

．酸化エチレンの分析法

1 対象物質

酸化エチレン（エチレンオキサイド）

2 目標検出下限値及び定量下限値

	水質(μg/L)		底質(μg/kg-dry)	生物(μg/kg-wet)
	検出下限値	定量限界値	検出下限値	検出下限値
エチレンオキサイド	0.098	0.33	2.14	1.93

3 分析法の概要

水質試料は塩析剤として塩化ナトリウムを加え、窒素ガスでパージを行い、HBrをコーティングした活性炭に導き、エチレンオキサイドを2-プロモエタノールに変換・捕集する。活性炭をアセトニトリル：トルエン=1：1に入れ、生成した2-プロモエタノールを溶出させ、内標準として2-プロモエタノール-d₄を添加し、GC/MS（SIM）で定量する。

底質試料は、水を加えてパージ瓶に入れ、以下水質試料と同様にする。

生物試料は水を加えてホモジナイズを行い、パージ瓶に入れ、以下水質試料と同様にする。

4 試薬・器具及び装置

(1) 試薬

- ・エチレンオキサイド：市販標準品
- ・2-プロモエタノール、2-プロモエタノール-d₄：市販標準品
- ・メタノール、トルエン、アセトニトリル：残留農薬試験用
- ・塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用
- ・炭酸ナトリウム：試薬特級
- ・消泡剤：市販消泡シリコン
- ・精製水：市販ミネラルウォーター
- ・HBr コーティング活性炭：市販品（注1）

(2) 器具及び装置

- ・ パージ瓶：250 mL 容 フリーテッドバブラー瓶
- ・ ホモジナイザー：生物試料の抽出に使用

5 試料の採取・運搬

(1) 水質試料

水質試料は 1 L 容ガラス瓶に満タンになるように入れ、氷冷して実験室に搬入する。搬入後は出来るだけすみやかに分析に供する。困難な場合は冷蔵庫内に保管し、少なくとも 2 週間以内に分析する。

(2) 底質試料

底質試料はガラス瓶に採取し、氷冷して実験室に搬入する。搬入された試料は冷蔵庫内に 1 夜静置し、上澄水を除き分析に供する(遠心分離や篩いによる操作は行わない)。直ちに分析が困難な場合は冷凍庫に保管し、分析時自然解凍して使用する。エチレンオキサイドの標準液が保管されている冷凍庫はコンタミを起こす可能性があるので避ける。

(3) 生物試料

生物試料はホモジナイズしないで、ブロックの状態 で冷凍保存しておく。分析時水を加えて自然解凍し(凍った状態ではホモジナイズ出来ない)すみやかにホモジナイズを行い分析に供する。

6 試験操作

(1) 前処理

(ア) 水質試料

試料 200 mL を 250 mL 容パージ瓶に採り、塩化ナトリウム 50 g を加え溶解させる(注 2)。パージ瓶の出口側に HBr コーティング活性炭入り管を接続し(注 3)室温下窒素ガス(600 mL/min)で 90 分パージを行う。

(イ) 底質試料

試料 10 g を精製水 100 mL でよく解かしながらパージ瓶に入れ、塩化ナトリウム 25 g、

消泡シリコン 2~3 滴を加え(注 4)、以下水質試料と同じ条件でパージを行う。

(ウ) 生物試料

試料 10 g に精製水 50 mL を加え、ホモジナイズを行う(注 5)。このものを精製水 50 mL を用いてパージ瓶に入れる。塩化ナトリウム 25 g 及び消泡シリコン約 0.5 mL を加え(注 4)、以下水質試料と同じ条件でパージを行う。

(2) 試料液の調製

(ア) 水質試料

パージ終了後、吸着管を取り外し、別に用意したバイアル瓶(アセトニトリル:トルエン = 1:1 1 mL に内標準 2-プロモエタノール-d₄ 100 µg/mL メタノール溶液 5 µL を添加したもの)に活性炭を入れ、無水炭酸ナトリウム約 100 mg 及び無水硫酸ナトリウム約 500 mg を添加し(注 6)、1 時間以上放置した後(注 7)、2 µL を GC/MS に注入する。

(イ) 底質試料

水質試料と同じ。

(ウ) 生物試料

水質試料と同じ。

(3) 空試験液の調製

水試料については、精製水 200 mL に塩化ナトリウム 50 g を溶解させたもの、底質試料については精製水 100 mL に塩化ナトリウム 25 g 及び消泡シリコン 2~3 滴を加えたもの、生物試料について精製水 100 mL に塩化ナトリウム 25 g 及び消泡シリコン 0.5 mL を加えたものについて「(1) 前処理」及び「(2) 試料液の調製」に従って処理したものを空試験液とする。

(4) 添加回収試験液の調製

水質試量 200 mL、底質試料 10 g に対象物質を検出限界の 5~10 倍量をメタノール溶液で添加し、充分混合した後、「(1) 前処理」及び「(2) 試料液の調製」に従って操作を

行い、得られた試験液を添加回収試験液とする。

(5) 標準液の調製

エチレンオキシドの50,000 µg/mL メタノール溶液が市販されているので、このものをメタノールで希釈し 100 µg/mL メタノール溶液を調製し標準液とする(注8)。

2-ブロモエタノールは 100 µg/mL メタノール溶液を調製し標準液とする。

2-ブロモエタノール-d₄は 100 µg/mLメタノール溶液を調製し内標準液とする。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件の例

(a)ガスクロマトグラフ部

- ・ カラム : 化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム
60 m × 0.25 mm
- ・ 液相 : ポリエチレングリコール 0.25 µm (注9)
- ・ カラム温度 : 50 (1 min)-10 /min-240 (5 min)
- ・ 注入口温度 : 200
- ・ 注入法 : スプリットレス (パージオフ 1 min)
- ・ キャリアーガス : He (20 psi)

(b)質量分析部

- ・ イオン化法 : EI
- ・ イオン源温度 : 250
- ・ イオン化エネルギー : 70 eV
- ・ イオン化電流 : 300 µA
- ・ インターフェース部温度 : 250

(c)測定イオン

2-ブロモエタノール	31	(45)
2-ブロモエタノール-d ₄	33	(49)

()は参考値

(イ) 検量線

アセトニトリル：トルエン = 1：1 混合溶液 1.0 mLに、標準液（2-プロモエタノール 100 µg/mLのメタノール溶液）を 0～10 µLを段階的に、さらに内標準液（2-プロモエタノール-d₄ 100 µg/mLのメタノール溶液）5 µLを添加する（注 10）。このものの 2 µLをGC/MSに注入し、標準物質と内標準物質の濃度比とピーク面積比から検量線を作成する。

（ウ）試料液の測定

検量線作成後、空試験液、測定用試験液及び添加回収試験液を注入して測定を行う。一定時間毎に検量線用の中間濃度の試料液を注入し、期待値の 20%以内の変動であることを確認する。もし、20%を越えていれば GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を再開する。

7 同定、定量及び計算

（1）同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と±5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内の差で合っていれば、物質が存在しているを見なす。

（2）定量及び計算式

得られた対象物質と内標準とのピーク面積比から検量線により検出量を求める。次に検出量、分析した試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

〔計算式〕

$$\text{試料中の濃度 (}\mu\text{g/L 又は }\mu\text{g/kg)} = \frac{\text{検量線から求めた濃度比} \times \text{内標準添加量 (}\mu\text{g)}}{\text{試料量 (L 又は kg)}} \times \frac{44}{125}$$

8 分析精度管理

本調査マニュアルの「 . 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

9 注意事項

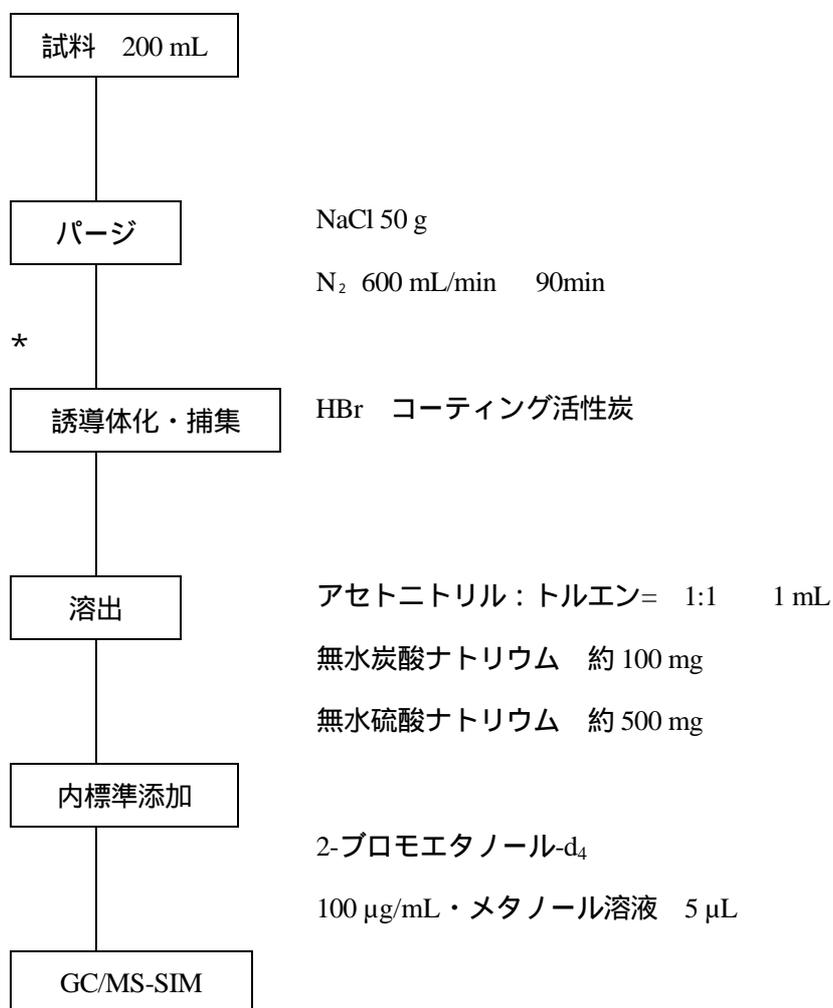
- (注1) 例 ORBOTM-78 Adsorbent Tube (スペルコ社製)(備考1)。
- (注2) エチレンオキシドの揮散を防ぐため、塩化ナトリウム添加後、すぐに吸着管をセットしたバブラー部を取り付けてから、パージ瓶を振り回すようにして溶解させる。海水についても塩化ナトリウムを添加すること。
- (注3) 吸着管(ORBO管)は400 mgのA部と200 mgのB部に別れているので、A Bに気流が流れるようにセットする。
- (注4) 泡が吸着管に入ると分析は失敗である。泡立ちが激しい時は、パージを中断し、消泡剤を追加する。特に魚試料の場合は要注意である。
- (注5) 長時間ホモジナイズを行うと発熱によりエチレンオキシドが揮散する懸念があるので5分以内にとどめる。
- (注6) HBrと水分を除去するために加える。
- (注7) 溶媒中に活性炭を入れた時、溶媒中にすでに存在する2-ブロモエタノール- d_4 が活性炭に吸着するのと、活性炭中の2-ブロモエタノールが溶媒中に溶けだして平衡状態になるのに多少の時間がかかる。すぐにGC/MSに注入すると定量値が低めになる。オートサンプラーを使用する場合はパスツールピペットで溶媒部を取り出しバイアル瓶に入れる。
- (注8) このものは密栓して冷凍庫内に保管する。分析用試料にコンタミを起こさないように別々の冷凍庫を使用する。
- (注9) 例 DB-WAX(備考1)。
- (注10) 検量線の濃度範囲及び内標準の添加量は使用するGC/MSの感度により適宜変更してもよい。
- (備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜上、一般に入手できるもの及び本分析法開発に使用したものを例示したが、これを推奨するものではない。これと同等または同等以上の品質・性能のものを用いても良い。

参考文献

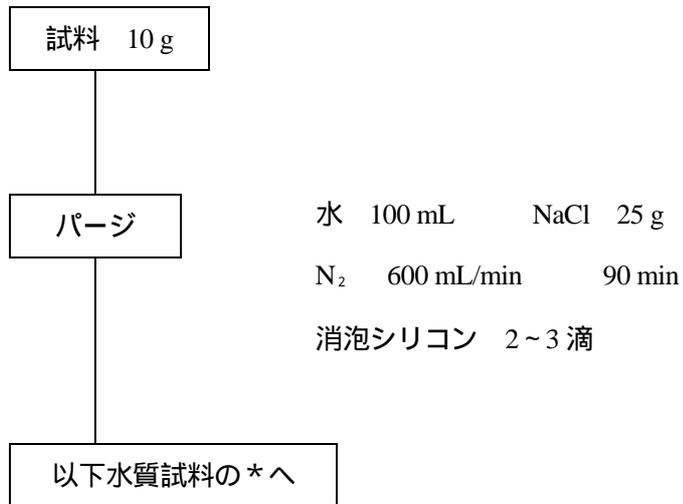
- 1) 「平成7年度 化学物質分析法開発報告書」, p.275-280, 環境庁環境保健部環境安全課 (平成8年6月)

分析法フローチャート

水質試料



底質試料



生物試料

