

2-イミダゾリジンチオン

測定・分析手法に関する検討結果報告書

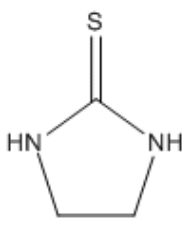
目次

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

1. はじめに

2-イミダゾリジンチオン（別名：エチレンチオ尿素、Ethylene thiourea、ETU）の物理化学的性状を示した（表1）。

表1 2-イミダゾリジンチオンの物理化学的性状

CAS No.	96-45-7	
別名	2-メルカプイミダゾリン（2-Mercaptoimidazoline） エチレンチオ尿素（Ethylene thiourea） イミダゾリン-2-チオール（Imidazoline-2-thiol）	
用途	塩素含有ゴム、特にポリクロロブレン、 クロロスルホン化ポリエチレン用加硫促進剤	
構造式	 <chem>C3H6N2S</chem>	
分子量	102.16	
物性	比重	データなし
	沸点	347.18℃
	融点	203-204℃
	蒸気圧	0.00501 mmHg (25℃)
	形状	固体
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

現在のところ、許容濃度が設定されていないため、暫定2次評価値（E）を1.0 mg/m³として捕集及び分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

我々の調べた限り、現在までに報告された空气中 ETU の測定方法に関する文献は、US NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAN) (No. 5011)²⁾、US OSHA Sampling Analytical Method (No. 95)³⁾と Kazos ら⁴⁾の報告の3つのみであった。NIOSHの方法は、空气中 ETU を PVC またはセルロース結合エステルメンブランフィルターで捕集し、錯化剤で反応させ、吸光度法で分析するものである。OSHAの方法は、ガラス繊維ろ紙を用いてろ過捕集し、精製水で抽出後、高速液体クロマトグラフ-紫外吸光検出器（HPLC-UV）で分析するものである。また、Kazos らの方法は、ガラス繊維ろ紙の後ろにシリカゲル管を連結したものをサンプラーとして用い、H₂O/アセトニトリル（95/5）で抽出後、HPLC-UV で分析するものである。

3. 捕集及び分析条件

ろ過捕集、固体捕集では十分な回収率を得られなかったことから、マイクロインピンジャーを用いた液体捕集方法により捕集することとした。また、液体捕集とすることで粒子、蒸気の両状態でも捕集が可能と考えた。予備試験を行った結果、5 M 水酸化ナトリウム水溶液で90%以上の回収率を得たことから、捕集液は5 M 水酸化ナトリウム水溶液とした。

表2 捕集及び分析条件

捕集方法	
サンプラー	ポリプロピレン製マイクロインピンジャー（柴田科学株式会社）
捕集液量	5 M 水酸化ナトリウム水溶液 5 ml
捕集流量	0.2 L/min（最大捕集時間：4 時間）
分析方法	
装置	高速液体クロマトグラフ（L-2000 シリーズ、株式会社日立ハイテクノロジーズ）
検出器	フォトダイオードアレイ（PDA）検出器 （検出波長：200-400 nm、定量波長：234 nm）
移動相	水/メタノール（95/5）
カラム	LaChrom II C18（5 µm, 250×4.6 mm）（株式会社日立ハイテックサイエンス）
カラム流量	1.0 mL/min（35℃）
注入量	10 µL

4. 捕集効率

240 分間吸引し（ポンプ：ガステック社製）、前段、後段をそれぞれ分析し、回収率を求めた。その結果、240 分間通気させても後段にはほぼ検出されなかった（表3）。よって、サンプリング時間は確認のとれた最長 240 分間とした。

表3 捕集効率

添加液濃度 (µg/mL)	添加液量 (µL)	添加量 (µg)	前段回収量 (µg)	後段回収量 (µg)	後段回収量 ／前段回収量 (%)
10,000	10	100	1003.6	0.05	0.005

5. 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。また、200~400 nmの吸収スペクトルを測定した結果、極大吸収波長は234 nm付近であったため(図2)、定量波長は、234 nmに決定した。

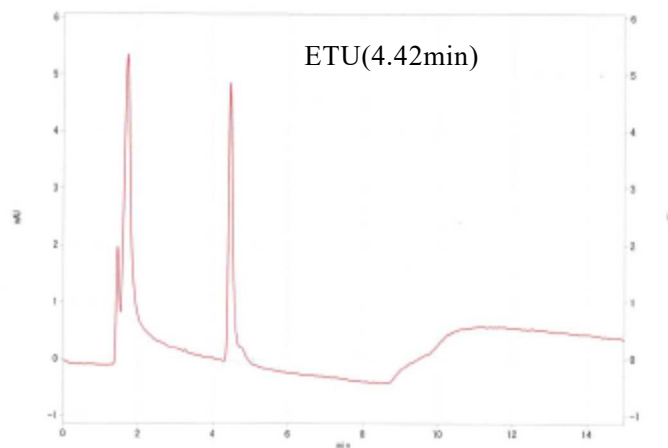


図1 2-イミダゾリジンチオン標準液 (0.5 µg/mL) のクロマトグラム

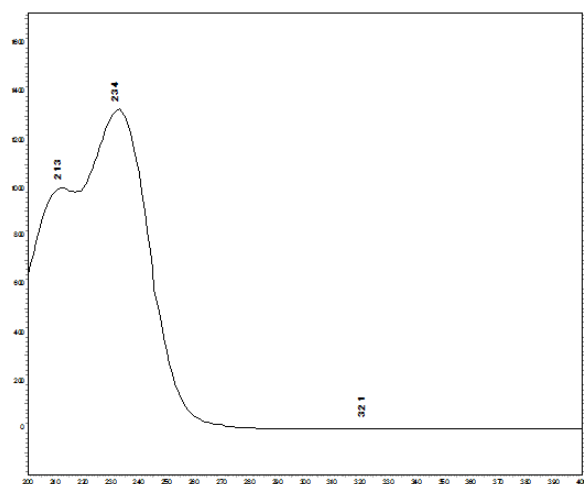


図2 2-イミダゾリジンチオンの吸収スペクトル

6. 検量線

標準液を 5 M 水酸化ナトリウム水溶液で希釈、0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20 $\mu\text{g/mL}$ の 8 段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた（図 3）。

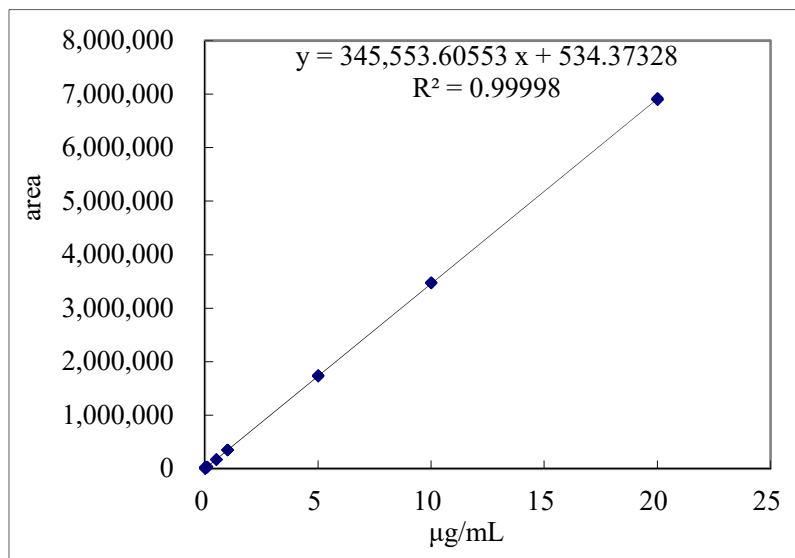


図 3 2-イミダゾリジンチオンの検量線の例

7. 検出下限及び定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度 0.01 $\mu\text{g/mL}$ (0.2 L/min で 4 時間測定した場合；気中濃度 0.001 mg/m^3 に相当) を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限及び定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 } (\mu\text{g/mL}) = 3\text{SD}/a$$

$$\text{定量下限 } (\mu\text{g/mL}) = 10\text{SD}/a$$

※ a は検量線の傾き

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 240 L 採気で 0.00017 mg/m^3 となる。

表 4 検出・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.0024	0.0081
240 L 採気時の気中濃度 (mg/m^3)	0.00005	0.00017

8. 添加回収率(通気試験)

4. 捕集効率の実験操作と同様に、標準溶液を表 6-1、及び 6-2 の添加量となるように添加し、0.1 L/min で 240 分間室内空気を吸引 (23.6~26.3°C、35~58% (R.H.)) した。その後、分析を行い回収率を求めた。0.01E~2E では 90%以上の回収率を得たが、0.001E では回収率が 56%となった (表 5)。

表 5 添加回収率試験

	添加液濃度 (µg/mL)	添加液量 (µL)	添加量 (µg)	個人ばく 露濃度 (mg/m ³)	作業環境 測定濃度 (mg/m ³)	回収率 (%)	RSD (%)
0.001E	1	50	0.05	0.001	0.025	56.18	15.64
0.01E	10	50	0.5	0.010	0.250	97.95	2.85
0.1E	100	50	5	0.104	2.500	99.71	0.58
2E	10000	10	100	2.083	50.000	100.36	1.54

9. 保存性

捕集液に標準液を添加し 5 分間通気し直後を基準 (0 日目) とし、1、3、5 日後に分析し、保存性の確認を行った。

その結果、いずれの濃度でも 5 日目までは保存可能であることが確認された (表 6)。

表 6 保存性試験

添加量 (µg)	保存日数 (日)	保存率 (%)	RSD (%)
0.5	0	100.4	2.68
	1	98.1	3.86
	3	91.4	8.65
	5	99.6	4.69
100	0	99.7	0.19
	1	99.7	0.25
	3	99.8	0.43
	5	99.6	0.2

10. まとめ

本検討の結果、2-イミダゾリジンチオンを 0.01 mg/m³ までに測定・分析できることが確認できた。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。

ただし、捕集液の 5M 水酸化ナトリウムについては、GHS 分類皮膚腐食性の区分 1 であることに留意が必要である。

11. 検討機関

中央労働災害防止協会 大阪労働衛生総合センター

12. 参考文献

- 1) 厚生労働省、職場のあんぜんサイト 製品安全データシート(2-イミダゾリジンチオン) 2010.

- 2) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Method No. 5011, Aminoethanol compounds I. In: NIOSH manual of analytical methods, fourth edition. Cincinnati (OH): NIOSH; 1994.
- 3) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Method No. 95, Ethylene Thiourea. In: Sampling and analytical methods. Salt Lake City (UT): OSHA; 1992.
- 4) Kazos, E. A., Stalikas, C. D., Nanos, C. G., & Konidari, C. N. (2007). Determination of dithiocarbamate fungicide propineb and its main metabolite propylenethiourea in airborne samples. *Chemosphere*, 68(11), 2104-2110.

(別紙) 2-イミダゾリジンチオン標準測定分析法

化学式:C ₃ H ₆ N ₂ S		分子量:102.16	CAS No.:96-45-7
許容濃度等：なし		物性等 沸 点：347.18℃ 融 点：203-204℃ 蒸気圧：0.00501 mmHg (25℃) 形 状：固体	
別名 エチレンチオ尿素、Ethylene thiourea、ETU			
サンプリング		分析	
サンプラー：マイクロインピンジャー (捕集液：5M 水酸化ナトリウム水溶液 5mL) サンプリング流量：0.2 L/min サンプリング時間：4 時間 (48 L) 保存性：冷蔵で少なくとも 5 日間までは変化がないことを確認		分析方法：高速液体クロマトグラフ分析法 機器：日立 L-2000 シリーズ 分析条件：フォトダイオードアレイ (PDA) 検出器 (検出波長：200-400 nm, 定量波長：234 nm) 移動相：水/メタノール (95/5) カラム：LaChrom II C18 (5 μm, 250×4.6 mm (株式会社日立ハイテクサイエンス)	
精度		カラム流量：1.0 mL/min (35℃) 注入量：10 μL	
回収率；添加量100 μg の場合	100.36%	リテンションタイム：4.42min	
(4 時間) 5 μg	99.71%	検量線：0.01-20 μg/mL	
0.5 μg	97.95%	の範囲で直線性が得られている。	
0.05 μg	56.18%		
装置の定量下限値と検出下限値			
定量下限 (10SD)			
0.0081 μg/mL			
0.00017 mg/m ³ (採気量；24 L)			
検出下限 (3SD)			
0.0024 μg/mL			
0.00005 mg/m ³ (採気量；24 L)			
測定法の定量下限値			
0.5μg/sample			
個人ばく露測定 0.010 mg/m ³ (4 時間採気時)			
適用：個人ばく露測定、作業環境測定 (ただし、捕集液の 5M 水酸化ナトリウムについては、GHS 分類皮膚腐食性の区分 1 であることに留意が必要)			
妨害：なし			
参考文献：			
1) 厚生労働省、職場のあんぜんサイト、製品安全データシート (2-イミダゾリジンチオン) 2010.			
2) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Method No. 5011, Aminoethanol compounds I. In:NIOSH manual of analytical methods, fourth edition. Cincinnati (OH): NIOSH; 1994.			
3) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Method No. 95, Ethylene Thiourea. In:Sampling and analytical methods. Salt Lake City (UT): OSHA; 1992.			
4) Kazos, E. A., Stalikas, C. D., Nanos, C. G., & Konidari, C. N. (2007). Determination of dithiocarbamate fungicide propineb and its main metabolite propylenethiourea in airborne samples. Chemosphere, 68(11), 2104-2110.			

作成日：平成 30 年 1 月 19 日