

光学強化型FT-IRを利用したエチレンオキシドの排出ガス連続モニタリング

背景

エチレンオキシド (EtO) は、発がん性や変異原性のある化合物で、特に医療用製品の滅菌剤やエチレングリコール製造の反応中間体として化学工業分野でよく使用されています。その毒性から、米国連邦政府、州、および地方の規制当局は、商業用滅菌器とその周辺に存在する非常に低濃度なレベルのEtOのモニタリングに関心を示しています。

測定における課題

低濃度エチレンオキシドの検出は、サンプルマトリックス中に現れるCO₂、プロパン、アセトアルデヒドなどの同一分子量の干渉種が存在するため、四重極型質量分析計では測定困難です。また、EtOは特に酸との反応性が高く、実験室でその後の分析を行うために安定したサンプルを採取することが困難です。滅菌施設のスクラバーシステムでは、水性酸を使用して酸化エチレンをエチレングリコールに変換することがあり、もしサンプルに残留する酸のミストが存在する場合、その一部が失われる可能性があります。また、EtOは沸点が低いため、トラップして濃縮することが困難です。

これらの課題を解決するためには、EtOをリアルタイムで直接測定するために最適化された分析技術が必要です。

ソリューション

Thermo Scientific™ MAX-iR™ FT-IRガスアナライザーは、新しいThermo Scientific™ StarBoost™テクノロジーにより、これらの課題に対応できます。この光学強化ソリューションにより、MAX-iRガスアナライザーの感度 (SNR) は劇的に向上し、最小検出限界 (MDL) は、他の市販のアナライザーに比べて50倍低くなります。

MAX-iRガスアナライザーは、非常に長い光路長のガスセルを必要としません。

光学的に強化されたFT-IR (OE-FTIR) 技術により、ppb以下のEtOをリアルタイムで検出することができます。

このMAX-iRアナライザーは、完全に自動化されたThermo Scientific™ EMS-10™ 連続排出ガスモニタリングシステム (CEMS) に搭載されています。柔軟なThermo Scientific™ MAX-Acquisition™ 制御ソフトウェアを含み、米国環境保護庁 (US EPA) のCEMS規格に適合しています。

このアプリケーションノートでは、EMS-10システムがEtOの連続排出ガスモニタリングのアプリケーションをどのように満たしているかを、実験室での性能試験と現場の実地試験の組み合わせにより実証しています。

フィールドトライアルは北米の商業用滅菌施設で実施され、EMS-10システムを利用して、EtOの排出を連続的に測定しました。(US EPA ALT-142は、40 CFR Part 63, Subpart Oで規制されている商業用滅菌器のEtO排出試験において、ガスクロマトグラフィー (GC) の代わりにOE-FTIRを使用することを承認しています)

全てのデータは、MAX-iRガスアナライザーとStarBoostテクノロジーで構成されたEMS-10システムで収集されました。FT-IRシステムの仕様構成の詳細は、表1に記載されています。

表1. MAX-iR ガスアナライザーの仕様

検出器	InAs
参照レーザー	VCSEL diode laser
ガスセル光路長	9.86 m
ガスセル容積	0.4621 L
圧力	1 atm
ガスセル窓板	CaF ₂
ガスセルOリング	Viton
ガスセルミラー材質	ニッケルめっきアルミニウム (金めっき)
StarBoost 光学強化用フィルター	ロングパスフィルター
測定波数範囲	2,900~3,400 cm ⁻¹

表2. 基準ガスとして利用したガスの詳細

Cylinder ID	Expiration date	Gas	Certified concentration	Analytical uncertainty
CC736527	2023年9月30日	エチレンオキシド	1,223 ppb	±10%
		エタン	100.20 ppm	±10%
CC512410	2030年5月25日	エチレン	97.78 ppm	±1%

ラボベースのパフォーマンスにおける考察
サンプル

測定に使用した認証EtO標準ガスの詳細を表2に示します。テストプロトコルには、連続的なスパイク回収を確認するためのトレーサーとしてエタンを含む基準ガスを利用しました。エチレンは、校正用トランスファー標準 (CTS) として使用し、CTSガスをを用いて、ルーチンテスト前のQA/QCを行います。

これらの標準ガスの濃度は米国標準技術局 (NIST) トレーサブルの校正用スタンダードおよび (または) NISTガス混合標準物質との直接比較により、ガス製造会社によって検証されています。超高純度 (UHP) 窒素は、基準ガス混合物の希釈とMAX-iRアナライザーのゼロ設定に使用しました。本試験の前に、MAX-iRの機器診断と直接校正チェックを行い、アナライザーが正しく機能していることを確認しました。

検出限界

検出限界 (LOD) テストは、代表的なガスマトリックスにおいてバックグラウンド以上で検出できるEtOの最小量を示すものです。測定はEMS-10システムを用いて、ターゲットサンプル流量で実験室の周囲空気をサンプリングしました。EtOのデータは7~11回の連続した1分間のスキャンで測定され、LODはこれらの測定値の標準偏差の3倍と定義されました。結果を表3に示します。

表3. エチレンオキシドのLOD計測結果

	平均	標準偏差 (σ)	LOD (3σ)
Ethylene oxide (ppb)	-0.3	0.2	0.6

精度・直線性

EtO測定の精度と直線性は、排出ガスの標準濃度付近で検討しました。EtOの基準ガスをMAX-iRアナライザーに導入し、直接測定しました。

その後、基準ガスを窒素で希釈し、低濃度 (26.6 ppb)、中濃度 (51.9 ppb)、高濃度 (99 ppb) の3つの濃度水準を作成し、同じガス濃度が連続して2回導入されないように、それぞれ3回ずつ、合計9回測定しました。各レベルについて、期待される基準濃度と平均測定濃度との差をスパン値 (99 ppb) で割った値を誤差として計算しました。また予想濃度対平均測定濃度をプロットし、直線性 (R^2) を算出しました。精度の結果については表4に、直線性の評価結果は、図1に示します。

表4. エチレンオキシドの精度評価

レベル	繰り返し	EtO 濃度 (ppb)		誤差 (%)
		Target	Measured	
Zero	1	0.0	-1.1	~MDL
Low	1	26.6	24.6	-1.95%
Mid	1	51.9	50.5	-1.38%
High	1	99.0	98.1	-0.93%
Zero	2	0.0	-1.1	~MDL
High	2	99.0	98.2	-0.76%
Mid	2	51.9	50.7	-1.12%
Low	2	26.6	24.8	-1.72%
Zero	3	0.0	-0.6	~MDL
High	3	99.0	99.4	0.35%
Low	3	26.6	25.2	-1.40%
Mid	3	51.9	51.0	-0.86%

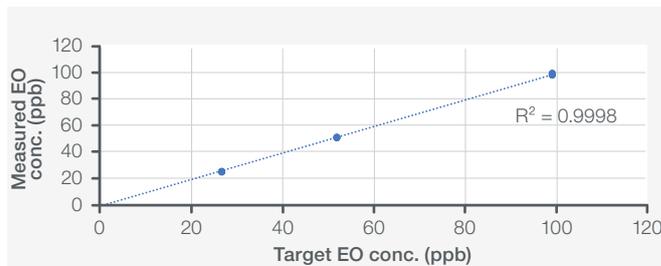


図1. エチレンオキシドの直線性評価

レスポンスタイム

このテストでは、EtO濃度の変化に対してEMS-10システムが反応するまでの時間を測定しました（ターゲットサンプル流量で実施）。ゼロガスは、サンプルの流量を超える流量でEMS-10システムに導入しました。その後、EtO基準ガスを高レベル（99 ppb）で導入し、EtOの応答が安定化した（1%以上変化しない）時点で、フルスケールの95%に達するまでの時間（「上昇時間」）を測定しました（12秒間）。ゼロガスを再び導入し、EtOの反応が安定したら、フルスケールの5%未満に達するのに必要な時間（「下降時間」）を測定しました（11秒）（図2）。

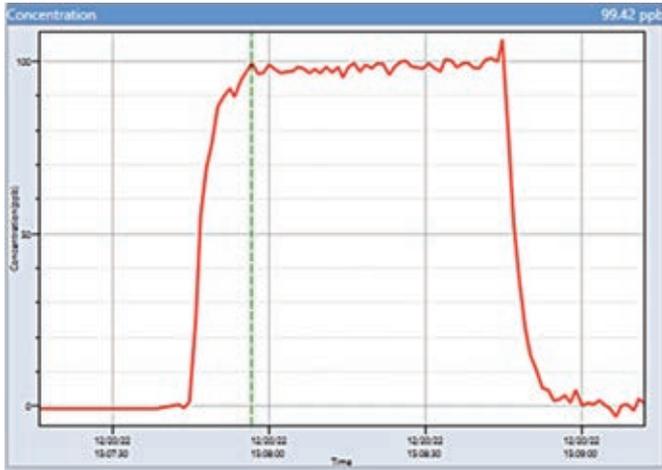


図2. エチレンオキシドの応答時間

フィールドへの適用

フィールドトライアルは、商業用滅菌施設で実施しました。EMS-10システムをUS EPA ALT-142に従って、共通煙突からのEtO排出量を連続的に測定しました。ステンレス製プローブを煙突の中に挿入し、120 °Cに加熱された約30 mのサンプルラインに取り付けました。このサンプルラインは、120 °Cに加熱された微粒子フィルターとダイヤフラムポンプを搭載したEMS-10システムに接続しました。また、試験場所からサンプルを取り除くために非加熱の排気ラインをEMS-10システムの出口に設置しました。

試験前のルーチン診断と直接校正チェックの後、US EPA Method 301に従って、分析物をスパイクし、装置の精度と機器のバイアスを確認しました。これはサンプリングトレイン全体に問題があった場合においても、EMS-10システムを通してEtOが輸送されたことを示します。EtO基準ガスは、154 ppbの濃度で煙突の排気ガスにスパイクしました（表5と表6）。

表5. US EPA Method 301 Section 12による分析物スパイクの測定結果

テスト	トレーサー濃度 (ppmv)		希釈係数	EtO濃度 (ppmv)		計算上のスパイク濃度 (ppmv)	回収率
	Spiked	Native		Spiked	Native		
1	29.188	0.013	0.061	0.136	0.028	0.146	92.7%
2	29.306	0.059	0.061	0.138	0.036	0.151	91.1%
3	29.273	0.041	0.061	0.140	0.034	0.148	94.1%
4	29.386	0.056	0.061	0.138	0.041	0.155	88.6%
5	29.365	0.047	0.061	0.142	0.038	0.153	92.8%
6	29.404	0.087	0.061	0.143	0.030	0.146	98.1%
7	29.392	0.048	0.061	0.144	0.042	0.157	91.7%
8	29.439	0.068	0.061	0.143	0.043	0.157	90.8%
9	29.373	0.048	0.061	0.146	0.044	0.158	92.5%
10	29.416	0.076	0.061	0.147	0.042	0.156	94.2%
11	29.422	0.051	0.061	0.142	0.045	0.159	89.3%
12	29.425	0.099	0.061	0.148	0.045	0.159	93.1%
Mean	29.366	0.058	0.061	0.142	0.039	0.154	92.4%

表6. US EPA Method 301 Section 12に基づく統計評価

バイアス評価	計測値	基準	判定
相対的バイアス, BR	7.63%	< 10%	PASS
相対的標準偏差, RSD	2.82%	< 20%	PASS

結果とまとめ

StarBoostテクノロジーを搭載したEMS-10システムは、商業用滅菌および化学製造施設からの低レベルEtO排出をモニタリングするための理想的なソリューションを実現します。

EMS-10 OE-FTIRシステムは、LODが1 ppb未満、応答時間が15秒未満と、一般的にLODが50 ppb、分析時間が10分以上の標準的なGCシステムと比較して、優れた性能を示しています。

検出限界の低い技術を使用することで、スタック濃度が日常的に50 ppb以下である場合であっても排出量の過大申告を防ぐことができます。

EMS-10 OE-FTIRシステムの性能は、現在のEtOに関する米国環境保護庁の基準を上回っているだけでなく、システムの柔軟性と感度により、有害大気汚染物質排出基準 (NESHAP) や滅菌施設の酸化エチレン排出基準 (40 CFR Part 63, Subpart O) の変更など、変化する規制に容易に対応することができます。

表7. 結果のまとめ

テスト	測定	結果
テスト検出下限値	3 σ	0.6 ppb
精度	平均誤差 (%)	-1.08%
直線性	R ²	0.9998
応答時間	上昇時間	12 seconds
	下降時間	11 seconds
スパイクの回収率	平均回収率	92.37%
US EPA Method 301	想定多岐バイアス	7.63%
	精度 (RSD)	2.82%

詳しくはこちら thermofisher.com/ems-10

研究用にも使用できません。診断用には使用いただけません。
 ©2023 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.
 All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.
 実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。
 価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。
 標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc FTIR185-A2306OB

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com