

絶縁油中の PCB 分析

～簡易スクリーニング法の確立～

中西千夕起、筑紫寛明、後藤正司、渡辺征紀（（株）野田市電子 環境分析事業部）

1.はじめに

PCB(ポリ塩化ビフェニル)は電気の絶縁性が高く、不燃性で、安定性に優れているため、トランジスタやコンデンサの絶縁体・熱媒体・塗料・印刷用インキ・複写紙・可塑剤などに広範囲に利用されていた。しかし、1968年カネミ油症事件を契機に生体への毒性が問題となり、現在では生産・輸入・新規使用が制限されている。

制限されるまで使用していた PCB は、専門的な PCB 処理施設が日本国内では殆ど稼働していない状態なため、長期にわたって保管されることとなつた。その結果紛失したり、行方不明になつたりしたことが判明し、PCB による環境汚染が懸念された。そこで、PCB 廃棄物の確実かつ適正な処理を推進するため

- ・ 事業者の保管及び処分状況の届出の義務
- ・ 2016 年までの処分または他人へ処分の委託
- ・ 譲渡及び譲受けの制限

等を掲げた「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が 2001 年 7 月に施行された¹⁾²⁾。

そこで、絶縁油中に処理基準値(0.5mg/kg)を超える PCB が含まれるかどうかを調査する必要が出てきた。PCB 濃度測定法として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（厚生省告示第 192 号）³⁾が挙げられるが、ジメチルスルホキシドによる抽出操作が 4 回とヘキサンによる抽出操作が 3 回、硫酸処理、シリカゲルカラム処理などを行うため煩雑で時間がかかり、操作には熟練を要する。その上、分析機器として高価な高分解能 GC-MS を使用することになっている。また、JEAC1201-1991（日本電気協会）も分析方法を規定している⁴⁾。絶縁油をヘキサンに溶解した後、シリカゲルカラムまたはシリカゲル・フロリジル二層カラム処理、硫酸処理を行う。

上記公定法に比べ簡略ではあるが、こちらは GC-ECD にて分析した結果、ピークのリテンションが PCB 標準液のピークと一致しないといった精度の面で問題がある。

従って、今回は公定法に準じた GC-ECD を用いる迅速かつ精度の高い分析方法について検討したので報告する。

2.分析方法

1) 分析試料の調整

絶縁油 4~5g を 10mL 全量フラスコに計り取り、ヘキサンにてメスアップする。

2) ジメチルスルホキシド(DMSO)抽出

分析試料 1mL とヘキサン 20mL、アセトン 10mL を 200mL 分液漏斗に加え攪拌する。その後、DMSO 60mL を加え振とうし、抽出操作を行う。

3) 塩酸による DMSO 分解

120mL の DMSO 抽出液に 3M 塩酸 150mL を加え攪拌する。

4) ヘキサン抽出

DMSO 分解液をヘキサン 100mL で抽出操作を行う。回収したヘキサン層を硫酸ナトリウムで脱水し、300mL 平底フラスコへ移す。40℃以下の状態にしたエバボレーターを用いて 1mL 以下になるまで揮散させる。

5) シリカゲルカラムクロマト管による妨害物質除去操作

シリカゲル 4g を充填したクロマト管を使用し、予め測定している PCB 流出範囲までヘキサンで毎秒 1 滴の速度で流出操作を行う。回収した流出液を濃縮し 10mL 共栓試験管に移す。これにヘ

キサンを加えて 2mL にメスアップする。

6) 硫酸による妨害物質除去操作

硫酸を加え、緩やかに振とうし静置する。硫酸層を除去した後、0.1mol/L 水酸化カリウム溶液 5mL 加え、緩やかに振とうする。静置後、水酸化カリウム溶液層を除去し、硫酸ナトリウム 1g を加え脱水する。

7) ガスクロマトグラフ操作

GC ECD : SHIMADZU GC -17A

Column : CBP1 -W12 -100(OV -1 系)

12m × 0.53mm, 1.0 μm film

OVEN : 70 (1min) -10 /min 200 (30min)

Det.:270

INJ.:260

注入量 : 1 μL

3 . 結果と考察

絶縁油に PCB 標準液を添加した試料を上記に示す通り処理を行った際、6) 硫酸による妨害物質除去操作で、硫酸層が褐色となった。硫酸による処理は、多くの不飽和炭化水素の処理に有効である。フタル酸エステル類はこの時、硫酸層に移行して除去される。従って、この段階では絶縁油からの妨害物質は完全に除去されていないことを示す。完全除去のため着色されなくなるまで硫酸処理を繰り返すのが望ましいが、PCB 回収率低下の原因ともなるので硫酸層の褐色が薄れるまで、数回に留めた。

カネクロール KC300、KC400、KC500 および KC600 を 1:1:1:1 の比でヘキサンに溶かし、PCB の合計濃度が 1mg/L の標準液を調整した。

1mg/L 標準液と絶縁油に標準液を添加した分析試料の GC ECD チャートを Fig.1 に示す。これらのチャートより、ノイズやベースラインの変動・ピークリテンションのズレなどは殆どみられず、回収率は約 80% である。

絶縁油中の PCB 濃度を分析するには、物理的性質・化学的性質ともに類似した絶縁油から PCB を分離・回収することが一番重要なポイントとなる。今回報告する方法では、Fig.1 に示したような良好な結果が得られたことが判った。

従って公定法や JEAC1201 -1991 と比較して、迅速・精度の高い結果が得られる分析方法であるこ

とが言える。

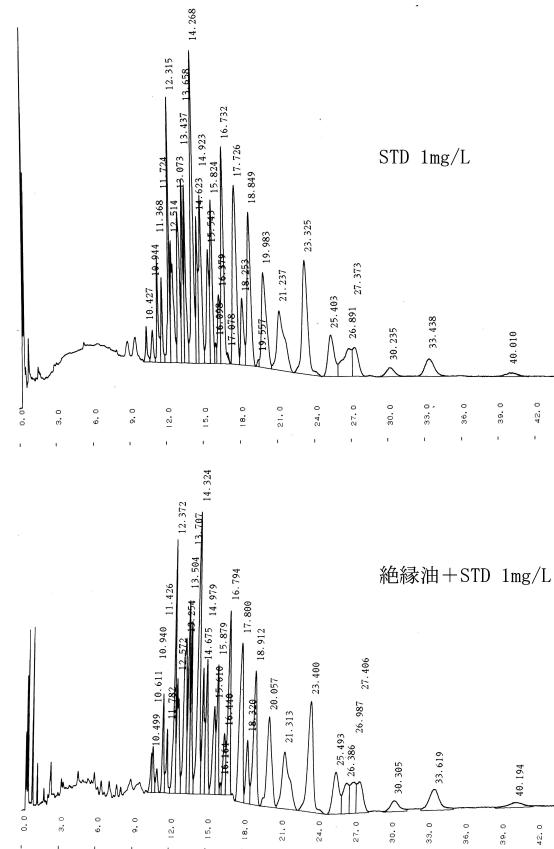


Fig.1 PCB 標準液と絶縁油に PCB 標準液を添加した試料の GC ECD チャート

参考文献

- 1) 平岡正勝:我が国における PCB 問題の所在と方向, 環境管理 vol.38, No.3(2002)
- 2) 権藤宗高:「PCB 廃棄物特別措置法」について, 環境管理 vol.38, No.3(2002)
- 3) 厚生省告示: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, 告示第 192 号 別表第 2(1992 年 7 月)
- 4) 社団法人日本電気協会:絶縁油中のポリ塩化ビフェニル(PCB)の分析方法規程, JEAC1201(1991)

[問合せ先]

(株)野田市電子 環境分析事業部

分析課 中西千夕起

TEL : 096-322-0167

E-mail : nakanishi@nodaichikankyo.co.jp