



Technical Literature

技術資料 TL-MO-04 r1

発行: 2004 年 12 月 07 日

改訂: 2015 年 09 月 02 日

スリーエム ジャパン(株)
安全衛生製品事業部 技術部

3M™ エチレンオキサイドモニター No.3551 定量分析説明書

1. 概要

3M™ エチレンオキサイドモニターNo.3551 はエチレンオキサイドの個人ばく露あるいは場の濃度を測定するためのモニターです。モニター前面の細孔を有するメンブランシート(白色シート)を通して拡散するエチレンオキサイドを、モニター内部の特殊活性炭ディスクによりエチレンオキサイドを 2-ブロモエタノールとして捕集します。捕集後、ジクロロメタン(塩化メチレン)10%(Vol./Vol.)のメチルアルコール溶液を用いて特殊活性炭ディスクからばく露測定により吸着した 2-ブロモエタノールを脱着した後、電子捕獲型検出器(ECD)とキャピラリーカラムを備えたガスクロマトグラフにより定量します。

付録 B では、水素炎イオン化検出器(FID)とキャピラリーカラムでの方法ならびに電子捕獲型検出器(ECD)と充填カラムでの方法を示します。

2. 注意事項

ばく露測定終了後、分析は2週間以内に行ってください。それまでの保管は冷暗所にて行ってください。定量計算には以下のばく露測定時の情報が必要です。

- ① 測定時間(測定開始時刻、測定終了時刻)
- ② 測定中の気温、湿度
- ③ 共存していた有機溶剤蒸気またはガス

3. 使用機器及び器具

以下の機器もしくは同等の機器を使用してください。

① ガスクロマトグラフ

例) ヒューレットパッカード社製電子捕獲型検出器(ECD)付
モデル 5880 もしくは 5890

カラム — キャピラリーカラム

J&W DB225(50% シアノプロピルメチル-50% メチルフェニル-ポリシロキサン)
膜厚 0.25 μm 、内径 0.25mm、長さ 15m

② 脱着溶媒(試薬特級)

メチルアルコールとジクロロメタン(塩化メチレン)からジクロロメタン 10%(Vol./Vol.)のメチルアルコール溶液を調製します。

③ 標準物質

2-ブロモエタノール

検量線用の標準溶液は 2-ブロモエタノールを脱着溶媒で希釈して調製します。溶液濃度は 0.0035 μg (2-ブロモエタノール)/ μl (脱着溶媒)から 0.1 μg (2-ブロモエタノール)/ μl (脱着溶媒)の範囲になるようにします。2-ブロモエタノールの密度は 1.77 g/ml ですので、2-ブロモエタノールの 1 μl を 500,000 倍に希釈すると 0.00354 μg (2-ブロモエタノール)/ μl (脱着溶媒)になります。

- ④ メスピペットなどの分注器、バイアル瓶
- ⑤ マイクロシリンジまたはオートサンプラー

4. 分析方法

- ① モニターキャップの中央の口からピペットあるいはシリンジを使い、脱着溶媒を 1.5ml 注入します。注入後すぐにフタを閉めてください。
- ② 脱着溶媒を注入してから 30 分間、ときどきやさしく振りながら放置します。
- ③ 30 分後、脱着溶液を 2ml のバイアル瓶に移し、1 μ をオートサンプラーなどでガスクロマトグラフに注入します。スパウトチューブはオートサンプラー使用時にバイアル瓶に移す時、モニターの上キャップの周辺部側口に取り付けて使用します。

* モニターのサンプルを分析する際、あらかじめ用意した標準溶液も一緒に分析するのが望ましく、分析の開始時、中間時、終了時に標準溶液の分析を行うべきです。

* シリンジはサンプルごとにメタノールで洗浄してください。

* スプリットライナーには 2cm のシラン化したグラスウールをゆるく詰め、50-250 回の注入ごとに交換すべきです。

5. 計算方法

ガスクロマトグラフ分析で得られるのは2-ブロモエタノールなので、エチレンオキシドの量に換算する為に、下記の式を使います。

$$\text{ETO}(\mu\text{g}) = 2\text{-ブロモエタノール}(\mu\text{g}) \times (44.05/124.98)$$

環境中の時間加重平均濃度は、既知のサンプリング時間、ガスクロ分析より得られた捕集量、脱着率及び係数 A もしくは B により計算されます。環境濃度の単位を mg/m³ とする場合、濃度計算には係数 A を使用し、濃度を ppm とする場合は係数 B を使用します。実験より得られたサンプリング速度 49.3cc/min を使い、係数 A 及び B を決定しています。

$$A = \frac{1000}{SR} = 20.28$$

$$B = \frac{1000 \times 24.45}{SR \times MW} = 11.26$$

環境中のエチレンオキシドの時間加重平均濃度 C (単位:mg/m³) は次の式で表されます。

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W \times A}{r \times t}$$

また、環境中のエチレンオキシドの時間加重平均濃度 C' (単位:ppm) は次の式で表されます。

$$C'(\text{ppm}) = \frac{W \times B}{r \times t}$$

ここで:

W : ガスクロ分析より得られたエチレンオキシドの捕集量 (μg)

SR : サンプリング速度(49.3cc/min)

MW : 分子量(44.05)

r : 脱着率(各分析室で脱着率を求めてください。参考:3M ラボでの脱着率の測定値は 0.85 です。)

t : サンプリング時間(分)

* モニターは拡散現象を利用するため温度の影響を受けます。
 上記計算式は、温度25°C、760mmHgでの計算式となります。測定中の気温によっては次の補正を行ってください。

表 温度に対する補正係数(CF)

測定中の気温(°C)	25°Cに補正する場合の補正係数(CF)
40	0.98
35	0.98
30	0.99
25	1.00
20	1.01
15	1.02
10	1.03
5	1.04
0	1.04
-5	1.05
-10	1.06

$$\text{補正後の濃度 (mg/m}^3\text{)} = C \times CF$$

$$\text{補正後の濃度 (ppm)} = C' \times CF$$

計算例:

サンプリング時間=465 分

温度=20°C

係数 A=20.28 もしくは B=11.26

ガスクロ分析より得られたエチレンオキシドの捕集量=40.7 µg

脱着率=0.85(ここでは、3M ラボでの脱着率の測定値 0.85 を使用した場合)

係数 A の場合:

$$C(\text{mg/m}^3) = \frac{(40.7)(20.28)(1.01)}{(0.85)(465)}$$

$$C = 2.1 \text{ mg/m}^3$$

係数 B の場合:

$$C'(\text{ppm}) = \frac{(40.7)(11.26)(1.01)}{(0.85)(465)}$$

$$C' = 1.2 \text{ ppm}$$

6. 定量限界

3M での分析の定量限界は 1 µg/1.5ml(脱着溶媒)、つまりエチレンオキシドのモニターへの捕集量として 1 µg です。従って、濃度 0.75 ppm では 15 分、0.02 ppm では 8 時間のサンプリングが必要です。

7. サンプル保管の安定性

保管時の安定性試験をモニターの吸着容量の75%のエチレンオキサイド量を注入したモニターで行った結果です。

	保存温度	保存期間	揮発量
A室	25°C	50日	6.4%
B室	40°C	50日	7.2%

8. GC シグナルの重なりについて

アセトン、イソプロパノール(イソプロピルアルコール)はエチレンオキサイドモニター内部の特殊活性炭ディスクにより臭素化されます。臭素化されたアセトンとイソプロパノールの誘導体を効率よく分離するカラムを使用してください。分析時はアセトン臭化物及びイソプロパノール臭化物を十分に分離させて分析する注意が必要です。

以上

付録 A

例) ヒューレットパッカード社製 HP 5890A での分析条件

Oven temp = 60
Equib time = 1.00 min.
Initial time = 6.50 min.
Program Rate = 50.0
Final temp = 180
Final time= 6.00 min.
Inj. A temp = 180
Det. B temp = 300

* 時間と温度は装置もしくはカラムにより変わることがあります。

Run parameters:

Zero = 10
Att 2 = 4
Cht sp = .50
Ar rej = 0
Thrsh = 0
Pk wd = 0.04

Timetable Events:

1.100 Intg # = 9
4.500 Intg # = -9
7.500 Intg # = 9

時間は装置もしくはカラムにより変わることがあります。

Report Options:

Height% report yes
Detector B = ECD (on)
Purge A = On
Purge B = On
Split Ratio = 40:1 to 20:1 (検出器の感度により変わります)
Head Pressure = 10 psi
Helium Pressure = 45 psi
Auxillary gas Pressure= AUX バルブの ON/OFF により管理される

Regulator Settings:

Helium = 50 psi
Auxillary = 35 psi

付録 B

1) 水素炎イオン化検出器 FID(キャピラリーカラム)

脱着溶媒:ジクロルメタン(塩化メチレン)10%(Vol./Vol.)のメチルアルコール溶液

カラム:5% diphenyl 95% dimethyl polysiloxane 30m × 0.25 mm ID × 0.5 μm film

オープン温度:50°C isothermal

Spilt ratio: 30:1

注入口温度:150°C

検出温度:250°C

* ECD に比べて感度が落ちる為、0.2ppm の精度を得る為には 8 時間以上のサンプリング時間が必要です。

2) 電子捕獲型検出器 ECD(充填カラム)

脱着溶媒:ジクロルメタン(塩化メチレン)10%(Vol./Vol.)のメチルアルコール溶液 1.5ml

希釈:脱着溶媒 100 μをトルエン、アセトニトリル 1:1 の 1mlで希釈します。

注入:希釈した溶液を 1 μを注入します。

カラム:10' × 2mm ID glass column packed with 10% diethylene glycol succinate(DEGS)
(80/100 メッシュ Chromosorb W AW)

オープン温度:110~160°C

注入口温度:150~160°C

検出温度:250~300°C

キャリアーガス流量:25~35cc/min

(注意)

アセトン、イソプロパノール(イソプロピルアルコール)はエチレンオキサイドモニター内部の特殊活性炭ディスクにより臭素化されます。臭素化されたアセトンとイソプロパノールの誘導体を効率よく分離するカラムを使用してください。分析時はアセトン臭化物及びイソプロパノール臭化物を十分に分離させて分析する注意が必要です。

以上