

ASTM D5837-15 に準拠した絶縁油中のフラン化合物（フルフラール）の定量

絶縁油は電気機器の絶縁と冷却を目的に使用される材料で、電気変圧器、コンデンサなどで広く使用されます。また絶縁油中のフルフラールなどフラン化合物の濃度は、変圧器の劣化指標として知られています。本稿では、一体型 LC “Prominence™-i” を用い、劣化加速試験を行った 4 種の絶縁油について ASTM D5837-15¹⁾ に示されている手法を用いてフラン化合物の定量を実施した例を紹介します。

K. Nakajima

■ 絶縁油中のフラン化合物について

変圧器には絶縁用の材料として絶縁油と共に絶縁紙が使用されています。絶縁紙の主成分であるセルロースは電気機器の使用に伴う発熱や時間経過により分解し、いくつかのフラン化合物を生成することが知られています。これらのフラン化合物は絶縁油中に溶け込み、その濃度が上昇するため、変圧器の劣化指標として使用されています。ASTM D5837 では絶縁油中のフラン化合物測定手法として、HPLC による 5 種類のフラン化合物（図 1）の定量法について述べられています。

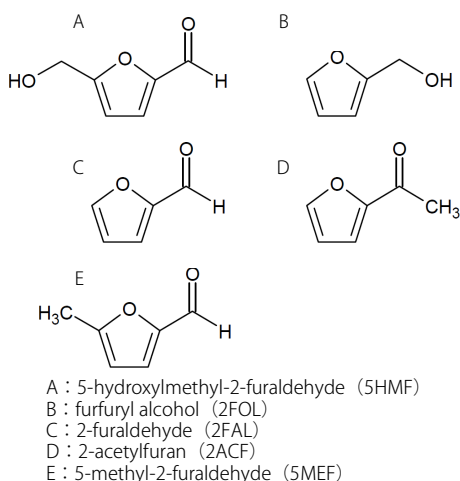


図 1 フラン化合物の構造式

■ フラン化合物の標準試料の分析

ASTM D5837 に従い標準試料を調製しました。

秤取した 5 種類フラン化合物をアセトニトリルに溶解し超純水で定容することで、1000 µg/L の標準試料を調製しました。この試料を表 1 の条件で分析した結果を図 2 に示します。1000 µg/L の標準試料を超純水で希釈することで 100 µg/L、10 µg/L の標準試料を調製し、検量線を作成しました。10 µg/L の標準試料の分析結果を図 3 に示し、得られた検量線の寄与率 (R²) と定量限界について表 2 に示します。

表 1 測定条件

Column	: Shim-pack™ VP-ODS (250×4.6 mm I.D., 5 µm) ^{*1}
Mobile phase	: A: water B: acetonitrile
Time Program	: B conc. 20% (0-10 min) → 100% (10.01-20 min) → 20% (20.01-40 min)
Flow rate	: 1 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection vol.	: 15 µL
Detection	: PDA 220 nm, 280 nm
Vial	: TORAST™-H Glass Vial ^{*2}

*1 P/N 228-34937-92

*2 P/N 370-04300-01

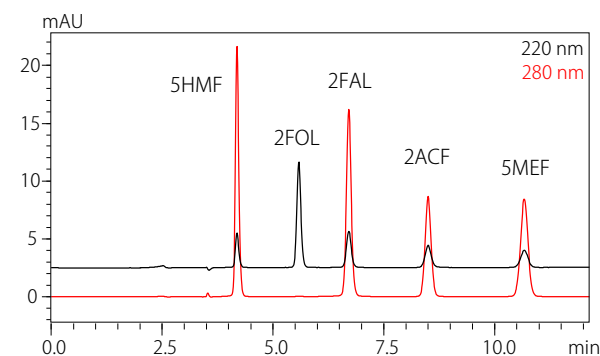


図 2 標準試料のクロマトグラム (各 1000 µg/L)

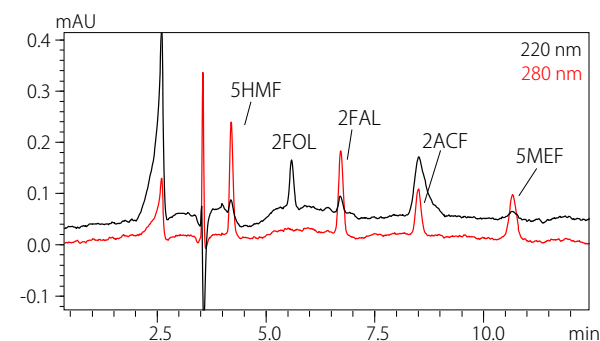


図 3 標準試料のクロマトグラム (各 10 µg/L)

表 2 各成分の検量線の寄与率 (R²) と定量限界*

	5HMF	2FOL	2FAL	2ACF	5MEF
Wave length (nm)	280	220	280	280	280
R ²	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
LOQ* (µg/L)	1.9	5.7	3.8	6.5	6.2

* 10 µg/L の標準溶液の分析結果をもとに S/N=10 となる濃度を算出しました。

抽出効率の算出

図4に絶縁油からフラン化合物を抽出する前処理のプロトコルを示します。図5に示したコントロール試料を用いた抽出効率 (EE) の算出方法を用い、各成分の抽出効率を算出しました。まず5種のフラン化合物を秤取りし、トルエンに溶解し、その後ホワイトオイルにフラン化合物を添加し1000 µg/Lのコントロール試料を調製しました。この溶液に対し、図4の前処理を行い、得られた抽出液を分析に使用しました。得られた抽出効率を表3に示します。また図4に示す前処理を6回実施し、前処理を含めた分析の再現性を確認しました。5種のフラン化合物の抽出効率はそれぞれ約90%と良好な値を示し、その前処理を含めた分析の再現性は約3%となりました。

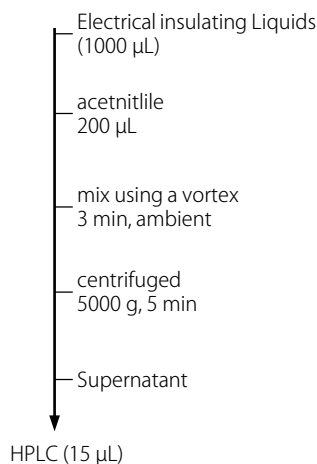


図4 前処理プロトコル

$$EE, (\%) = (R_O/R_S) \times (V_E/1000) \times 100$$

EE = extraction efficiency as a percentage
 R_O = peak area of calibration standard in oil at 1000 µg/L
 R_S = peak area of extraction standard (1000 µg/L)
 V_E = volume of solvent used for extraction (200 µL)
 1000 = oil volume (µL)

図5 抽出効率の計算式

表3 各成分の抽出効率と再現性 (n=6)

	5HMF	2FOL	2FAL	2ACF	5MEF
EE(%)	89.4	94.6	96.3	94.3	96.9
%RSD	3.3	2.0	0.7	0.6	0.6

実試料に含まれるフラン化合物の分析

4種の絶縁油に対し150℃で48時間、および96時間の静置をすることで加速劣化試験を実施しました。これらの実試料に対しそれぞれ図4に示す前処理を施した後、HPLCによる分析を行い、それぞれの実試料に含まれるフラン化合物の濃度を定量しました。分析クロマトグラムの一例としてSample 2を48時間、加熱処理した場合の分析クロマトグラムを図6に示します。

各成分の抽出効率から、各試料中のフラン化合物の濃度を算出しました(表4)。結果から、加速劣化試験を長時間実施したSample 2の試料において、一部のフラン化合物の含有量が増加する様子が確認されました。

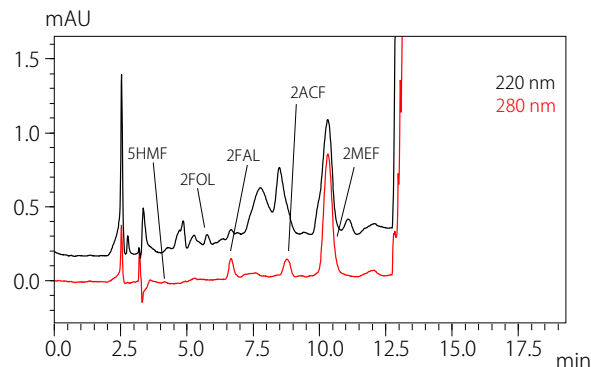


図6 Sample 2を48時間加熱した試料のクロマトグラム

表4 各試料*1に含まれるフラン化合物の定量値 (µg/L)
(赤字: 増加が確認された成分)

	heating time (hr)	5HMF	2FOL	2FAL	2ACF	5MEF
Sample 1	48	0.1*2	2.6	5.4	7.8	45.3
	96	N.D.	4.2	5.5	9.0	37.3
Sample 2	48	0.1*2	1.7*2	3.0	6.7	40.3
	96	0.1*2	3.1	6.0	8.0	49.5
Sample 3	48	N.D.	4.4	4.5	6.9	43.9
	96	0.1*2	2.9	4.8	8.5	46.1
Sample 4	48	N.D.	2.9	3.6	3.3	44.2
	96	0.1*2	2.1	3.2	5.9	35.6

*1 加熱処理を行っていないコントロール試料 (White mineral oil) を分析した結果、いずれの化合物も検出されませんでした。

*2 検量線の外挿点となるため参考値です。

まとめ

一体型 HPLC “Prominence-i”により、ASTM D5837 に準拠した絶縁油中のフラン化合物の分析を行いました。提示された前処理で、良好な回収率、再現性が確認されました。また加速劣化試験を実施した絶縁油の分析結果から、劣化によりフラン化合物が増加する様子が確認されました。

<参考文献>

1) ASTM Stand. D5837 - 15

Prominence および Shim-pack 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。
 TORAST は、株式会社島津ジーエルシーの商標です。

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6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。