

加熱脱着法によるN,N-ジメチルホルムアミドの分析手法の検討結果

平成25年3月

早稲田大学理工学術院創造理工学部環境資源工学科

名古屋 俊士

1. 目的

従来、作業環境中におけるN,N-ジメチルホルムアミドの分析は真空捕集瓶を用いた直接捕集-GC/FID 法によって行なわれていたが、捕集容器内で濃度が変化しやすいため、試料空気の採取から1時間以内にガスクロマトグラフに導入し、定量する必要があった。そこで固体捕集法において近年開発された、吸着剤を加熱することで捕集した物質を脱着する加熱脱着装置を用いて、加熱脱着-GC/FID 法がN,N-ジメチルホルムアミドの測定についても有効であるかを確認した。具体的には、分析条件の検討、ガスクロマトグラフで分析した際の定量下限の検討、球状活性炭に吸着させた後の保持期間の検討を行った。

2. 方法

2.1 検討対象物質

N,N-ジメチルホルムアミドの物性及び管理濃度を表1に、構造式を図1に示す。

表1. 物性及び許容濃度

物質名	N,N-ジメチルホルムアミド	
別名	N,N-Dimethylformamide	
分子量	73.09	
化学式	C ₃ H ₇ NO	
CAS No.	68-12-2	
官報公示整理番号 (化審法・安衛法)	(2)-680 (化審法) 公表 (安衛法)	
物理的及び化学的性質		
物理的状态	無色液体、微アミン臭	
融点	-61 °C	
沸点	153 °C	
蒸気圧	約 492 Pa (25 °C)	
比重(密度)	0.95 (比重)	
溶解性	水、ほとんどの有機溶剤と混和	
オクタノール/水分配係数	-0.87	
管理濃度及び許容濃度		
管理濃度	10 ppm	
許容濃度		
日本産業衛生学会(2009年度版)	10 ppm; 30 mg/m ³ (皮膚)	
ACGIH(2006年度版)	10 ppm (TWA)	

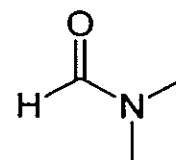


図1.構造式

また、本研究で使用した薬品は以下の通りである。

N,N-ジメチルホルムアミド: 関東化学㈱ 特級、メタノール: 関東化学㈱ 特級

2.2 装置及び捕集管

2.2.1 分析機器

加熱脱着装置は(株)島津製作所製 加熱脱着装置 TD-20、ガスクロマトグラフ及び検出器は(株)島津製作所製 GC-2010、FID、データ解析には GCsolution を用いた。分析カラムとしては、J&W Scientific 社製 DB-5(長さ 60 m×内径 0.32 mm, 膜厚 1.00 μm) を用いた。

2.2.2 捕集管及び吸着剤

本研究で用いた捕集管は(株)島津製作所製 ガラスチューブ(長さ 90 mm、外径 6.4 mm、内径 4.0 mm)に(株)ガステック製の球状活性炭(粒径 0.6 mm)を約 150 mg 充填して作製した。捕集管の作製にあたっては通気性を上げるため、片方をスクリーン(Agilent 社製)で固定し、反対側を石英ガラスウール(東ソー(株) GRADE Coarse、Content 10)約 0.03 g で固定した。捕集後は銅製の金具で栓をし、保存、分析を行った。

2.3 分析検討手順

- 捕集材を空焼きした後、GC 分析して捕集材の汚染が無いことを確認
- T 字管に活性炭管を連結させ、調製した N,N-ジメチルホルムアミド溶液(標準溶液) 1 μl を活性炭管に導入する。その後、高純度の窒素ガスを約 50 ml/min の流量で 3 min 通気させる事により N,N-ジメチルホルムアミド溶液を気化させて、活性炭に捕集する。装置の概略図を図 2 に示す。

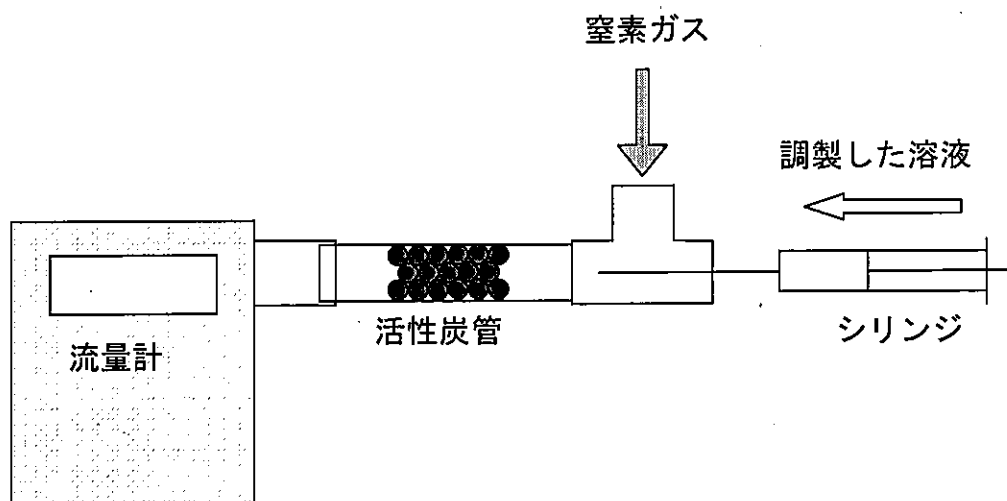


図 2 装置の概略図

- 加熱脱着装置に N,N-ジメチルホルムアミドを吸着させた捕集管をセットし分析を行う。加熱脱着装置及び GC/FID による分析条件を表 2 に示し、その時の分析チャートを図 3 に示す。

表 2 分析条件

加熱脱着装置	脱着温度	280 °C
	脱着流量	60 ml/min
	脱着時間	5 min
	トラップ冷却	-20 °C
	スプリット比	1:50
GC/FID	ライン温度	280 °C
	導入量	300ml
	カラム	DB-5 J&W Scientific 社製 (長さ 60 m×内径 0.32 mm, 膜厚 1.00 ・ m)
	オーブン	40 °C→10(°C/min)→210 °C(2min)
	検出器	280 °C

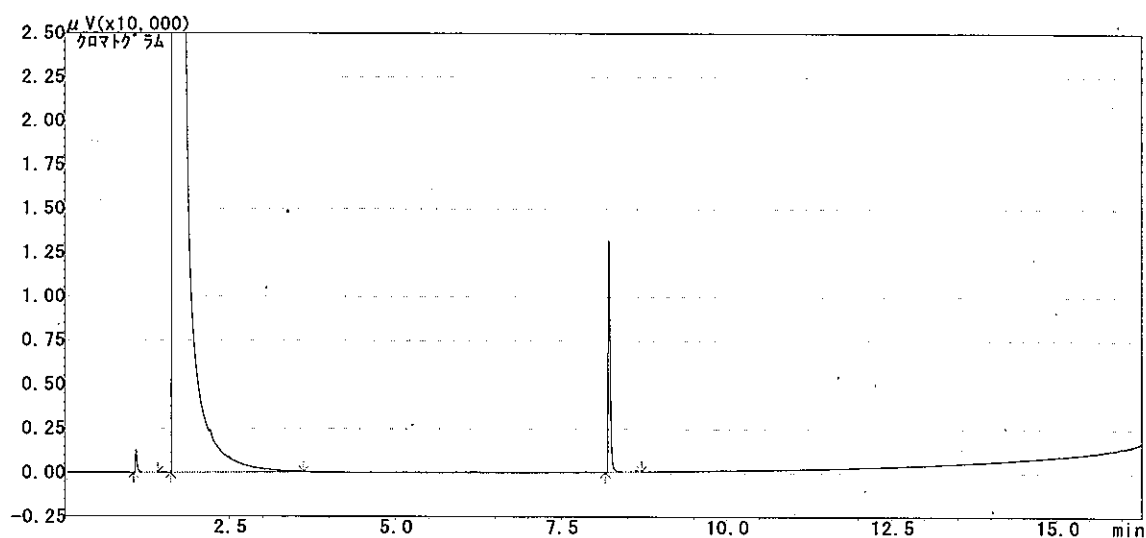


図 3. GC/FID のクロマトグラム(DMF 約 0.114μl)

3 球状活性炭の加熱脱着性能確認

3.1 目的及び方法

作業環境測定において、測定結果の基準となるのは管理濃度(単位は ppm)である。しかし管理濃度付近は加熱脱着装置に導入するには非常に高濃度である場合もありうるため、検討は管理濃度の 1/10 から管理濃度の 2 倍以上の濃度範囲を設定し、サンプリングは 50 mL/min の流量でサンプリングするものと仮定した。管理濃度の 1/10 の濃度を表 3 に示す。また、サンプル数は 3 本とし、各捕集管について連続 2 回分析を行った。

表3 標準液の調製

管理濃度の 1/10	濃度 $\mu\text{g/ml}$
1 ppm	1.49 $\mu\text{g/ml}$

3.2 結果

結果は再現性と脱着率という観点から表4にまとめて示す。再現性は同一試料3本の分析によりGC/FIDで検出されたピーク面積の相対標準偏差(以降R.S.D.(%))として算出する。R.S.D.が10.0%以内であるとき、良好な値であると評価する。脱着率は式(1)に従い連続2回分析の合算値に対する1回目の分析値の割合として算出する。90.0%以上のとき、脱着率が良好であると評価する。

$$\text{脱着率}[\%] = \frac{\text{1回目の分析で得られたピーク面積}[\mu\text{V}\cdot\text{s}]}{(\text{1回目} + \text{2回目})\text{の分析で得られたピーク面積}[\mu\text{V}\cdot\text{s}]} \times 100 \quad (1)$$

表4 R.S.D.及び脱着率(n=3)

R.S.D. %	脱着率 %
3.41	98.85

表4からわかるように、表2の分析条件で球状活性炭に対する脱着率が90.0%以上かつR.S.D.が10%以下であり、定量分析が十分可能であると考えられる。

4. 検量線の作成

4.1 目的及び方法

加熱脱着分析においては、吸着剤に捕集された蒸気が全量分析装置に導入される。その場合、物質によっては導入する濃度が高く検出器の上限に至る可能性がある。本節では、作業環境測定で求められる管理濃度の1/10倍の濃度から管理濃度の約2倍の範囲で検量線を作成することができるか確認した。

4.2 結果及び考察

50 mL/min、10 minでの捕集を仮定した場合の検量線として、N,N-ジメチルホルムアミド試薬をメタノール溶液に溶解し、0、2.85、5.7、11.4、28.5、57 $\mu\text{g/mL}$ の6種類の濃度を作成した。その結果、図4に示した通り57 $\mu\text{g/mL}$ までは直線性が確認された。

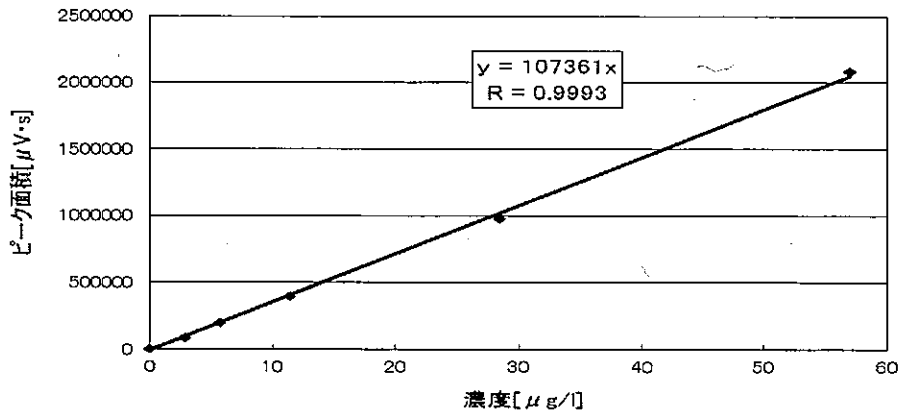


図4. DMF の検量線

加熱脱着分析は、捕集物質の全量を装置に導入するため、作業環境測定のように高濃度を対象とした現場での濃度を定量する際には、定量可能な上限が重要となる。

今回はサンプリング流量 50 ml/min、10 min の条件で管理濃度の約2倍の濃度まで分析が可能であることが確認された。我が国で市販されているポンプの最低流量は 10 ml/min の流量が安定して得られる最低流量であり、その流量を用いることによって検量線の範囲は 5 倍まで広げることが可能である。

よって、今回の検量線の濃度範囲で多くの現場に対応できると考えられる。

5. 適用可能な物質の検出下限、定量下限の確認

5.1 目的及び方法

機器分析において、その定量下限値を確認することは定量値の信頼性を提示するために重要であると言える。本節では作業環境測定ガイドブックの定義に則り、検量線が作成できた各物質の定量下限を確認し、作業環境測定で求められる管理濃度の 1/10 倍の濃度の定量が可能か検討した。

管理濃度の 1/10 に相当する試料について、繰り返し 5 回分析し、その標準偏差(σ)の 3 倍(3σ)を検出下限、10 倍(10σ)を定量下限とした。

5.2 結果及び考察

検出下限及び定量下限の結果を表5に示す。

表5 各物質の下限値 (n=5)

検出下限(3σ)	定量下限(10σ)
0.089 ppm	0.298 ppm

定量下限の検討を行った結果、目標とする値を全ての物質で得られることが確認された。また、管理濃度の 1/10 に相当する絶対量で良好な再現性を得ることができた。

6. 保持安定性の検討

管理濃度程度(14.9 $\mu\text{g/mL}$)の N,N-ジメチルホルムアミド溶液を捕集管に添加後、冷蔵保存(4°C)した。保存は 0、1、4、7、10 日である。表6に保持安定性を示す。冷蔵保存で 10 日間は安定であり保存安定性は高い。なお、脱着には加熱脱着を用いた。

表.6 添加後の捕集管中 N,N ジメチルホルムアミド量の経日変化

日数	保持率[%]	R.S.D. [%]
0	100	0.46
1	100.8	0.73
4	105.6	1.98
7	101.9	4.62
10	107.5	1.25

7. まとめ

今回の検討の結果、加熱脱着—GC/FIDにおいては 280 °C、5 分の脱着時間で脱着率 98 %の安定した脱着を行うことができ、検量線も 57 $\mu\text{g/mL}$ までは直線性が確認された。また、50 mL/min、10 分の捕集で定量下限は 0.30 ppm となった。

また、保持安定性の検討を行った結果、10 日程度の保存が可能であることが確認された。

以上の検討結果から、加熱脱着法は作業環境測定法として適用可能であると判断する。