

エチング リコール/エチルアルコール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 . サンプルング
 - 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 . 参考文献

1．目的

1,4-ジオキソリンは、常温・常圧で無色の液体であり、芳香臭がする。酸化剤と接触すると反応することがある。樹脂・塗料・印刷インキの溶剤、革製品の染色、クリーニングのしみ抜き剤や汚れを溶かすための可溶化剤に使用されている。人に対する有害性として、眼、気道を軽度刺激し、吸入すると咳、頭痛、息切れ、咽頭痛、脱力感を生じる。高濃度の場合には意識喪失、経口摂取の場合には腹痛、吐気、嘔吐を生じる物質である¹⁾。1,4-ジオキソリンの測定手法については、NIOSH、OSHA、及び作業環境測定ガイドブックで報告されている。職場における化学物質リスク評価の対象物質となっていることから、より低濃度まで精度良く分析できる手法が必要と思われる。そこで、これらの文献を参考に個人ばく露濃度測定及び作業環境測定手法の検討を行ったので報告する。

2．文献調査

2 - 1．物性等

1,4-ジオキソリン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.	110-80-5
分子量	90.12g/mol
融点	-70
沸点	135
蒸気圧	0.5kPa(20℃)
密度	0.93g/mL(20℃)
管理濃度	5ppm
許容濃度	5ppm(2010)
ACGIH(TLV-TWA)	5ppm(2010)

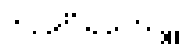


図1 構造式

2 - 2．測定方法

1,4-ジオキソリンの測定方法に関する文献を表2に示す。

表2 1,4-ジオキソリン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.1403	固体捕集活性炭	5%メタノール-ジクロロメタン	340 ~ 1460mg/m ³	GC/FID
OSHA.53	固体捕集活性炭	5%メタノール-ジクロロメタン	0.02ppm(定量下限)	GC/FID
OSHA.79	固体捕集活性炭	5%メタノール-ジクロロメタン	2.1ppb(定量下限)	GC/FID

3．分析方法

NIOSH、OSHA、及び作業環境測定ガイドブック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。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

1-フルオロ-2-イソプロピル-2-メチルエーテル(2-IPMT) (関東化学株) 96%)

ジクロロメタン (和光純薬株) 99.5%)

メタノール (和光純薬株) 99.8%)

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：Σ30 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 6L(0.1L/min で 1 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 5%メタノール-ジクロロメタンを添加し、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 5%メタノール-ジクロロメタンを入れたのち、10μL マイクロシリンジを用いて1-フルオロ-2-イソプロピル-2-メチルエーテルを 5μL 添加してメスアップし、223μg/mL の標準原液を調製した(なお、本報告では標準物質を純度 96%、密度 0.93g/mL として調製を行う)。これを順次希釈して 0.11 ~ 223μg/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。

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 μ m)
キャリアガス	He 1.2mL/min
注入量	1 μ L
注入法	パルスドスプリットレス(低濃度域) パルスドスプリット 20:1(高濃度域)
オープン温度	40 (1min)→ 10 /min → 120 → 20 /min → 220 (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)	141m/z(リコール)141m/z → 59m/z(確認用 72m/z)
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

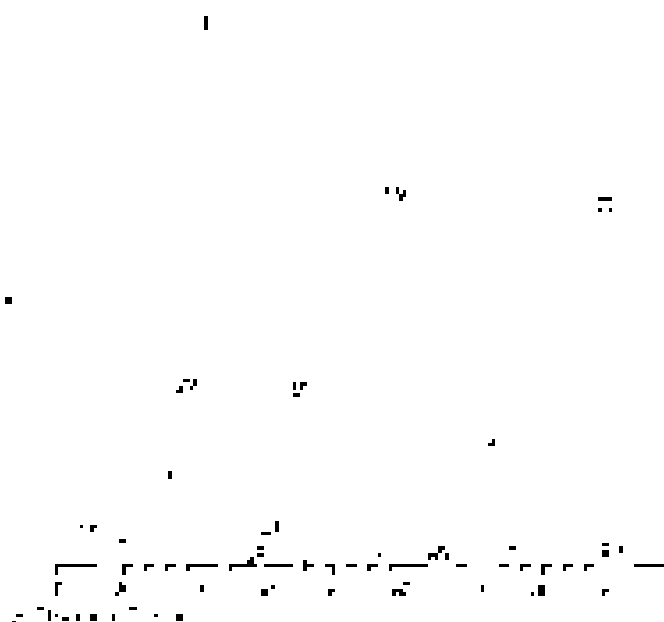


図 2 1,4-ジクロロベンゼンの質量スペクトル

アバUNDアンス

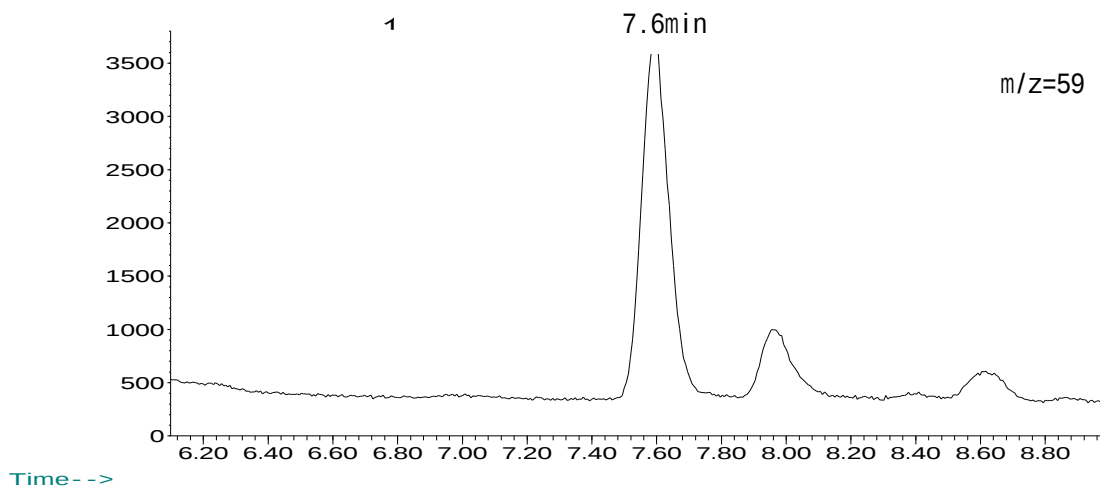


図3 測定クロマトグラム

Iフルグ[®] リコ-ルE/IフルE-リ濃度 0.11 $\mu\text{g/mL}$

スプリットレス、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 5ppm の 1/1000 ~ 2 倍(0.005 ~ 10ppm (6L))に対応する濃度(0.11 ~ 223 $\mu\text{g/mL}$)を含む検量線を作成した。本検討では、スプリット比を変えて標準を測定し、低濃度域(0.11 ~ 25 $\mu\text{g/mL}$ (0.005 ~ 1ppm))と、高濃度域(3.6 ~ 223 $\mu\text{g/mL}$ (0.16 ~ 10ppm))で2つの検量線を作成した。低濃度域の検量線は図4のようになり、良好な直線性を得ることができた。一方で、高濃度域の検量線は直線性、再現性、及びピーク形状が悪く、不採用とした。従って、本検討において高濃度(25 $\mu\text{g/mL}$ 以上)の検体については、希釈して測定することとした。

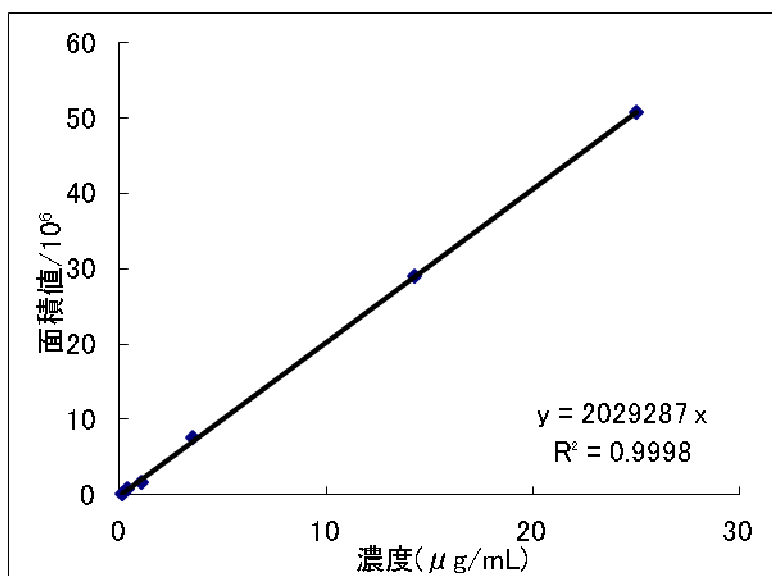


図4 検量線(0.11 ~ 25 $\mu\text{g/mL}$)

4 - 3 . 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度(0.11 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 0.016 µg/mL、0.052 µg/mL となった。6L 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 1/1667 まで、作業環境測定については TLV-TWA の 1/250 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 6L)	気中濃度 作業環境測定 (ppm at 1L)
LOD	0.016	0.0008	0.005
LOQ	0.052	0.003	0.02

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(6L 中)が約 0.005ppm(TLV-TWA の 1/1000)、0.05ppm(TLV-TWA の 1/100)、10ppm(TLV-TWA の 2 倍)となるように標準をそれぞれ 0.11 µg、1.1 µg、223 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 ~ 110% の範囲で、CV ± 10%となった。

表 4 脱着率

単位：%(mean ± SD) n=5

設定濃度(ppm at 6L)	0.005	0.05	10
	105 ± 1.8	107 ± 7.7	103 ± 9.0

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(6L 中)が約 0.005ppm(TLV-TWA の 1/1000)、0.05ppm(TLV-TWA の 1/100)、10ppm(TLV-TWA の 2 倍)となるように標準をそれぞれ 0.11 µg、1.1 µg、223 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。回収率はやや高く、110% を上回るものがあつたが、CV は ± 10%の結果となった。

表 5 通気安定性

単位：%(mean ± SD) n=5

設定濃度(ppm at 6L)	0.005	0.05	10
	108 ± 3.8	112 ± 3.0	107 ± 4.5

気温 20.0 、湿度 50%

4 - 6 . 保存安定性

球状活性炭に気中濃度として約 0.005ppm 及び 10ppm(6L 中)になるように標準をそれぞれ 0.11 µg、223 µg 添加し、0.1L/min で 5 分間通気した後、0 日、1 日、3 日、5 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 のようになった。回収率はいずれも 90%以上であったが、低濃度側で 100%を超えており、日数が経つにつれ増加する傾向が見られた。CV はいずれも ±10%であり、ばらつきは少なかった。

表 6 保存安定性		単位：%(mean ± SD) n=3	
保存日数(日)	設定濃度(ppm at 6L)		
	0.005	10	
0	98.8 ± 2.1	104 ± 4.2	
1	102 ± 5.6	96.4 ± 4.2	
3	109 ± 4.6	96.6 ± 4.0	
5	116 ± 2.7	95.1 ± 2.3	

4 - 7 . 破過の確認

4 - 5 . の試験と同様に、気中濃度約 10ppm(6L 中)になるように標準を 223 µg 添加した球状活性炭を 0.1L/min で 1 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 0.005 ~ 1ppm(at 6L)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 0.003ppm(at 6L)まで、作業環境測定では 0.02ppm(at 1L)まで精度よく分析できることを確認した。また、液濃度 25 µg/mL 以上の高濃度試料を分析する恐れがある場合には、希釈して分析する必要がある。

脱着率、回収率等の結果については、90%以上、CV ± 10%を満たしているが、全体的に 100%を超える (一部 110%超)結果となった。

6 . 参考文献

- 1 . 化学物質の環境リスク評価 第 4 巻、環境省環境保健部環境リスク評価室
- 2 . The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): ALCOHOLS : METHOD 1403 (1990)
- 3 . Occupational Safety & Health Administration (OSHA): Sampling and Analytical

Methods : 2-Methoxyethanol(Methyl Cellosolve, 2ME), 2-Methoxyethyl Acetate (Methyl Cellosolve Acetate, 2MEA), 2-Ethoxyethanol (Cellosolve, 2EE), 2-Ethoxyethyl Acetate (Cellosolve Acetate, 2EEA), OSHA Analytical Method 53

- 4 . Occupational Safety & Health Administration (OSHA): Sampling and Analytical Methods : 2-Methoxyethanol(Methyl Cellosolve, 2ME), 2-Methoxyethyl Acetate (Methyl Cellosolve Acetate, 2MEA), 2-Ethoxyethanol (Cellosolve, 2EE), 2-Ethoxyethyl Acetate (Cellosolve Acetate, 2EEA), OSHA Analytical Method 79

- 5 . 作業環境測定ガイドブック 5 有機溶剤関係 第 4 版 日本作業環境測定協会 平成 24 年 9 月 3 日

(別紙-)

1,2-エトキシエタノール標準測定分析法

構造式： <chem>CH3CH2OCH2CH2OH</chem> 分子量：90.12 CAS No.110-80-5	
管理濃度：5ppm 許容濃度：5ppm(2010) ACGIH： 5ppm(2010)	物性等 比重：0.93(20) BP：125 VP：0.5kPa(20)
別名： セロソルブ、2 - エトキシエタノール	
サンプリング	分 析
サンプラー：球状活性炭捕集管（ガステック 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 6L） 捕集量が 223 μg を超える恐れがある場合には、 破過に留意すること。 保存性：冷蔵（4 ）5 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： 5%ジクロロメタン-メタノール 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 0.5 μm×長さ 30m 注入口温度 200 インターフェース温度 210 昇温：40（1min）→10 /min→120 →20 /min→ 220（1min） 注入法：パルスドスプリットレス 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) 1,2-エトキシエタノール：定量イオン 59 確認イオン 72 検量線：絶対検量線法 （範囲：0.11～25 μg/mL） 分析時のリテンションタイム 7.6min
精 度	
脱着率 直接添加法 5%ジクロロメタン-メタノール 1mL 脱着 添加量 0.11 μg 1.1 μg 223 μg 平均回収率 105% 捕集率（通気試験における回収率） 0.1L/min×5min、60min 添加量 0.11 μg 1.1 μg 223 μg 平均回収率 109% 検出下限(3σ) 0.016 μg/mL 定量下限(10σ) 0.052 μg/mL 定量下限（気中濃度） 0.02ppm(v/v)（採気量を 1L として） 0.003ppm(v/v)（採取気量を 6L として） 25 μg/mL 以上の検体については、希釈して分 析すること。	
妨害：特になし	
参考：NIOSH Manual of Analytical Methods No.1403 OSHA Analytical Method 53 OSHA Analytical Method 79 作業環境ガイドブック 5 有機溶剤関係	

作成日 平成 26 年 2 月 27 日