

# 島津 絶縁油中微量PCB簡易定量法 実務者向けセミナー

高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/  
電子捕獲型検出器 (GC/ECD) 法に関する解説

(株)島津製作所 分析計測事業部

## 概論

### 前処理方法

- 高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画について

## HARF column™-PCB

SHIMADZU

### ■ HARF(High Aspect Ratio Fractionation)



シリンジリザーバー  
インレットジョイント  
エア抜き用ガラス管  
HARF column™-PCB  
(アウトレットジョイント付)



© 2010 SHIMADZU 3

## 必要器具・機材

SHIMADZU

### ■ 使用器具

分画カラム

試験管(ねじ口)

試験管(秤量線つき)

ホールピペット

駒込ピペット

パスツールピペット

HARF column™-PCB

容量10mL程度、表面にテトラフルオロエチレンで被覆されたパッキンの付いたもの

1mL及び2mLを正確に定容出来る標線の入った試験管

0.5mLを正確に分取できるもの

### ■ 必要機材

GC-ECD

精密天秤

窒素吹き付け濃縮装置

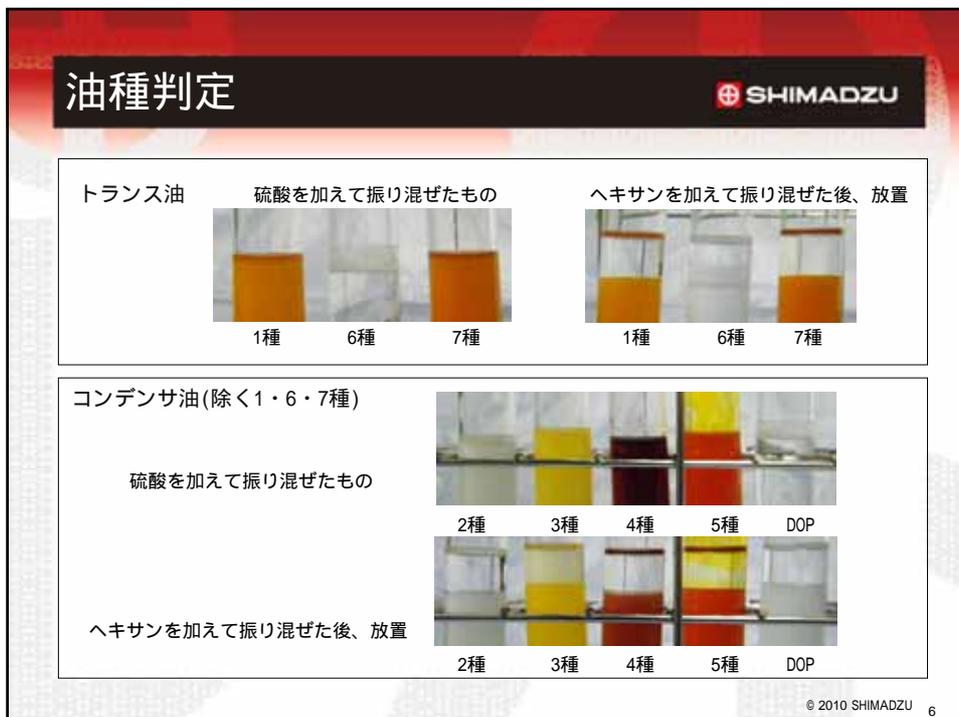
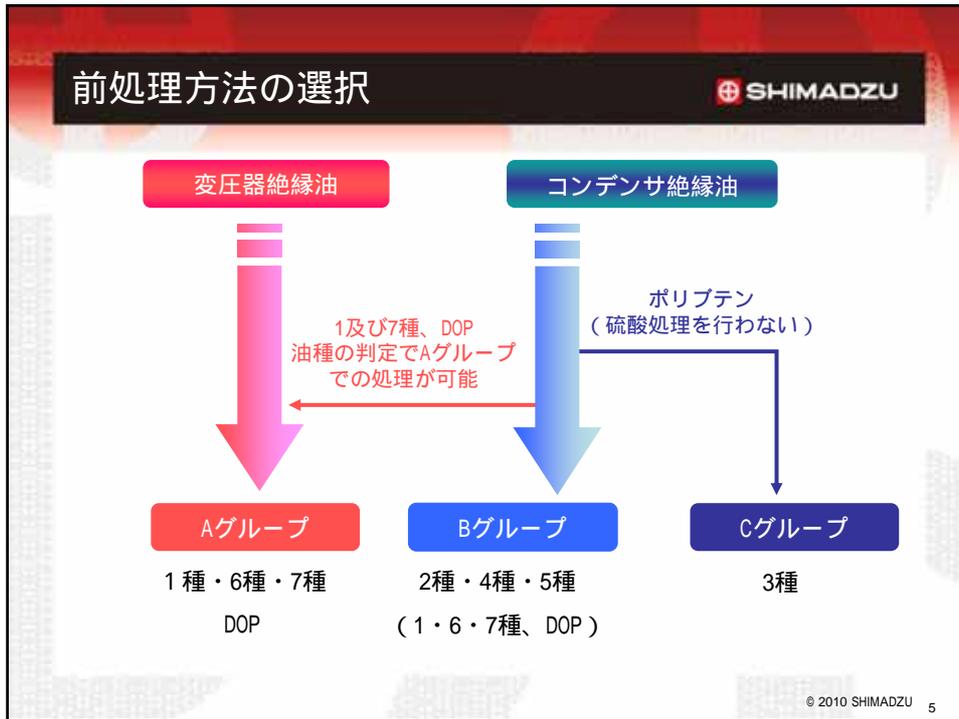
クランプ

試験管立て 等



試験管(秤量線つき)と窒素吹き付け濃縮装置の例

© 2010 SHIMADZU 4



## 基本の分析フロー (Aグループ)

SHIMADZU



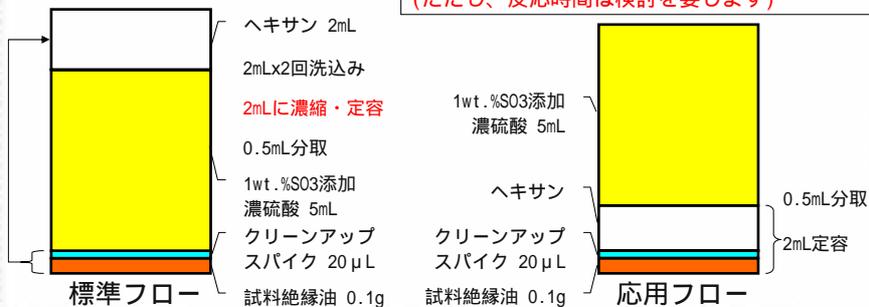
© 2010 SHIMADZU 7

## Aグループ応用フロー

SHIMADZU

- 試料がトランス由来であることが判明している場合は、試料をヘキサンで重量体積比10から20倍程度に希釈(例として、試料1gをヘキサンで10から20mLに定容)し、試験管にその一部(1mL程度)を1wt.%SO<sub>3</sub>添加濃硫酸5mL程度と共に入れ、よく振とうすることにより処理を行うことができる。
- この場合、次工程ではヘキサン層より0.5mLを正確に分取することになる。(環境省マニュアルP45 Aグループの精製操作より)

[下図は下から上の順番で投入]



8

## Bグループでの追加処理

SHIMADZU

2種、4種、5種（芳香族炭化水素類）

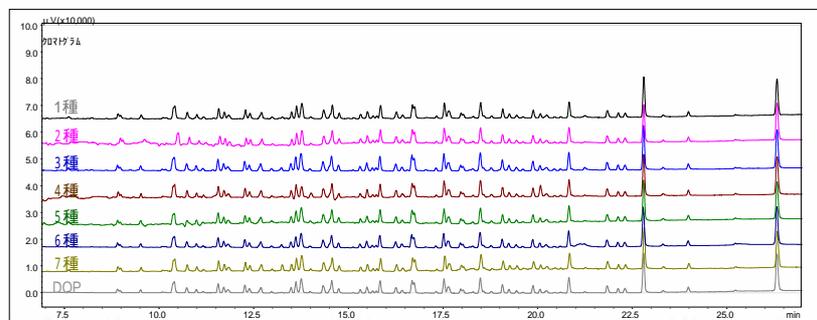


© 2010 SHIMADZU 9

## Bグループタンデムカラム処理はオプション

SHIMADZU

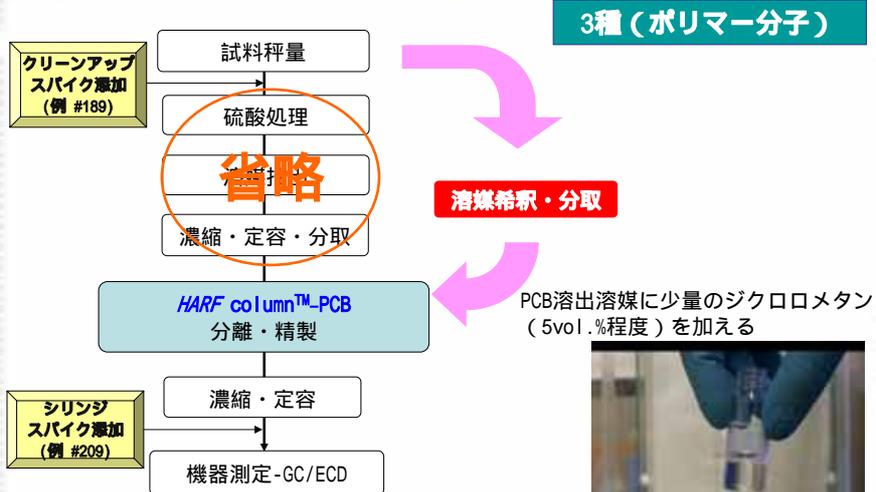
- Bグループ試料は、その大部分が芳香族化合物であり、「ここまでの精製操作」では特に基準値近傍の低濃度試料での定量が困難な場合がある。ここでは、シリカゲルおよび硫酸シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーでの方法を以下に示す。  
(環境省マニュアルP46 硫酸シリカゲルによる精製操作より)
- 「ここまでの精製操作」とは2回の硫酸処理+ HARF column™ - PCB処理
- 以下のクロマトは、標準品:カネクロール各製品(KC-300・400・500・600)を各種絶縁油に0.5mg/kg(合計2mg/kg)添加。1・6・7種DOPはAグループ、2・4・5種はBグループ(硫酸シリカゲルタンデム式カラム処理省略)、3種はCグループの工程で前処理



10

## Cグループのフロー

SHIMADZU



© 2010 SHIMADZU 11

## Cグループ最終検液に硫酸処理

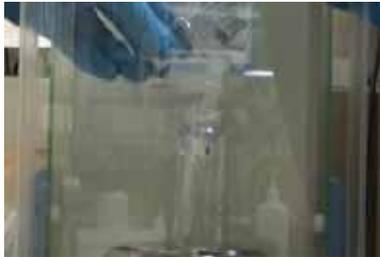
SHIMADZU

- GC測定の際、妨害ピークがみられ、又、その後のGC測定時にも残存する場合がある。GC測定検液に少量(1 mL程度)の濃硫酸を加え振とうすることにより、これらの影響を抑えることが出来る。特に3種(ポリブテン)では、前処理工程に硫酸処理がないため、当該処理を行うことが望ましい。ポリブテンが除去されずにGCに注入されると、連続測定に支障をきたす場合がある。
- 3種(ポリブテン)では、前捨て分の溶媒を展開した後に添加するPCB画分の溶媒は、5 vol%のジクロロメタンを加えたヘキサン(5 vol%ジクロロメタン含有ヘキサン)を用いる。PCB画分をヘキサンのみで溶出した場合、充填材に残存するポリブテンポリマー分子にPCBが保持され、回収率が著しく低下する。(環境省マニュアルP51～52 注釈 15及び 18より)
- Cグループに限らず、実験室環境からのフタル酸エステル等による妨害に有効な手法である。
- 用いる濃硫酸は、試料の処理に用いる1 wt.%SO<sub>3</sub>添加濃硫酸でよい。
- Cグループ以外のPCB画分展開溶媒はヘキサン、Cグループのみ5 vol%ジクロロメタン含有ヘキサンを用いる。
- 粗精製試料溶液の作成で用いる抽出溶媒は、油種によらず5 vol%ジクロロメタン含有ヘキサンである。混同しやすいので注意。

12

## 試料秤量・スパイクの添加

SHIMADZU



画像をクリック!

ねじ付試験管に試料をはかり取り、重量を記録します

画像をクリック!

スパイクを添加します。  
デジタルシリンジ「eVol」を使うと多検体をすばやく処理できます。



■[フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 13

## 硫酸処理

SHIMADZU



画像をクリック!



1種 6種 7種  
トランス油の着色例



試験管に硫酸5mLを入れ、十分に振り混ぜ、10分～15分程度静置します。この時、液の着色で油種の判定が可能です。

劣化したトランス油の着色例

■[フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 14

## 油種判定

SHIMADZU



1種 2種 3種 4種 5種 6種 7種 DOP

### 4種の色の变化



画像をクリック!



硫酸添加～振とう直後 → 1～2分程度放置

[4種での硫酸を加えて振り混ぜた時の色合いの変化の例]

■ [フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 15

## 油種判定 (合成油の特徴)

SHIMADZU



1種 2種 3種 4種 5種 6種 7種 DOP

- **2種**:硫酸層が白濁し、振とうにより非常に泡立ちます(界面活性剤の影響)。油層(アルキルベンゼンスルホン酸層)が生じます。
- **3種**:抽出溶媒を加え振とうすると、全体が乳化した状態になります。しばらく静置すると、溶媒層-エマルジョン層-硫酸層の3層に分離(界面ははっきりと別れない)します。
- **4種**:硫酸添加後は明るい黄色～やや緑掛かった黄色、その数十秒から後数分で紫色に呈色します。
- **5種**:鮮やかな黄色～オレンジ色。試験管表面にも着色が付く点が1種及び7種と大きく異なります。
- **DOP**:硫酸添加直後は透明～白濁、時間と共に薄い黄色に呈色します。2種に比べ泡立ちは少ないです。

■ [フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 16

## 溶媒抽出

SHIMADZU



画像をクリック!

5vol.%ジクロロメタン含有ヘキサン2mLを加え十分に振り混ぜます。この作業で、硫酸処理による反応が停止すると同時に、PCBや絶縁油成分がヘキサン層に抽出されます。

画像をクリック!

続いて、ヘキサン層を標線付試験管に回収します。この操作を3~4回繰り返します。(右の画像は2回目の回収作業を実施しているところです)

■[フローに戻る](#)



© 2010 SHIMADZU 17

## 濃縮・定容

SHIMADZU



画像をクリック!

- 気化熱による冷却を防ぐため、アルミブロックなどで40 程度に加熱しながら、窒素を吹き付けにより濃縮します。加熱温度を上げるときは、PCBの損失がないことを確認してください。

### ■ 粗抽出液

窒素吹き付けにより、試料溶液を1.5mL 程度まで濃縮した後、壁面を洗いこみながらヘキサンで正確に2mL に定容します。

### ■ HARF column™-PCBもしくはタンデム式カラム精製後

窒素吹き付けにより、試料溶液を0.5mL 程度まで濃縮した後、500ng/mL のシリンジスバイク溶液20 μL を添加しヘキサンで正確に1mL に定容します。

■[フローに戻る](#)

画像をクリック!



© 2010 SHIMADZU 18

## HARF column™ -PCBのコンディショニング SHIMADZU



画像をクリック!

■ [フローに戻る](#)

- 盲線ははずし、インレットジョイントを接続します。液漏れの原因となりますのでしっかりとめてください。

- シリンジリザーバーにヘキサン約20mLをいれ、インレットジョイントにセットします。

- ピストンで加圧しながらカラムにヘキサンを通過し、コンディショニングを行います。このとき、必ずアウトレットジョイント部分をしっかり手で保持して通液を行ってください。通液時には、空気が入らないように注意してください。

- シリンジリザーバーをはずし、カラム本体をクランプなどで垂直に固定します。

シリンジリザーバーのピストンが固く扱いにくいと感じられる場合は、コンディショニング専用30mL～50mLのガラス製シリンジをお使いください。



画像をクリック!

© 2010 SHIMADZU 19

## 試料添加 SHIMADZU



画像をクリック!

濃縮後2mLに定容したサンプルから0.5mL分取し、HARF column™-PCBに添加します。残りの抽出液はバックアップ用としてバイアルなどに保存できます。



画像をクリック!

コンディショニング後に脱脂綿と充填材の間や充填材の中間部に空隙が空いた場合は、試料添加前にカラムの下端(アウトレットジョイント)をしっかり保持しながら、カラム上端から清浄なガラス棒・マイクロスポチュラ等で押して空隙をなくしてください。後工程の展開液(ヘキサン)の滴下がスムーズになります。

■ [フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 20

## 前捨て

SHIMADZU



- 試料が落ちきったことを確認してください。
- インレットジョイントをカラムの上端に接続します。シリンジリザーバーからピストンを引き抜き、リザーバーアダプターに再接続します。
- エア抜き用ガラス管を接続部に差し込みます。ピストンの先端を通して、カラム上端の脱脂綿の上に乗るように入れてください。

### 画像をClick!

- リザーバーにヘキサン6mL を添加し（駒込ピペットでOKです）、自然落下で全量滴下させます。得られた液は絶縁油画分となりますので廃棄します。

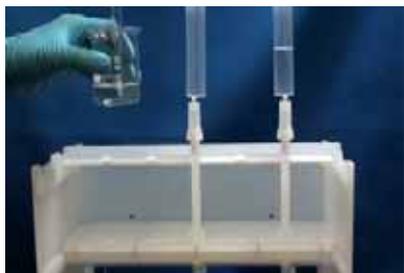
使用溶媒量は目安です。製造ロットや、ご使用いただく実験室環境（実験室温など）により、分離性能に影響を及ぼすことが考えられます。ご使用に際しましては、使用環境に合わせた使用条件のご検討をお願いいたします。

■ [フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 21

## PCB分画回収

SHIMADZU



### 画像をClick!

- 前捨ての溶媒が落ちきったことを確認してください。
- 次に、回収用の試験管をカラム下端にセットし、リザーバーにヘキサン15mL を添加します（駒込ピペットでOKです）。自然落下で分画を行い、溶媒をすべて回収します。

使用溶媒量は目安です。製造ロットや、ご使用いただく実験室環境（実験室温など）により、分離性能に影響を及ぼすことが考えられます。ご使用に際しましては、使用環境に合わせた使用条件のご検討をお願いいたします。

■カラムの形状（管径が細く、長さが長い）により、コンディショニング後、前捨て後に連続して溶媒を入れなくてもカラム内での液切れがおこりにくくなっております。また、使用液量はカラムへの添加量でご確認下さい。滴下後の回収溶媒量は気化などにより変動することが考えられます。

■ [フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 22

## タンデム式カラムの作成

SHIMADZU



画像をクリック!

- 清浄なガラス管の下端に脱脂綿をつめます。次に、シリカゲル0.5g×4、44%硫酸シリカゲル1.0g×3を量りとり、シリカゲル、硫酸シリカゲル、シリカゲル、硫酸シリカゲル、シリカゲル、硫酸シリカゲル、シリカゲルの順にクロマト管に乾式充填します(計7層)。各々のシリカゲルを充填する際には、クロマト管を叩き密に充填して下さい。

(内径8mm のガラス管を用いた場合)

画像をクリック!

- シリンジリザーバーにヘキサン約20mLを入れ、インレットジョイントにセットします。
- ピストンで加圧しながらカラムにヘキサンを通液し、コンディショニングを行います。このとき、必ずアウトレットジョイント部分をしっかりと手で保持して通液を行ってください。通液時には、空気が入らないように注意してください。
- シリンジリザーバーをはずし、カラム本体をクランプなどで垂直に固定します。



■ [フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 23

## タンデム式カラム処理

SHIMADZU



画像をクリック!

- 濃縮・定容した試料溶液1mL をカラム上端に添加し、添加した試料溶液がカラム内へ展開した後、試験管内をヘキサン1mL で洗い込み、洗液をカラム上端に添加します。同様の操作を数回行います。
- インレットジョイントをカラムの上端に接続します。シリンジリザーバーからピストンを引き抜き、リザーバーアダプターに再接続し、エア抜き用ガラス管を接続部に差し込みます。

- その後、PCB 溶出範囲分のヘキサンをカラム上端に添加し、溶出液を回収します。(この測定例では試料溶液、洗液を併せ、ヘキサン5mLから15mL の範囲でPCB が溶出します)

クロマト管でも代用できます。

例：直径、10mmクロマト管の場合

シリカゲル 0.5g、硫酸シリカゲル 2g



■ [フローに戻る](#)

© 2010 SHIMADZU 24

【参考資料】ベースオイル油種

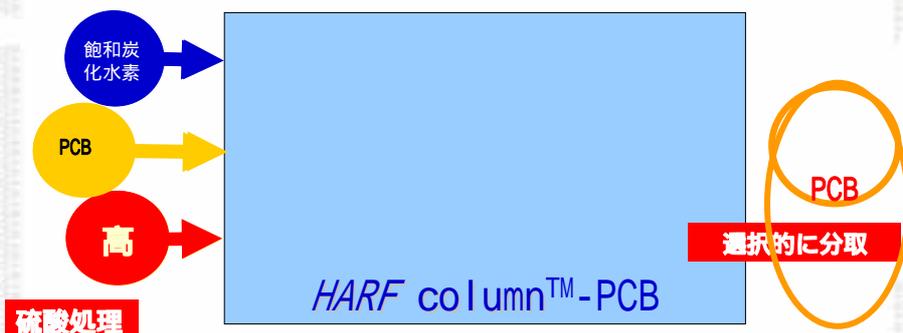
SHIMADZU

JIS C 2320 電機絶縁油中によるベースオイル区分	
1種	鉱油
2種	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	シリコン油
7種	1種絶縁油と2種絶縁油の混合絶縁油
規格外	フタル酸ジオクチル(DOP)類

© 2010 SHIMADZU 25

【参考資料】HARF column™ -PCBの原理

SHIMADZU



硫酸処理により・・・

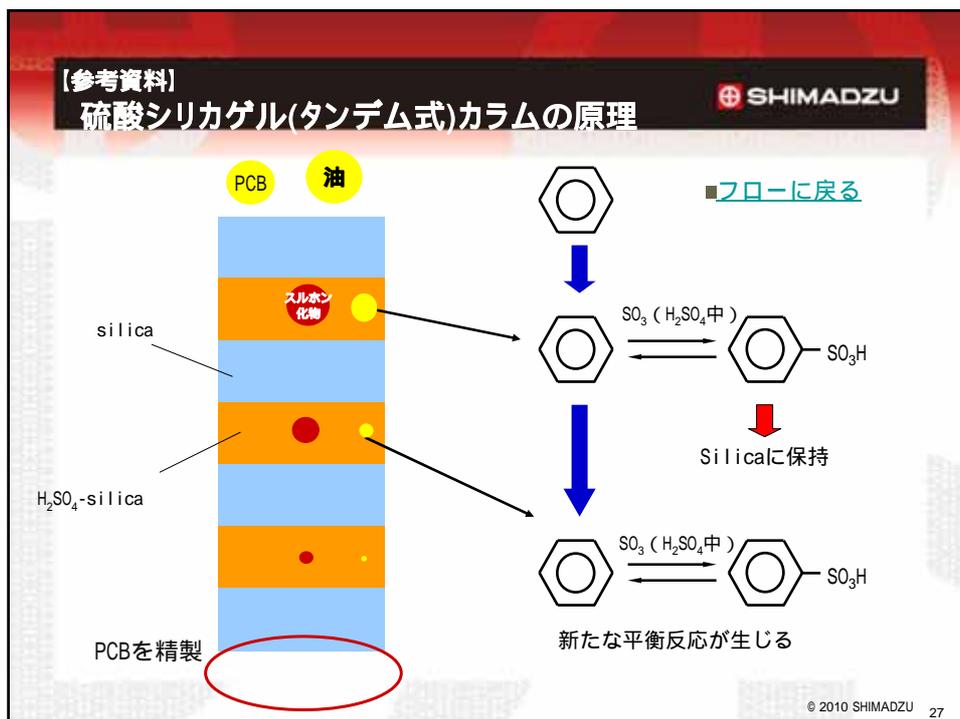
- ・低極性化合物 : パラフィン・ナフテンなど
- ・微～中極性化合物 : PCB・未反応芳香族化合物など
- ・高極性化合物 : スルホン化物など

・・・ に分類

芳香族系の油が分離できない

■フローに戻る

© 2010 SHIMADZU 26



**【参考資料】 機器分析条件例** SHIMADZU

装置	GC-2010、スプリット注入法(スプリット比1:3)
カラム	Rtx-5MS(0.32mm×30m×0.25μm, P/N:12624)
試料注入量	2μL
カラム槽温度	150 (1min) 5 /min 270
気化室温度	250
検出器温度	320
キャリアーガス	He、2.22mL/min(42cm/min、線速度一定)
メイクアップガス	N <sub>2</sub> 、40mL/min

スプレットレス注入法を利用する場合の条件は以下のとおり

試料注入方法	スプリットレス注入法 (スプリット出口解放: 1min後、スプリット比1:15)
試料注入量	1μL又は2μL
カラム槽温度	100 (1min) 30 /min 160 5 /min 270

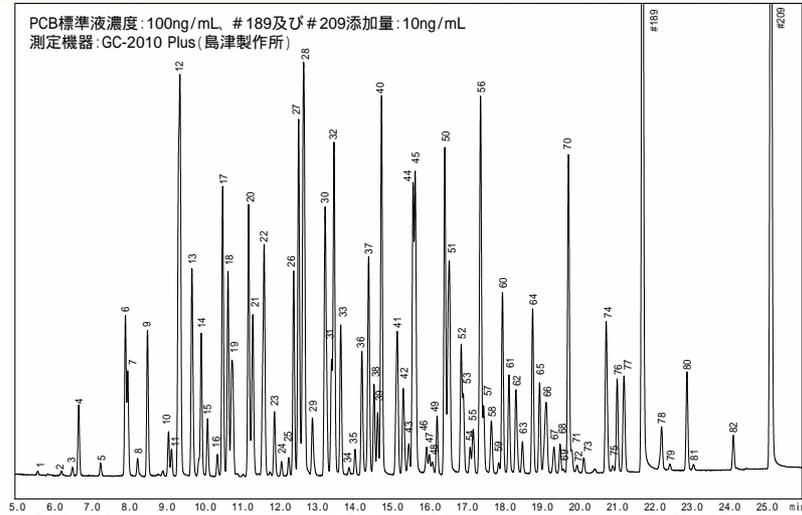
■フローに戻る

28

【参考資料】機器分析条件例によるクロマト

SHIMADZU

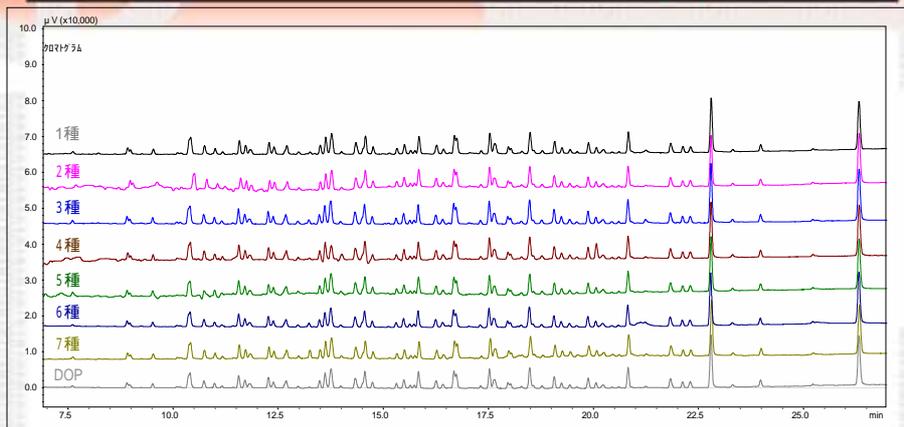
PCB標準液濃度：100ng/mL、# 189及び# 209添加量：10ng/mL  
測定機器：GC-2010 Plus (島津製作所)



© 2010 SHIMADZU 29

【参考資料】各油種での測定例

SHIMADZU



- ・標準品：カネクロール各製品 (KC-300、KC-400、KC-500、KC-600) を各種絶縁油に0.5mg/kg (合計2mg/kg) となるように添加
- ・1,6,7,DOPはAグループ、2,4,5種はBグループ (硫酸シリカ (タンデム式) カラム処理省略)、3種はCグループの工程で前処理を行った。

© 2010 SHIMADZU 30

## 問合せ先



### ・ *HARF* column™-PCB ならびに関連消耗品に関する問合せ

(株)島津ジーエルシー

Mail : [gsupport@glc.shimadzu.co.jp](mailto:gsupport@glc.shimadzu.co.jp)

Tel : 03-5812-3821 (東日本営業部)

06-6242-2620 (西日本営業部)

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

### ・分析法に関する問合せ

島津製作所分析計測事業部マーケティング部

加峯 ([kaho@shimadzu.co.jp](mailto:kaho@shimadzu.co.jp))

田部井 ([tabei@shimadzu.co.jp](mailto:tabei@shimadzu.co.jp))

© 2010 SHIMADZU 31



## キャピラリーガスクロマトグラフ/ 電子捕獲型検出器 (GC/ECD) に関する概論

32

## 分離カラム

SHIMADZU

マニュアルの簡易定量法 - 分離カラムの項には、

- 内径0.10mm以上0.32mm以下及び長さ10m以上のキャピラリーカラム
- 使用するGCカラムは、分析例と同等の分離性能をもつもので、PCB全209各化合物の溶出位置が実際の測定に採用するGC条件において判明していなければならない。

と記載されており、**パッドカラムやワイドボアカラムは使用できません。**

33

## 注入方式

SHIMADZU

マニュアルの簡易定量法 - 試料導入部の項には、

- スプリット・スプリットレス方式、又は全量(オンカラム)注入方式
- 温度を220 から300 で使用可能なものと記載されています。

34

## 定量方法

SHIMADZU

マニュアルには、

- 標準物質としてKC-mixを使用し、各ピークにおける $CB_0(\%)$ を元に濃度計算を行う。  
なお、GCカラムの長さや内径や液相の種類、膜厚、劣化具合、GCオープンの昇温条件、キャリアガスの種類や流速、メイクアップガスの流量、使用する機器などにより、PCB異性体の溶出パターン（ピークの出現状態）は異なり、結果として各ピークの $CB_0(\%)$ が変化する。

35

## 定量方法

SHIMADZU

- JIS K0093:2006 - 工業用水・工場排水中のポリクロロビフェニル(PCB)試験方法の**付属書2表1のPCB異性体溶出パターンと $CB_0(\%)$ は同付属書2図1と合致しないため、この表を参照するのを避ける。**
- 実試料の測定前に、**それぞれの測定条件でKC-mixを用い、各ピークの $CB_0(\%)$ を求めておく必要がある。**と記載されていますが、係数計算の具体的な方法については明記されていません。  
マニュアルを読んだだけでは、簡単に絶縁油中PCBの最終定量計算は出来ません。

36

## 内部標準物質

SHIMADZU

マニュアルには、

- PCB製品中に含まれない若しくは極めて含有率の低い異性体
- 使用するGCの測定条件(カラムの条件も含む)において、PCB製剤中に含まれる主要な異性体と分離できる(主要な異性体の定量に影響しない)異性体
- 使用するGCの測定条件において保持時間の短い異性体と長い異性体の2異性体

を内標準物質として使用することが望ましいと記載されています。 [IUPAC PCB No.189&209](#)を使用

37

## 定量計算法

SHIMADZU

マニュアルには、「内標準物質」と記載されていますが、**定量の際にはクリーンアップスパイクの回収率計算に使用されるのみ**

濃度比率と面積比率を用いる内部標準法の定量計算ではなく、データ処理装置では、「**外部標準法(絶対検量線法) - 1点検量**」を使用します。

38

## 精度管理について

39

## 精度管理

マニュアルには、

- 分析精度管理の概要と分析データの品質保証
- 内部精度管理
  - 標準作業手順書
  - 機器性能試験
  - 分析性能試験
  - 分析法の修正方法
  - データの品質保証
- 外部精度管理
- 数値の取り扱い

について詳細に言及されています。

40

## 内部精度管理 - GC性能試験

SHIMADZU

GC性能試験として、

- 1) ピーク形状
  - 2) ベースライン
  - 3) ゴーストピーク
  - 4) 分離度
  - 5) 保持時間
  - 6) 標準試料濃度に対する指示値の直線性
  - 7) ダイナミックレンジ
  - 8) 装置検出下限値 (Instrument Detection Limit, IDL)
  - 9) キャリーオーバー
  - 10) 感度の時間変動
- が記載されています。

41

## 標準試料濃度に対する指示値の直線性

SHIMADZU

- 6) 標準液濃度に対する指示値の直線性の項には、
- RRFの算出用又は検量線作成用標準液の濃度は、全試料のGC検液PCB濃度をカバーしていることが望ましい。
  - ある濃度までは濃度範囲を広く取ると最小二乗法で求める検量線の $r^2$ 値は、1に近づく傾向があり、濃度範囲を広く取りすぎるとGC応答値の直線性を、 $r^2$ 値を使って評価することに意味がなくなるため、適正な検量濃度範囲で定量する必要がある。
  - カネクロール等量混合標準(KC-mix)を用いる検量濃度範囲の下限は、検出下限値(0.15mg/kg)相当の絶縁油試料を分析法で定めた前処理で得られる検液濃度とする。

42

## 標準試料濃度に対する指示値の直線性

- 上限は機器のダイナミックレンジによるが、下限は数百倍程度が目安。
  - これらの濃度範囲の中で、5段階程度の標準濃度系列を調製し、RRF算出及び検量線を作成する。(RRFを用いて定量する場合の、標準液濃度に対する指示値の直線性の基準は、CV%が20%以下を目安。)
  - 最小二乗法で求めた回帰直線については、 $r^2$ 値が0.99以上あることを目安とする。
- との記載があります。

43

## 標準試料濃度に対する指示値の直線性

GC/ECDでは、

- ・ [ CB<sub>0</sub>(%)],[ CB<sub>2</sub>(%)]等からPCB総量を計算
- ・ 感度補正係数[K値]計算も1濃度の標準試料で求める1点検量。
- ・ 直線性を評価する場合には、予め1濃度の標準試料を用いて感度補正係数[K値]を求め、その他濃度の標準試料を試験溶液同様に定量計算して[ CB<sub>2</sub>(%)]を求める。
- ・ 標準試料濃度と得られた[ CB<sub>2</sub>(%)]の相関関係から評価する。

こととなります。

通常行われるような複数濃度の標準試料による  
多点検量線(濃度と面積値)を作成する訳では  
ありません！

44

## 標準試料濃度に対する指示値の直線性

### 直線性の評価方法

1. 標準試料を分析して感度補正係数[K値]を求めます。  
検量線を作成
2. その他濃度の標準試料を分析し試験溶液同様に計算して  
[ CB<sub>2</sub>(%) ]を計算します。
3. 各標準試料濃度と得られた[ CB<sub>2</sub> (%) ]で評価します。

PCB分析においては、

検量線 = 感度補正係数[K値]の計算(1点検量)

直線性 = 各標準試料濃度と[ CB<sub>2</sub> (%) ]

直線性は濃度とピーク毎の面積or高さでは  
ありません！

45

## ダイナミックレンジ

7)ダイナミックレンジの項には、

- 測定法の適用目的は、絶縁油中のPCB濃度が0.5mg/kgを超過しているかどうかを判定することにあるが、基準値以上の濃度正確さを担保する必要条件として、試料検液は装置のダイナミックレンジ内で定量される必要がある。
- ECD及びMSのダイナミックレンジは機種及び装置のコンディションによって異なることから、使用する装置毎にダイナミックレンジを求めておく必要がある。
- ダイナミックレンジは、測定対象成分の検量線からのズレ(乖離度)が±10%以内の範囲(Introduction to Gas Chromatography CGC-108.Detector(1999))。

46

## ダイナミックレンジ

SHIMADZU

- 検量線作成用PCB標準を測定し検量線を作成する（又はRRFを求める）。
- この濃度範囲より高濃度( $C_n$ )の標準溶液を同じ条件で測定し、作成しておいた検量線（又はRRF）を使って定量値( $C_c$ )を計算し、乖離度(Dev.)を計算する。  
[Dev. =  $(C_c - C_n) / C_n \times 100$ ]
- 乖離度が $\pm 10\%$ を超える濃度領域での測定は測定誤差が大きくなり好ましくない。  
この場合、試料を適当な濃度に希釈して再定量する。  
と記載されています。

47

## ダイナミックレンジ - 乖離度測定例

SHIMADZU

### Split注入法、SPL-R=1:3、注入量2 $\mu$ L

標準試料濃度[ng/mL]	3.75	10	20	50	100	200	500
絶縁油中KC-Mix濃度[mg/kg]	0.15	0.4	0.8	2	4	8	20
絶縁油中KC単体濃度[mg/kg]	0.0375	0.1	0.2	0.5	1	2	5
測定濃度[ng/mL]	4.05	10.4	20.2	50.2	100	189	429
乖離度%(Dev.)	8.1	4	0.8	0.5	0	-5.3	-14.2

上記結果であれば、最終検液中濃度が200ng/mLを超える場合は、試料を希釈して再定量します。

上記の例では、参考までに検量点である標準試料100ng/mL以下の乖離度も測定していますが、検量点濃度以上の範囲を乖離度で確認します。  
(検量点濃度以下はMDLで確認)

48

## 装置検出下限値 (Instrument Detection Limit, IDL)

SHIMADZU

8) 装置検出下限値 (Instrument Detection Limit, IDL) の項には、

- 一連の測定前に実施し、必要な感度を満たし、大きな変動がないことを確認します。
- ECDのIDLはS/N比を使って算出する。
- ECDのIDLは、  
採用した試験方法のGC/ECD条件に従って、  
0.15mg/kg × 分析法の濃縮率相当濃度のKC  
等量混合標準液を測定し、得られたクロマト  
グラムピークを同定する。  
同定したピークのS/N比 (シグナル高さ/  
ノイズ高さで評価する) を求める。

49

## 装置検出下限値 (Instrument Detection Limit, IDL)

SHIMADZU

S/N比が3以上のピークのCB%をKC等量混合標準のCB%表を使って合計した時に80%以上となる濃度とする。

- ノイズレベルを計測する場合、ピーク間隔が詰まっているためにピーク近傍 (目安としてピークの半値幅の10倍程度) で計測できない場合は、ピークの前後双方に計測位置の選択を広げて2点のノイズの平均値を用いてS/N比を計算。と記載されています。

50

## 装置検出下限値 (Instrument Detection Limit, IDL)

SHIMADZU

高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/GC-ECD法  
(2章の前処理フロー通り)の場合、

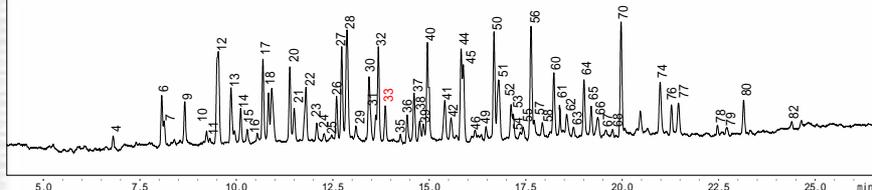
- 絶縁油試料中検出下限値 (0.15mg/kg) 相当の最終検液濃度は**3.75ng/mL**
- 使用する係数[ $CB_0(\%)$ ]の大きな数値のピークから積算して、**総PCB濃度の80% ([ $CB_0(\%)$ ]の80%)**となる境目ピークのS/N比が**3以上**であることを確認
- IDLは、検液濃度と得られたS/N比から[S/N比=3]となる濃度を比例計算すれば求めることが可能

51

## 装置検出下限値 (Instrument Detection Limit, IDL)

SHIMADZU

KC-Mix 3.75ng/mL(試料中濃度0.15mg/kg)のクロマトグラム  
Rtx-5MS 0.32mm x 30m, df = 0.25  $\mu$ m Split注入法, SPL-R=1:3, 注入量2  $\mu$ L



上記分離パターンと使用する係数[ $CB_0(\%)$ ]における  
[ $CB_0(\%)$ ]の80%となる境目ピークは、No.33のピーク  
となります。

Splitless法も分離パターンと使用する係数[ $CB_0(\%)$ ]は  
同一であり、No.33ピークが境目ピークです。

52

## キャリアオーバー

SHIMADZU

9) キャリーオーバーの項には、

- 連続測定で前後の試料濃度差が大きければ、キャリアオーバーの影響が大きくなるため、キャリアオーバーが問題となる濃度差を把握しておくことが望ましい

と記載されています。

例えば、濃度の異なるKC-mix標準溶液を用意して、100ng/mL n-Hexane(Blank) 200ng/mL n-Hexane(Blank)・・・など濃度差を変えた高濃度標準液と溶媒ブランクを交互に分析してキャリアオーバーが問題となる濃度差を確認します。

53

## 感度の時間変動

SHIMADZU

10) 感度の時間変動の項には、

- GCの感度は時間変動するため、濃度を正確に定量するには、一定濃度の標準液を定期的に測定  
(濃度系列中間濃度の標準液を1日1回測定)
- 検出器感度が許容範囲以上の変動が認められる場合は、濃度系列標準液を再測定し、RRFを再計算もしくは検量線を再作成する必要があると記載されています。

54

## 内部精度管理 - 分析性能試験

SHIMADZU

分析性能試験として、

- 1) 添加回収試験
- 2) ピーク形状・ベースライン・ゴーストピーク・保持時間
- 3) 操作ブランク
- 4) 分析法検出下限値 (MDL)
- 5) クリーンアップスパイク内部標準回収率
- 6) 二重測定
- 7) 測定の棄却と再測定

が記載されています。

55

## 添加回収試験

SHIMADZU

1) 添加回収試験の項や表1.5.1には、

- 実試料測定開始前に、標準試料もしくはPCBで汚染されていない絶縁油にKC等量混合標準液(ヘキサン)を0.5mg/kg前後となるよう添加して調製。
- 採用する分析マニュアルに基づき作成したSOPsに従って操作して、回収率が70～120%であることを確認。
- **絶縁油試料分析開始前や分析者・機材等変更があった時点など年1回以上の頻度で実施。**

と記載されています。

56

2)ピーク形状・ベースライン・ゴーストピーク・保持時間の項には、

- 絶縁油と分離不十分な試料をGC測定した場合、ピーク形状の悪化、ベースラインドリフトや波打ち、ゴーストピークの出現、保持時間の変化(通常遅れ)がみられることが多く、自主的に評価基準を設けて、全検体の測定結果を管理すると記載されています。

57

## 操作ブランク

3)操作ブランクの項や表1.5.1には、

- 操作ブランク試料からPCB濃度が0.05mg/kg以上検出された場合は、原因を解消した後、同一バッチの基準値超過検体を再分析。但し操作ブランク試料の定量値は、ピーク面積値が装置の検量範囲以下になることが多く、正確な定量が出来るよう定量方法を工夫する必要がある
  - 測定バッチ毎に1検体以上の頻度で実施。
- と記載されています。

58

## 分析法検出下限値 (Method Detection Limit, MDL) SHIMADZU

- 4)分析法検出下限値(MDL)の項や表1.5.1には、
- 標準試料もしくはPCBで汚染されていない絶縁油にKC等量混合標準液(ヘキサン)を0.45 ~ 0.5mg/kg(総PCB濃度)となるよう添加して調製。
  - 各分析法の適用が認められている絶縁油の種類毎に7回程度繰り返し分析を行い、一連の分析値標準偏差( $\sigma_{n-1,M}$ )を使用して式  $[MDL_{method} = t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1,method} \times 2]$  で計算し、0.15mg/kg以下であることを確認。
  - MDL算出方法は、平成20年度版化学物質環境実態調査実施の手引き(平成21年3月環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課)に従う
  - 絶縁油試料分析開始前や分析者・機材等変更があった時点など年1回以上の頻度で実施。
- と記載されています。

59

## 分析法検出下限値 (Method Detection Limit, MDL) SHIMADZU

$[t(n-1,0.05)]$ は、「危険率5%、自由度n-1のt値(片側)」

繰り返し回数(n)	自由度(n-1)	t(n-1,0.05)、片側
5	4	2.1318
6	5	2.0150
7	6	1.9432
8	7	1.8946
9	8	1.8595
10	9	1.8331

平成20年度版化学物質環境実態調査実施の手引き  
(平成21年3月環境省総合環境政策局  
環境保健部環境安全課)より

### 分析法検出下限値(MDL)計算例 [KC-mix 0.5mg/kg添加試料]

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	標準偏差 ( $\sigma_{n-1,method}$ )	MDL
試料中濃度 [mg/kg]	0.55	0.51	0.53	0.56	0.53	0.51	0.53	0.018	0.07

$$MDL_{method} = t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1,method} \times 2$$

60

## 分析法検出下限値 (Method Detection Limit, MDL) SHIMADZU

実試料測定では、KC-mixではなくKC単体で検出されることが多く、マニュアル記載の添加濃度とは異なりますが、KC単体として0.5mg/kg添加試料 [KC単体 0.5mg/kg × 4種 = KC-mix 2.0mg/kgを絶縁油に添加] で分析法検出下限値(MDL)を求めることが有効な場合もあります。

但し、高濃度添加試料を使用する場合、前処理操作の標準偏差結果によっては、MDLが検出下限の0.15mg/kgを超えることもあるため、添加濃度については、十分な検討が必要となる場合があります。

61

## クリーンアップスパイク内部標準回収率 SHIMADZU

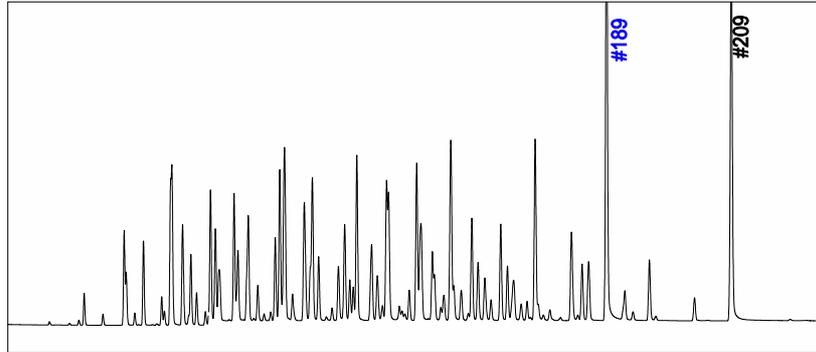
5)クリーンアップスパイク内部標準回収率の項や表1.5.1には、

- 分析操作精度(確度)管理のため、**全検体**にクリーンアップスパイク内部標準物質を添加して測定
- クリーンアップスパイク内部標準物質は、**PCB製品に含まれない成分であり、かつPCB製品に含まれる成分とクロマト分離することが必須条件**
- 油成分とPCB成分をカラムクロマト分離する分析法では、そこでの**PCB化合物の挙動を代表する成分**であること
- クリーンアップスパイク添加内部標準の回収率が70～120%であることを確認し、範囲外の試料については原因を解消した後で再測定
- 実施頻度は、同種の絶縁油試料の内1検体以上と記載されています。

62

## クリーンアップスパイク内部標準回収率 SHIMADZU

KC-Mix 100ng/mL + #189 & #209 10ng/mLのクロマトグラム



「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/(GC/ECD)法」の場合、  
IUPAC#189を使用、試料添加量は40ng(試料0.1gに2000ng/mL 20  $\mu$ L添加)  
回収率100%であれば、最終検液中濃度は10ng/mLとなります。

63

## クリーンアップスパイク内部標準回収率 SHIMADZU

クリーンアップスパイク内部標準回収率の実施頻度は  
「同種絶縁油試料の内1検体以上」

分析法検出下限値の項には、

「絶縁油全種にKC-Mix添加し7回程度繰り返し測定」

分析法検出下限値(MDL)確認用試料に

クリーンアップスパイクを添加すれば同時に確認可能。

1検体だけに添加するのではなく全検体に添加

しておく方が、分析法バリデーションとしては

より良いと考えられます。

64

## クリーンアップスパイク内部標準回収率

シリンジスパイクは、標準試料や最終検液に添加し、

- クリーンアップスパイク内部標準との  
相対感度補正係数の計算
  - クリーンアップスパイク内部標準回収率の計算  
に使用されますが、
    - **最終検液メスアップ時の補正**
    - **GC注入量の補正**
- には、使用されません。

正確なメスアップとGC注入量の正確さが重要です。  
GC注入はオートインジェクタの使用が有効です。

65

## 二重測定

6)二重測定の項や表1.5.1には、

- MDLの3倍以上濃度試料について、  
[2検体の濃度差/2検体の濃度平均値 × 100]を  
計算して20%を評価基準とし、これを超えた場合は  
**当該ロットの分析は再測定**
- **全検体数の5%以上の頻度**で実施し、定量濃度に  
優位な差がないことを確認
- 定量値が0.5mg/kg以上の試料について再分析し、  
2回の定量値が平均値に対して ± 20%以内  
と記載されています。

66

## 二重測定

SHIMADZU

- 定量値0.5mg/kg以上の試料出現率が全検体数の5%以上任意の試料(全体の5%)を再測定して評価。
- 定量値0.5mg/kg以上の試料出現率が全検体数の5%未満PCB成分未検出試料や定量下限値以下の試料では正確な二重測定の評価はできない。

例えば、

- PCBを0.5mg/kg以上添加したコントロール試料を定期的に測定して再測定
- クリーンアップスパイクは必ず検出されるため、同一の未検出試料を分析して面積値を比較することで評価

する方法等が考えられます。

自由度のある規定であるため、詳細に関しては、分析依頼者と分析機関の間で整合性のあるSOPsを規定して運用して下さい。

67

## 測定の棄却と再測定

SHIMADZU

7)測定の棄却と再測定には、

- 実際の測定において、分析の精度が良くないと判断される場合、当該の測定データを棄却し、再測定を行うと記載されています。

機器分析法による場合、1ロット20検体を具体例として、

- 回収率が70～120%であれば、クロマトパターンが不適切な当該データを棄却して再測定
- 二重測定データ平均値別 $\pm 20\%$ のズレがある場合は、ロットの全データを棄却

が挙げられています。

ロットやバッチに関する明確な規定が無い、自由度のある規定であるため、測定の棄却に関しては、分析依頼者と分析機関の間で整合性のあるSOPsを規定し運用して下さい。

68

## 標準試料濃度について

69

## 標準試料の濃度について

「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器 (GC/ECD) 法」では、感度補正係数[K値]を求める際のKC-mix標準試料濃度は[100ng/mL]と記載されています。

- KC-mix 100ng/mL標準溶液を絶縁油中濃度に換算すると**4mg/kg**
- 絶縁油中**基準値(0.5mg/kg)**の検液濃度は、**KC-mix 12.5ng/mL**
- 絶縁油中**検出下限値(0.15mg/kg)**の検液濃度は、**3.75ng/mL**

70

## 標準試料の濃度について

SHIMADZU

- 定量精度を重視するなら、1点検量なので、目的濃度付近の標準試料が最適
- 実試料で検出されるPCB組成はKC-Mixでなく、単体 (KC-300 or KC-400 or KC-500 or KC-600) であることが多い
- [K値] (検量線) はKC-Mixで求めるが、**実試料(KC単体)を定量する場合、全ての[K値]は使用しない**

KC-Mix 100ng/mLのKC単体濃度は、  
25ng/mL (絶縁油中PCB濃度1mg/kg相当) となります。

71

## 標準試料の濃度について

SHIMADZU

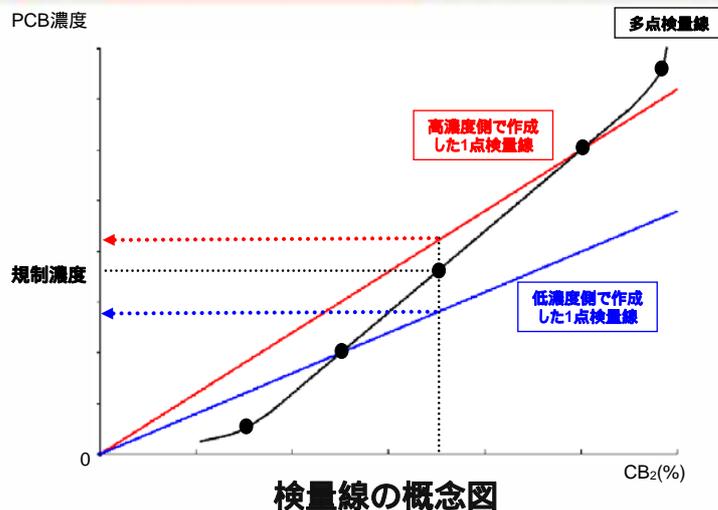
定量法(1点検量線法)の傾向として、  
検量点濃度より

- 低濃度側では多少高めに定量
- 高濃度側では多少低めに定量  
されます。

72

## 標準試料の濃度について

SHIMADZU



73

## 標準試料の濃度について

SHIMADZU

最も定量精度が要求される絶縁油中PCB濃度  
0.5mg/kgに相当する試料検液濃度(12.5ng/mL)を

- より正確に
- 真値より低く定量されることを防ぐために

KC単体濃度として基準値(相当濃度12.5ng/mL)付近  
かつ高濃度側(KC単体濃度25ng/mL)の  
KC-Mix 100ng/mL標準溶液を使用しています。

微量分析に拘り過ぎて低濃度[装置検出下限3.75ng/mLなど]の標準試料  
を使用して[K値]を求めると、  
未検出ピークの感度補正係数[K値]が計算出来ずに定量誤差が大きく、  
定量値も低めに計算される場合があります。

74

## 絶縁油中微量PCB分析への 島津グループの対応

75

### マニュアルでは

- KC-Mixを分析して、係数[CB<sub>0</sub>(%)]を独自に求める
- 同一カラム・分析条件において、PCB全209異性体の溶出位置を確認する

ことが求められています。

HR GC-MS等でKC-Mixに含まれるPCB成分を定性  
GC/FID等を使用して係数[CB<sub>0</sub>(%)]を求める  
など非常に煩雑な作業を伴います。

76

## 島津グループの対応

SHIMADZU

島津テクノロジー(STR)提案の「高濃度硫酸処理/  
シリカゲルカラム分画/キャピラリーガスクロマトグラフ  
/電子捕獲型検出器(GC/ECD)法」の

- 分析条件をトレース
- マニュアルの分析例と同一分離パターンとする
- 既に求めた係数[CB<sub>0</sub>(%)]を使用して定量計算することを推奨します。

77

## 島津グループの対応

SHIMADZU

マニュアル分析例と同一条件で採取したデータ類を  
**Shimadzu PCB-kit (PDF)** でWeb公開し、無償提供  
Shimadzu PCB-kitに以下のファイル類が埋め込まれています。

- GCsolutionメソッドファイル  
分析条件、化合物テーブルにピーク名(No.)と求めた係数[CB<sub>0</sub>(%)],  
PCB塩素数毎のグルーピングを設定済み  
注意) マニュアルの付図2.1.1.1.と分析条件と分離パターンは同一ですが、ピーク数やピーク番号、  
係数[CB<sub>0</sub>(%)] が多少異なり、総PCB濃度の80%を構成するピーク中で成分名[No.33]が80%の項目。
- 野帳として利用可能な定量計算用Excelファイル
- パターン比較用KC単独の標準試料クロマトグラム

(GCsolutionをご使用でない場合には、HARF column™-PCB取扱説明書の係数[CB<sub>0</sub>(%)]を  
データ処理装置の同定テーブル[ID Table]に設定して下さい。)

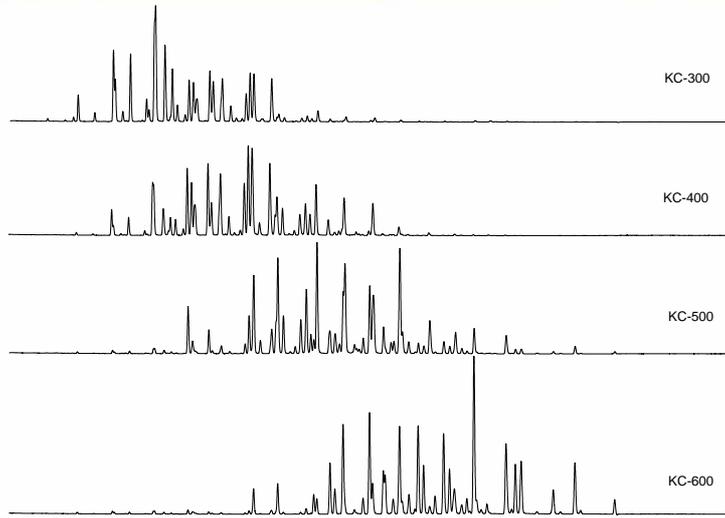
**Restek社製カラム(Rtx-5MS 0.32mmI.D. x 30m , df=0.25 μ m)  
を購入すれば、簡単に分析を開始できます。**

78



## Shimadzu PCB-kit

SHIMADZU



81

SHIMADZU

## Shimadzu PCB-kit 使用方法

82

## Shimadzu PCB-kit 使用準備

SHIMADZU

マニュアルの分析例と同一分離パターンとするため  
分析条件の最適化が必要です。

まず最初に、

- カラム: Restek社製Rtx-5MS (0.32mmI.D. x 30m , df=0.25 μ m)
- キャリアガス: He(ヘリウム)
- 同一分析条件(カラム昇温条件、キャリアガス条件)

にてKC-mix標準溶液を分析し、分離パターンを確認。  
(十分な感度が得られる標準試料濃度で確認します)

分離パターンが異なる場合、分析条件の微調整が  
必要。(キャリアガス線速度の変更で調整可能。)

83

## 注入法の選択

SHIMADZU

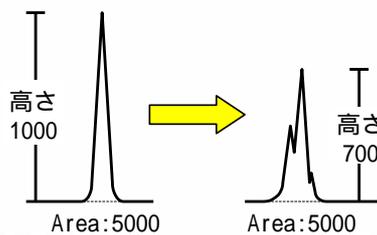
- スプリット法 or スプリットレス法が規定  
微量分析なら、スプリットレス法が適しています。
- 一方でカラム導入量が多いと、  
試料中夾雑成分による検出器への負荷も大きい
- 「高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画法」の  
絶縁油除去効率が高く、気にする必要は無いが、  
求められる感度(装置検出下限値)を満たせば、  
スプリット法での運用が、検出器長期安定性は向上

84

## 使用データ(ピーク面積 or 高さ)

SHIMADZU

- 1本のカラムでPCB全異性体を完全分離するのは不可能であり、複数の成分が重なったピークを用いて定量します。カラムの状態や分析条件・試料濃度によっては、分離状況が異なる可能性があり、ピーク高さを用いた定量では誤差が拡大する恐れがあります。ピーク高さまたは面積のどちらでも定量可能ですが、精度面からピーク面積での定量を推奨します。



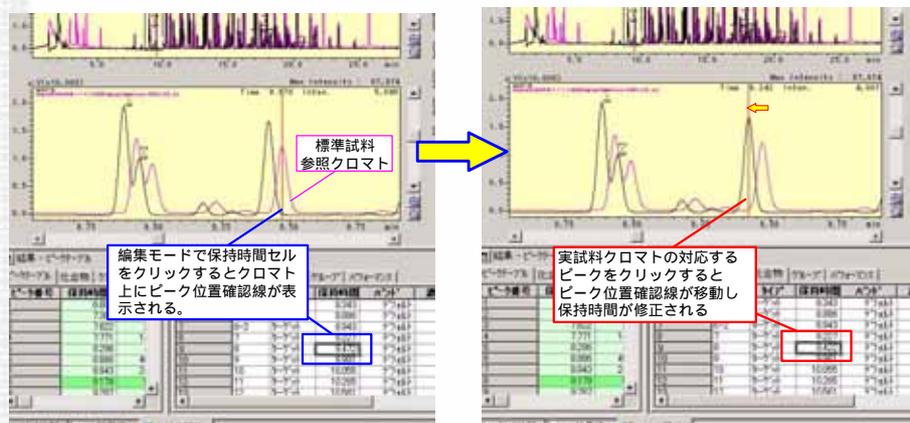
分離パターンが変化すると、面積値がほぼ同じ場合でもピーク高さは大きく異なり、定量誤差が増大します。

85

## GCsolutionでの保持時間修正方法

SHIMADZU

- GCsolutionには参照クロマトグラム表示機能があり、標準クロマトグラムと比較した保持時間修正が簡単に行えます。



86

## Excelファイル使用方法

SHIMADZU

- マニュアルでは、「クリーンアップスパイクとシリンジスパイク」2種類の内標標準物質比率で回収率計算を行い、最終定量値を算出
- GCsolutionの標準機能だけでマニュアル通りの最終定量計算は不可。  
最終計算用ExcelファイルにGCsolutionの計算結果をコピー＆ペーストして、簡単に最終定量値が求められるよう補足。
- 塩素数分布のグラフを表示し、実試料に含まれるPCBのKC種を判別、PCB以外の誤定量等を判別可能。

87

## Excelファイル使用方法

SHIMADZU

高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分離/キャピラリーGC-ECD法による定量計算

試料前処理情報

試料体積	0.1000 g
抽出溶剤体積	2.0 mL
抽出液濃縮率	10.0 mL
抽出液体積	1.0 mL
抽出液濃縮率	1.0倍

内標回収率計算

GC分析結果

標準試料結果

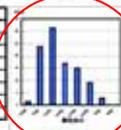
標準試料濃度	1000.000
標準回収率 (%)	99.80%
内標標準物質%1(クリーンアップスパイク)標準値	211840
内標標準物質%2(シリカゲルカラム)標準値	214240
平均	213040

試料濃縮分析結果

内標標準物質%1(クリーンアップスパイク)標準値	211840
内標標準物質%2(シリカゲルカラム)標準値	214240
平均	213040

塩素数分布、KC種判別

イオン-質量	強度 (%)	標準値 (%)
DiClBa	0.424	0.5
TriClBa	1.870	22.0
TetraClBa	0.213	21.0
PentaClBa	1.197	18.0
HexaClBa	0.280	18.0
HeptaClBa	0.100	0.0
OctaClBa	0.000	0.0
NonClBa	0.000	0.0
TenClBa	1.000	1.000



最終定量値

定量結果	5.293 mg/kg
------	-------------

88

## Shimadzu PCB-kit 使用方法

SHIMADZU

### 操作の流れ

1. Shimadzu PCB-kitからGCsolutionメソッドファイルと各種標準クロマトグラム、Excelファイルを保存
2. 保存したメソッドファイルを用いてKC-mix標準試料を分析
3. 同一分離パターンにするため、分析条件を調整(主に線速度の変更)
4. Shimadzu PCB-kit標準試料クロマトグラムを参照クロマトグラム表示
5. メソッドファイル中化合物(同定)テーブルの各ピーク保持時間を使用機器で分析して得られたクロマトグラムの保持時間に変更  
[同時に波形処理パラメータの最適化、タイムプログラム、手動波形処理(マニピュレーション)の設定等も行う]
6. 使用機器で得られたデータを用いて、検量線を作成([K値]計算)し、メソッドファイルを保存
7. 保存したメソッドファイルを分析(再解析)に使用してCB<sub>2</sub>(%)を計算
8. KC単体のクロマトグラムと比較して、KC種判別に利用
9. 前処理情報と分析して得られた内部標準物質面積値(標準・実試料)、PCB塩素数毎にグルーピングされた各CB<sub>2</sub>(%)を定量計算用Excelファイルの所定位置にコピー&ペーストすれば定量計算可能。
10. 塩素数分布をグラフ化してKC種を判別、PCB以外の誤定量等を判別  
(詳細はデモにて実演)

89

## 測定に関する注意点

SHIMADZU

90

## キャピラリーECD高感度分析の注意点

SHIMADZU

ECDは最も感度の高いIGC検出器であり、感度向上とセルの長寿命化には、**キャリアガス及びメイクアップガスの純度が重要**です。設置要綱書通り、

- キャリアガス(He)純度は99.999%以上
- メイクアップガス(N<sub>2</sub>)純度は99.999%以上
- 全ガス配管の装置直前にガスフィルタ(P/N 221-05619-01)
- メイクアップガスラインに酸素トラップ(P/N 221-38340-91)

が接続されていることをご確認下さい。

(定期的なメンテナンスも必須です。)

91

## キャピラリーECD高感度分析の注意点

SHIMADZU

ECDは最も感度の高いIGC検出器ですが、**選択性は余り高くないため**、ゴーストピークや昇温時ベースラインドリフトとなる要因も多岐に渡ります。

特に高感度分析時には、

- **注入口ゴム栓(セプタム)由来のゴーストピーク**
- 昇温分析時**液相蒸気量の変化(ブリーディング)**やキャピラリカラム接続用**グラファイトフェルール由来の溶出成分量変化**によるベースラインドリフト

が見られる場合があります。

92

## セプタム由来のゴーストピーク

SHIMADZU

注入口ゴム栓(セプタム)由来のゴーストピークは、セプタム種類によって溶出成分は異なり、クロマトグラム上で異なるパターンとして出現します。

高感度分析時には、目的化合物のピークを妨害する位置にブリーディングが現れないセプタムを選択・使用する必要があります。

93

## セプタムのコンディショニング方法

SHIMADZU

- (1) セプタムをヘキサン/アセトン混合溶液に浸して、10～15時間放置して抽出します。  
セプタムはヘキサン等を吸収し2倍近く膨張します。  
取出し口の広いフタ付き容器をご用意下さい。



94

## セプタムのコンディショニング方法

- (2) セプタムを清浄な容器に取り出して下さい。  
ヘキサン等を吸収して膨張したセプタムは崩れ易いため、取扱いには充分ご注意下さい。
- (3) 清浄な雰囲気下で、セプタムの大きさが元に戻るまで自然乾燥して下さい。
- (4) 乾燥後、120 ~ 150 (LL,HTセプタムは~200程度)で2時間程度コンディショニングして下さい。
- (5) コンディショニング後は、清浄な密閉容器等に保管して下さい。

詳細は、GCsolution - GCメンテナンスヘルプや装置取扱説明書の保守・点検の項等をご参照下さい。

95

## カラムエージング方法

- カラム最高使用温度付近まで温度を上昇し、数時間程度カラムをエージング(高沸点成分の焼き出し)することで低減可能です。  
**(注意) 検出器温度が必ずカラム温度より高くなる様、予め設定して下さい。**
- 通常、カラム検出器側は接続したままベースラインをモニタして汚れの除去を確認しますが、カラムからの蒸気量が多い場合にはECDを汚染することがあるため、カラム出口を検出器から外し、検出器取付口を密栓(メイクアップガスは供給)してエージングすることをお勧めします。

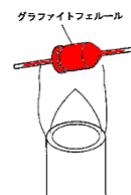
96

## グラファイトフェルールのコンディショニング

SHIMADZU

キャピリカラム接続用グラファイトフェール由来の溶出成分変化によるベースラインドリフトは、使用前にバーナー等で赤熱させ、冷却後にカラムへ取り付けることで低減できる場合があります。

グラファイトフェールを炎の中に入れ、1～2秒間赤熱させます。  
雰囲気からの汚染を防ぐため、なるべく使用前に行ってください。  
**(注意) 火傷には充分ご注意ください。**



97

## パッドカラムで使用したECDセル

SHIMADZU

装置の使用履歴により、パッドカラム液相蒸気等でセルが汚染されていると、ノイズレベルが高くなり、感度は低下します。  
そのような場合、装置(特にECD)のコンディショニングが必要です。

98

## ECDセルのコンディショニング

SHIMADZU

カラムを取り付けず、ECDを密栓して、

- 検出器温度を使用温度である**320 以上**  
(上限は350 )
- メイクアップガス流量を分析時の1.5倍～2倍  
(100mL/min程度)

分析時メイクアップ流量 GC-2014 : 60mL/min、  
GC-2010 Plus : 30～40mL/min

にして、一晚(12時間)程度エージングして下さい。  
(セル汚染状況によりエージング時間は異なります。)

エージング後、「装置検出下限(IDL)」を確認。

99

## GC-2014使用時

SHIMADZU

GC-2014 キャピラリECD で高感度分析の場合には、

- カラムオープン昇温によるベースラインドリフトを避けるため、**保温カップ(P/N221-44671-91)を追加**  
(カラムオープン内検出器下部に取り付け)
- ECD-2014標準付属のキャピラリアダプタ  
(P/N 221-33193-91)を用い、ECDのメイクアップガスは  
検出器付属の**マニュアルフロコン経由で直接導入**

されていることをご確認下さい。

**(注意)** バックPINJを利用して検出器下部からメイクアップガスを供給する  
パージ付検出器アダプタ(P/N 221-34012-91、分岐管付キャピラリアダプタ)  
を使用すると、アダプタ使用グラファイトフェルール由来の溶出成分により  
セルが汚染され、ベースラインが安定しない場合があります。

100

## クロスコンタミネーション

SHIMADZU

試料前処理によるクロスコンタミネーションに限らず、内部精度管理等で使用する各種標準試料のクロスコンタミネーションにも注意が必要です。

ECDは最も感度の高いIGC検出器ですが、選択性はあまり高くなく、**C=O結合を有する化合物など様々な親電子性化合物を検出**します。原理上感度の無い化合物(炭化水素類やシリコン系化合物)であっても、検出器導入量やセルの状態により、プラスピークやマイナスピークとなることがあります。ピークにならなくとも**目的成分の感度を抑制する要因**となることもあります。

そのため絶縁油試料を分析する場合には、**前処理による油(炭化水素類、特にPCB成分と同じ範囲に溶出する芳香族系炭化水素)の除去が非常に重要**となっています。

101

## クロスコンタミネーション

SHIMADZU

標準試料分析の場合、絶縁油のクロスコンタミネーションが問題になる可能性は低いですが、

- 希釈操作の器具
- 試料保存容器
- 分析用バイアル など

からのクロスコンタミネーションにより妨害成分が検出される場合があります。

フタル酸エステル類が混入すると、微量であってもECDで高感度に検出されるため、特に注意が必要です。**フタル酸エステル類の混入経路は多岐に渡るため、完全に防ぐことは非常に困難です。**

**測定に使用する各種試薬や器具類由来のクロスコンタミネーションを事前に確認しておくことが重要です。**

102

## クロスコンタミネーション

SHIMADZU

操作ブランクでクロスコンタミネーションの原因を特定するには、**前処理操作各工程のブランクを個別に確認**する必要があります。

例えば、N<sub>2</sub>ガス吹付けやバブリングによる濃縮操作では、使用するN<sub>2</sub>ガスや配管由来のクロスコンタミネーションにより妨害成分が検出される場合があります、**使用溶媒のみを濃縮して分析することで確認**できます。

濃縮操作の使用ガスにも、

- 高純度N<sub>2</sub>ガス (99.999%以上)
- 供給配管にモレキュラーシーブ等不純物除去管をご使用下さい。

103

## クロスコンタミネーション

SHIMADZU

最終検液を移し替える場合には、オートインジェクタ(AOC)用バイアルやセプタム等の容器由来のクロスコンタミネーションを確認(使用溶媒のみで測定)しておくことも必要です。

クロスコンタミネーションが確認された場合には、器具類の洗浄方法についても検討が必要です。

104

## クロスコンタミネーション

SHIMADZU

最終検液中にフタル酸エステル類等が混入した場合、前処理で使用する**硫酸溶液を添加**することにより除去可能な場合があります。

過剰量のヘキサンに少量の硫酸を加えても、PCB成分はヘキサン層に残留し、ヘキサン層を分析すればPCBの損失は殆どありませんが、妨害成分の除去効率やPCB成分の損失等は、擬似試料や標準試料等でご確認下さい。

105