

# 絶縁油中の添加剤 ベンゾトリアゾール、 トリアゾール誘導体とフラン化合物の 一斉分析

変圧器やコンデンサには導体との絶縁と内部の冷却のために絶縁油や絶縁紙が使われています。これらの絶縁体は長期の運転や高温への暴露によって劣化し絶縁性能が低下すると機器の故障の原因になるため、定期的に劣化検査を行い、機器の状態を判断する必要があります。絶縁紙は機器に固定されているため取り出すことが難しいですが、絶縁油は交換可能なため、絶縁油の分析により機器の状態確認を行います。

その分析項目の1つに、添加剤成分の定量があります。ベンゾトリアゾール (1, 2, 3-Benzotriazole; 以降BTA) やトルトリアゾール誘導体 (N-bis[2-ethylhexyl]-aminomethyl-tolotriazol; 以降TTAA) はPassivator (金属不活性剤)として絶縁油に添加されます。これら添加剤の有無で硫化腐食などの機器の劣化リスクが変化するためBTAやTTAAの定量を行います。この定量は英国規格 (BS148:2009) でHPLCを用いた測定方法が示されています。

また、巻線の被膜として使われる絶縁紙の主成分はセルロースです。機器の運転による高温と劣化した絶縁油に含まれる水分や酸素によって分解され、フラン化合物が絶縁油に溶け込みます。そのため絶縁油中のフラン化合物の濃度は、電気機器の劣化指標として使用されています。この分析もASTM D5837-15でHPLCの分析法が示されています。

今回は添加剤、フラン化合物の分析方法について、ASTMやBSを基に一斉分析のため最適化しました。一体型HPLC “Prominence™-i” を用いて絶縁油中のBTA、TTAAとフラン化合物を一斉分析した例をご紹介します。

M.Hayashida

## 標準混合溶液の分析

図1にBTAとTTAA、フラン化合物の構造式を示します。ASTMに従って標準混合溶液を調製しました。5種フラン化合物、BTA、TTAAをそれぞれはかり取り、アセトニトリルに溶解し水で希釈しました。TTAAは標準品が存在しないため、BSに記載されているIrgamet® 39※ (BASF製)を使用しています。

表1に分析条件を、図2に標準混合溶液を分析したクロマトグラムを示します。TTAAはピークが2つにわかれたましたが、これはTTAAが2種類の異性体の混合物のためです。今回はBSに則り2つのピーク面積値の合計を定量に用いました。

表2に各成分の検出波長と検量線の寄与率を示します。BTAとTTAAは各100 ~ 20000 µg/L、フラン化合物5種は各5 ~ 1000 µg/Lの濃度範囲で5点の標準混合溶液から検量線を作成しました。すべての成分で検量線の直線性は良好でした。

表1 分析条件

|                |  |
|----------------|--|
| System         | : Prominence-i   |
| Column         | : Shim-pack™ VP-ODS*1<br>(250 mm × 4.6 mm I.D., 5 µm)                  |
| Mobile Phase   | : A) Water, B) Acetonitrile  |
| Time Program   | : B conc. 15-45% (0-10 min) → 100% (10.01-20 min) → 15% (20.01-30 min) |
| Flow Rate      | : 1.0 mL/min   |
| Column Temp.   | : 40°C   |
| Injection Vol. | : 15 µL  |
| Vial           | : Shimadzu Vials, LC, 1.5 mL Clear Glass*2                             |
| Detection      | : PDA 220 nm, 260 nm, 280 nm   |

\*1 P/N: 228-34937-92

\*2 P/N: 227-34001-01

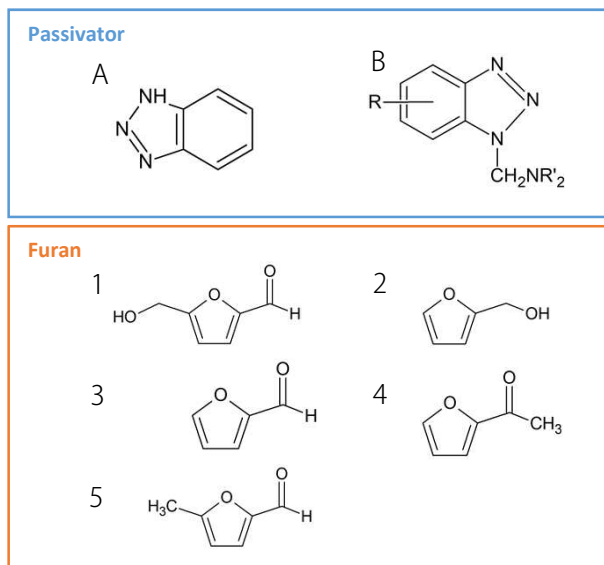


図1 構造式

A : BTA、B : TTAA、1 : 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (5HMF)  
2 : furfuryl alcohol (2FOL)、3 : 2-furaldehyde (2FAL)  
4 : 2-acetylfuran (2ACF)、5 : 5-methyl-2-furaldehyde (5MEF)

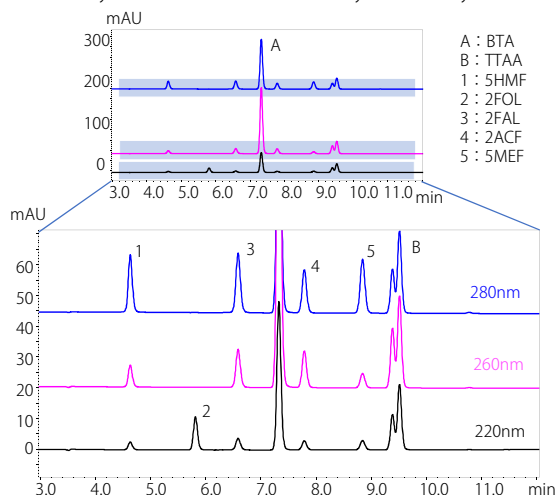


図2 標準混合溶液のクロマトグラム  
(BTA、TTAA 各20000 µg/L、フラン化合物 各1000 µg/L)

表2 各成分の検出波長と検量線の寄与率 (R<sup>2</sup>)

|                 | BTA     | TTAA    | 5HMF    | 2FOL    | 2FAL    | 2ACF    | 5MEF    |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Wavelength (nm) | 260     | 260     | 280     | 220     | 280     | 280     | 280     |
| R <sup>2</sup>  | >0.9999 | >0.9999 | >0.9999 | >0.9999 | >0.9999 | >0.9999 | >0.9999 |

### 試料の前処理と添加回収試験

試料はASTMに従って前処理を施しました。図3に前処理方法を示します。添加回収試験はホワイトオイルにトルエンに溶解したBTAとTTAA、フラン化合物を添加し、その回収率を算出しました。表3に添加回収試験の結果と前処理の再現性を示します。

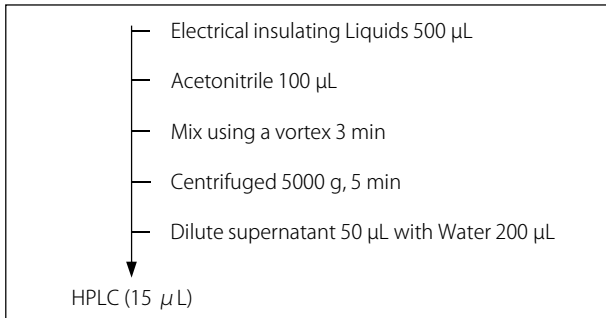


図3 前処理プロトコール

表3 各成分の添加回収率と再現性 (n=3)

|             | BTA | TTAA | 5HMF | 2FOL | 2FAL | 2ACF | 5MEF |
|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| Recovery(%) | 80  | 79   | 122  | 115  | 111  | 109  | 106  |
| %RSD        | 1.6 | 1.9  | 1.2  | 1.2  | 1.2  | 1.1  | 1.2  |

### 絶縁油中のBTAとTTAA、フラン化合物

4種の絶縁油に対し150℃で48時間、もしくは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3に示す前処理を施した後、HPLCで分析を行い、それぞれの実試料に含まれるBTA、TTAA、フラン化合物の濃度を定量しました。

図4にBTAが検出されたSample3のクロマトグラムを示します。48時間、96時間加熱処理したSample3のクロマトグラムと、96時間加熱処理したSample3を前処理後、標準混合溶液をBTA、TTAA各400 μg/L、フラン化合物各20 μg/Lになるように添加した溶液のクロマトグラムを示します。表4に実試料中の各成分の定量値を示します。

表4 各試料に含まれるBTA、TTAA、フラン化合物の定量値 (μg/L)

| Sample No. | Heating time (hr) | BTA  | TTAA | 5HMF | 2FOL | 2FAL | 2ACF | 5MEF |
|------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1          | 48                | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 7.0  | 23   | 4.0* |
|            | 96                | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 9.0  | 33   | 3.9* |
| 2          | 48                | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 8.4  | 26   | 3.6* |
|            | 96                | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 9.5  | 25   | 4.3* |
| 3          | 48                | 140  | N.D. | N.D. | N.D. | 8.8  | 29   | 5.2  |
|            | 96                | 190  | N.D. | N.D. | N.D. | 10   | 27   | 5.3  |
| 4          | 48                | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 9.0  | 50   | 4.1* |
|            | 96                | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. | 8.9  | 21   | 4.2* |

\* 検量線外のため参考値  
N.D. = Not Detected

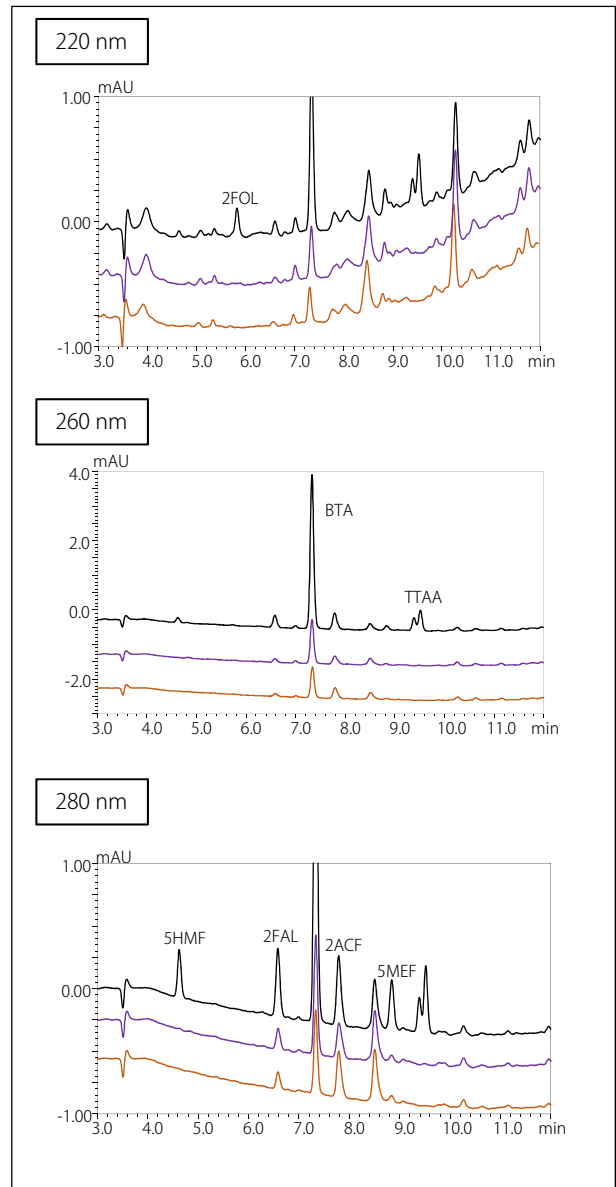


図4 220 nm、260 nm、280nmで検出したSample3のクロマトグラム  
 ● 96時間加熱処理+BTA、TTAA各400 μg/L、フラン化合物各20 μg/L  
 ● 96時間加熱処理  
 ● 48時間加熱処理

### まとめ

ASTMに記載されているフラン化合物の分析法を基に最適化し、絶縁油中の添加剤とフラン化合物の一斉分析が可能であることを示しました。ASTMやBSの方法では添加剤とフラン化合物を別々に分析しなければならないですが、これらの成分を一斉分析することで分析にかかる時間を減らすことができます。また一斉分析条件でも絶縁油中の夾雑成分と十分分離できることが確認できました。

※Irgamet® 39はBASFジャパン株式会社よりご提供頂きました。

Prominence-i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。Irgametは、BASF SEの登録商標です。