

ルマル-ブチル-2,3-エポキシドヒドリン分析測定法に
関する検討結果

目 次

1．目 的

2．文献調査

2 - 1．物性等

2 - 2．測定方法

3．分析方法

3 - 1．試薬

3 - 2．捕集管及び吸引ポンプ

3 - 3．サンプリング

3 - 4．試料調製

3 - 5．標準調製

3 - 6．測定機器

4．結 果

4 - 1．質量スペクトル及び測定クロマトグラム

4 - 2．検量線

4 - 3．検出下限及び定量下限

4 - 4．脱着率

4 - 5．回収率(標準液添加)及び通気安定性

4 - 6．保存安定性

4 - 7．破過の確認

5．まとめ

6．検討機関

7．参考文献

1 . 目的

ルナル-ブ 𐄂𐄂-2,3-𐄂𐄂 𐄂𐄂𐄂𐄂 𐄂𐄂-𐄂𐄂は、常温・常圧で無色の液体であり、特徴的な臭気がある。空気と接触すると爆発性過酸化物を生成することがある。 顔料・塗料・インキの添加剤、接着剤、合成原料、ポリマー原料（モノマー）として使用されている。人への有害性として、短期的には眼、皮膚、気道に刺激を与え、長期または反復暴露の影響として、呼吸器障害を引き起こすことがある¹⁾。また、労働者にがんを起こす恐れがある物質として化学物質による健康障害防止指針の対象物質としても挙げられている。ルナル-ブ 𐄂𐄂-2,3-𐄂𐄂 𐄂𐄂𐄂𐄂 𐄂𐄂-𐄂𐄂の測定手法については、NIOSHで報告されているが、個人ばく露濃度測定及び作業環境測定の測定手法が示されていない。そこで、その測定手法を確立するために検討を行ったので報告する。

2 . 文献調査

2 - 1 . 物性等

ルナル-ブ 𐄂𐄂-2,3-𐄂𐄂 𐄂𐄂𐄂𐄂 𐄂𐄂-𐄂𐄂の物性及び許容濃度等を表 1、構造式を図 1 に示す。

表 1 物性及び許容濃度等

CAS No.	2426-08-6
分子量	130.19g/mol
融点	データなし
沸点	164
蒸気圧	0.43kPa(25)
密度	0.91g/mL(25)
管理濃度	設定されていない
許容濃度	設定されていない
ACGIH(TLV-TWA)	3ppm(2009)



図 1 構造式

2 - 2 . 測定方法

ルナル-ブ 𐄂𐄂-2,3-𐄂𐄂 𐄂𐄂𐄂𐄂 𐄂𐄂-𐄂𐄂の測定方法に関する文献を表 2 に示す。

表 2 ルナル-ブ 𐄂𐄂-2,3-𐄂𐄂 𐄂𐄂𐄂𐄂 𐄂𐄂-𐄂𐄂の測定方法に関する文献

出典	サンプリング法	脱着溶媒	測定範囲	測定法
NIOSH No.1616	固体捕集活性炭	二硫化炭素	1.33 ~ 5.42mg	GC/FID

3．分析方法

NIOSH の手法を参考として、測定手法の検討を行うこととし、本検討では低濃度域でも精度良く分析できる手法を検討する目的から、分析装置は GC/MS を採用した。なお、捕集剤には球状活性炭を用い、回収率、保存安定性、及び破過の確認を行った。また、GC/MS 法における検量線の直線性、定量下限、検出下限等を調べた。

3 - 1．試薬

ルルル-フチル-2,3-イホキソピルエチル (フチルグリシルエチル) (東京化成工業(株) >98%)

二硫化炭素 (和光純薬(株) 作業環境測定用 99.0%)

3 - 2．捕集管及び吸引ポンプ

捕集管：球状活性炭 No.258 ガステック製

吸引ポンプ：Σ 30 柴田科学製

3 - 3．サンプリング

個人ばく露濃度測定については 24L(0.1L/min で 4 時間)、作業環境測定については 1L(0.1L/min で 10 分間)のサンプリングとした。

3 - 4．試料調製

1.5mL バイアル瓶に球状活性炭を移し入れ、1mL の二硫化炭素を添加し、時々振り混ぜながら 30 分以上脱着した。採取後は捕集管にキャップをし、冷蔵庫(4℃)で保管した。

3 - 5．標準調製

20mL メスフラスコの標線付近まで二硫化炭素を入れたのち、50μL マイクロシリンジを用いてルルル-フチル-2,3-イホキソピルエチルを 20μL 添加してメスアップし、897μg/mL の標準原液を調製する(なお、本報告では標準物質を純度 98%、密度 0.915g/mL として調製を行う)。これを順次希釈して 0.27～897μg/mL の標準液を調製した。

3 - 6 . 測定機器

表 3 に測定条件を示す。なお、ライナーはウール入りのものを使用した。

表 3 GC/MS 測定条件

装置	GC/MS 6890N/5973MSD(アジレント製)
カラム	Stabil WAX(30m,0.25mm,0.5 μm)
キャリアガス	He 1.2mL/min
注入量	2 μL
注入法	パルスドスプリット(20:1)
オープン温度	40 (1min)→5 /min→120 →20 /min→230 (1min)
注入口温度	200
イオン源温度	230
インターフェース温度	210
イオン化法	EI 法(70eV)
測定モード	SIM
測定イオン(m/z)	ルマル-ブチル-2,3-エポキシプロピルエーテル：57(確認用 55,41,29)
検量線	絶対検量線法

4 . 結果

4 - 1 . 質量スペクトル及び測定クロマトグラム

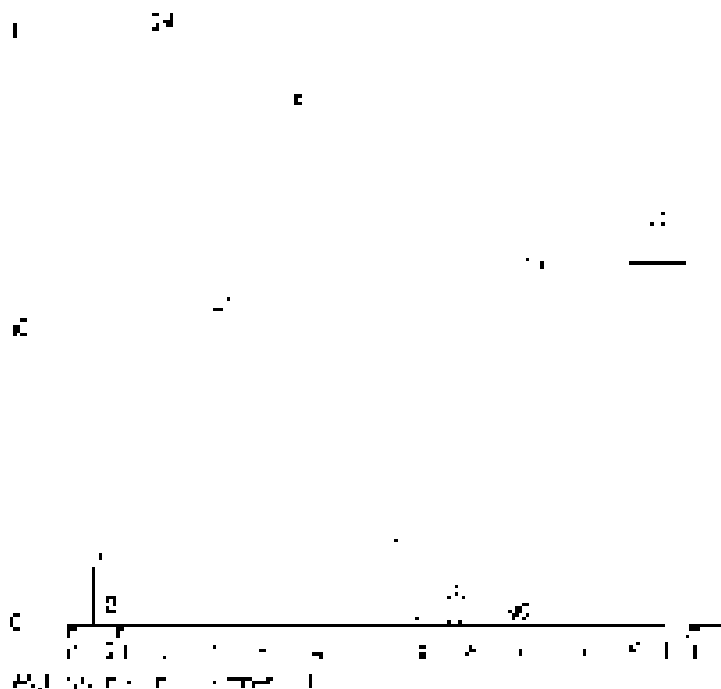


図 2 ルマル-ブチル-2,3-エポキシプロピルエーテルの質量スペクトル

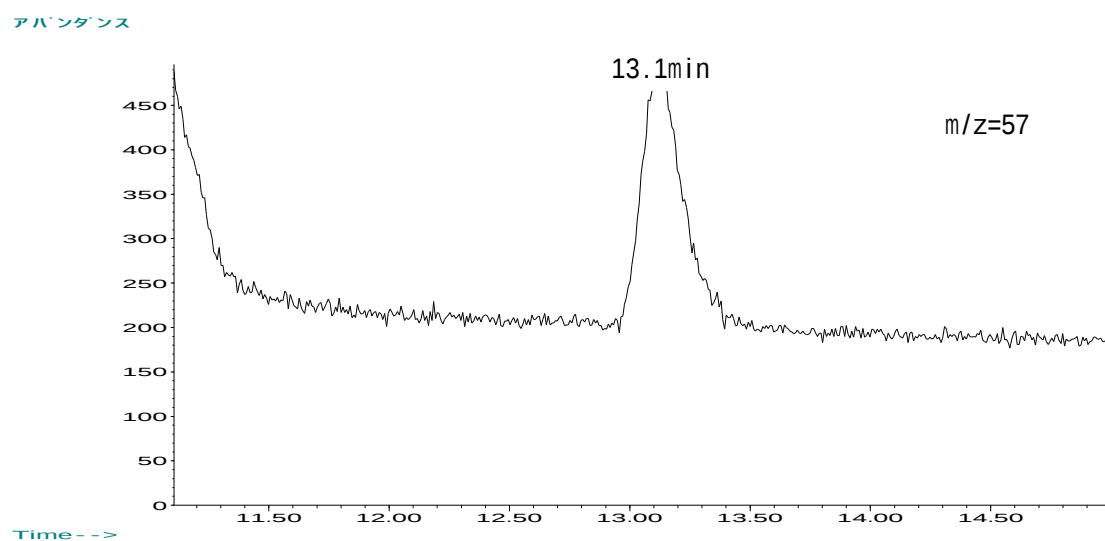


図3 測定クロマトグラム

ホルムル-ブチル-2,3-エポキシドの濃度 0.27 $\mu\text{g/mL}$

スプリット 20:1、SIM クロマトグラム

Stabil WAX, 内径 0.25mm, 膜厚 0.5 μm , 長さ 30m

4 - 2 . 検量線

ACGIH TLV-TWA 値 3ppm の 1/1000 ~ 2 倍 (0.003 ~ 6ppm (24L)) に対応する濃度を含む検量線を作成した。結果は図4のようになり、良好な直線性を得ることができた。

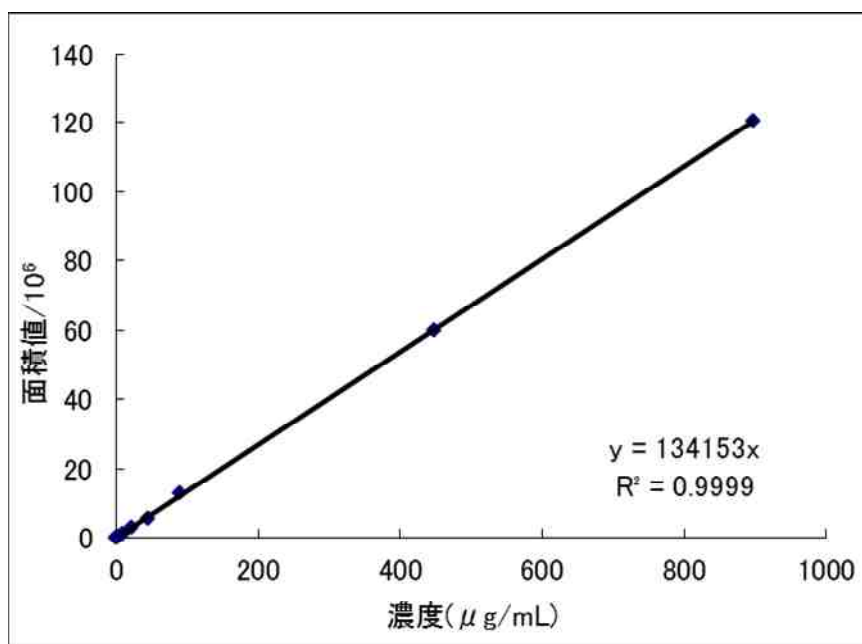


図4 検量線(0.27 ~ 897 $\mu\text{g/mL}$)

4 - 3 . 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度(0.27 µg/mL)の標準液を 5 サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限(LOD)、10 倍を定量下限(LOQ)とすると、それぞれ 0.048 µg/mL、0.16 µg/mL となった。24L 及び 1L 採気時の気中濃度の LOD 及び LOQ は表 3 のようになり、個人ばく露濃度測定については TLV-TWA の 1/1500 まで、作業環境測定については TLV-TWA の 1/100 まで定量が可能である。

表 3 検出下限と定量下限

	液中濃度 (µg/mL)	気中濃度 個人ばく露濃度測定 (ppm at 24L)	気中濃度 作業環境測定 (ppm at 1L)
LOD	0.048	0.0004	0.01
LOQ	0.16	0.002	0.03

備考：液中濃度は、有効数字 2 桁。気中濃度は有効数字 1 桁で、2 桁目を切り上げた。

4 - 4 . 脱着率

球状活性炭に気中濃度(24L 中)が約 0.003ppm(TLV-TWA の 1/1000)、0.03ppm (TLV-TWA の 1/100)、6ppm(TLV-TWA の 2 倍)となるように標準をそれぞれ 0.27 µg、2.7 µg、807 µg 添加した。その後 0.1L/min で 5 分間通気し、一晚冷蔵庫保存(4)し、3 - 4 . に従い調製した試料を分析し、脱着率を調べた。結果を表 4 に示す。いずれも回収率 90% 以上、CV ± 10% となり、良好な結果となった。

表 4 脱着率

単位：% (mean ± SD) n=5

設定濃度(ppm at 24L)	0.003	0.03	6
	98.1 ± 2.1	98.9 ± 1.5	95.4 ± 1.4

4 - 5 . 回収率(標準添加)及び通気安定性

球状活性炭に気中濃度(24L 中)が約 0.003ppm (TLV-TWA の 1/1000)、0.03ppm (TLV-TWA の 1/100)、6ppm(TLV-TWA の 2 倍)となるように標準をそれぞれ 0.27 µg、2.7 µg、807 µg 添加した。その後、0.1L/min で 4 時間通気し(室内空気温湿度は表のとおり)、3 - 4 . に従い調製した試料を分析し、回収率を調べた。結果を表 5 に示す。いずれも回収率 90 ~ 100% の範囲内で、CV ± 10% となり、良好な結果であった。

表 5 通気安定性

単位：% (mean ± SD) n=5

設定濃度(ppm at 24L)	0.003 ^{*1}	0.03 ^{*2}	6 ^{*2}
	102 ± 5.8	101 ± 2.0	93.3 ± 1.9

*1：気温 20.3 、湿度 54%

*2：気温 18.0 、湿度 58%

4 - 6 . 保存安定性

球状活性炭に気中濃度として約 0.003ppm 及び 6ppm(24L 中)になるように標準をそれぞれ 0.27 µg、807 µg 添加し、0.1L/min で 5 分間通気した後、0 日、1 日、3 日、7 日間冷蔵庫保存(4)し、3 - 4 . に従い調製した試料を分析し、回収率を調べた。結果は表 6 のようになり、7 日間保存後も回収率が 90 ~ 100% の範囲内であり、安定であった。

表 6 保存安定性		単位 : % (mean ± SD) n=3	
保存日数(日)	設定濃度(ppm at 24L)		
	0.003	6	
0	98.0 ± 2.0	97.9 ± 3.8	
1	101 ± 7.1	98.0 ± 1.7	
3	100 ± 11	101 ± 4.7	
7	92.5 ± 4.6	91.0 ± 7.4	

4 - 7 . 破過の確認

4 - 5 . の試験と同様に、気中濃度約 6ppm(24L 中)になるように標準を 807 µg 添加した球状活性炭を 0.1L/min で 4 時間通気後、2 層目を測定して破過の程度を確認した。その結果、対象物質は検出されなかった為、破過は認められなかった。

5 . まとめ

GC/MS 法を用いて測定を実施したところ、検量線は気中濃度 0.003 ~ 6ppm(24L 中)の範囲において良好な直線性を示し、個人ばく露濃度測定では 0.002ppm まで、作業環境測定では 0.03ppm まで精度よく分析できることを確認した。

また、固体捕集・溶媒脱着の標準添加による回収率は 90 ~ 110% の範囲と良好であり、捕集後冷蔵庫保存で 7 日間安定であることを確認した。

以上の検討結果から、本測定法は個人ばく露濃度測定及び作業環境測定法として適用可能であると判断する。

6 . 検討機関

一般財団法人 上越環境科学センター

7 . 参考文献

1 . MSDS(GHS モデル)、安全情報センター

2 . The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH):n-BUTYL GLYCIDYL ETHER: METHOD 1616 (1994)

(別紙) ルル-ﾌ ｰﾙ-2,3-ｲｯｷﾝﾌﾞ ｵﾚｰﾙ-ﾙ標準測定分析法		
構造式: $C_4H_9OC_3H_5O$	分子量: 130.19	CAS No.2426-08-6
許容濃度等: ACGIH(2009) 3ppm(15.96mg/m ³)		物性等 比重: 0.91(25) BP: 164 VP: 0.43kPa(25)
別名: 1-ﾌﾄｷｼ-2,3-ｴﾎﾟｷｼﾌﾟﾛﾊﾟﾝ、ﾌﾞﾁﾙｸﾞﾘｼﾞﾙｴｰﾃﾙ		
サンプリング		分 析
サンプラー: 球状活性炭捕集管 (ｶﾞｽﾃｯｸ No.258) φ6×70mm 20～40mesh 100mg/50mg サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 1L (最大 24L) 保存性: 冷蔵 4 で 7 日間以内に抽出すること ブランク: 検出せず		分析方法: ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) 脱着: 二硫化炭素 1mL 30min 静置(気泡発生、時々振とう) 機器: Agilent 6890N/5973MSD <GC 部> カラム: Stabil WAX 内径 0.25mm×膜厚 0.5μm×長さ 30m 注入口温度 200 インターフェイス温度 210 昇温: 40 (1min)→5 /min→120 →20 /min→230 (1min) 注入法: パルスドスプリット 20:1 キャリアガス: He 1.2mL/min <MS 部> イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV 測定モード: SIM 測定質量数(m/z) ルル-ﾌ ｰﾙ-2,3-ｲｯｷﾝﾌﾞ ｵﾚｰﾙ-ﾙ: 定量イオン 57 確認イオン 55,41,29 検量線: 絶対検量線法 (範囲: 0.27～897μg/mL) 分析時のリテンションタイム 13.1min
精 度		
脱着率 直接添加法 二硫化炭素 1mL 脱着 添加量 0.27μg 2.7μg 807μg 平均回収率 97% 捕集率 (通気試験における回収率) 0.1L/min×5min、240min 添加量 0.27μg 2.7μg 807μg 平均回収率 99% 検出下限(3σ) 0.048μg/mL 定量下限(10σ) 0.16μg/mL 定量下限 (気中濃度) 0.030ppm(v/v) (採気量を 1L として) 0.0012ppm(v/v) (採気量を 24L として)		
妨害: 特になし		
参考: NIOSH Manual of Analytical Methods No.1616		

作成日: 平成 26 年 2 月 27 日