルのスパイクピークと比較して異常なデータを示す場合が多くあり、回収率が評価基準を超える最大要因は分析時のスパイクの添加操作と推定される。回収率が評価基準を超えたサンプルは全て再分析を行い、回収率は評価基準内に収まっていた。



3.4 二重測定の推移

マニュアルでは精度管理の一環として二重測定を行う必要があり、その数は全検体数の5%以上となっている。また、マニュアルでは二重測定に使用する検体はMDLの3倍以上の試料を履歴等から推測して供試するようになっているが、実際に試料濃度が予測できるのは稀である。そこで過去にPCBが0.5mg/kg程度検出したものを数種類確保し二重測定の試料とした。

二重測定の推移は図-5に示すとおりであり、全て目標とする変動係数20%未満で、平均で5.5%と良好な結果であった。二重測定のばらつきの原因として、回収率と同様に、スパイクの添加操作やピークのテーリングが考えられたが、ピークの形状と二重測定のばらつきの間に関係は認められなかった。

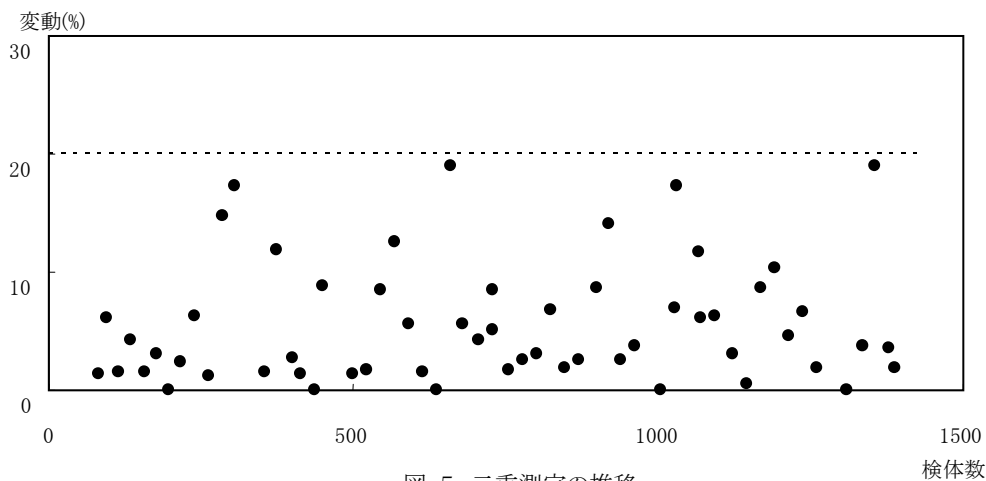


図-5 二重測定の推移

3.5 高濃度試料の対策

試料に高濃度のPCBが含まれている場合、器具や機器ひいては分析室内がPCBに汚染される可能性がある。特に、PCBは分析器具等への残留性が強く、高濃度のPCBを取り扱ったガラス器具は洗浄を繰り返しても取り除けないことがあり、我々は過去にそれらの分析器具をすべて廃棄した苦い経験がある。また、低濃度PCB汚染物に関する測定調査中間報告書⁴⁾では、第三者機関とワーキンググループにおいて測定結果に差があり、採油から分析測定の過程においてコンタミ等があったと結論付けている。

以上のことから高濃度のPCBが含まれる絶縁油は分析ラインに入れられないよう対策することは、試料を測定する上で不可欠である。我々は測定前に試料の色相や粘性を確認し、疑いのある試料について全てスクリーング用の専用のGCを用いて確認を行った。マニュアル法で分析依頼のあったサンプルの1検体で100%のPCBがあったが、測定前の目視確認とスクリーング用の専用のGC分析で容易に識別が行えた。このサンプルは約160万倍に

希釈して前処理を行い加熱多層シリカゲル ECD 法で分析した。これにより器具、機器および分析室内の汚染を防ぎ他の試料に影響を及ぼすことはなかった。

【4. 考察】

短期間で 1500 検体程度の試料を測定すれば GC が PCB 以外の成分に汚染されクロマトに悪影響を及ぼすが、GC のインジェクション部分の交換やカラムカットで対処できる。これは一般的な GC メンテナンスの範疇である。しかし、汚染によりテーリングが現れると試料の回収率が低下し、評価基準（70～120%）から外れる可能性があるため、注意が必要である。クロマトの変化を常に把握し、メンテナンスは頻繁に行わなければならない。また検出器の焼き出しを定期的に行うことで GC の感度を維持できる。

1500 検体程度を分析し、良好な回収率を維持できたことや二重測定の判定結果がすべて 20%以下であったこと。さらに、GC の一般的な消耗品を除けば GC 検出器等の分析機器に大きな影響を与えることは無かったことから、マニュアルで大量の試料を短期間で精度良く測定できることが確認できた。

【5. まとめ】

加熱多層シリカゲル ECD 法による 1500 検体程度の分析実績から、次の知見を得た。

- ① 加熱多層シリカゲル ECD 法での MDL は 0.15mg/kg 以下であり、1500 検体程度の分析を行っても回収率、二重測定結果の精度は高く、良好な分析結果が得られることが判明した。
- ② 今回使用した GC の機種では 1500 検体程度の分析を行っても GC 本体に大きな影響を与えることはなかった。
- ③ 大量のサンプル分析により GC のインジェクション部分やカラムに油が原因と考えられる汚染が発生した。信頼性の高い分析を行うには、汚染防止のためのポストラン、頻繁に検出器の定期的な焼き出し、インジェクション部分の交換や汚染されたカラムの切除等で GC 内に残留する油を除き、標準物質を高頻度に分析して、ピークの形状の変化を常に正常に保つ必要がある。
- ④ RRF の値は GC の状態で大きく変化するため、精度の高い分析を行うには標準品を分析する毎に RRF を更新する必要がある。
- ⑤ 高濃度の PCB 含有サンプルは、クロスコンタミネーションの原因になるため、細心の注意を払って分析をする必要がある。それには、分析前に高濃度サンプルを推定することが望ましい。推定方法として、色相、粘性が重要であり、スクリーング用の GC を用いることが有効である。PCB は低温で粘性が増すため、温度による粘性の変化は高濃度 PCB を推定する重要な情報となる。

なお、ホームページ (<http://www.asahigrp.net/atr/>) で 100%PCB の室温と低温での動画を掲載しているため、参考にさせていただきたい。

大量の分析を行うには、分析の技術だけでなく、品質の管理体制も重要である。今回我々は、従来のデータ管理システムに用いてきた SQL-サーバーに連動した MS-アクセスでのシステムを自社開発し、分析の全ての工程のバーコード管理と電子記録方法を採用した。このようなシステムによる管理は、精度の高い分析を効率的にサポートし、人的なミスを防ぐのに有効である。

また、これまでの分析実績から 1990 年以降の製造の電機製品中の絶縁油から PCB が 0.5mg/kg を超えて検出された事例があり、最新の絶縁油では 2000 年のコンデンサーから基準を超えたこともあった。1990 年以降製造の電機製品は PCB が非含有であると考えられているが、野馬⁵⁾も 1990 年以降の製造電機製品から基準を超えた PCB を検出した事例を報告しており、製造年代から非含有を判断できないと考えられる。

参考文献

- 1) 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 社団法人日本電機工業会 (2003 年 11 月)
- 2) 絶縁油中のポリ塩素化ビフェニル(PCB)の分析方法規程 (JEAC1201-1991) 社団法人日本電気協会
- 3) 絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル (第 1 版) 環境省廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課 (2010 年 1 月)
- 4) 低濃度 PCB 汚染物に関する測定調査中間報告書 環境省 低濃度 PCB 汚染物対策検討測定ワーキンググループ (平成 15 年 5 月)
- 5) 野馬 絶縁油に含まれる微量 PCB の機器分析法 第 49・50 回日本環境化学会講演予稿集