

SCD を用いた絶縁油中のジベンジルジスルフィドおよび総硫黄量の分析

油入り変圧器において絶縁油中の硫黄化合物は、変圧器の硫化腐食の原因として知られています。中でも金属不活性化剤として絶縁油に添加されていたジベンジルジスルフィド (DBDS) は、硫化腐食の原因物質として報告されており、IEC は絶縁油中の DBDS 分析規格を IEC 62697-1 で発行しています。化学発光硫黄検出器 (SCD) は硫黄化合物を選択的・高感度に分析できる GC 検出器です。高い選択性を持ち、夾雑成分の影響を受けることなく硫黄化合物を正確に定量することができます。本稿では、SCD を用いた IEC 62697-1 に準じる絶縁油中の DBDS の分析を行いました。更に、SCD の等モルレスポンス性を利用して、絶縁油中の総硫黄量の分析を行いました。

Y. Takemori

■ 試料調製

【標準サンプル】

- ① ジベンジルジスルフィド (DBDS) を、トルエンに溶解し、100 mg/kg に調製しました。
- ② ジフェニルジスルフィド (DPDS) をトルエンに溶解し、500 mg/kg に調製しました。
- ③ ①を鉱物油に、0.1–100 mg/kg になるように添加しました。
- ④ 各③を 0.25 g 測り、5 ml のイソオクタンに溶解しました。
- ⑤ 内部標準として②を 0.1 ml 各④に添加し、それを標準サンプルとして分析しました。

【絶縁油サンプル】

- ⑥ 0.25 g の絶縁油 (5 種類) を測り、5 ml のイソオクタンに溶解しました。
- ⑦ 内部標準として②を 0.1 ml 各⑥に添加し、それを絶縁油サンプルとして分析しました。

■ 分析方法・条件

DBDS の定量分析および、その他の硫黄化合物の分離分析の条件を表 1 に、カラムによる分離を行わない絶縁油中の全硫黄分析の条件を表 2 に示します。

表 1 DBDS の定量分析、その他の硫黄化合物の分離分析の条件

Model	: Nexis™ GC-2030 / SCD-2030	
Injection Volume	: 1 μL	
Injection	: SPL	
Injection Temp.	: 275 °C	
Injection Mode	: スプリット	
Split Ratio	: 1 : 5	
Carrier Gas	: He	
Carrier Gas Control	: 線速度 (45.0 cm/s)	
Column	: SH-Rtx™-5 (30 m×0.32 mm I.D., 0.25 μm)	
Column Temp.	: 90 °C–10 °C/min–275 °C (20 min)	
Interface Temp.	: 250 °C	
Electric Furnace Temp.	: 850 °C	
Detector Gas	H ₂ 100.0 mL/min	N ₂ 10.0 mL/min
	O ₂ 12.0 mL/min	O ₃ 25.0 mL/min

表 2 分離を行わない絶縁油中の全硫黄分析の条件

Model	: Nexis GC-2030 / SCD-2030	
Injection Volume	: 0.5 μL	
Injection	: SPL	
Injection Temp.	: 280 °C	
Injection Mode	: スプリット	
Split Ratio	: 1 : 50	
Carrier Gas	: He	
Carrier Gas Control	: 圧力 (10 kPa)	
Column	: 不活性フューズドシリカチューブ (15 m×0.2 mm I.D.)	
Column Temp.	: 280 °C (ホールド時間: 10 min)	
Interface Temp.	: 250 °C	
Electric Furnace Temp.	: 850 °C	
Detector Gas	H ₂ 100.0 mL/min	N ₂ 10.0 mL/min
	O ₂ 12.0 mL/min	O ₃ 25.0 mL/min

■ 標準サンプルのクロマトグラムと検量線

標準サンプルのクロマトグラムを図 1 に、検量線を図 2 に示します。0.1 mg/kg と低濃度まで検出することができました。

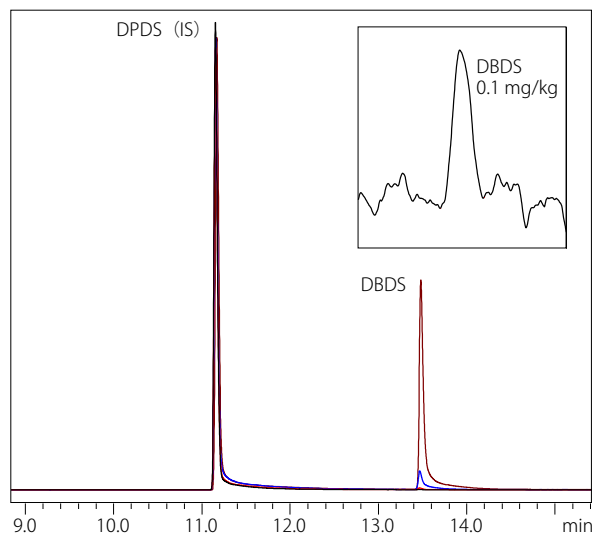


図 1 標準サンプル (0.1–100 mg/kg) のクロマトグラム

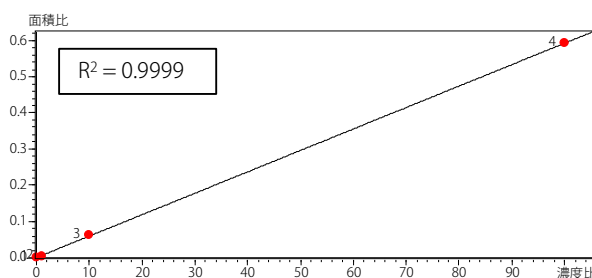


図 2 検量線

■ DBDS の定量結果

5種類の絶縁油サンプルのクロマトグラムを図3、検量線から内部標準法によりDBDSを定量した結果を表3に示します。

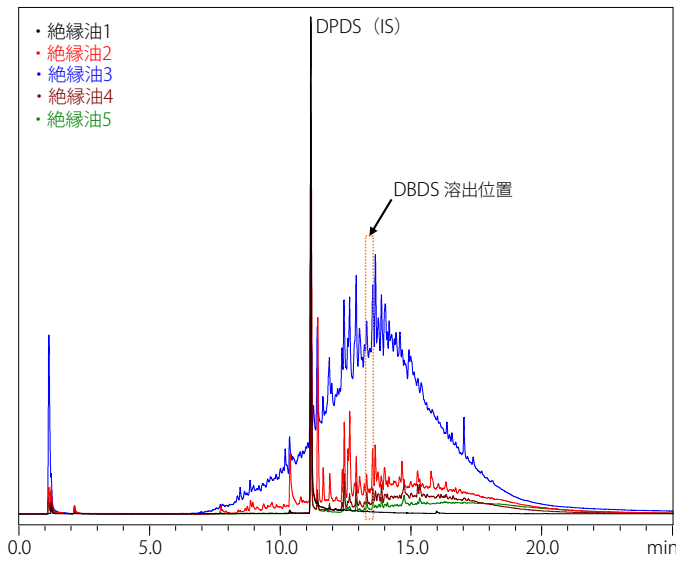


図3 絶縁油サンプルのクロマトグラム

表3 DBDSの定量結果

絶縁油サンプル	DBDS濃度 (mg/kg)
絶縁油1	0.1
絶縁油2	2.6
絶縁油3	92.2
絶縁油4	0.8
絶縁油5	0.5

■ SCD の特性を利用した総硫黄量の分析

図3の通り絶縁油サンプルからは、多くの硫黄化合物が検出されました。今回以下の2通りの方法で絶縁油サンプル中の総硫黄量を分析し比較しました。総硫黄量においてサンプル分離をした結果と分離を行わない結果で、同等の結果が得られました。

① 通常分離分析により総硫黄量を分析 (分析条件: 表1)

SCDは異なる硫黄化合物間でも、同じS原子数だけSCDに導入された場合、同じ感度を持つ(等モル感度を持つ*)特性があります。この特性を利用して、図2の検量線を使用し、ピーク検出された全ての硫黄化合物を定量、それを合算して各サンプルの総硫黄量を算出したものを図4に示しました。(※等モル感度の詳細についてはG330をご参照ください。)

② 分離は行わず総硫黄量を分析 (分析条件: 表2)

SCDは原理的に硫黄化合物以外の化合物には感度はありません。この特性を利用して、試料気化室とSCDを不活性フューズドシリカチューブで接続し、絶縁油サンプルを分離せずSCDに導入し、各サンプルの一つのピークを総硫黄量として比較したものを図5に示します。

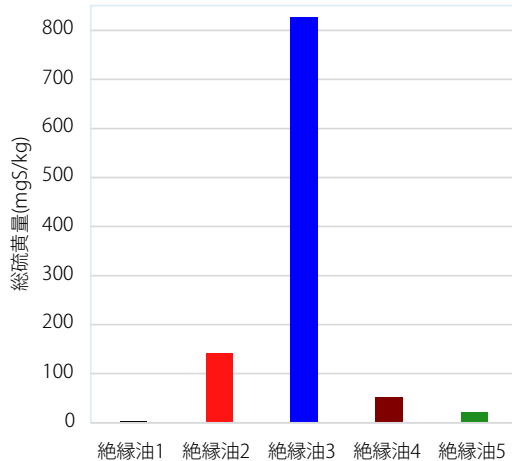


図4 分離分析からDBDSの検量線より算出した総硫黄量の比較

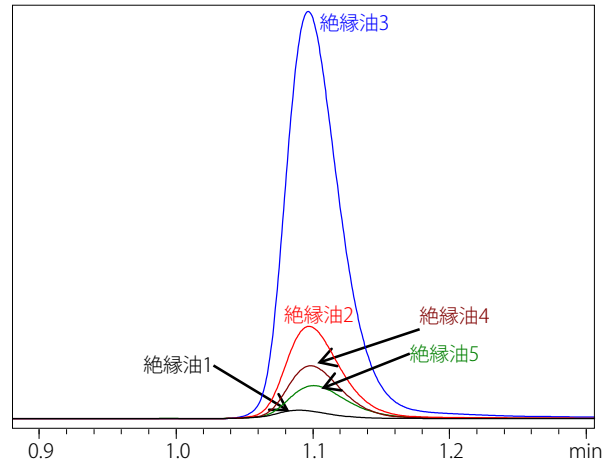


図5 分離を行わない場合の絶縁油サンプルの比較

■ まとめ

SCDにより絶縁油中のDBDSを高感度に定量することができました。SCDの特性を利用することで、総硫黄量の分析も可能です。

Nexisは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Rtxは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。