

1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン

測定・分析手法に関する検討結果報告書

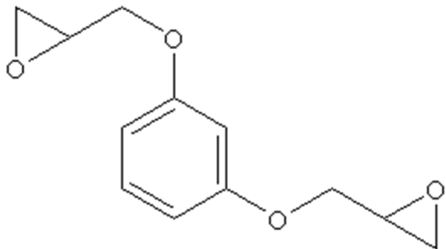
目次

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	1
3. 捕集及び分析条件.....	2
4. ブランク.....	4
5. 脱着率.....	4
6. クロマトグラム.....	5
7. 検量線.....	6
8. 検出下限及び定量下限.....	6
9. 添加回収率（通気試験）.....	7
10. 保存性.....	7
11. まとめ.....	8
12. 検討機関.....	8
13. 参考文献.....	9

1. はじめに

1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼンの物理化学的性状を示した^{1),2),3)}(表1)。

表1 1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼンの物理化学的性状

CAS No.	101-90-6	
別名	レゾルシノールジグリシジルエーテルジグリシジルレゾルシノールエーテル m-ビス(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン1,3-ジグリシジルオキシベンゼン	
用途	プラスチック添加剤 (希釈剤)	
構造式	 <chem>C12H14O4</chem>	
分子量	222.2	
物性	比重	1.21
	沸点	172°C
	融点	32-33°C
	蒸気圧	7.82 × 10 ⁻⁴ mmHg (0.104 Pa) (25°C推定値) ²⁾
	形状	乳白色のペースト状
許容濃度等	日本産業衛生学会	設定されていない
	OSHA	設定されていない
	NIOSH	設定されていない
	ACGIH	設定されていない

1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼンは許容濃度の設定がないため、暫定的に0.1 ppmを暫定2次評価値(E)とし、その1/1000の気中濃度(0.0001 ppm)から2倍の濃度(0.2 ppm)を目標として捕集、及び分析方法について検討を行った。なお、本検討は2015年からの継続である。

2. 文献調査

現在、1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン(以下、別名レゾルシノールジグリシジルエーテルの頭文字をとって「RDGE」と略す。)の測定及びその分析方法に関する公定法は提示されていない。2015年の検討時は、半揮発性物質の捕集に広く使用されているスチレンジビニルベンゼン系の捕集管に、環境中に粒子として存在した場合を考慮してグラスファイバーフィルターを装着した捕集管を用いて検討を行った。2015年の検討濃度は気中換算として0.0001~0.3 ppmであった。しかしながら、0.0001 ppmにおいての試験で回収率

が70%しか得られず、なおかつ保存性試験では3日間経過において72%に減衰することとなり、2016年に継続検討となった。

3. 捕集及び分析条件

2015年使用の捕集管はスチレンジビニルベンゼン系(PLS-2)の充填剤をポリプロピレン製の捕集管につめ、フィルターを前層に装着させたフィルター一体型の捕集管を用いた。これは、サンプリング時のフィルターの脱落を防ぐために2015年に開発したものである(型式 InertSep AERO PLS-2 400 ジーエルサイエンス社製 写真1)。

この捕集管をポンプ(エアチェック 2000 SKC社製)に接続して1 L/minの流量で捕集を行い、脱着溶媒はアセトンとして、内部標準物質(トルエン-d8)をあらかじめ2 µg/mLの濃度となるよう添加して用いた。脱着は捕集管に脱着溶媒を通液させる方法で行った。検討濃度としては0.0001~0.3 ppm(捕集量0.3~665 µg)であった。

2016年においてはC-18C充填剤にグラスファイバーフィルター内蔵のデバイス型捕集管(写真2)を用いて検討を継続した。

この捕集管をポンプ(ポケットポンプ SKC社製)に接続して0.2 L/minの流量で捕集を行うこととした。検討する濃度としては0.0001~0.2 ppm(捕集量0.044~88.4 µg)とした。脱着溶媒、脱着方法は2015年と同様である。具体的には写真3のように、ストップバルブ付マニホールドに取り付け(ストップバルブは閉)、下部のマニホールド内に目盛り付試験管、捕集管上部には溶媒を入れるために注射筒をセットして吸引ポンプでマニホールド内を減圧する。捕集管上部の注射筒に約2 mLの脱着溶媒を入れ、ストップバルブを一瞬開き、高速で捕集管内に溶媒を通液させる。下部の試験管に約0.5~1 mL溶出され、かつ捕集管の上部に溶媒が十分残留していることを確認(溶媒がない場合は追加)して約1分間浸漬時間をとる。その後、マニホールド内を常圧に戻し、ストップバルブを開放、調節して1 mL/min以下の速度で試験管の目盛り約5 mLまで溶媒を通液し、最終的に5 mLにメスアップする。概ね10分間程度を要する。なお、減圧せずに通液脱着を行ったところ、回収率にばらつきが見られた。

分析には、DB-5MS カラムを使用し、感度・精度の高

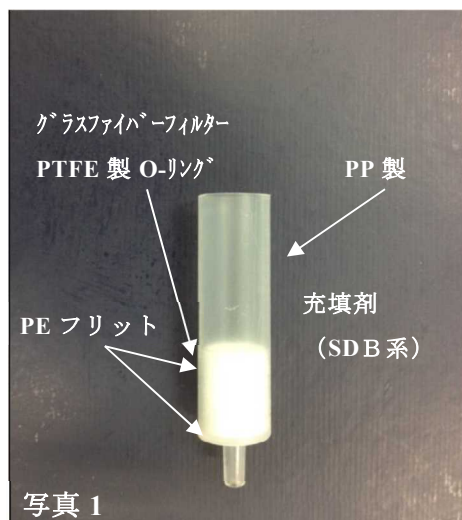


写真1



写真2



写真3

いガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS 法）、内部標準法で行うこととした。しかしながら、RDGE は GC/MS 分析の際に、検量線が低濃度領域で直線とまらない現象がみられるため、2015 年同様にマトリックスとして最終試料液にポリエチレングリコール（PEG-300 和光純薬）を添加して分析を行うこととした。マトリックスの添加（あるいは共注入）については、食品中や水中の農薬（GC/MS）分析において、ガスクロマトグラフ注入口、カラム、MS 室などの活性点が影響し、検量線異常となる際にしばしば用いられている手法である^{4,5,6}。添加する PEG-300 のフラグメントイオンは主に 100 以下で、RDGE のマススペクトルとは重ならない。今回、添加する PEG-300 の量は 2015 年検討時と同様の最終試料液中の PEG 濃度 0.1% となるように設定した。これは分析する RDGE サンプル中の PEG 濃度を 0.002~0.1% に段階的に変化させ検討を行ったところ、0.08% を超えると GC/MS の応答が一定となり、検量線が直線となったためである。今回の分析条件では GC 注入口に 1,000 ng 強の PEG-300 が注入されることになる。PEG 量については、酒井らの GC/MS/MS による農産物中の残留農薬一斉分析法⁵では注入量として約 600 ng、奥村らのキャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量⁴では PEG 濃度として 1,000 ug/mL であった。また今回、捕集管の変更により、2015 年検討時よりもさらに低濃度まで分析する必要があり、低濃度領域で注入口への吸着と考えられる症状が再度出現したため、注入口ライナー（低吸着仕様）内のグラスウールを 1/4 程度に減量して使用した。ただし 1/4 程度まで減量することによりライナー内でウールが浮き上がってしまった場合、分析値が不安定となる現象が散見されたため、最終的に市販品のライナーから 1/2 に減量することにより、ウールが浮き上がることなく同等の結果を得られることとなった。また GC/MS への注入方法として、2015 年検討時にはパルスドスプリット（1:5）で問題のない結果を得ていたが、今回の濃度範囲の分析においてはスプリットレス分析（パルスなし）のほうが良好な結果となったことから、条件をスプリットレス分析（パルスなし）に変更した。

試料液については、捕集管を内部標準入りアセトンで通液脱着した後に、試料液中の PEG-300 の濃度が 0.1% となるように添加する。本検討では、通液する際に目盛付試験管にあらかじめ PEG300 を 1 μL 入れて通液脱着を行った。GC/MS による分析条件は上記 4)、5)、6)の文献を参考に作成し、表 2 のとおりとした。

なお、気中濃度の算出は次のようになる。以上の捕集及び分析条件については表 2 にまとめた。

$$C = c \times 5 \times \frac{24.47}{222.2} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C : 環境気中の RDGE 濃度 (ppm)

c : 最終試料液中の RDGE 濃度 (μg/mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

ε : 脱着率

表2 捕集及び分析条件

捕集材	InertSep Slim-J (C-18C FF) ジーエルサイエンス社製
捕集	0.2 L/min 10～240 分間
脱着溶媒	アセトン：残留農薬試験用 5,000 和光純薬 5 mL 内部標準物質濃度：2 µg/mL ※脱着用試験管に PEG300 をあらかじめ添加（最終試料液濃度 0.1%）
内部標準物質	トルエン d8 (TOL-d8 1 mg/mL：和光純薬)
装置	Agilent GC6890N+Agilent：5973 inert
カラム	DB-5MS 30 m×0.25 mm、0.25 µm (Agilent 社製)
カラム温度	50°C(0.5 min)-18°C/min-270°C(0 min) ランタイム 12.7 min ポストラン：310°C(5 min)
注入方法	スプリットレス 1 µL 注入 シングルテーパーライナー（不活性処理）
ライナー	※Agilent 5100-2293（ウルトラライナートスプリットレス用ライナー）内部のグラスウールを 1/2 に減量して使用
注入口温度	250°C
MS インターフェース	280°C ポストラン時 310°C（5 min）
MS イオン源温度	230°C
イオン化法	EI 法
測定モード	SIM
m/z	定量イオン；222、確認イオン：116、111 (TOL-d8 定量イオン；98、確認イオン：100)
キャリアーガス	He；1.0 mL/min 注入口圧力：7.5 psi

4. ブランク

内部標準物質入り脱着溶媒及び捕集材のブランクの確認を行ったところ、RDGE のリテンションタイム及び定量イオンに、妨害を与えるピークの検出は認められなかった。

5. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁷⁾に従い調べた。すなわち、0.0001 ppm 相当の気中空気を 0.2 L/min で 240 分間吸引した時に、捕集管に捕集される質量（捕集率：1 で算出）を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した RDGE 標準液を捕集管に添加した。実際の添加量は表 3 に示したとおり、0.044～88.4 µg となった。添加後直ちに 0.2 L/min で 10 分間室内空気を吸引（21.0°C、33.0% (R.H.)）させ、一昼夜冷蔵庫（4°C）で保管後、脱着方法に従い脱着した。その結果、平均脱着率は 96% となった。

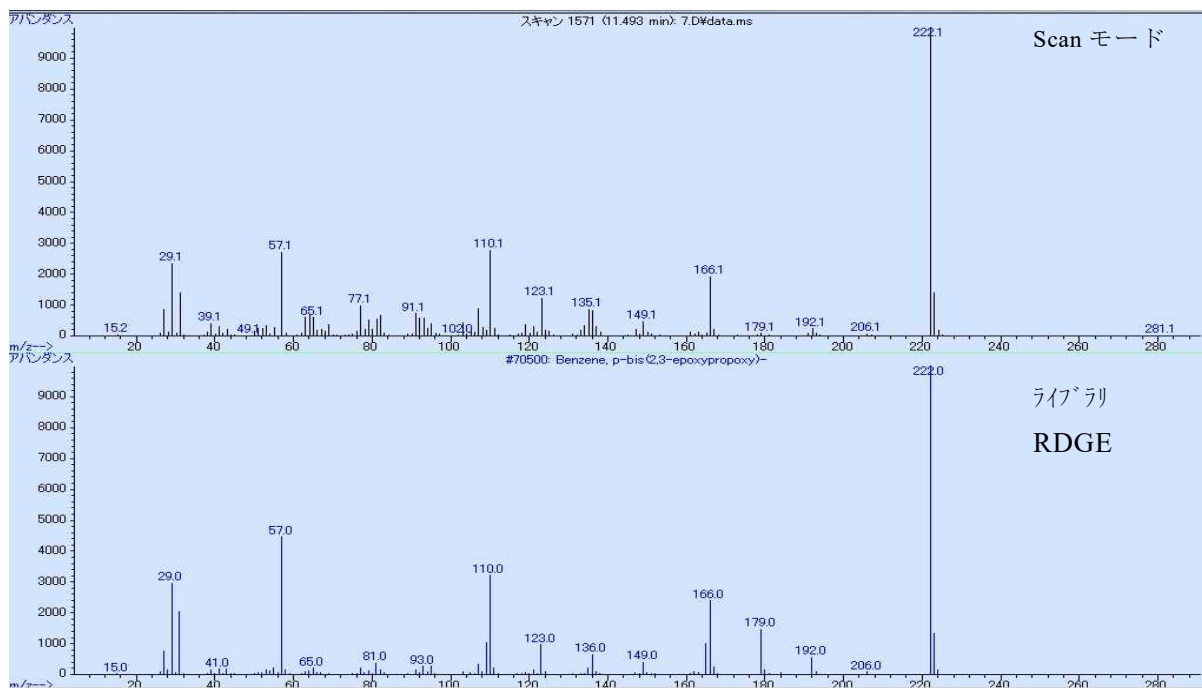
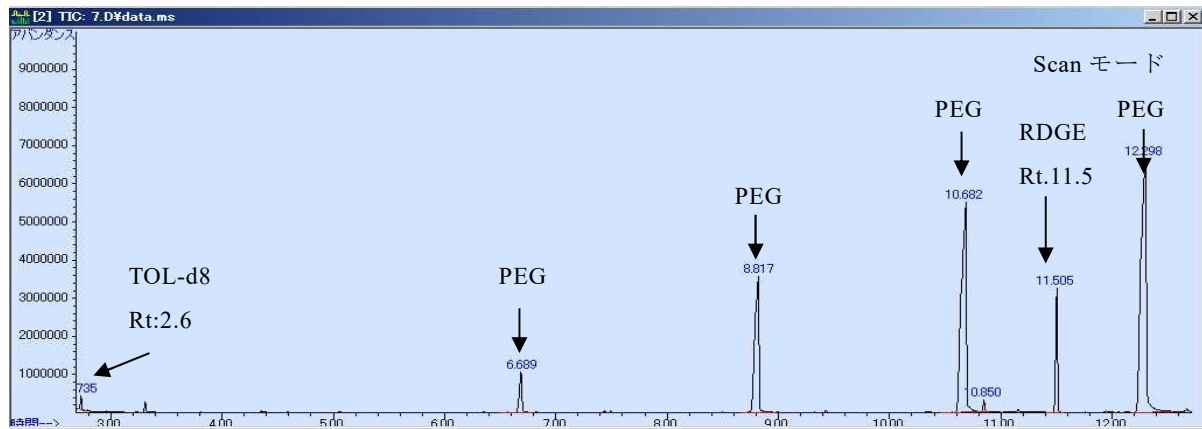
表 3 脱着率

添加量 (μg)	換算気中濃度 (ppm)	脱着率(%)		
		Mean	SD	RSD (%)
0.044	0.0001	96	4.4	4.6
0.44	0.001	94	0.7	0.7
44.2	0.1	94	3.1	3.3
88.4	0.2	99	3.5	3.5

n=5

6. クロマトグラム

標準液のクロマトグラムの例を図1に示す。Scanモードで分析を行うと PEG-300 (平均分子量 300) の同族体のピークが確認出来る。RDGE のリテンションタイムは 11.5 min である。また、PEG のスペクトルは 100 m/z 以上のフラグメントイオンが殆ど存在せず、RDGE の SIM 定量分析において影響がないことを確認できた。



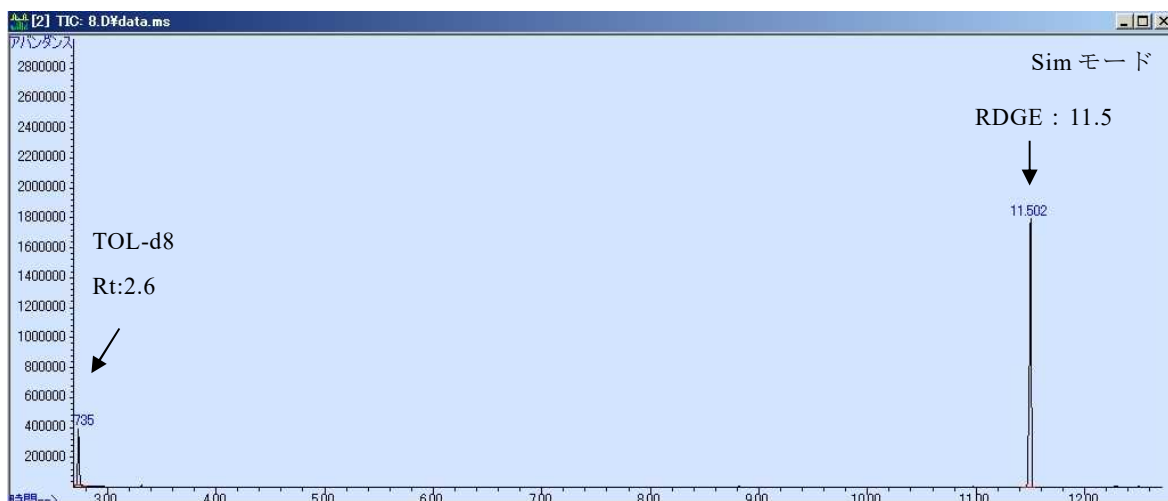


図1 RDGE (17.7 µg/mL アセトンベース) のクロマトグラムの例

7. 検量線

RDGE を内部標準物質(トルエン-d8)入り 0.1% PEG アセトンで溶解、希釈し、0.000、0.0088、0.088、0.88、4.42、8.84、17.67 µg/mL の7段階の標準系列を調製した。検量線の直線性について確認を行った結果、低濃度から高濃度まで良好な直線性が得られた(図2)。

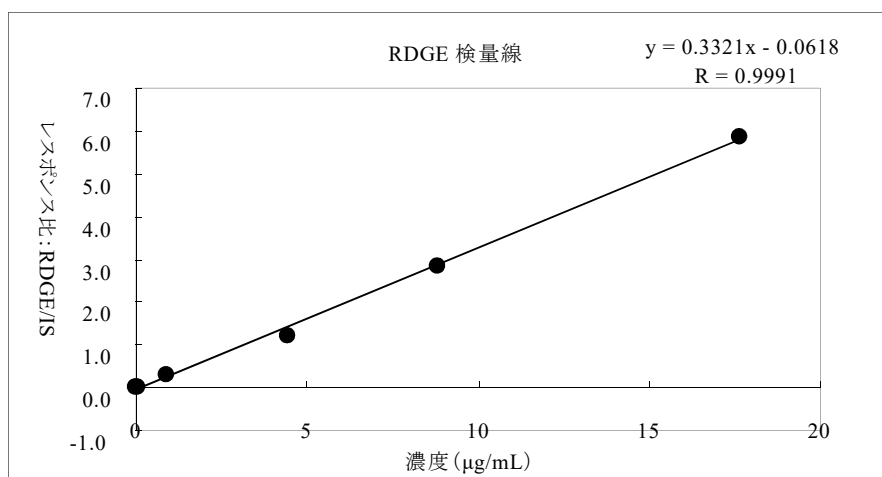


図2 PEG 0.1%、内部標準入りアセトンで作成した検量線 (0~17.67 µg/mL)

8. 検出下限及び定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の 0.0088 µg/mL を5サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。次式より検出下限及び定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (µg/mL)} = 3SD$$

$$\text{定量下限 (µg/mL)} = 10SD$$

その結果、検出下限及び定量下限は表4に示すとおりとなった。定量下限値より求められる気中濃度は48 L採気で0.00003 ppmとなり、検討を進めるにあたり十分な分析精度がある結果となった。

なお、0.0022 µg/mL を実際に作成して分析したところ、RSD 6.2% (n=5)で十分に検出できる事を確認した。

表 4 検出・定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度 (µg/mL)	0.00065	0.0022
48 L 採気時の気中濃度 (ppm) *	0.000007	0.00003

※5 mL 脱着とした時

9. 添加回収率 (通気試験)

6. 脱着率の実験操作と同様に、捕集管 1 層目に標準溶液を表 5-1、表 5-2 の添加量となるように添加し、直ちに 0.2 L/min で 10 分間及び 240 分間室内空気を吸引 (21.0~22.3°C、33.0~41.2%(R.H.)) した。その後、脱着・分析を行い、捕集管の回収率を求めた。いずれの添加量、通気時間においても良好な回収率が得られ、昨年 の 240 分間通気における換算気中濃度 0.0001 ppm 相当の添加量の回収率 70%と比較すると大幅に改善した。

表 5-1 添加回収率 (10 分間)

添加量 (µg)	換算気中濃度 (ppm)	回収率(%)		
		Mean	SD	RSD (%)
0.044	0.002	99	6.0	6.0
0.44	0.02	98	4.2	4.2 n=5
44.2	0.2	95	2.1	2.2
88.4	0.4	103	8.2	8.0

n=3

表 5-2 添加回収率 (240 分間)

添加量 (µg)	換算気中濃度 (ppm)	回収率(%)		
		Mean	SD	RSD (%)
0.044	0.0001	90	2.6	2.9
0.44	0.001	93	2.8	3.0
44.2	0.1	93	1.7	1.8
88.4	0.2	94	0.8	0.8

n=5

10. 保存性

捕集管に脱着率の実験操作と同様に、標準液を表 6 の添加量になるように添加後、0.2 L/min で 10 分間室内空気を吸引 (20.7~23.5°C、29.0~44.2%(R.H.)) し、両端をキャップした。その後冷蔵庫 (4°C) に保存した。サンプル作製直後を基準 (0 日目) とし、1、3、5 日後に脱着・分析し、保存性の確認を行った。その結果を表 6、図 3 に示した。2015 年検討時には保存率は大幅に減衰し、1 日以内の前処理が必要であるという結果であったが、本検討では少なくとも 5 日間は減衰することなく十分な保存性があることが確認された。

表 6 保存性

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率		
		Mean (%)	SD	RSD (%)
0.044	0	100	6.0	6.0
	1	96	4.5	4.6
	3	100	7.5	7.5
	5	94	4.0	4.2
0.44	0	100	4.2	4.2
	1	96	0.7	0.7
	3	95	2.5	2.6
	5	92	6.0	6.5
44.2	0	100	2.2	2.2
	1	99	3.1	3.1
	3	93	1.7	1.9
	5	99	2.3	2.3
88.4	0	100	8.0	8.0
	1	97	3.5	3.6
	3	90	4.7	5.2
	5	101	4.0	3.9

(n=3, 1 日目のみ n=5)

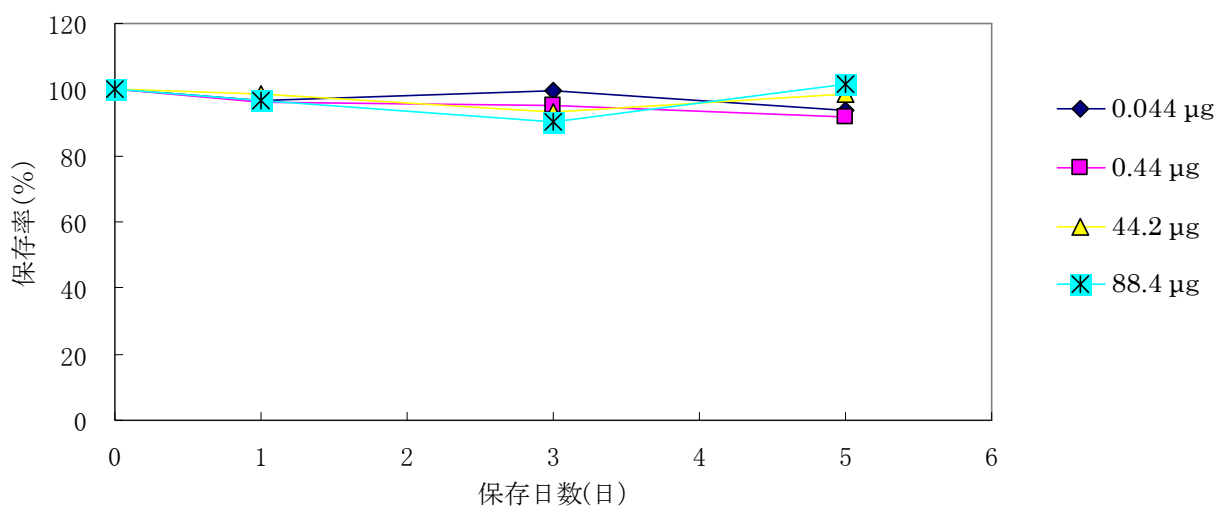


図 3 保存性

11. まとめ

本検討の結果、1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼンを暫定 2 次評価値 0.1 ppm の 1/1,000~2 倍のばく露濃度において良好に測定・分析できることが確認された。

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

12. 検討機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター 化学物質調査分析課

13. 参考文献

- 1) 職場のあんぜんサイト 製品安全データシート 1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル) オキシ]ベンゼン、厚生労働省、2006
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0899.html>
- 2) 環境省化学物質の環境リスク評価結果 1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル) オキシ]ベンゼン 第9巻・平成23年3月
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt2/2-2-2-32.pdf>
- 3) 国際化学物質安全性カード、ICSC 番号: 0193
- 4) 奥村為雄：キャピラリー・GC/MSによる水中の農薬及びその酸化生成物の定量－標準液のPEG共注入法－、環境化学、Vol.5、No.3、575-583（1995）
- 5) 酒井康行ほか：GC/MS/MSによる農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価、福井県衛生環境研究センター年報、第12巻（2013）
- 6) GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農産物）、厚生労働省
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000075497.html>
- 7) Methods for the Determination of Hazardous Substances, 33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique), Health and Safety Executive(HSE), Feb. 1997.

(別紙) 1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン標準測定分析法

化学式：C ₁₂ H ₁₄ O ₄		分子量：222.2	CAS No.101-90-6
許容濃度等 日本産業衛生学会：設定されていない NIOSH：設定されていない ACGIH：設定されていない	物性等 沸点：172℃ 比重：1.21 融点：32-33℃ 蒸気圧：0.104 Pa(25℃) 形状：乳白色のペースト状		
別名：レゾルシノールジグリシジルエーテル、ジグリシジルレゾルシノールエーテル m-ビス(2,3-エポキシプロピル)ベンゼン、1,3-ジグリシジルオキシベンゼン			
サンプリング		分析	
サンプラー：InertSep Slim-J C-18C FF ジーエルサイエンス社製 サンプリング流量：0.2 L/min サンプリング時間：10～240 分間 (2～48 L) 保存性：冷蔵(4℃)で少なくとも 5 日間安定 (添加量 0.044～88 ug、保存率 92-101%)		分析法：ガスクロマトグラフィー質量分析法 脱着液：アセトン 5 mL (内部標準物質 Tol-d8 入り 2.0 μg/mL) 脱着方法：通液脱着 (約 1 mL/min 以下) 通液開始時 (通液量約 0.5 mL) に減圧通液が必要。 マトリックス：脱着後の試料液に PEG-300 を 0.1% となるように添加。 装置：Agilent GC6890N + 5973 inert カラム：DB-5MS 30 m×0.25 mm、0.25 μm カラム温度： 50℃(0.5 min)－18℃/min－270℃(0 min) ポストラン：310℃(5min) 注入方法：スプリットレス(パルスなし) 注入口ライナー：Agilent5100-2293 グラスウールを 1/2 に減量して使用 注入口圧力：7.5 psi (1.0 mL/min) 注入量：1 μL 注入口温度：250℃ MS インターフェース：280℃ MS イオン源温度：230℃ m/z： RDGE 定量イオン 222、確認イオン 116、111 Tol-d8 定量イオン 98、確認イオン 100 リテンションタイム：11.5 min 検量線：0.0088－17.67 μg/mL (Tol-d8:2.0μg/mL、PEG-300：0.1%のアセトンベースで作成)の範囲で直線性が得られている。 定量法：内部標準法	
精度			
脱着率：添加量	0.044 μg の場合	96%	
	0.44 μg	94%	
	44.2 μg	94%	
	88.4 μg	99%	
回収率：添加量	0.044 μg の場合	99%	
(10 分間)	0.44 μg	98%	
	44.2 μg	95%	
	88.4 μg	103%	
(240 分間)	0.044 μg の場合	90%	
	0.44 μg	93%	
	44.2 μg	93%	
	88.4 μg	94%	
定量下限 (10SD)：			
	0.0022 μg/mL		
	0.00003 ppm (採気量 48 L、脱着量 5 mL)		
検出下限 (3SD)：			
	0.00065 μg/mL		
	0.000007 ppm (採気量 48 L、脱着量 5 mL)		
回収率等 0.1ppb 以下でどうなるか不明なのでこのままで			
適用：個人ばく露濃度、作業環境測定			
妨害：なし			
1) 職場のあんぜんサイト 製品安全データシート 1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン、厚生労働省、2006 http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0899.html 2) 環境省化学物質の環境リスク評価結果 1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン 第 9 巻・平成 23 年 3 月 http://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt2/2-2-2-32.pdf 3) 国際化学物質安全性カード、ICSC 番号:0193 4) 奥村為雄：キャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量－標準液の PEG 共注入法－、環境化学、Vol.5、No.3、575-583 (1995) 5) 酒井康行ほか：GC/MS/MS による農産物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価、福井県衛生環境研究センター年報、第 12 巻 (2013) 6) GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)、厚生労働省 http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/0000075497.html 7) Methods for the Determination of Hazardous Substances, 33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique), Health and Safety Executive(HSE), Feb. 1997.			

作成日：平成 30 年 1 月 23 日

1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン

分析法における改善の検証

目次

1. 分析条件.....	1
2. 分析結果.....	1
3. まとめ.....	2
4. 検討機関.....	2

1. 分析条件

中央労働災害防止協会様より受け取った 0、0.009、0.09、0.9、4.5、9、18 µg/mL の標準系列を、以下の条件で分析を行った。

装置	Agilent 7890A/5975C
カラム	DB-5MS 30 m*0.25 mm*0.25 µm
カラム温度	35°C(2min)-18°C/min-270°C(0min) ランタイム 15.06 min ポストラン 310°C(5 min)
注入方法	スプリットレス 1 µL
ライナー	Agilent5190-2293 (ウール 1/2 に減量)
注入口温度	250°C
イオン源温度	230°C
m/z	定量イオン：222、確認イオン：166, 111
トルエン-d8	定量イオン：98、確認イオン：100

2. 分析結果

得られた各濃度の 1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン (RDGE) と内部標準物質 (トルエン-d8) の面積値と、その値から得られる検量線を以下に示した。

表 1 各濃度の分析結果 (面積値)

濃度(µg/mL)	IS	RDGE	RDGE/IS	-BL
0	2,479,054	115	0.00005	0.00000
0.009	2,473,775	1,273	0.00051	0.00047
0.09	2,509,324	12,154	0.00484	0.00480
0.9	2,529,917	156,670	0.06193	0.06188
4.5	2,516,378	830,011	0.32984	0.32980
9	2,537,760	1,601,818	0.63119	0.63115
18	2,549,211	3,334,097	1.30789	1.30785

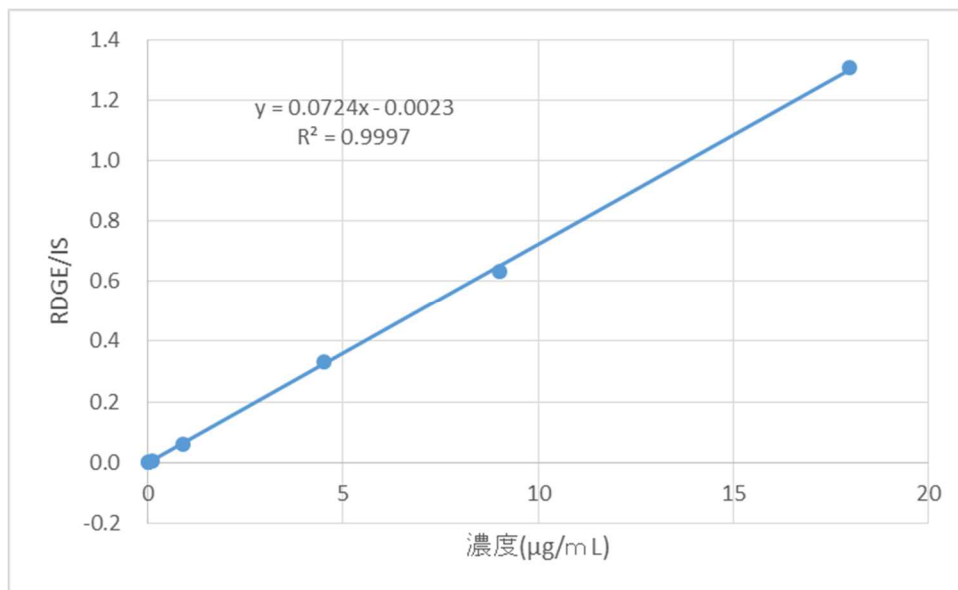


図1 RDGE 検量線

また、最下点 (0.009 µg/mL) の繰り返し分析を行い、得られた結果から平均値、標準偏差、CV 値の計算を行った。

表2 繰り返し分析結果 (面積値)

濃度(µg/mL)	IS	RDGE	RDGE/IS	-BL
0.009	2,473,775	1,273	0.00051	0.00047
0.009	2,484,331	1,335	0.00054	0.00049
0.009	2,476,154	1,321	0.00053	0.00049
0.009	2,504,888	1,334	0.00053	0.00049
0.009	2,515,201	1,447	0.00058	0.00053
平均値			0.00054	0.00049
標準偏差			0.00002	0.00002
CV (%)			4.1	4.5

3. まとめ

- ①検量線の決定係数 (R^2) は 0.9997 であり、0.999 以上であった。
- ②検量線の最低濃度の溶液を 5 回分析して得られた標準偏差は、0.00002 µg/mL であった。
標準偏差の 10 倍は、0.0002 µg/mL となり、目標定量下限値の 0.005 µg/mL を下回った。

以上から、1,3-ビス[(2,3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼンをガスクロマトグラフ質量分析装置で分析した場合、検量線の直線性は良好であり、定量下限値は目標定量下限値を満たしていた。

4. 検討機関

株式会社環境管理センター