

メチレンビス（4,1-フェニレン）＝ジイソシアネート
（MDI）の測定手法検討結果報告書

平成23年3月18日

測定手法検討分科会

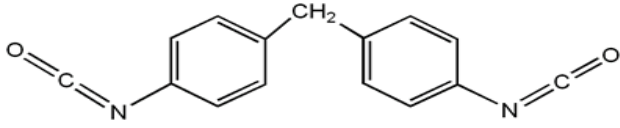
1. 目的

環気中のメチレンビス (4, 1 - フェニレン) = ジイソシアネート (以下 MDI) の捕集と分析方法を検討する。

2. MDI の性状

MDI の性状を中央労働災害防止協会・安全衛生情報センターのモデル MSDS を参考に表 1 に示す。

表 1. MDI の性状

CAS No.	101-68-8
別名	4,4'-メチレンビスフェニルイソシアナート 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(4,4'-MDI)
構造式	
化学式	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂
分子量	250.27
外観	白色-淡黄色の結晶又は薄片無色液体
融点	37°C
沸点	208°C (1kPa) , 314°C (100kPa)
引火点	196°C(密閉式) 218°C(開放式)
蒸気圧	< 1mPa (25°C) , 0.1Pa(40°C)
蒸気密度	8.6(空気 = 1)
比重(密度)	1.2 (20°C)
溶解度	アセトン、ベンゼン、ジオキサン、四塩化炭素に可溶
オクタノール/水分配係数	log Pow = 5.22 (推定値)
使用用途	接着剤、染料、合成皮革用スパンデックス繊維、 ウレタンフォームエラストの原料
許容濃度等	日本産衛学会(2010年版) 0.05mg/m ³ ACGIH TLV TWA (2010年版) 0.005ppm

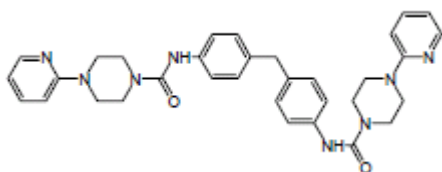
3. 分析手法の検討

分析手法は OSHA Method No.47 (1989 年) および NIOSH 5522 (1994 年) に示されている。

環境中 MDI は、OSHA Method をモデルとし検討した。

なお、捕集方法はフィルター法 (ピペラジン含浸フィルターで誘導化して捕集し、分析方法は蛍光検出器を用いた HPLC 法で行った (図 1))。

図 1. MDI 誘導体



4. 分析方法

1) 表 2-1 は分析試薬を、表 2-2 は捕集サンプラー・捕集ポンプ・分析機器を示した。

表 2-1 分析試薬

試薬名	販売元	規格等
N,N'-(Methylenediphenylene) Bis { 4-(2-pyridinyl)-1-piperazinecarboxamide } 1000 μ g/mL in DMSO	supelco	4,4'-MDI 誘導体化標準溶液
アセトニトリル	和光純薬	高速液体クロマトグラフ 用
ジメチルスルホキシド	和光純薬	特級
酢酸アンモニウム	和光純薬	特級
酢酸	関東化学	特級

表 2-2 捕集サンプラー・捕集ポンプ・分析機器

捕集剤・器具・装置名	販売元	形式
ORBO-80kit ガラスファイバー・カセット付 (コーティングフィルター25枚、サポートパット、 シーリングバンド、カセット)	supelco	20812-U
小型ポンプ	SKC	Air Check 2000
高速液体クロマトグラフィー	日立	L2000

2) 分析条件

分析条件は表 3 に示した。この分析条件の 2,6-TDI、2,4-TDI、MDI 保持時間は、8.4、13.2、26.5 分となり、分離が可能であった。

表 3. HPLC の分析条件

ポンプ A	酢酸アンモニウム緩衝液 0.01M (pH6.2)
ポンプ B	アセトニトリル 100%
流量	1.6 mL/min (A:B=70:30) 14 分 → (A:B=60:40) 12 分 → (A:B=70:30) 9 分
注入量	20 μ L
カラム	Ascentis RP-Amide (15cm \times 4.6 mm I.D., 5 μ m particles) (565324-U supelco 製)
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
蛍光検出器	励起波長 240nm、測定波長 370nm
脱着液 液量	アセトニトリル:DMSO(ジメチルスルホキシド)=90:10 4mL

5. 試薬の調整

標準溶液の作製は、MDI ピペラジン誘導体溶液（市販溶液）を 100 μ L 秤量しメスフラスコに入れ、10mL にメスアップした。この濃度は 10 μ g/mL (MDI 実濃度は 4.339 μ g/mL) となる。この誘導体標準溶液を希釈して、0 / 0.01 / 0.05 / 0.1 / 0.5 / 1 / 5 / 10 μ g/mL の標準系列を作製した。

6. 結果

6-1. 標準溶液の分析結果

標準溶液の分析では 0.02~4.3 μ g/mL まで直線性が示された（図 1）。検量線式は $Y=8221969X$ （ Y : MDI ピペラジン誘導体 μ g/mL、 X : MDI ピペラジン誘導体面積）となり、この濃度範囲では相関係数が $r=0.999$ 以上で良好な直線性が得られた。

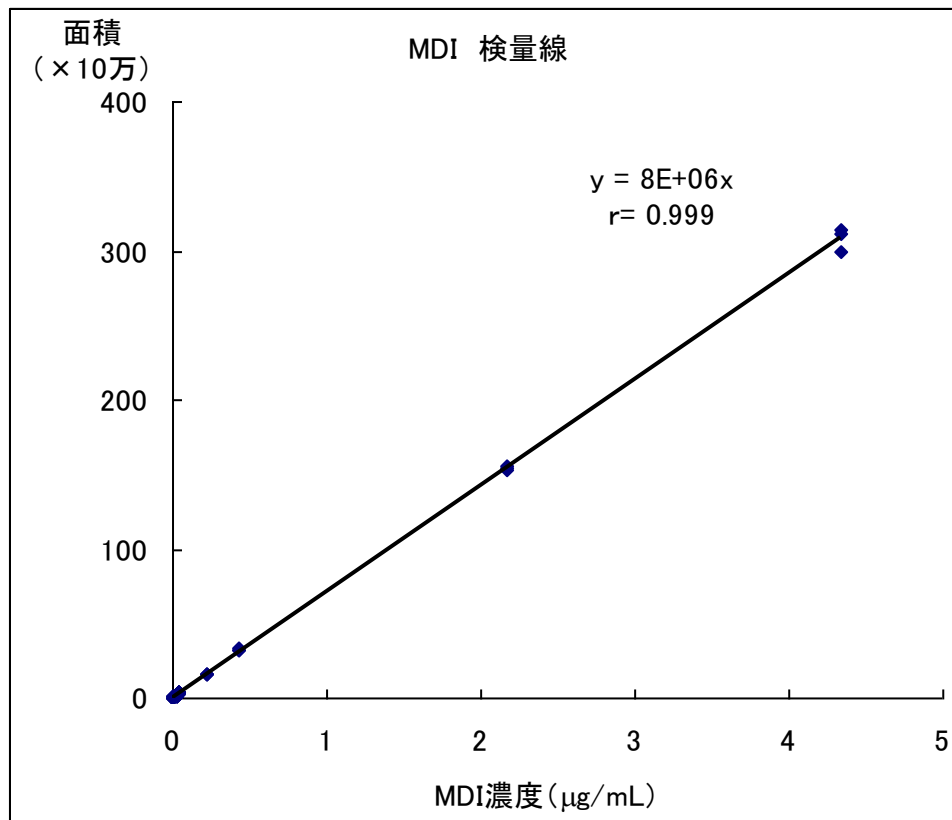


図 2. MDI 検量線 (0.0~4.3μg /mL)

6-2. 検出下限値と定量下限値

使用する定量下限値は標準溶液の低濃度 (0.05μg/mL : MDI 濃度 0.022μg/mL) を 10 回測定した時の標準偏差の 10 倍とした。HPLC 法の測定値の平均値は 0.022、標準偏差 0.004 が得られた。標準偏差の 3 倍および 10 倍値は 0.013、0.045μg/mL となる。この値を繰り上げて検出下限値 0.02μg/mL、定量下限値 0.05μg/mL とした。

この定量下限値からばく露濃度として捕集速度 1L/min で 4 時間捕集した場合の定量下限値は 0.37μg/m³(0.022μg / (1L/min * 240min))、0.037ppb が得られる。30 分間の環境測定では 2.93μg /m³、0.3ppb となる。

6-3. 捕集方法および脱着方法

捕集方法としてはピペラジン含浸ガラスフィルターによる捕集を検討した (図 3)。

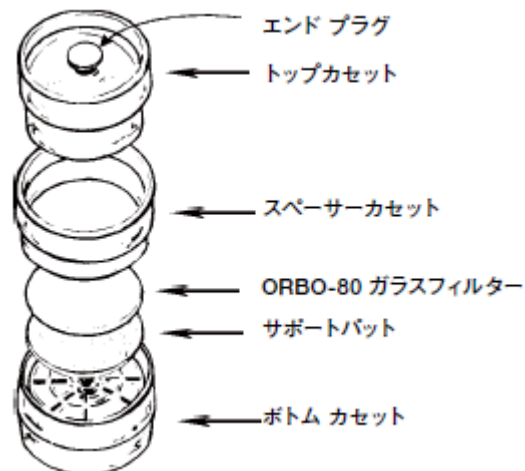


図 3. MDI 捕集用サンプラー

脱着方法は、サンプラーからガラスフィルターを取り出し、脱着液 4mL を加えた。その後、超音波洗浄器で 30 分間脱着させ、3000rpm で 10 分間の遠心分離した後、上澄みを分析試料とした。

6-4. 脱着率の検討（直接添加－30 分間通気）

捕集率は最大濃度として許容濃度の 2 倍、許容濃度、目標濃度として許容濃度の 1/50 の 3 種類の濃度で検討を行った。（最大濃度：0.01ppm、許容濃度：0.005ppm、目標濃度：0.0001ppm）

- ① 最高濃度：標準溶液 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を ピペラジン含浸ガラスフィルターに 40 μL を添加したものは、最終濃度として 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度になる
- ② 許容濃度：標準溶液 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を ピペラジン含浸ガラスフィルターに 20 μL を添加したものは、最終濃度として 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度になる
- ③ 目標濃度：標準溶液 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を ピペラジン含浸ガラスフィルターに 40 μL を添加したものは、最終濃度として 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の濃度になる

上記の①②③をそれぞれ直接添加し、小型ポンプで清浄空気を 1L/min で 30 分間採気、密閉し 4 $^{\circ}\text{C}$ で一晩保存した後、ピペラジン含浸ガラスフィルターを溶媒 4mL で脱着し分析した。

ピペラジン含浸ガラスフィルターの脱着率は 104.8～106.2%であり（表 4）、実験時の温度は 20.0 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度は 33%であった。

表 4. 脱着率(%)

添加量(μg)	40	20	0.4
脱着率	105.7±0.2	106.2±0.2	104.8±0.0

n=5

6-5. 回収率 (作業時間採気)

捕集率は3種類の濃度で検討を行った。

- ① 最高濃度：標準溶液 1000μg/ mL を ピペラジン含浸ガラスフィルターに 40μL を添加したものは、最終濃度として 10μg/mL の濃度になる
- ② 許容濃度：標準溶液 1000μg/ mL を フィルターに 20μL を添加したものは、最終濃度として 5μg/mL の濃度になる
- ③ 目標濃度：標準溶液 10μg/ mL を フィルターに 40μL を添加したものは、最終濃度として 0.1μg/mL の濃度になる

上記の①②③をそれぞれ直接添加し、小型ポンプで清浄空気を 1L/min で 240 分間採気した後、捕集サンプラーのピペラジン含浸ガラスフィルターを 4mL の脱着液で抽出し分析した。

添加された MDI の回収率は 103.0~113.5%であり (表 5)、実験時の温度は最大濃度実験時温度 24.8℃、湿度 27%、許容濃度、目標濃度実験時温度 21.9℃、湿度 29%であった。

表 5 回収率(%)

添加量(μg)	40	20	0.4
回収率	103.6±1.6	103.0±3.5	113.5±7.6

n=5

6-6. 保存性の検討

2種類の誘導体化標準溶液(1000、10μg/mL)を作成し、ピペラジン含浸ガラスフィルターに 1000μg/mL を 40μL、10μg/mL を 40μL 直接添加し、小型ポンプで清浄空気を 1L/min で 30分間採気後直ちに抽出したものと、捕集サンプラーをエンドプラグで蓋をして1、3、5日間冷蔵(4℃)保存後に抽出したものと濃度を比較した。捕集サンプラーは冷蔵保存で5日間は安定であり(表6)、実験時の温度は24.8℃、湿度は27%であった。

表 6. 捕集後の捕集管中 MDI 量の経日変化(%)

添加量(μg)	40	0.4
0 日	100.0±1.6	100.0±2.3
1 日	103.0±1.1	104.0±1.2
3 日	101.9±1.2	105.5±3.4
5 日	99.0±2.0	104.4±2.5

n=3

6-7. 破過試験

捕集サンプラーを 2 層にし、捕集試験と同様の方法で実験を行った。試験の結果、定量下限値 (0.05μg/mL) 未満 (ND) であった。(表 7)

表 7. 破過試験

添加量(μg)	40	20	0.4
回収量(μg)	ND	ND	ND

n=5

*ND=0.05μg/mL 未満

6-8. ブランク試験

ピペラジン含浸フィルターを脱着液 4mL で脱着し、分析を行った。試験の結果定量下限値 (0.05μg/mL) 以下であった。(n=4)

7. 結論

- (1) ピペラジン含浸フィルターを用いて、捕集することが出来る。
- (2) 高速液体クロマトグラフ/蛍光検出器で、精度・感度良く分析が出来る。
- (3) 定量下限は 30L 採気で 0.3ppb (2.93μg/m³)、240L 採気で 0.037ppb (0.37μg/m³) であり、個人ばく露測定 (4 時間) は目標濃度 (0.5ppb) まで測定が可能である。吸引速度は 1L/min で保障される。
- (4) 保存は、冷蔵 (4℃) で 5 日間安定である。

8. 検討実施機関

中央労働災害防止協会 大阪労働衛生総合センター

9. 参考文献

- (1) 中央労働災害防止協会・安全衛生情報センターHP

モデル MSDS MDI

(2) NIOSH Manual of Analytical Methods (1994) 5521 ISOCYANATES

(3) OSHA Chemical sampling Information (1989)

METHYLENE BISPHENYL ISOCYANATE (MDI) Method No.47

(別紙) メチレンビス (4,1 - フェニレン) =ジイソシアネート (MDI) の分析法

化学式: $C_{15}H_{10}N_2O_2$	分子量: 250.2	CAS No.: 101-68-8
許容濃度等: ACGIH 0.005 ppm (5ppb) 日本産業衛学会 0.05 mg/m ³	物性等 BP : 208°C / 1kPa、MP : 37°C VP : <1mPa (25°C)	
別名 MDI		
サンプリング	分析	
サンプラー: ピペラジン含浸ガラスファイバーフィルター+カセット (Supelco ORBO80 coated Filter+Casset) サンプリング流量: 1L / min (定点、個人ばく露) サンプリング時間: 30min (定点) 240min (個人ばく露) 採気量: 30L (定点)、240L (個人ばく露) 保存性: 冷蔵 (4°C) で5日間、保存可能	分析方法: 高速液体クロマトグラフ / 蛍光検出器 脱着: アセトニトリル:DMSO=9:1 4mL 分析機器: 日立 L2000 シリーズ 注入量: 20μL 移動相: A: 酢酸アンモニウム緩衝液 0.01M (pH6.2) B: アセトニトリル (A : B=70 : 30) 14分 → (A : B=60 : 40) 12分 → (A : B=70 : 30) 9分 流量: 1.6mL / min カラム: Ascentis RP-Amide (15cm×4.6mm I.D., 5μm) (Supelco 社製) カラム温度: 40°C 測定波長: 励起波長 240nm、測定波長 370nm 検量線: 0.02~4.3μg/ mL の範囲で直線性あり 定量法: 絶対検量線法	
精度		
脱着率: 直接添加法 アセトニトリル: DMSO=9:1 4mL 脱着 添加量 0.4 μg, 20 μg, 40 μg において 脱着率 104.8%~105.7% 通気試験における回収率: 1.0L/min×240 分間 添加量 0.4 μg, 20 μg, 40 μg で 回収率 103.0~113.5% 検出下限 (3SD): 0.02 μg/ mL 定量下限 (10SD): 0.05 μg/ mL 採気量 30 L 0.3 ppb (2.93 μg / m ³) 採気量 240 L 0.037 ppb (0.37 μg / m ³)		
適用:		
妨害:		
参考文献: OSHA METHYLENE BISPHENYL ISOCYANATE (MDI) Method No.47		

作成日 平成 23 年 3 月 18 日