

排ガス中の硫酸ジメチル、硫酸ジエチル測定法の検討

明山 恵美子^{*}, 吉村 恵史^{*}, 服部 幸和^{**}

Determination of dimethyl sulfate and diethyl sulfate
in industrial emission gas

Emiko Akiyama ,Keiji Yoshimura ,Yukikazu Hattori

Two methods were developed for the determination of dimethyl sulfate (DMS) and diethyl sulfate (DES) in industrial emission gas. In one method, DMS and DES in a gas sample were collected by using a Sep-Pak plus II cartridge and eluted with acetone. The DMS and DES were thus determined by capillary gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The detection limits and recoveries for DMS and DES were 0.013 mg/m³ and 99.8% , and 0.0022 mg/m³ and 97.1% , respectively. In another method, DMS was collected by bubbling a gas sample through 25 ml of a absorption solution. Hydrolyzed DMS was determined as monomethyl sulfate by ionchromatography. The detection limit was 0.095 mg/m³. This method was more useful for analysis of a gas sample containing above 4.6% water.

^{*} 大阪府公害監視センター 大気環境課

^{**} 大阪府公害監視センター 化学環境課

Air Analysis Section, Osaka Prefectural Environmental Pollution Control Center

Environmental Chemistry Section, Osaka Prefectural Environmental Pollution Control Center

はじめに

近年、大気中の微量有害化学物質による健康影響が注目されている。大気汚染防止法においては平成 8 年に改正を行い、長期毒性が有り大気汚染の原因となるものを有害大気汚染物質として 234物質を挙げている。

また、「大阪府化学物質適正管理指針」においても 123の化学物質を管理物質に指定し、大気中の排出を抑制するため、事業者等に適正な管理を義務づけている。

硫酸ジメチル、硫酸ジエチルは、上記のいずれのリストにも挙げられている。

特に、硫酸ジメチルは毒性が強く、発ガン性があることから米国産業衛生専門会議 (ACGIH) 及び日本産業衛生学会において作業中の許容濃度が 0.52mg/m³,0.1ppm と定められている。医薬品の中間生成物、有機合成のメチル化剤として使用されており、大阪府内における使用量は年間 100トン弱である。(大阪府環境指導室調査による)

硫酸ジメチルについては大気中の粒子、作業環境などの測定法について検討されているが、排ガスに適した測定法は報告されていない。また、硫酸ジエチルについては測定法が検討されていない。

今回、空気中の硫酸ジメチル、硫酸ジエチルを同時に高感度で測定する方法を検討し、工場排ガスの分析に適用して、良好な結果を得たので報告する。

また、試料中にミストや水分が多く存在する場合の硫酸ジメチルの測定方法について、検討したので併せて報告する。

1.捕集管－GC / MS による測定方法
実験方法

1.試薬

硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルはアルドリッチ製の純度 99 % 以上の試薬を用いた。

アセトンは和光純薬製の有機合成用脱水試薬を用いた。硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルをアセトンで希釈しておよそ 1000ppm 溶液としたものを標準原液とした。冷暗所に保存し、使用時にアセトンで適宜希釈して標準溶液とした。

2.捕集管及び試料採取方法

捕集管は Waters 社 (USA) 製の Sep-pak[®] plus PS- を使用した。これをアセトン 3ml で洗浄後、高純度窒素ガス 5 ℓ を通気し乾燥させ、使用時まで冷暗所に保存した。

2 連にした捕集管の後ろに流速計付き吸引ポンプを接続し、1 ℓ /min で約 3 0 ℓ の排ガス試料を採取した。

3.試験液の調製

捕集管に 1 ml/min 程度の速度でアセトン 2 ml を通し、硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルを溶出させた。

結果及び考察

1. GC / MS の分析条件の検討

カラムの種類及び昇温条件、MS 条件について検討したところ、Table 1 の条件が分離、感度が良好であった。硫酸ジメチル、硫酸ジエチルのマススペクトルは Fig.1 ,Fig. 2 に示すとおりで、硫酸ジメチルについては、定量用イオンに m/z = 95 , 確認用 m/z = 66を、硫酸ジエチルについては定量用イオンに m/z = 139 , 確認用 m/z = 111を使用した。

硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの SIMクロマトグラムを Fig.3 に示す。

2.検量線

標準溶液 0.2 ~ 6 μg/ml における硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの GC / MS の絶対検量線を Fig.4 ,Fig. 5 に示す。これにより 0.2 ~ 6 μg/ml の範囲で硫酸ジメチル、硫酸ジエチルとも良好な直線性が確認された。

3.定量下限

GC / MS における硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの定量下限値を検討した。溶液濃度 0.2 ~ 0.3 μg/ml の試料を 5 個調製、分析した。得られた標準偏差の 1 0 倍を定量下限値とした。結果を Table 2 に示す。大気を 3 0 ℓ 捕集した場合、硫酸ジメチルの定量下限値は、0.013mg/m³ (0.0026ppm) で ACGIH および日本産業衛生学会勧告値 0.52mg/m³ (0.1ppm) の 1 / 40 程度まで定量できるので、作業環境測定にも充分適用できると考えられる。

Table. 1 Analytical conditions of GC/MS

GC condition	
Gas chromatograph	Hewlett-Packard HP6890
Column	J&W 30m*0.25mm.D.*0.25 μ m film thickness DB-5
Carrier Gas	He 1.2ml/min
Column Temperature	45 -2min.-10 /min.-100 -20 /min-160 -2min.
Injection Temperature	180
Injection mode	Splitless
Injection volume	1.0 μ l
MS condition	
Mass spectrometer	JEOL Automass system
Ion souurse Temperature	200
Interface Temperature	230
Ionization Voltage	70eV
Moniter Ion(m/z)	66, 95, 96, 111, 125, 139

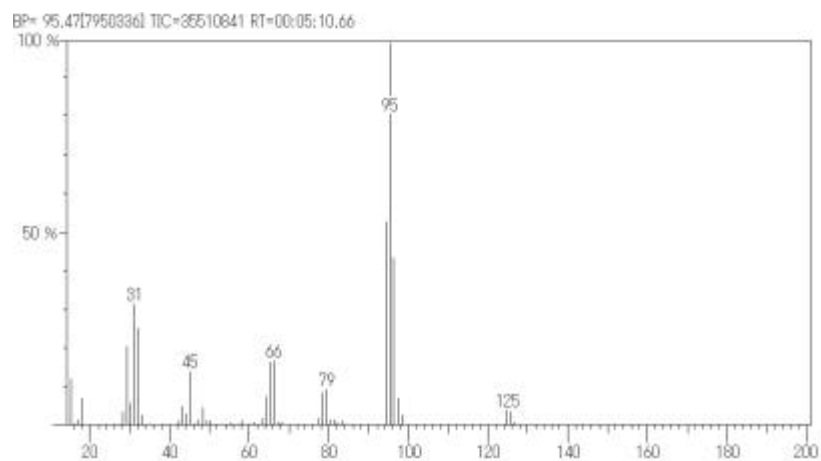


Fig.1 Mass spectrum of DMS

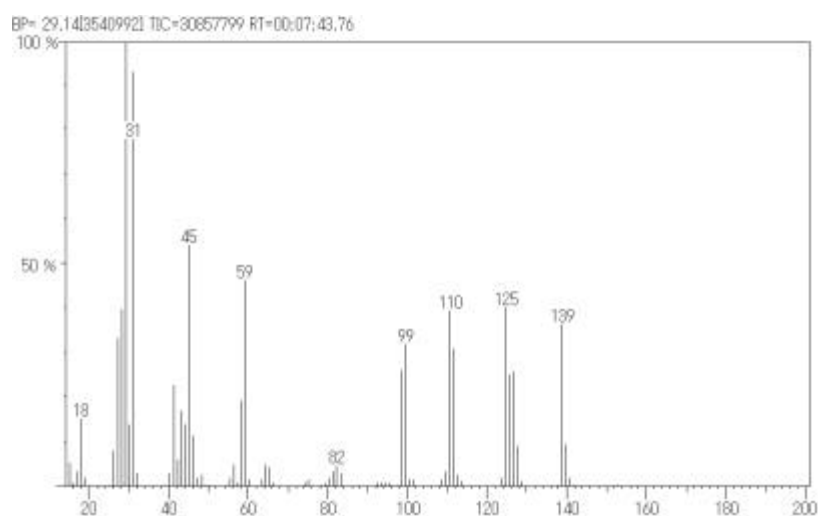


Fig.2 Mass spectrum of DES

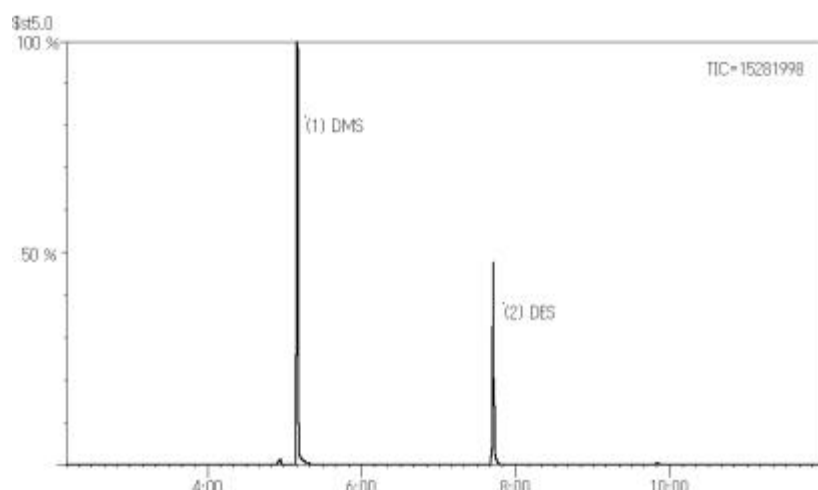


Fig.3 SIM chromatogram by GC/MS

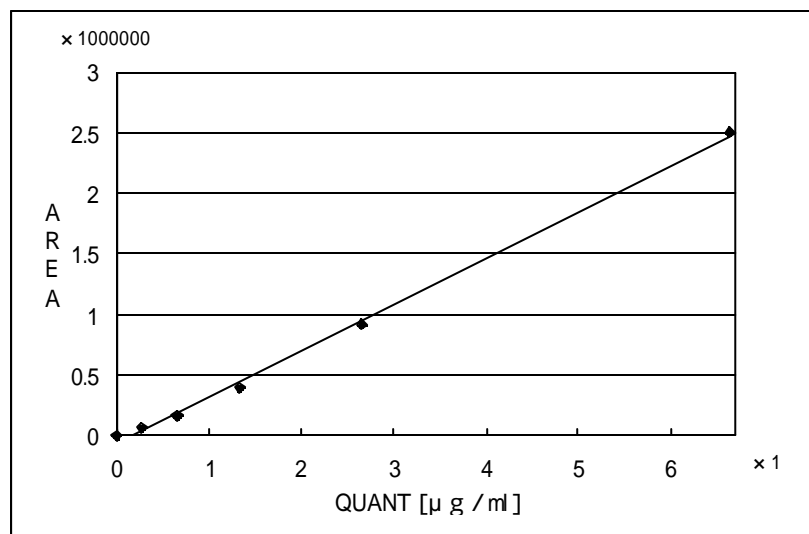


Fig.4 Calibration Curve of DMS

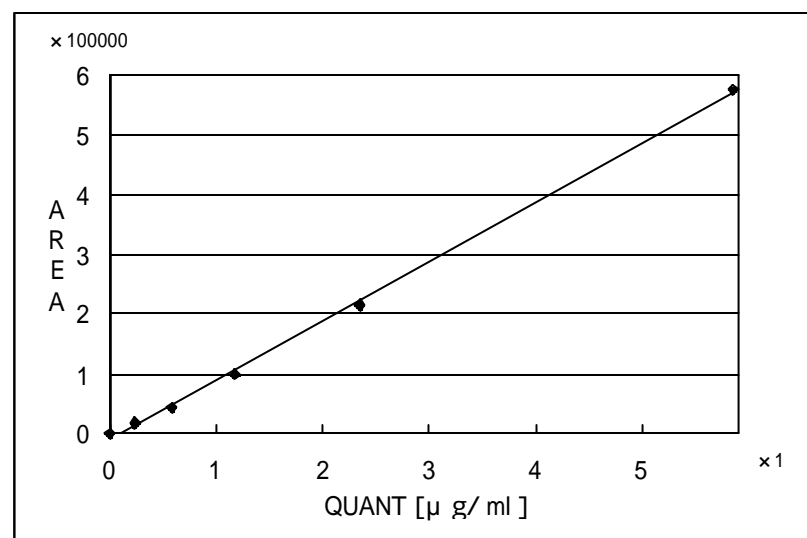


Fig.5 Calibration Curve of DES

Table 2 The detection limits in the GC/MS analysis

	($\mu\text{g/ml}$)	(mg/m^3) *	(ppm) *
DMS	0.19	0.013	0.0026
DES	0.032	0.0022	0.0003

* sampling volume: 30 ℓ

4. 捕集管の回収率及び保存性

洗浄調製済みの捕集管に硫酸ジメチル、硫酸ジエチル各 5 μg を添加し、窒素ガスを 1 ℓ/min で 20 ℓ 通気した。冷暗所に 1 日保存した後、溶出液を分析した。

また、4 週間保存した捕集管についても、同様に分析し保存性を検討した。結果を Table 3 に示す。捕集翌日の回収率は、どちらもほぼ 100 % であるが、4 週間を経過すると硫酸ジメチル 93 %、硫酸ジエチル 83 % に低下している。捕集後は、できるだけ早く分析することが望ましい。

Table 3 The stabilities of DMS and DES on the cartridge

Storage period	1 day (n=4)		26days (n=4)	
	aver. rec. (%)	R.S.D (%)	aver. rec. (%)	R.S.D (%)
DMS	99.8	7.0	93.3	4.7
DES	97.1	3.0	83.1	4.4

n: the number of runs.

aver. rec.: averaged recovery.

RSD: relative standard deviation.

5. 破過容量

捕集管を 2 本連結し、1 段目に硫酸ジメチル、硫酸ジエチル各 5 μg を添加し、室内空気 60 ℓ を通気した。冷暗所に 1 日保存した後、溶出液を分析した結果、2 段目からはどちらも検出されず、回収率も良好であった。よって 60 ℓ 程度までは 1 段の捕集管で採取が可能であった。

6. 排ガス中の水分の影響

排ガス中の水分量が多い場合、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル

の捕集効率が低下したり、分解したりすることが考えられるので、試料中の水分の影響について検討した。

水分を含有するガスは、ポリエステル製バッグに空気を封入し、気化しうる量より過剰の蒸留水を添加、恒温槽内で加温して調製した。水分量の調整は恒温槽の温度を変えることにより行った。水分量の測定は、捕集管の代わりに塩化カルシウム吸湿管を連結してガスを吸引し、重量変化量から求めた。

硫酸ジメチル、硫酸ジエチル各 5 μg を添加した捕集管に上記の水分を含むガスを 20 ℓ 通気し、GC / MS を用いて分析、回収率を求めることにより、どの程度の水分を含有するガスまで捕集可能か検討した。結果を Table 4 に示す。

この結果から、水分 4 . 6 % 程度までなら捕集管で採取が可能なのことが確認された。

Table 4 Effects of water content in a sample gas on the recoveries of DMS and DES

Water content	3 . 3 %	4 . 6 %	6 . 4 %
DMS	100	92 . 4	66 . 5
DES	100	94 . 4	76 . 7

* Amount placed on the cartridge: 5 μg

7 . 実試料への適用

本法を化学工場の排ガスの測定に適用した。GC / MS による分析例をFig.6に示す。この工場では原料に硫酸ジメチルを使用しており、試料から硫酸ジメチルが検出された。硫酸ジエチルは検出されなかった。

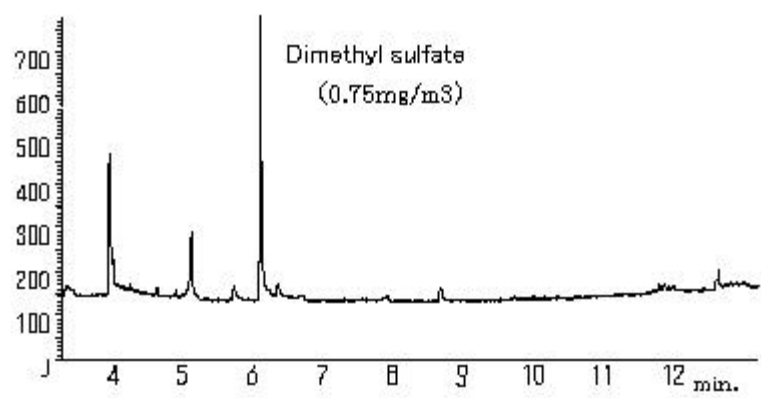


Fig.6 SIM chromatogram of an industrial emission gas sample

2 . 吸収液捕集－Ⅰ法による測定

実験方法

1 . 測定方法の概要

硫酸ジメチルは水と、次式のように反応し硫酸モノメチルを生成する。この反応を利用して、排ガス中の硫酸ジメチルを吸収液に捕集し、生じた硫酸モノメチルイオンをイオンクロマトグラフにより分離、定量する。



2 . 試薬及び標準液の調製

硫酸ジメチルの標準液は前記（捕集管 - GC / MS 法）のとおりである。硫酸モノメチルナトリウム水和物はアルドリッチ製試薬を用いた。溶離液は、和光純薬製の特級炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムをイオン交換水で希釈して Table 5 の濃度に調製して用いた。無機陰イオン標準物質には和光純薬製イオンクロマトグラフ用標準液を用いた。

3 . 試料捕集方法

溶離液 25 ml に排ガスを 1 ℓ /min で通気し、硫酸ジメチルを捕集する。室温で 24 時間以上放置した液を試験液とする。

結果及び考察

1 . 測定条件の検討と硫酸ジメチル分解物の同定

市販の無機陰イオン混合標準液に硫酸モノメチルナトリウムを添加した試料で、分析条件を検討した。Table 5 の条件が分離状況が最も良かった。標準物質のクロマトグラムをFig. 7 に示す。

また、後に述べる方法で硫酸ジメチルを分解反応させたときのクロマトグラムをFig. 8 に示す。保持時間(2.10分)から硫酸モノメチルイオンであると同定できた。

Table 5 Analytical conditions of Ⅰ

Ion chromatograph	DIONEX QIC
Detector	Conductivity Detector
Separation column	AS4A
Pre column	AG4A
Suppressor	ASRS-2-2-1
Eluent	1.0mM-Na2CO3+1.5mM-NaHCO3 1.47ml/min.
Injection volume	50 μℓ (loop)

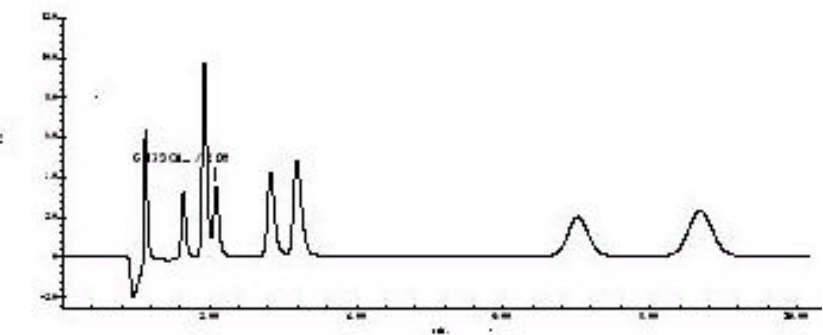


Fig.7 Ion chromatogram of the anion standards

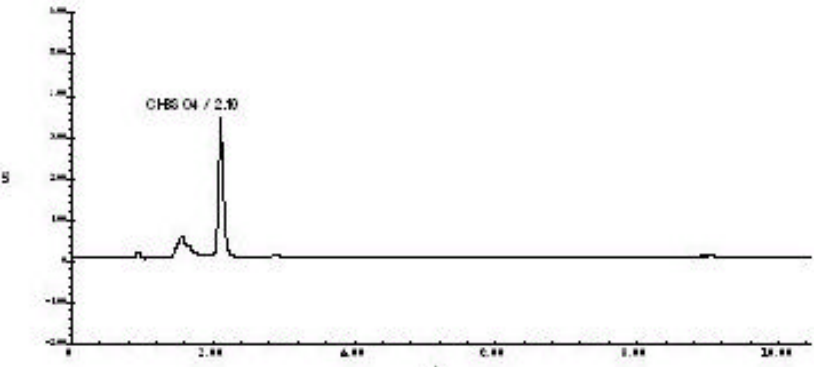


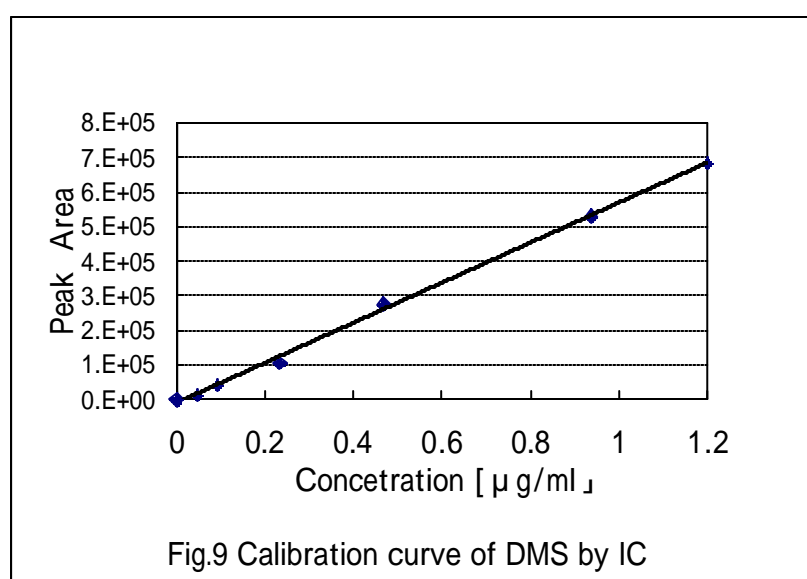
Fig.8 Ion chromatogram of monomethyl sulfate ion originated from DMS

2. 硫酸ジメチルの捕集方法の検討

硫酸ジメチルを直接、捕集する場合の吸収液について検討した。水を吸収液にした場合とイオンクロマトグラフの溶離液を用いた場合では、Fig. 10のとおり、溶離液の方が若干、感度が高かった。また、溶離液を用いるとウォーターディップによるベースラインの変動がないので溶離液を硫酸ジメチルの吸収液とした。

3. 検量線

標準物質として、硫酸ジメチルを吸収液に添加し、清浄空気を10ℓ通気した後、室温で24時間放置した。生成した硫酸モノメチルイオンの面積と添加した硫酸ジメチルの量から検量線を作成した。結果をFig. 9に示す。溶液濃度 0.05～1.0 μg/ml の範囲で良好な直線関係が確認された。



4. 硫酸ジメチルの分解速度と安定性

吸収液に硫酸ジメチルが1 μg/ml になるように添加し、約10ℓの空気を通気した後、試験液をイオンクロマトグラフに注入した。添加からの時間と面積値の関係をFig. 10に示す。室温に放置した場合、24時間で安定な状態になった。

また、この方法で調製した約2 μg/ml の標準液は3ヶ月間、感度の変更がなく安定していた。硫酸ジメチルの硫酸モノメチルへの分解はこの状態で安定していることが確認された。

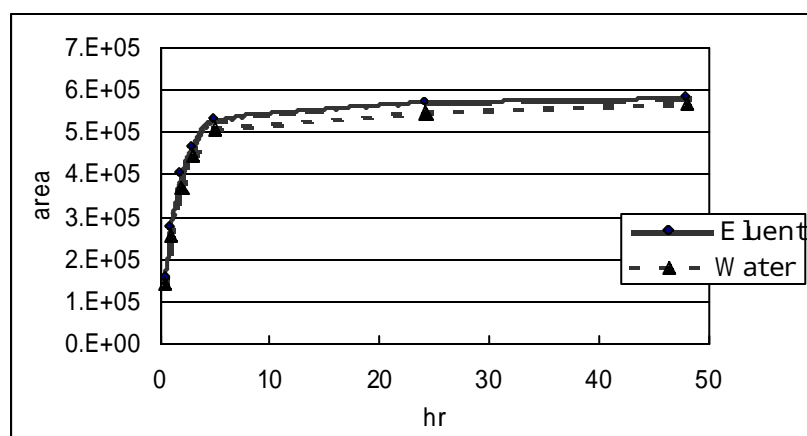


Fig.10 Formation and stability of monomethyl sulfate ion originated from DMS in the sampling media

5. 定量下限

硫酸ジメチル濃度0.1 μg/ml の吸収液25ml を5個を調製した。3の方法で試料を測定し、標準偏差の10倍を定量下限値とした。25ml の吸収液で空気を30ℓ捕集した場合、定量下限値は0.095mg/m³ ,0.017ppmであった。日本産業衛生学会勧告値を充分満たしているので作業環境測定にも適用できると考えられる。

まとめ

排ガス中の硫酸ジメチル、硫酸ジエチルの測定方法について検討した。Sep-pak plus PS- カートリッジに排ガスを通気した後アセトンで溶出し、GC/MSで分析した。排ガス中に水分が4.6%以上含まれている場合は、吸収液に排ガスを通気し、生成した硫酸モノメチルイオンをイオンクロマトグラフ法で測定することにより硫酸ジメチルを定量した。

両測定法とも、定量下限値、標準偏差、回収率について良好な結果が得られており、排ガスの測定に適用できることが明らかになった。

また、操作が簡便であり、定量下限値も日本産業衛生学会勧告値を充分満たしているので作業環境測定にも有用な方法であると考えられる。

参考文献

- 1) 大阪府環境保健部環境局大気課：大阪府化学物質適正管理指針(1995)
- 2) 労働省安全衛生部環境改善室：測定法各論，硫酸ジメチル，332-336，作業環境測定ガイドブック3 - 特定化学物質関係（石綿・金属類を除く）(1998)
- 3) 古賀清美他：排ガス中の有害物質の測定法（ ） - GC/MS 及びGC/FTIDによるアクリアミドの分析，環境科学，8，489-502(1998)
- 4) M.L.Lee,D.W.Later,D.K.Rollins,D.J.Eatough and L.D.Hansen:Dimethyl and Monomethyl Sulfate:Presence in Coal Fly Ash and Airbone Particulate Matter,SCIENCE, 207 ,11,186-188(1980)
- 5) D.J.Eatough, et al.:The Identification and Chemistry of Dimethyl Sulfate in the Atmosphere,World Clean Air Congress,7 393-401(1986)
- 6) 日本規格協会：排ガス中のダスト濃度の測定方法Z 8808-6. 排ガス中の水分量の測定,875-878,JISハンドブック環境測定 - 1998(1998)