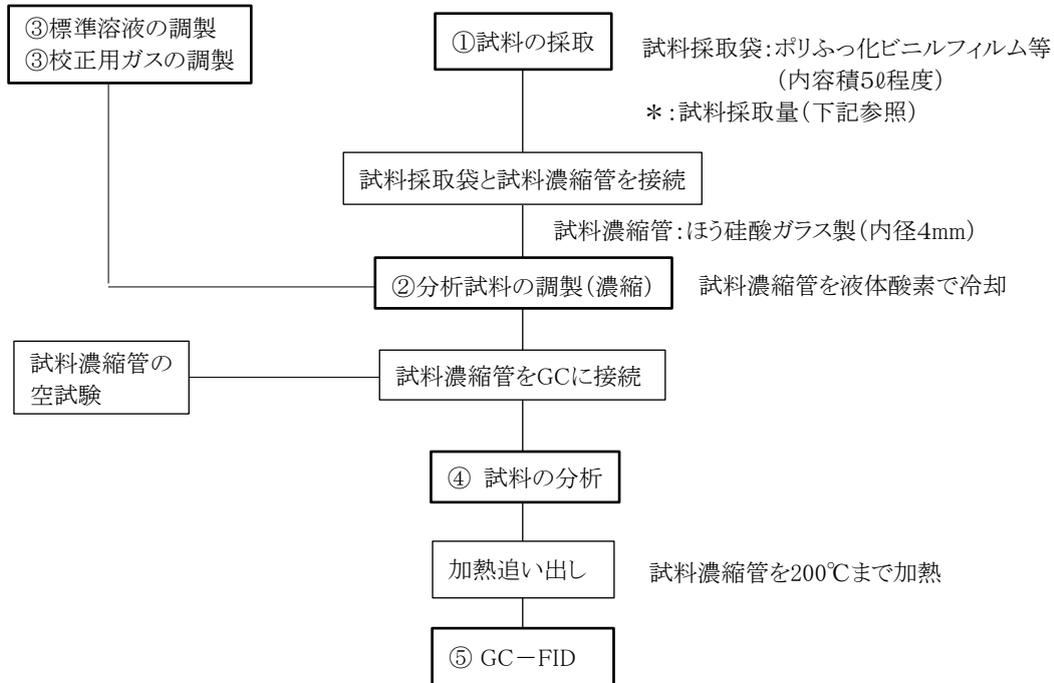


2.6 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン

2.6.1 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』

『気体排出口における流量の測定－低温濃縮法』



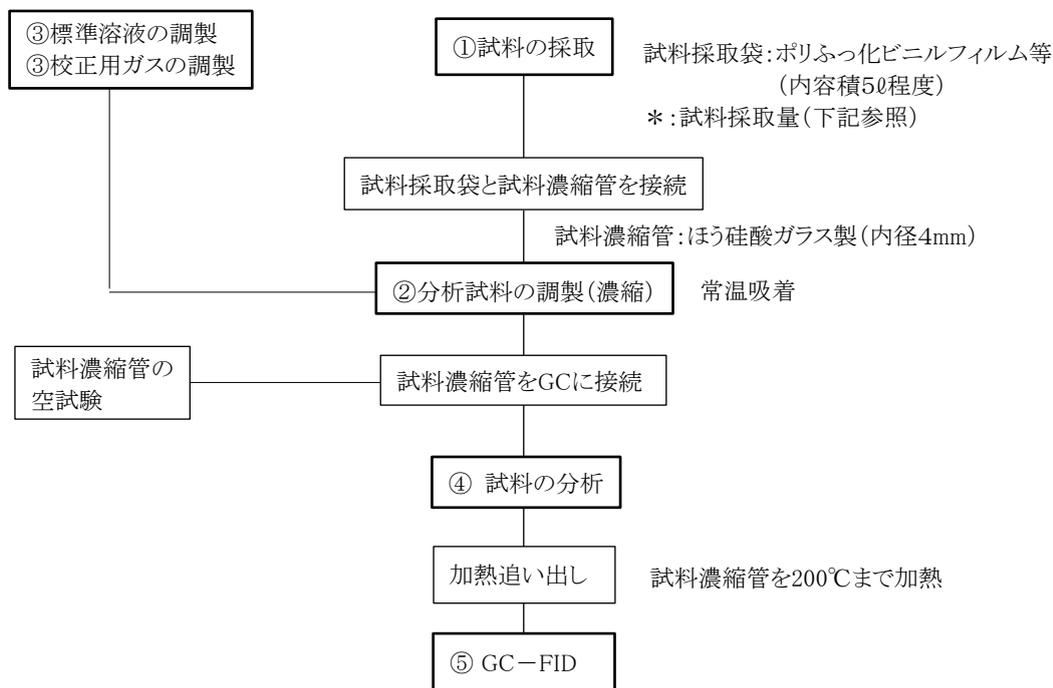
* : 試料採取量

『敷地境界線における濃度の測定』の場合 : 6 ~ 30秒以内 (50程度)

『気体排出口における流量の測定』の場合 : 特に規程はない (5 ~ 100程度)

『敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法』

『気体排出口における流量の測定－常温吸着法』

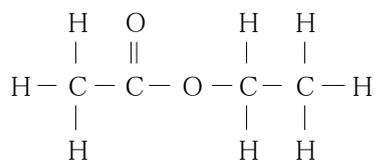


* : 試料採取量

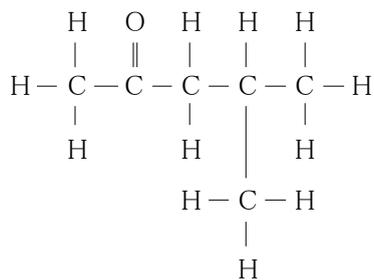
『敷地境界線における濃度の測定』の場合 : 6~30秒以内 (50程度)

『気体排出口における流量の測定』の場合 : 特に規程はない (5~100程度)

2.6.2 構造式



酢酸エチル
 $(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$



メチルイソブチルケトン
 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

2. 6. 3 性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
酢酸エチル	$(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	88.11	0.9005	-83.6	76.82	水100gに7.87g
メチルイソブチルケトン	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	100.16	0.7960	-84.7	115.9	水 100g に 1.7g

2. 6. 4 『敷地境界線における濃度の測定』

2. 6. 4. 1 『敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第1（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン低温濃縮する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料濃縮管を接続し、試料濃縮管を加熱してカラムに導入し酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン进行分析する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて、試料採取袋に6秒以上30秒以内で全量5ℓを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として、3形式（(1)吸引ポンプ形式 (2)吸引ケース形式 (3)試料ガス採取用吸引瓶形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析試料の調製】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン低温濃縮する。

【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう硅酸ガラス製、内径4mm程度、外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造）に充てん剤（担体のみ：液相が無い物）を充てんし、充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら200℃程度で2～3時間空焼きした後、使用する。

【③標準溶液の調製】

容量100mℓのメスフラスコに、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンそれぞれ1.0gを取りノルマルペンタンに溶かし、ノルマルペンタンを標線まで加える。

この溶液1μℓは、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンそれぞれ10μg含まれる。

【③校正ガスの調製の場合】

酢酸エチル 4 μl 及びメチルイソブチルケトン 6 μl をマイクロシリンジに取り校正用ガス瓶（容量1,000ml, 希釈ガス：窒素）にシリコンゴム栓を通して注入し、気化させ調製する。このガス 1 ml は、酢酸エチルの気体で 0.916 μl , メチルイソブチルケトンの気体で 1.07 μl (0°C, 101.3kPa) に相当する。

【④試料の分析】

試料採取袋の試料を液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン低温濃縮する。その後、液体酸素で冷却した試料濃縮管をGCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリアガスを流し、その流量が安定し、かつ、検出器の応答が十分安定していることを確認した後、液体酸素を外して試料濃縮管を-183°Cから200°C程度まで約1分間で加熱脱着させ、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのカラムに導入し、恒温分析する。

【試料の保存】

試料採取袋に採取した試料は、冷暗所に保存する(注1)。

(注1) 試料採取後は、速やかに分析する。

【⑤分析方法】

1) GC分析条件例

検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)

カラム：ガラス製, 内径 3 mm, 長さ 3 m

カラム充てん剤：25%ユーコンオイル50LB 550X Uniport HP

注入口温度：110°C

カラム温度：90°C

キャリアガス：窒素, 50ml/分

2) 検量線

検量線の作成は、【③標準溶液の調製】の溶液を 1/10～1/100に希釈したものを、マイクロシリンジを用いて 1 μl を取り、【④試料の分析】で行う。または、校正用ガスを用いる場合は、【③校正用ガスの調製の場合】のガスを 1/100～1/1,000に希釈したものを、ガスシリンジを用いて 1～5ml を取り、【④試料の分析】で行う。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

3) 定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し、ピーク面積を求め、検量線に照らして酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン量を求める。

4-1) 濃度の算出 (標準溶液の調製の場合)

濃度の算出は、3) 定量で求めた酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン量 A (μg) から、試料採取時の気温 t ($^{\circ}\text{C}$)、気圧 P (kPa) 及び吸引ガス量 V (ℓ) を用いて、ppm として求める。

$$C(\text{ppm}) = \frac{22.4 \times A}{M^* \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

*M: 分子量 (酢酸エチル : 88.11 メチルイソブチルケトン : 100.16)

4-2) 濃度の算出 (校正用ガスの調製の場合)

濃度の算出は、3) 定量で求めた酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン量 A ($\mu\ell$) から、試料採取時の気温 t ($^{\circ}\text{C}$)、気圧 P (kPa) 及び吸引ガス量 V (ℓ) を用いて、ppmとして求める。

$$C(\text{ppm}) = \frac{A}{V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

5) 定量下限

試料採取量を 1 ℓ とした場合の定量下限は、0.01ppm程度である。

6) 試薬

- (1) ノルマルペンタン : 特級試薬
- (2) 酢酸エチル : 特級試薬
- (3) メチルイソブチルケトン : 特級試薬

7) 装置・器具

- (1) メスフラスコ (10ml, 100ml)
- (2) ホールピペット (1ml, 5ml, 10ml)
- (3) マイクロシリンジ (5 $\mu\ell$, 100 $\mu\ell$)
- (4) ガスシリンジ (1ml, 5ml)
- (5) ガラス製カラム : ガラス製, 内径 3mm, 長さ 3m
- (6) カラム充てん剤 : 25%ユーコンオイル50LB 550X
- (7) 試料濃縮管
- (8) ステンレス製注射針
- (9) 温度制御器
- (10) 試料採取袋 (容量 5~100程度, テドラーまたはポリエステル製)
- (11) 校正用希釈瓶 (容量1,000ml程度)

- (12) ジュワー瓶 (0.5ℓ及びタンク10ℓ)
- (13) 液体酸素
- (14) GC (FID装備)
- (15) 試料ガス採取装置
- (16) 試料ガス濃縮装置 (吸引ポンプ, 流量計)

2. 6. 4. 2 『敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法』

【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第2 (第2部 3.悪臭防止法施行規則参照)

【測定方法の概要】

試料採取袋に採取した試料をポーラスポリマービーズを充てんした試料捕集管に通し、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンに吸着捕集する。水素炎イオン化検出器を備えたGCに試料捕集管を接続し、試料捕集管を加熱して酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのカラムに導入し分析する。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて、試料採取袋に6秒以上30秒以内で全量5ℓを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として、3種類 ((1)吸引ポンプ形式 (2)吸引ケース形式 (3) 試料ガス採取用吸引瓶形式) の内のいずれかを用いる。

【試料捕集管の調製】

試料捕集管 (ほう硅酸ガラス, 内径5mm程度, 長さ18cm程度) に充てん剤(注1)を充てんし、充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料捕集管に窒素を流しながら200℃程度で2～3時間空焼きした後、使用する。

(注1)充てん剤としては、Tenax GCを用いる。

【②分析試料の調製】

試料採取袋の試料を常温で試料捕集管に通し、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンに常温吸着する。

【③標準溶液の調製】

2. 6. 4. 1 『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【③標準溶液の調製】と同様。

【③校正ガスの調製の場合】

2. 6. 4. 1 『敷地境界線における濃度の測定－低温濃縮法』の【③校正用ガスの調製

の場合】と同様。

【④試料の分析】

試料捕集管をGCに接続する。CCの三方コックを切り替えて試料捕集管にキャリアガスを流し、その流量が安定し、かつ、検出器の応答が十分安定していることを確認した後、試料捕集管を常温から200℃程度まで約1分間で加熱脱着させ、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのカラムに導入し、恒温分析する。

【試料の保存】

試料採取袋に採取した試料は、ただちに試料捕集管に吸着捕集し、冷暗所に保管する(注2)。

(注2)試料捕集管は、速やかに分析する。

【⑤分析方法】

2.6.4.1 『敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法』の【⑤分析方法】と同様。

1) 試薬

- (1) ノルマルペンタン：特級試薬
- (2) 酢酸エチル：特級試薬
- (3) メチルイソブチルケトン：特級試薬
- (4) ポーラスポリマービーズ：Tenax GC

2) 装置・器具

- (1) メスフラスコ (10ml, 100ml)
- (2) ホールピペット (1ml, 5ml, 10ml)
- (3) マイクロシリンジ (5 μ l, 100 μ l)
- (4) ガスシリンジ (1ml, 5ml)
- (5) カラム：ガラス製, 内径3mm, 長さ3m
- (6) カラム充てん剤：25%ユーコンオイル50LB 550X
- (7) 試料捕集管
- (8) ステンレス製注射針
- (9) 温度調節器
- (10) 試料採取袋 (容量5～100程度, テドラーまたはポリエステル製)
- (11) 校正用希釈瓶 (容量1,000ml程度)
- (12) GC (FID装備)
- (13) 試料ガス採取装置
- (14) 試料ガス濃縮装置 (吸引ポンプ, 流量計)

2. 6. 5 『気体排出口における流量の測定』

【測定方法の概要】

排出ガス中の酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン濃度が、濃縮操作をしないでGCで検出できる場合には、試料採取袋に採取した排出ガスの一部を直接カラムに導入し分析する。

濃縮操作をしなければGCで検出できない場合には、2. 6. 4. 1及び2. 6. 4. 2 『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様の操作を行う。

【①試料の採取】

試料ガス採取装置を用いて試料採取袋に状況に応じ、排出ガスを採取する。

【試料ガス採取装置】

試料ガス採取装置として、2形式（(1)吸引ポンプ形式（2）吸引ケース形式）の内のいずれかを用いる。

【②分析用試料の調製】

1) 試料採取袋の排出ガスを、直接ガスシリンジに取る。

2) 定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の排出ガスを液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを低温濃縮する。

3) 定量下限に達しない低濃度の場合

試料採取袋の排出ガスを常温で試料捕集管に通し、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを常温吸着する。

【④試料の分析】

1) 試料採取袋に採取した排出ガス1mlをガスシリンジに分取し、FIDを備えたGCに直接導入して、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを分析する。

2) 定量下限に達しない低濃度の場合

1) の操作で定量下限に達しない低濃度の場合は2. 6. 4. 1及び2. 6. 4. 2 『敷地境界線における濃度の測定』の【④試料の分析】に従い分析する。

【日本工業規格Z8808に定める方法】

2. 1 アンモニアの項と同様。

2. 6. 6 特定悪臭物質の測定の方法の解説

2. 6. 6. 1 昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第1

(敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法)

第1 敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法

1 試薬

(1) ノルマルペンタン

《解説》

2. 5 イソブタノールの項と同様。

第1 敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法

1 試薬

(2) 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン標準溶液

《解説》

計算例を示すと、ノルマルペンタン1 μl 中に酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンそれぞれ10 μg 含む。

$$\text{酢酸エチル, メチルイソブチルケトン} = \frac{1.0\text{g}}{100\text{ml}} = 10 \mu\text{g} / \mu\text{l}$$

第1 敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法

2 装置及び器具

《解説》

2. 5 イソブタノールの項と同様。

第1 敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法

3 測定の手順

《解説》

2. 5 イソブタノールの項と同様。

備考

3 検量線の作成・・・・・・・・・・

《解説》

検量線の作成において、ノルマルペンタンで希釈すると酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのピークの分離が溶媒の影響で悪くなる場合がある。このような時には、校正用ガス瓶を用いて酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを気化すれば、溶媒の影響がなくGC分析できる。例えば、酢酸エチルの原液4 μ l及びメチルイソブチルケトンの原液6 μ lをマイクロシリンジで取り、校正用ガス瓶（容量1,000ml程度）に注入する。この校正用ガス瓶を約100℃に加熱して、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンを気化させる（1段希釈）。常温に戻してからガスシリンジで1mlを取り、他の校正用ガス瓶（容量1,000ml程度）に希釈することにより、酢酸エチル0.919ppm及びメチルイソブチルケトン1.07ppm（0℃, 101.3kPa）の標準ガスが得られる（2段希釈）。

1) 酢酸エチル

1 段希釈

$$C1(\text{ppm}) = \frac{0.9005\text{g/ml} \times 4\mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{88.11\text{g} \times 1,000\text{ml}} = 916$$

2 段希釈

$$C2(\text{ppm}) = \frac{916 \times 1\text{ml}}{1,000\text{ml}} = 0.916$$

2) メチルイソブチルケトン

1 段希釈

$$C1(\text{ppm}) = \frac{0.7960\text{g/ml} \times 6\mu\text{l} \times 22.4\text{l}}{100.16\text{g} \times 1,000\text{ml}} = 1,070$$

2 段希釈

$$C2(\text{ppm}) = \frac{1070 \times 1\text{l}}{1,000\text{ml}} = 1.07$$

2. 6. 6. 2 昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第2

(敷地境界線における濃度の測定—常温吸着法)

第2 敷地境界線における濃度の測定—常温吸着法

1 試薬

(1) 酢酸エチル及びメチルイソブチルケトン標準溶液

《解説》

2. 6. 6. 2 第1 敷地境界線における濃度の測定—低温濃縮法と同様。

第2 敷地境界線における濃度の測定—常温吸着法

1 試薬

(2) ポーラスポリマービーズ

《解説》

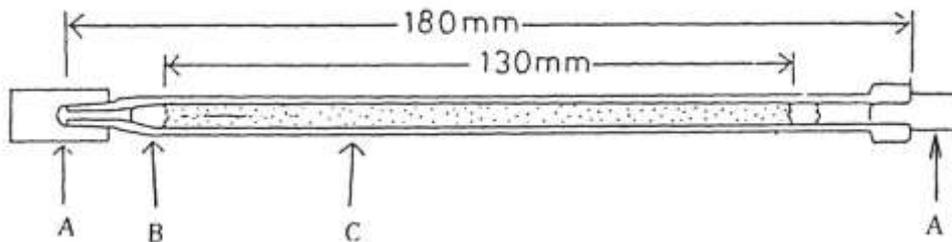
GC/MSを使用した2. 4 アルデヒドの項のTenax GC と同様。

第2 敷地境界線における濃度の測定—常温吸着法

2 装置及び器具

《解説》

装置及び器具は、GC/MSを使用した2. 4アルデヒドの項と同様。ただし、試料捕集管の中にはTenax GC 0.6g程度を充てんする。試料捕集管の例を、**図2. 6-1**に示す。



A : テフロン栓 B : 石英ガラスウール C : Tenax GC

図2. 6-1 試料捕集管の例

第2 敷地境界線における濃度の測定—常温吸着法

3 測定の手順

(1) 空試験

《解説》

空試験は、試料捕集管とカラムから溶出する不純物の有無を確認する。

第2 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

3 測定の手順

(3) 試料ガスの採取

《解説》

2.5 イソブタノールの項と同様。

第2 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

3 測定の手順

(3) 試料ガスの捕集

《解説》

試料を採取した後、ただちに試料捕集管に捕集する。試料の捕集は、ステンレス製注射針を着ける側から行うようにする。この理由は、試料捕集管の形状にもよるが一般的にその向きの方が空隙が小さく、ガラス壁面等への吸着が少ないためである。また、検量線を作成する際に、シリコンゴム栓側から注入を行うと試料捕集管の形状によっては、空隙がありすぎてTenax GCに標準溶液が届かず、ピークが小さくなる場合があるので必ずTenax GCに標準溶液を吸着させる。

第2 敷地境界線における濃度の測定－常温吸着法

3 測定の手順

(5) 検量線の作成

《解説》

- 1) 標準溶液の注入は、試料捕集管のステンレス製注射針を着ける側から行い充てん剤 (Tenax GC) に直接標準溶液が届くようにする。
- 2) Tenax GCを使用する場合には、標準溶液よりもガスで検量線を作成の方が簡便である。標準溶液の場合は、ノルマルペンタンの溶媒ピークにより、酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのピークに影響を受ける場合がある。この解決法のひとつとして、標準溶液をTenax GCに吸着した後40℃でキャリアーガスを200ml程度流し、ノルマルペンタンを追い出してからGCに接続する。1ℓ以上流すと、Tenax GCの酢酸エチルに対する保持能力がなくなるので注意する。

2. 6. 6. 3 昭和47年環境庁告示第9号別表第6の第3

(気体排出口における流量の測定)

第3 気体排出口における流量の測定

備考1 定量が可能な場合・・・

2 妨害成分がなく・・・

《解説》

2. 5 イソブタノールの項と同様。

2. 6. 7 その他の留意事項

その他 1

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの繰り返し精度について

《解説》

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの繰り返し精度を、表2. 6-1に示す。

表2. 6-1 繰り返し精度

単位：ng/m^l

物質名 捕集方法	メチルイソブチルケトン		酢酸エチル		
	常温吸着法	低温濃縮法	常温吸着法	低温濃縮法	
繰 り 返 し	1	4.00	3.91	10.8	11.1
	2	4.06	4.09	11.3	11.7
	3	3.99	4.04	11.2	11.2
	4	3.75	3.76	10.7	11.1
	5	4.09	3.78	11.5	11.0
平均値	3.98	3.92	11.1	11.2	
変動係数(%)	3.0	3.8	3.1	2.5	

その他 2

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンの分離例について

《解説》

酢酸エチル及びメチルイソブチルケトンのガスクロマトグラムを、図2. 6-2に示す。

検出器：FID カラム：2.5%Ucon oil 50LB 550X
3m×3mmφ
カラム温度：30～70℃ 5℃/分 キャリヤガス：窒素60ml/分

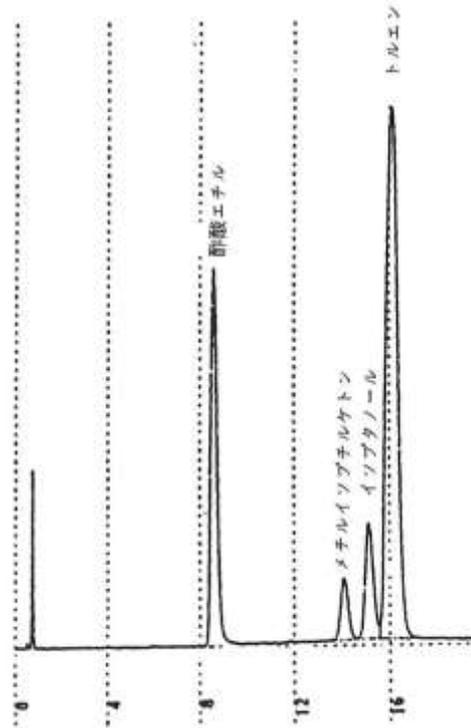


図2. 6-2 ガスクロマトグラム