The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	油中フルフラール新規定量方法の開発および実用化へ向けた検討
Author(s)	上野, 倫幸; 山中, 功; 辻, 真名美 他
Citation	電気材料技術雑誌. 2017, 26(1), p. 13-19
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76104
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

油中フルフラール新規定量方法の開発および実用化へ向けた検討

上野　倫幸、山中　功、辻　真名美、西川　精一

株式会社かんでんエンジニアリング　〒552-0013 大阪府大阪市港区福崎 3-1-176

EXAMINATION FOR THE DEVELOPMENT OF THE FURFURAL NEW FIXED-QUANTITY METHOD OUT OF THE OIL AND PRACTICAL USE

TOMOYUKI UENO, ISAO YAMANAKA, MANAMI TSUJI, SEIICHI NISHIKAWA

Kanden Engineering Corporation
3-1-176, Fukuzaki, Minato-ku, Osaka, 552-0013, Japan

Abstract

The furan analysis in insulating oil is one of the general method for the transformer degradation diagnosis. But there is few results applied for the natural ester transformers. Therefore, the new determination method for the furans by using SPME-GC/MS have been studied and estimated.

キーワード：フルフラール、SPME-GC/MS、絶縁油、菜種油、パームヤシ脂肪酸エステル、変圧器

1. はじめに

従来から、変圧器の寿命はコイルに巻かれている絶縁紙の劣化に依存するとされており、絶縁紙の劣化生成物であるフルフラール類の油中濃度から絶縁紙の平均重合度を求め、変圧器の余寿命診断を行う方法が実用化されている。そのフルフラールの測定方法としては国内では「JPI-5S-58-99　電気絶縁油-フルフラールの定量試験方法（以下 JPI 法）」[1] が一般的に普及している。しかしながら、この手法は鉱油系絶縁油を対象とした規格であり、植物油系絶縁油や著しく劣化した鉱油系絶縁油に適用するには、分析精度が悪くなるといった問題があることが、我々のこれまでの実験で確認できた。そこで油種や劣化度合いに影響を受けない定量方法が必要ということから、各種分析方法を調査した結果、GC/MS を用いた固相マイクロ抽出法（以下 SPME-GC/MS 法）に着目し、新定量方法として確立することに着手した。この方法は JPI 法と比較して煩雑な操作を必要とせず、前処理の操作時間が大幅に短縮できる利点もある。

本研究では、油種や劣化度合いが油中フルフラールの定量に及ぼす影響を JPI 法と SPME-GC/MS 法を用いて実験的に示した。また、得られた結果を基に SPME-GC/MS 法について評価を行い、実用化に向けた検討を行ったので報告する。

2. JPI 法の適用範囲の確認

2.1　試料油

試料油には鉱油系絶縁油（当社製　サンオームオイル MU）、植物油として菜種油（当社製　サンオーム ECO）、及び植物油を原料とした合成

エステル油としてパームヤシ脂肪酸エステル油（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ㈱製－以下 PFAE）を用いた。各油種の代表性状を表１に示す。また、酸化劣化の影響を確認するために、それら絶縁油を強制劣化させた劣化油を作製し、酸価 blank（新油）、0.05、0.1、0.3（mgKOH/g）の４水準を用意した。これらにフルフラールを所定の濃度添加し、実験を行った。

2.2　実験方法及び条件

表２に実験条件を示す。

JPI 法によるフルフラールの前処理は固液抽出で行い、使用する固相抽出カートリッジの容量は１g、５g を用いた。固相抽出カートリッジに溶媒で希釈した試料油を通すことで吸着剤に目的成分を吸着させ、再溶出させたものをサンプルとして高速液体クロマトグラフで分析を行った。

表１　各試料油の代表性状
Table 1.　Typical specification of sample oils

Property		Mineral Oil	Rapeseed Oil	PFAE
Density (15℃)	kg/L	0.88	0.92	0.86
Viscosity (40℃)	mm²/s	8.31	35.0	5.06
Flash point	℃	144*1	330*2	186*2
Pour point	℃	-32.5	-27.5	-32.5
Relative permittivity(80℃)	－	2.1	2.9	3.0
Dissipation Factor tanδ(80℃)	%	0.006	0.05	0.31
D.C. resistivity (80℃)	T･Ωm	15	0.80	0.071
Breakdown voltage(Gap2.5mm)	kV	76	78	81

Flash point：＊1 PMCC,　＊2 COC

表２　実験条件　JPI 法
Table 2. Experimental condition JPI method

JPI 法　(JPI-5S-58-99)	
分析装置	高速液体クロマトグラフ
機器条件	カラム　Lichrosorb RP-18（4.6×250mm　F=5.0μm）
前処理	固液抽出法 ・固相抽出カートリッジ 1g、5g
酸価水準	blank、0.05、0.1、0.3（mgKOH/g） ＊各試料油を強制劣化させたもの
濃度水準	blank、0.005、0.05、0.5、5、50 （mg/kg）

2.3　実験結果

油種の違い、油の劣化が油中フルフラールの定量にどのように影響を及ぼすかを検討した。その結果を図１～６に示す。なお、JPI 法においてフルフラールの定量下限は 0.05mg/kg まで求められている。

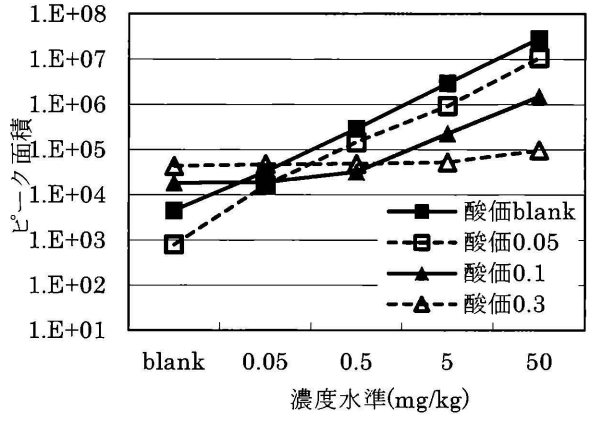


図１　鉱油　固相抽出カートリッジ 1g
Fig 1.　Mineral Oil SPE cartridge 1g

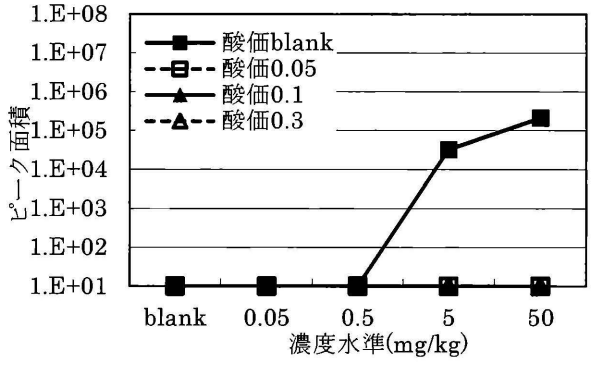


図２　菜種油　固相抽出カートリッジ 1g
Fig 2.　Rapeseed Oil SPE cartridge 1g

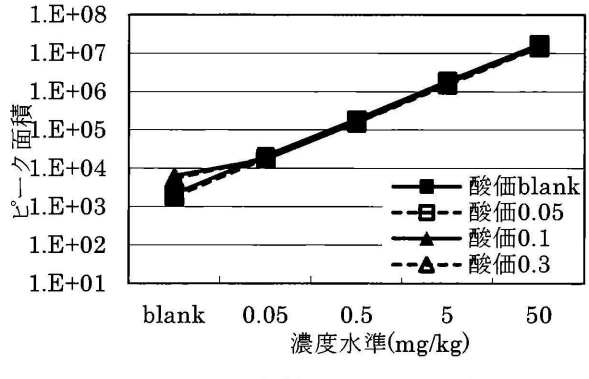


図３　PFAE　固相抽出カートリッジ 1g
Fig 3.　PFAE SPE cartridge 1g

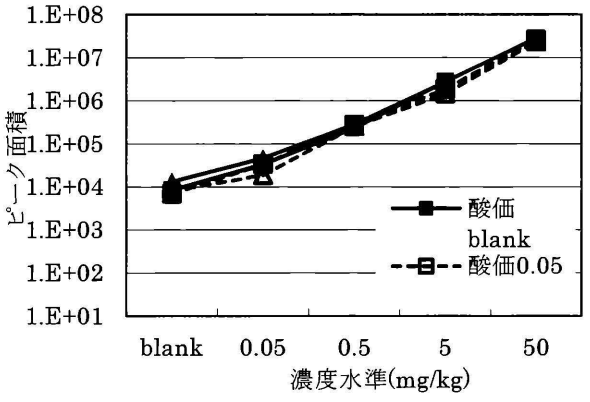


図４　鉱油　固相抽出カートリッジ 5g

Fig 4.　Mineral Oil SPE cartridge 5g

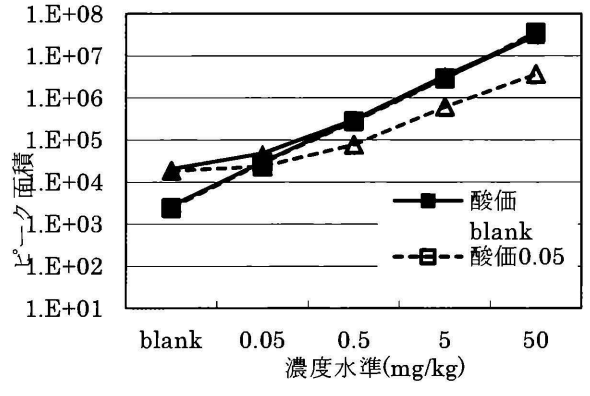


図５　菜種油　固相抽出カートリッジ 5g

Fig 5.　Rapeseed Oil SPE cartridge 5g

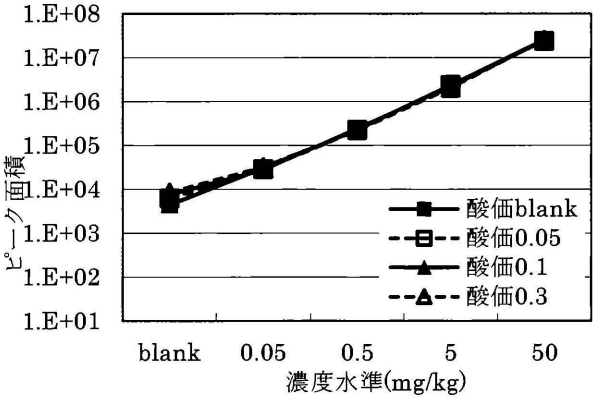


図６　PFAE　固相抽出カートリッジ 5g

Fig 6.　PFAE SPE cartridge 5g

(1) 鉱油

固相抽出カートリッジ１g では、酸価の上昇とともに感度の低下が顕著であった。また、酸価 0.3mgKOH/g の劣化油においては 0.05mg/kg まで定量することができなかった。感度の低下は、固相抽出カートリッジの容量を５g にすることで改善されたが、低濃度域では他の劣化生成物による妨害ピークが多く定量が困難であった。

(2) 菜種油

酸価水準によらず固相抽出カートリッジ１g では著しい感度の低下が認められた。固相抽出カートリッジを５g にすることで、鉱油と同等の感度が得られた。しかし、酸価 0.3mgKOH/g の劣化油については、0.05mg/kg まで定量することは困難であった。

(3) PFAE

酸価の影響は、その他の油種と比べて少ない。しかし、劣化油については感度の低下が認められ、酸価 0.3mgKOH/g では 0.05mg/kg を定量することが困難であった。これは固相抽出カートリッジを５g にしても改善が見られなかった。

全ての油種で認められた酸化劣化によるフルフラールの感度低下の原因は、試料油中の極性物質量が固相抽出カートリッジの吸着能力を超えており、前処理時にフルフラールが十分に吸着・回収できていなかったためと考える。この感度低下はカートリッジ容量を増やすと大幅に改善されるが、低濃度域では妨害ピークが多いため定量が困難であった。

3. SPME-GC/MS 法の適用範囲の確認

3.1　実験方法及び条件

分析方法は専用バイアル瓶に試料油１g を秤り入れて密封し、気相部と液相部を平衡状態とする。次に固相マイクロ抽出（SPME）ファイバーを気相部に差し込み、SPME ファイバーの吸着剤に目的成分を吸着させ、ガスクロマトグラフ質量分析計へ導入し定量する方法である。

表３に実験条件を示す。なお、試料油、酸価水準、濃度水準は「2. JPI 法の適用範囲の確認」で用いたものと同様とした。

3.2　実験結果

鉱油については酸化劣化の度合いによらず 0.005mg/kg、菜種油、PFAE については 0.05mg/kg までフルフラールを定量することができた。

表３　実験条件　SPME-GC/MS 法

Table 3.　Experimental condition
SPME-GC/MS method

カラム	CP-PorBOND Q 0.32mm×25m　F=5.0μm
温度	60℃ (3min)→10℃/min →300℃ (5min)
キャリアガス	He 2ml/min
注入口温度	250℃
SPLIT 比	5：1
イオン化モード	EI (70eV)
イオン源温度	230℃
インターフェイス温度	250℃
測定モード	SCAN (m/z 25-200)
SPME ファイバー	DVB/CAR/PDMS (2cm)

これは JPI および国際規格である IEC[2] で求められている 0.05mg/kg と同等以上の精度である。従って SPME-GC/MS 法は、油種や劣化度合いによらず、迅速かつ簡便にフルフラールを定量できることが確認できた。分析結果の代表例を図７に示す。

4. 実器油による新旧手法の比較

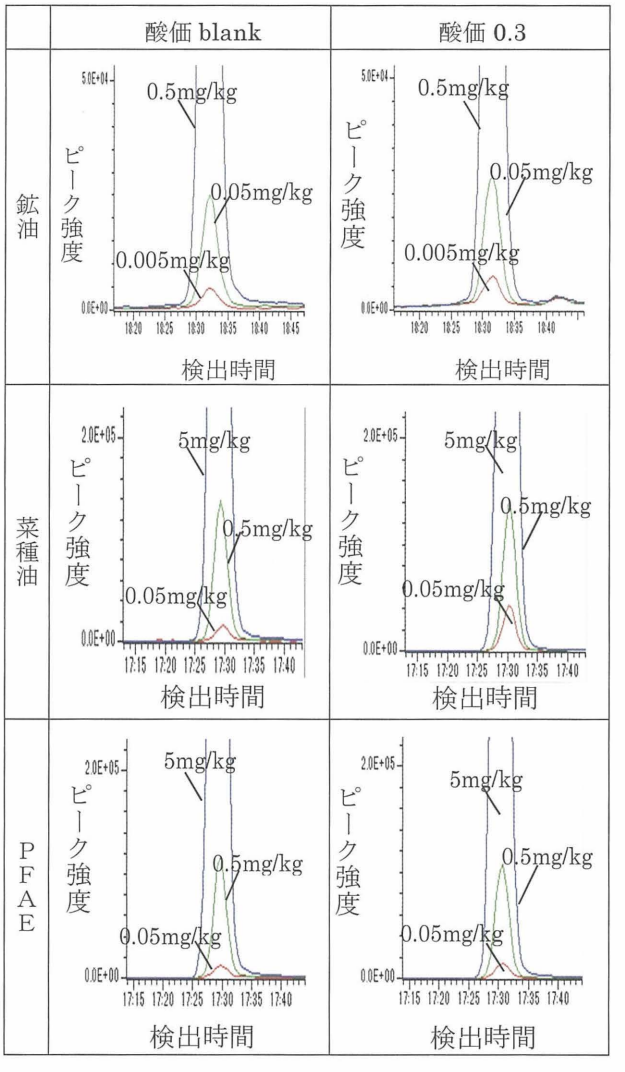
実器油の試料を用いて JPI 法と SPME-GC/MS 法による定量結果及びそれを基に算出した推定平均重合度を比較することで実用化に向けた検討をすることとした。なお実器油については、植物油系絶縁油入変圧器は運用実績が乏しいため、鉱油系絶縁油入変圧器を対象とした。また、JPI 法については酸化劣化の影響を受けないよう工夫した方法を適用した。

4.1 SPME-GC/MS 法の解析方法の検討

GC/MS ではイオンごとにクロマトグラムが得られ、定量することができる。本研究では、これまで SPME-GC/MS 法での解析はフルフラールの最もイオン強度の高い親イオンである m/z 96 で行っていた。しかし、実器油を用いた定量において低濃度域では、フラグメントイオンである m/z 95 で解析を行う方が高感度に定量できることが確認できた。その結果を（1）、（2）で述べる。なお、参考としてフルフラールのマススペクトルを図８に示す。

図７　フルフラールのクロマトグラム

Fig 7.　chromatogram of FAL



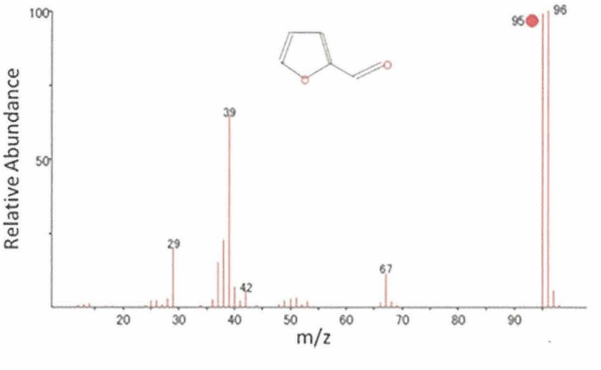


図８　フルフラールのマススペクトル

Fig 8.　mass spectrum of FAL

(1) m/z 96 での定量解析

結果を図９に示す。相関を示す R^2 係数は 0.9908 であり、相関性が高いことが確認できた。

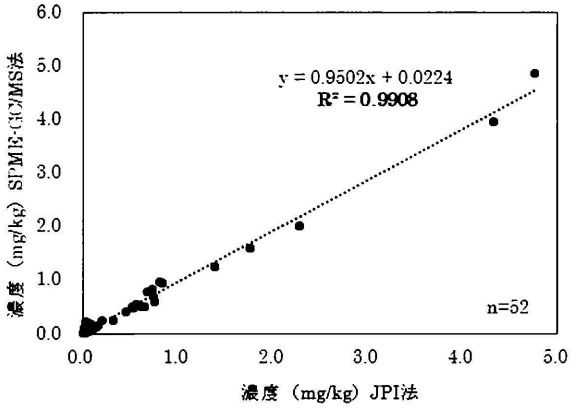


図 9　分析結果の比較 (m/z 96)

Fig 9.　Comparison of the analysis (m/z 96)

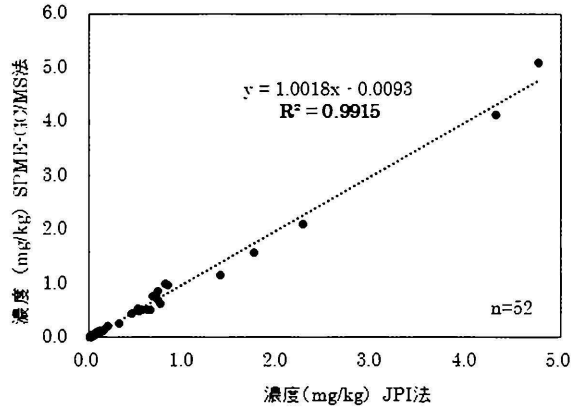


図 11　分析結果の比較 (m/z 95)

Fig 11.　Comparison of the analysis (m/z 95)

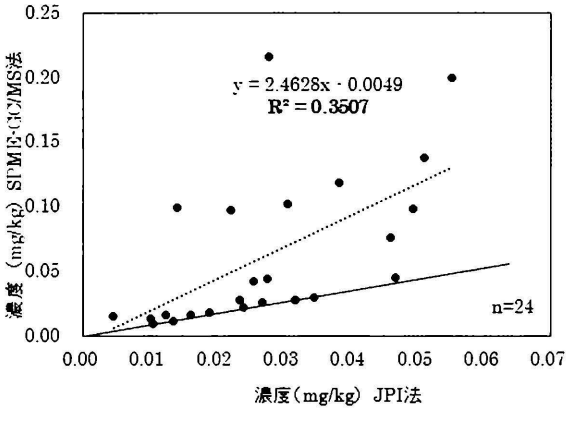


図 10　低濃度域の分析結果の比較 (m/z 96)

Fig 10.　Comparison of the low-concentrated analysis (m/z 96)

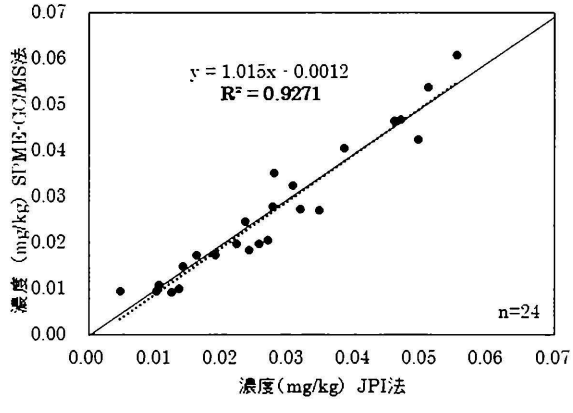


図 12　低濃度域の分析結果の比較 (m/z 95)

Fig 12.　Comparison of the low-concentrated analysis　(m/z 95)

しかし、図 10 に示すようにフルフラール濃度が 0.06mg/kg 未満の低濃度域では、SPME-GC/MS 法は JPI 法に比べ分析値が高く検出されている傾向があり、R^2 係数は 0.3507 と極めて小さく、相関性が低い結果となった。

分析値が高く検出されている原因としては、他の物質由来の妨害ピークが完全に分離できず、正確に定量できなかったためであると考える。

(2) m/z 95 での定量解析

結果を図 11、12 に示す。R^2係数が 0.9915 となり、m/z 96 で定量解析を行うよりも高い相関性が得られた。また低濃度域においては R^2 係数が 0.9271 となり、相関性の大幅な向上が認められた。

実器油において m/z 96 で解析すると、低濃度域は妨害ピークとフルフラールのピークが完全に分離できず、分析値が過大となり定量が困難な場合があった。しかし、解析を m/z 95 に変更することで妨害ピークの影響を受けず、低濃度域の定量も可能であることが認められた。このことから SPME-GC/MS 法でフルフラールの定量は m/z 95 で解析する方が望ましいことが分かった。

4.2 実用化へ向けた検討

(1) 新旧手法による定量結果の比較

実器油について新旧手法のクロスチェックを実施した結果を図 13 に示す。なお、SPME-GC/MS 法については m/z 95 での定量結果とする。

R^2 係数は 0.9667 と非常に高い相関性が認められた。従って SPME-GC/MS 法は JPI 法に代わる油中フルフラールの定量方法として有効であるこ

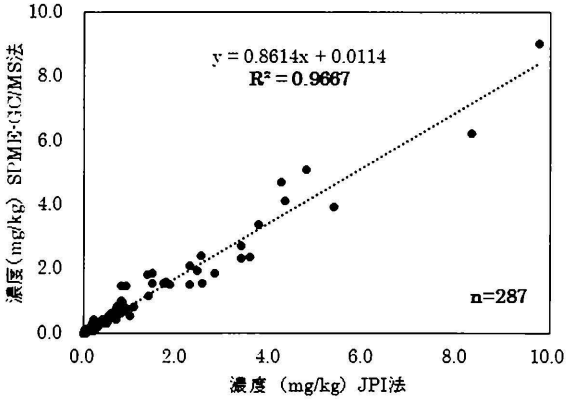


図 13　分析結果の比較

Fig 13.　Comparison of the analysis

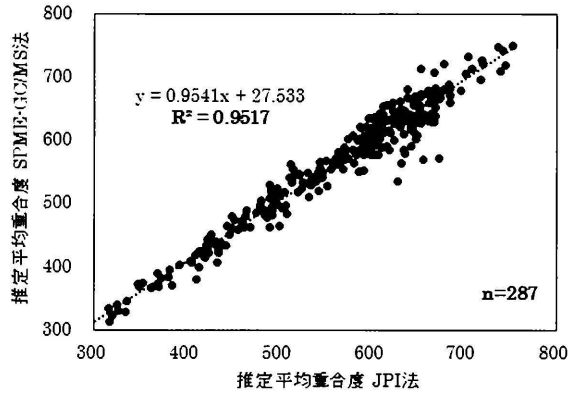


図 14　推定平均重合度の比較

Fig 14.　Comparison of average degree of Polymerization

とが確認できた。

(2) 絶縁紙の推定平均重合度の比較

次に（1）で求めた油中フルフラール濃度をもとに、数多くの実器データから作り上げた検量線にて算出した推定平均重合度値の比較をした。その結果を図 14 に示す。

R^2 係数は 0.9517 と相関性が高く、JPI 法と SPME-GC/MS 法の整合性が取れることが認められ、定量方法として有効であると考える。

5. まとめ

本稿で得られた結果をまとめると、次のようになる。

(1) JPI 法では油種および劣化度合いが定量結果に影響を及ぼすが、固相抽出カートリッジ容量を増やすことで前処理時の回収率の低下を改善できた。しかし酸化劣化した試料においては、他の劣化生成物の妨害ピークにより低濃度域の定量が困難になることが確認された。

(2) SPME-GC/MS 法では油種や劣化度合いによらず、精度良く油中フルフラールを定量できた。また実器油を用いた検討においても JPI 法との高い相関性があり、変圧器の余寿命診断をするための定量方法として有効である。

(3) SPME-GC/MS 法は JPI 法と比較し、煩雑な前処理が必要ないため、人的誤差が生じにくく、また迅速に定量できた。

今後は、植物油系絶縁油も含めた実器油での検証を継続実施し、新規定量方法がオーソライズされるよう取り組む予定である。

参考文献

1) JPI-5S-58-99，電気絶縁油－フルフラールの定量試験方法

2) IEC 61198，Mineral insulating oils-Methods for the determination of 2-furfural and related compounds

（2017 年 7 月 21 日　受理）

著者略歴

上野　倫幸

2008年3月 関西大学工学部化学工学科卒業。同年4月株式会社かんでんエンジニアリング入社。環境事業部 環境技術部にて変圧器内部異常診断にかかる油中ガス分析業務、保守点検管理のための分析・診断技術の開発業務に従事。現在に至る。

山中　功

2010年3月 福井大学工学部材料開発工学科卒業。同年4月株式会社かんでんエンジニアリング入社。石油事業部 福崎工場にて絶縁油の技術･開発や製品の品質保証に従事。現在に至る。

辻　真名美

1995年3月 三重大学 生物資源学部 生物資源学科卒業。翌年6月現株式会社かんでんエンジニアリング入社。2004年より現 環境事業部 環境技術部にて変圧器内部異常診断にかかる油中ガス分析業務、保守点検管理のための分析・診断技術の開発業務に従事。現在に至る。

西川　精一

1994年3月 富山大学工学部化学工学課卒業。同年4月現株式会社かんでんエンジニアリング入社。変圧器内部異常診断にかかる絶縁油の分析・試験業務を経て、2009年より石油事業部 福崎工場にて絶縁油の技術･開発や製品の品質保証に従事。現在に至る。