

## 報 文

塩化水素の付加反応を利用した大気中エチレンオキシドの  
ガスクロマトグラフィーによる間接定量永瀬 誠<sup>®</sup>, 近藤 紘之, 森 彬\*

(1983年5月4日受理)

大気中のエチレンオキシド (EO) を塩化水素と反応させエチレンクロロヒドリン (ECH) に変換後, Tenax GC に吸着させ, 水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (FID 付き GC) で間接定量する以下の方法を開発した. 容量 1 l の捕集瓶に大気を捕集後, 塩酸を注入, 気化させ, 試料中の EO を ECH に変換し, 過剰の塩化水素をアンモニア水を用いて中和する. 生成した ECH を窒素を用いて追い出し, Tenax GC に常温吸着させ, これを加熱後, 脱離した ECH を FID 付き GC に導入して定量する. この定量法によれば, EO 量 (56~1120) ng {EO 濃度として (31~612) ppb} の範囲において直線性のある検量線が得られ, EO 量 560 ng の試料を用いたときの回収率の平均値は 93.1%, その変動係数は 2.5% であった.

## 1 緒 言

エチレンオキシド (EO) は, 滅菌に多用される外, 化学製品の原料としても広く利用されている. しかし, 本物質は, 皮膚, 粘膜及び角膜を刺激し, 高濃度ではかきようを生じさせる有害物である. そのため, 環境大気中の濃度を正確に把握する必要があるが, 大気中の EO の定量法に関する研究は少なく, 活性炭に捕集後溶媒を用いて溶離しガスクロマトグラフ (GC) で定量する方法<sup>1)</sup>, 臭化水素を付着した担体に大気を通過させエチレンクロロヒドリンとして捕集後溶媒を用いて溶離し GC で定量する方法<sup>2)</sup>などが報告されているにすぎない. 今回, 著者らは, 大気中の EO を捕集瓶に捕集後, 塩化水素と反応させエチレンクロロヒドリン (ECH) に変換し, Tenax GC に常温吸着後, 水素炎イオン化検出器 (FID) 付き GC で定量する方法を開発し, 大気中の EO を簡便に, 精度良く, 更に低濃度域まで定量できたので報告する.

## 2 実 験

## 2.1 試薬及び装置

## 2.1.1 試 薬

EO 標準ガス: 日本酸素社製, 102 ppm (バランスガ

ス: 窒素)

窒素: 日本酸素社製, 純窒素 A

空気: 環境大気を, EO 及び ECH を含まないことを確認後, 使用した.

ECH 標準溶液: 和光純薬工業社製の特級品を蒸留水で希釈して調製した.

塩酸, アンモニア水: 和光純薬工業社製の精密分析用試薬を標定後, 蒸留水を用い, 前者は約 3 M に, 後者は約 8 M に希釈したものを使用した.

カラム充てん剤: ガスクロ工業社製. FID 付き GC 用に 25% PEG 20 M on Chromosorb W AW (60~80) メッシュを, GC-質量分析計 (MS) 用に 5% SP-1200 + 1.75% Bentone 34 on Chromosorb W AW DMCS (60~80) メッシュを用いた.

Tenax GC: AKZO 社製, (60~80) メッシュ

## 2.1.2 装 置

GC: 柳本製作所製, G-80 (FID 付き) 及び日本電子社製, JGC-20K.

MS: 日本電子社製, JMS-01 SG-2.

捕集瓶: パイレックスガラス製, 1 l.

吸着管: 内径 5 mm, 長さ 22 cm のガラス管に (60~80) メッシュの Tenax GC 0.5 g を充てんして使用した. なお, その一方の開口部にはステンレス製注射針を, 他方の開口部にはシリコンゴム栓を装着できるようにした.

窒素精製管: 内径 5 mm, 長さ 22 cm のガラス管に (60~80) メッシュの Tenax GC 0.5 g を充てんして使用した.

塩化アンモニウム除去管: 内径 5.5 mm, 長さ 22 cm のガラス管の中央部に石英ガラスウール 0.015 g を充て

\* 福岡県衛生公害センター: 福岡県太宰府市向佐野迎田 39

んして使用した。

吸着装置：Fig. 1 に示すように、窒素ボンベ、窒素精製管、捕集瓶、塩化アンモニウム除去管、吸着管及び流量計を直列に接続して吸着操作を行った。

吸着管加熱炉（以下加熱炉と略記）：内径 9 mm、長さ 20 cm のアルミニウム管に加熱用ニクロム線と温度測定用サーミスターを装着して使用した。

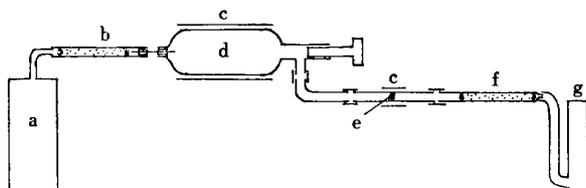


Fig. 1 Schematic diagram of adsorption

a : Nitrogen; b : Tenax GC column; c : Heater; d : Sampling vessel; e : Silica glass wool; f : Adsorption tube; g : Flow meter

## 2.2 実験操作

EO 標準ガス及び空気を用い、所定濃度の EO ガスを捕集瓶中に調製後、マイクロシリンジを用いて塩化水素 55  $\mu\text{mol}$  を含む塩酸を注入し、ドライヤーで加熱、気化させる。このとき捕集瓶内面に水の再凝縮が起こるが、更に加熱して完全に気化させる。その後、この捕集瓶を室温で 30 分間放置し、EO を ECH に変換後、塩化水素と等量のアンモニアを含むアンモニア水を注入し、ドライヤーで加熱、気化させて過剰の塩化水素を中和する。生成した塩化アンモニウムの微粒子を捕集瓶壁面に沈着させるため、捕集瓶を 15 分間静置した後、Fig. 1 に示すように、捕集瓶及び塩化アンモニウム除去管の温度をそれぞれ 70  $^{\circ}\text{C}$ 、110  $^{\circ}\text{C}$  に加熱した状態で、窒素を 200 ml/min で 25 分間流し、捕集瓶中の ECH を追い出し Tenax GC に吸着させる。その後、ECH を吸着させた吸着管に加熱炉を装着し、加熱炉の温度を室温から 190  $^{\circ}\text{C}$  まで 80 秒間で上昇させ、ECH を脱離させ、GC に導入して定量を行う。なお、GC 条件は以下のとおりである。カラム：20% PEG 20 M on Chromosorb W AW (60~80) メッシュ、2 m  $\times$  3.6 mm i.d., glass; カラム温度：140  $^{\circ}\text{C}$ ; キャリヤーガス：窒素、30 ml/min。

## 3 結果及び考察

### 3.1 ECH の回収条件

**3.1.1 流速の影響** 捕集瓶中の ECH を追い出す窒素の流速が ECH の回収に及ぼす影響を調べた。すなわち、空気を満たした捕集瓶に 998 ng の ECH を注入、

気化させ、2.2 に従って回収条件を検討した。なお、通気量は 5 l とした。この結果は Fig. 2 に示すとおりで、回収率は、流速が (100~200) ml/min の範囲で (92.0~93.2)% であり、ほぼ一定の値を示した。従って、流速は操作時間が短くなるように 200 ml/min とした。なお、吸着装置接続部からのガスの漏えいを防ぐため、流速は最大 200 ml/min とした。

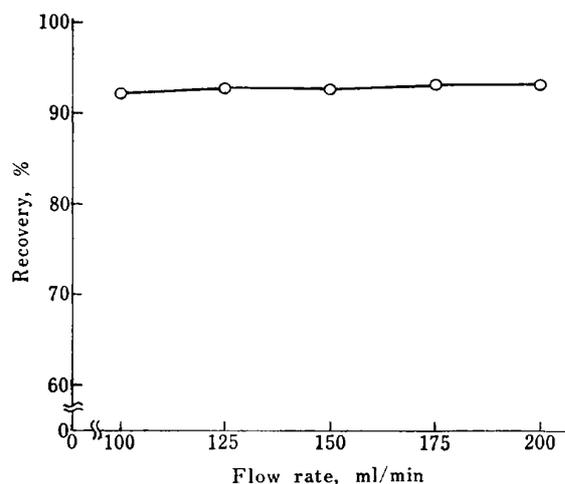


Fig. 2 Effect of flow rate on adsorption of ethylenechlorohydrine (ECH)

Amount of ECH : 998 ng; Flow volume : 5 l

**3.1.2 通気量の影響** 3.1.1 と同様の方法を用い、窒素の通気量が ECH の回収に及ぼす影響を調べた。ここで、使用した ECH 量は 998 ng であり、流速は 200 ml/min とした。結果は Fig. 3 に示すとおりで、通気量 5 l までは回収率が増加したが、5 l を越えると減少する傾向にあった。そこで、窒素の通気量を 5 l とした。

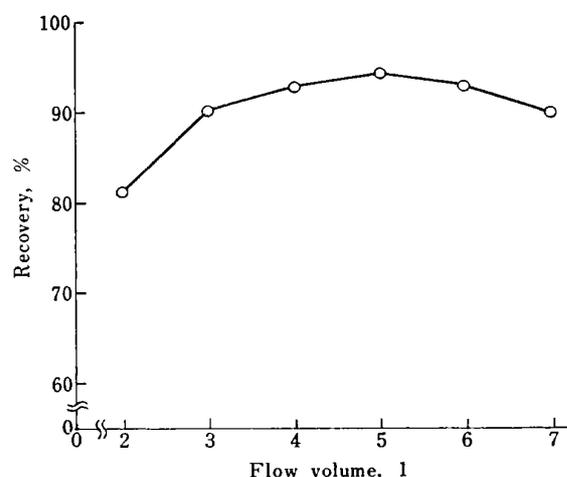


Fig. 3 Effect of flow volume on adsorption of ECH

Amount of ECH : 998 ng; Flow rate : 200 ml/min

### 3.2 ECH の生成条件

**3.2.1 塩化水素の影響** ECH の生成に及ぼす塩化水素の影響を調べるため以下の検討を行った。すなわち、空気を満たした捕集瓶に 560 ng の EO を添加後、約 3 M の塩酸を用い、塩化水素の注入量を (30~60)  $\mu\text{mol}$  の範囲で変化させて回収率を調べた。なお、反応時間は 3.2.2 に従って 30 分間とした。この結果は Fig. 4 に示すとおりで、塩化水素量が (45~60)  $\mu\text{mol}$  の範囲ではほぼ定量的に ECH が生成した。この量は、理論量の約 (3500~4700) 倍であった。従って、ECH の生成に使用する塩化水素量は 55  $\mu\text{mol}$  とした。

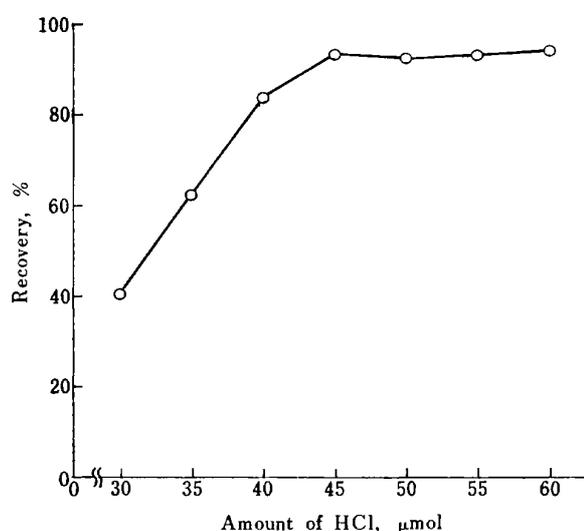


Fig. 4 Effect of amount of hydrogen chloride on recovery

Amount of ethyleneoxide (EO) : 560 ng; Reaction time : 30 min

**3.2.2 反応時間の影響** ECH の生成に及ぼす反応時間の影響を調べた。使用した EO ガスは 3.2.1 と同様で、塩化水素及びアンモニアの注入量は 55  $\mu\text{mol}$  とした。なお、反応時間とは、捕集瓶に塩酸を注入、気化後からアンモニア水の注入、気化までの時間である。この結果は Fig. 5 に示すとおりで、反応時間が (20~60) 分間の範囲で、回収率はほぼ一定であり、定量的に ECH が生成した。なお、反応時間が 20 分間未満の場合には回収率にばらつきが見られた。以上の結果から反応時間を 30 分間とした。

**3.2.3 ECH 生成反応停止後の放置時間の影響** 過剰の塩化水素のアンモニアによる中和から ECH の吸着操作までの放置時間が回収率に及ぼす影響を調べた。使用した EO ガスは 3.2.1 と同様のものではあった。この結果は Fig. 6 に示すとおりで、放置時間が増加するに従って回収率が減少し、放置時間 96 時間の回収率は

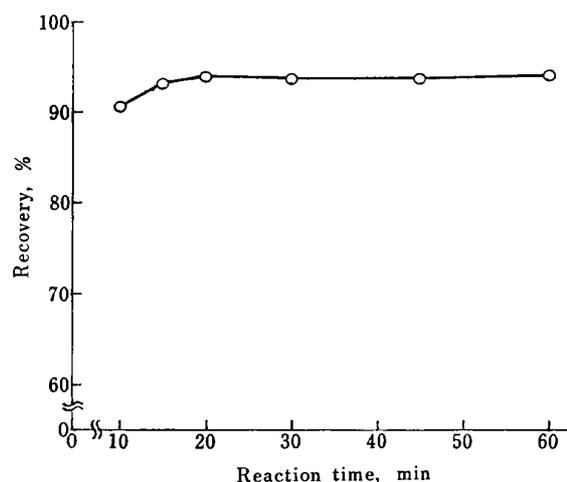


Fig. 5 Effect of reaction time on recovery

Amount of EO : 560 ng; Amount of HCl : 55  $\mu\text{mol}$

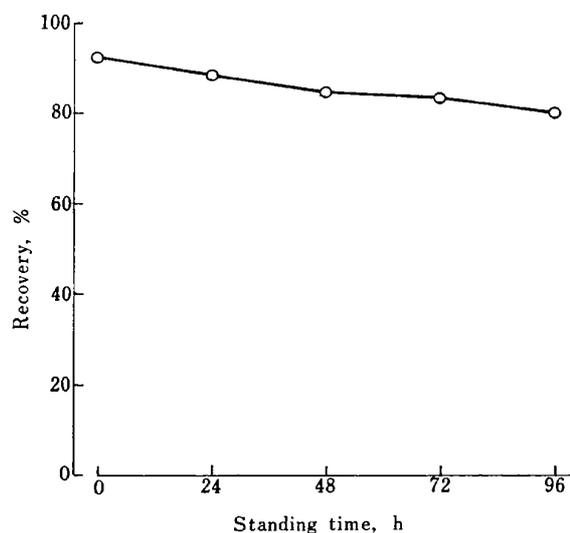


Fig. 6 Effect of standing time on recovery

Amount of EO : 560 ng

80.1% で、0 時間の回収率と比べると約 12% 減少していた。しかし、放置時間が 24 時間以内であれば、回収率の減少を 5% 以内にとどめることが可能であった。

**3.2.4 反応生成物 (ECH) の GC/MS による確認** EO と塩化水素とを以上の方法に従って反応させ、生成物を Tenax GC に吸着後、GC/MS に導入分析した結果、生成物が ECH であることを確認できた。なお、GC 条件は以下のとおりであった。カラム : 5% SP-1200+1.75% Bentone 34 on Chromosorb W AW DMCS (60~80) メッシュ, 2m $\times$ 2mm i. d., glass; カラム温度 : 75  $^{\circ}\text{C}$ ; キャリヤーガス : ヘリウム, 1.0 kg/cm $^2$ 。

### 3.3 検量線

以上の結果から確立した操作条件に従ってガスクロマトグラム上のピーク面積を求め、検量線を作成した。用いた EO 試料は 3.2.1 と同様の方法で調製し、試料濃度は EO 標準ガスの分取量を変えることにより調整した。この結果、EO 量 (56~1120) ng の範囲 {ECH 量として (102~2050) ng の範囲} において直線性が成立した。又、EO 量 560 ng の試料を用いたときの回収率の平均値は 93.1% ( $n=7$ )、その変動係数は 2.5% であった。なお、本法では、EO を ECH に変換して定量を行うため、EO の定量と同時に ECH の定量を行う必要がある。そこで、3.1.1 と同様の方法で ECH 試料を調製し、Tenax GC に吸着後、GC に導入、定量して検量線を作成したところ、ECH 量 (100~2000) ng の範囲において直線性が成立した。

### 3.4 実測例

EO 使用場所で捕集した試料について既述の方法で EO を定量した結果、濃度は 110 ppb であり、そのガスクロマトグラムは Fig. 7 に示すとおりであった。

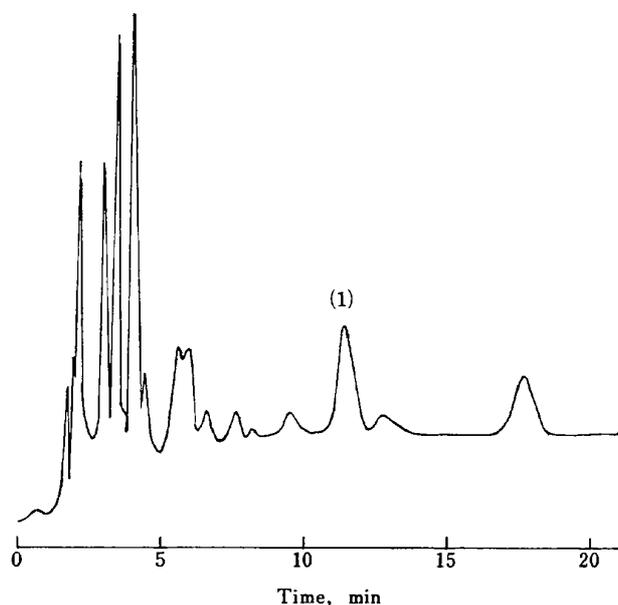


Fig. 7 Gas chromatogram of laboratory air

Peak (1) : ECH produced from EO; Column : 20% PEG 20 M on Chromosorb W AW (60~80) mesh, 2 m × 3.6 mm i. d., glass; Column temperature : 140 °C; Carrier gas : N<sub>2</sub>, 30 ml/min; Detector : FID

## 4 結 語

1 l の捕集瓶に捕集した試料に塩酸を注入、気化させ、

試料中の EO を速やかに、かつ定量的に ECH に変換し、Tenax GC に吸着後、加熱、脱離させて FID 付き GC で定量する方法を開発した。この定量法によれば、EO 量 (56~1120) ng {EO 濃度として (31~612) ppb} の範囲において直線性のある検量線が得られ、定量限界値は 56 ng であった。又、EO 量 560 ng の試料を用いたときの回収率の平均値は 93.1%、その変動係数は 2.5% で、回収率、再現性とも良好な結果が得られた。

終わりに、本研究に際し、御指導と御校閲をいただいた猿田南海雄福岡県衛生公害センター所長及び高橋克己副所長に深謝します。

(1980年10月、日本分析化学会)  
(第29年会において一部発表)

## 文 献

- 1) A. H. Qazi, N. H. Ketcham : *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **38**, 635 (1977).
- 2) 森謙一郎, 西田茂一, 原田裕文 : *衛生化学*, **26**, 107 (1980).

☆

**Determination of ethyleneoxide in air by addition reaction of hydrogen chloride and gas chromatography.** Makoto NAGASE, Hiroyuki KONDO, and Akira MORI (Fukuoka Environmental Research Center, Mukaesano, Dazaifu-shi, Fukuoka)

A new determination method of ethyleneoxide (EO) in air was studied and the following procedure was established. An air contained EO was sampled with a 1 l sampling bottle vacuumized. Hydrochloric acid contained 55 μmol hydrogen chloride was injected in the sampling bottle and vaporized. After the sampling bottle was kept at room temperature for 30 min, the unreacted hydrogen chloride was neutralized with ammonia. Ethylenechlorohydrine (ECH) produced from EO was purged with nitrogen at 200 ml/min for 25 min and adsorbed on 0.5 g Tenax GC (60~80) mesh in an adsorption tube, which was a 22 cm × 5 mm i. d. glass tube. The adsorption tube was installed in a gas chromatograph (FID), and the temperature of adsorption tube was elevated from room temperature to 190 °C in 80 s. Desorbed ECH was transferred to the gas chromatograph and determined. In this method, the average recovery of EO was 93.1% and the coefficient of variation, 2.5%, and the limit of determination was 56 ng. EO in air is determined simply and precisely by this method.

(Received May 4, 1983)

## Keyword phrases

determination of ethyleneoxide in air; addition reaction of hydrogen chloride; adsorption of ethylenechlorohydrine on Tenax GC; gas chromatography.