

メタクリロニトリルの測定手法検討に関する検討結果

目 次

1. はじめに
2. 文献調査と測定方法のデザイン
3. 捕集方法および分析条件
4. ブランク試験
5. 破過試験
6. 脱着率試験
7. クロマトグラム
8. 検量線
9. 検出下限および定量下限
10. 添加回収率試験
11. 保存安定性試験
12. まとめ
13. 検討担当機関
14. 参考文献

1. はじめに

表 1 にメタクリロニトリルの物理化学的性状について示した。

表 1. メタクリロニトリルの物理化学的性状

CAS.No.	126-98-7	
別名	2-メチル - 2 - プロペンニトリル - メチルアクリロニトリル	
構造式		
分子式	C ₄ H ₅ N	
分子量	67.09	
物性	比重 (液体)	0.798 g/ cm ³
	沸点	90.3
	融点	- 35.8
	蒸気圧	
許容濃度等	OSHA	
	NIOSH	
	ACGIH (TWA)	1 ppm
	UK WEL (TWA)	1 ppm

メタクリロニトリルは、アセトニトリルと同様な臭気を有しており、紙コーティング等に使用される SBR (スチレンブタジエンゴム) ラテックスや塩化ビニリデン共重合樹脂の重合原料として使用される。人への危険有害性に関しては引火性が高く、眼への刺激、経口摂取及び経皮吸収により人体に有害な影響を与える。また長期または反復ばく露による血液、中枢神経系、感覚器への障害が報告されており、許容濃度は 1ppm (ACGIH TLV-TWA 2005) に設定されており、これを二次評価値として検討を実施した。

2. 文献調査と測定方法のデザイン

表 2 にメタクリロニトリルに関する各国の分析手法をまとめた。

表 2.メタクリロニトリルの分析手法

EPA	NIOSH	OSHA	BS (EN)
TO-15 (キャニスター、GC-MS)	-	Method PV2120 (EPA TO-15 参照)	-

EPA TO-15 や OSHA Method PV2120 にはキャニスター-GC-MS 法が示されているが、サンプリング精度の問題やサンプリング装置の汎用性も考慮して固体捕集-溶媒脱着-GC-MS 法を採用した。サンプラーは他の揮発性有機化合物測定法との互換性を考慮して石油系ピッチ由来の球状活性炭捕集管(Cat.No.258;長さ 100mm ,外径 5.6mm ,内径 3.6mm , 100mg/50mg , 株式会社 ガステック) を採用し、脱着溶媒は事前検討においてより高い脱着率を確認できた 10%(v/v) 2-プロパノール - 二硫化炭素 1mL とした。また、検出器は前年度検討内容を採用し、四重極型の質量分析計を用いることとした。

3. 捕集方法および分析条件

3-1. 試薬

メタクリロニトリル	: 和光純薬工業(株)製 特級
二硫化炭素	: 和光純薬工業(株)製 作業環境測定用
2-プロパノール	: 和光純薬工業(株)製 和光試薬特級
トルエン-d8 標準品(内部標準物質)	: 関東化学(株)製 大気汚染物質測定用

3-2. 捕集方法

石油ピッチ系球状活性炭管に試料を添加した後、捕集管に一定の清浄空気を通気後、内部の活性炭を 1.5mL バイアルビンに取り出し、脱着溶媒 1.0mL を添加した。これを時々おだやかに攪拌しながら冷暗所で 1 時間放置しこれを最終試料液とした。

3-3. 分析条件

メタクリロニトリルの分析方法を表 3 に示した。以降行われた試験は表 3 の分析条件で分析を行った。最終試料液 1 μL をガスクロマトグラフ質量分析計に導入し得られたピーク面積から作成した検量線よりメタクリロニトリルの濃度を算出した。環境空気中のメタクリロニトリルの濃度は下記のように算出した。

$$C = c \times 1.0 \times \frac{24.47}{67.09} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon} = c \times 0.365 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C : 環境中のメタクリロニトリル濃度 (ppm)

c : 最終試料液中のメタクリロニトリル濃度(μg / mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

: 脱着率

表 3.メタクリロニトリル分析条件（ガスクロマトグラフ質量分析法）

装置	GCMS-QP2010 SE ((株)島津製作所)
カラム	ZB-1 (100%dimethypolylsiloxan) 長さ 60m×内径 0.25mm, 膜厚 1.00 μm
カラム温度	40 (5min) -15 /min-150
注入口温度	250
検出器温度	MS インターフェイス温度:230 MS イオン源温度:230
定量イオン(確認イオン)	m/z 67 (m/z 41, m/z 52)
注入量	1 μL
スプリット比	10:1
キャリアガス流量	1.6 mL/min(He)
脱着溶媒	1mL 10%(v/v) 2-プロパノール - 二硫化炭素 (脱着時間 1hr)

捕集条件

サンプラー	石油ピッチ系 球状活性炭捕集管 (100mg/50mg) (Cat.No.258 (株)ガステック)
サンプリングポンプ	GSP-300FT-2 ((株)ガステック) サンプリング流量 100mL/min
捕集時間	240min

4. ブランク試験

未使用の活性炭管から活性炭 100mg を取り出し、脱着溶媒 1mL と内部標準物質を添加し表 3 の条件で分析した結果、メタクリロニトリルのリテンションタイムおよび定量イオンにピークは検出されなかった。

5. 破過試験

捕集管に最終試料液が二次評価値の 2 倍濃度 (148.36 μg) となるように調製したメタクリロニトリル標準液 2μL を直接添加した。これに清浄空気(25 R.H.50%)を 100mL/min で 4hr 通気させて後層への破過を確認した。前層と後層をそれぞれ分析して値を比較した結果(表 4), 後層で検出された値は 0.03%であり、破過は確認されなかった。また、回収率は 98.1%であり、おおよそ 4 時間までサンプリングが可能であることがわかった。

表 4.メタクリロニトリル破過試験結果

添加量 148.36 μg	回収率 (%)	
	Mean	SD
前層	98.1	1.29
後層	0.03	14.5

n=5

6. 脱着率試験

脱着率は目標濃度 0.001ppm(二次評価値である TLV-TWA 1ppm の 1/1000), 二次評価値の 1/10 濃度 (0.1ppm), 及び 2 倍濃度 (2ppm) について試験を行った。試料空気を 24L 捕集したときのメタクリロニトリル量(0.074 ~ 148.36 μg)を想定して標準液を調製した。その標準液 2 μL を活性炭に直接添加した後, 清浄空気 (25 R.H.50%) を 100mL/min で 5min 通気し, 冷蔵庫で一晩安定させた。翌日に脱着操作を行い, 分析操作を行った。その結果, メタクリロニトリルの脱着率は各添加量にて 90%以上となった (表 5)。

表 5.メタクリロニトリル脱着率試験結果

添加量 (μg)	脱着率(%)		
	Mean	SD	RSD(%)
148.36 (2.0 \times 二次評価値)	98.2	2.17	2.2
7.41 (0.1 \times 二次評価値)	96.0	2.05	2.1
0.074 (0.001 \times 二次評価値)	92.8	2.33	2.5

n=3

7. 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。

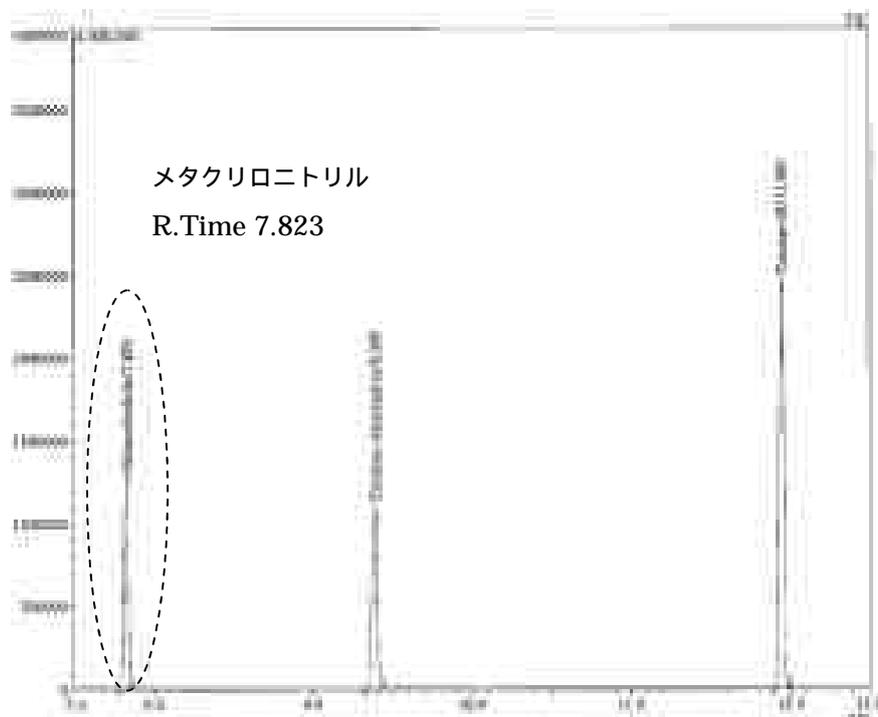


図 1. クロマトグラム

8. 検量線

メタクリロニトリル標準液を 0.069 ~ 138.0 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で作成した。検量線は図 2 に示すように良好な直線を示し相関係数は 0.9998 であった。

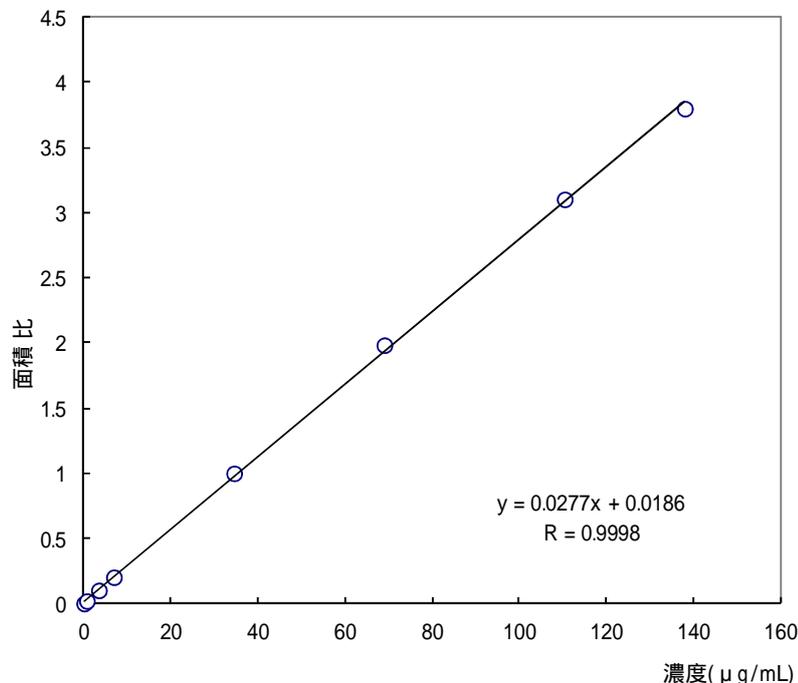


図 2. メタクリロニトリル検量線

検出下限および定量下限

検量線の最低濃度 (0.069 $\mu\text{g/mL}$, TLV-TWA;1ppm の 1/1000) の標準液を 5 回繰り返し測定し得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) として算出した。表 6 に示した結果より、100mL/min で 4 時間の個人ばく露測定を想定した場合、定量下限値は 0.0005ppm (TLV-TWA 1ppm の 1/2000) となった。また、同様に 100mL/min で 10 分を想定した作業環境測定において定量下限値は 0.013ppm (TLV-TWA1ppm の 1/80) であった。

表 6. メタクリロニトリル検出下限値と定量下限値

検量線	直線範囲 ($\mu\text{g/mL}$)	0.069 ~ 138.0	
	相関係数	0.9998	
	LOD($\mu\text{g/sample}$)	0.0105	
	LOQ($\mu\text{g/sample}$)	0.0352	
個人ばく露測定	24L 捕集	LOQ(ppm)	0.0005
作業環境測定	1L 捕集	LOQ(ppm)	0.013

9. 添加回収率試験

回収率試験は、二次評価値の2倍濃度(2ppm)とその1/10濃度(0.1ppm)と目標濃度(0.001ppm)について試験を行った。試料空気を24L捕集したときの捕集されるメタクリロニトリル量(0.074~148.36 μ g)を想定して標準液を調製した。その標準液2 μ Lを活性炭に直接添加した後、25℃、R.H.50%の清浄空気を100mL/minで240min通気し、冷蔵庫で一晩安定させた後、分析操作を行った。その結果、メタクリロニトリルの回収率は各濃度において90%以上であった(表7)。

表7. メタクリロニトリル回収率試験結果

添加量 (μ g)	回収率 (%)		
	Mean	SD	RSD (%)
148.36 (2.0 \times 二次評価値)	98.1	1.26	1.3
7.41 (0.1 \times 二次評価値)	99.7	0.80	0.8
0.074 (0.001 \times 二次評価値)	102.7	9.69	9.4

n=5

10. 保存安定性試験

最終試料液濃度が目標濃度(0.001ppm)と二次評価値の2倍濃度(2ppm)となるよう標準液を調製し、その2 μ Lを活性炭に直接添加した後100mL/minで5min清浄空気(25℃ R.H.50%)を通気させて冷蔵庫で一晩安定させた。(添加量は0.074, 148.36 μ g)翌日を0日目とし、冷蔵庫(4℃)と冷暗所(25℃)にそれぞれ1, 3, 6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、冷蔵庫保管では各濃度において少なくとも6日、冷暗所保管においては3日まで保存率が90%以上であることが確認できた(冷暗所の6日目の値は採用しないこととした)。

表8. メタクリロニトリル保存安定性試験結果(冷蔵庫保管)

添加量 (μ g)	保存日数 (日)	保存率 (%)			
		Mean	SD	RSD(%)	
148.36	0	100.0	± 1.94	1.9	
	1	99.7	± 0.98	1.0	
	3	93.3	± 1.12	1.2	
	6	93.1	± 1.30	1.4	
0.074	0	100.0	± 6.67	6.7	
	1	98.7	± 6.83	6.9	
	3	90.6	± 6.39	7.1	
	6	95.4	± 6.15	6.4	

n=3

表 9. メタクリロニトリル保存安定性試験結果（冷暗所保管）

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率 (%)			
		Mean	SD	RSD(%)	
148.36	0	100.0	± 1.94	1.9	
	1	98.9	± 1.90	1.9	
	3	95.1	± 1.61	1.7	
	6	91.7	± 1.98	2.2	
0.074	0	100.0	± 6.67	6.7	
	1	95.9	± 4.10	4.3	
	3	98.2	± 4.36	4.4	
	6	133.4	± 5.78	4.3	

n=3

11. まとめ

今回の検討の結果、本法は ACGIH の TLV-TWA ; 1ppm に対して、個人ばく露測定法（4 時間サンプリング）および作業環境測定法（10 分間サンプリング）として、それぞれ 1/2000-2 倍（0.0005-2ppm）および 1/80 - 50 倍（0.013-50ppm）の範囲を測定することが可能であると考える。メタクリロニトリルの標準測定法の検討結果を別紙にまとめた。

12. 検討担当機関

株式会社ガステック

13. 参考文献

- 1) 安全衛生情報センター. 製品安全データシート（メタクリロニトリル）. 2006
- 2) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Method No. PV2120
- 3) U.S. Environmental Protection Agency .Method TO-15 Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition; Center for Environmental Research Information: 1999

(別紙)

メタクリロニトリル標準測定法

化学式：C ₄ H ₅ N		分子量：67.09	CAS : 126-98-7
許容濃度等 OSHA - NIOSH - ACGIH (TLV-TWA) 1 ppm	物性等 沸点：90.3 融点：-35.8 形状：無色液体		
別名：2-メチル-2-プロペンニトリル， -メチルアクリロニトリル			
サンプリング		分析	
サンプラー：Cat.No.258 球状活性炭捕集管 (100mg/50mg，株式会社ガス テック) サンプリング流量：0.1L/min サンプリング時間：4 時間 (24L) 保存性：添加量が 148.4μg，0.074μg では 冷蔵(4)で少なくとも 6 日間まで保存率 が 90%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：1mL 10%(v/v) 2-プロパノール - 二硫 化炭素 1 時間放置 (内部標準物質：トルエン-d8) 機器： GCMS-QP2010 SE (島津製作所) カラム： ZB-1 (phenomenex) 100% ジメチルポリシロキサン 60m(長さ) × 0.25mm(内径)，1.00μm(膜 厚) 注入口温度：250 MS インターフェイス温度：230 MS イオン源温度：230 m/z：定量イオン；67 確認イオン；41,52 内部標準物質 (トルエン-d8) 定量イオン；98 確認イオン；70 カラム温度：40 (5min)-15 /min-150 分析時のリテンションタイム (7.8min) 注入法：スプリット 10:1 試料液導入量：1μL キャリアーガス：He 1.6 mL/min 検量線：0.069 ~ 138.0 μg/mL の範囲で直線 性 定量法：内部標準法	
精度			
脱着率：添加量(μg) 148.4 98% 7.418 96% 0.074 93% 回収率：添加量(μg) 148.4 98% 7.418 100% 0.074 103% 定量下限 (10) 0.0352 μg/mL 0.0005 ppm (個人ばく露測定 24L 捕集) 0.013 ppm (作業環境測定 1L 捕集) 検出下限 (3) 0.0105 μg/mL 0.0002 ppm (24L 捕集)			
適用：作業環境測定，個人ばく露濃度測定			
妨害：			

作成日 平成 26 年 2 月 27 日