

酢酸エチル, メチルイソブチルケトン, イソブタノールの測定について

Measurement of Ethyl acetate, Methylisobutylketone and iso-Butanol

鈴木 佳代子
Kayoko SUZUKI

合田 順一
Junichi GOUDA

塚本 武
Takesi TUKAMOTO

はじめに

悪臭防止法施行令の一部が改正され、法第2条に規定する悪臭物質として、新たに有機溶剤臭またはこげ臭を有する10物質が追加指定された。

これらの追加物質のうち、有機溶剤系の酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、イソブタノールの3物質の分析法は、告示法¹⁾では、2つの方法に分けられており、酢酸エチルとメチルイソブチルケトンがTenax GCを用いた常温吸着法または低温濃縮法、イソブタノールが低温濃縮法のみとなっている。

しかし、塗装工場等では、これらの有機溶剤系物質が同時に使用されていることが多い。

そこで、迅速な分析を行うために、これら3物質の同時分析条件について検討を行ったので、その結果について報告する。

方 法

1. 試 薬

酢酸エチル：99% シーエルサイエンス(株)
メチルイソブチルケトン：99% シーエルサイエンス(株)
イソブタノール：99% シーエルサイエンス(株)
トルエン：特級 和光純薬工業
o-キシレン：特級 和光純薬工業
m-キシレン：特級 和光純薬工業
p-キシレン：特級 和光純薬工業
スチレンモノマー：99% シーエルサイエンス(株)

2. 混合標準ガスの調製

2-1 酢酸エチル, メチルイソブチルケトン, イソブタノール混合標準ガス
酢酸エチル4 μ l, メチルイソブチルケトン6 μ l, イソブタノール4 μ lをマイクロシリンジに

取り, 校正用ガス瓶(容量1000ml, 希釈ガス:窒素)にシリコンゴム栓を通して注入し, 気化させ調製した。

2-2 有機溶剤系悪臭物質混合標準ガス

2-1の混合標準ガスの上に, トルエン, o-, m-, p-キシレン, スチレンを各5 μ lずつマイクロシリンジに取り, シリコンゴム栓を通して注入し, 気化させ調製した。

2-3 混合標準ガス試料

5 μ lの試料採取用バッグに, あらかじめ窒素を封入しておき, 2-1の混合標準ガスをガスタイトシリンジで取ってバッグに注入し, 標準ガス試料とした。

3. 分析方法

混合標準ガスを液体酸素で冷却した試料濃縮管に通し, 低温濃縮した。その後, 試料濃縮管をGCに接続し, キャリヤーガスを流しながら-193 $^{\circ}$ Cから200 $^{\circ}$ Cまで約2分間で加熱脱着させてカラムに導入し, 恒温分析した。

4. GC分析条件

装置：島津GC-4BM
検出器：FID
カラム：ガラス製, 内径3mm, 長さ3m
カラム充填剤：25% Ucon oil LB 550X
Uniport HP
注入口温度：180 $^{\circ}$ C
カラム温度：50 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C 恒温
キャリヤーガス：N₂ 40ml/分

結果および考察

1. 分離条件の検討

告示法の分析条件を表1に示す。酢酸エチル, メチルイソブチルケトン(以下, MIBKと略す。)

表1 告示法の分析条件

| 物質名 | GC分析条件 | 試料の濃縮 |
|------------------|---|----------------------------------|
| 酢酸エチル M I B K | カラム：ガラス製，内径3mm，長さ3m カラム充填剤：25% Ucon oil 50LB 550X 注入口温度：110°C カラム温度：90°C キャリアーガス：N ₂ ，50ml/分 | 低温濃縮法 常温吸着法 (Tenax GC) |
| イソブタノール | カラム：ガラス製，内径3mm，長さ3m カラム充填剤：25% PEG-1500 注入口温度：180°C カラム温度：30~120°C 4°C/分昇温 キャリアーガス：N ₂ ，50ml/分 | 低温濃縮法 |

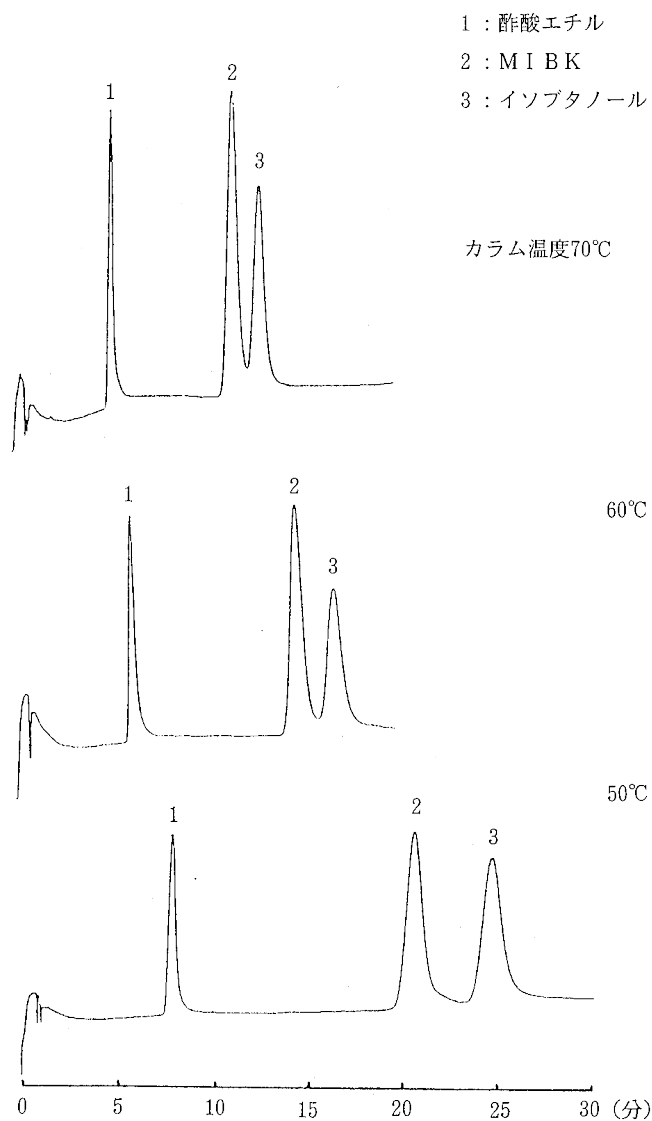


図1 各カラム温度条件におけるクロマトグラム

表2 各カラム温度条件における分離度

| カラム温度 | 保 持 時 間 (分) | | | M I B K と イソブタノールの 分 離 度 (%) |
|-------|-------------|---------|---------|------------------------------------|
| | 酢酸エチル | M I B K | イソブタノール | |
| 50 °C | 7.8 | 20.5 | 24.5 | 2.3 |
| 60 °C | 6.1 | 14.7 | 16.8 | 1.5 |
| 70 °C | 5.2 | 11.5 | 12.9 | 1.4 |

と、イソブタノールでは別々のカラムを使うことになっているが、今回はこの3物質を同時に分析するために、酢酸エチル、M I B K分析用カラムを用いた低温濃縮法による分析条件を検討した。

カラムの温度を90°Cにしたところ、M I B Kとイソブタノールが分離しなかったため、50°C、60°C、70°Cのときの分離状態について調べた。

各カラム温度条件におけるクロマトグラムを図1に示す。

また、各カラム温度条件における分離度を表2に示す。50°C、60°Cでは分離度が1.5以上で良好に分離した。70°Cでも分離度が1.4で、ほぼ分離することがわかった。

2. 繰り返し精度および回収率

酢酸エチル、M I B K、イソブタノールの最低基準濃度は、それぞれ3、1、0.9ppmである。その約1/10~1/30にあたる0.1ppmの濃度での繰り返し精度をみるため、約0.1ppmの標準ガスを1ℓ低温濃

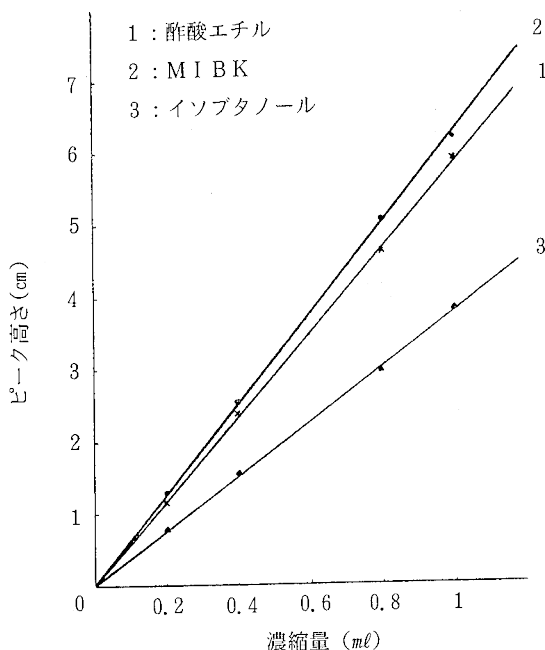


図2 検量線 (カラム温度60°C)

縮して5回繰り返し測定した。

表3に示すように、変動係数は3.4~5.6%で良好な結果が得られた。回収率はM I B Kが89%とやや低かったものの、ほぼ良好であった。

このときの検出限界値は、25°Cで1ℓ低温濃縮した場合、酢酸エチル0.02ppm、M I B K0.02ppm、イソブタノール0.01ppmであった。

3. 有機溶剤系悪臭物質 (8物質) の測定

悪臭物質のうち有機溶剤系のものは、酢酸エチル、M I B K、イソブタノール以外に、トルエン、キシレン (o-, m-, p-の異性体)、スチレンの5物質が指定されている。

そこで、これら8物質の混合標準ガスを測定し、それぞれの分離状態を調べた。

図3に示すように、カラム温度60°Cの場合、トルエンがイソブタノールに少し重なり、p-キシレンとm-キシレンが重なって分離しなかった。最後に検出されるスチレンは、保持時間が52分と遅かった。このことから、この条件で8物質を同時に分析するのは難しいことがわかった。

この条件で問題になるのは、トルエンとイソブタノールの分離がよくないことで、サンプル分析時にトルエンが多いと妨害される危険がある。

そこで、カラム温度条件を変えたときのトルエンとイソブタノールの分離状態について検討した。

図4および表4に示したように、カラム温度が70°Cでは、トルエンとイソブタノールは重なり、M I B Kとの分離度も0.86とやや悪くなる。

50°Cにするとイソブタノールとは分離するが、M I B Kと少し重なり、分離度0.89になることがわかった。

これらの結果から、カラム温度が50°Cであればトルエンを含むサンプルでも分析できることがわかった。

表3 繰り返し精度および回収率

| 物質名 | | 酢酸エチル | MIBK | イソブタノール |
|------------------|---|-----------|-----------|-----------|
| 繰 り 返 し | 1 | 0.115 ppm | 0.098 ppm | 0.102 ppm |
| | 2 | 0.105 | 0.103 | 0.096 |
| | 3 | 0.107 | 0.111 | 0.102 |
| | 4 | 0.105 | 0.107 | 0.096 |
| | 5 | 0.099 | 0.095 | 0.094 |
| 平均値(ppm) | | 0.106 | 0.103 | 0.098 |
| 標準偏差(ppm) | | 0.00515 | 0.00581 | 0.00335 |
| 変動係数(%) | | 4.9 | 5.6 | 3.4 |
| 回収率(%) | | 107 | 89 | 93 |

カラム温度60°C

カラム温度60°C

- 1 : 酢酸エチル
- 2 : MIBK
- 3 : トルエン
- 4 : イソブタノール
- 5 : m-キシレン+p-キシレン
- 6 : o-キシレン
- 7 : スチレン

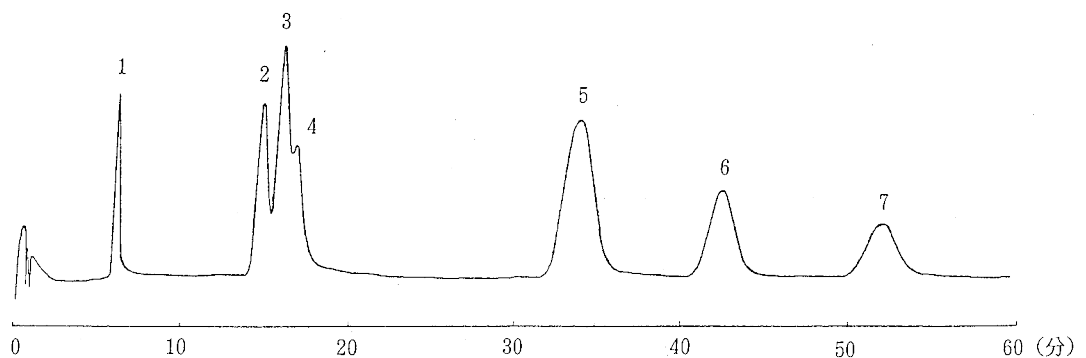


図3 有機溶剤系悪臭物質のクロマトグラム

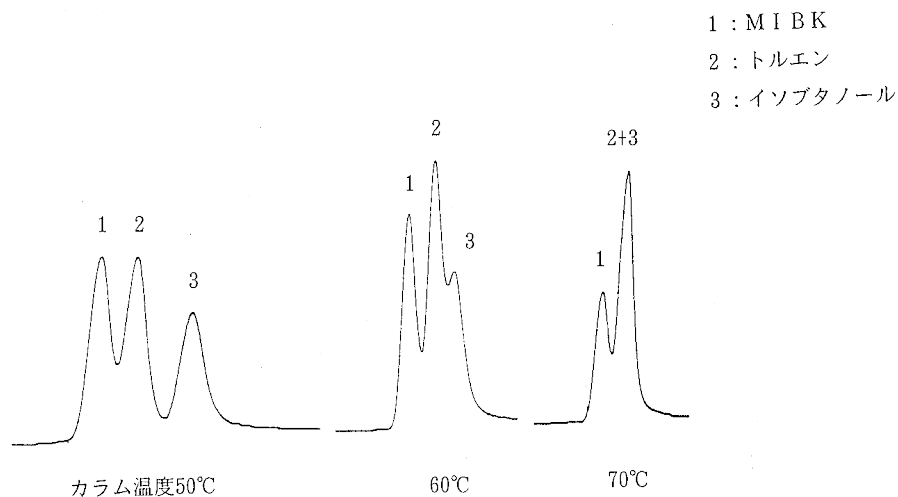


図4 各カラム温度条件におけるトルエンの分離状態

表4 各カラム温度条件における分離度

| カラム温度 | 分 離 度 (%) | |
|-------|-----------|--------------|
| | MIBKとトルエン | トルエンとイソブタノール |
| 50 °C | 0.89 | 1.2 |
| 60 °C | 0.85 | 0.46 |
| 70 °C | 0.86 | — |

しかし、トルエンの妨害を避けるには十分とは言えず、また、他にも妨害する物質がある可能性もあるため今後の検討が必要である。

今回は、低温濃縮法について検討したが、Tenax GCによる常温吸着法についても、捕集量が1ℓ以下であればイソブタノールにも使用可能であるという報告²⁾もあるので、今後の検討課題としたい。

ま と め

1. 酢酸エチル・MIBK分析用カラム(25%Ucon oil LB 550X)で、酢酸エチル、MIBK、イソブタノールの3物質の分離条件について検討した結果、カラム温度50~70°Cの恒温分析で分離できることがわかった。
2. カラム温度60°Cの恒温分析における繰り返し精度および回収率試験では、ほぼ良好な結果が得られた。
3. カラム温度50°Cで、MIBKおよびイソブタノールとトルエンが分離できたが、分離が十分であるとは言えず、今後の検討が必要である。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局：悪臭物質測定マニュアル(1994)
- 2) 房家正博, 杉本勝臣, 梅原鎬市：静岡県衛生環境センター報告, 36, 45 (1993)