

エチリデンノルボルネン

測定・分析手法に関する検討結果報告書

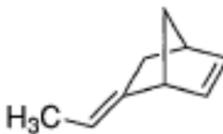
目次

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	2
3. 捕集及び分析条件.....	2
3-1 固体捕集方法.....	2
3-2 試薬.....	3
4. クロマトグラム.....	3
4-1 クロマトグラム.....	3
4-2 エチリデンノルボルネンのピークに関する検討.....	3
5. ブランク.....	4
6. 破過.....	5
7. 脱着率.....	5
8. 検量線.....	5
9. 検出下限及び定量下限.....	6
10. 添加回収率試験（通気試験）.....	6
11. 保存安定性試験.....	6
12. まとめ.....	8
13. 検討機関.....	8
14. 参考文献.....	8

1. はじめに

エチリデンノルボルネンは特徴的な臭気（匂いの閾値：0.01 ppm）のある白色～無色の液体であり、ゴムの熱安定剤、エチレンープロピレンージエン系三元共重合ゴム（EPDM）用の非共役ジエンモノマー、高分子ゴム改質剤、塗料、接着剤などの製造に使用されている。ヒトへの影響としては中枢神経系の障害、長期又は反復ばく露による肝臓の障害のおそれ、生殖毒性のおそれ、眼刺激や気道刺激性がある。エチリデンノルボルネンの物理化学的性状について示した^{1),2)}（表1）。

表1 エチリデンノルボルネンの物理化学的性状

CAS No.	16219-75-3	
別名	5-エチリデン-2-ノルボルネン、ENB、 5-エチリデンビシクロ[2,2,1]ヘプタ-2-エン	
用途	ゴムの熱安定剤、エチレンープロピレンージエン系三元共重合ゴム(EPDM)用の非共役ジエンモノマー、高分子ゴム改質剤、塗料、接着剤などの製造	
構造式	 <chem>CC=C1C=CC2CC1C2</chem> C_9H_{12}	
分子量	120.19 g/mol	
物性	密度	0.8958 g/cm ³ (20°C)
	沸点	144～148°C
	融点	-80°C
	蒸気圧	0.56 kPa (4.2 mmHg) (20°C)
	形状	無色液体
許容濃度等	OSHA	設定されていない
	NIOSH	5 ppm (Ceiling)
	ACGIH	2 ppm (TLV-TWA)、4 ppm (TLV-STEL)
	管理濃度	設定されていない
	許容濃度	設定されていない

暫定2次評価値（E）をACGIHのTLV-TWA：2 ppmとして、1/1000Eから2Eの範囲における捕集及び分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

現在、エチリデンノルボルネンの測定及びその分析方法に関する公定法は示されていない。水質、底質に関する測定方法の文献を表2に示した。

表2 エチリデンノルボルネンの測定方法に関する文献

出典	対象媒体	脱着溶媒	測定範囲	分析方法
化学物質分析法開発調査報告書 (昭和62年度) 環境庁環境保健部保健調査室*3	水、底質	n-ヘキサン	0.1~2.0 µg/mL	GC/MS法

3. 捕集及び分析条件

3-1 固体捕集方法

エチリデンノルボルネンの測定方法は化学物質分析法開発調査報告書(昭和62年度)³⁾を参考に検討を行った。

表3 エチリデンノルボルネンの測定条件

分析方法	
ガスクロマトグラフ質量分析法	
装置(島津製作所製)	GCMS-QP2010 SE
カラム	ZB-WAX plus (100% Polyethylene Glycol) 長さ 60 m 内径 0.25 mm、膜厚 0.25 µm
カラム温度	40°C(1min) - 10°C/min - min°C
注入口温度	250°C
検出器	MS インターフェイス温度: 250°C MS イオン源温度: 250°C
測定イオン(m/z)	定量イオン; 66、確認イオン; 105、120
注入量	1 µL (スプリット(1:10))
検量線	内部標準法 (トルエン d8 定量イオン m/z 98)
キャリアガス流量	1.0 mL/min (He)
脱着溶媒	5%(v/v) メタノール-二硫化炭素 1 mL (脱着時間 1 hr)
捕集方法	
サンプラー	活性炭チューブ Cat.No.258-20 石油ピッチ系球状活性炭 (100 mg/50 mg) (ガステック社製)
サンプリングポンプ	自動ガス採取装置 GSP-300FT-2 (ガステック社製) サンプリング流量 100 mL/min
捕集時間	240 min

$$C = c \times 1.0 \times \frac{24.47}{120.19} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon} = c \times 0.204 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C : 環境中のエチリデンノルボルネン濃度 (ppm)

c : 最終試料液中のエチリデンノルボルネン濃度 (μg/mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

ε : 脱着率

3-2 試薬

本調査に使用した試薬を以下に示した。

エチリデンノルボルネン	: 東京化成工業株式会社製、E0244
二硫化炭素	: 和光純薬工業株式会社製、作業環境測定用
メタノール	: 和光純薬工業株式会社製、LC/MS 用
トルエン-d8 標準品 (内部標準物質)	: 和光純薬工業株式会社製、大気汚染物質測定用

4. クロマトグラム

4-1 クロマトグラム

表 3 で示した分析条件で得られたクロマトグラムを図 1 に示した。エチリデンノルボルネンは、異性体混合物のため 2 本のピーク (Rt : 8.88 min 及び Rt : 9.02 min) が現れる。

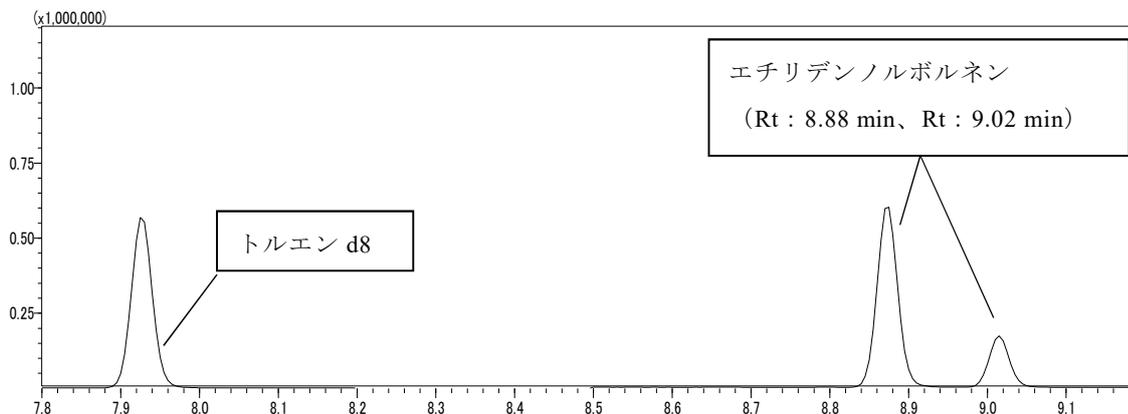


図 1 エチリデンノルボルネンクロマトグラムの一例

4-2 エチリデンノルボルネンのピークに関する検討

図 1 において得られた 2 本のピークが「エチリデンノルボルネン」であることを確認するため、エチリデンノルボルネン標準液 100 ppm を GC/Q-TOF (Agilent Technologies 社製) で分析した。その結果、それぞれのピークのマススペクトル (図 2) では質量に差はなく、どちらのピークのマススペクトルも NIST におけるエチリデンノルボルネンのマススペクトル (図 3) と類似していた。

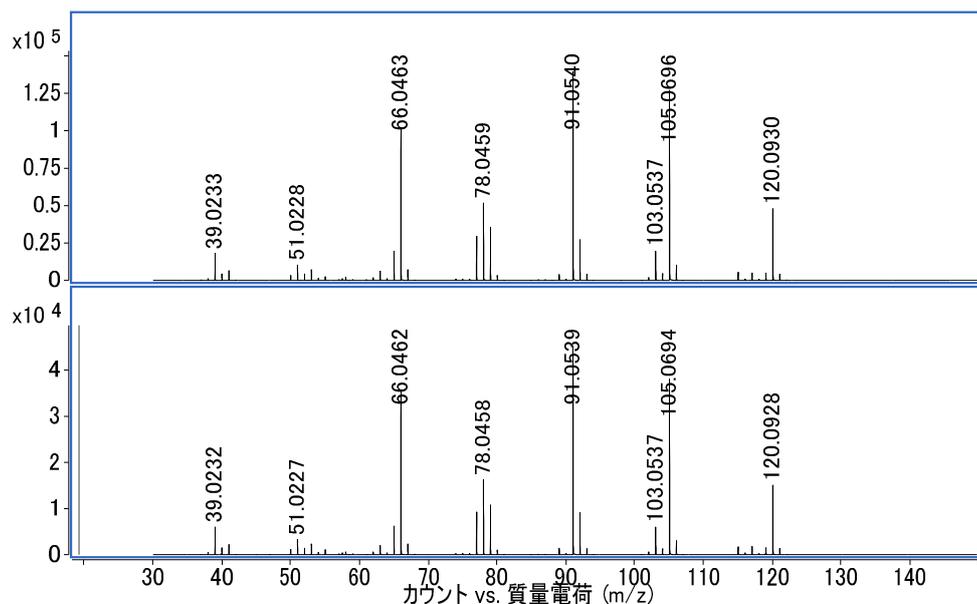


図2 ENB ピークのそれぞれのマススペクトル
(上段 : Rt 8.88 min 下段 : Rt 9.02 min)

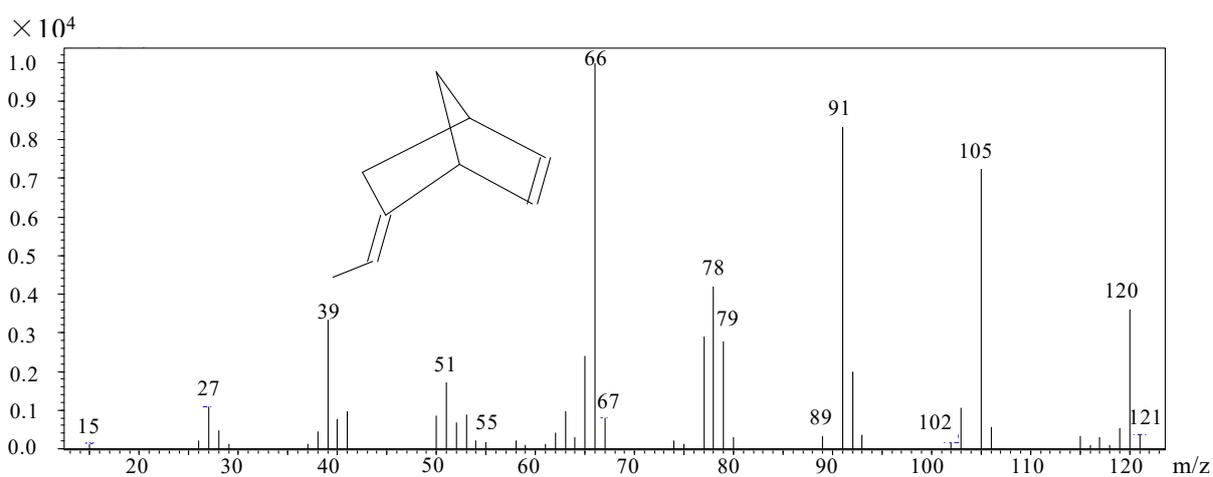


図3 NIST における ENB のマススペクトル

5. ブランク

内部標準物質入り脱着溶媒及び捕集剤のブランクの確認を行ったところ、エチリデンノルボルネンのリテンションタイムに定量イオンのピークは検出されなかった。

6. 破過

2E (482.3 $\mu\text{g/mL}$) になるように標準液 2 μL を活性炭に添加した。これに清浄空気 (25°C R.H.50%) を 0.1 L/min で 240 分間通気させて前層と後層をそれぞれ分析して回収率を求めた。その結果、240 分間通気させても後層への破過は生じなかった (表 4)。

表 4 エチリデンノルボルネン破過試験

添加量 (μg)	回収率 (%)						平均 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
	前層	後層	後層	後層	後層	後層			
482.3	92.4	97.4	97.5	97.4	102.0	97.3	3.38	3.47	
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	

7. 脱着率

脱着率試験は、1/1000E~2E の気中空氣を 0.1 L/min で 4 時間吸引した時に、捕集管に捕集される絶対量を算出し、その範囲の量になるように溶媒で調製した標準液を活性炭管の前層 (活性炭 100 mg) に添加した。実際の氣中濃度換算値は 0.0023~4.09 ppm の範囲となった (10 分間測定では、0.055~98.2 ppm)。標準液 2 μL もしくは 1 μL を活性炭に添加した後、清浄空氣 (25°C RH=50%) を 0.1 L/min で 5 min 通気させて冷蔵庫 (4°C) で一晩安定させた。翌日に脱着操作と分析操作を行った。脱着率は 96.6~104.5% となり良好な結果が得られた。

表 5 エチリデンノルボルネン脱着率試験結果

	添加量 (μg)	脱着率 (%)					脱着率(%)		変動係数 (%)
		平均	標準偏差	平均	標準偏差				
2E	482.3	96.8	93.1	97.3	96.0	99.8	96.6	2.41	2.49
0.01E	2.704	102.4	96.7	95.1	94.0	100.9	97.8	3.66	3.74
0.001E	0.2704	106.0	102.3	103.7	103.9	106.4	104.5	1.69	1.62

8. 検量線

エチリデンノルボルネン標準液を 0.27~540.8 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。面積比は図 1 で得られた 2 本のピークの合計値を用いた。その結果、検量線は図 4 に示すように広い範囲で良好な直線性を示し相関係数は 0.999 であった。

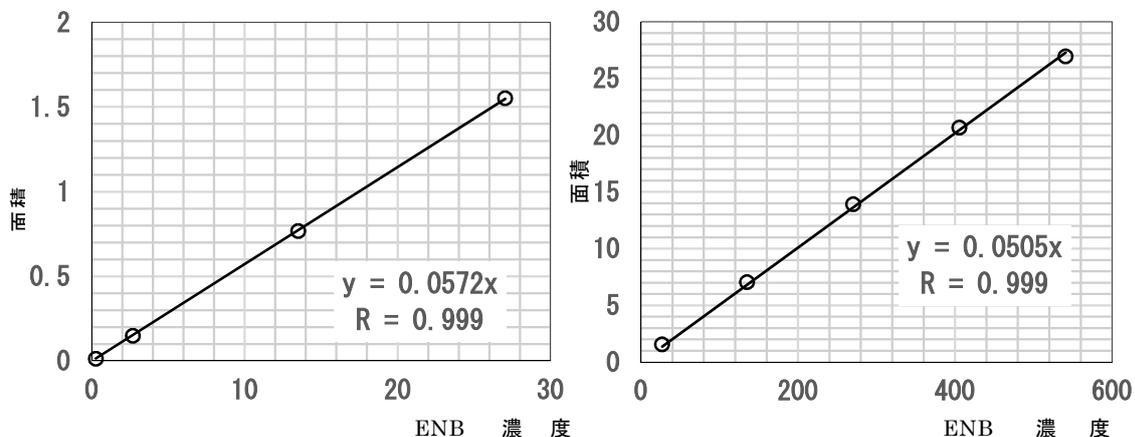


図 4 エチリデンノルボルネン検量線の一例 (0.001~0.1E (左)、0.1~2E (右))

9. 検出下限及び定量下限

検量線作成で調製した最低濃度の標準液 0.27 µg/mL (0.1 L/min で 4 時間測定した場合；気中濃度は 0.0023 ppm、1/1000E に相当) 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。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD} \qquad \text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}$$

その結果、検出下限及び定量下限は表 6 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 24 L 採気で 0.00055 ppm となり、1/3600E となる。

表 6 エチリデンノルボルネン検出下限値と定量下限値

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度 (µg/mL)	0.0194	0.0646
24 L 採気時の気中濃度 (ppm)	0.0002	0.00055
1 L 採気時の気中濃度 (ppm)	0.004	0.013

* 脱着溶液量 1 mL とした時

10. 添加回収率試験 (通気試験)

7. 脱着率操作と同様に標準液を調製し、標準液の 2 µL 及び 1 µL を活性炭管の前層 (活性炭 100 mg) に添加した。直ちに清浄空気を 0.1 L/min で 240 min 通気させて冷蔵庫 (4°C) で一晩安定させた後、分析操作を行った。その結果、エチリデンノルボルネンの回収率は各濃度において 93.6~97.3% であり良好な結果が得られた。また、後層にエチリデンノルボルネンのピークは検出されなかった。

表 7 エチリデンノルボルネン回収率試験結果

	添加量 (µg)	回収率 (%)					回収率 (%)		変動係数 (%)
		平均	標準偏差	平均	標準偏差	標準偏差			
2E	482.34	92.4	97.4	97.5	97.4	102.0	97.3	3.38	3.47
0.01E	2.704	94.8	90.4	92.5	96.1	94.4	93.6	2.22	2.37
0.001E	0.2704	99.0	95.2	97.2	92.9	94.4	95.7	2.40	2.50

11. 保存安定性試験

7. 脱着率操作と同様に標準液を調製し、標準液の 2 µL 及び 1 µL を活性炭管の前層 (活性炭 100 mg) に添加した。直ちに清浄空気を 0.1 L/min で 5 min 通気させて冷蔵庫 (4°C) で一晩安定させた。翌日を 0 日目とし、冷蔵庫 (4°C) と室温 (25°C) にそれぞれ 1、3、5、9 日保存し、保存期間が終了した日に分析を行った。

その結果、いずれの濃度でも冷蔵庫保管において 3 日までの保存率が 95.7~103.2 % であることが確認できた (表 8-1、表 8-2、図 5)。

表 8-1 エチリデンノルボルネン捕集管試料の保存率試験結果 (冷蔵庫 4℃)

添加量 (μg)	保存日数	保存率(%)			保存率(%)		変動係数 (%)
					平均	標準偏差	
0.2704	0	97.8	100.2	102.0	100.0	2.10	2.10
	1	97.5	96.8	97.1	97.1	0.35	0.36
	3	98.7	108.7	102.2	103.2	5.10	4.95
	5	91.1	88.7	89.3	89.7	1.23	1.37
	9	82.0	83.9	82.2	82.7	1.03	1.24
482.34	0	100.1	100.6	99.3	100.0	0.67	0.67
	1	96.9	95.7	100.1	97.5	2.30	2.36
	3	96.8	95.9	94.4	95.7	1.19	1.24
	6	104.5	99.0	101.3	101.6	2.78	2.74
	9	100.0	103.6	104.6	102.7	2.44	2.38

表 8-2 エチリデンノルボルネン捕集管試料の保存率試験結果 (冷暗所 25℃)

添加量 (μg)	保存日数	保存率(%)			保存率(%)		変動係数 (%)
					平均	標準偏差	
0.2704	0	97.8	100.2	102.0	100.0	2.10	2.10
	1	88.3	85.6	82.9	85.6	2.68	3.13
	3	94.5	91.4	90.5	92.1	2.09	2.27
	5	76.6	76.4	76.8	76.6	0.22	0.29
	9	68.2	67.7	71.0	69.0	1.81	2.62
482.34	0	100.1	100.6	99.3	100.0	0.67	0.67
	1	99.3	100.7	101.3	100.5	1.03	1.02
	3	93.9	89.8	91.8	91.8	2.07	2.26
	6	95.4	95.1	96.8	95.8	0.91	0.95
	9	97.9	98.2	97.3	97.8	0.48	0.49

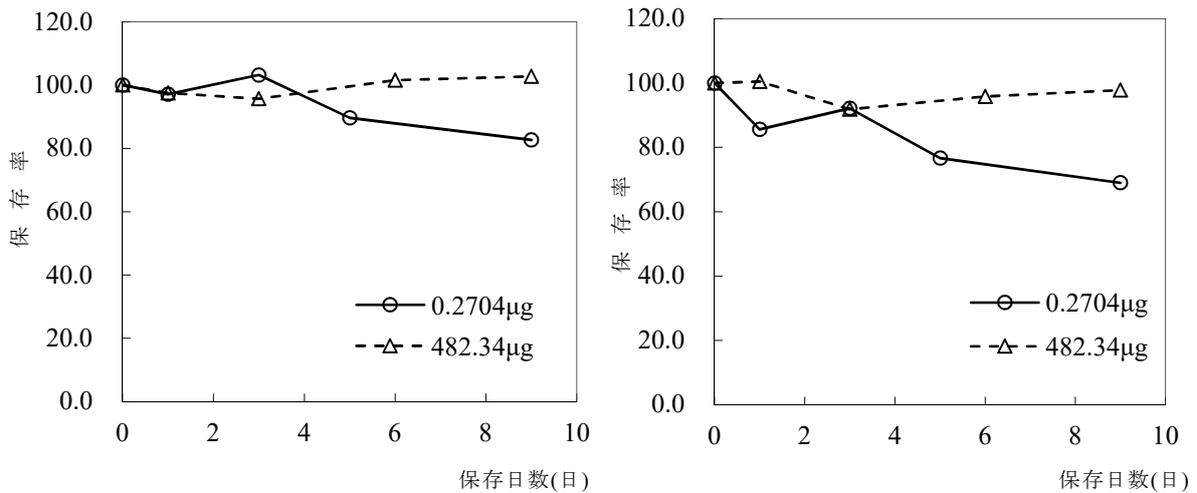


図 5 エチリデンノルボルネン保存安定性試験 (冷蔵庫 4℃(左)、冷暗所 25℃(右))

12. まとめ

検討の結果、本法は個人ばく露測定法（4時間サンプリング、24 L 捕集）として、1/1000E である 0.002 ppm が測定でき、作業環境測定法（10 分間サンプリング、1 L 捕集）は、1/10E である 0.2 ppm が測定可能であった。エチリデンノルボルネンの標準測定法の検討結果を別紙にまとめた。

13. 検討機関

株式会社ガステック

14. 参考文献

- 1) 職場の安全サイト エチリデンノルボルネン
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/16219-75-3.html>
- 2) International Chemical Safety Cards (ICSC) 5-ETHYLIDENE-2-NORBORNENE (stabilized)
<https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0473.html>
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室 化学物質分析法開発調査報告書（昭和 62 年度）
対象媒体：水 エチリデンノルボルネン
<http://www.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/1987/adoc1987-1-082.pdf>

(別紙) エチリデンノルボルネン標準測定法

化学式：C ₉ H ₁₂		分子量：120.19	CAS No.：16219-75-3
許容濃度等 OSHA 設定されていない NIOSH 5 ppm (Ceiling) ACGIH 2 ppm (TLV-TWA) 4 ppm (TLV-STEL) 日本産業衛生学会 設定されていない		物性等 沸点：144～148℃ 融点：-80℃ 蒸気圧：0.56 kPa (20℃) 形状：白色～無色の液体	
別名：5-エチリデン-2-ノルボルネン、ENB、5-エチリデンビシクロ[2,2,1]ヘプタ-2-エン			
サンプリング		分析	
サンプラー：活性炭チューブ Cat.No.258-20 (100 mg/50 mg)ガステック社製 サンプリング流量：0.1 L/min サンプリング時間：4 時間 (24 L) 保存性：添加量が 482.3 μg、0.270 μg では冷蔵庫保管 で少なくとも 3 日間まで保存率が 90%以上 であることを確認した。		分析方法：ガスクロマトグラフ質量分析法 脱着：5%(v/v)メタノール-二硫化炭素 1 mL、 1 時間放置 (内部標準物質(I.S.)；トルエン-d8) 機器：GCMS-QP2010 SE (島津製作所) カラム：ZB-WAX plus (Phenomenex®) Polyethyleneglycol (60m×0.25mm,0.25μm)	
精度		MS インターフェイス温度：250℃ MS イオン源温度：250℃ 注入口温度：250℃ カラム温度：40℃(1min)→(10℃/min)→ 250℃ 注入法：スプリット 10：1 試料液導入量：1 μL キャリアガス：He 1.0 mL/min 検量線：0.27～540.8 μg/mL の範囲で直線性 定量法：内部標準法 m/z：定量イオン；66 確認イオン；105 リテンションタイム：8.88 min 及び 9.02 min*	
脱着率：添加量 (μg) 482.3 96.6% 2.704 97.8% 0.270 104.5% 回収率：添加量 (μg) 482.3 97.3% 2.704 93.6% 0.270 95.7% (0.1 L/min 4 時間として)			
定量下限 (10SD) 0.0646 μg/mL 0.00055 ppm (24 L 捕集)			
検出下限 (3SD) 0.019 μg/mL 0.0002 ppm (24 L 捕集)		*異性体混合物のためピークが 2 本現れる。 それぞれのピークの合計値を定量に用いること。	
適用：個人ばく露濃度測定、作業環境測定			
妨害：確認されていない			
参考文献			
1) 職場の安全サイト エチリデンノルボルネン http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/16219-75-3.html			
2) International Chemical Safety Cards (ICSC) 5-ETHYLIDENE-2-NORBORNENE (stabilized) https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0473.html			
3) 環境庁環境保健部保健調査室 化学物質分析法開発調査報告書 (昭和 62 年度) 対象媒体：水 エチリデンノルボルネン http://www.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/1987/adoc1987-1-082.pdf			

作成日：平成 30 年 2 月 13 日