

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年5月31日(31.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/070147 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 30/00 (2006.01) *G01N 1/34* (2006.01)
G01N 1/10 (2006.01) *G01N 30/88* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071130
- (22) 国際出願日: 2010年11月26日(26.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立ハイテクノロジーズ(HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058717 東京都港区西新橋一丁目24番14号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 蛭田多美(HIRUTA Tami) [JP/JP]; 〒3128504 茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所内 Ibaraki (JP). 河原井雅子(KAWARAI Masako) [JP/JP]; 〒3128504 茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所内 Ibaraki (JP). 中川裕章(NAKAGAWA Hiroaki) [JP/JP]; 〒3128504 茨城県ひたちなか市大字市毛882番地 株式会社日立ハイテクノロジーズ 那珂事業所内 Ibaraki (JP).

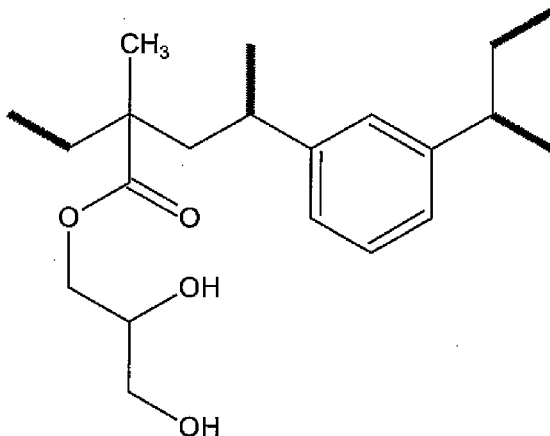
- (74) 代理人: 平木祐輔, 外(HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕2丁目5番1号 愛宕グリーンヒルズMORIタワー32階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR ANALYZING POLYCHLORINATED BIPHENYLS IN OIL

(54) 発明の名称: 油中のポリ塩化ビフェニルの分析方法

図 1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a faster, simpler, cheaper, high-precision method for analyzing PCBs in an oil. Said polychlorinated-biphenyl analysis method, in which the concentration of polychlorinated biphenyls in an oil is measured, is characterized by the inclusion of a pretreatment step wherein a sample of an oil that contains polychlorinated biphenyls is made to flow downwards through a solid-phase extraction column filled with particles of a copolymer containing divinylbenzene and a methacrylate organic monomer as monomer components, thereby bringing the sample into contact with said particles and separating the sample into polychlorinated biphenyls and oil, yielding an eluate containing said polychlorinated biphenyls. The obtained polychlorinated-biphenyl-containing eluate is then subjected to sulfuric-acid treatment, neutralization, dehydration, condensation, and the like.

(57) 要約: より迅速かつ簡易で、分析精度が高く、より安価な、油中のPCBの分析方法を提供することを目的とする。油中のポリ塩化ビフェニルの濃度を測定するポリ塩化ビフェニルの分析方法であって、前処理として、ポリ塩化ビフェニルを含む油の試料を、ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子を充填した固相抽出カラムに流下させ、粒子に試料を接触

させてポリ塩化ビフェニルと油とを分離し、ポリ塩化ビフェニルを含む溶出液を得る工程を含むことを特徴とする。得られたポリ塩化ビフェニルを含む溶出液は、その後、硫酸処理、中和、脱水、濃縮等の処理を行う。

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：油中のポリ塩化ビフェニルの分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、油中のポリ塩化ビフェニル（PCB）の分析方法に関する。

背景技術

[0002] ポリ塩化ビフェニル（以下、PCBという）は、耐熱性、電気絶縁性、化学的安定性等の性質を有するため、電気機器（トランス、コンデンサ等）の絶縁油や冷却機器の熱媒・冷媒等（以下、総称して「油」という）、幅広い分野に使用されていた。しかし、生体に対する毒性が高く、発がん性、皮膚障害、内臓障害、ホルモン異常等を引き起こす問題がある。そのため、1972年から製造・輸入及び新たな使用が禁止されたが、それ以降に生産されたPCBを使用していないとする電気機器等の中にも、微量のPCBに汚染されたものが国内に数百万台存在することが明らかとなり社会問題となっている。

[0003] PCBに汚染された電気機器等は、PCB廃棄物（特別管理産業廃棄物）に該当し、PCB特別措置法に従って保管事業者はPCB廃棄物を無害化処理し適正に処分しなければならない。無害化処理施設へ処分を委託する場合、受け入れ条件として当該電気機器等がPCBにより汚染されているか否か確認する必要がある。また、油中のPCB濃度が0.5mg/kg以下であれば、通常の廃棄物として処理が可能であるため、処理コストを低減する上でも油中のPCB濃度を確認することが重要である。

[0004] 基準値となる油中のPCB濃度0.5mg/kgを高精度に分析する方法として、「平成4年厚生省告示第192号別表第2」（非特許文献1、以下「告示法」という）がある。分析の妨害となるPCB以外の油分を除去するために、DMSO／ヘキサン分配、アルカリ処理、硫酸処理、シリカゲルカラム処理等を組み合わせ、13時間以上にも及ぶ複雑な前処理操作を行う方法である。それゆえ、熟練度合による人的誤差が大きく、測定精度を確保す

ることが困難であり、分析費用も高額であるため数百万台の検体の分析を行うことは実現的ではなかった。

[0005] これに対し、油中のPCBをより簡便に分析する方法として、シリカゲルやフロリジル等の順相系充填剤を組み合わせる方法が種々提案されている。例えば、「日本電気協会、絶縁油中のポリ塩素化ビフェニル（PCB）の分析方法規定（J E A C 1 2 0 1 - 1 9 9 1）」（非特許文献2）は、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、硫酸処理、シリカゲル／フロリジル二層カラムクロマトグラフィーにより油の分離精製を行うものである。また、より簡易的な方法として、シリカゲル／フロリジル二層カラムクロマトグラフィーにより試料を分離精製後、硫酸処理や中和処理を併用する方法（特許文献1）等がある。しかし、シリカゲルは、保管条件や取扱い雰囲気によって微量のダイオキシンやPCBに汚染されてしまう可能性が高い。また、シリカゲル由来の夾雑成分を除去することも重要であり、J I S K 0 3 1 1、J I S K 0 3 1 2等では使用前にトルエンで洗浄することが記載されている。しかし、この操作は煩雑で時間も要するため、洗浄操作の省略が必要である。また、PCB廃棄物の主成分である油の物理化学的性状がPCBと類似しているため、シリカゲルやフロリジルによる順相系充填剤を使用した分離精製では油とPCBが類似した溶出挙動を示し、油とPCBとを完全に分離することができなかった。そのため、油の分離精製を行うことができる新たな充填剤の開発が望まれていた。これを解決する手段として、ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子を充填した液体クロマトグラフ用分離カラムを用い、自動化により多検体を連続的に処理する方法（特許文献2）が提案されているが、自動化装置を用いるため設備投資や自動化装置の維持に高額な費用が必要となる。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：平成4年厚生省告示第192号別表第2

非特許文献2：日本電気協会、絶縁油中のポリ塩素化ビフェニル（PCB）の分析方法規定（J E A C 1 2 0 1－1 9 9 1）

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-313125号公報

特許文献2：特開2009-281903号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような従来の問題を解決し、より迅速かつ簡易で、分析精度が高く、より安価な、油中のPCBの分析方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、例えば特許請求の範囲に記載の構成を採用する。本願は上記課題を解決する手段を複数含んでいるが、その一例を挙げるならば、油中のポリ塩化ビフェニルの濃度を測定するポリ塩化ビフェニルの分析方法であって、前処理として、ポリ塩化ビフェニルを含む油の試料を、ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子を充填した固相抽出カラムに流下させ、粒子に試料を接触させてポリ塩化ビフェニルと油とを分離し、ポリ塩化ビフェニルを含む溶出液を得る工程を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子を充填した固相抽出カラムに、PCBを含む油の試料を滴下して共重合体粒子の充填剤に染み込ませ、試料を充填剤の粒子に接触させることでPCBとそれ以外の油分とが分離される。その後、PCBを含む溶出液について、必要に応じ硫酸処理、中和、脱水、濃縮等を行い、油中に含まれる低濃度のPCB、例えば基準値である0.5 mg/kgの濃度のPCBをより高精度に効率良く、かつ迅速に分析すること

が可能となる。

- [0011] また、本発明による 1 検体の前処理時間は 60 分程度であり、従来の告示法に比べ 12.5 時間短縮することができ、同時に多検体処理も可能である。さらに、前処理に使用する試薬量は 120 mL 程度であり、従来の告示法に比べ 930 mL もの試薬量を削減することができる。前処理に使用する器具等は、一般的な化学分析に用いられるものであるため、多額な設備投資を必要とせず分析費用も安価になる。なお、上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]前処理に用いる、ジビニルベンゼン及びジオール型水酸基を有するメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の分子構造を示す図である。
- [図2]実施例 1 における、ジビニルベンゼン及びジオール型水酸基を有するメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子を充填した固相抽出カラムの概略構成図である。
- [図3]共重合体の粒子の充填剤に由来する夾雑成分の溶出有無を調べた結果を示すガスクロマトグラムである。
- [図4]図 2 の固相抽出カラムに、PCB を含まない絶縁油、及び PCB 標準溶液を流下させ、絶縁油と PCB の分離精製効果を調べた結果を示すグラフである。
- [図5]本発明の PCB の分析方法及び従来の告示法による操作フローを示す図である。
- [図6]絶縁油（PCB 濃度 0.5 mg/kg）の前処理により得られた溶出液、及び PCB 標準溶液（濃度 0.05 mg/L）についての電子捕獲検出器付きガスクロマトグラムである。
- [図7]実施例 1 における試薬使用量と従来の告示法による試薬使用量とを比較したグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、実施形態に基づき、本発明をより詳細に説明する。

[0014] 本発明は、油中のポリ塩化ビフェニルの濃度を測定するポリ塩化ビフェニルの分析方法であって、前処理として、ポリ塩化ビフェニルを含む油の試料を、ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子を充填した固相抽出カラムに流下させ、粒子に試料を接触させてポリ塩化ビフェニルと油とを分離し、ポリ塩化ビフェニルを含む溶出液を得る工程を含むことを特徴とする。固相抽出カラムに流下させる際には、油の試料を、固相抽出カラム内に充填された共重合体の粒子（充填剤）の上部に滴下して試料を充填剤に染み込ませることにより行うことができる。また、得られた溶出液は、その後、必要に応じて硫酸処理、中和、脱水、濃縮等を行い、ガスクロマトグラフィー等の手法によりポリ塩化ビフェニルの濃度を測定する。

[0015] 分析対象とする油は、ポリ塩化ビフェニルが含まれることが疑われる絶縁油、植物油、動物油、合成油、洗浄油、有機溶剤等の油性液体である。例えば、絶縁油は、電気機器（トランス、コンデンサ等）に用いられ、主な構成成分としては、鉱油、アルキルベンゼン、ポリブデン、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルアルカン、シリコン油等が含まれている。

[0016] また、ポリ塩化ビフェニル（PCB）とは、ビフェニルを塩素化して生成する多種類の塩素化ビフェニルを指し、一塩化ビフェニルから十塩化ビフェニルまでの10種類の同族体があり、塩素の置換数や置換位置の違いにより存在し得る209種の異性体を含むものである。

[0017] 共重合体におけるメタクリレート系有機モノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のアルキルメタクリレートその他、アミノ基、水酸基、ジオール型水酸基に変換可能な基等で置換されたメタクリレートを用いることができる。特に、ジオール型水酸基を有する上記共重合体は、PCBの分離能に優れるため好ましく用いられる。ここでジオール型水酸基は、アルキルメタクリレートの場合には好ましくはアルコール部分について2，3-ジオール型である。図1に、このような共重合体の分子構造の例

を示す。図1は、2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート（グリセリンモノメタクリレート）と、ジビニルベンゼンとの共重合体であり、太線は他の単量体単位との結合、あるいは他の分子鎖との架橋結合を表している。ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマーの共重合比は特に限定されるものではなく、一般にはジビニルベンゼンの割合が、モル比にして、全体を1として0.2～0.8程度である。また、場合により、ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマー以外のモノマーを構成単位として含んでいても良く、このような第3のモノマー成分の例としてスチレン、二重結合を2個以上有する有機モノマー等が挙げられる。共重合体中の第3のモノマー成分割合は、モル比にして10%未満とすることが好ましい。図1の構造を持つ共重合体粒子の例として、日立ハイテクノロジーズ社製の固相充填剤ノビアスRP-SG1（商品名）を挙げることができる。

- [0018] 共重合体の粒子の粒径は、一般的な固相抽出カラム用の充填剤と同様に、3～100 μm のものをを用いることができ、5～50 μm 程度とすることが望ましい。また、粒子の多孔度は、限定されるものではないが、ガス吸着法で測定した値で約100～約500 m^2/g の比表面積、及び約10～約1000 $\text{\AA}$ の直径孔を有することが好ましい。

実施例

- [0019] 次に、実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。

- [0020] （実施例1）

固相抽出カラムの作製

図2は、ジビニルベンゼン及びジオール型水酸基を有するメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子（充填剤）を充填した固相抽出カラムの概略構成図である。この固相抽出カラムを、以下の手順にて作製した。

- [0021] ガラス製の固相抽出カラム管1（内径14 mm、長さ200 mm）の底部に、ガラスウールからなるフィルター3を詰め、充填剤2であるノビアスRP-SG1（商品名、日立ハイテクノロジーズ社製、ジビニルベンゼン／メ

タクリレート共重合体、官能基は—Ph及び—OH基、粒径は $60\mu\text{m}$)を固相抽出カラム管1内に3g充填した。続いて、固相抽出カラムのコンディショニングを行った。コンディショニングとは、充填剤の粒子表面の官能基を活性化させ、油の試料からPCBを効率良く分離するための準備を行うことであり、同時に充填剤の洗浄も行うことができる。具体的には、図2の固相抽出カラムの上部からメタノール20mLを静かに流下させ、自然流下にてカラムの下部よりメタノールを流出させた。次に、2-プロパノール20mL、及びヘキサン20mLを、この順に固相抽出カラムの上部から静かに流下させ、メタノールと同様の操作により固相抽出カラム下部より流出させることによって充填剤のコンディショニングを行い、前処理のための固相抽出カラムを作製した。

[0022] 充填剤に由来する夾雑成分の溶出有無の確認

充填剤2に由来する夾雑成分の溶出の有無を、ガスクロマトグラフにて測定し確認した。コンディショニングを行った固相抽出カラムの上部よりヘキサンを静かに流下させ、固相抽出カラムの下部より流出したヘキサン溶出液15mLを回収した。この溶出液を、ロータリーエバポレーターや窒素パージ等を使用して1mLに濃縮し、固相抽出カラム溶出液ブランクとした。この液から $2\mu\text{L}$ をマイクロシリンジで採取し、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフに注入した。比較として、ヘキサン15mLを1mLに濃縮したヘキサンプランク溶液、及びヘキサンにて希釈したPCB標準溶液（濃度 0.1mg/L ）も電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフに $2\mu\text{L}$ 注入した。図3に、これらの溶液の電子捕獲検出器付きガスクロマトグラム及び測定条件を示す。固相抽出カラム溶出液ブランクとヘキサンプランク溶液は同様のガスクロマトグラムピーク形状を示した。また、固相抽出カラム溶出液ブランクについて、PCB標準溶液（濃度 0.1mg/L ）のPCB異性体ピークに重なる夾雑成分は検出されないことから、充填剤2に由来する夾雑成分は溶出しないことを確認した。

[0023] 絶縁油とPCBの分離精製効果の確認

図2の固相抽出カラムを用い、絶縁油とPCBの分離精製効果を確認した。試料として、PCBが混入していない絶縁油（新油）125 μ L（0.1 g相当）を用いた。また、PCBを含む試料として、ヘキサンにて希釈し調製したPCB標準溶液（濃度0.04 mg/L）1 mLを使用した。絶縁油の溶出画分は以下の方法により確認した。コンディショニングを行った固相抽出カラムの充填剤2の上部に、絶縁油（新油）125 μ Lを滴下し、自然流下により充填剤2に染み込ませた。続いて、固相抽出カラムの上部よりヘキサンを静かに流下し、固相抽出カラムの下部より流出した溶出液を1 mLずつ分取し、得られた0～35 mLの各溶出液を測定用試料とした。また、PCBの溶出画分を以下の方法により確認した。固相抽出カラムの充填剤2の上部に、PCB標準溶液（濃度0.04 mg/L）1 mLを滴下し、自然流下により充填剤2に染み込ませた。続いて、固相抽出カラムの上部よりヘキサンを静かに流下し、固相抽出カラムの下部より流出した溶出液を1 mLずつ分取し、得られた0～35 mLの溶出液を測定用試料とした。これらの絶縁油及びPCBの各溶出液からマイクロシリンジで1 μ Lを採取し、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフに注入した。なお、詳細なガスクロマトグラフの測定条件は図3に示す。図4に、絶縁油とPCBの分離精製効果を調べた結果を示す。絶縁油は8～16 mL、PCBは15～33 mLの画分に溶出していた。この結果より、図2の固相抽出カラムを用いることで絶縁油とPCBとが分離可能であることが明らかとなった。

[0024] PCBの分析

図5に、本発明のPCBの分析方法及び従来の告示法による操作フローを示す。油中のPCB濃度が基準値の0.5 mg/kgである絶縁油の試料を用い、前処理を行ってPCBのみが含まれる溶出液を回収し、PCBの回収率を確認した。まず、清浄な試験管に絶縁油の試料約0.1 gを正確に秤量する。量り取った絶縁油試料をヘキサン1 mLで希釈し、コンディショニングを行った固相抽出カラムの充填剤2の上部に滴下して、自然流下により充填剤2に染み込ませた。続いて、固相抽出カラムの上部よりヘキサンを静か

に流下し、固相抽出カラムの下部より流出させた。固相抽出カラムの下部より流出した溶出液は試験管を用い0～16 mL（計16 mL）を正確に受けた。この0～16 mLの画分の溶出液（計16 mL）は絶縁油の画分範囲となるため廃棄した。次に、清浄な試験管に16～31 mLの画分の溶出液（計15 mL）を正確に受けPCB溶出液とした。このPCB溶出液に、濃硫酸を加えて10分間振とうさせ、20分間静置してPCB溶出液のヘキサン層（上層）と硫酸層（下層）とに分離させた。下層の硫酸層を除去し、残ったPCB溶出液に水酸化カリウム溶液（0.5 mol/L）1 mLを加え、軽く振り混ぜてPCB溶出液を中和した。その後、PCB溶出液に硫酸ナトリウムを加え脱水した。そして、PCB溶出液をロータリーエバポレーターや窒素パージ等を使用して1 mLに濃縮した。この濃縮液から2 μ Lをマイクロシリンジで採取し、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフに注入した。比較として、PCB標準溶液（0.05 mg/L）を電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフに2 μ L注入した。なお、詳細なガスクロマトグラフの測定条件は図3に示す。図6に、絶縁油から得られたPCB溶出液、及びPCB標準溶液についての電子捕獲検出器付きガスクロマトグラムを示す。本発明の前処理を行って得られたPCB溶出液のクロマトグラムは、測定の妨害となる絶縁油が除去されたため、PCB標準溶液のクロマトグラムと同等のピーク形状を示していた。また、PCBの回収率は90%であり、高精度な分析が可能であることが分かった。1検体の前処理時間は60分程度であり、従来の告示法に比べ12.5時間短縮することができた。また、図7に示すように、本発明の操作に使用する試薬量は120 mL程度であり、従来の告示法に比べ930 mLもの試薬量を削減することができた。

[0025] なお、本発明は上記した各実施形態に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。すなわち、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成に置き換えることが可能であり、また、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を加えることも可能である。また、各実施形態の構成の一部を削除することも可能である。

[0026] 例えば、上記実施例 1 においては、ガラス製の固相抽出カラム管 1 を用いているが、これに限定されず、ポリテトラフルオロエチレン製やポリプロピレン製等であっても良い。また、固相抽出カラム管 1 の底部に詰めるフィルター 3 は、上記のガラスウールその他、ポリテトラフルオロエチレン製フィルター等を用いることができる。さらに、上記実施例 1 においては、得られた PCB 溶出液について、硫酸処理、中和、脱水及び濃縮の各処理を行っているが、例えば、油分の PCB 濃度が 100% に近い高濃度である場合には、各処理の一部又は全部を省略することができる。

符号の説明

- [0027] 1 固相抽出カラム管
2 充填剤
3 フィルター

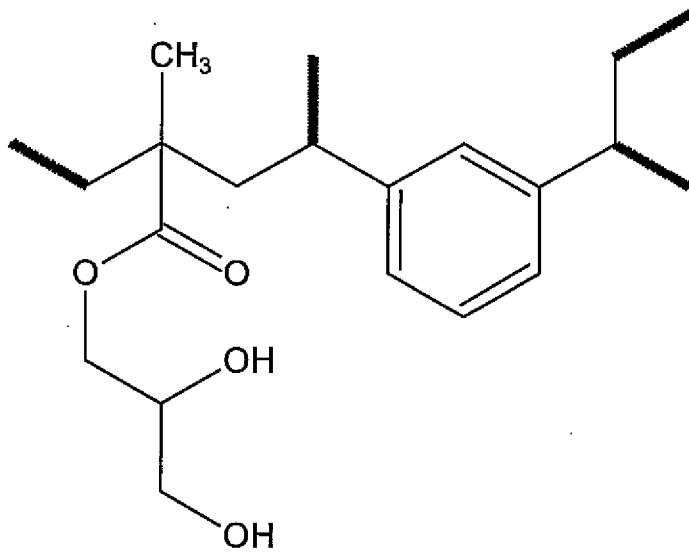
本明細書で引用した全ての刊行物、特許および特許出願をそのまま参考として本明細書にとり入れるものとする。

請求の範囲

- [請求項1] 油中のポリ塩化ビフェニルの濃度を測定するポリ塩化ビフェニルの分析方法であって、前処理として、ポリ塩化ビフェニルを含む油の試料を、ジビニルベンゼン及びメタクリレート系有機モノマーをモノマー成分として含む共重合体の粒子を充填した固相抽出カラムに流下させ、粒子に試料を接触させてポリ塩化ビフェニルと油とを分離し、ポリ塩化ビフェニルを含む溶出液を得る工程を含む前記分析方法。
- [請求項2] メタクリレート系有機モノマーが、複数の水酸基又は複数の水酸基に変換可能な基を有する請求項1に記載のポリ塩化ビフェニルの分析方法。
- [請求項3] メタクリレート系有機モノマーが、ジオール型水酸基又はジオール型水酸基に変換可能な基を有する請求項1に記載のポリ塩化ビフェニルの分析方法。
- [請求項4] さらに、溶出液の硫酸処理、中和、脱水及び濃縮から選ばれる一以上の工程を含む請求項1～3のいずれかに記載のポリ塩化ビフェニルの分析方法。

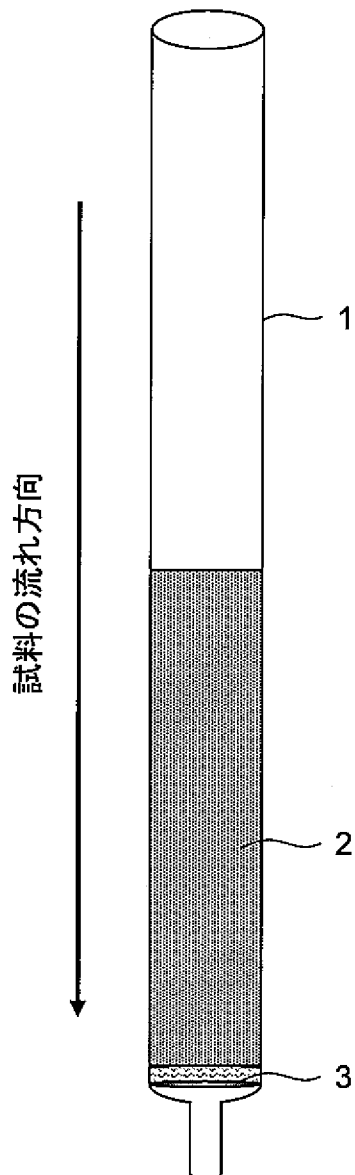
[図1]

図 1



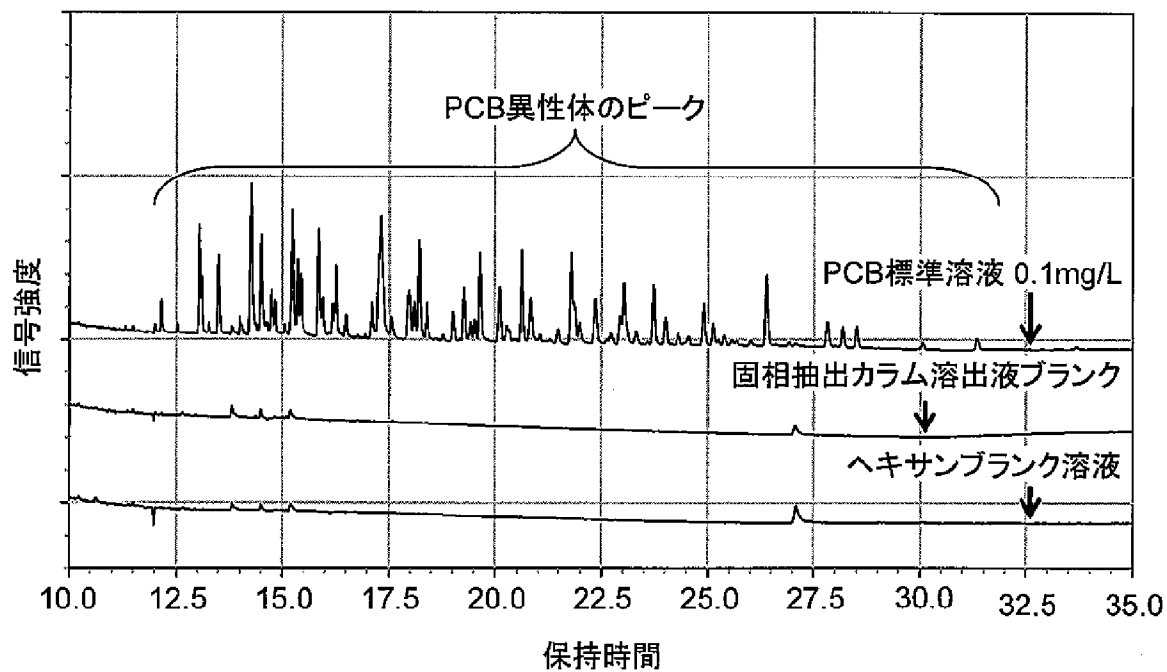
[図2]

図 2



[図3]

図 3

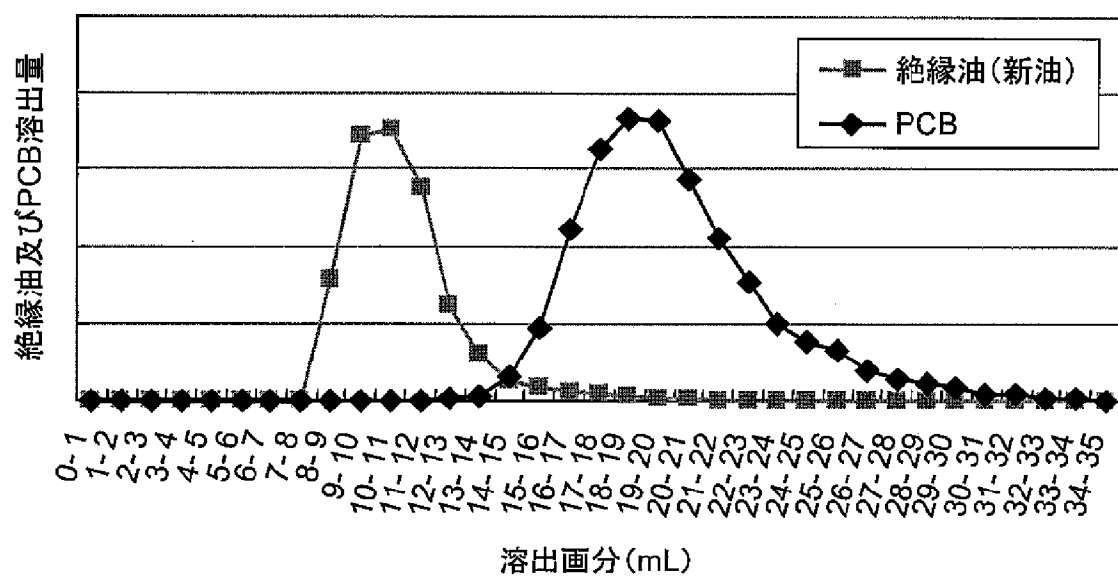


【測定条件】

カラム: DB-5MS (30m × 0.25mm I.D., df=0.25 μm)
 カラム温度: 100°C(1min)→30°C/min→160°C→4°C/min→250°C→20°C/min→295°C(10min)
 試料注入量: 2 μL
 試料注入方法: スプリットレス注入法 (1min)
 注入口温度: 250°C
 キャリヤーガス: ヘリウム、圧力一定モード (130kPa、カラム温度100°Cのとき)
 検出器温度: 310°C
 メイクアップガス: 窒素 50mL/mL

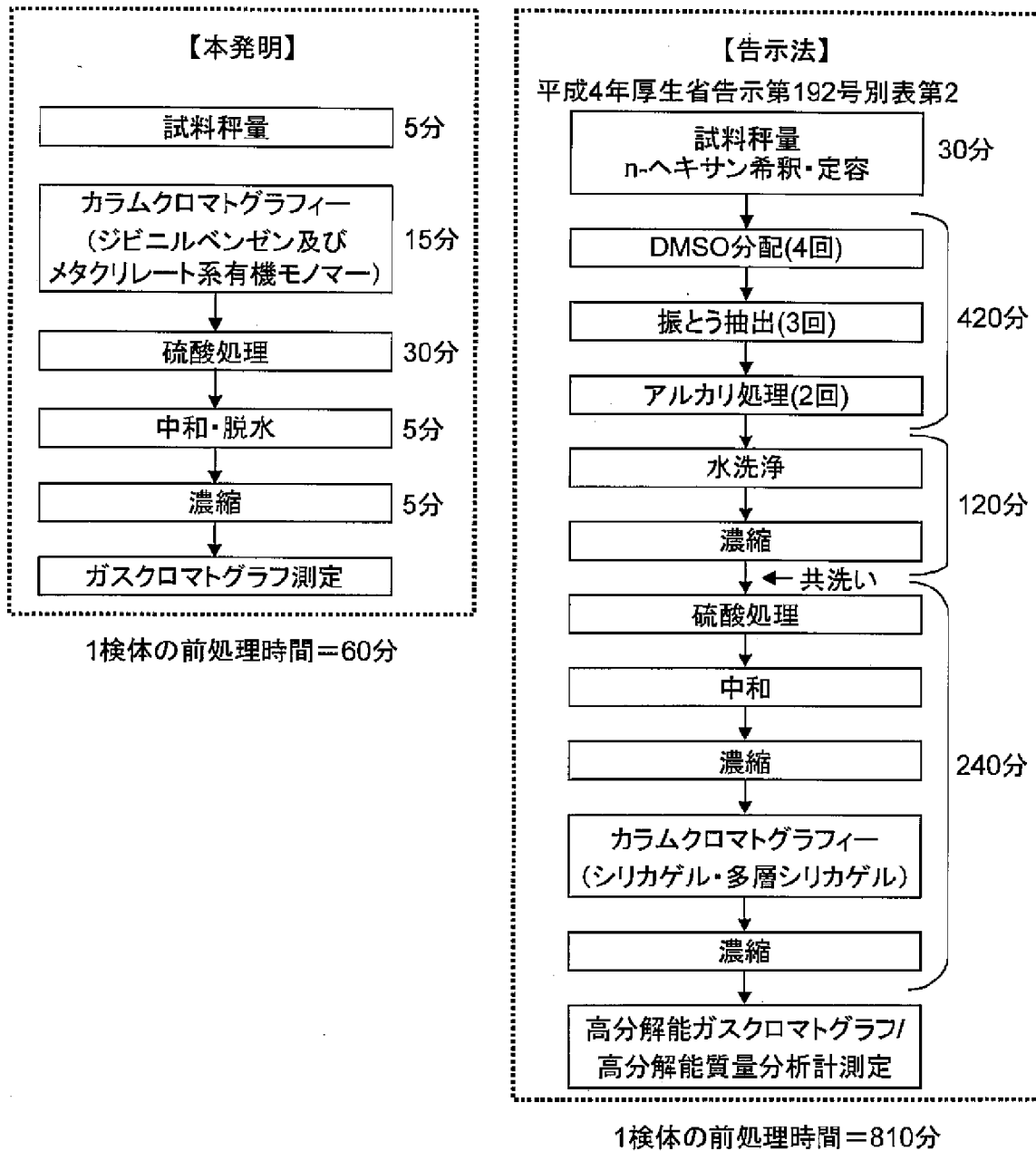
[図4]

図 4



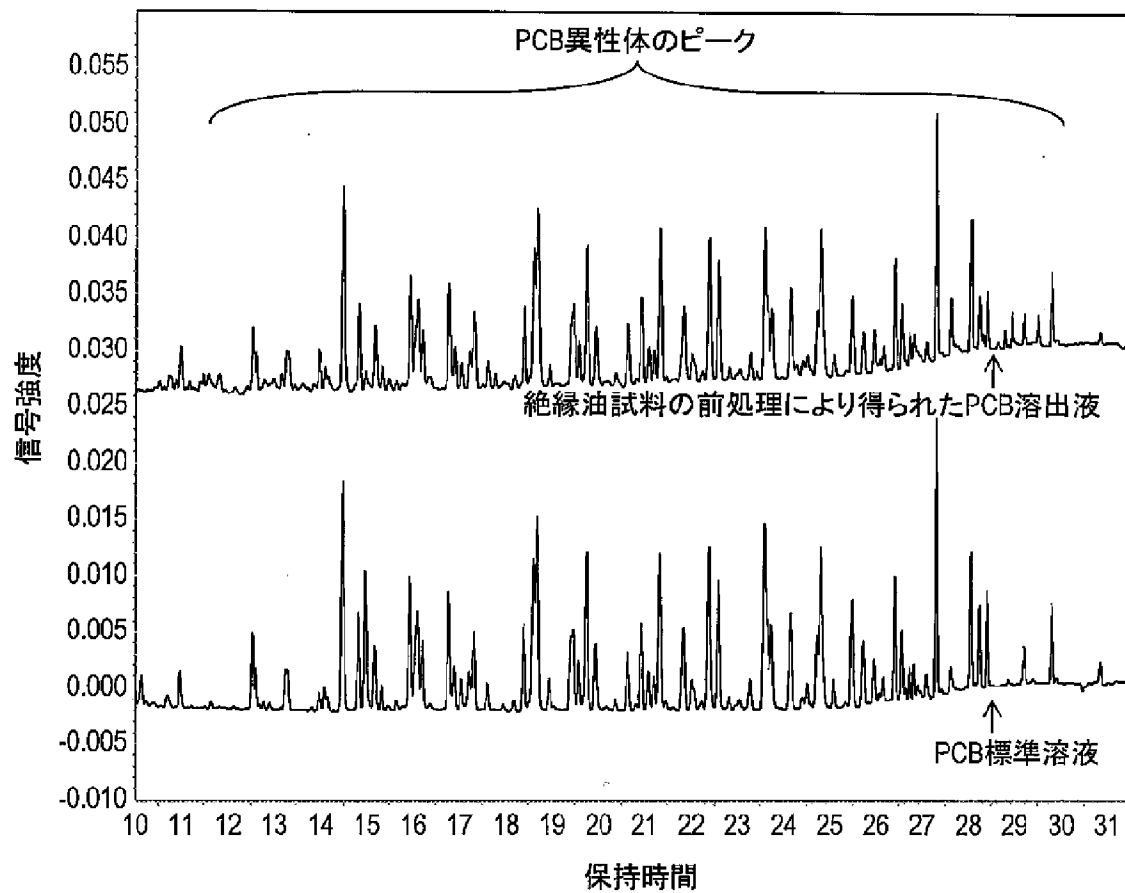
[図5]

図 5



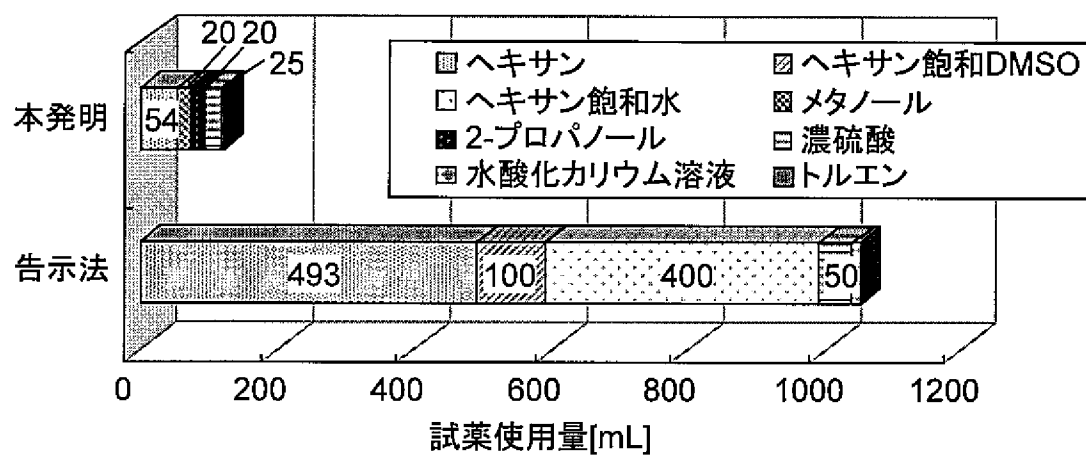
[図6]

図 6



[図7]

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N30/00(2006.01)i, G01N1/10(2006.01)i, G01N1/34(2006.01)i, G01N30/88(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N30/00, G01N1/10, G01N1/34, G01N30/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-281903 A (Hitachi High-Technologies Corp.), 03 December 2009 (03.12.2009), claims; paragraphs [0017], [0032] to [0033]; fig. 1 & WO 2009/142232 A1	1-4
Y	JP 2010-525931 A (GE Healthcare Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraphs [0006] to [0007], [0012] to [0013] & US 2010/0105888 A & EP 2121542 A & WO 2008/110757 A1 & CN 101636368 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2011 (01.02.11)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2011 (15.02.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/00(2006.01)i, G01N1/10(2006.01)i, G01N1/34(2006.01)i, G01N30/88(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G01N30/00, G01N1/10, G01N1/34, G01N30/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-281903 A（株式会社日立ハイテクノロジーズ） 2009.12.03, 【特許請求の範囲】、段落【0017】、【0032】－【0033】、 図1 & WO 2009/142232 A1	1-4
Y	JP 2010-525931 A（ジーイー・ヘルスケア・リミテッド） 2010.07.29, 【0006】－【0007】、【0012】－【0013】 & US 2010/0105888 A & EP 2121542 A & WO 2008/110757 A1 & CN 101636368 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 隆一郎

2 J

3 7 0 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3252