

エチレングリコール（高濃度）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の物理化学的性状を示した¹⁾(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2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

現在、エチレングリコールの測定およびその分析方法に関する公定法として、NIOSH Manual of Analytical methods (NMAM) 5500、OSHA Sampling Analytical Methods PV2024が示されており、ろ紙捕集と固体捕集方法、溶媒溶出法、ガスクロマトグラフFID検出法にて行っている。

エチレングリコール(EGと略す)は、NIOSH分析法5500法においてサンプラーは、シリカゲルとガラス繊維フィルターを使用したサンプラーを使用し、捕集ポンプにて測定空気を0.2 L/minで1時間総量(12 L)吸引を目安としている。脱着方法は、2%の2-プロパノール水溶液を1 mL添加し、超音波容器内にて15-30分の溶出した後、上澄み液を回収し、GC/FIDにて測定している。本法はパックドカラムを利用する方法であるが、定量下限が個人リスク調査に適合させることは困難と思われた。そのため本検討においてはキャピラリーカラム、キャピラリーワイドポアカラム(WB)を利用することでNIOSH5500法よりさらに高感度化を図ることを検討した。また、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。

3. 捕集および分析条件

3-1 捕集条件

NIOSH5500 は吸引流量が 0.2 L/min 60 L 捕集量が示されている。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。

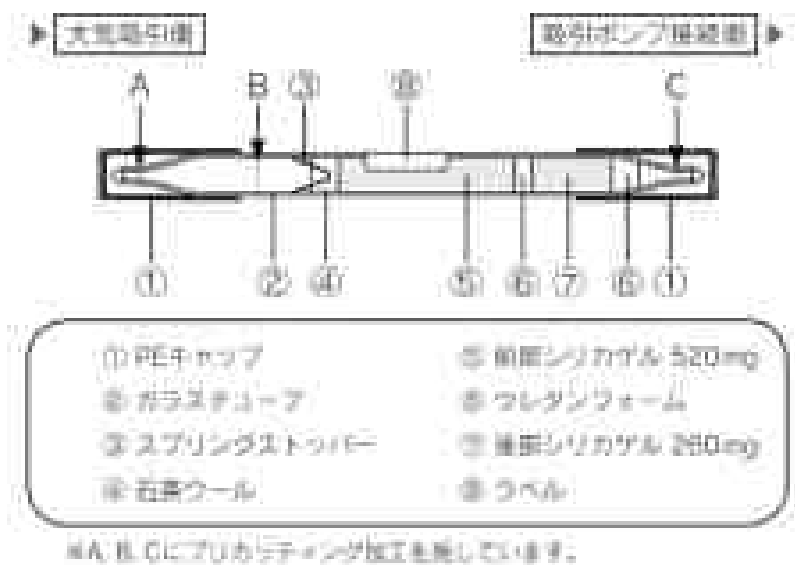


図 1 捕集管構成図⁵⁾

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 柴田科学製) にて行い検討する事にした。

3-2 分析条件

捕集管からの EG の溶出は利用する分析カラムに応じ換えた。対応する溶媒とカラムを表 2 に示す。使用する溶媒 2 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。溶出は超音波洗浄器 (SU-18TH 型 200W 28KHz 柴田科学製) へ溶出容器を入れ 30 分間超音波溶出した。このとき超音波溶出時に白濁などを認めた場合は、遠心分離 (2000 rpm) 後、0.45 μm PTFE ろ過 (エキクロディスク 日本ポール社製) を行い、ろ液をオートサンプラー用容器へ移す。その後 GC/FID 法により分析した。

3-3 試薬

試薬詳細

抽出溶媒 1	2-Propanol	(特級) 和光純薬工業
抽出溶媒 2	メタノール	(HPLC 用) 和光純薬工業
抽出溶媒 3	補助溶媒 酢酸エチル	(特級) 和光純薬工業
標準用試薬	Ethylene Glycol	(特級) 和光純薬工業

表 2 検討を実施した手法

GC による手法	分析用カラム	溶出溶媒	分析条件
【検討 1】 極性カラムによる分離 キャピラリーカラム分析	Inert Cap PureWax 30 m id=0.25 mm, thin layer 0.25 μm (GL Science)	2% (v/v) 2-Propanol 水溶液	流速：1.0 mL/min (split:1 : 20) カラム温度：40 (5 min hold) - 10 /min - 160 - 30 /min- 230 (3 min hold) 気化室/検出器：220/230 試料注入量：1 μL
【検討 2】 弱極性カラムによる分離 キャピラリーカラム分析	HP-5 30 m id=0.25 mm, thin layer 0.25 μm (Agilent)	メタノール (HPLC) 原液	流速：1.0 mL/min (split:1 : 20) カラム温度：40 (1 min hold) - 10 /min - 140 - 30 /min - 240 (10 min hold) 気化室/検出器：220/240 試料注入量：1 μL
【検討 3】 中極性カラムによる分離 およびワイドボアカラム分析	Inert Cap35 30 m id=0.53 mm, thin layer 0.25 μm (GL Science)	1%酢酸エチル-メタノール溶液	流速：10 mL/min (5 min Hold - 1 mL/min - 20 mL/min (3 min hold) カラム温度： 50 - 30 /min - 250 (3 min hold) 気化室/検出器：250/250 試料注入量：1 μL (splitless)

4. ブランク

内部標準物質入り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。

5. 破過

今回の検討で使用する捕集管シリカゲルチューブ (520 / 260 mg) について、EG を 62.5 mg 添加 (TLV×1/2 相当) し 480 分間大気吸引 (MPΣ-30N 柴田科学製) 後分析し、回収率を求めた。その結果、2 層目への破過は生じなかった (表 3)。よって、サンプリング時間は確認のとれた 480 分間とし、TLV 量の可能性が有る場合には 4 時間後に捕集管を交換することで捕集する事とする。

表 3 添加通気試験

	1-1	2-1	3-1	4-1	5-1	6-1	平均	中央値	標準偏差	変動係数(%)
回収率(%)	86.0	88.2	84.3	85.8	87.4	85.2	86.1	85.9	1.4	1.66
二層目 260mg	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-	
通気量(L)	48.1	48.0	48.0	48.1	48.1	48.1				

TLV×1 濃度にて実施 添加量

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁶⁾に従うと、TLV-TWA ; 9.85 ppm (25mg/m³) の 1/1000 ~ 1 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、5.破過試験の結果は MDHS33/2 の方法に近く、かつ前述結果において平均値 86.1%の回収率を示したことから、回収率の値を流用するこ

とした。

7. クロマトグラム

検討1のクロマトグラムの例を図2に示す。

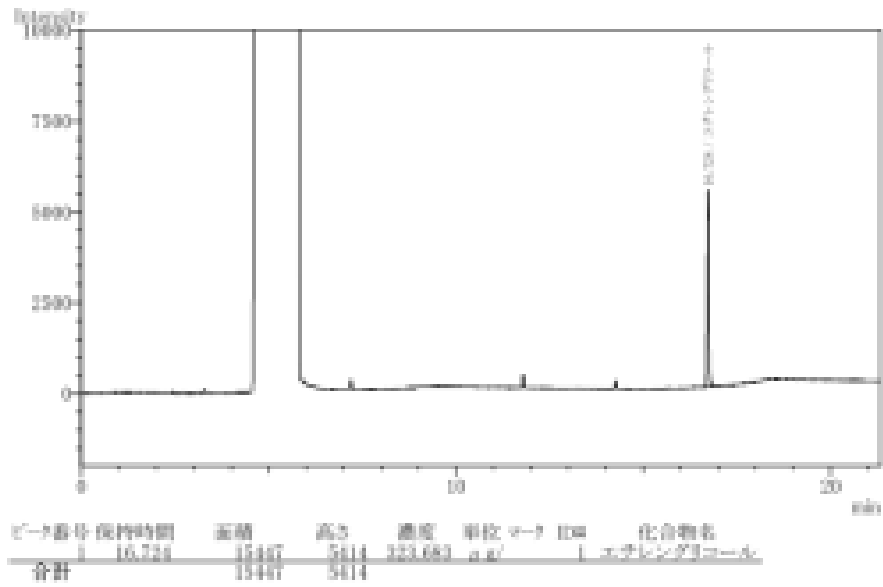


図2 検討1 クロマトグラム (標準溶液 323 mg/2 mL)

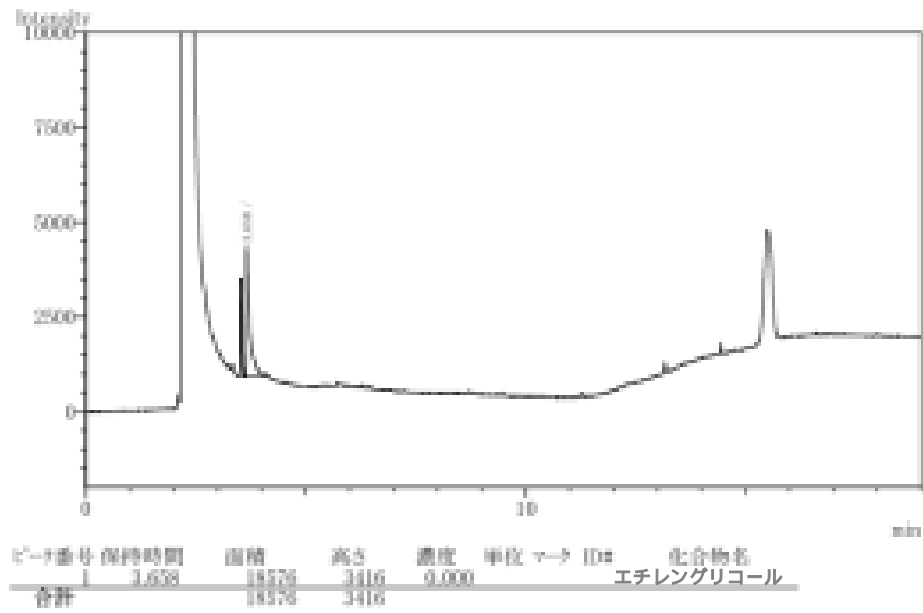


図3 検討2 クロマトグラム (標準溶液 323 mg/2 mL)

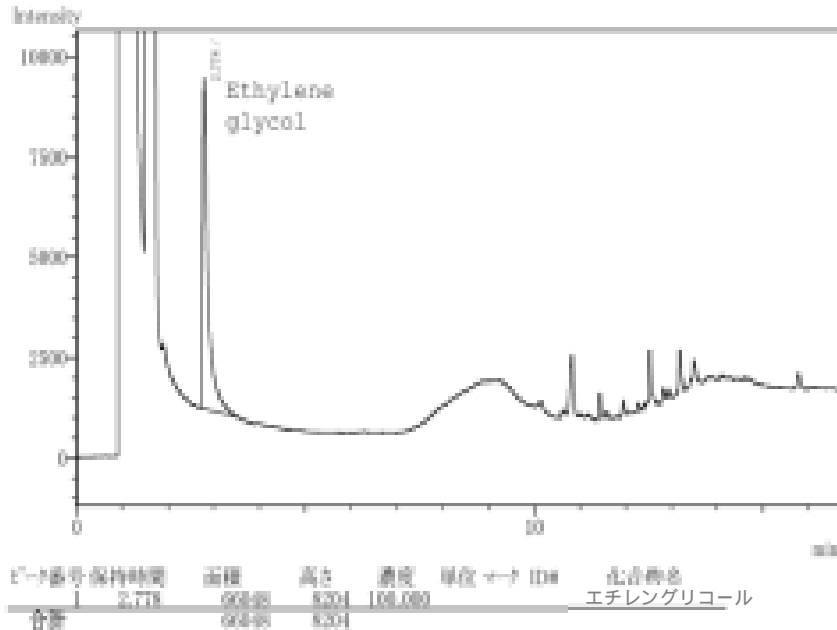


図4 検討3 クロマトグラム (標準溶液 323 mg/2 mL)

本検討1について1/1000のTLV値試験については、通気時の測定が安定しなかった。検討2についてはRt3.5のEGピーク直前に溶媒汚染によるピークが見られた。感度について検討1、2は殆ど同等であった(図2、3)。測定条件3についてはWB全量注入のため、1、2より20倍の感度増を得たが、TLV×1/10にて感度減を生じた(図5)。このため計算上TLV1/1000感度得られる筈であったが、検出できなかった。そこで、TLVの1/1000における破過および回収率測定は低濃度に対応した手法にて実施することとした(低濃度報告-誘導体法)。

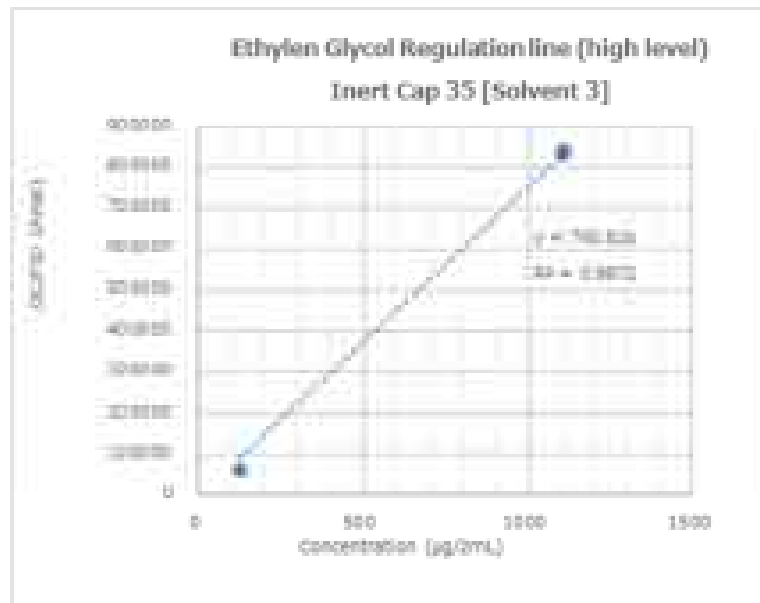


図5 検討3 1/10における感度減少例

8. 検量線

標準液を各溶媒にてEGを希釈、0.625、6.25、62.5、625.0 mg/mLの6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、検討1については62.5～625 mg/Lの範囲において良好な直線性が得られた(図5)。6.25～62.5 mg/mLについては別に検量線を用意する必要がある。これはカラム液層やGCインサート等へのEGの吸着が起こり安定しない。また、図6における分析例も次のサンプルへのキャリアオーバーが著しく発生しており、注意を要する。

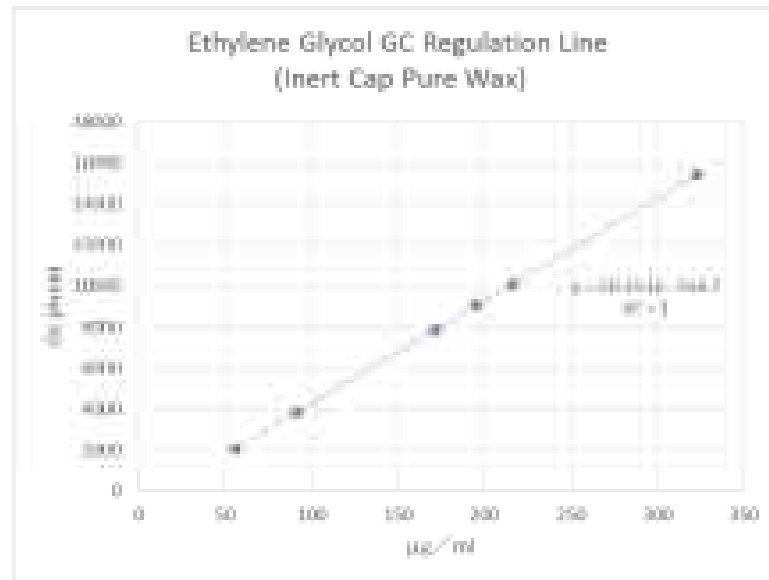


図6 エチレングリコールの検量線の例

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 0.625 µg/mL (0.1 L/min で8時間測定した場合; 気中濃度 0.026 mg/m³、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。

検討1は安定した結果が得られなかったので検討から省いた。検討2については定量下限以下であるが上記のとおり実施した。検討3はTLVの1/10濃度の繰り返し測定(N = 5)にて測定した。

$$\begin{aligned} \text{検出下限} (\mu\text{g/mL}) &= 3 \text{ SD} & \text{定量下限} (\mu\text{g/mL}) &= 10 \text{ SD} \\ \text{本件では検量線傾きを入れず計算} \end{aligned}$$

その結果、検討2、3の検出下限および定量下限は(表5)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検討3において、48 L採気で0.25 mg/m³となり、TLV-TWA : 25 mg/m³の約1/100となる。

表 5 検出・定量下限

	手法	検出下限値 (3 SD)	定量下限値 (10 SD)
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検討 2	0.15	0.5
48L 採気時の気中 濃度(ppm)		0.003 ppm (0.0063 mg/m^3)	0.008 ppm (0.0216 mg/m^3)
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検討 3	1.8	6
48L 採気時の気中 濃度(ppm)		0.03 ppm (0.075 mg/m^3)	0.1 ppm (0.25 mg/m^3)

2 mL 脱着とした場合の結果です

10. 添加回収率(通気試験)

5. 破過実験操作において、捕集チューブ部に標準溶液 TLV \times 1 添加量となるように添加し、直ちに 0.1 L/min にて 480 分間室内空気を吸引 (常温, 常湿) した。その後、脱着・分析を行い、回収率求めた。回収率は 86.1% と変動係数 1.5% と総回収率にはおいてばらつきがなく良い回収率を得た (表 3)。

低濃度リスク評価基準値 (TLV \times 1/1000 相当) における添加回収率測定の結果は後述の誘導体測定に記載する。

11. 保存性

保管性の試験はエチレングリコール低濃度測定検討結果 11 項を参考されたい。

12. まとめ

本検討の結果、エチレングリコールを TLV \times 1 ~ 1/10 まで測定・分析できることが確認できた。また、TLV \times 1/10 ~ 1/100 については別途検量線を作成する必要が認められた。これらの事を踏まえると、EG においての直接の GC 分析では標準添加法などを用い、分析系の安定を図ることが必要と考えられる。

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) NIOSH 2532 Ketons
- 3) OSHA Method Diethyl-ketone PV2136
- 4) MDHS 33/2 Sorbent tube standards. Preparation by the syringe injection technique. , UK Health and Safety Executive Standards. 1983
- 5) 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: 9.85ppm (25mg/m ³) 101.3 kPa and 20 °C are 1 ppm = 2.6 mg/m ³	物性等 沸点: 197.3 融点: -129 蒸気圧: 7-12 (20)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
サンプラー : シリカゲルチューブ(520/200 mg) (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(48 L) 保存性: 冷凍で少なくとも 14 日間までは変化がないことを確認(誘導体化法にて確認)		分析方法: 固体吸着管採取-溶媒抽出-GC/FID 脱着: 1%酢酸エチルとメタノール 溶出 30分 振とう後、遠心分離後、ろ過(PTFE ろ紙) 機器: GC2014 (Shimadzu) FID detector (Shimadzu) Autosampler (AOC-20i) (Shimadzu)
精度		
回収率; 添加量 1.2 mg の場合 85.2% (8時間)		分析条件: カラム: GL サイエンス Inert cap 35 (30m x 0.53 mmID x 0.2 μm) キャリアガス: He, 10 (5 min)-1 ml/min-20 ml/min オープン温度: 50 -30 /min-250 (3 min) 注入口温度: 250 検出器温度: 250 検量線: 62.5 - 625 mg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法: 絶対検量線
検出下限(LOD): 0.03 ppm (0.078 mg/m ³) 定量下限(LOQ): 0.1 ppm (0.26 mg/m ³)		
適用:		
妨害:		
1) 三協化学株式会社 MSDS エチレングリコール 2) NIOSH 2532 Ketons 3) OSHA Method Diethyl-ketone PV2136 4) MDHS 33/2 Sorbent tube standards. Preparation by the syringe injection technique. , UK Health and Safety Executive Standards. 1983 5) 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 3 月 3 日