

酸化エチレン分析法の検討

重岡 昌代¹・村瀬 茂世²・山崎 誠¹

The examination of Ethylene oxide analysis by Canister method

Masayo SHIGEOKA, Shigeyo MURASE
and Makoto YAMASAKI

要 旨

有害大気汚染物質の優先取組物質である酸化エチレンは、有害大気汚染物質測定マニュアルでは、固相捕集-溶媒抽出-GC/MS 分析となっており、単項目分析なので効率が悪くコストが高いなどの問題点がある。そこで、有害大気汚染物質中の揮発性有機化合物の分析法である容器採取-GC/MS 法で、他の揮発性有機化合物との一斉分析の検討を行った。カラム温度を 0℃からの昇温にすると、酸化エチレンは Retention time 8.7 にピークが現れ、他の揮発性有機化合物との分離もよかった。定量下限値は 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、検出限界値は 0.003 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、キャニスター法での酸化エチレンと揮発性有機化合物の一斉分析が可能なのことがわかった。

Key Words : 酸化エチレン Ethylene oxide, 分析 Analysis, キャニスター Canister

I はじめに

福岡市では有害大気汚染物質の優先取組物質である酸化エチレンを、有害大気汚染物質測定方法マニュアル(酸化エチレン)¹⁾どおり、固相捕集-溶媒抽出-GC/MS 分析で測定を行っている。今回、有害大気汚染物質中の揮発性有機化合物の分析法である容器採取-GC/MS 法(以下キャニスター法という)で他の揮発性有機化合物との一斉分析の検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

II 方法

1. 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計	HP6890, HP5973
大気濃縮装置	ENTECH 7000
標準ガス希釈装置	ENTECH 4560
キャニスター	Slicocan (6L)

2. 測定条件

大気濃縮装置及び GC/MS の測定条件は表 1, 2 のとおりである。カラム温度は、1-Butene, 1,3-Butadiene, Butane の分離をよくするために通常 0℃からの昇温で測定を行っているため、今回の検討でも同一条件とした。標準ガスは HAPs-j44 + 酸化エチレン 1ppm(住友精化株式会社製)を用いた。

表1. 大気濃縮装置条件

Module1(glass beads)	Module2(Tenax TA)	Module3(Silico steel tube)			
Trap temp	-155°C	Trap temp	-15°C	Trap temp	-180°C
IS volume	100ml	Desorb temp	180°C	Desorb temp	70°C
IS flow	100ml/min	Desorb time	3.5min	Injection time	1min
Sample volume	400ml				
Sample flow	80ml/min				
Preheat temp	10°C				
Desorb temp	20°C				
Desorb flow	10ml/min				
Desorb time	4min				

表2. GC/MS測定条件

カラム	HP-1(0.32mm \times 60m, 1.0 μ m)
カラム温度	0°C(8min) \rightarrow 15°C/min \rightarrow 50°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 120°C \rightarrow 10°C/min \rightarrow 220°C
注入方法	pulsed split
注入口温度	220°C
キャリアーガス	He(1ml/min)
検出器温度	260°C
モニタリングイオン	ethylene oxide(m/z=44, 29, 15)
検出法	SIM検出法

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課(現:環境科学部門)
2. 福岡市保健環境研究所 環境科学課
(現所属:下水道局管理部水質管理課)

3. 測定方法

有害大気汚染物質測定方法マニュアル(VOCs)²⁾に準拠し、一般環境試料は6 L Silicocan にパシブサンプラーを取り付け 3mL/min の流量で24時間サンプリングした後、試験室でマニュアル希釈し、大気濃縮装置にかけ GC/MS で分析した。

III 結果及び考察

1. 検量線及び定量下限, 検出限界値

標準ガスを用いて上記の測定条件で分析した結果、Retention time 8.7に酸化エチレンのピークが現れ、その前後の 1,3-butadiene(RT:7.95), bromomethane(RT:8.86)との分離もよかった(図1)。また、モニタリングイオンで問題となるような妨害ピークも出現しなかった。検量線は 10 ~ 4000ppt において良好な直線性を示した(図2)。

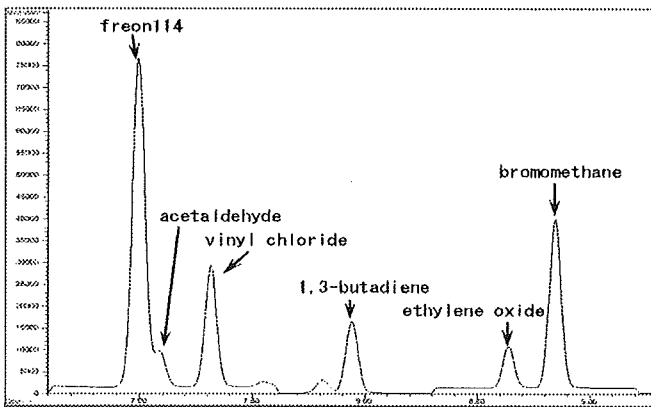
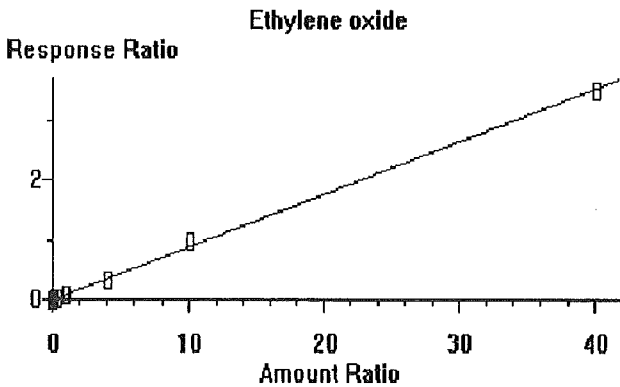


図1. STDガスのTIC



Resp Ratio = $8.80e-002 \cdot \text{Amt} + 9.25e-003$
Coef of Det (r^2) = 0.999 Curve Fit: Linear

図2. 検量線

また、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従い、標準ガス(10ppt)及びブランクガスについての繰り返し測定より求めた定量下限値は $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、検出限界値は $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

2. 濃縮条件の検討

酸化エチレンは分子量 44 と小さく低沸点の物質のため、大気濃縮装置による加熱脱離中に高沸点の物質から分子量 44 のフラグメントイオンが生成する可能性、及び酸化エチレン自身が熱分解を起こすことが懸念されたため、一般環境試料を用いて濃縮装置 Module2 の Desorb temp を 70°C 、 180°C に変えて分析を行った。両者のクロマトグラフを図3に重ねて示す。 70°C でも 180°C でも、ピーク面積は変わらなかった。これはSTDガスでも同様であった。従って、Module2 の温度は 180°C でも酸化エチレンの熱分解等は起こっていないことがわかり、他の揮発性有機化合物との一斉分析が可能である。

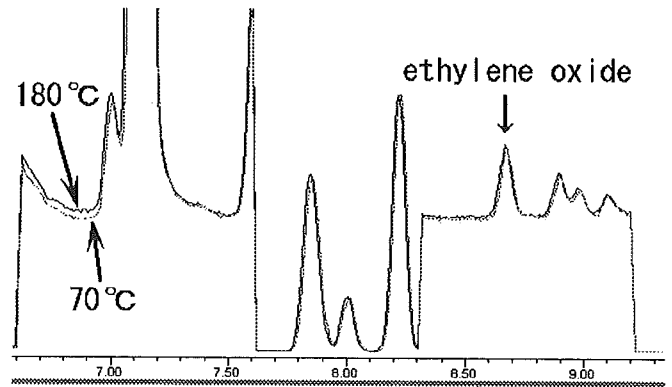


図3. Module2の温度による差

IV まとめ

今回の検討の結果、キャニスター法による揮発性有機化合物と酸化エチレンの一斉分析が可能であることがわかったが、今後は、固相捕集-溶媒抽出-GC/MS 分析のデータと比較しながら検討を行っていく予定である。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(酸化エチレン),1999
- 2) 環境庁大気保全局：有害大気汚染物質測定方法マニュアル,1997