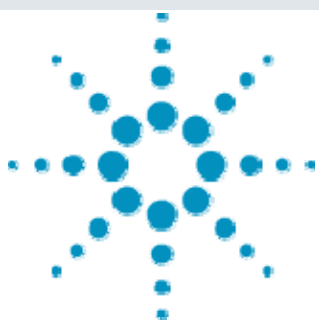




内径 0.18mm カラムとバックフラッシュによる トランスオイル中 PCB の高速分析



＜要旨＞内径 0.18mm カラムを用いて PCB の高速分析を行いました。メソッドトランスレーションソフトウェアで変換を行うことで、オリジナル測定条件のクロマトパターンのまま 1.67 倍の高速化ができ、さらに水素キャリアを用いる分析では 2.37 倍の高速化ができました。また、バックフラッシュを用いることでトランスオイルサンプルの夾雑成分を効率的にカラムから排除ができ、全体の分析時間の短縮化が可能でした。

Key Words: PCB, ECD, 内径 0.18mm カラム, バックフラッシュ

* * * * *

1. はじめに

特別措置法により 2016 年 7 月を期限として、PCB が 0.5ppm より高い濃度で含まれるトランスオイルを処分することが義務づけられています。多くの電気機器が PCB に汚染されているため(微量 PCB 汚染が疑われるものは約 120 万台、微量 PCB 混入の可能性があるものは約 650 万台)、効率の良いトランスオイル中 PCB の高速分析が望まれています。

また、GC/ECD を用いた PCB 分析の定量では CB₀(%)を求めることが必要で、条件変更によってクロマトグラムのパターンが変化した場合、新たにこれを求めなければなりません。本アプリケーションノートでは長さ 20m、内径 0.18mm、膜厚 0.18 μ m カラムを用いて、標準的なカラムを用いたオリジナル測定条件のクロマトグラムパターンを保持したままの高速分析を試みました。また、バックフラッシュによる焼き出し時間の短縮化を検討しました。

2. 方法

装置は Agilent 7890GC/ μ ECD を用いました。オリジナルの測定条件は絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(第 1 版)の付表 2.1.2.1 の測定条件例を用いました^[1]。アジレントメソッドトランスレーションソフトウェア^[2]を用いて、オリジナル測定条件で得られるクロマトグラムのパターンを保持した高速分析への変更を行いました。

測定条件は DB-5(20m,0.18mm,0.18 μ m) とキャリアガスにヘリウムを組み合わせ用いた高速分析 1 と DB-5(20m,0.18mm,0.18 μ m)とキャリアガスに水素を組み合わせ用いた高速分析 2 の 2 つを検討しました。定量解析には PCB アナリスト(西川計測(株)製)を用いました。また、バックフラッシュはオリジナル条件で検討を行いました。

以下に測定条件を示します。

オリジナル

カラム: DB-5 30m,0.25mm,0.25 μ m(部品番号 121-5032)
注入量: 2 μ L
注入法: スプリットレス(2 min)
注入口温度: 250 $^{\circ}$ C
オープン: 100 $^{\circ}$ C(1min)-30 $^{\circ}$ C/min-160 $^{\circ}$ C(0min)-
4 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C(0min)-20 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(7min)
キャリアガス: ヘリウム
検出器温度: 310 $^{\circ}$ C
カラム流量: 1.47mL/min
メイクアップ流量(窒素): 20mL/min

高速分析 1

カラム: **DB-5 20m,0.18mm,0.18 μ m**(部品番号 121-5022)
注入量: 2 μ L
注入法: スプリットレス(1 min)
注入口温度: 250 $^{\circ}$ C
オープン: 100 $^{\circ}$ C(1min)-50 $^{\circ}$ C/min-160 $^{\circ}$ C(0min)-
7 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C(0min)-34 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(4min)
キャリアガス: ヘリウム
検出器温度: 310 $^{\circ}$ C
カラム流量: 1.05mL/min
メイクアップ流量(窒素): 20mL/min

高速分析 2

カラム: **DB-5 20m,0.18mm,0.18 μ m**(部品番号 121-5022)
注入量: 2 μ L
注入法: スプリットレス(1 min)
注入口温度: 250 $^{\circ}$ C
オープン: 100 $^{\circ}$ C(1min)-78 $^{\circ}$ C/min-160 $^{\circ}$ C(0min)-
10 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C(0min)-52 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(2min)
キャリアガス: **水素**
検出器温度: 310 $^{\circ}$ C
カラム流量: 1.33mL/min
メイクアップ流量(窒素): 20mL/min



3.結果と考察

3.1 0.18mm 内径カラムによる高速分析

オリジナルの条件では最後の PCB ピークの溶出が 27.93 分であるのに対し、高速分析 1 では 16.71 分となり、1.67 倍の高速化が可能でした。さらに水素キャリアを用いる高速分析 2 では 11.76 分となり 2.37 倍の高速化が可能でした。(Fig.1) また、それぞれのクロマトグラムのパターンは同様なものが得られました。(Fig.2)

各測定条件において KC-mix (KC 300 : 400 : 500 : 600 = 1 : 1 : 1 : 1) 0.01ppm の繰り返し再現性(n=6)を求めた結果、高速分析 2 における RSD% は他の 2 つの条件に比べて少し高めとなりましたが、3 つの条件で良好な再現性が得られました。(Table1 : 1 回目の測定データを 0.0100ppm として定量した濃度値を用いています。)

また、KC-mix 0.01ppm における 43 本目のピーク(検出下限を判定する指標ピーク)の S/N 比の平均値はオリジナルで 28.5、高速分析 1 で 31.5、高速分析 2 で 26.5 となり、それぞれの測定条件で得られる PCB ピークの感度は同程度でした。(Table2)

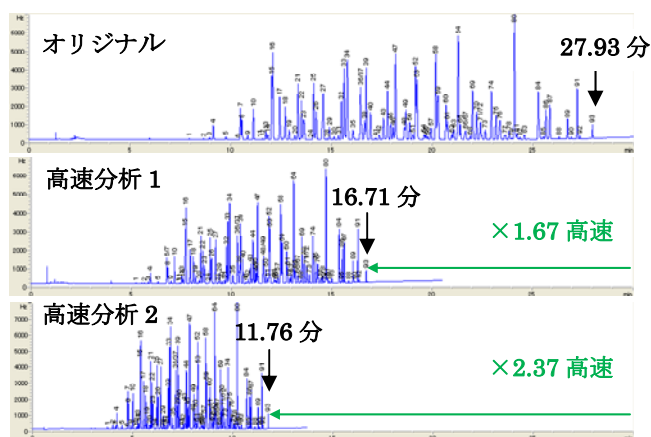


Fig.1 各測定条件で KC-mix 0.8ppm クロマトグラム 1 (時間スケールを同じにして表示)

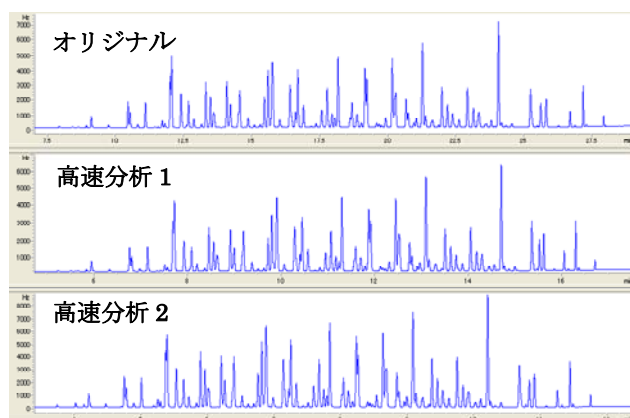


Fig.2 各測定条件での KC-mix 0.8ppm クロマトグラム 2 (最初と最後のピークの位置を合わせて表示)

Table 1 0.01ppm の繰り返し再現性(n=6)

	オリジナル	高速分析1	高速分析2
1	0.0100	0.0100	0.0100
2	0.00998	0.00984	0.0102
3	0.0102	0.00992	0.0102
4	0.00995	0.0101	0.0101
5	0.00995	0.0101	0.0104
6	0.00996	0.00985	0.0103
平均	0.0100	0.00995	0.0102
標準偏差	0.0000966	0.0000989	0.000150
RSD%	0.965	0.994	1.47

Table2 0.01ppm における 43 番ピークの S/N

	オリジナル	高速分析1	高速分析2
1	29.7	33.3	25.4
2	21.9	28.5	26.3
3	22.2	31.0	28.3
4	26.9	30.4	26.9
5	35.7	33.6	26.1
6	34.5	32.2	25.8
平均	28.5	31.5	26.5

3.2 バックフラッシュの適用

Fig.3 に GC/ECD および GC/FID でトランスオイルサンプルを分析したクロマトグラムを示します。FID では ECD で見られない夾雑ピークが 40 分まで検出されました。このトランスオイルサンプルにおいて、最後の PCB ピークを検出後、7.8 分間のバックフラッシュを行いました。その後のブランクランでは夾雑成分は検出されないことから、カラムを汚さない効率的な分析にバックフラッシュは有効であることがわかり、全体の分析時間を短縮できました。

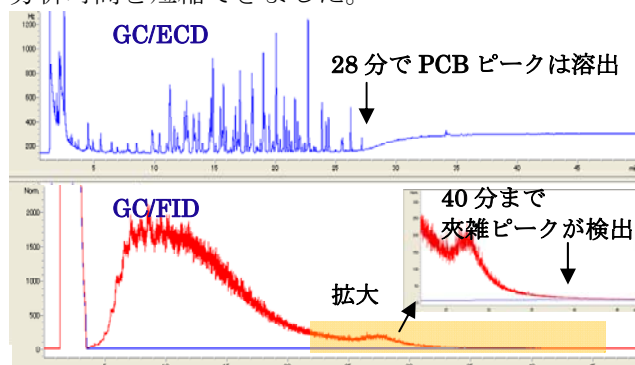


Fig.3 バックフラッシュの効果

上：絶縁油サンプルの GC/ECD 分析クロマトグラム
下：絶縁油サンプルの GC/FID 分析クロマトグラム(赤色)とバックフラッシュ後のブランクラン(青色)の重ね書き

4.参考文献

- [1] 絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル (第 2 版)
http://www.env.go.jp/recycle/poly/manual/sim_method-i-o.pdf
- [2] メソッドトランスレーションソフトウェア
<http://www.chem-agilent.com/contents.php?id=1000080>

【GCMS-201011TW-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1 2
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies