

第4章 大気中の酸化エチレンの測定方法

固相捕集－溶媒抽出－ガスクロマトグラフ質量分析法

1 測定方法の概要

グラファイトカーボン系吸着剤を臭化水素酸に含浸させ乾燥させたものを充てんした捕集管に大気試料を通気し、酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとして採取する。採取した試料はトルエン／アセトニトリルで抽出し、GC-MSで分析する。

採取した測定対象物質は抽出時に希釈されるため、捕集量を大きくする必要があり、捕集能力を考慮して保持能力の大きい捕集剤を用いなければならない。抽出した試験液は繰り返し測定が可能である。捕集管の捕集効率や溶媒の回収率はあらかじめ検討しておく必要がある。捕集流量を上げすぎると破過するおそれがあるので注意する。捕集管のブランクはほとんど問題とならないが、抽出溶媒のブランクは定量下限値に影響するので留意する。

本方法は大気中の酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとして採取するため大気中に2-ブロモエタノールが存在する場合は、酸化エチレンの濃度に上乗せされ正の誤差を生じる。

2 試薬

(1) メタノール

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(2) トルエン

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(3) アセトニトリル

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(4) トルエン／アセトニトリル (1 : 1)

1 μ lをGC-MSに注入したとき、測定対象物質及び内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。

(5) 標準物質

2-ブロモエタノールは純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

(6) 標準原液 (0.1 μ g / μ l)

2-ブロモエタノール284mgをメタノールに溶解して100mlとし、さらにメタノールで10倍に希釈する。この標準原液1 μ l中の2-ブロモエタノールは酸化エチレンとして0.1 μ gに相当する。

(7) 標準溶液

標準原液の0.5～5 μ lと内標準溶液1 μ lを1.0mlのトルエン／アセトニトリル (1 : 1) に希釈して5段階程度の標準濃度系列用の標準溶液を調製する。標準溶液は使用時に調製する。

(8) 内標準物質

2-ブロモエタノールd₄ は純度95%以上の試薬

(9) 内標準溶液 (0.1 μ g / μ l)

2-ブロモエタノール d_4 269mgをメタノールに溶解して100mlとし、さらにメタノールで10倍に希釈する。この内標準溶液1 μ l中の2-ブロモエタノール d_4 は酸化エチレン d_4 として0.1 μ gに相当する。

(10) 炭酸ナトリウム

純度98%以上のJIS規格試薬特級又はこれと同等以上の試薬

3 器具及び装置

(1) 抽出瓶

スクリーキャップ付バイアル瓶 (容量 1.3ml)

(2) マイクロシリンジ

容量5 μ l程度のもの。

(3) 試料採取装置

試料採取装置は図4-1のように、捕集管、流量調整装置、ポンプ、流量測定装置（ガスマータ）から成る。試料は直接捕集管に採取することが望ましいが、止むを得ず試料採取用の導管等を用いる場合は、測定対象物質が接する部分の材質は、ガラス管、ガラスライニングステンレス管又は内面を光輝焼純したステンレス管や酸化皮膜処理を行ったアルミニウム管又はこれと同等以上の性能を有するものとする。金属以外の部材が使用されている場合には、あらかじめ測定対象物質の測定値に対して影響のないことを確認する必要がある。

試料採取装置に使用する器具類は十分に洗浄して汚染を低減する。試料採取に当たって装置を組み立てた後、漏れのないことを確認し、試料空気ですべて採取装置を洗浄・置換して汚染や吸着をできるだけ低減する。

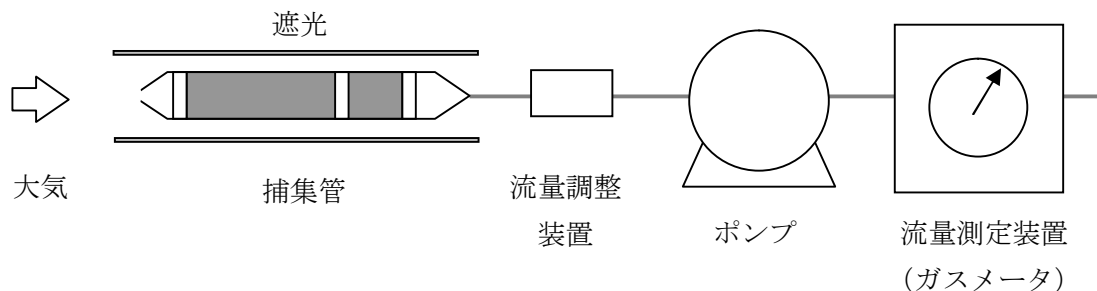


図4-1 固相捕集-溶媒抽出法における試料採取装置の概要

a) 捕集管

グラファイトカーボン系吸着剤を臭化水素酸に含浸させ乾燥させたものを2層に充てんしたもの。両端を密閉できる構造のもの。

b) 流量調整装置

500~1000ml/minの範囲で調整でき、設定流量に対して±10%以内の調整精度を有するもの。又は、これと同等の性能を有するもの。

c) ポンプ

ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで所定の捕集流量が確保できるもの。又は、これと

同等の性能を有するもの。

d) **流量測定部（ガスメータ）**

湿式ガスメータ、乾式ガスメータ、フロート形面積流量計、マスフローメータなどで0.001ℓ/minの桁までの測定が可能で、流量調整装置の制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。積算流量の測定が可能なものが望ましい。又はこれと同等以上の能力を持つもの。

(4) **GC-MS**

a) **試料注入口**

スプリット／スプリットレス注入が可能なもの。

b) **カラム恒温槽**

恒温槽の温度制御範囲が35～300℃であり、測定対象物質の最適分離条件に温度制御できるような昇温プログラムの可能なもの。

c) **キャピラリーカラム**

内径0.25～0.32mm、長さ25～60mの熔融シリカ製のものであって、内面にポリエチレングリコールを被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの。

d) **検出器（MS）**

EI法が可能で、SIM検出法が可能なもの。

e) **キャリアーガス**

ヘリウム（純度99.999vol%以上）

f) **インターフェース部**

温度を200～300℃程度に保つことができるもの。

g) **イオン源**

温度を160～300℃に保つことができ、イオン化電圧は70eV程度のもの。

4 試料採取及び試験液の調製

(1) 試料採取

試料は捕集管に700ml/min程度の流量で24時間採取する。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し分析時まで冷蔵庫で保存する。

トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。即ちトラベルブランク用の捕集管については、試料採取準備中（試料採取用の捕集管の栓を外してから試料採取を開始するまでの間）は栓を空けておき、再び密栓して試料採取中は試料を採取している捕集管の側に置いておく。試料採取終了後に再び栓を空け、試料採取用捕集管と同時に密栓し、分析時まで同様に保存する。この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実に行われていることが確認できれば毎回行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておく、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、少なくとも3試料以上実施する。（注4-1）

2重測定用の捕集管として、同一条件で2つ以上の試料を同時に採取する。2重測定のための試料採取は、一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

(2) 試験液の調製

捕集管から捕集剤を1.3mlの抽出瓶に取り出し、トルエン/アセトニトリル(1:1) 1.0mlを加えて抽出した後、炭酸ナトリウム100mgを加えて2時間以上放置したものに、内標準溶液(0.1 µg/µl) 1 µlを加えたものを試験液とする。なお、10試料に1回の割合で2層を別々に抽出し2層目に一定割合(1層目の10%程度)以上の測定対象物質がないことを5の試験操作をそれぞれ行って確認する。2層目に一定割合以上の測定対象物質が認められた場合は測定対象物質の破過が疑われるため、捕集流量等を検討して再度採取を行う必要がある。

(3) 操作ブランク試験液の調製

試料用の捕集管と同一ロットの捕集管について(2)の操作を行い、操作ブランク試験液を調製する。

(4) トラベルブランク試験液の調製

トラベルブランク試験用の捕集管について(2)の操作を行い、トラベルブランク試験液を調製する。

(5) 2重測定用試験液の調製

2重測定用の捕集管について(2)の操作を行い、2重測定用試験液を調製する。

5 試験操作

(1) GC-MSの分析条件の設定と機器の調整

GC-MSの分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

使用カラム : ポリエチレングリコール被覆キャピラリーカラム
 内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25 µm
 カラム温度 : 40°C (1分間保持) → (10°C/min) → 200°C
 注入口温度 : 200°C
 試料注入法 : スプリットレス
 インターフェイス温度 : 200°C
 キャリヤーガス : ヘリウム 138kPa (20psi、28cm/sec)
 イオン源温度 : 200°C
 検出法 : SIM検出法

表4-1 酸化エチレンのGC-MS測定用質量数の例

物質名	定量用質量数	確認用質量数
2-ブロモエタノール	31	45
2-ブロモエタノール d ₄ (内標準物質)	49	

MSに質量校正用標準物質（PFTBA又はPFK）を導入し、質量校正用プログラムにより、マスパターン、分解能 {質量数 (m/z) = 18~300程度の範囲で1質量単位 (amu) 以上} 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。

(2) 試験液の測定 (SIM検出)

- a) 測定対象物質の測定用質量数 (表4-1の定量用質量数と確認用質量数参照) を設定する。
- b) 4の(2)で調製した試験液の $1\mu\text{l}$ をGC-MSに注入する。
- c) a)で設定した測定対象物質の定量用質量数及び確認用質量数によるクロマトグラムを記録し、両者の強度比を求める。(注4-2)
- d) 検出された測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さを求め、そのピーク面積又はピーク高さの比から、あらかじめ(3)により作成した検量線を用いて、注入した試験液中の測定対象物質の重量 (A_s : ng) を求める。

(3) 検量線の作成

- a) 2の(7)で調製した標準濃度系列の $1\mu\text{l}$ を試験液と同様にGC-MSに注入し、(2)の操作を行って、測定対象物質のクロマトグラムを記録する。
- b) a)で測定した標準濃度系列の中から測定対象物質のGC-MSへの注入量 (ng) が検量線の間程度のもので、定量用質量数及び確認用質量数のピーク面積又はピーク高さを用いてその強度比を算出する。(注4-3)
- c) 標準濃度系列の定量用質量数及び確認用質量数の強度比を求め、b)で求めた測定対象物質の強度比と一致することを確認する。(注4-4)
- d) 測定対象物質及び内標準物質の定量用質量数のピーク面積又はピーク高さの比を求め、そのピーク面積又はピーク高さの比と測定対象物質の重量 (ng) とにより検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

4の(3)で調製した操作ブランク試験液について(2)の操作を行って、測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注4-5)

(5) トラベルブランク試験

4の(4)で調製したトラベルブランク試験液について(2)の操作を行い、注入した試験液中の測定対象物質の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (A_t : ng) とする。(注4-6)

(6) GC-MS装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行う。

この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性と

して、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注4-7)

(7) 2重測定

4の(5)で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行って、測定対象物質の重量を測定する。(注4-8)

6 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の標準濃度系列について、5の(2)の操作を行って測定値(A: ng)を求め、(A_s-A_t)にAを代入して、式(4-3)より大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から式(4-1)及び式(4-2)により、測定対象物質の検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合は操作ブランク値を測定し、標準濃度系列と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。(注4-9)

この測定は機器の分析条件を設定した場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(4-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \quad (\mu\text{g}/\text{m}^3) \dots\dots\dots \text{式(4-2)}$$

7 濃度の算出

5の(2)及び(5)で得られた結果から式(4-3)を用いて大気中の酸化エチレンの濃度を算出する。(注4-10)

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times 1000}{v \times V \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \dots\dots\dots \text{式(4-3)}$$

- C : 20°Cにおける大気中の酸化エチレンの濃度 (μg/m³)
- A_s : GC-MSに注入した試験液中の酸化エチレンの重量 (ng)
- A_t : 酸化エチレンのトラベルブランク値 (ng)
操作ブランク値と同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。
- E : 試験液量 (ml)
- v : GC-MSへの注入液量 (μl)
- V : ガスメータで測定した捕集量 (l)
- t : 試料採取時の平均気温 (°C)
- P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

(注4-1) トラベルブランク値の測定は一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

(注4-2) 定量用質量数のピークに対する他イオンからの影響を判断するために行う操作であり、強度比が5の(3)のb)の検量線作成時と大きくかけはなれている場合は、まず、装置の性能を確認するために再度標準試料を測定して強度比を算出する。その強度比が90～110%の範囲内であれば、測定済み試料のクロマトグラムのベースライン等を再検討したり、かけはなれた原因をチェックして再分析を行い、その強度比が検量線作成時と大きくかけはなれないことを確認する。

(注4-3) この操作は、測定対象物質の確認をするために行うもので、検量線の作成毎に行う。

(注4-4) 測定対象物質の強度比が5の(3)のb)で算出した値の90～110%の範囲を超える場合は、その濃度の標準濃度系列を再度測定する。

(注4-5) この操作は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を大気濃度に換算した値が、目標定量下限値を超える場合には、機器の調製を行った後、再度測定し、操作ブランク値を十分低減してから試験液を測定する。

(注4-6) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせる場合には移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定した時の標準偏差 (s) から求めた定量下限値 ($10s$: 大気濃度への換算値) が目標定量下限値以下の場合、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、5の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の場合には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さい場合には原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。図1-1-1を参照のこと。

(注4-7) 内標準物質の感度が検量線作成時の感度と大きく異ならないことを確認する。また、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して±20%以内の変動であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて感度の変動する場合は、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動(通常、1日に保持時間が±5%以上、内標準物質との相対保持比が±2%以上)する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。

(注4-8) 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する。(個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する)。差が大きい時には、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採

取する。

(注4-9) 測定対象物質の定量下限値が目標定量下限値より大きい時には、試薬、器具、機器等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

(注4-10) 本方法は大気中の酸化エチレンを誘導体化して2-ブロモエタノールとして採取するため大気中に2-ブロモエタノールが存在する場合は、酸化エチレンの濃度に上乗せされ正の誤差を生じる。