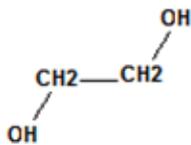


エチレングリコール（低濃度）の
測定・分析手法に関する検討結果報告書

1. はじめに

エチレングリコール (EG) の物理化学的性状を示した¹⁾²⁾ (表 1)。

表 1 エチレングリコールの物理化学的性状

CAS No.	107-21-1	
別名	1,2-エタンジオール 1,2-ジヒドロキシエタン	
用途	不凍液、交通事業用凍結防止剤 (航空、高速道路)、 乳化剤 PET 原料、合成樹脂製造	
構造式		
分子量	62.07	
物性	比重	1.115 (20/4℃)
	沸点 (℃)	197.3
	融点 (℃)	-129
	蒸気圧 (KPa)	7-12 (20℃)
	形状	常温で液体
許容濃度等	日本産業衛生学会	未設定
	OSHA (ppm)	9.85 (25 mg/m ³)
	NIOSH	—
	ACGIH	50 (127 mg/m ³)

※粒子状(ミスト)として ACGIH は Aerosol TLV 値 100 mg/m³ 設定している

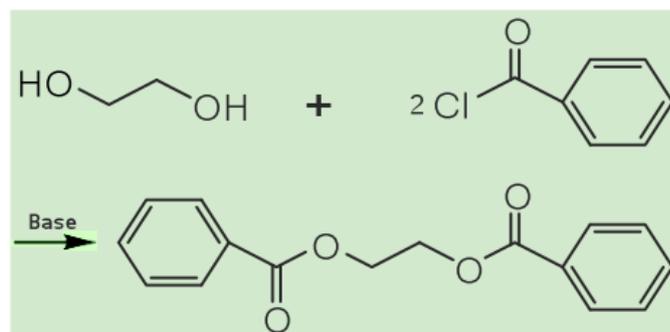
気中濃度として、OSHA の TLV-TWA 9.85 (25 mg/m³) の 1/1000 から 1/100 倍の範囲における捕集および分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

EG の TLV の 1/1000 濃度に対しては、誘導体化法にて対応を検討することで、リスク対策濃度に対しての対応を行えるか検討した。多価アルコールについての誘導体化法として、塩化ベンゾイルとアルカリ触媒により、ベンズエートを生成させる方法がある³⁾。

この方法に則り、エチレングリコールを塩化ベンゾイルと反応させ、疎水性溶媒に抽出し GC 分析が可能と思われる。

また、GC/MS での分析も優位に働くため本方式を低濃度でのエチレングリコールの定量に利用できるか検討した。



式1 エチレングリコールと塩化ベンゾイルの反応
※参考文献3より転用

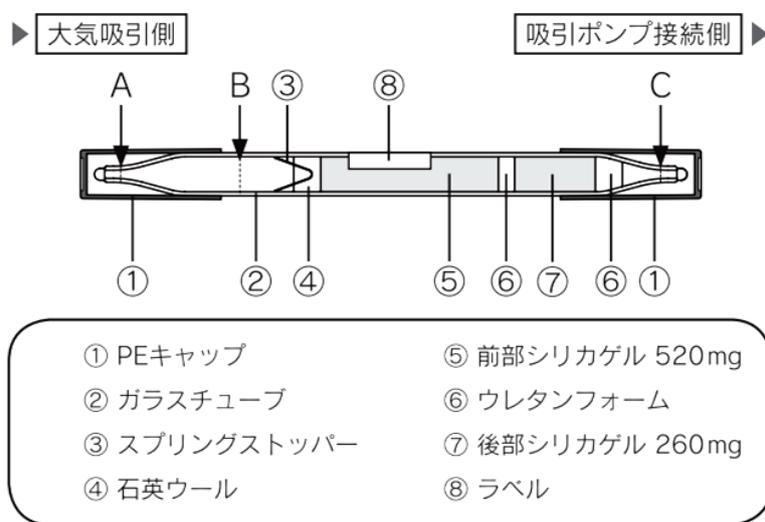
ベンゾエート生成反応は Schotten-Baumann 条件において生成する反応である。この反応は容易に行える事から、多価アルコール、アミン等のベンゾイルまたはベンゼンスルフォニル誘導体を形成し、分光分析、質量分析での前処理として知られる。環境水中のエタノールアミンの分析法（環境省化学物質測定手法開発 札幌市衛生研究所開発）⁴⁾にも同様の条件を用いた手法が報告されている。

これらの分析は液液抽出によるもので、誘導体化と濃縮作業が手間となる。個人曝露等の分析数の処理を早めるために、簡易にする方法について検討を行った。

3. 捕集および分析条件

3-1 捕集条件

前報と同様に NIOSH5500 は吸引流量が 0.2 L/min 60 L 捕集量が示されている⁵⁾。今回の検討において NIOSH 法に基づきシリカゲルチューブ管 (520/260 mg 柴田科学製) を用いた。



※A, B, Cにプリカッティング加工を施しています。

図1 捕集管構成図⁷⁾

NIOSH 捕集の吸引速度では 8 時間の場合 100 L 近くなり、当該規格を超える。そのため 0.1 L/min 8 時間捕集をポンプ吸引 (MPΣ-30N II 柴田科学製) にて行い検討することにした。

3-2 分析条件

3-2-1 溶出誘導体化反応

捕集管からの EG の溶出は純水にて行う。純水を用いることでアルカリ下にて誘導体化反応が行える。純水 5 mL にて 520 mg および 260 mg のシリカゲルを個別に溶出させた。溶出は振とう器 (CV-1 型 柴田科学製) 30 分間溶出した。その後、3 mL を分取しポリエチレン遠心管 10 mL に入れ 10 N 水酸化ナトリウム溶液 3 mL、トリエタノールアミン 1% 溶液 10 μL を入れ良く振って混ぜ、塩化ベンゾイル (原液) を 100 μL 添加する。その後誘導体化反応を行うため、60 分間振とうする。振とう後、ヘキサン (残留農薬用 300) 3 mL を入れ手で振とうし、上層分 1 mL を分注器にて採取しオートサンプラー用バイエルビンに入れる。この時 0.45 μm アセチルセルロースろ過 (アドバンテック東洋製) を行い、ろ液をオートサンプラー用容器へ移す。その後 GC/MS (EI) 法により分析した。

3-2-2 実験フロー

以下にフロー図を示す。

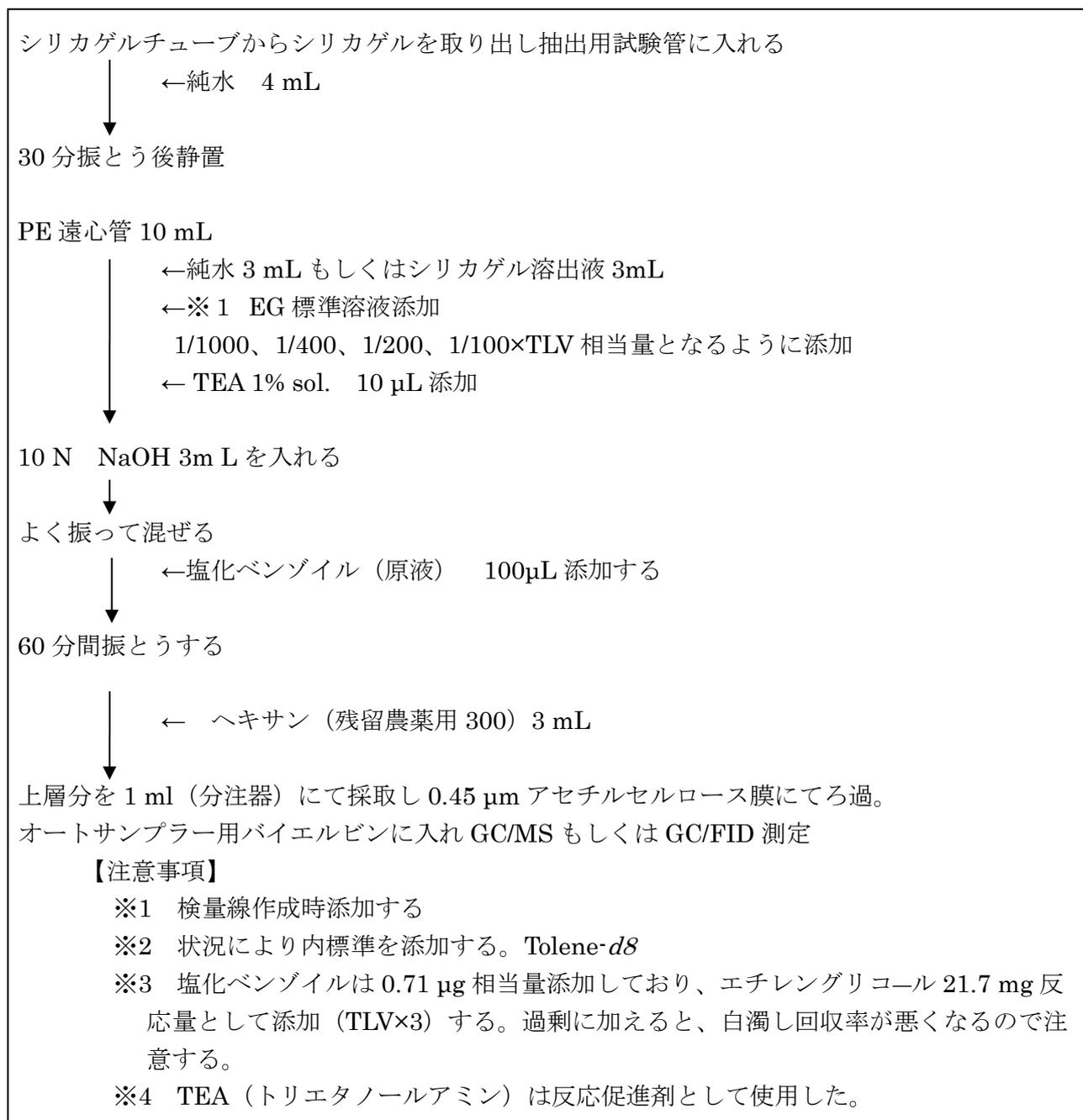


図 2 分析フロー図

3-2-3 試薬詳細

1) 抽出溶媒	純水	(RO-イオン交換水)
2) 標準用試薬	エチレングリコール	(特級) 和光純薬
3) 誘導体化試薬	塩化ベンゾイル	(特級) 関東化学
4) pH 調整剤	水酸化ナトリウム	(特級) 関東化学
5) 抽出溶媒 2	<i>n</i> -へキサン	(特級) 和光純薬
6) 誘導化促進剤	トリエタノールアミン	(特級) 関東化学

3-2-4 試薬調整

- 1) PH 調整試薬 10 N NaOH sol.
- 2) 試験用標準液 2)標準試薬を水希釈し TLV 捕収量となるように調整する。

3-2-5 分析条件

分析装置の条件を以下に示す

表 2 装置条件

ガスクロマトグラフ質量分析計	GC7890A MSD 5975C (Agilent)
使用カラム	HP-5 30 m id = 0.25 mm, thin layer 0.25 μm (Agilent)
Injection / MS Transfer / Detector / Ion sources	250/280/150/230°C
カラム層温度	50°C (2 min hold) - 5°C/min - 130°C - 20°C/min - 250°C (5 min hold)
キャリアガス	He (1.0 ml/min)
導入法	SPLIT 1 : 20
サンプル注入	1 μL 高速モード
SIM モード質量 (定量/確認/親イオン M/z)	EI 105/77/270

4. ブランク

脱着溶媒および捕集材のブランクの確認を行ったところ、問題は認められなかった。
図 3 にシリカゲルチューブのブランクを示す。

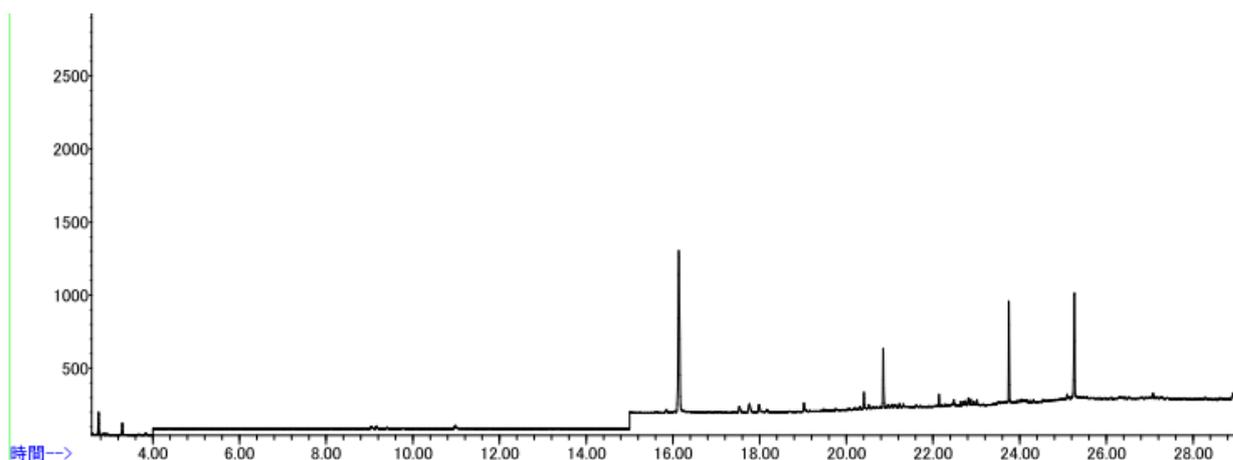


図 3 ブランククロマトグラフ

5. 破過

破過については、エチレングリコール（高濃度）の検討報告において EG の TLV×1 倍濃度において確認されたものと同じである。そちらを参照されたい。

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁶⁾に従うと、TLV-TWA ; 9.85 ppm (25 mg/m³) の 1/1000～1/100 倍の気中空気を 1 L/min で 4 時間吸引した時に、サンプラーに捕集される絶対量 (捕集率 : 1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管のフィルター部に添加し行う。

今回 10 分間通気における脱着率は測定していないが、10. 添加回収率 (通気試験) の結果は MDHS33/2 の方法に近く、かつ前述結果において 81.4%の回収率を示したことから、こちらの回収率の値を流用することとした。

7. クロマトグラム

誘導体化エチレングリコールのクロマトグラムの例を図 4 に示す。

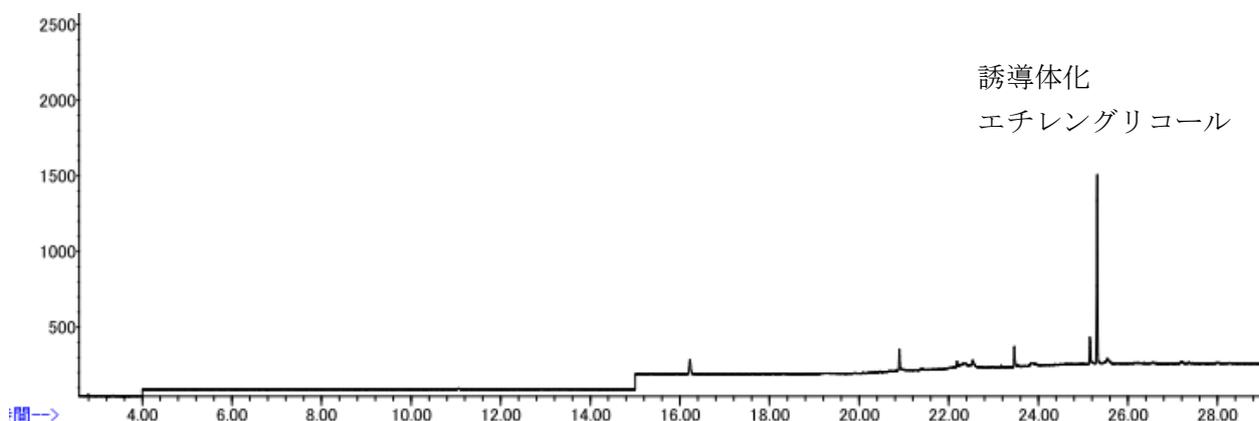


図 4 クロマトグラム (標準溶液 1.25 mg/3 mL TLV×1/1000 濃度)

7-1 環境中の濃度計算

$$C = c \times (4/3) \times (24.47/67.02) \times (1/Q) \times (1/\varepsilon)$$

c : 最終試料液濃度 (μg/ml)

Q : 採取吸引量 (L)

ε : 回収率

4/3 : シリカゲルからの分取量

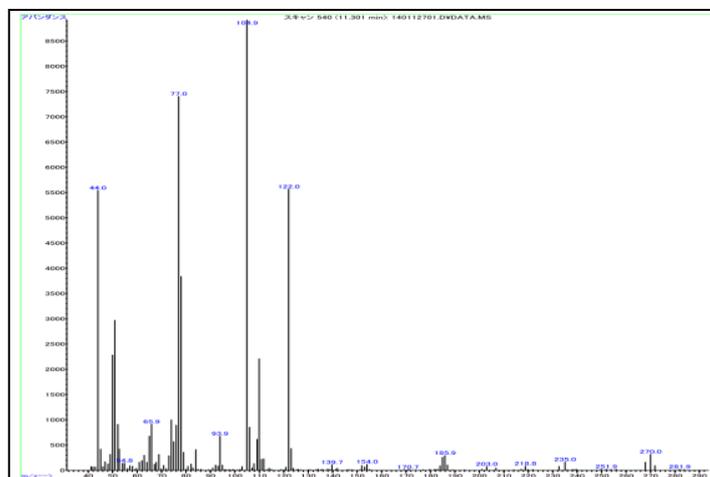


図 5 MS スペクトル誘導体化エチレングリコール (標準溶液 1.25 mg/3 mL)

8. 検量線

標準液を純水にて希釈し 0.0、1.25、3.125、6.25、12.5 $\mu\text{g}/3\text{ mL}$ の 5 段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、TLV $\times 1/100$ から 1/1000 まで良好な直線性が得られた (図 6)。

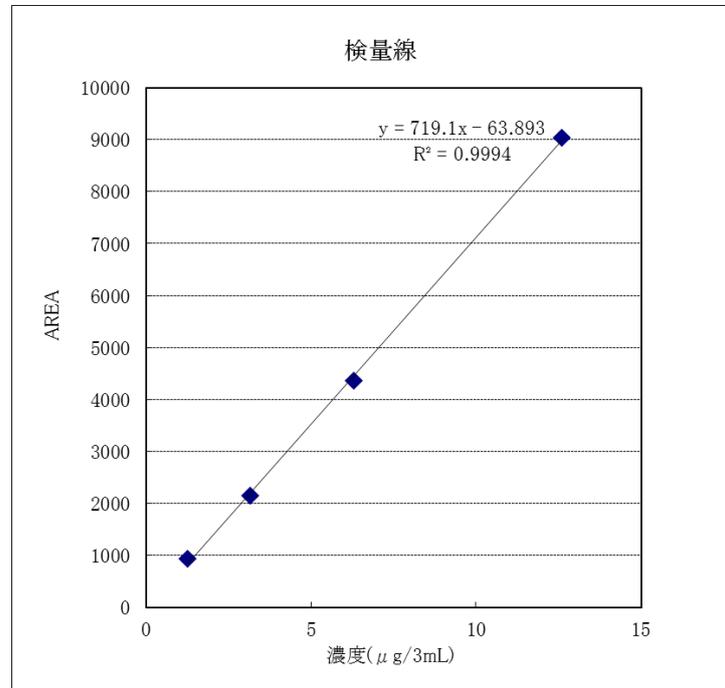


図 6 エチレングリコールの検量線の例

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度 0.416 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (0.1 L/min で 8 時間測定した場合；気中濃度 0.026 mg/m^3 、TLV-TWA の 1/1000 に相当) を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた (表 3)。

$$\text{検出下限 } (\mu\text{g}/\text{mL}) = 3 \text{ SD}$$

$$\text{定量下限 } (\mu\text{g}/\text{mL}) = 10 \text{ SD}$$

※ 検量線の傾き無しで示します

その結果、検出下限および定量下限は表 4 に示すとおりとなった。定量下限値より求められる気中濃度は 48 L 採気で 0.0122 mg/m^3 となり、TLV-TWA : 25 mg/m^3 の 1/2000 となる。

表 3 繰り返し測定結果 (TLV1/1000 標準液)

	I	II	III	IV	V	標準偏差	検出下限値	定量下限値
							($\mu\text{g}/3\text{mL}$)	
AREA	104	105	110	103	103	0.04	0.13	0.44
	1	3	9	6	4			
濃度($\mu\text{g}/3\text{mL}$)	1.46	1.48	1.56	1.46	1.45			

表 4 検出・定量下限

	検出下限値 (3 SD)	定量下限値 (10 SD)
溶液濃度 (µg/mL)	0.043	0.1467
48 L 採気時の気中濃度 (ppm)	3.58 µg/m ³ (1.38 ppb)	12.2 µg/m ³ (4.69 ppb)

※ 3mL 脱着とした場合の結果です。

10. 添加回収率(通気試験)

シリカゲルに標準溶液を TLV×1/1000 添加量となるように添加し、直ちに 0.1 L/min で 480 分間室内空気を吸引 (20.0~24.8°C, 15~20% (R.H.)) した。その後、脱着・分析を行い誘導体化 EG の回収率をそれぞれ求めた。回収率は変動するが、捕集管 1 個当たりの最終的な総回収率にはばらつきがなく良好な回収率を得た (表 5)。

表 5 添加回収率試験結果

	回収率 (%)	SD	CV (%)
標準溶液 (N=3)	—	0.047	3.8
添加通気サンプル (N=5)	81.4	7.14	8.8

通気量は 48 L 湿度 17%、温度 22.5°C

11. 保存性

10. 通気試験と同様に 0.1 L/min で 480 分間室内空気を吸引 (常温、常湿) した後、両端をキャップし冷蔵庫 (4°C) にサンプラーを垂直に立てて保存した。サンプル作製直後を基準 (0 日目) とし、1、4、7 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。その結果、いずれの濃度でも 7 日目までは保存可能であることが確認された (低濃度 TLV×1/1000 濃度試験)。

表 6 添加回収試験

添加量	保存日数	測定値 (µg/本)	保存率 (%)
1.25 µg 添加	0	1.0	93.5
	1	0.95	89.5
	4	1.14*	91.9
	7	1.19*	95.3

※GC/MS 感度変動のため、当日標準試料にて補正済。

※本測定結果はトルエン d 8 を添加した結果になる。

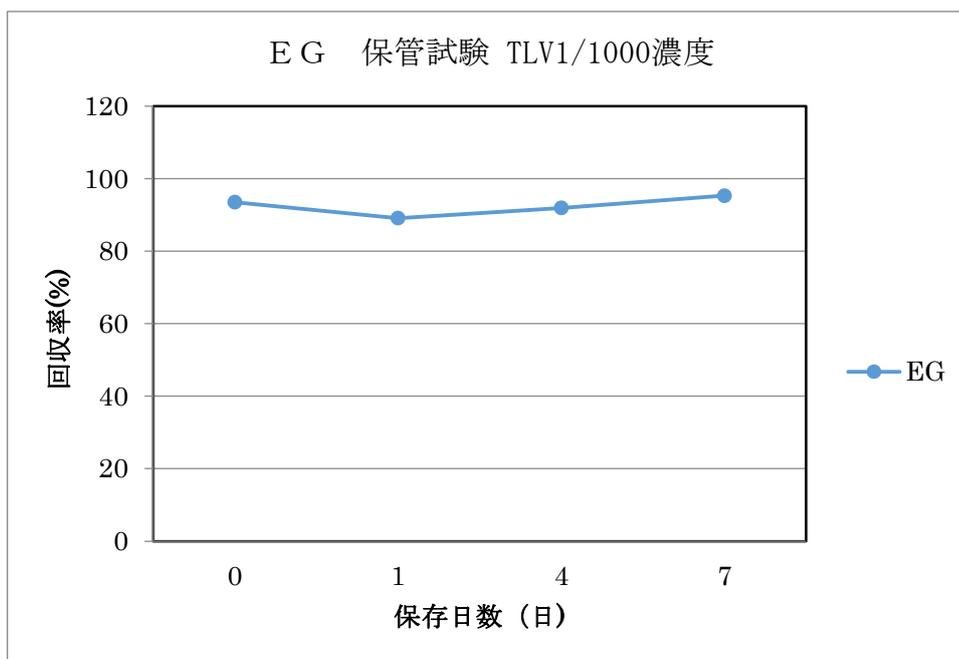


図 7 保管試験

12. まとめ

本検討の結果、エチレングリコールを $TLV \times 1/100$ から $1/1000$ の低濃度領域において良好に測定・分析できることが確認できた。今回トルエン-d8 を便宜的に内標準としたが、グリコール類の同位体標準を用いることで、精度、感度ともに良好になると考える。また、これらのグリコール類が本検討で用いた誘導化促進剤 (TEA) を用いなくても良くなる可能性が高い。今後さらに開発検討を進めたい。

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

13. 参考文献

- 1) 三協化学株式会社 MSDS エチレングリコール
- 2) 製品安全データシート (エチレングリコール) 職場の安全サイト、厚生労働省 (2010 年更新) <http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/95-54-5.html>
- 3) 水溶性有機化合物の誘導体化、化学分解ガスクロマトグラフィー：吉田、上田、東レリサーチセンター TRC News No115, May.2012
- 4) モノエタノールアミンの分析法 札幌市衛生研究所 : <http://db-out.nies.go.jp/emdb/BunsekiText.php?bunsekiID=996>
- 5) NIOSH method 5500 Ethylene Glycol (1993)
- 6) MDHS 33/2 Sorbent tube standards. Preparation by the syringe injection technique., UK Health and Safety Executive Standards. 1983
- 7) シリカゲルチューブ Standard type 520/260mg (080150-0631) 取扱説明書、柴田科学

(別紙)

エチレングリコール (低濃度) 標準測定分析法

化学式:C ₂ H ₆ O ₂	分子量:67.02	CASNo:107-21-1
許容濃度等: OSHA : 9.85 ppm (25 mg/m ³) 101.3 kPa and 20 °C are 1 ppm = 2.6 mg/m ³	物性等 沸 点 : 197.3°C 融 点 : -129°C 蒸気圧 : 7-12 (20°C) KPa 形 状 : 常温で液体	
別名 1,2-エタンジオール		
サンプリング		分析
<p>サンプラー : シリカゲルチューブ (520/200mg) (柴田科学 No.080150-063) サンプリング流量 : 0.1 L/min サンプリング時間 : 8時間 (48L) 保存性 : 冷凍で少なくとも7日間までは変化がないことを確認 (誘導体化法にて確認)</p>		<p>分析方法 : 固体吸着管採取 - 溶媒抽出後誘導化反応、液液抽出-GC/MS(EI) 脱着 : 純水溶出 30分 振とう後、3 ml 分取、TEA1% 10 µl 入れ、NaOH (10 N) 3 ml 加え、塩化ベンゾイル 100 µl 添加、60分 振とう、ヘキサンにて液液抽出し、0.45 µm ろ紙にてろ過。 機器 : GC7890A MSD 5975C (Agilent) 分析条件 : カラム: HP-5 30 m id = 0.25 mm, thin layer 0.25 µm (Agilent) キャリアガス : He, 1.0 ml/min スプリット分析 1 : 20 オープン温度 : 50°C (2 min hold) -5°C/min - 130°C - 20°C/min - 250°C (5 min) 注入口温度 : 250°C MS transfer : 280°C MS 温度 : 150°C Ion source : 230°C</p>
精度		
<p>回収率 ; 添加量 1.2 µg の場合 81.4% (8 時間)</p> <p>定量下限 (LOQ): 0.1467 µg/mL 4.69 ppb (12.2 µg/m³) 48 L 採気時</p> <p>検出下限 (LOD): 0.043 µg/mL 1.38 ppb (3.58 µg/m³) 48 L 採気時</p>		<p>検量線 : 0.42 - 4.2 µg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法 : 内標準法もしくは絶対検量線法</p>
適用 :		
妨害 :		
<ol style="list-style-type: none"> 1) 三協化学株式会社 MSD Sエチレングリコール 2) 製品安全データシート (エチレングリコール) 職場の安全サイト、厚生労働省 (2010 年更新) http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/95-54-5.html 3) 水溶性有機化合物の誘導体化、化学分解ガスクロマトグラフィー : 吉田、上田、東レリサーチセンター TRC News No115, May.2012 4) モノエタノールアミンの分析法 札幌市衛生研究所 : http://db-out.nies.go.jp/emdb/BunsekiText.php?bunsekiID=996 5) NIOSH method 5500 Ethylene Glycol (1993) 6) MDHS 33/2 Sorbent tube standards. Preparation by the syringe injection technique., UK Health and Safety Executive Standards. 1983 7) シリカゲルチューブ Standard type 520/260mg (080150-0631) 取扱説明書、柴田科学 		

作成日 ; 平成 27 年 2 月 27 日