

一酸化二窒素分析測定法に関する追加検討報告書
(小型キャニスター缶による保存安定性の検討)

目 次

1. 目 的

2. 試 験

2-1. 試薬および器具

2-2. 標準ガスの調製

2-3. 小型キャニスターの洗浄

2-4. 分析操作

2-5. 測定条件

2-6. 保存安定性試験

3. 結 果

3-1. 検量線

3-2. 保存安定性試験

4. 検討機関

5. ま と め

1. 目的

平成 23 年度に実施したバッグ法による検討結果を補足するために、小型キャニスターを用いた保存安定性試験を行う。

2. 試験

2-1. 試薬および器具

一酸化二窒素	GL サイエンス社 99.5%プッシュ缶標準ガス
窒素	巴商会 G3 (≥99.9995%) 高压ガス
サンプリングバッグ	スマートバッグ PA (GL サイエンス) 酢酸ビニル共重合体フィルム
小型キャニスター	Entech Instruments 社 ガラス製バイアル Bottle-Vac Samplers 500mL
内圧チェックゲージ	Entech Instruments 社 -30inHg~30psi または-30~0inHg
採取用治具	特注品
シリコンセプタム	島津 GC 用
シリンジ	ガラス製 3mL 容量のシリンジの先端に横穴針を取り付けたもの

2-2. 標準ガスの調製

装置の特性が十分なダイナミックレンジを有している場合には、1 つの検量線で測定可能であるが、今回は検量線の直線性が得られるダイナミックレンジを確保するために低濃度用と高濃度用で 2 種類の検量線を作成し、それぞれ注入条件を分けて行った。その一例として調製方法を以下に示す。

まず低濃度用検量線ガスを調製した。標準ガスをボンベから 2mL 採取し、2L 窒素ガスを充填したサンプリングバッグに注入し、1,000ppm に希釈する。そこから、1mL、2mL、10mL、20mL および 40mL を分取して、それぞれ 2L 窒素ガスを充填したサンプリングバッグで希釈し 0.5ppm、1ppm、5ppm、10ppm および 20ppm の 5 段階の検量線ガスを調製する。

次に高濃度用検量線ガスを調製した。標準ガスをボンベから 8mL 採取し、2L 窒素ガスを充填したサンプリングバッグに注入し、4,000ppm に希釈する。そこから、1mL、2mL、10mL、20mL、50mL および 100mL を分取して、それぞれ 2L 窒素ガスを充填したサンプリングバッグで希釈し 2ppm、4ppm、20ppm、40ppm および 200ppm の 6 段階の検量線ガスを調製する。

2-3. 小型キャニスターの洗浄

まず、小型キャニスターに真空ポンプを接続して吸引する。次に、内圧チェックゲージを接続して-30inHgであることを確認する。その後、小型キャニスターに純窒素のバッグを取り付け、大気圧まで純窒素を導入する。小型キャニスターからガスを採取して測定を行い、一酸化二窒素のブランクがなくなるまで以上の操作を繰り返す。

2-4. 分析操作

サンプリングされた小型キャニスターは、まず内圧チェックゲージを用いて内圧を記録しておく。次に、窒素ガスを充填したバッグを取り付けてバルブを開き、大気圧に戻す。内圧チェックゲージで内圧を確認し記録する。

小型キャニスターからの試料採取に用いた器具を写真1に示す。採取用治具（特注品）に島津GC用シリコンセプタムを取り付けて用いる。小型キャニスターからの採取およびGCへの注入には、ガラス製のシリンジを取り付けたものを用いる。なお、バルブ付ルアーロックガスタイトシリンジは、シリンジ内部に使用されている部材への一酸化二窒素の吸着によると考えられるブランクが認められたため用いなかった。

小型キャニスターからの試料採取の間は、シリンジから横穴針が外れないように十分注意して行う。まず、小型キャニスターにシリコンセプタム付き採取用治具を装着する。そこにシリンジを挿入し、採取量よりも多めに採取されるようにプランジャーを引く。次に、採取用治具から針を最後まで抜かずに、針の横穴がシリコンセプタムの中に位置するところで一旦止める。プランジャーをフリーにした状態で、プランジャー位置が採取量よりやや多めにあることを確認し、不足する場合には採取しなおす。採取治具から針を最後まで抜き、プランジャー位置を採取量に合わせた後、採取試料をGCに注入する。

2-5. 測定条件

GCの測定条件を表1示す。実試料では、一酸化二窒素以外の高濃度マトリックスがカラムに残留することにより感度変動を生ずることがある。そのため、10検体に1回の割合で中間濃度の標準ガスを測定し、確認を行う。（変動が大きい場合には、カラムのコンディショニング（焼きだし）などの対策を行い、その原因を取り除く。）

表1 GC測定条件

測定装置	島津製作所 GC14B
分析カラム	PORAPAK Q (50-80mesh、 ϕ 3.2mm-3.1m)
カラムオーブン	70°C
注入口温度	130°C
キャリアガス	N ₂ 80kPa (メイクアップガス N ₂ 75kPa)
検出器	電子捕獲型検出器 (ECD) カレント 0.05nA
検出器温度	250°C

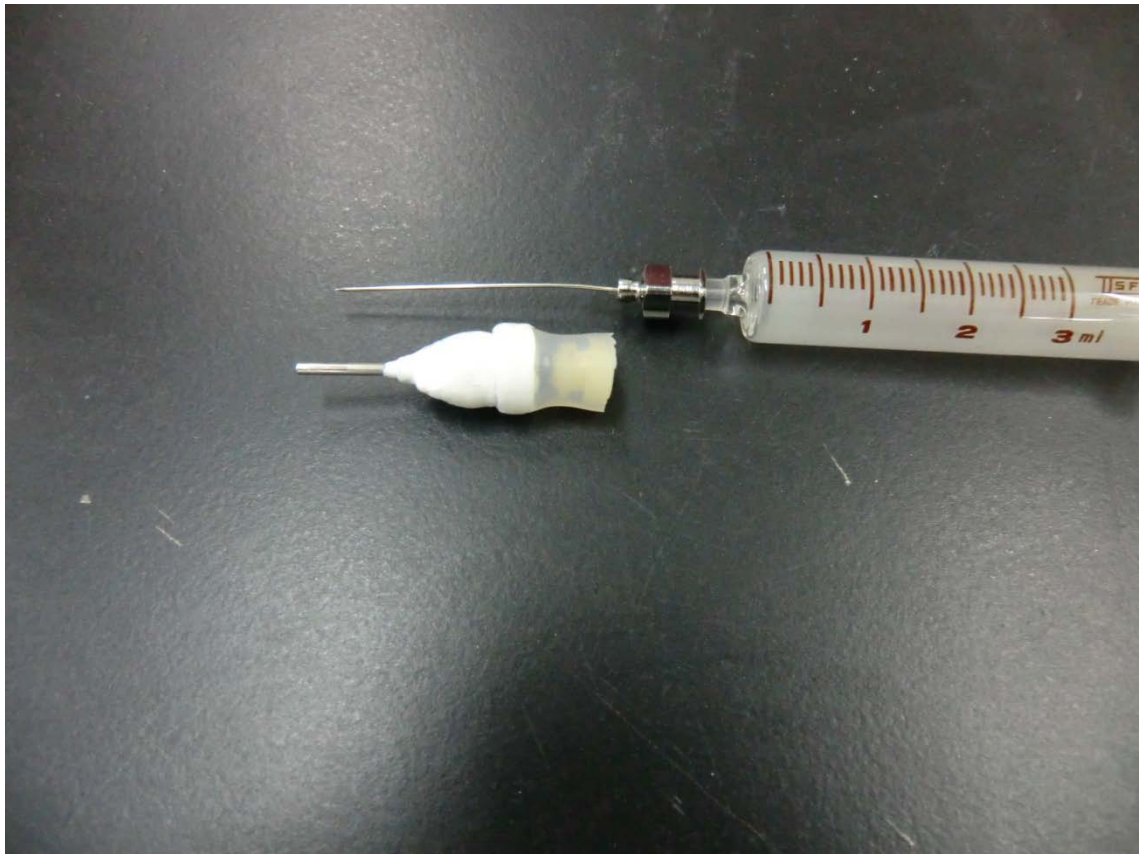


写真1 試料採取用治具 (GC 注入口ゴム栓、横穴針、ガラス製シリンジ)

2-6. 保存安定性試験

2-6-1. 試料調製

真空ポンプにより-30inHgの真空にした小型キャニスターに大気圧まで室内空気を充填し、予め5mL抜いておく。そこに、標準ガス50ppmのバッグから分取した5mLを注入後、1時間以上放置したものを0.5ppm試料とした。

また、標準ガスをボンベから20mL分取し、窒素を充填した2Lのバッグに希釈して10,000ppm標準ガスを調製する。そこから5mLを分取して、室内空気を充填し予め5mL抜いた小型キャニスターに注入し、1時間以上放置したものを100ppm試料とした。

2-6-2. 試験条件

0.5ppmおよび100ppm試料について、0、1、3、7日間、室温で保存した後、GCにより測定した。GCへの注入量は、0.5ppm試料については2mL、100ppm試料については0.5mLとした。

3. 結果

3-1. 検量線

検量線を図1に示す。低濃度用検量線は0~20ppm、高濃度用検量線は0~200ppmの範囲で良好な直線性が得られた。

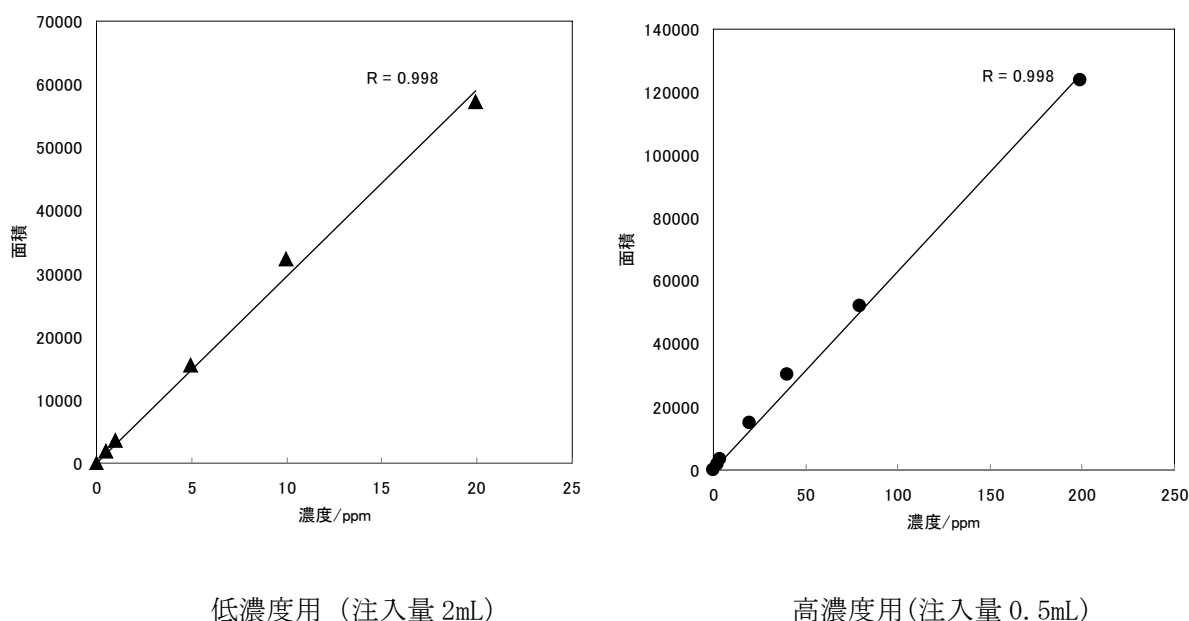


図1 検量線

3-2. 保存安定性試験

保存安定性試験の結果を表2および図2に示す。7日間の試験期間においてほぼ100%の良好な回収率であった。

表2 保存安定性試験における回収率

a) 0.5ppm

保存日数 (day)	濃度 (ppm)					Av.	S. D.	回収率 (%)	CV (%)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5				
0	0.470	0.506	0.538	0.484	0.564	0.512	0.039	100	7.6
1	0.495	0.524	0.527	0.505	0.462	0.503	0.026	98.1	5.3
3	0.512	0.490	0.513	0.493	0.532	0.508	0.017	99.2	3.3
7	0.493	0.515	0.631	0.607	0.628	0.575	0.066	112	11

b) 100ppm

保存日数 (day)	濃度 (ppm)					Av.	S. D.	回収率 (%)	CV (%)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5				
0	96.2	89.5	90.9	89.2	88.2	90.8	3.2	100	3.5
1	92.1	85.0	93.4	88.0	85.5	88.8	3.8	97.8	4.3
3	85.9	92.1	90.3	90.8	87.3	89.3	2.6	98.3	2.9
7	85.3	88.5	88.2	87.6	85.8	87.1	1.4	95.9	1.7

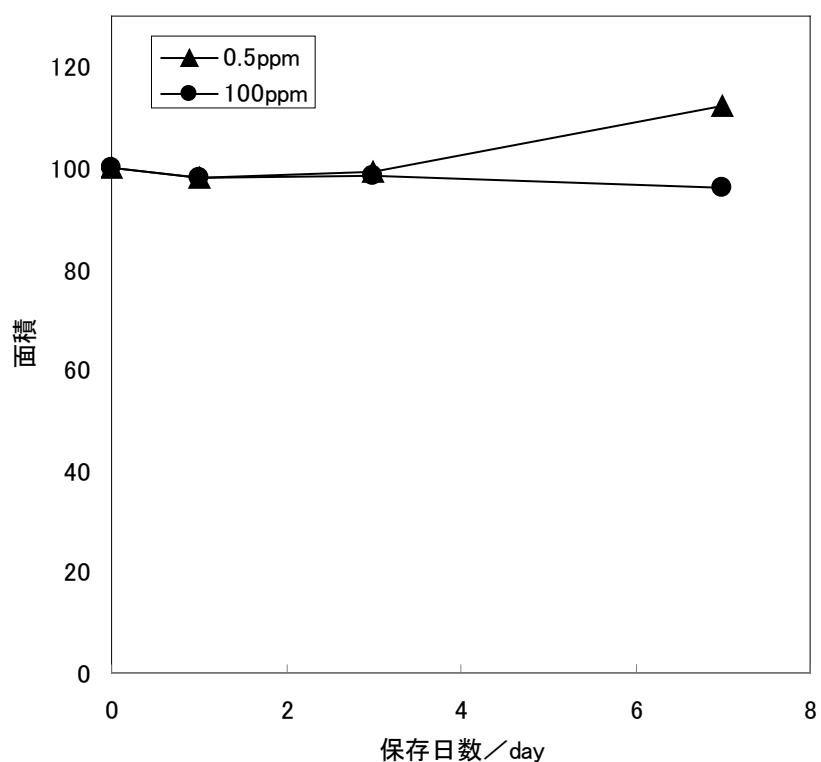


図2 保存安定性試験における回収率

4. 検討機関 一般財団法人 上越環境科学センター

5. まとめ

- ・測定時、シリンジによる小型キャニスターからの試料採取には、専用治具が必要である。
- ・検量線は、低濃度用、高濃度用ともに良好であった。(相関係数 0.998)
- ・保存安定性試験において 0.5ppm、100ppm とともに 7 日間安定である結果が得られた。
- ・高濃度の標準ガスを採取したバルブ付ルアーロックガスタイトシリンジは、シリンジ内での残留性が高く、無視することのできないブランクが出続けた。通常のガラスシリンジは、その影響がほとんどなかった。

以上のことから、平成 23 年度に実施したバッグ法による検討結果に加え、小型キャニスター法においても良好な保存安定性が確認された。

別紙

一酸化二窒素標準測定分析法（バッグ法, 小型キャニスター法）

構造式(示性式) : N₂O

分子量 : 44.01

CAS No. : 10024-97-2

許容濃度 ACGIH TLV : 50ppm	物性等 融点(°C) : -90.8 沸点(°C) : -88.5
---------------------------	---

別名 亜酸化窒素

サンプリング	分析法
バッグ法 サンプルバッグ : 10L 容量スマートバッグ PA (GL サイエンス) サンプル流量 : 個人ばく露濃度測定 0.04L/min 作業環境測定 1L/min 小型キャニスター法 小型キャニスター : Entech Instruments 社ガラス製バイアル Bottle-Vac Samplers 500mL 保存性 : 7 日間安定 ブランク : 大気中に約 0.3~0.4ppm 存在	分析方法 : ガスクロマトグラフ 電子捕獲型検出法(GC/ECD 法) 装置 : GC-14B (島津製作所) カラム : PORAPAK Q (50-80mesh, 3.2mm, 3.1m) キャリアガス : N ₂ 80kPa (20mL/min) メイクアップガス : N ₂ 75kPa 導入量 : 0.5~2mL (全量注入) カラムオープン : 70°C 気化室温度 : 130°C 検出器温度 : 250°C カレント : 0.05nA レンジ : 10 ⁰ 検量線 : 絶対検量線法 (範囲 : 0.5~200ppm)
精度	
検出下限(LOD) : 0.2ppm 定量下限(LOQ) : 0.4ppm	

参考

The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (1994). NITROUS OXIDE: METHOD 6600.

横山隆壽・松田裕光. 火力発電排ガス中の N₂O に関する実態調査, 電力中央研究所報告(1990)古川修. ガスクロマトグラフィーによる環境大気中の一酸化二窒素 (N₂O) の測定. (財)日本環境衛生センター所報(1990)

