

アセトニトリルの測定手法検討結果

目次

1. 目的
2. 物性等
3. 方法
 - 3.1. 試薬
 - 3.2. 標準ガスの作成
 - 3.3. サンプルリング容器
 - 3.4. サンプルリング
 - 3.5. 測定機器
4. 結果
 - 4.1. クロマトグラム
 - 4.2. 検量線
 - 4.3. 検出下限および定量下限
 - 4.4. 保存安定性
5. まとめ
6. 検討担当機関
7. 参考文献

1 目的

国が実施するリスク評価候補物質であるアセトニトリルについて、作業環境中の個人ばく露濃度測定および作業環境測定を実施するための測定・分析手法について検討を実施した。

2 物性等

アセトニトリルは可燃性の無色の液体である。エーテルの様な独特の臭気を持ち、水と任意の割合で混合する。多くの有機溶媒とも混合するが、石油エーテル（ペンタン・ヘキサン）などのパラフィン系溶媒とは分離する。無機塩の非水溶媒あるいは化学工業製品の原料や分析化学用の溶媒として用いられる。表1にアセトニトリルの物理化学的性状を示す。

表 1. アセトニトリルの物理化学的性状

CAS No.	75-05-8	
別名	エタンニトリル シアノメタン シアン化メチル	
構造式		
分子式	C_2H_3N	
分子量	41. 05	
物性	比重（液体）	0. 786g/mL
	沸点	82℃
	融点	-45℃
	蒸気圧	—
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	20ppm

3 方法

キャニスター採取・測定法には、以下の方法があるが、今回は(1)の方法で測定手法を検討し、分離性能、検量線の直線性、検出下限、定量下限及び保存安定性を調べた。

- (1) キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法
- (2) キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS 法

3.1 試薬

アセトニトリル: 和光純薬 純度 99.8%

高純度窒素: 東邦酸素工業 N2 リファイン (99.9995%) 高圧ガス

3.2 標準ガスの作成

アセトニトリル標準溶液から真空捕集瓶を使用して作成した。標準試薬を 100%として使用している。以下、ガスの濃度は、体積/体積 (v/v)とする。

アセトニトリル標準液 86 μ L を減圧にした 1L の真空捕集瓶に採取し、加湿高純度窒素で大気圧にして 40263ppm の標準原ガス 1 を作成する。化合物の体積は 25℃として計算した。

標準原ガス 1 50mL を採取し、減圧にした 1L の真空捕集瓶に注入する。加湿高純度窒素で大気圧にして、2013ppm の標準原ガス 2 を調整した。

表 2 標準ガス計算

	MW	密度 (g/mL)	採取量 (μ L)	採取量 (mg)	標準原ガス 1 濃度 (ppm, v/v at 25℃)	標準原ガス 2 濃度 (ppm, v/v at 25℃)
アセトニトリル	41.05	0.786	86	67.6	40263	2013

3.3 サンプルング容器

500mL Bottle-Vac Glass キャニスター: Entech Instrumrnts 社製

0.45L MiniCan: Entech Instruments 社製

3.4 サンプルング

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に、標準原ガス 2 から濃度調整をしたガスを入れ、加湿高純度窒素ガスで容器内を 0.13MPa に加圧調整をした。

3.5 測定機器

試料 1mL を自動で計量管に量りとり、GC/MS に直接導入した。

測定機器条件を表 3 に示す。

(3) 表 2 測定機器条件 キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法

装置: Agilent 6890A GC + Agilent 5973N MS + Entech 7032AQ-L Loop Autosampler
カラム: Agilent DB-1 60m Length x 0.32mm i.d. x 1.0 μ m Thickness
オープン温度: 40°C (6.5min) - 15°C/min - 110°C (1min)
カラム流量: 1.6mL/min
注入方法: スプリット 1:10
注入口温度: 220°C
MS I/F 温度: 250°C
MS イオン源温度: 230°C
四重極温度: 150°C
MS モード: SIM
設定イオン (m/z): T: 41, Q1: 40
キャリアーガス: He
計量管容量: 1mL
バルブ温度: 90°C

4 結果

4.1 クロマトグラム

標準ガス アセトニトリル 20.13ppm (他にクロロメタン 25ppm, 2-ブロモプロパン 2.47ppm, メタクリロニトリル 1.45ppm, エチレンクロロヒドリン 1.27ppm を含む, 窒素ベース)にて測定したクロマトグラムを図1に示す。

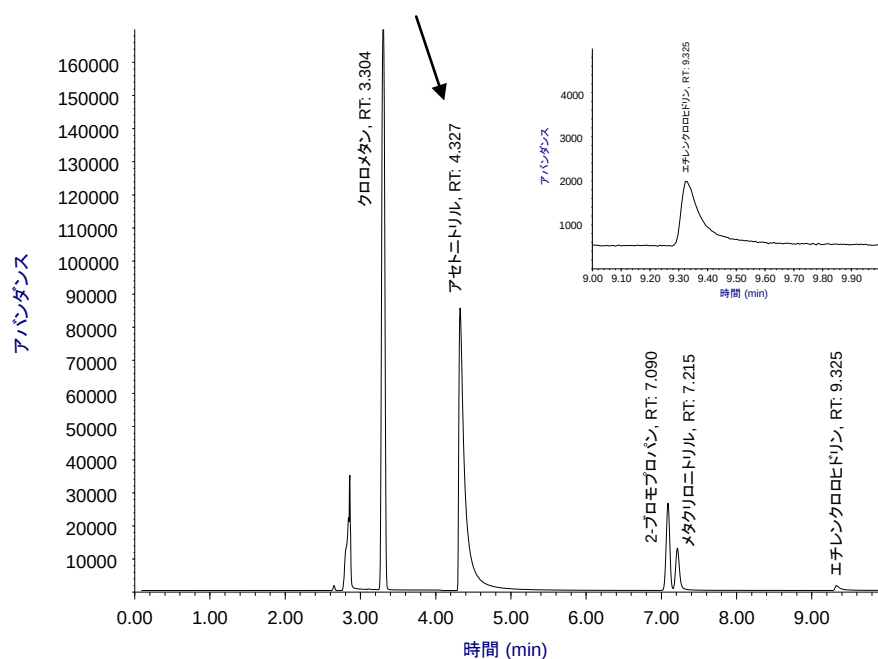


図1 クロマトグラム

4.2 . 検量線

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に標準原ガス 2 をガスタイトシリンジにて注入し、高純度窒素ガスを用いて大気圧で ACGIH および MAK の許容濃度値 20ppm の 1/100 から 2 倍 (0.2ppm~40ppm) になるように希釈する。その後、500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan 内を高純度加湿窒素にて 0.13MPa に加圧調整し、検量線の直線性の確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた。

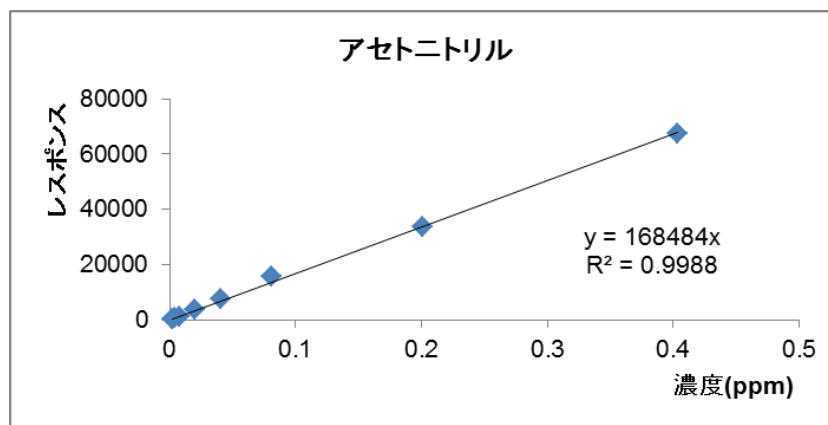


図 2 検量線

表 3 検量線データ

濃度 (ppm)	レスポンス
40.3	6762937
20.1	3348398
8.0	1551351
4.0	752209
2.0	352127
0.8	100362
0.4	45165
0.2	28301
0	0

4.3 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度(0.2ppm)で調整した標準ガスを n=7 で測定し、得られた測定値の標準偏差(SD)を求め、その 3 倍(3 σ)を検出下限値(LOD)、10 倍(10 σ)を定量下限値(LOQ)とした。

その結果は表 4 に示すとおりであり、目標濃度である 0.2ppm を測定するのに十分な感度である事が示された。

表 4 繰り返し測定の結果, 検出下限および定量下限

	定量値(ppm)							Ave.	SD	RSD	定量下限値 (ppm)	検出下限値 (ppm)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7				10 σ	3 σ
アセトニトリル	0.169	0.161	0.172	0.162	0.153	0.167	0.154	0.163	0.007	4.490	0.073	0.022

4.4 保存安定性

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターと 0.45L MiniCan に 40ppm および 0.2ppm の濃度のガスを作成し、加湿高純度窒素ガスで 0.13MPa に加圧調整を行ったものを試料とした。

調整した日を 0 日目とし、1, 2, 4, 7, 9 日後、約 25℃の室温で保存した試料を測定し、保存安定性の確認を行った。なお、1 日目の MiniCan データは欠測となっています。

結果は、表 5、図 3 に示すとおりであり、9 日間保存してもほとんど減衰しないことが示された。

表 5 保存安定性

濃度 (ppm)		Recovery (%)													
		0 日	1 日	2 日	4 日	7 日	9 日			0 日	1 日	2 日	4 日	7 日	9 日
		目	目	目	目	目	目			目	目	目	目	目	目
Bottle-Vac	40ppm_1	36.6	36.1	35.1	34.5	35.3	33.3	40ppm_1	100.0	98.8	96.1	94.2	96.6	91.2	
Glass	40ppm_2	35.0	33.5	33.6	32.6	33.7	30.7	40ppm_2	100.0	95.6	95.8	93.0	96.1	87.8	
キャニスター	Average	35.8	34.8	34.4	33.5	34.5	32.0	40ppm	100.0	97.2	96.0	93.6	96.4	89.5	
	0.2ppm_1	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	0.12	0.2ppm_1	100.0	99.2	102.4	96.8	98.4	93.5	
	0.2ppm_2	0.16	0.14	0.15	0.15	0.14	0.13	0.2ppm_2	100.0	87.7	91.4	91.4	87.7	81.5	
	0.2ppm_3	0.12	0.13	0.13	0.11	0.13	0.12	0.2ppm_3	100.0	102.4	102.4	87.1	107.3	98.4	
	Average	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.12	0.2ppm	100.0	95.6	98.0	91.7	96.8	90.2	
MiniCan	40ppm_1	33.8	---	33.9	32.6	34.1	32.9	40ppm_1	100.0	---	100.1	96.4	100.7	97.4	
	40ppm_2	36.0	---	35.5	34.0	34.9	33.7	40ppm_2	100.0	---	98.6	94.4	96.8	93.4	
	Average	34.9	---	34.7	33.3	34.5	32.9	40ppm	100.0	---	99.3	95.4	98.7	94.3	
	0.2ppm_1	0.16	---	0.19	0.19	0.17	0.18	0.2ppm_1	100.0	---	119.5	116.4	108.2	110.7	
	0.2ppm_2	0.17	---	0.19	0.19	0.18	0.20	0.2ppm_2	100.0	---	113.8	114.4	107.8	119.2	
	0.2ppm_3	0.17	---	0.17	0.17	0.18	0.18	0.2ppm_3	100.0	---	97.7	98.3	104.7	102.9	
	Average	0.17	---	0.18	0.18	0.18	0.18	0.2ppm	100.0	---	110.0	109.4	106.8	110.8	

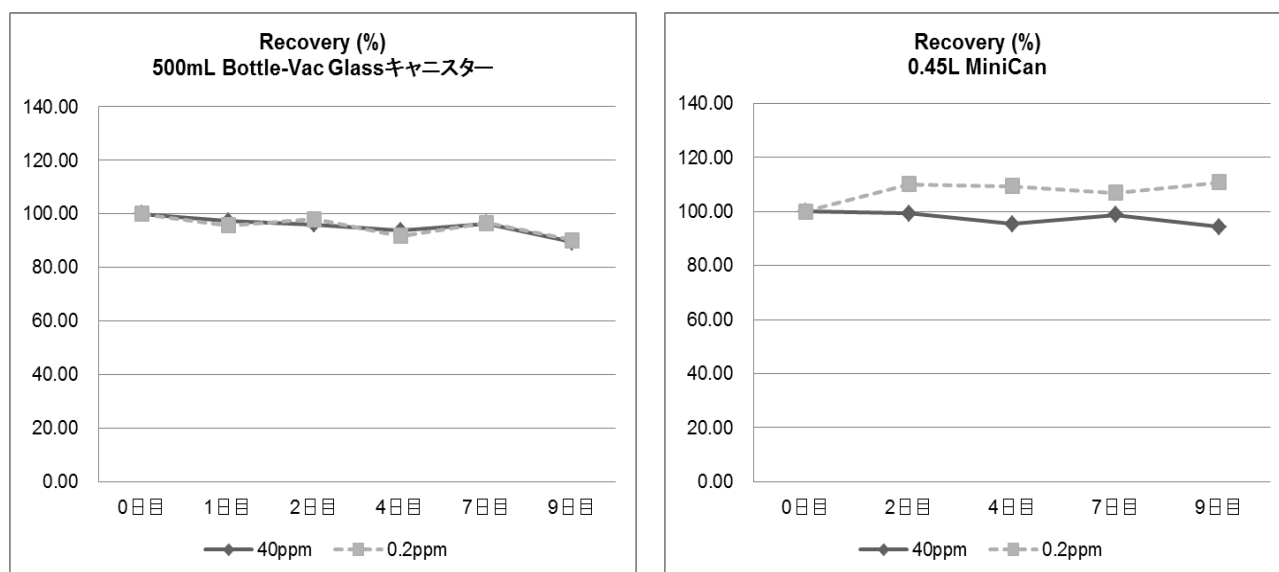


図3 保存安定性

5. まとめ

本検討のキャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法によるアクリロニトリルの測定において、検量線は 0.2~40ppm の広い範囲にわたり直線性を示し、目標濃度である 0.2ppm を定量するのに十分な感度を有しており、捕集後 9 日間は減衰することなく安定である事が確認された。

6. 検討担当機関

西川計測株式会社

7. 参考文献

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method T0-15

(4) (別紙) アセトニトリル標準測定分析法 (キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法)

構造式 (示性式): C_2H_3N

分子量: 41.05

CAS No.: 75-05-8

許容濃度

ACGIH : 20ppm

MAK : 20ppm

物性等

融点(°C): -45

沸点(°C): 82

別名: エタンニトリル, シアノメタン, シアン化メチル

サンプリング

分析法

サンプリング容器: 500mL Bottle-Vac Glass キャニスター
-GC/MS 法

(Entech Instruments)

0.45L MiniCan

(Entech Instruments)

サンプリング流量: 1~2mL/min

(容器容量で調整)

保存性 : 捕集後、室温で9日間迄安定

精度

検出下限 (LOD): 0.02ppm

定量下限 (LOQ): 0.07ppm

分析方法: キャニスター採取 - 非濃縮

装置 : Agilent 6890A GC (Agilent)

Agilent 5973N MS (Agilent)

Entech 7032AQ-L Loop Autosampler

(Entech Instruments)

カラム : Agilent DB-1 (60m x 0.32mmID x 1.0 μ m)

キャリアガス: He, 1.6m/min

導入量 : 1mL, Split 1:10

オープン温度: 40°C (6.5min) -15°C/min-110°C (1min)

注入口温度: 220°C

MS I/F 温度: 250°C

MS イオン源温度: 230°C

四重極温度: 150°C MS モード: SIM

設定イオン (m/z): T: 41, Q1: 40

計量管容量: 1mL

バルブ温度: 90°C

保持時間: 4.33 分

検量線: 絶対検量線法

参考

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method T0-15