医療用具中の残留エチレンオキシドの比色定量法¹⁾

新谷英晴,²⁾ 大場琢磨²⁾

国立衛生試験所 療品部

Colorimetric Determination of Residual Ethylene Oxide on Medical Devices¹⁾

HIDEHARU SHINTANI,²⁾ TAKUMA ŌBA²⁾

National Institute of Hygienic Sciences, Department of Medical Sciences²⁾

1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo

(Received March 3, 1981)

A colorimetric determination of ethylene oxide (EO) and a trapping procedure of residual EO in medical devices were studied.

In the trapping procedure, EO-sterilized samples were introduced into a heating chamber and heated at 70°C under nitrogen gas flow at 100 ml/min for three hours. The desorbed EO was trapped by two impingers in series, which contained 10 ml of 5N sulfuric acid solution, and the impingers were allowed to stand for one hour at room temperature.

The aliquots of the contents were collected from each of the impingers, adjusted to pH 5 and used as test solutions for EO determination.

In the colorimetric determination for EO, 4 ml of trisodium paraperiodate solution acidified to pH 5 were added to the test solutions and allowed to react for 30 minutes at room temperature. To this, 2 ml of 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone hydrochloride solution were added and allowed to react for 30 minutes at room temperature. Further 30 ml of mixed solution of ferric chloride and sulfamic acid were added and after 10 minutes the solution was diluted to 100 ml with water. Absorbance was measured at 628 nm.

EO recovery of 98% was obtained by using this colorimetric determination and trapping procedure.

Keywords—ethylene oxide; ethylene glycol; trisodium paraperiodate; colorimetric determination; 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone; medical device; polyvinyl chloride; non-woven cloth

緒 言

滅菌剤として使用されるエチレンオキシド (EO) の医療用具中の残留に関して、Food and Drug Administration (FDA) 等より規制の提案がなされている。³⁾ EO 比色定量法としては、エチレングリコール (EG) を経てホルムアルデヒドに転換して定量する方法が多く用いられている。⁴⁾ 3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン塩酸塩 (MBTH) を発色試薬として用いるアルデヒド比色定量法^{5a, b)} は、他の発色試薬を用いる EO 比色定量法⁴⁾ に比べ、感度や操作の点ですぐれている。⁵⁾

そこで高嶋の報告した MBTH を用いる EO 比色定量法⁶⁾ を追試したところ、EG 標準溶液の濃度が 0.5 µg/ml 以下では発色時に濁りが生じ、かつ呈色が不安定で

あった。一方、Scoggins はメタ過ヨウ素酸は MBTH を酸化するが、パラ過ヨウ素酸は酸化せず、発色を妨害しないと報告している。^{5c)} そこで、高嶋の報告したメタ過ヨウ素酸に代えてパラ過ヨウ素酸を用いたところ EO が低濃度の場合でも濁りのない安定な呈色が得られた。それゆえ Scoggins の EG 比色定量法^{5c)} を基にし、MBTH の酸化剤⁷⁾ およびパラ過ヨウ素酸溶液の pH 調整法を改良して感度のより良い比色定量法を確立した。

高嶋の捕集法⁶⁾ と上記の改良法を用い、軟質ポリ塩化ビニル (PVC) に EO を添加して回収実験を行なったところ、回収率が 40—50% と低く、EO が十分に捕集されていないことが判った。そこで PVC 中の残留 EO 捕集法における窒素流速、硫酸濃度、捕集ビンの数、捕集

時間、EO から EG への反応時間および反応温度等を検討した。

本改良法を用いれば、FDA の規制案に提示されている残留 EO 規制値（対象により異なるが厳しいものは 5 あるいは $25 \mu\text{g/g}$ ）³⁾ 以下の低濃度の定量も可能となったのでここに報告する。

実験方法

1) 試薬および試料 酢酸緩衝液——酢酸 0.6 ml および酢酸ナトリウム 1.43 g に水を加えて全量 100 ml とした。

パラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液——酢酸 0.6 ml, 酢酸ナトリウム 1.43 g およびパラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩 88 mg に水を加えて全量 100 ml とした。 $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ に相当する。

メタ過ヨウ素酸溶液——市販試薬特級を $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ に調製した。

MBTH 溶液——0.7 % MBTH 水溶液を用いた。 $3.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ に相当する。

酸化試薬——塩化第二鉄 0.2 g およびスルファミン酸 0.3 g に水を加えて全量 100 ml とした（用時調製）。

EG 溶液——市販試薬特級を $5 \mu\text{g/ml}$ に調製した。

5 N 硫酸および 5 N 水酸化ナトリウム——市販試薬特級を用いて調製した。

EO——関東化学㈱の試薬を使用した。

試料——PVC、医療不織布 A および B を試料とした。

2) 装置 吸光度測定——島津分光光度計 UV210。

pH 測定——電気科学計器 HG-3 pH メーター。

EO 捕集装置——高嶋の報告⁶⁾を参考にし改良した。概略を Fig. 1 に示した。

EO 検知管——光明理化学工業㈱

3) 実験操作 (1) EO 捕集と試料溶液の調製—— 5°C の低温室で滅菌袋より EO 滅菌した試料（重量 W_g ）を取り出し、直ちに予冷した加熱管（Fig. 1 の (3)）に入れた。この加熱管を捕集装置に連結し、窒素を流速 100 ml/min で通じながら 70°C に加熱した。この状態で 3 時間通気し、試料（Fig. 1 の (6)）中の EO を充分追い出し、これを 5 N 硫酸各 10 ml の入った二連の水冷しである捕集ビン（Fig. 1 の (7)）中に捕集した。

捕集ビン装置を外し 60 分間室温放置後、各々の捕集液より一定量（ $V \text{ ml}$ ）ずつ採り以下別々に操作した。5 N 水酸化ナトリウムで pH 5 に調整した後、水を加えて 50 ml とし、この内 10 ml を正確に採り水を加えて 20 ml とし、これを試験溶液 A とした。

EO 未滅菌試料が入手できない場合には、この試験溶液 20 ml を 2 本用意し、これを試験溶液 A_1 および A_2

Fig. 1. Apparatus for Desorption of Ethylene Oxide from Sample by Nitrogen Flow Method and Trapping Apparatus

- (1) Nitrogen cylinder
- (2) Constant flow controller
- (3) Heating chamber
- (4) Ribbon heater
- (5) Thermometer
- (6) Sample
- (7) Impingers, which contain each 10 ml of 5 N H_2SO_4 solution
- (8) Water bath cooled at 0°C
- a) N_2 gas introduced
- b) N_2 gas vented

とした。

EO 未滅菌試料が入手できる場合には、未滅菌試料（ W_g ）について実験操作(1)を最初から行なって得られた 20 ml の溶液を試験溶液 B とした。

別に $V \text{ ml}$ の 5 N 硫酸を同様に pH 5 にした後、水を加えて 50 ml とし、この内 10 ml を正確に採り、水を加えて 20 ml とし、これを試験溶液 C とした。

EO 未滅菌試料が入手できない場合には、この試験溶液 20 ml を 2 本用意し、これを試験溶液 C_1 および C_2 とした。

別に $V \text{ ml}$ の 5 N 硫酸を同様に pH 5 にした後、水を加えて 50 ml とし、この内 10 ml を正確に採り、 $5 \mu\text{g/ml}$ の EG 溶液および水を種々の割合に加えて全容 20 ml とし、これを試験溶液 D とした。

(2) 比色定量法——(2) 1 EO 未滅菌試料が入手できる場合の比色定量法：試験溶液 A, B, C, D 各 20 ml にパラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液 4 ml を加え 30 分間室温に放置した。これに MBTH 溶液 2 ml を加え 30 分間室温で放置後、酸化試薬 30 ml を加え、10 分間室温で放置した後、水を加えて 100 ml とし、これを比色に用いた。比色液を 30 分間室温放置後、水を対照にして波長 628 nm における吸光度 A_A , A_B , A_C , および A_D を測定した。残留 EO 定量値 ($\mu\text{g/g}$) は以下の式により求めた。

$$EO (\mu\text{g/g}) = \frac{A_A - A_B}{A_D - A_C} \times S \times 0.71 \times \frac{50}{V} \times \frac{1}{W} \dots (1)$$

ここで

S : 試験溶液 D 20 ml 中の EG 含有量 (μg)

0.71 : EO と EG の分子量の比

V : (1) の操作で採取した捕集液の量 (ml)

W : 試料重量 (g)

(2)–2 EO 未滅菌試料が入手できない場合の比色定量法 : 試験溶液 A_1 , C_1 , D 各 20 ml にパラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液 4 ml を, 試験溶液 A_2 , C_2 に酢酸緩衝液 4 ml をそれぞれ加えた後(2)–1 と同様に操作して得られた比色液の吸光度 A_{A_1} , A_{C_1} , A_D , A_{A_2} , および A_{C_2} を測定した. 残留 EO 定量値 ($\mu\text{g/g}$) は以下の式により求めた.

$$EO(\mu\text{g/g}) = \frac{(A_{A_1} - A_{A_2}) - (A_{C_1} - A_{C_2})}{A_D - A_{C_1}} \times S \times 0.71 \times \frac{50}{V} \times \frac{1}{W} \dots (2)$$

ここで

S, 0.71, V, W : (2)–1 参照

結果および考察

1. 試験溶液 D を用いた比色定量法の検討

(1) 試験溶液 D についての検量線 試験溶液 D 中の EG 濃度 0.25–2.5 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で原点を通る直線が得られた. モル吸光係数は $8.68 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった.

実験操作の(1)で示したように, 捕集液の採取量 V は捕集 EO 濃度により増減するため, 共存する硫酸イオンの濃度は異なってくる. そこで V を 5, 10, および 16.5 (ml) の三種類として実験操作の(1)および(2)を行ない, 吸光度に及ぼす硫酸イオンの影響を検討したところ, その影響はほとんど認められなかった.

過ヨウ素酸溶液中ではその溶液の pH に応じて種々のイオン種および分子種が種々の割合に共存している.⁸⁾ 従って Scoggins により, 酸性に調整したメタ過ヨウ素酸カリウム塩溶液と, 弱酸性 (pH 5) に調整したパラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液の MBTH に対する作用が異なるように観察された^{5c)} のは, 過ヨウ素酸溶液の pH の違いとそれによるイオン種および分子種の共存量比の違いとによって酸化力に差があったためである.

緒言で述べたように, 強酸性の過ヨウ素酸溶液を用いると呈色が不安定であったのは, 強酸性のため酸化力が強いので呈色反応系中の MBTH, アジン^{9,10)} およびクロモゲン^{9,10)} を酸化したためであると思われる. そこで溶液の pH を 5 にして酸化力の強さを調整したところ, メタ過ヨウ素酸およびその塩を用いてもパラ過ヨウ

素酸およびその塩を用いても同様に安定な呈色が得られた.¹¹⁾ 本実験においては pH 5 に調整したパラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液を用いた.

(2) パラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液の液性が吸光度に及ぼす影響 塩酸溶液または水酸化ナトリウム溶液でパラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液の pH を 3–7 に調整した. 各 pH を有するパラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液を用いて実験操作(2)の比色定量法で吸光度を求め pH と吸光度の関係を Fig. 2 に示した. その結果, 吸光度は pH 4–6 で安定であった.

Fig. 2. Effect of pH of Reaction Solution on Absorbance

The reaction solution of 20 ml contained 45 μg of ethylene glycol.

a : pH 3.2, b : pH 3.9, c : pH 4.9, d : pH 5.9, e : pH 6.8.

(3) 酢酸緩衝液のイオン強度の吸光度に及ぼす影響

パラ過ヨウ素酸三ナトリウム塩溶液 (この溶液の pH は 11.3) の pH を 5 に調整するため pH 5 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を使用して酢酸緩衝液のイオン強度と吸光度の関係を調べ Fig. 3 に示した. 比色液中の酢酸緩衝液のイオン強度が $1.75 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の時吸光度が最大であった.

Fig. 3. Effect of Ionic Strength of Acetic Acid-Sodium Acetate Buffer on Absorbance

The reaction solution of 20 ml contained 55 μg of ethylene glycol.

(4) EO から EG への加水分解の条件の検討 EO の加水分解に及ぼす温度と時間の影響を調べた。EO を 400 μg 含む水溶液 0.1 ml を 5 N 硫酸 10 ml に加えた。このサンプルを数本用意し、各時間経過毎に各サンプルより 5 ml 採り、これを pH 5 に調整した後 50 ml に定容した。そのうちの 10 ml を採り、水を加えて 20 ml とした後実験操作(2)の比色定量法で吸光度を求めた。式(1)において A_A にこの吸光度を、 W に 400 を代入し A_B を A_C に、50 を 50.5 に代えて加水分解率を求め、Fig. 4 に示した。反応は速やかに完了していることが判った。60分後の加水分解率は室温でも 60°C の加温条件下でも、殆んど変わらず 98—100% であった。また、室温で 30 分間放置でも 60 分間放置でも加水分解率に差は殆んど認められないが、加水分解を確実にこなわせるため今回の実験では EO 捕集後室温で 60 分間放置することにした。

EO から EG への加水分解反応は、捕集している間に捕集ビンの硫酸中で速やかに行なわれる必要がある。さもないと EO を外部に損失するからである。そのため、かなり高濃度 (5 N) の硫酸^{4a)} を使用して反応を促進させた。ただし、高濃度の硫酸を用いても、比色液の吸収曲線に変化はなく、また EO がほぼ 100%, EG として回収されたことから硫酸による EG の酸化反応あるいは脱水反応は起こっていないことが確かめられた。

Fig. 4. Degree of Hydrolysis of Ethylene Oxide to Ethylene Glycol at Room Temperature and 60°C

Ethylene oxide (400 μg) was added to 10 ml of 5 N H_2SO_4 solution.

■: room temperature.

○: 60°C.

(5) 吸光度の経時変化 実験操作(2)の比色定量法で、酸化試薬添加後の室温における波長 628 nm での吸光度の経時変化を測定した。吸光度は希釈 5 分後にほぼ一定値を示し、その後 25 分までは吸光度が 1—2% 増大するが、それ以後 5 時間まではほとんど変化しなかった。

但しセルに入れた比色液を分光光度計の測定室内に放置しておくと、経時的に気泡が発生し、セル壁に付着するため吸光度測定が困難になった。田島らは、写真用ドライウェルを加えて気泡を消去した。^{5a)}

2. EO 未滅菌試料を用いた捕集条件の検討

(1) EO 水溶液を用いた添加回収実験 EO 未滅菌の PVC, 医療不織布 A および B 各約 1 g をそれぞれ加熱管 (Fig. 1 の (3)) に入れ、その上に EO 水溶液 0.1 ml (EO として 32.76 および 327.6 μg を含む) を添加し、実験操作(1)および(2)の方法を用いて回収実験を行なったところ、回収率は PVC: 96%, 不織布 A: 94%, および不織布 B: 92% という良好な結果を得た (Table I).

高嶋の捕集法の回収率は 40—50% 位であり、本法の捕集法は遙かに改善された方法である。高嶋の捕集法⁶⁾では捕集ビンに EO 検知管、あるいは捕集ビンにさらに連結すると、それぞれ EO が検知され、あるいは捕集されたことから、EO を外部へ損失していることがわかった。損失の原因として室素流速が 500 ml/min と速すぎたこと、捕集液中の硫酸濃度が 0.1 N と薄いため EO から EG への反応が充分でなかったことおよび捕集ビンの数が 1 個では不充分であったこと等が考えられる。

(2) EO 未滅菌試料中の EO 相当値 (ブランク実験)

EO 未滅菌の PVC, 医療不織布 A および B 各約 1 g をそれぞれ加熱管 (Fig. 1 (3)) の中に入れ実験操作(1)および(2)の方法で吸光度を測定し、この値を式(1)の A_A に代入し、 A_B を A_C に代えて EO 値に換算した結果、PVC: 0 $\mu\text{g/g}$, 不織布 A: 8 $\mu\text{g/g}$ および不織布 B: 2 $\mu\text{g/g}$ という値が得られた。Table I の捕集 EO の値は、これらブランク値をそれぞれ差し引いた値である。

MBTH はアルデヒド試薬であるから、ブランク実験で呈色の原因となる物質は EO を除けば、沸点が低く揮発性に富み、MBTH と反応する官能基 (アルデヒド基) を本来もっている、あるいは操作中に酸化されてもつに至る化合物と考えられる。ブランク実験を過ヨウ素酸を作用させて行なった場合と作用させずに行なった場合とで両者の比色液の吸収曲線および吸光度に差は認められなかった。過ヨウ素酸を作用させなくても呈色したことから、ブランク実験で呈色の原因物質は vic-diol 化合物ではなくアルデヒド化合物と考えられる。また、EG が呈色の原因物質である可能性は、高沸点のため加熱管より捕集されてこなかったことから否定された。ブランク実験の結果、得られた比色液の吸収曲線はアセトアルデヒドから得られた比色液の吸収曲線とは異なり、ホルムアルデヒドから得られた比色液の吸収曲線と殆んど同じであったので、呈色の原因物質のひとつとしてホル

TABLE I. Recovery of Ethylene Oxide from Various Samples by the Present Colorimetric Determination

Sample	Ethylene oxide added ^{a)} (μg) A	Ethylene oxide recovered ^{b)} (μg)		Sum (μg) B + C	Recovery (%) $\frac{B+C}{A}$
		First impinger B	Second impinger C		
Aqueous standard solution of ethylene oxide	327.6	297.0	17.82	314.8	96.10
		295.8	11.35	307.2	93.75
	32.76	32.07	nd	32.07	97.89
		31.13	nd	31.13	95.02
		32.17	—	32.17	98.20
		30.42	—	30.42	92.86
PVC film	32.76	32.08	—	32.08	97.92
		31.65	nd	31.65	96.61
Non-woven cloth (A)	32.76	31.45	nd	31.45	96.00
		31.03	nd	31.03	94.72
Non-woven cloth (B)	32.76	31.25	nd	31.25	95.39
		30.27	nd	30.27	92.40
		32.27	nd	32.27	98.50

a) An aqueous standard solution of ethylene oxide was introduced to the heating chamber through gum-septum by a syringe.

b) Blank values were subtracted.

ムアルデヒドが考えられる。

従って EO 未滅菌試料が入手できない場合に本比色法を実際の EO 滅菌試料に適用するに際しては次のことを考慮する必要がある。すなわち、ブランクの呈色の原因物質を、過ヨウ素酸酸化の操作を省いても MBTH と反応する化合物（主としてホルムアルデヒド）と仮定して、過ヨウ素酸酸化の操作を除いて得られた比色液の吸光度をブランクの吸光度として扱う必要がある。

3. EO 滅菌した PVC を用いた捕集条件の検討

(1) 窒素通気時間と EO 捕集効率の関係 EO 滅菌した PVC を用い、窒素流速を 100 ml/min とし、各通気時間毎に実験操作(1)および(2)を行ない得られた EO 定量値を捕集量とした。別に同じ試料から EO をエタノール抽出し、ガスクロマトグラフィー (GLC)¹³⁾ により得られた EO 定量値を 100 % とみなし、この値に対する上記捕集量の百分率 (捕集効率) を求め、Fig. 5 に示した。EO が 200 $\mu\text{g/g}$ 以下の範囲では、その捕集は捕集時間 3 時間、二連の捕集ビンを用いることで充分であることが判った。

EO の加熱による転位反応でアセトアルデヒドが生成する¹²⁾ 可能性があるので不必要に長時間の加熱は望ましくない。そこで今回は通気 3 時間で実験を行なった。この条件下ではアセトアルデヒドは生じていないことが確かめられた。すなわち、もしアセトアルデヒドよりのクロモーゲン^{9,10)} が EO の酸化で生じたホルムアルデヒドのクロモーゲン^{9,10)} と共存していれば、ホルムアルデヒ

ドのクロモーゲン^{9,10)} の吸収曲線に変化が認められるため容易に確認が可能である。

PVC やシリコンゴム中の残留 EO は比較的揮散しやすいが不織布中の残留 EO は揮散しにくいことが判った。これは主として試料の材料化合物の極性によると思われる。すなわち、不織布の原材料であるセルロースは PVC の原材料であるポリ塩化ビニルやシリコンゴムの原材料であるポリシロキサンより極性が高い¹⁴⁾ ため、極性化合物である EO はセルロースにより強い親和性を有し保持されるため揮散しにくかったと考えられる。また同時に材料の架橋度や孔径と、EO の分子半径との関係という物理的因子も一部 EO 揮散に影響する¹⁴⁾ と考えられる。それゆえ不織布中の残留 EO 捕集には 3 時間以上の通気が必要と思われる。予備実験では 100—200 $\mu\text{g/g}$ の EO が不織布中に残留している場合、捕集は 5 時間で充分であり、この時間内では加熱によるアセトアルデヒドの生成はみられなかった。

GLC 法においても、EO の溶媒（たとえばエタノール、アセトン）抽出による定量操作で EO と抽出溶媒との反応¹⁵⁾ カラム内でのアーティファクト生成¹²⁾ および抽出時間と回収率の関係に EO 濃度が影響を及ぼすことなどの問題点がある。

(2) 窒素通気流速と EO 捕集効率の関係 EO 滅菌した PVC を用い、通気時間を 3 時間とし、窒素通気流速を種々に変えて 3) の (1) と同様にして捕集効率を求め、窒素流速との関係を Fig. 6 に示した。

Fig. 5. Effect of Trapping Period on Recovery of Ethylene Oxide from PVC Film sterilized with Ethylene Oxide

An ethylene oxide-sterilized PVC sample was divided into two equal parts. One of them was used for the determination of total residual ethylene oxide by gas liquid chromatography and the other was used for the determination of ethylene oxide trapped by this colorimetric procedure.

The amount determined by gas liquid chromatography was 109.7 $\mu\text{g/g}$ (regarded as 100 % recovery).

Nitrogen flow rate : 100 ml/min.

通気時間を3時間と一定にした場合、流速が遅いと追い出し効果は充分でない。一方、あまり流速が速いと高嶋の方法 (500 ml/min)⁶⁾ におけるようにEOを外部へ損失することが考えられる。今回の実験で100 ml/minの流速で充分効率よく捕集されることが判った。

4. EO滅菌したPVCからのEOの揮散実験

EO滅菌したPVCを滅菌袋に入れたまま室内に放置し、経日的に開封後、残留EO濃度を定量した結果をFig. 7に示した。本定量法と、エタノール抽出液をGLCに導入する方法¹³⁾による定量値を比較したところ、両者はよく一致した。各プロットは近似的に片対数グラフの直線上に乗ることが判る。この時の揮散定数¹⁶⁾は 0.65 day^{-1} であった。

結 論

本報告で述べたEOの捕集法および比色定量法によるPVC中の残留EO定量値は、EOのエタノール抽出液をGLCに導入する方法による定量値と、10—200 $\mu\text{g/g}$ の範囲ではほぼ一致した。

残留EO濃度に関してFDAが規制案を提示したことから必要性の高まった微量 (25 $\mu\text{g/g}$ 以下) EOの定量は本比色法で充分可能である。

Fig. 6. Effect of Nitrogen Flow Rate on Recovery of Ethylene Oxide from PVC Film sterilized with Ethylene Oxide

An ethylene oxide-sterilized PVC sample was divided into two equal parts. One of them was used for the determination of total residual ethylene oxide by gas liquid chromatography and the other was used for the determination of ethylene oxide trapped by this colorimetric procedure.

The amount determined by gas liquid chromatography was regarded as 100 % recovery.

Trapping period : 3 h.

Fig. 7. Semi-Log Plot of Amounts of Residual Ethylene Oxide on PVC Film versus Standing Period at Room Temperature after Sterilization with Ethylene Oxide

■ : Determined by the present colorimetric procedure.
▲ : Determined by gas liquid chromatography.

200 $\mu\text{g/g}$ 以下の PVC 中の残留 EO の捕集は加熱管温度70°C, 通気時間3時間, 窒素流速 100 ml/min, 5 N 硫酸各 10 ml の入った二連の氷冷捕集ビンを用いることにより充分可能である。

今後, 試料の材質の違いに対する捕集条件の検討およ

び 200 $\mu\text{g/g}$ よりも高濃度の EO の捕集条件の検討が必要と思われる。

謝辞 本研究の一部は, 昭和54年度厚生省特別研究費に拠った。ここに厚く謝意を表する。

引用文献および注

- 1) 本報告の一部は日本医科器械学会第54回大会, 札幌, 昭和54年6月発表。
- 2) Location: 1-18-1, Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo.
- 3) Federal Register: 1978.6.23.
- 4) a) N.E. Bolton, N.H. Ketcham, *Archives Environmental Health*, **8**, 711 (1964); b) F.E. Critchfield, J.B. Johnson, *Anal. Chem.*, **29**, 797 (1957); c) M. Lacomme, G. LE Moan, M. Chaigneau, *Annales Pharmaceutiques Francaises*, **32**, 411 (1974).
- 5) a) 田島伸子, 黒坂吉成, 分析化学, **23**, 464 (1974); b) 大富美智子, 大野智子, 赤堀禎利, 工業用水, **202**, 21 (1975); c) M.W. Scoggins, *Anal. Chem.*, **49**, 582 (1977); d) F. Galtier, *Labo-Parma-Probl. Tech.*, **25**, 381 (1977).
- 6) 高嶋征助, 医科器械学, **48**, 125 (1978).
- 7) T.R. Hauser, R.L. Cummins, *Anal. Chem.*, **36**, 679 (1964).
- 8) C.E. Crouthamel, A.M. Hayes, D.S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 82 (1951); V.J. Shiner, Jr., C.R. Wasmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 37 (1959).
- 9) E. Sawicki, T.R. Hauser, T.W. Stanley, W. Elbert, *Anal. Chem.*, **33**, 93 (1961).
- 10) E. Sawicki and C. Sawicki, "Aldehydes—Photometric Analysis," Vol. 1, by Academic Press, New York, 1978, p. 58.
- 11) 新谷英晴, 未発表。
- 12) R.E. Parker, N.S. Isaacs, *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959); R.P. Nielsen, P.A. Kilty, U.S. Patent 4,061,659 (1977) [C.A., **88**, 51346 s (1978)].
- 13) 辻 楠雄, 菊地 寛, 新谷英晴, 大場琢磨, 医科器械学, **49**, Suppl., 19 (1979).
- 14) a) A. Jordy, H. Shur, *Applied Microbiology*, **26**, 598 (1973); b) H. Flueck, *Deut. Apoth. Ztg.*, **107**, 69 (1967); c) G.J. Amerongen, *Rubber Chem. Technol.*, **37**, 1101 (1964); d) W.L. Guess, A.B. Jones, *Am. J. Hosp. Pharm.*, **26**, 180 (1969).
- 15) a) S. Steinberg, Abstracts of Papers, National Technical Conference of Society of Plastics Engineers, November 8—10, 1977, p. 141—146; b) C. Bicchi, S. Mina, *Farmaco-Ed. Pr.*, **35**, 632 (1980); c) G.V. Dvoeglazov, S.M. Danov, R.V. Efremov, *Tr, Gor'k. Politekh. Inst.*, **25**, 912 (1969) [C.A., **75**, 150992 n (1971)]; d) S.M. Danov, G.V. Dvoeglazov, L.L. Sibiryakova, *Zh. Prikl. Khim.*, **47**, 1421 (1974) [C.A., **81**, 104669 p (1974)].
- 16) J.D. White, *J. Hyg., Camb.*, **79**, 225 (1977).