

N-エチルモルホリンの測定・分析手法に関する検討結果

1. はじめに

N-エチルモルホリンの物理化学的性状を示した¹⁾(表1)。

表1 N-エチルモルホリンの物理化学的性状

CAS No.	100-74-3	
別名	4-エチルモルホリン	
用途	香料原料、抽出剤、塗料用溶剤、印刷インキ用溶剤、 なっ染用溶剤	
構造式		
分子量	115.17	
物性	比重	0.916(20)
	沸点	138
	融点	-62.78
	蒸気圧	813Pa(20)
	形状	無色液体
許容濃度等	OSHA	-
	NIOSH	-
	ACGIH	5ppm (TLV-TWA)

気中濃度として、目標濃度 (TLV-TWA : 5ppm) の 1/100 の (0.05ppm) から 2 倍 (10ppm) の範囲における捕集および分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

N-エチルモルホリンの作業環境測定方法は、海外においても存在しない。

このため、性状が近い物質として Triethylamine および N-Methyl-2-Pyrrolidinone (以下、NMP と略す)について調査を行った。

表2にそれらの分析手法を示す。

表2 類縁物質の物理化学的性状

物質名	性状 ^{2),3)}	分析手法 ^{4),5),6)}
Triethylamine	b.p.89 m.p.-115 密度 0.7 蒸気圧 7.2Pa(20)	NIOSH 1302、OSHA PV2060 XAD7(coated with Phosphoric Acid)捕集 - (1/1) methanol/deionized water 抽出 - GC-FID 法
NMP	b.p.202 m.p.-24 密度 1.027 蒸気圧 0.33mmHg(23.2)	OSHA PV2043 CSC 捕集 - (95/5)dichloromethane/methanol 溶液 抽出 - GC-FID 法

N-ethylmorpholine は、Triethylamine、NMP の中間的な性状を示しているため、これらの分析手法を参考にして、予備検討を行ったところ、球状活性炭捕集 - (95/5)dichloromethane/methanol 溶液抽出 - GC-FID 法及び XAD7 捕集 - acetone 抽出 - GC-FID 法において良好な結果を得ることができた。

しかし、球状活性炭が XAD7 と比較してより一般的に普及している固相と考えられたため、球状活性炭捕集 - (95/5) dichloromethane/methanol 溶液抽出 - GC-FID 法にてその後の検討を行うこととした。

3. 分析条件

分析条件を表 3 に示す。

表 3 分析条件

捕集剤	球状活性炭(100/50mg) : gastek 社製 No258
脱着溶媒及び量	95/5 = dichloromethane/methanol、2mL
脱着時間	2 時間
装置	GC2010 : 島津製作所社製
カラム	DB-WAX 60m × 0.53mm、d.f.=1μm : J&W 社製
検出器	FID2010 : 島津製作所社製
注入口温度	230
注入方式	splitless (sampling time=0.3min)
キャリアーガス	He (7.0mL/min)
カラム温度	50 (1min) 7 /min 150 10 /min 220 (5min)
検出器温度	235
燃焼ガス	H ₂ (40mL/min)
助燃ガス	Air (400mL/min)
メイクアップガス	He (30mL/min)

4. ブランク

脱着溶媒および捕集剤のブランクの確認を行ったところ、N-ethylmorpholine の検出位置に妨害ピークは認められなかった。

5. 回収率及び破過

今回の検討で使用する球状活性炭(100/50mg)(gastek 社製 No258 (以下、活性炭管))について、N-ethylmorpholine の第二評価値 5ppm のガスを流量 0.5L/min で 10 分間捕集した際の物質質量に相当する

$$\left[\frac{0.5L}{min} \times 10min \times \frac{5\mu L}{L} \times \frac{1}{\frac{22.4L}{mol}} \times \frac{115.17g}{mol} \times \frac{273}{298} = 117.75\mu g \right]$$

標準物質 (約 10%N-ethylmorpholine アセトン溶液 1μL) 及びその 2 倍量 (約 10% N-ethylmorpholine アセトン溶液 2μL) と 1/100 に当たる量 (約 0.1%N-ethylmorpholine アセトン溶液 1μL) の N-ethylmorpholine を添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保

持させた後、0.5L/min の流量で 10min 及び 240min 室内空気を吸引して回収率及び破過の有無を確認した。

吸引時の室内空気の状態は、室温 20 ~ 22 °C、湿度 21 ~ 22%(RH)であり、回収率及び破過試験の結果、4 時間通気させても破過は生じなかった。

したがって、サンプリング時間は最長 4 時間とし、さらに長時間作業がある場合には活性炭管を交換することとした。

回収率を表 4 に示す。

表 4 回収率 (n=5)

添加量 (μg)	吸引時間 (min)	脱着率			RSD
		Mean		SD	
1.0087	10	97.1%	±	7.6%	7.8%
100.87	10	98.5%	±	5.3%	5.3%
201.74	10	100.7%	±	6.6%	6.5%
1.0087	240	87.5%	±	3.9%	4.4%
100.87	240	101.5%	±	3.9%	3.9%
201.74	240	94.4%	±	7.6%	8.0%

6. 脱着率

脱着率は、N-ethylmorpholine の第二評価値 5ppm のガスを流量 0.5L/min で 10 分間捕集した際の物質質量相当に当たる標準物質(約 10%N-ethylmorpholine アセトン溶液 1 μL)及びその 2 倍(約 10%N-ethyl morpholine アセトン溶液 2 μL)と 1/100 に当たる量(約 0.1% N-ethylmorpholine アセトン溶液 1 μL)の N-ethyl morpholine を添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保持させて試験試料を作成した。作成した試料は 4 日で 1 晩保管した後、表 3 の条件で N-ethylmorpholine を抽出し、脱着率を確認した。脱着率試験の結果、脱着率は 93.0 から 95.5%であった。

表 5 に脱着率試験結果を示す。

表 5 脱着率 (n=5)

添加量 (μg)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
1.0087	99.1%	±	3.3%	3.3%
100.87	93.0%	±	4.0%	4.3%
201.74	94.1%	±	5.9%	6.3%

7. クロマトグラム

標準液のクロマトグラムを図 1 に示す。

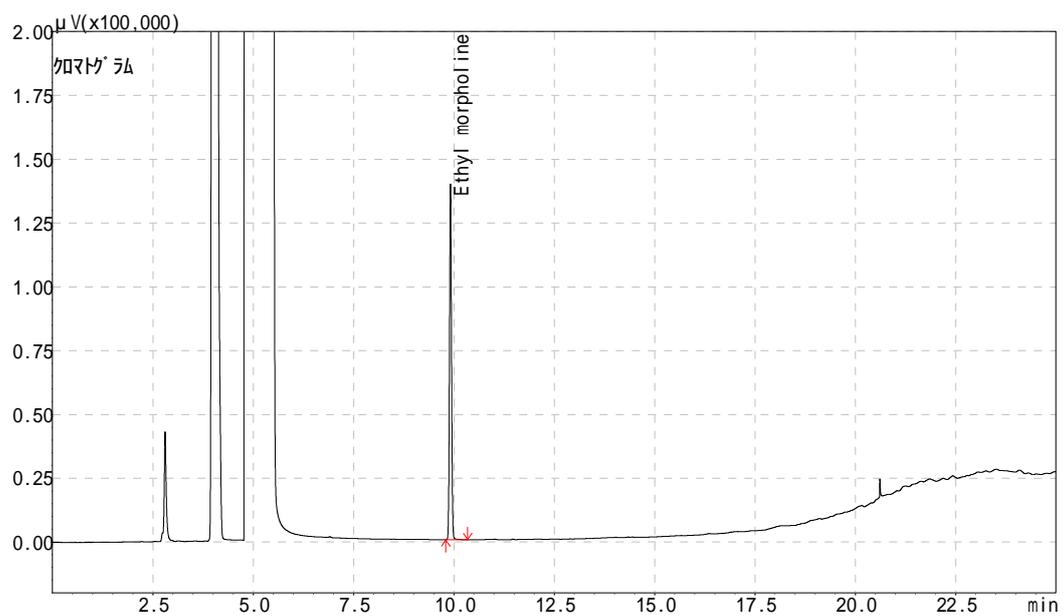


図1 標準液のクロマトグラム

8. 検量線

標準液を抽出溶媒で希釈し、5段階の標準系列を調製し(0.5084 $\mu\text{g/mL}$ から 203.4 $\mu\text{g/mL}$ の範囲となる)、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2)。

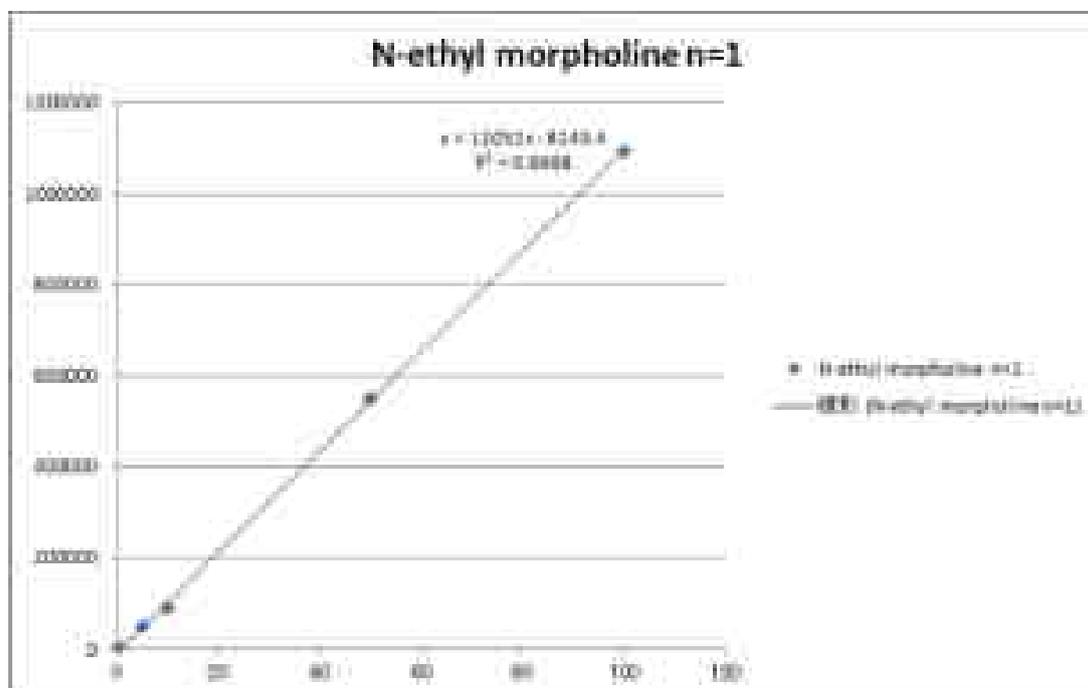


図2 N-ethylmorpholine の検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の最低濃度 0.5084 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (0.5L/min で 10min 採取した場合、
 気中濃度 0.043ppm に相当) を 5 サンプル分析し、検出 Area の標準偏差 (SD) を算出した。

得られた測定値の標準偏差 SD を求め、その 3 倍を検出下限(LOD)、10 倍を定量下限
 (LOQ)とした。

その結果、検出下限および定量下限は表 6 に示すであり、作業環境測定として 0.5L/min
 で 10 分間採取した場合 (5L 採気) は第 2 評価値の 1/100 (0.05ppm) を満足し、個人ばく露
 測定として 0.5L/min で 240 分間採取した場合(120L 採気)は第 2 評価値の 1/1000(0.005ppm)
 を満足する。

表 6 検出下限、定量下限

	検出下限値(LOD)	定量下限値(LOQ)
溶液濃度($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.0903	0.301
5L 採取時の気中濃度(ppm)	0.00767	0.0256
120L 採取時の気中濃度(ppm)	0.000320	0.00107

10. 保存性

6.脱着率の実験操作と同様に、N-ethylmorpholine の第 2 評価値の 2 倍 (約 10%N-ethyl
 morpholine アセトン溶液 2 μL) と 1/100 に当たる量 (約 0.1%N-ethylmorpholine アセトン溶液
 1 μL) の N-ethyl morpholine を添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保持させ
 て、試験試料を各 n=3 で作成した。

捕集直後を 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。

試料の保存は、4 の条件で行った。

その結果、いずれの濃度でも 5 日目までは保存可能 (5 日目において保存率はそれぞれ 80%
 以上) であることが確認された (表 7、図 3)。

表 7 保存性

添加量 (μg)	保存日数 (day)	回収率			RSD
		Mean	SD		
1.0087	0	83.7%	±	10.7%	12.8%
	1	97.6%	±	2.8%	2.8%
	3	81.0%	±	7.9%	9.7%
	5	90.6%	±	4.1%	4.6%
201.74	0	97.7%	±	9.6%	9.8%
	1	92.9%	±	6.0%	6.5%
	3	97.3%	±	5.1%	5.3%
	5	96.9%	±	0.5%	0.5%

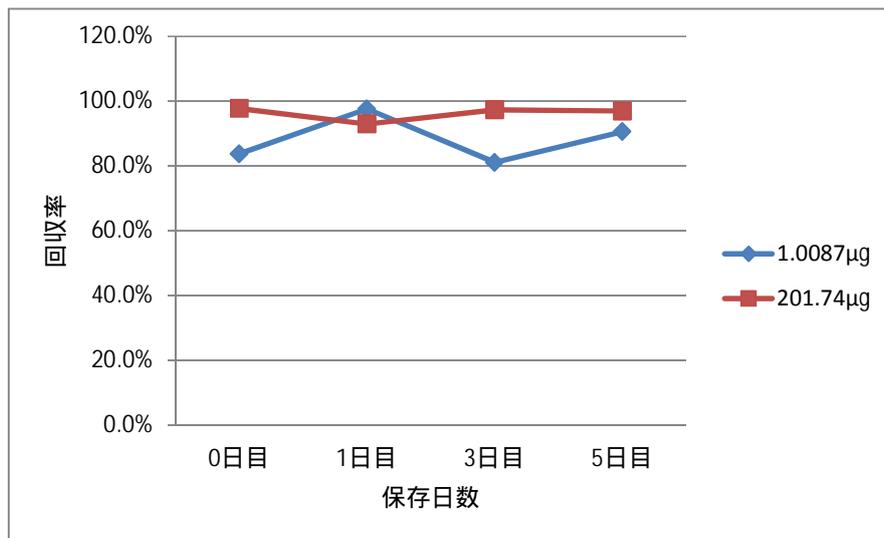


図3 保存性

11. まとめ

本検討の結果、N-ethylmorpholine を低濃度まで良好に測定・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。

12. 参考文献

1)厚生労働省職場のあんぜんサイト (N-エチルモルホリン)

<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0671.html>

2)厚生労働省職場のあんぜんサイト (トリエチルアミン)

<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0867.html>

3)厚生労働省職場のあんぜんサイト(N-エチルモルホリン)

<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/872-50-4.html>

4)NIOSH Manual of Analytical Methods (triethylamine)

<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/3509.pdf>

5)OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (triethylamine)

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2060/2060.html>

6)OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (NMP)

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2043/2043.html>

(別紙)

N-エチルモルホリン標準測定分析法

化学式: C ₆ H ₁₃ NO	分子量: 115.17	CASNo: 100-74-3
許容濃度等: OSHA - NIOSH - ACGIH 5ppm (TLV-TWA)	物性等 沸点: 138 融点: -62.78 形状: 無色液体	
別名 4-エチルモルホリン		
サンプリング	分析	
サンプラー: No.258 球状活性炭管(100/50mg) (株)ガステック サンプリング流量: 0.5L/min サンプリング時間: 4時間(120L) 保存性: 添加量 1.0087 μ g、201.74 μ g いずれの場合も、冷蔵4で少なくとも5日間は安定	分析方法: ガスクロマトグラフ法(FID) 脱着: ジノロメチノメノール(95/5) 2mL 2時間放置 機器: Shimadzu GC2010 カラム: J&W DB-WAX (60m \times 0.53mm, 1.0 μ m) 注入口温度: 230 検出器温度: 235 カラム温度: 50 (1min) 7 /min 150 (0min) 10 /min 220 (5min) 注入法: splitless (sampling time: 0.3min) 試料液導入量: 1 μ L キャリアーガス: He (7.0mL/min) 検量線: 0.5084 ~ 203.4 μ g/m の範囲で直線 定量法: 絶対検量線法	
精度		
脱着率: 添加量 1.0087 μ g の場合 99.1% 100.87 μ g 93.0% 201.74 μ g 94.1%		
回収率: 添加量 1.0087 μ g の場合 97.1% 100.87 μ g 98.5% 201.74 μ g 100.7%		
定量下限 (10 σ) 0.0256 μ g/mL 0.00107ppm (採気量: 120L)		
検出下限 (3 σ) 0.00767 μ g/mL 0.000320ppm (採気量: 120L)		
適用:		
妨害:		

測定手法検討分科会

作成日: 平成 26 年 2 月 27 日