

## トランスオイル(絶縁油)中 PCB 測定における 検出法の比較について



<要旨> トランスオイル中 PCB の測定において、ECD、NCI、QQQ の 3 つの検出法の比較を行いました。PCB 標準溶液における検出感度の比較では、ECD が最も高感度でした。選択性は、NCI が最も優れており、ヘキサンによる希釈のみで、トランスオイル中 PCB (0.2ppm) の測定が可能でした。また、ECD は、適切な前処理を行うことで、トランスオイル中 PCB の測定が可能でした。

**Key Words:** PCB、トランスオイル (絶縁油)、ECD、NCI、QQQ

\* \* \* \* \*

### 1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、絶縁性、不燃性などの特性により、電気機器 (トランス、コンデンサ) をはじめ幅広い用途に使用されましたが、昭和 43 年カネミ油症事件により、毒性が社会問題化し、昭和 47 年製造中止となりました。しかしながら、PCB の処分は難航し、保管中のトランスの紛失、行方不明が判明し、環境汚染が懸念されています。そのため、PCB 廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法により、事業者は PCB 廃棄物の保管状況等の届出義務、期限 (平成 28 年 7 月) 内の処分義務、譲渡し・譲受けの制限義務が課されています。PCB 濃度が 0.5 mg/kg (ppm) 以下のトランスオイル (絶縁油) は、PCB 廃棄物に該当しません。多くの電気機器が PCB に汚染されているため (微量 PCB 汚染は約 120 万台、微量 PCB 混入の可能性は約 650 万台)、それらのトランスオイル中 PCB 濃度を測定するためには、迅速 (概ね 4 時間以内)、安価 (概ね 1 万円以内) な測定法が望まれます。本アプリケーションノートでは、トランスオイル中 PCB の測定に用いられている GC 用検出器としての電子捕獲検出器 (ECD)、負イオン化学イオン化 (NCI) 質量分析計、トリプル四重極 (QQQ) 質量分析計の感度、選択性について比較を行いました。

### 2. 測定条件

#### 2.1 ECD

装置: Agilent 7890A GC/ $\mu$ ECD  
カラム: DB-5MS 30m, 0.25mm, 0.25 $\mu$ m  
注入量: 2 $\mu$ l  
注入法: スプリットレス  
注入口温度: 250 $^{\circ}$ C  
オープン: 70 $^{\circ}$ C (2min)-25 $^{\circ}$ C /min-150 $^{\circ}$ C (0min)-3 $^{\circ}$ C /min-200 $^{\circ}$ C (0min) -8 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C (10min)  
注入口圧力: 28.06psi (定流量モード、リテンションタイ

ムロッキング (RTL) 使用、#13 = 15.582min)  
検出器温度: 310 $^{\circ}$ C  
メークアップ流量 (窒素): 20 ml/min

#### 2.2 NCI (シングル四重極)

装置: Agilent 7890A GC/5975C TAD  
注入口圧力: 20.148psi (定流量モード、リテンションタイムロッキング (RTL) 使用、#13 = 15.582min)  
インターフェイス温度: 280 $^{\circ}$ C  
溶媒待ち時間: 5min  
イオン源温度: 250 $^{\circ}$ C  
イオン化モード: NCI (試薬ガス: メタン)  
SIM イオン: m/z 35, 37  
他の条件は、ECD と同じ

#### 2.3 QQQ (トリプル四重極)

装置: Agilent 7890A GC/7000A  
注入口圧力: 21.752psi (定流量モード、リテンションタイムロッキング (RTL) 使用、#13 = 15.582min)  
インターフェイス温度: 280 $^{\circ}$ C  
溶媒待ち時間: 5min  
イオン源温度: 280 $^{\circ}$ C  
イオン化モード: EI, 70eV  
MRM トランジション:  
Di chloro: 222 > 152.1, 224 > 152.1  
Tri chloro: 256 > 186, 258 > 188  
Tetra chloro: 291.9 > 222, 293.9 > 222  
Penta chloro: 325.9 > 255.9, 327.9 > 255.9  
Hexa chloro: 359.8 > 289.9, 361.8 > 289.9  
Hepta chloro: 393.8 > 323.9, 395.8 > 325.9  
Octa chloro: 427.8 > 357.8, 429.8 > 359.8  
Nona chloro: 461.7 > 391.8, 463.7 > 393.8  
他の条件は、ECD と同じ

### 3. 結果及び考察

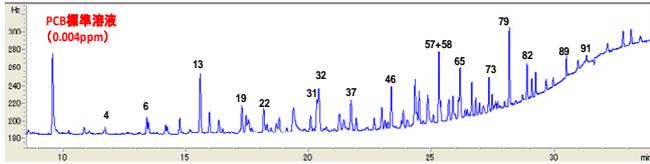
#### 3.1 検出器の感度比較

Fig. 1 に、PCB 標準溶液 (KC-300:400:500:600=1:1:1:1) 0.004ppm を ECD、NCI で測定したクロマト

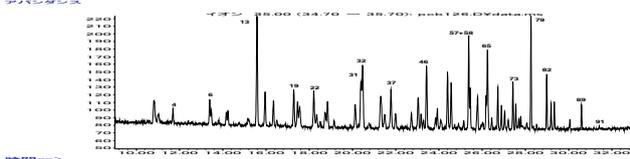


グラム及び0.01ppmをQQQで測定した3塩素化体のクロマトグラムを示しました（ピークに付けた番号は、キャピラリ91本法のピーク番号）。

(ECD, 0.004ppm)



(NCI, 0.004ppm, m/z 35)



(QQQ, 0.01ppm, 3塩素化体 256 → 186)

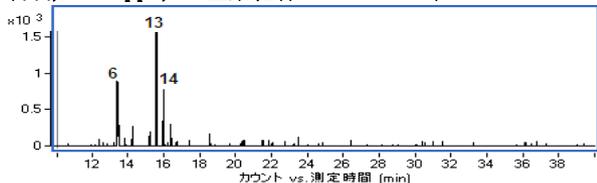


Fig.1 ECD, NCI, QQQによるPCB標準溶液のクロマトグラム

PCB標準溶液において、3検出器を比較すると、2塩素から9塩素化体までの総合的な感度では、上からECD、NCI、QQQの順でした。

### 3.2 検出器の選択性比較

Fig.2に、トランスオイルをヘキサンで50倍希釈し、PCBを添加しない試料及び0.004ppm添加した試料（オイル換算：0.2ppm）をECD、NCIで測定したクロマトグラムを示しました。ECDは、希釈のみではトランスオイル中の共存成分由来のピークが多く検出されるため、測定が困難でした。一方、NCIは非常に選択性が高く、希釈のみでも測定が可能でした。QQQでは、ヘキサンで20倍希釈後、PCBを添加しない試料及び0.01ppm添加した試料（オイル換算：0.2ppm）を測定した3塩素化体のクロマトグラムをFig.2に示しました。QQQは、希釈のみでは妨害ピークが多く測定が困難でした。次に、トランスオイルを20倍希釈後、硫酸処理、フロリジル/シリカ、硝酸銀シリカによる前処理を行った試料をECD、QQQで測定したクロマトグラムをFig.3に示しました。どちらの検出器も良好な選択性が得られました。

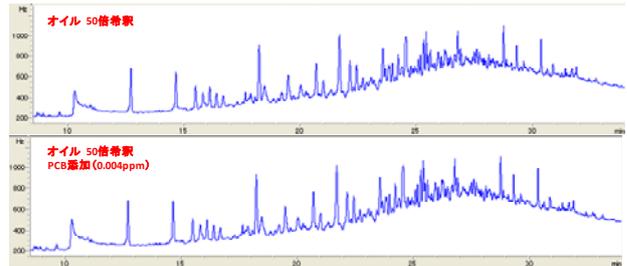
### 4. 謝辞

前処理作業にご協力いただきました新川電機株式会社様に、深く感謝いたします。

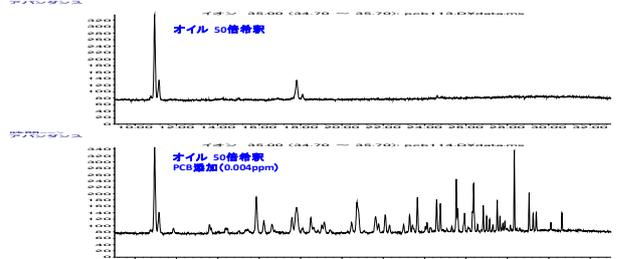
### 5. 参考文献

[1] 待井泰人, 熊崎脩, 水野賢二, 永野貢, 早坂孝雄, 長谷良悦, 近藤博信, 出口武志, 環境化学, 13, 959 (2003)

(ECD, 上図 PCB無添加, 下図 PCB添加)



(NCI, 上図 PCB無添加, 下図 PCB添加)



(QQQ, 3塩素化体 256 → 186, 上図 PCB無添加, 下図 PCB添加)

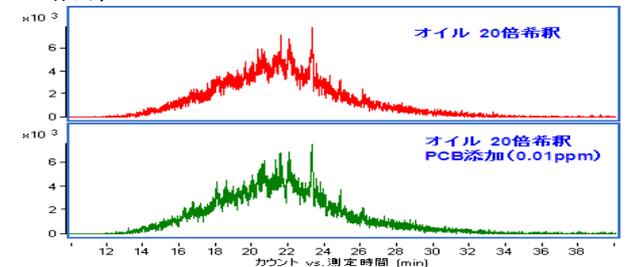
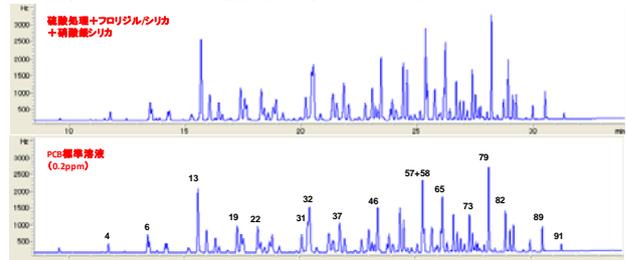


Fig.2 ヘキサン希釈のみによるトランスオイル中PCBのECD、NCI、QQQのクロマトグラム

(ECD, 上図 前処理済試料, 下図 標準溶液)



(QQQ, 3塩素化体 256 → 186, 上図 前処理済試料, 下図 標準溶液)

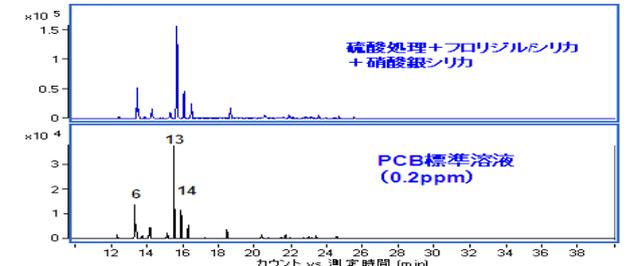


Fig.3 前処理を行ったトランスオイル中PCBのECD、QQQのクロマトグラム

【GCMS-200910NK-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

www.agilent.com/chem/jp 2



Agilent Technologies