

PCB迅速測定用高速GCカラムの開発

PCBの測定時間を従来の数分の1に短縮できる迅速測定用GCカラムを開発しました。需要が増す絶縁油中のPCB測定に、大きく貢献するものと考えられます。

はじめに

PCB(Polychlorinated Biphenyl:ポリ塩化ビフェニル)は、工業的に合成された化学物質で、その優れた性質(化学的に安定、絶縁性が高い、難燃性である等)から、“夢の油”として種々の目的(トランス、コンデンサの絶縁油等)で利用されてきました。工業的には、米国で1929年から、わが国でも1954年から生産が開始されましたが、1968年にはPCBが混入した食用油による健康被害(カネミ油症事件)が発生して、その毒性が明らかになりました。1970年代からは、底質、魚介類、野鳥を中心とする環境汚染が広がっていることが示され、わが国では、1972年に製造とその使用が中止されました。

その後、一部のPCBは焼却処分されましたが、ほとんどのPCB廃棄物は、現在まで30年以上保管されています。2001年には、「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」が施行され、PCBを使用している製品等の処理が開始されました。

迅速測定の必要性

2002年に、微量のPCBに汚染された絶縁油を含む電気機器が大量に存在することが判明しました。絶縁油については、PCBが判定基準(0.5ppm)以上含有されていれば、分解処理が必要となります。

PCBの濃度判定を行うべき対象試料は非常に多い(600万検体といわれます)ので、PCBを迅速に測定する方法が望まれています。

PCBは、図1に示す構造を持ち、数字の位置(全部で10箇所)に塩素が付くことが可能です。塩素の付く位置と数の違いによって、209種類の化合物が存在します。公定法^{注)}では、これらの209種類すべての化合物を測定し、その総和濃度で全PCB濃度とします。そのため、PCBの測定には

膨大な時間とコストがかかっていましたが、当社は、PCBの迅速定量法を開発し、この問題を解決しました。

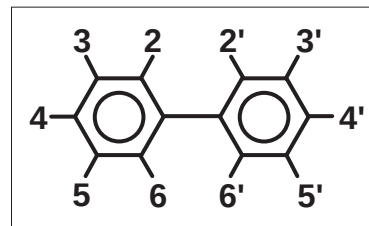


図1 PCBの化学構造

高速GCカラムの開発

PCB迅速測定法は、手法論的には大きく次の3つに分類できます。

1) ガスクロマトグラフ(GC)法

GCあるいはこれに質量分析計を組み合わせ(GC/MS)、目的成分を他の成分と分離して、何らかの検出器で測定する方法です。

なお、GCでは、化合物の分離にGCカラムを用います。GCカラム(図2)は、石英の毛細管(内径0.1～0.5mm程度)の内壁に、0.1～0.5 μ mの厚さで薬液が塗布された構造となっています。長さは10～60m程度で、石英単体では折れやすいので、補強のため外側は樹脂被膜で覆われています。ガス化した試料はヘリウムなどのキャリアガスと共に毛細管内を流れ、試料中に含まれる成分は薬液との反応性の違いによって分離し、順次、検出器に到達します。

このような分離手法をクロマトグラフィー、装置をクロマトグラフ、得られる結果をクロマトグラムと呼びます。GCカラム内を試料が流れる際、温度が正確に制御されなければ検出器までの到達時間が安定しないため、GCカラムは恒温槽と呼ばれる箱の中に装着します。

2) 生物検出法

酵素免疫反応など、原理として、生物の機能等を用いた方法です。

3) その他の方法

例えば、塩素の量を測定し、全PCB濃度に換算する方法などがあります。

注) 公定法:この場合は「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」に基づく。

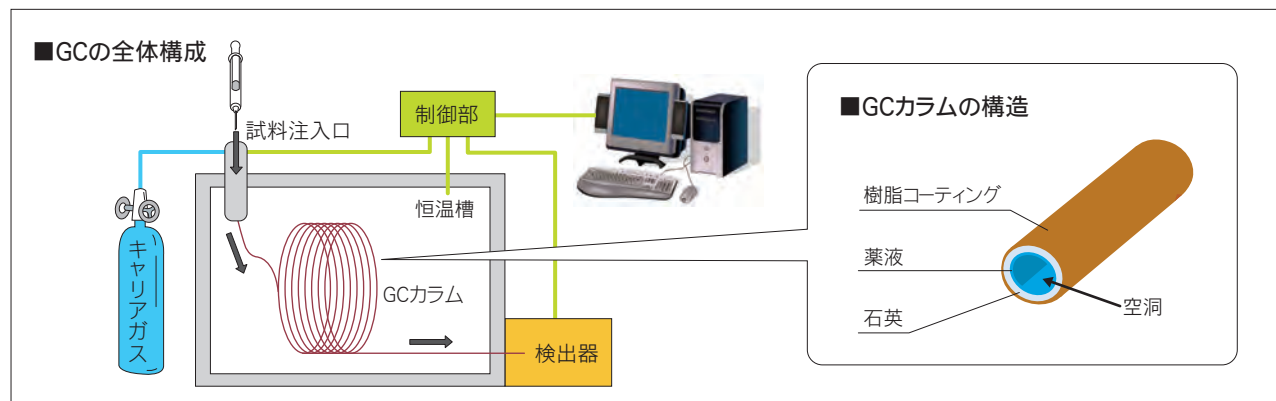


図2 GCの全体構成とカラムの構造

0.5ppm付近における正確なPCB濃度判定を目的とした場合、GC法が最も適切です。しかしながら、GCによる測定法は正確な結果が得られる反面、測定時間が長いという欠点があります(1検体あたり40～60分)。したがって測定時間を短縮する技術が切望されていました。

理論的な説明はここでは割愛しますが、当社ではオランダのVarian社と共同で、PCB測定用高速GCカラムの開発に成功しました。

この高速GCカラムを用いた場合、PCB測定は約5分30秒で終了します。従来の方と比べて飛躍的な時間短縮が可能となりました(図3)。本手法は、今後のPCB測定において重要な技術になると考えられます。

なお、この高速GCカラムは、「VF Rapid-MS PCB」という名称で商品化されており、さまざまなメーカーのGCと組み合わせられて活用されています。

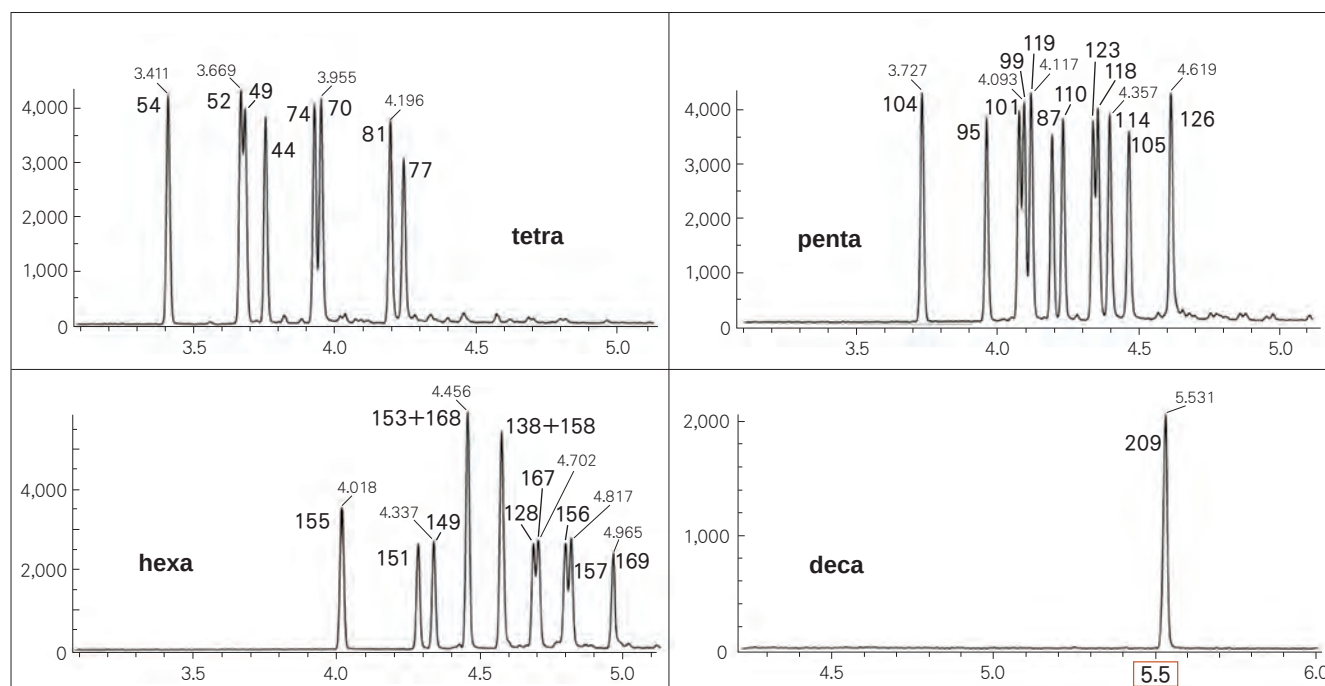


図3 高速GCカラム「VF Rapid-MS PCB」によるPCB主要化合物の測定例(クロマトグラム)

- ・絶縁油中に含まれている主なPCB化合物の混合溶液を測定した結果。
- ・横軸及び図中の4桁の数字は各種PCB化合物の溶出時間(分)、縦軸は検出信号の強度を示す。クロマトグラムにおけるtetra, penta, hexa 及び decaは、ラテン語で数字の4, 5, 6 及び10を表す用語。ここではPCBの塩素の数を示している。
- ・図中の番号(1～209)は、国際的に定められているPCBの統一番号を示す。一番最後に溶出する209でも5.5分強で測定が終了していることがわかる。