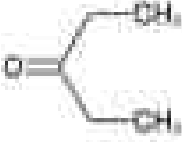


ジエチルケトンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

1. はじめに

ジエチルケトンの物理化学的性状を示した¹⁾²⁾(表1)。

表1 ジエチルケトンの物理化学的性状

CAS No.	96-22-0	
別名	3-ペンタノン (3-Pentanone) ジメチルアセトン (Dimethyl acetone) メタセトン (Meth acetone)	
用途	塗料溶剤 食品添加物の前駆体 (ビタミン E) 薬剤 (インフルエンザ治療薬)	
構造式		
分子量	86.93	
物性	比重	0.816 (20/4)
	沸点	約 101 (初留点)
	融点	-42
	蒸気圧	2.0kPa (20)
	形状	常温で気体
許容濃度等	日本産業衛生学会	未設定
	OSHA	なし
	NIOSH	なし
	ACGIH	200 ppm (705 mg/m ³)

気中濃度として、ACGIHのTLV-TWA 200 ppm (705 mg/m³)の1/1000から1倍程度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

現在、ジエチルケトンの測定およびその分析方法に関する公定法、参考手法として、NIOSH Manual of Analytical methods (NMAM) 2555³⁾、OSHA Sampling Analytical Methods PV2136⁴⁾が示されており、固体捕集方法、溶媒抽出分析、ガスクロマトグラフ分析法にて行っている。ジエチルケトン

(DEKと略す)は、OSHA分析法PV2136において、捕集吸着剤にCMS(0.4-1.1nm径を持つ分子篩い炭)であるCarbosieve S-III(表面積<975m²/g)を使用している。捕集管は150mgと75mgをガラス管に充填した2層式である。これを捕集ポンプにて披検大気を0.1L/min60分間(6L)吸引する。脱着は溶媒脱着を用い、CS₂を1mL添加、*p*-Cymene 0.25μL/mL濃度となる内標準にて添加、攪拌・静置の後、上澄み液を回収し、GC/FIDにて測定している。

本公定法、参考手法を作業者の個人リスク調査に用いる場合、高濃度長時間測定が予想されるためさらに高容量の捕集剤が必要と推測された。

3. 捕集および分析条件

3-1 捕集条件

今回の検討において球状活性炭（石油系）CBを用いた。PV2136は吸引総量が少なく10Lが上限であり、GC測定感度による溶媒脱着法での検証が難しくなる。よって、活性炭量をPV2136より多く充填した2層式球状活性炭管（カーボンビーズアクティブジャンボ型 400/200 mg 柴田科学社製）を用いた。

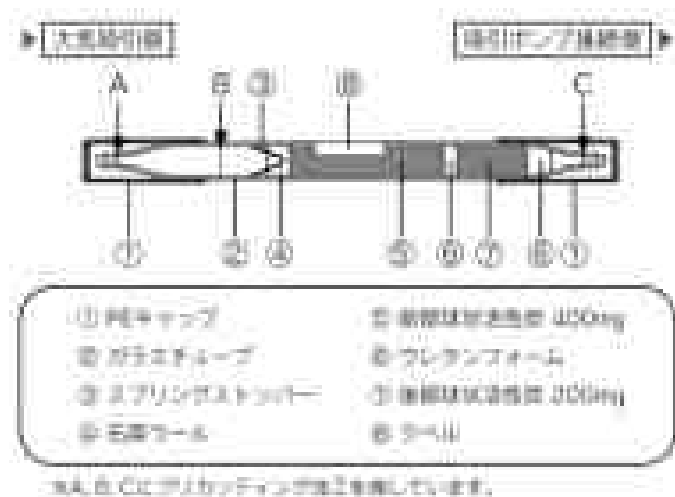


図1 捕集管構成図⁵⁾

捕集は0.1 L/min、4もしくは8時間ポンプ（MPΣ-30N 柴田科学製）を用いて行った。

3-2 分析条件

カーボンビーズからDEKの溶出は二硫化炭素（CS₂）2 mLにて400 mgおよび200 mgを個別に溶出させた。内標準法によるときは、CS₂へ内標準 *p*-Cymene (I.S.) 1 μL (0.25 μL/mL) 添加した。溶出は振とう器（バイブレーターCV-1型 柴田科学製）を用い30分間振とうした。

カーボンビーズからの溶出液上澄はオートサンプラー用容器へ移し、GC/FID法により分析した。分析条件を以下に示す。

表2 装置

ガスクロマトグラフ	GC2014、オートサンプラーSIP-20、FID検出器（島津製作所製）
使用カラム	NB-5 30 m×0.25 mm ID, 1.0 μm （GLサイエンス製）
注入口温度 / 検出部温度（ ）	230 / 250
カラム分離温度	50 (4 min hold) - 10 /min - 220 (5 min hold)
キャリアーガス	He (1.0 ml/min)
導入法	スプリット法 (1 : 20)
サンプル注入	1.0 μL 高速注入モード

分析試薬：

脱着溶液 二硫化炭素 (CS₂) 作業環境測定用 和光純薬工業

対象物質 ジエチルケトン (DEK) 試薬特級 和光純薬工業

内標準物質 *p*-Cymene (I.S.) 試薬特級 和光純薬

4. ブランク

内部標準物質を入れた溶媒および捕集材のブランクの確認を行ったところ、DEK の測定に影響を及ぼすと思われる汚れや汚染物は認められなかった。図 2 にクロマトグラフを示す

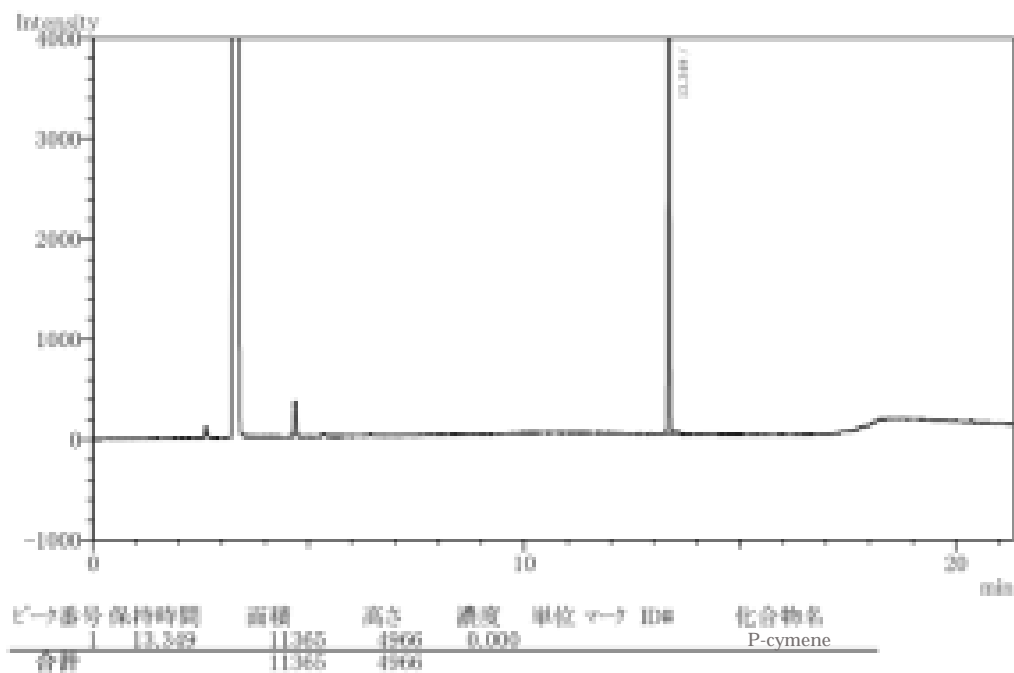


図 2 カーボンビーズジャンボチューブの溶媒ブランク (I.S. *p*-Cymene 入り)

5. 破過試験

今回の検討で使用する捕集管について、破過の確認を行った。この時の DEK の添加量は TLV×1 倍 (16 mg) および、DEK TLV×1/1000 倍 (17 μg) を各 3 本添加した後、480 分間なるべく清浄な室内空気を 0.1 L/min の流量にて吸引 (MP-Σ30N ポンプ使用) した。その後カーボンビーズを捕集前層 (Front) および後層 (Back) を取り出し、回収率を求めた。その結果、480 分間通気させても 2 層目への破過は生じなかった (表 3)。よって、サンプリング時間は確認のとれた 480 分間とし、TLV2 倍量の可能性が有る場合には 4 時間後に捕集管を交換することで、TLV2 倍から 1/2000 倍濃度を捕集する事とする。

表 3 破過測定および回収率測定結果 (TLV×1/1000)

サンプル名	濃度 (前層) (mg/2mL)	濃度 (後層)
標準溶液	0.0170	N.D.
CBA-ジャンボ型 1	0.0167	N.D.
CBA-ジャンボ型 2	0.0170	N.D.
CBA-ジャンボ型 3	0.0155	N.D.
平均値 (回収率%)	0.0164(96.5%)	-

表 4 破過測定および回収率測定結果 (TLV×1)

サンプル名	濃度 (前層)(mg/2mL)	濃度 (後層)
標準溶液	17.63	N.D.
CBA-ジャンボ型 1	15.92	N.D.
CBA-ジャンボ型 2	17.14	N.D.
CBA-ジャンボ型 3	17.15	N.D.
平均値 (回収率%)	16.74 (95.0%)	-

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁴⁾に従うと、TLV-TWA ; 200ppm (705mg/m³) の 1/1000 ~ 1 倍の気中空気を 1L/min で 4 時間吸引した時に、サンプラーに捕集される絶対量 (捕集率 : 1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管のフィルター部に添加し行う。

今回 10 分間通気における脱着率は測定していないが、5.破過試験の結果は MDHS33/2 の方法に近く、かつ前述結果において 95%以上の回収率を示した事から、回収率の値を流用することとした。

7. クロマトグラム

標準液 (CS₂ ベース) のクロマトグラムの例を図 3 に示す。

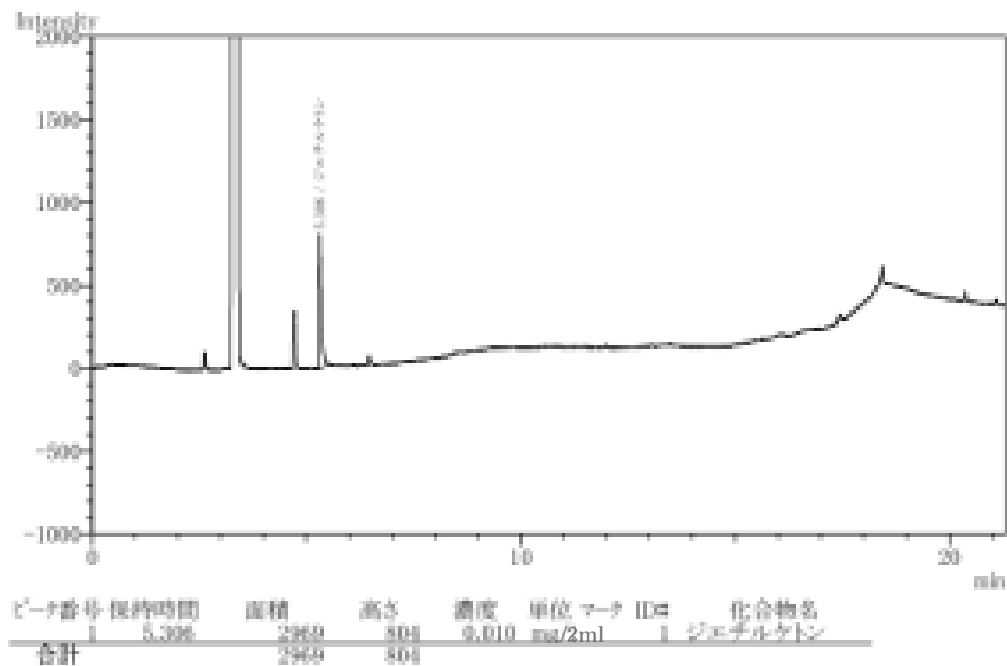


図 3 ジメチルケトン (DEK) 標準溶液 0.01mg/2mL クロマトグラム

8. 検量線

標準液を内部標準物質 (*p*-Cymene) 入り二硫化炭素で希釈、0、0.032、0.32、3.2、32 mg/2 mL の 5 段階の標準系列を調製し、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 4)。

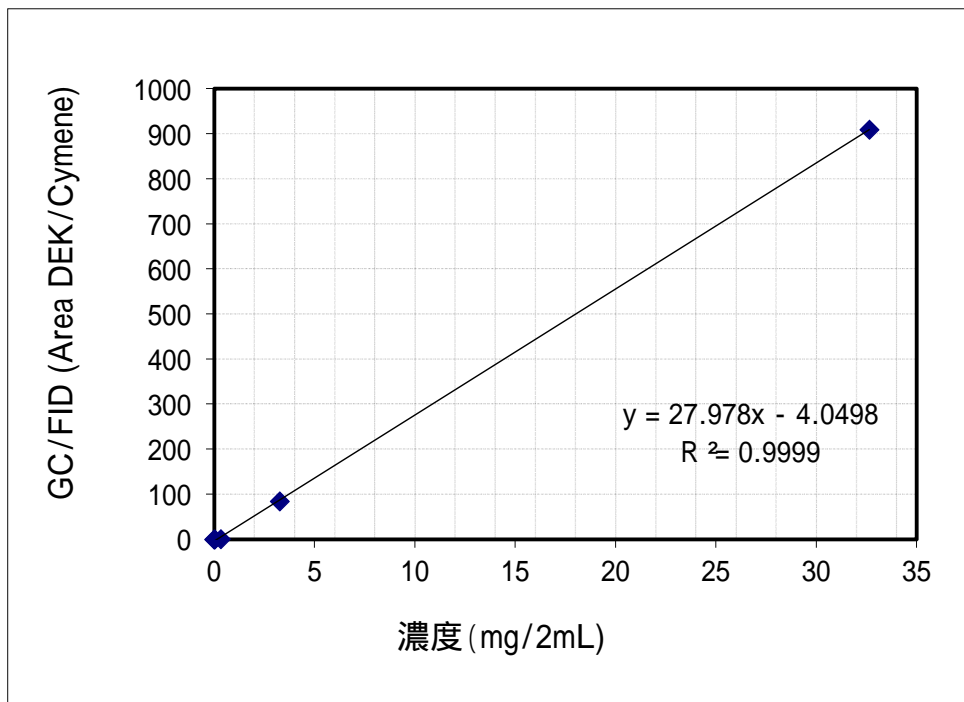


図4 ジエチルケトン検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度 33 $\mu\text{g}/2\text{ mL}$ (0.1 L/min で 8 時間測定した場合； 気中濃度 0.2 ppm、TLV-TWA の 1/1000 に相当) を 6 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 } (\mu\text{g}/\text{mL}) = 3 \text{ SD}/a$$

$$\text{定量下限 } (\mu\text{g}/\text{mL}) = 10 \text{ SD}/a$$

a は検量線の傾き (13.98)

その結果、検出下限および定量下限は表 5 に示すとおりとなった。定量下限値より求められる気中濃度は 48L 採気で 0.0151 ppm となり、TLV-TWA : 200 ppm の 1/13,240 となる。

表 5 検出・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	0.382	1.274
48L 採気時の気中濃度 (ppm)	15.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.00452ppm)	53.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.0151ppm)

2 mL 脱着とした場合の結果です。

GC 感度安定性に対する検出下限、定量下限に当てはめている。

10. 添加回収率 (通気試験)

5. 破過実験操作において、捕集チューブ部に標準溶液 TLV \times 1/1000 および TLV \times 1 添加量となるように添加し、直ちに 0.1 L/min にて 480 分間室内空気を吸引 (常温, 常湿) した。その後、脱着・分析を行い、回収率を求めた。回収率は若干変動するが、捕集管の最終的な総回収率にはばらつきがなく良好な回収率を得た (表 3、4)。

11. 保存性

10. 通気試験と同様に 0.1 L/min で 480 分間室内空気を吸引（常温、常湿）した後、両端をキャップし冷蔵庫（4℃）にサンプラーを垂直に立てて保存した。サンプル作製直後を基準（0 日目）とし、1、3、7、14 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。7 日目測定については N = 3 点としてばらつきを評価した。

その結果、いずれの濃度でも 14 日目までは保存可能であることが確認された（表 7、図 5）

表 7 保存性（カーボンビーズジャンボ型）480min 0.1L/min 通気

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)			RSD (%)
		Mean	±	SD	
33	0	97.2			5.4
	1	91.2			
	3	85.2	±	0.0466	
	7	86.8			
	14	89.2			
32,640	0	92.0			2.5
	1	90.7			
	3	-	±	0.0227	
	7	89.5			
	14	89.9			

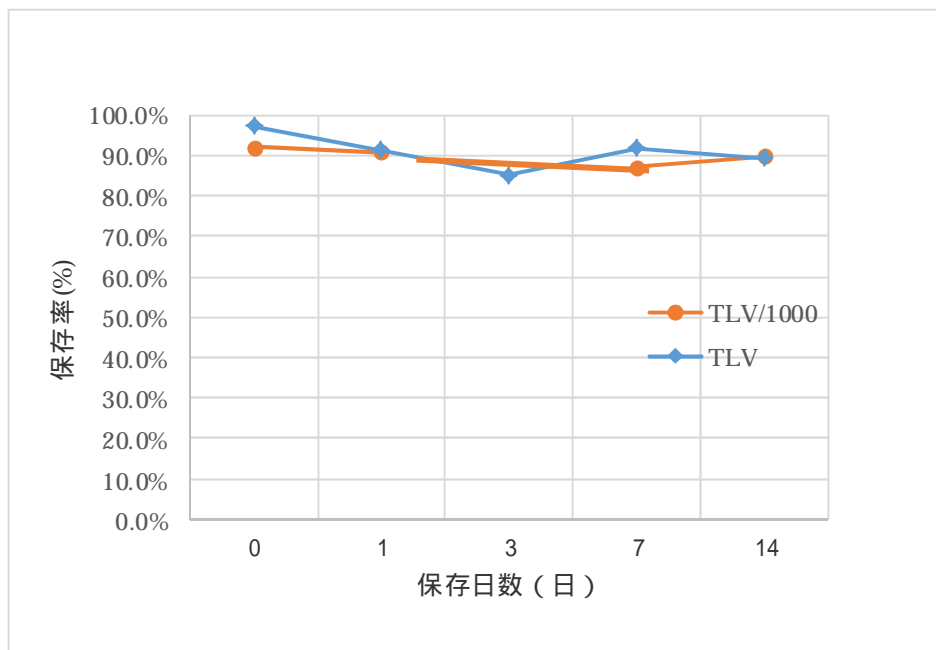


図 5 保存性

12. まとめ

本検討の結果、ジエチルケトン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。

13. 参考文献

- 1) 和光純薬工業 SDS「ジエチルケトン」(2007)
- 2) 安全衛生情報センター-GHS モデル MSDS 情報 No.0760「ジエチルケトン」,中央災害防止協会
- 3) NIOSH 2532 Ketons

4) OSHA Method Diethyl-ketone PV2136

5) カーボンピーズアクティブジャンボ型 400/200mg (080150-096) 取扱説明書、柴田科学

(別紙)		ジエチルケトン標準測定分析法	
化学式：(示性式): C ₅ H ₈ O		分子量：86.13	CASNo: No. : 96-22-0
許容濃度等： ACGIH : 200 ppm (705 mg/m ³)		物性等 沸点 : 101 融点 : -42 蒸気圧 : 2 (20) 形状 : 常温で液体	
別名 3-ペンタノン			
サンプリング		分析	
サンプラー : 球状活性炭チューブ(400/200 mg) サンプリング流量 : 0.1 L/min サンプリング時間 : 8 時間 (48 L) 保存性 : 冷蔵で少なくとも 14 日間までは変化 がないことを確認		分析方法 : ガスクロマトグラフ水素炎検出器 脱着 : 溶媒抽出法 二硫化炭素(CS ₂)溶出 30 分 振とう CV-1 (振とう器 柴田科学) (内部標準物質 (I.S.); <i>p</i> -Cymene) 機器 : 島津 GC2014 + AOC20i 分析条件 : カラム : GL サイエンス NB-5 (30 m x 0.25 mmID x 1.0 μm) キャリア-ガス: He, 1.0 m/min 1μL, Split 1:20 オープン温度:50 (4 min) -10 /min-220 (5 min) 注入口温度: 230 検出器温度: 250 検量線 : 0.016 - 16.0 μg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法 : 内部検量線法および絶対検量線法	
精度			
脱着率 回収率を参考			
回収率 ; 添加量	0.033 μg の場合	92%	
(8 時間)	33 μg の場合	97.2%	
定量下限 (10σ)			
1.274 μg/mL			
53.06 μg/m ³ (採気量 ; 48 L)			
(0.0151 ppm)			
検出下限 (3σ)			
0.382 μg/mL			
15.92 μg/m ³ (採気量 ; 48 L)			
(0.00 452 ppm)			
適用 :			
妨害 :			
1) 和光純薬工業 SDS 「ジエチルケトン」(2007)			
2) 安全衛生情報センターGHS モデル MSDS 情報 No.0760 「ジエチルケトン」, 中央災害防止協会			
3) NIOSH 2532 Ketons			
4) OSHA Method Diethyl-ketone PV2136			
5) カーボンピーズアクティブジャンボ型 400/200mg (080150-096) 取扱説明書、柴田科学			

作成日 ; 平成 27 年 2 月 28 日