

大気中エステル類、エーテル類の測定方法について

植山 洋一・落井 勅

A Study on the Determination of Esters and Ethers in Air

Youichi UYEYAMA, Tadasu OCHI I

1 緒 言

県内にはエステル類やエーテル類の有機溶剤を使用している工場が立地しており、今回未規制物質調査の一環として、これらの物質の測定方法について検討した。

測定対象とした物質は、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、n-ブチルアクリレート、メチルメタアクリレートおよびメチルセロソルブの5物質である。表1にそれらの物性等を示す。

また妨害成分として、酢酸イソプロピル、エチレンジグリコール、酢酸 n-プロピル、エチルセロソルブ、酢酸 sec-ブチル、酢酸イソブチル、エチルメタアクリレートが予想されるので、これらについても検討した。以下その結果について報告する。

2 試験方法

2.1 試薬

酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、n-ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、メチルセロソルブ（以上5物質を「測定物質」と略する。）および酢酸イソプロピル、エチレンジグリコール、酢酸 n-プロピル、エチルセロソルブ、酢酸 sec-ブチル、酢酸イソブチル、エチルメタアクリレート（以上7物質を「検討物質」と略する。）ならびにアセトン、アセトニトリル：和光純薬工業株式会社特級試薬
テナックス GC：和光純薬工業株式会社 60/80mesh

2.2 標準溶液、標準ガス

測定物質および検討物質の計12物質の試薬を各0.5g 程度精秤し、アセトニトリルで 100mlとして標準原液（5,000ppm）を調製した。

次にこの各標準原液を等量ずつ分取し混合することにより、混合標準溶液（50ppm）を調製した。

なお混合標準溶液 1μlは大気試料を1l採取した場合、0.01ppm程度の大气中濃度に相当する。

各標準原液 100μlを、1lの真空びんに注入し、加熱して標準ガスを調製した。

2.3 試料捕集管

試料捕集管は、内径5mm長さ180mmのガラス管に、テナックスGC0.6gを充てんすることにより作製した。

2.4 装置および分析条件

ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-14A

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

キャリアガス：He 45ml/min

カラム温度：160℃（5分間保持）～190℃（20分間保持）、3℃/minで昇温

注入口温度：230℃

検出器温度：250℃

水 素：50ml/min

空 気：500ml/min

カ ラ ム：Gaskuropack 55(60/80mesh ジーエルサイエンス社製)を充てんした内径2.6mm、長さ2.0mのガラスカラム

表1 測定物質の物性等

物 質 名	化 学 式	分子量	沸点(℃)	に お い など
酢酸エチル	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	88.1	176.8	無色、液体、果実臭
酢酸 n-ブチル	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	116.2	126.3	無色、液体、果実臭
n-ブチルアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	128.2	147	無色、液体
メチルメタアクリレート	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	100.1	100.3	無色、液体、甘いにおい
メチルセロソルブ	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	76.1	124	無色、液体、エーテル臭

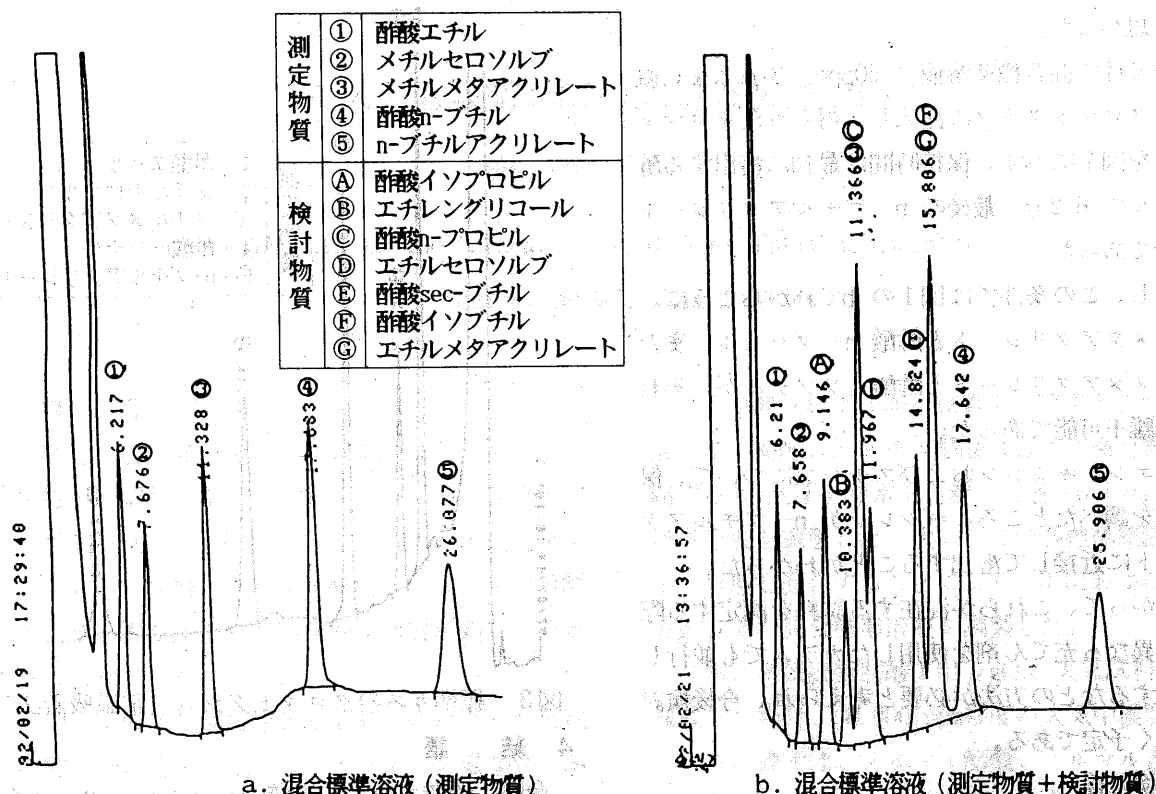


図1 混合標準溶液のクロマトグラム (直接)

データ処理器：島津製作所製 C-R5A

なお、分析はデュアルカラム・デュアル検出器の方法で行った。

3 結果および考察

低級脂肪酸エステルは、常温吸着法や低温濃縮法で捕集・濃縮し、ガスクロマトグラフにより分析する方法¹⁾が妥当であると考え、またカラム充填剤として、Gaskuropack 55²⁾を用いて、以下の検討を行った。

3.1 試料濃縮法について

常温吸着法では、ほぼ満足な結果が得られたが、低温濃縮法では良いクロマトグラムが得られなかった。そこで試料濃縮は、常温吸着法で行うことにした。

3.2 標準溶液調製用の溶媒について

標準溶液調製用溶媒は、最初に溶出する酢酸エチルよりも保持時間の短い溶媒を使用することとし、アセトンとアセトニトリルについて検討した。

いくつかのグレードのアセトンを、ガスクロマトグラフに注入してみたが、いずれのアセトンも酢酸エチルや酢酸 n-ブチルと重なるピークがみられ、

使用不能であった。

一方アセトニトリルは、ガスクロマトグラムにおいてテーリングがみられる³⁾とされているが、実際の分析には支障がなかったため、アセトニトリルを用いて標準溶液を調製することにした。

3.3 カラムの昇温条件について

カラム温度を 170℃ の定温で分析したところ、酢酸エチルは 5 分で溶出したが、メチルセロソルブは酢酸エチルのピークと近接しており、また n-ブチルアクリレートは 30 分経過してもまだ溶出しなかった。

そこで分析時間を短縮するために、昇温ガスクロマトグラフィーで分析することとした。

カラム温度としては、初期温度 160~170℃、最終温度 190~200℃、昇温速度 1~3℃/min、キャリアガス流量としては 40~50 ml/min の範囲で、混合標準溶液 3 μl を直接ガスクロマトグラフに注入することにより検討を行った。

その結果、キャリアガス流量は 45 ml/min、カラム温度は 160℃ に 5 分間保持した後、3℃/min で昇温し 190℃ に 20 分間保持する方法が、ベースラインの上昇が少なく、測定物質の分離も良く、また分析

時間も短かった。

この条件で混合標準溶液 (50ppm) 3 $\mu\ell$ を、直接ガスクロマトグラフに注入し、得られたクロマトグラムを図1に示す。保持時間は最初に溶出する酢酸エチルで 6.2分、最後の n-ブチルアクリレートで26分であった。

ただし、この条件では図1の bでわかるように、メチルメタアクリレートと酢酸 n-プロピル、またエチルメタアクリレートと酢酸イソブチルが、それぞれ分離不可能であった。

トルエン、キシレンおよびスチレンについて、保持時間を調べたところ、キシレンが n-ブチルアクリレートに近接して溶出することがわかった。

したがって、これらが混在する試料を測定する際には、異なる充てん剤を使用したカラムでも並行して分析するなどの方法が必要と考えられ、今後検討していく予定である。

3.4 検量線

試料捕集管に標準ガス 0.1~1.0m ℓ (0.05~0.50 μg) 注入して作成した検量線を、図2に示す。

検量線は、ほぼ良好な直線関係を示した。測定物質の中では、n-ブチルアクリレートの感度が低かった。

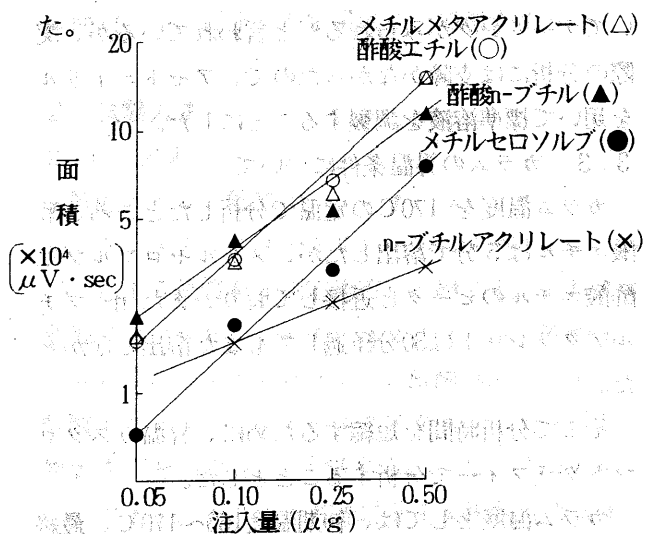


図2 検量線 (常温吸着法)

試料捕集管に、大気試料を0.2 ℓ /minの流量で5分間吸引した場合、各物質とも 0.01ppm程度まで測定可能であった。

また、この時のクロマトグラムを図3に示したが、保持時間は最後に溶出する n-ブチルアクリレートで31.7分であった。

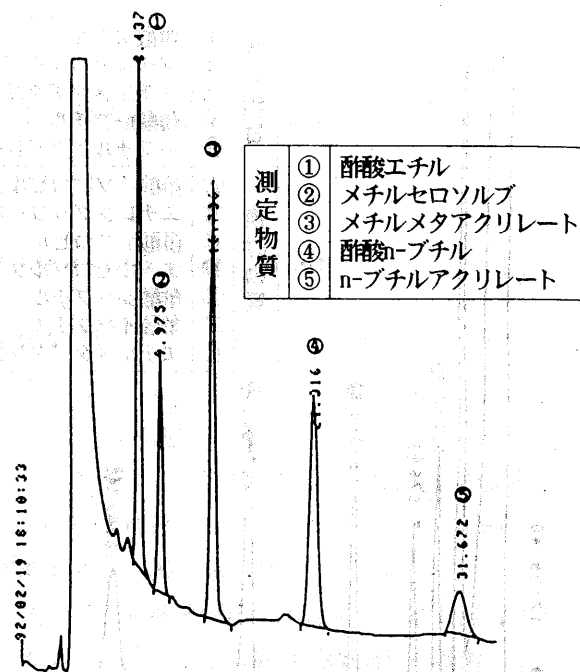


図3 標準ガスのクロマトグラム (常温吸着法)

4 結 語

今回、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、n-ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、メチルセロソルの測定方法について検討した結果は、以下のとおりであった。

- (1) 試料の濃縮法については常温吸着法が、また標準溶液調製用の溶媒としては、アセトニトリルが適当である。
- (2) 分析には、昇温ガスクロマトグラフを用いることとし、キャリアガス流量は45m ℓ /min、カラム温度は160°Cに5分間保持した後、3°C/minで昇温し、190°Cに20分間保持する方法が適当である。
- (3) 試料捕集管に、大気試料を0.2 ℓ /minの流量で5分間吸引した場合、各物質とも0.01ppm程度までは測定可能であった。
- (4) 測定対象の5物質に近接したピークを有する物質があるので、異なる充てん剤でも並行して分析するなどの方法が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 環境測定分析法編集委員会編：「環境測定分析法注解」第2巻, p297, 丸善, 昭和59年。
- 2) ジーエルサイエンス 総合カタログ, No.23, p497, 平成2年11月。
- 3) 浅原 昭三他編：「溶剤ハンドブック」, p644, 講談社, 1985。