

ノルマル-オクタンの測定・分析測定法に関する検討結果報告書

目 次

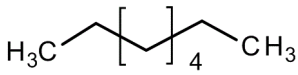
1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	1
3. 捕集および分析条件	1
3-1 捕集条件.....	1
3-2 分析条件.....	2
3-2-1 溶媒抽出.....	2
3-2-2 試薬詳細.....	2
3-2-3 分析機器測定条件	2
4. ブランク	3
5. 破過.....	3
6. 脱着率	3
7. クロマトグラム.....	4
7-1 環境中の濃度計算.....	4
8. 検量線	4
9. 検出下限および定量下限.....	5
10. 回収率 （通気試験）	6
11. 保存性	6
12. まとめ	7
13. 参考文献.....	7

(別紙) n-オクタン標準測定分析法

1. はじめに

n-オクタンは原油由来のガソリンやミネラルスピリッツとして塗料、印刷、接着剤、クリーニング用溶媒に石油系混合物として含まれる¹⁾。n-オクタンの物理化学的性状を示した²⁾³⁾(表1)。

表1 n-オクタンの物理化学的性状

CAS No.	111-65-9	
別名	1-メチルヘプタン	
用途	溶剤、木材用ラッカーの代替物	
構造式		
分子量	114.23	
物性	比重	0.70
	沸点 (°C)	125.6
	融点 (°C)	-56.8
	蒸気圧 (Pa)	1880 (25°C)
	形状、特徴	常温で液体、水と混和しない logPow 5.18
許容濃度等	日本産業衛生学会	300 ppm
	OSHA PEL (TWA)	500 ppm
	ACGIH TLV (TWA)	300 ppm
	ACGIH TLV (STEL)	375 ppm

今回、n-オクタンの暫定2次評価値(E)として、日本産業衛生学会およびACGIH TWAを参考に300 ppmとし、1/1000Eから2Eの気中濃度の測定を対象とし測定手法を検討した。

2. 文献調査

n-オクタン測定手法について、OSHA PV2138、NIOSH1500、DFG Method2を参考として捕集条件、分析条件、回収率などを確認、検討した。 ※PV: Partially evaluated method^{5),6),7)}

3. 捕集および分析条件

3-1 捕集条件

OSHA PV2138の方法、DFG Method 2を参考に、捕集剤は活性炭(石油系)を候補とし充填量(400/200 mg 柴田科学製 図1)を用いた。これは対象とする濃度が最大600 ppmと高濃度を想定するため一般的な100/50 mg量に替えて採用した。捕集速度は0.1 L/min、4時間、24 L捕集量をサンプリングの条件とした。

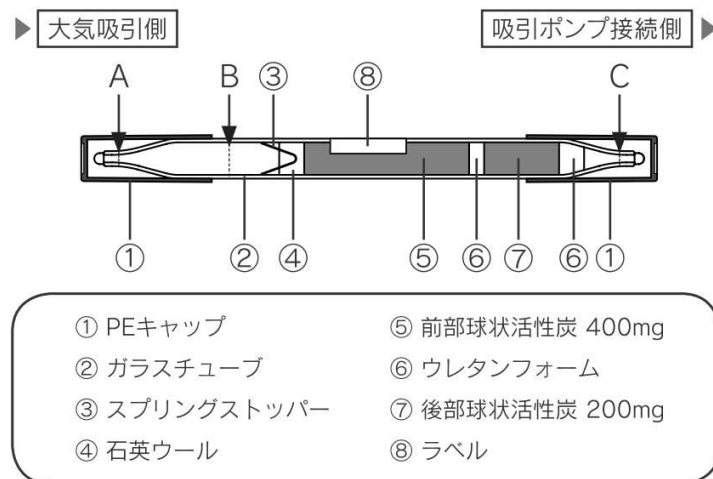


図1 捕集管構成図⁴⁾

3-2 分析条件

3-2-1 溶媒抽出

捕集管からのn-オクタンの溶出は二硫化炭素にて行う⁴⁾。二硫化炭素2 mLにて400 mg および200 mgの活性炭を個別に溶出させた。溶出は振とう器にて30分間、室温にて行った。その後、GC用オートサンプラー用バイアルに1 mL入れGC/FID法により分析する。

本手法の二硫化炭素溶出については、参考としてOSHA、DFG法によると混合溶媒を使用することで他の脂肪族系物質を同時に測定対象とすることが可能である。その場合は脱着率、回収率を対象条件にあわせ検討する必要がある^{5) 7)}。

3-2-2 試薬詳細

- 1) 抽出溶媒 二硫化炭素（作業環境測定用） 和光純薬
- 2) 標準用試薬 n-オクタン 5 mL（>98.5%（GC）） 東京化成

3-2-3 分析機器測定条件

分析装置の条件を以下に示す。

表2 分析装置条件

ガスクロマトグラフ（水素炎検出器）	GC2014FID（島津製作所）
使用カラム	SH-RTX-WAX（島津製作所）：長さ30 m、膜厚0.25 μm、内径0.25 mm
Injection / Detector	220/230°C
カラム層温度	40°C（5 min）→《5°C/min》→50°C（0 min）→《30°C/min》→230°C（3 min）
キャリアガス	He（1.0 mL/min）
導入法	SPLIT 40:1
サンプル注入	1.0 μL

4. ブランク

脱着溶媒および捕集材のブランクの確認を行ったところ、対象物質は認められなかった。図 2 にチューブからの脱着クロマトの一例を示した。

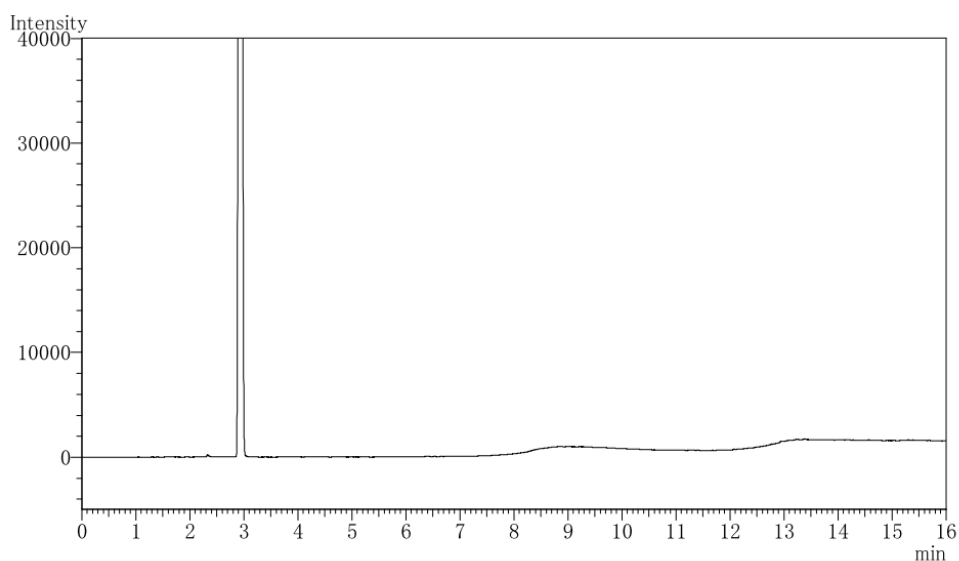


図 2 ブランククロマトグラフ

5. 破過

n-オクタンを二硫化炭素に添加し E の 2 倍の濃度となるよう調製し、捕集材に添加し実験室空気を 4 時間通気した後の結果を下の表 3 に記した。これにより破過については 4 時間内であれば 600 ppm 濃度を捕集可能と推測する。

表 3 破過試験結果

サンプル 番号	前層				後層			
	I	II	III	平均	I	II	III	平均
①	36.8	37.1	37.3	37.1	0	0	0	0.00000
②	36.7	36.7	36.9	36.8	0	0	0	0.00000
③	37.0	37.7	37.1	37.3	0	0	0	0.00000
④	37.1	37.3	-	37.2	0.00086	0.00087	0.00096	0.00090
⑤	37.1	37.4	-	37.3	0.00151	0.00169	0.00182	0.00167

単位 : mg/mL

6. 脱着率

脱着率結果を以下に示す。対象濃度範囲において約 100% を維持し測定変動も 1% 程度である。

表4 脱着率結果 捕集：0.1L/min*10min

濃度	添加量 (mg/2mL)	I	II	III	IV	V	平均 値	中央 値	標準 偏差	変動 係数
2E	69.25	101.5	101.7	102.5	100.6	99.2	101.1	101.5	1.1	1.1
E	34.62	104.0	103.1	104.5	106.0	105.2	104.5	104.5	1.0	1.0
E/10	3.46	105.7	107.4	109.3	107.3	107.1	107.3	107.3	1.1	1.1
E/100	0.33	104.3	104.6	103.6	103.6	102.8	103.8	103.6	0.6	0.6
E/1000	0.03	109.0	107.7	107.3	106.0	108.2	107.6	107.7	1.0	0.9

単位：%

7. クロマトグラム

n-オクタンの GC/FID の測定クロマトグラフを図3に示す。R.T.=3.4 min に分離検出される。

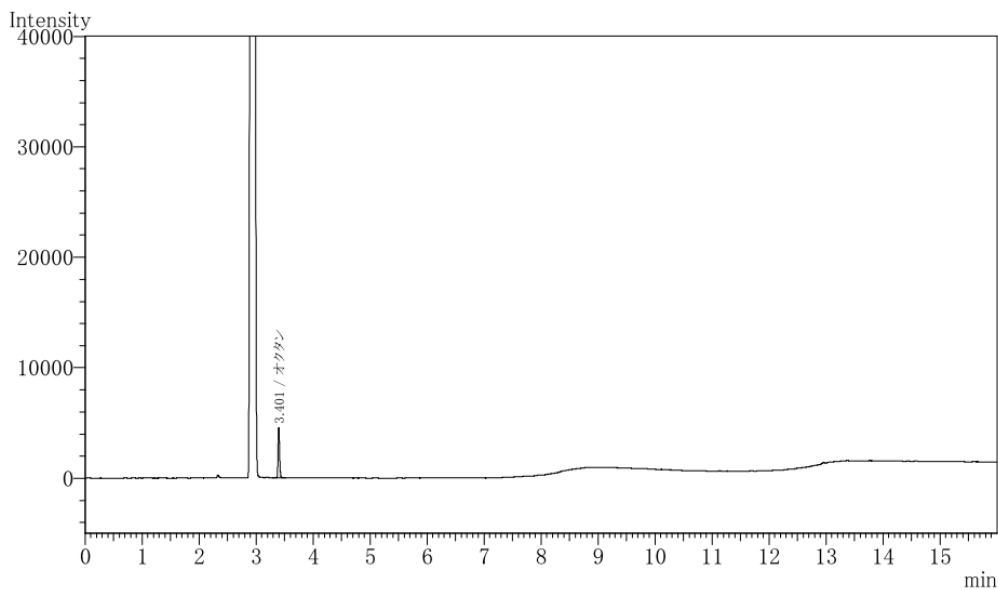


図3 クロマトグラム (標準溶液 20 μ g/mL、1/1000E)

7-1 環境中の濃度計算

$$C(\text{ppm}) = c \times 2 \times (24.47 / 114.23) \times (1 / Q) \times (1 / \varepsilon)$$

c : 最終試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)

Q : 採取吸引量 (L)

ε : 回収率

2 : 溶媒抽出量 (mL)

8. 検量線

標準液を溶出液にて希釈し 0.0336、0.336、3.46、34.6、69.3 mg/2 mL の 5 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 1/1000E から 2E まで直線性が得られた (図4)。

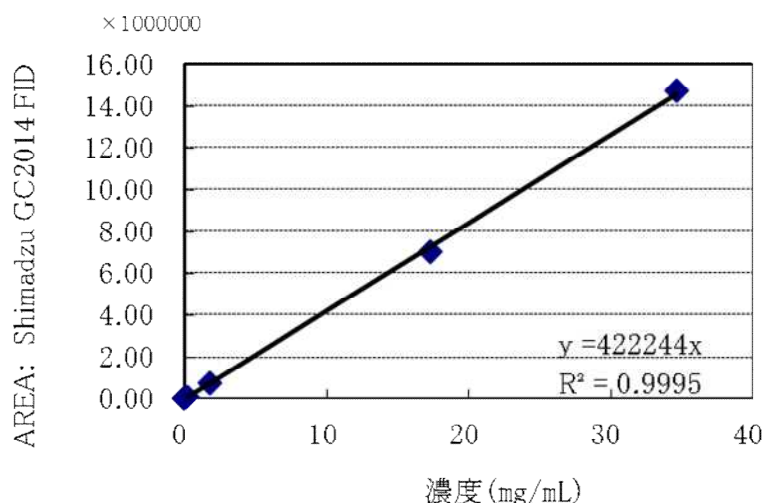


図4 n-オクタンの検量線 (SPLIT 分析)

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度 0.02 mg/2 mL (0.1 L/min で 8 時間測定した場合：目標濃度に相当) 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、次式より検出下限および定量下限を求めた (表 5)。

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

その結果、検出下限および定量下限は表 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 36 ppb となり、E (300 ppm) の約 1/8000 となったため、1/1000E の測定が可能であることが示された。

表 5 検出下限・定量下限結果

	I	II	III	IV	V	平均	標準偏差	検出下限 (μg/本)	定量下限 (μg/本)
AREA	6904	6814	6752	6639	7105	6843	175	1.247	4.157
濃度 (mg/本)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.016	0.0004		

(GC/FID スプリット法による値)

表 6 検出・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度	0.624 μg/mL	2.08 μg/mL
24 L 採気時の気中濃度	52 μg/m ³ (11 ppb)	172 μg/m ³ (36ppb)

※ 2 mL 脱着とした場合の結果

10. 回収率 (通気試験)

捕集管に標準溶液を 1/1000E から 2E の採取量となるように添加し、直ちに 0.1 L/min で 240 分間室内空気を吸引 (25°C、13%(R.H.)) した。その後、脱着・分析を行い回収率について求めた (表 7)。表 6 の脱着率と同様に対象測定濃度範囲において約 105–110%の結果を得た。

表 7 回収率結果

濃度	添加量 (mg/2mL)	I	II	III	IV	V	平均 値	中央 値	標準偏 差 (S.D.)	変動係数 (C.V.)
2E	69.25	107.0	106.8	106.8	108.7	110.0	107.9	107.0	1.3	1.2
E	34.62	109.1	109.9	111.7	111.0	112.7	110.9	111.0	1.3	1.2
E/10	3.46	105.1	-	102.4	106.3	107.5	105.3	105.7	1.9	1.8
E/100	0.33	107.1	105.0	108.0	104.5	107.0	106.3	107.0	1.3	1.2
E/1000	0.03	103.5	104.8	105.7	105.2	103.7	104.5	104.8	0.8	0.8

捕集 : 0.1 L/min×480 min

11. 保存性

0.1 L/min で 10 分間室内空気を吸引 (常温、常湿) した後、両端にキャップをし、冷蔵庫 (4°C) にて保存した。なお、サンプラーは立てて保存した。サンプル作製直後を 0 日目とし、1、3、5 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。(1/1000E、1/10E および 2E)。

表 8 保管試験結果

添加量	サンプル	0 日目	1 日目	3 日目	5 日目
1/1000	1	108.3	101.3	106.6	107.1
	2	107.6	101.6	107.6	105.7
	3	109.0	102.4	104.1	107.8
1/10	1	108.2	101.5	104.8	106.0
	2	110.3	103.2	106.1	109.1
	3	108.5	105.0	102.4	107.3
2	1	106.6	101.9	106.3	104.7
	2	108.4	100.7	105.7	106.4
	3	112.3	100.3	111.2	112.0

通気時間 : 0.1 L/min × 10 min

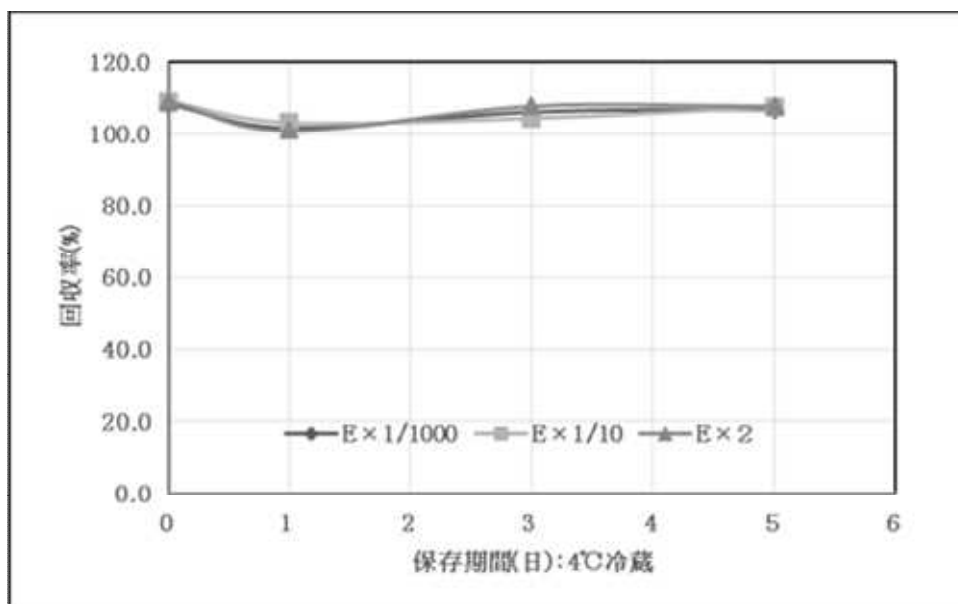


図5 保管試験（5日間の保存における回収率変動）

保管試験では1/1000 E から2E のサンプルについて良好な結果を示した（表8、図5）。これから、模擬サンプル試料において捕集後5日間の冷蔵保存が可能である。

一般にn-オクタンは保存中の汚染を塗料や接着剤、ゴムパッキン、燃焼機器から受ける可能性がある。保存ブランク試験等でリスク回避を行うことが望まれる。

12. まとめ

本検討の結果、n-オクタンを本手法において1/1000E から2E の濃度領域において、脱着率、回収率、破過試験を検証した結果、4時間の捕集が可能であることを確認した。サンプリング後の試料については5日間の冷蔵保存が可能であり問題はなかった。

本手法は4時間の個人暴露捕集を推奨するが、連続した高濃度作業が発生しない場合に限り、8時間捕集も十分可能であると思われる。さらに今回、測定法をGC/FIDとしたが、GC/MSを内標準トルエン-d8を用いることが可能である。一般的に質量スペクトルにおける脂肪族炭化水素類の同定が難しいことから、クロマトピークの検出時間に依存するため、優位性が見出せなかった。

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。

13. 参考文献

- 1) 星純也、上野広行ら、「石油系混合溶媒の成分組成調査」、東京都環境科学研究所年報 135-139 (2007)
- 2) n-オクタン 安全データシート (SDS) , 昭和化学, No.15003250
- 3) n-Octane (Standard material for GC No.S0280) ,安全データシート, 東京化成工業, 2016/6/1

- 4) カーボンビーズアクティブ Jumbo type 400/200mg (080150-093) 取扱説明書、柴田科学
- 5) Anna Tang, OSHA PV2138 Sampling and Analytical Method n-Octane, Control no.T-PV2138-01-0403-CH (2004) ,
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2138/pv2138.html>
- 6) NIOSH method 1500, hydrocarbons BP36-216°C, Niosh manual of analytical methods (NMAM) ,Fourth Edition : <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1500.pdf>
- 7) Solvent mixture methods No.2, The MAK collection for Occupational Health and Safety 2016, Vol1,No3

(別紙)

n-オクタン標準測定分析法

化学式：C ₈ H ₁₈	分子量：114.23	CASNo：111-65-9
許容濃度等： ACGIH TLV(TWA)：300 ppm(1410 mg/m ³) 日本産業衛生学会：300 ppm	物性等 沸点：125.6℃ 融点：-56.8℃ 蒸気圧：1880 Pa (25℃) 形状：常温で液体、水と混和しない	
別名 1-メチルヘプタン		
サンプリング	分析	
サンプラー：球状活性炭管（400/200 mg）（柴田科学 No.080150-093） 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 0.03、3、70 mg において冷蔵庫（4℃）にて 5 日間保管可能	分析方法：固体捕集管採取－溶媒抽出法 GC/FID 脱着：二硫化炭素 2 mL 溶出 30 分振とう後、分取 機器：GC2014FID（島津製作所） 分析条件 カラム：SH-RTX-WAX 30 m id = 0.25 mm, thin layer 0.25 μm（島津製作所） キャリアガス：He, 1.0 mL/min スプリット分析 40：1 オープン温度：40℃（5 min hold）-5℃/min - 50℃- 30℃/min - 230℃（3 min） 注入口温度：220℃ 検出部 FID 温度：230℃ 注入量：1.0 μL 検量線：20－35000 μg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法：絶対検量線法	
精度		
脱着率 ；添加量 33 μg 107.6% ；添加量 69.25 mg 101.1% （0.1 L/min 8 時間として）		
回収率 ；添加量 33 μg 104.5% ；添加量 69.25 mg 107.9% （0.1 L/min 8 時間として）		
検出下限（3SD）： 11 ppb（52 μg/m ³ ）	Split (40:1)	
定量下限（10SD）： 36 ppb（172 μg/m ³ ）		

適用：個人ばく露測定、作業環境測定

その他の脂肪族炭化水素系物質の測定にも適応可能（溶出液の脱着効率が異なる場合があるので注意）。

この場合は RTX-5、などの非極性カラムを用い、上記カラムまたは HP-INNOWAX などの極性カラムと比較確認を行う。RTX-5、HP-5MS の場合、n-オクタンとイソオクタン（2,2,4-トリメチルペンタン）は分離する。

妨害：特に無し、石油系材料からのコンタミネーションに気を付けること

参考： OSHA PV2138 : n-Octane

NIOSH Method 1500 : hydrocarbons BP36-216℃

DFG method 2 : Solvent mixtures (2013)

作成日；平成 29 年 1 月 26 日