

< 報 文 >

ATR-FT/IR法及び蛍光X線分析法を用いた 絶縁油中の簡易PCB濃度推定手法の開発*

濱脇 亮次**

キーワード ①PCB ②ATR-FT/IR法 ③蛍光X線分析法 ④絶縁油 ⑤簡易測定法

要 旨

ATR-FT/IR法及び蛍光X線分析装置 (EDX) を用いて、絶縁油中に含まれる簡易PCB推定手法の開発を試みた。検討の結果、ATR-FT/IR法を用いることで、絶縁油の種類を正確に判別できた。さらに、蛍光X線分析法により絶縁油中に含まれる塩素濃度を測定することで、絶縁油中に含まれるPCB濃度の予測が可能となった。以上のことから、ATR-FT/IR法と蛍光X線分析法を組み合わせたこの方法は、絶縁油中に含まれるPCB濃度を簡便かつ迅速に推定できる手法であると考えられた。

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (以下、PCB) はベンゼン環が2つ結合したビフェニル環の水素が1から10個の塩素に置換した有機塩素化合物の総称であり、化学的に非常に安定でかつ不燃性であることから変圧器、コンデンサの絶縁油、熱交換器の熱媒体として大量に使用された。しかし、昭和43年のカネミ油症事件をきっかけにその毒性が社会問題化し、昭和47年以降製造・使用が中止された。その後、PCBをはじめとした残留性有機汚染物質 (POPs) の世界的な汚染を背景にPOPsに関するストックホルム条約が発効され、我が国においてもPCB廃棄物の早期適正処理を目的とし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 (平成13年法律第65号、以下PCB特措法) が制定され、PCB廃棄物の全廃に向けた取組が日本各地で積極的に行われている^{1),2)}。

PCB廃棄物は「高圧トランス・コンデンサ等」、蛍光灯安定器や感圧複写紙等の「安定器等・汚染物」、絶縁油としてPCBを使用していないがPCBに汚染された「微量PCB汚染物電気機器等」の3つに分類され、それらはPCB濃度に応じて「低濃度PCB廃棄物 (PCB濃度: 0.5~5,000mg/kg)」と「高濃度PCB廃棄物 (PCB濃度: 5,000mg/kg以上)」に分類される。

通常、これらの分類は電気機器の銘板等に記載されているメーカー、型式、製造年月日等から判別するが、PCBの有無が不明な場合、機器分析による分析を行う必要がある。一般に、絶縁油に含まれるPCBの分析は「絶縁油中

の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル³⁾ (以下、PCB簡易測定マニュアル) によって行われるが、分析を開始してから結果が判明するまでに最低でも数日間を要し、絶縁油に含まれるPCBの有無が不明な場合、PCB簡易測定マニュアルによる分析が必要とされる。また、PCBは化学的に安定である特性を有することから、環境中で分解しにくいいため、不適正な保管等を発見した際は、直ちに絶縁油に含まれるPCBの有無を分析し、PCBが検出された際は、直ちに環境中への漏洩を未然に防ぐ必要がある。

本研究では、絶縁油中に含まれるPCBの有無を迅速かつ簡便に推定する手法の開発を目的として、全反射フーリエ変換赤外分光法 (ATR-FT/IR法) 及び蛍光X線分析法を組み合わせた絶縁油中の簡易PCB濃度推定手法について検討したので、その内容について報告する。

2. 方法

2.1 試料及び分析方法

PCBを含む電気絶縁油は広島県内の事業場等から発生した122試料 (以下、現場試料) を用いた。この電気絶縁油中のPCB濃度はPCB簡易測定マニュアル³⁾ に準じて測定を行った。PCB標準溶液はKC-300, KC-400, KC-500及びKC-600が重量比1:1:1:1の割合で混合されたカネクロール混合液 (KC-mix, GLサイエンス社製: 1021-58080) を用いた。絶縁油はENEOS株式会社製HSトランスN (1種) を使用した。なお、1種以外の絶縁油は入手困難であったため、2種 (分岐鎖/直鎖型のアルキルベンゼン) として東京化

*Development of a Simple Method for Measuring PCB Concentration in Insulating Oil Using ATR-FT/IR and X-ray Fluorescence Spectrometry

**Ryoji HAMAWAKI (広島県立総合技術研究所保健環境センター)

The Hiroshima Prefectural Technology Research Institute, Public Health and Environment Center

成工業株式会社製のオクチルベンゼン, 3種(ポリブテン)としてシグマアルドリッチジャパン合同会社製のポリブテン, 4種(アルキルナフタレン)としてシグマアルドリッチジャパン合同会社製の1-メチルナフタレン, 5種(アルキルジフェニルアルカン)として富士フィルム和光純薬社製ジメチルジフェニルメタンを使用した。硫酸(精密分析用), 発煙硫酸及びジクロロメタン(PCB・残留農薬用)はいずれも富士フィルム和光純薬社製を使用した。ヘキサン及びアセトンは関東化学社製(PCB・残留農薬測定用)を使用した。ジクロロメタンは富士フィルム和光純薬社製(PCB・残留農薬用)を使用した。PCBカラム精製は10%硝酸銀シリカゲル0.5g及びシリカゲル3.0gが充填されたHARF-column™-PCB(島津ジーエルシー社製)を使用した。

2.2 ATR-FT/IR法による絶縁油の油種判別

絶縁油は JIS C 2320において1種(鉱油), 2種(分岐鎖/直鎖型のアルキルベンゼン), 3種(ポリブテン), 4種(アルキルナフタレン), 5種(アルキルジフェニルアルカン), 6種(シリコーン油), 7種(1種と2種の混合油)に分類され⁴⁾, PCB簡易測定マニュアル³⁾ではそれぞれの油の種に応じた分析方法が示されている。

このマニュアルには硫酸処理時における硫酸層の外観から油種を判別する方法が示されているが, これは絶縁油の酸化状況や夾雑物の影響により, 同じ挙動が確認されないことが頻繁に見られる。絶縁油の1種から7種はいずれも炭素及び水素からなる有機化合物であるが, それぞれの油によって炭素及び水素の結合状態は異なる。そこで, 炭素及び水素の結合状態を迅速に測定できるATR-FT/IRを用いて絶縁油の種の判別を試みた。ATR-FT/IRはShimadzu製IRSpirit-Xを使用し, 分解能 4cm^{-1} , 積算回数128回, 測定波長 $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$, 透過モードの条件により測定を行った。この条件における分析の所要時間は約1分である。なお, PCBのIRスペクトルはプリズム上にPCB標準液を数滴滴下し, ヘキサンを完全に蒸発させた後に測定を行った。

2.3 蛍光X線分析法による絶縁油中のPCB簡易濃度推定

蛍光X線分析装置(以下, EDX)はShimadzu製EDX-7000を用いた。この装置はシリコンドラフト検出器(SDD)と光学系を最適化した分析装置であり, 従来のSi半導体を使用したEDXよりも高感度かつ迅速に分析を行うことが可能である。蛍光X線分析による定量方法は検量線法とファンダメンタルパラメータ法(FP法)があるが, 分析の簡便性を重視し, 標準試料を必要としないFP法を採用した。EDX-7000による分析は装置専用のポリエチレン容器とポリプロピレン製フィルムを用いて分析を行った。

なお, 蛍光X線分析による所要時間は約2分間である。

3. 結果及び考察

3.1 ATR-FT/IR法による絶縁油の油種判別

1種から5種のそれぞれの電気絶縁油及びPCB標準液のIRスペクトルを図1に示す。いずれの電気絶縁油も異なるスペクトルであり, ATR-FT/IR法を用いることで, 電気絶縁油の判別は可能であった。また, 6種のシリコーン油は入手できなかったが, 藤岡⁵⁾が示しているIRスペクトルでは, 図1のaからeとは異なるスペクトルであった。7種は1種と2種の混合油であることから図1のaとbのIRスペクトルを足し合わせたスペクトルを示すと考えられる。以上のことから, ATR-FT/IR法を用いることでより正確な油種判別が可能である。

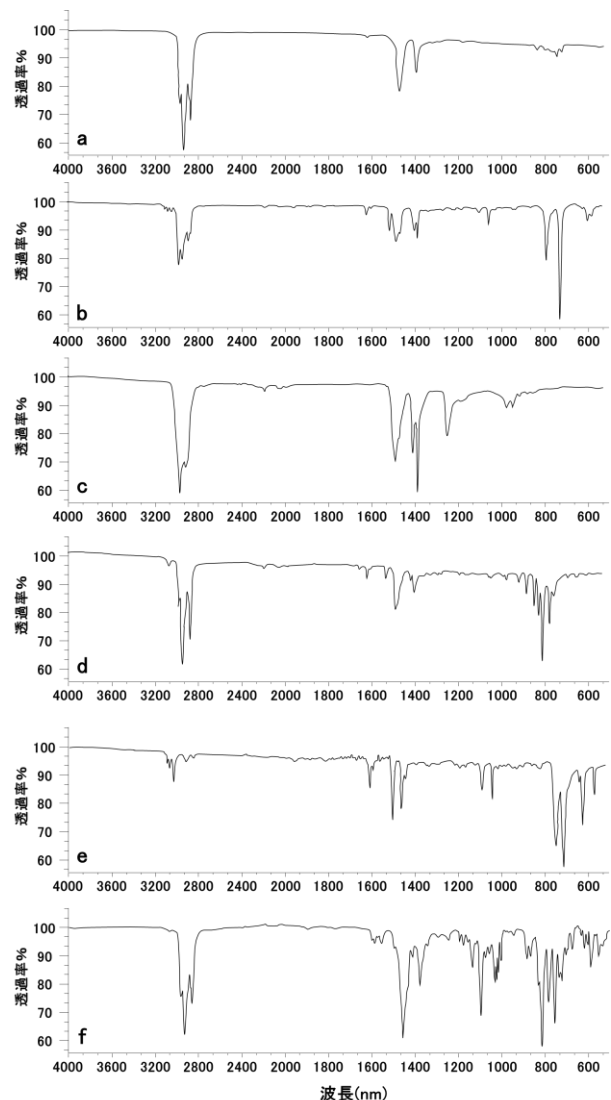


図1 電気絶縁油及びPCBのFT-IRスペクトル

a:1種, b:2種, c:3種, d:4種, e:5種, f:PCB

本報で対象とした122種の現場試料について, この方法による油種判別を行った。その結果, 119種が1種の鉱

油, 3種が3種のポリブテンであり, 電気絶縁油には1種が主に使用されていたと推定される。

図1の1種(a)とPCB標準液(f)のIRスペクトルを比較すると600 cm^{-1} から1300 cm^{-1} にかけてPCBに起因する吸収が見られる。一般に, 鉱油は芳香族炭化水素を主成分とすることから, 炭素-水素(C-H)結合や炭素-炭素(C-C)結合を主とした化合物であり, C-H結合及びC-C結合に由来する吸収は660 cm^{-1} から1500 cm^{-1} の領域に存在し, 現場試料のFT-IRスペクトルである図2のb及びcに見られるピーク(シグナル)はC-H結合及びC-C結合に由来する吸収である。一方, PCBはC-C結合やC-H結合に加え, 炭素-塩素(C-Cl)結合を有し, 600 cm^{-1} から660 cm^{-1} の領域においてC-C結合, C-H結合にはないC-Cl単独の吸収を示すことが報告されている^{6), 7)}。そこで, この領域における吸収強度からPCBの有無を評価した。その結果を図2に示すが, PCB濃度が1,100 mg/kg の絶縁油からC-Cl結合に由来する吸収が認められ, それ以上の濃度では絶縁油中のPCB濃度に応じてそのシグナル強度は大きくなった。以上のことから, ATR-FT/IR法は絶縁油の種類を判別できることに加え, 1,000 mg/kg 以上のPCBを含む絶縁油を同時に把握できる手法と考えられる。

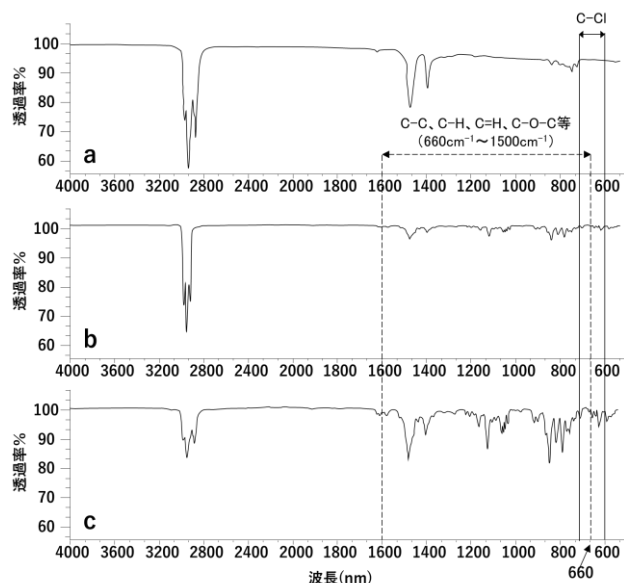


図2 現場試料のFT-IRスペクトル
a: 絶縁油(PCB未検出), b: PCB濃度: 1,100 mg/kg ,
c: PCB濃度: 46,000 mg/kg

3.2 蛍光X線分析法による絶縁油中のPCB簡易濃度推定

これまで, 我々は蛍光X線分析法から得られた絶縁油中の塩素含有割合から絶縁油に含まれるPCB濃度の推定が可能であることを報告している⁸⁾。この手法は40 mg/kg 以上のPCB濃度を推定することが可能であること

から, 現場試料122試料中PCB濃度が40 mg/kg 以上であった40試料を対象とし, 同様の検討を行って得られた塩素含有量(C1%)とPCB濃度を比較した。PCB簡易測定マニュアルによる絶縁油に含まれるPCB濃度測定結果を表1に示し, PCB濃度とEDXによるC1%との関係性を図3に示す。図3は既報⁸⁾と同様にPCB濃度を低濃度(0-500 mg/kg), 中濃度(500-10,000 mg/kg), 高濃度(10,000 mg/kg 以上)の領域に分類し, PCB濃度とC1%の関係性を示したものである。なお, 図には, 参考データとして既報の測定値(○)とその近似直線を実線で示した。

その結果, 全ての濃度領域において, PCB濃度とC1%には高い相関が見られ, 既報⁸⁾と同様の傾向があることが認められた。絶縁油にはポリ塩化ナフタレン(PCN)が非意図的に含まれることがあり, これが図3に示した関係性を低下させる可能性が考えられたが, 本報で対象とした現地試料にPCN等の妨害物質は含まれておらず, 対象とした試料にはいずれもPCB分析やEDX分析に影響を及ぼす妨害物質は含まれていなかったと考えられる。

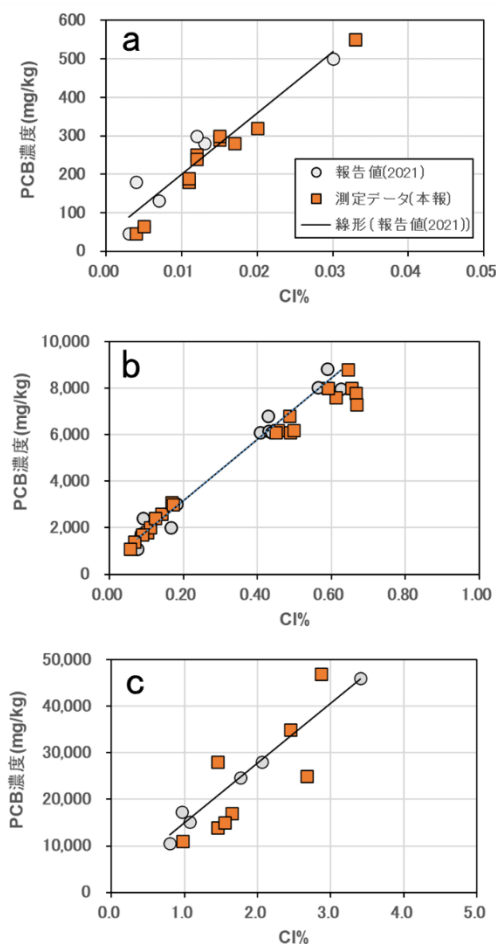


図3 絶縁油のC1%とPCB濃度の関係
a: 低濃度, b: 中濃度, c: 高濃度

なお, PCB簡易測定マニュアルに示された分析法において, 最も汎用性の高いと考えられるGC-ECD法では, 表

1にも示すように絶縁油中のPCB濃度が25mg/kg以上を超える試料は絶縁油の希釈が必ず必要となる。そのため、C1%からPCB濃度を推定するこの手法はPCB簡易測定マニュアルにおける分析時間を短縮する点においても非常に有用な手法であると考えられる。

表1 簡易測定マニュアルによる絶縁油中のPCB濃度

Sample No.	絶縁油種	希釈率	回収率%	ΣCB0%	ΣCB2%	PCB濃度 (mg/kg)
1	1種 (鉱油)	10000	97.06	74.55	4.33	2,400
2	1種 (鉱油)	200	101.59	95.67	22.46	180
3	1種 (鉱油)	500	105.34	92.73	15.14	300
4	1種 (鉱油)	500	103.44	72.19	11.84	320
5	1種 (鉱油)	50	91.11	85.63	17.74	46
6	1種 (鉱油)	200	100.20	90.09	21.53	190
7	1種 (鉱油)	5	92.24	98.30	82.26	89
8	1種 (鉱油)	5	86.00	99.18	82.47	97
9	1種 (鉱油)	5	97.78	99.18	47.51	96
10	1種 (鉱油)	5	94.74	99.18	93.65	100
11	1種 (鉱油)	5	137.20	99.15	91.72	460
12	1種 (鉱油)	5	106.93	98.36	115.31	120
13	1種 (鉱油)	5	101.61	98.05	40.39	40
14	1種 (鉱油)	20000	98.74	95.43	55.58	47,000
15	3種 (ポリブテン)	1000	49.53	92.06	31.20	1,800
16	1種 (鉱油)	200	88.76	91.66	39.75	2,000
17	1種 (鉱油)	1000	102.89	99.15	84.31	35,000
18	1種 (鉱油)	200	96.63	98.96	60.54	2,600
19	1種 (鉱油)	1000	102.56	93.78	68.03	14,000
20	1種 (鉱油)	1000	90.90	85.86	34.10	1,700
21	1種 (鉱油)	1000	85.48	96.41	25.42	6,200
22	1種 (鉱油)	1000	86.59	94.44	27.84	6,800
23	1種 (鉱油)	1000	89.36	96.63	26.31	6,100
24	1種 (鉱油)	1000	89.81	97.45	34.90	8,000
25	1種 (鉱油)	1000	98.54	95.73	78.23	17,000
26	1種 (鉱油)	1000	98.61	92.63	34.06	7,800
27	1種 (鉱油)	1000	97.51	94.26	32.67	7,300
28	1種 (鉱油)	1000	97.01	95.61	36.79	7,600
29	1種 (鉱油)	2000	83.04	81.07	25.24	15,000
30	1種 (鉱油)	2000	89.64	95.71	50.88	25,000
31	1種 (鉱油)	2000	91.73	92.95	31.62	3,000
32	1種 (鉱油)	200	99.96	92.33	61.22	550
33	1種 (鉱油)	1000	77.04	90.64	19.90	6,100
34	1種 (鉱油)	1000	99.53	91.25	26.51	6,200
35	1種 (鉱油)	10000	96.16	92.66	23.02	11,000
36	1種 (鉱油)	10000	96.19	83.07	55.23	28,000
37	1種 (鉱油)	200	101.25	90.97	32.24	1,400
38	1種 (鉱油)	10000	91.85	84.77	15.68	8,000
39	1種 (鉱油)	10000	96.16	87.40	17.84	8,800
40	1種 (鉱油)	2000	96.04	91.05	11.76	1,100

4. まとめ

ATR-FT/IR法と蛍光X線分析法を用いて、トランス、コンデンサ等に含まれる絶縁油中のPCB濃度を簡便に測定する手法を開発(図4)し、次の知見を得た。

- 1) ATR-FT/IR法を用いることで、より正確かつ簡便に絶縁油の種類を判別することが可能であった。
- 2) 蛍光X線分析を用いて、絶縁油中の塩素割合を求めることで、PCB濃度の推定が可能であった。
- 3) 本法で開発したATR-FT/IR法と蛍光X線分析法を組み合

わせた簡易PCB濃度推定手法は有用性の高い測定法であると考えられる。

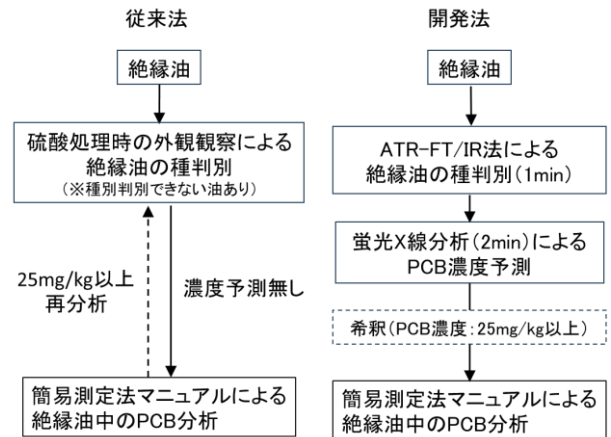


図4 ATR-FT/IR法及び蛍光X線分析法を組み合わせた絶縁油中のPCB分析フロー

5. 参考文献

- 1) 福井和樹：PCB特措法の改正および今後の展望について．廃棄物資源循環学会誌，28，(2)，112-119，2017
- 2) 宮金満：高濃度PCB廃棄物処理の経緯と期限内処理完了に向けて．廃棄物資源循環学会誌，28，(2)，127-132，2017
- 3) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物対策課：絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル（第3版）．平成23年5月
- 4) JIS C 2320：電気絶縁油，(一財)日本規格協会，2010
- 5) 藤岡裕二：赤外発行分析法と非平滑金属表面分析への応用．新日鉄技報第390号，pp. 82-88，2010
- 6) 黒岩清，藤田桂一：含塩素高分子の赤外吸収スペクトル．大蔵省関税中央分析所報，pp. 27-34，1970
- 7) 辻俊郎，斎藤実，田中義樹，柴田俊春，上牧修，伊藤博徳：FT-IRスペクトル解析によるポリ(塩化ビニル)の熱分解脱塩素化水素反応．日本化学会誌，No. 6，pp. 427-432，2000
- 8) 濱脇亮次，久保田光，藤井敬洋，大原俊彦：エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)を用いた絶縁油中のポリ塩化ビフェニル(PCBs)簡易予測手法の確立．広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告，29，pp. 33-40，2021