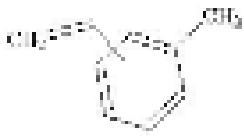


## ビニルトルエンの測定手法検討結果

## 1. はじめに

ビニルトルエンの物理化学的性状について、表1に示した。

表1. ビニルトルエンの物理化学的性状

|         |  |                                   |
|---------|--|-----------------------------------|
| CAS.No. | 25013-15-4   |                                   |
| 別名      | ビニルトルエン(モノマー)(m-,p-混合物)<br>メチルスチレン   |                                   |
| 構造式     |  |                                   |
| 分子式     | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>   |                                   |
| 分子量     | 118.18   |                                   |
| 物性      | 比重(液体)   | 0.896 g/cm <sup>3</sup> (20 )     |
|         | 沸点   | 170-173                           |
|         | 融点   | - 77                              |
|         | 蒸気圧  | 0.15kPa (20 )                     |
| 許容濃度等   | OSHA   |                                   |
|         | NIOSH  |                                   |
|         | ACGIH  | TLV-TWA 50 ppm<br>TLV-STEL 100ppm |
|         | MAK  | -                                 |

ビニルトルエンは、無色の液体で特徴的な臭気を有しており、塗料用改質剤、絶縁強化剤、医薬品、農薬中間体等で用いられている。主な市販品はm-ビニルトルエン(3-メチルスチレン)/p-ビニルトルエン(4-メチルスチレン)の60/40の混合液体であり、4-tert-ブチルカテコール(以後TBC)が重合防止剤として10-15 ppmまたは45-55 ppm添加されている。

## 2. 文献調査

表2に各国の分析手法をまとめた。EPAやOSHAメソッドはいずれも固体捕集法であり捕集剤には活性炭管を用い、二硫化炭素で脱着しGC-FIDで分析を行なっている。しかし、ビニルトルエンはスチレンと構造が類似しており自己重合性に富んでいることから、OSHA method 89, 56で用いられている安定剤を含浸させた活性炭についても検討を進めることにした。

表 2.各国の分析手法

| EPA                  | NIOSH | OSHA                      | BS(EN) |
|----------------------|-------|---------------------------|--------|
| (NIOSH Method #1501) | #1501 | Organic vapors Method #07 | -      |

### 3 . 固体捕集法および分析条件

#### 3 - 1 . 固体捕集方法

捕集剤の検討を行った結果，石油ピッチ系球状活性炭管を用いてトルエンで脱着をした場合では目標濃度において良好な脱着率が得られなかった(表3)。そこで，ビニルトルエンと構造が類似しているスチレン用の捕集剤でプレ試験を実施した結果，目標濃度で脱着率が80%以上であり良好な結果が得られた。また，スチレンやジビニルベンゼンの分析方法からの報告から同様の捕集剤を用いた場合，トルエンと二硫化炭素ではトルエンの方が優れた結果が得られたとの報告があった<sup>1),2),3),4)</sup>。そこでビニルトルエンについても，捕集管にはスチレン用捕集管，脱着溶媒にはトルエンを採用した。SKC社製のスチレン用捕集管は輸入品であり納期が20日程度，価格は50本で31,000円（620円/本）であり納期や価格面を考慮して，捕集剤を作成して併行して比較検討を行った。以降，本報告はTBC10%を含浸させた活性炭管を用いた検討結果を示した。

TBC 10%(v/v)含浸活性炭の作成方法は，TBCを溶媒に溶かして石油ピッチ系球状活性炭に加え真空乾燥させ，内径3.6 mm，外径5.6 mm，全長100 mmのガラス管に前層100 mgと後層50 mgを充填した。捕集剤のパッキン材はガラスシートを用いた。

この捕集剤とSKC社製と同様に評価試験を行った。

試料を捕集および添加した後，スチレン用活性炭管から吸着剤を1.5 mLバイアルビンに取り出し，脱着溶媒1.0 mL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。

表 3.捕集剤と脱着溶媒の検討

| 脱着率(%)   | 石油ピッチ系球状活性炭管 |             |             |             | スチレン用 捕集管(SKC) |             |
|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|
|          | 二硫化炭素        |             | トルエン        |             | 二硫化炭素          | トルエン        |
|          | 1E           | 0.001E      | 1E          | 0.001E      | 0.001E         | 0.001E      |
| mean     | <b>95.9</b>  | <b>36.1</b> | <b>93.2</b> | <b>57.6</b> | <b>82.7</b>    | <b>86.6</b> |
| SD       | 1.2          | 17.4        | 0.5         | 1.7         | 2.2            | 1.3         |
| C.V. (%) | 1.2          | 48.2        | 0.6         | 3.0         | 2.7            | 1.5         |

n = 3

#### 3 - 2 . 分析条件

ビニルトルエンの分析方法を表4に示した。カラムの液相には1701系（14%シアノプロピルフェニル/86%ジメチルポリシロキサン）を用いてカラム温度を一定にし，液相との

相互作用を利用して3種類の異性体を分離させた。また、オートサンプラーを用いた連続分析を行なう際には次サンプルへのオーバーフローが確認されたので注入後の溶媒洗浄回数を10回に設定して分析を行なった。キャピラリーカラムの液相を1系（100%ジメチルポリシロキサン）や624系（6%シアノプロピルフェニル/24%ジメチルポリシロキサン）でも同様に分離条件の検討を行ったが、m - , p - ビニルトルエンを分離することはできなかった（参考資料に記載）。以降行われた試験は表4に示した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に導入し得られたピーク面積から検量線よりビニルトルエンの濃度を算出した。環境空気中のビニルトルエンの濃度は下記のように算出した。

$$C = c \times 1.0 \times \frac{24.47}{118.18} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon} = c \times 0.207 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C：環境中のビニルトルエン濃度（ppm）

c：最終試料液中のビニルトルエン濃度（μg/mL）

Q：吸引試料空気量（L）

ε：脱着率

表 4. ビニルトルエン分析条件

| 分析方法         |  |
|--------------|--|
| ガスクロマトグラフ分析法 |  |
| 装置（島津製作所製）   | GC-2010  |
| カラム          | SH-Rtx-1701島津製作所製<br>(14%シアノプロピルフェニル/86%ジメチルポリシロキサン)<br>30 m × 0.25 mm, 0.25 μm  |
| カラム温度        | 50   |
| 注入口温度        | 250  |
| 検出器          | 水素炎イオン化検出器（FID）  |
| 検出器温度        | 250  |
| 注入量          | 1 μL（スプリット(1 : 50)）  |
| 検量線          | 絶対検量線法   |
| キャリアガス流量     | 1.0 mL/min(He)   |
| 脱着溶媒         | トルエン1 mL（脱着時間 1 hr）  |
| 捕集方法         |  |
| サンプラー        | Anasorb CSC, Coconut Charcoal (TBC)<br>226-73 (100 mg/50 mg) (SKC社製)<br>活性炭管Cat.No.264S石油ピッチ系球状活性炭TBC含浸<br>(100 mg/50 mg)（ガステック社製） |
| サンプリングポンプ    | GSP-300FT-2（ガステック社製）<br>捕集スピード 100 mL/min  |
| 捕集時間         | 240 min  |

### 3 - 3 . 試薬

本調査に使用した試薬を以下に示した。

2-Methylstyrene\* ( Cas.No.611-15-4) P/N M0259 *o*-ビニルトルエン：東京化成工業(株)  
 3-Methylstyrene\* ( Cas.No.100-80-1) P/N M0260 *m*-ビニルトルエン：東京化成工業(株)  
 4-Methylstyrene\* ( Cas.No.622-97-9) P/N M0428 *p*-ビニルトルエン：東京化成工業(株)  
 Vinyl toluene Monomer\* (*m*- and *p*- mixture) P/N M0028：東京化成工業(株)  
 4 - tert-Butylcatechol P/N B0739：東京化成工業(株)  
 トルエンクロマトグラフ用P/N208-01886：和光純薬工業(株)製  
 \*安定剤としてTBC(4-tert-butylcatechol)が含まれている

#### 4．ブランク試験

未使用の活性炭管からTBC含浸活性炭100 mgを取り出し，脱着溶媒1 mLを加えて表3の条件で分析した結果，ビニルトルエンのリテンションタイムにピークは検出されなかった。

#### 5．破過試験

ビニルトルエンの二次評価値の2倍濃度（11591.0 μg/mL）になるように標準液13 μLを活性炭に直接添加した。これに清浄空気（25 R.H.50%）を100 mL/minで4 hr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，後層で検出された値は前層で検出された値の0.02%(破過率)であった。また，回収率は97.3%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 5. ビニルトルエン破過試験結果

|    | 回収率 (%)     |       |         |
|----|-------------|-------|---------|
|    | mean        | SD    | RSD (%) |
| 前層 | 97.3        | 0.46  | 0.47    |
| 後層 | 0.02% (破過率) | 0.006 | 30.0    |

n = 5

#### 6．脱着率試験（活性炭管）

脱着率試験は二次評価値の2倍濃度（100 ppm）と1/100濃度（0.5 ppm）と目標濃度（0.05 ppm）について試験を行った。試料空気を24 L捕集したときの捕集されるビニルトルエン量を想定して標準液を調製した。その標準液13 μLもしくは1 μLを活性炭に直接添加した後，清浄空気（25 RH=50%）を100 mL/minで5 min通気させて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（表6,7）ビニルトルエンの脱着率は85%以上となり良好な値が得られた。

表 6. ビニルトルエン脱着率結果 (ガステック社製)

Gastec社製 石油ピッチ系球状活性炭 4-ter-ブチルカテコール含浸 (100 mg/50 mg)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 脱着率(%)            |     |         |                   |      |         |                   |     |         |
|--------------------------|-------------------|-----|---------|-------------------|------|---------|-------------------|-----|---------|
|                          | <i>o</i> -ビニルトルエン |     |         | <i>m</i> -ビニルトルエン |      |         | <i>p</i> -ビニルトルエン |     |         |
|                          | mean              | SD  | C.V.(%) | mean              | SD   | C.V.(%) | mean              | SD  | C.V.(%) |
| 11591.0<br>(2E)          | 95.0              | 4.5 | 4.7     | 102.3             | 6.1  | 6.0     | 91.9              | 0.4 | 0.4     |
| 57.42<br>(0.01E)         | 86.0              | 1.5 | 2.0     | 91.3              | 1.8  | 2.0     | 92.2              | 2.2 | 2.4     |
| 5.74<br>(0.001E)         | 101.5             | 6.0 | 5.9     | 94.3              | 10.5 | 11.1    | 102.4             | 2.5 | 2.5     |

n = 5

表 7. ビニルトルエン脱着率結果 (SKC 社)

SKC社製 Anasorb CSC, Coconut Charcoal (t-butylcatechol) 226-73 (100 mg/50 mg)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 脱着率(%)            |      |         |                   |      |         |                   |      |         |
|--------------------------|-------------------|------|---------|-------------------|------|---------|-------------------|------|---------|
|                          | <i>o</i> -ビニルトルエン |      |         | <i>m</i> -ビニルトルエン |      |         | <i>p</i> -ビニルトルエン |      |         |
|                          | mean              | SD   | C.V.(%) | mean              | SD   | C.V.(%) | mean              | SD   | C.V.(%) |
| 11591.0<br>(2E)          | 96.4              | 2.3  | 2.4     | 94.6              | 10.9 | 11.6    | 87.8              | 1.1  | 1.3     |
| 57.42<br>(0.01E)         | 80.8              | 12.9 | 15.9    | 83.2              | 9.2  | 11.1    | 76.9              | 5.9  | 7.6     |
| 5.74<br>(0.001E)         | 85.1              | 5.3  | 6.2     | 85.6              | 8.3  | 9.7     | 82.3              | 10.6 | 12.9    |

n = 5

## 7. クロマトグラム

表4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。*o*-ビニルトルエン (Rt:34min) *m*-ビニルトルエン (Rt : 35 min), *p*-ビニルトルエン (Rt : 36 min) を分離することができた。

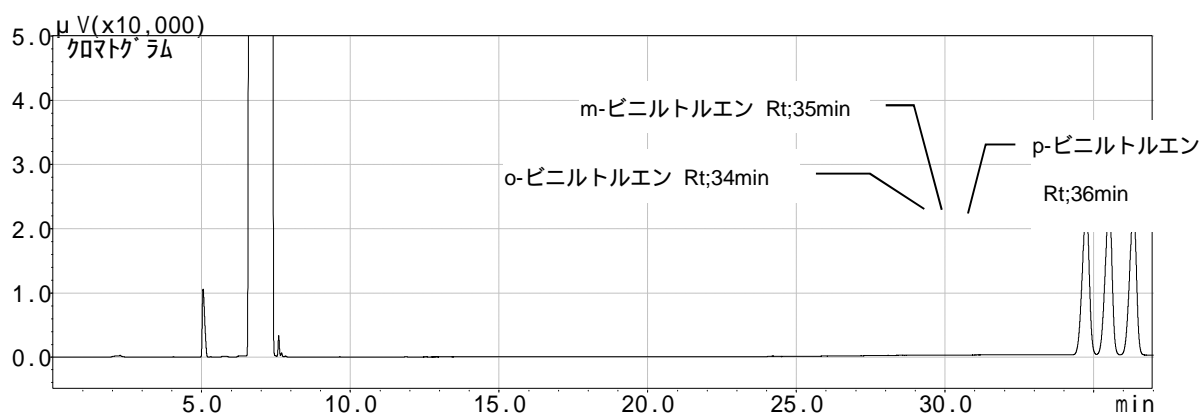


図 1. ビニルトルエンクロマトグラム

## 8. 検量線

ビニルトルエン標準液（異性体混合溶液）を6.18 ~ 24730  $\mu\text{g/mL}$ 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それぞれの異性体において相関係数は0.9998以上であった。

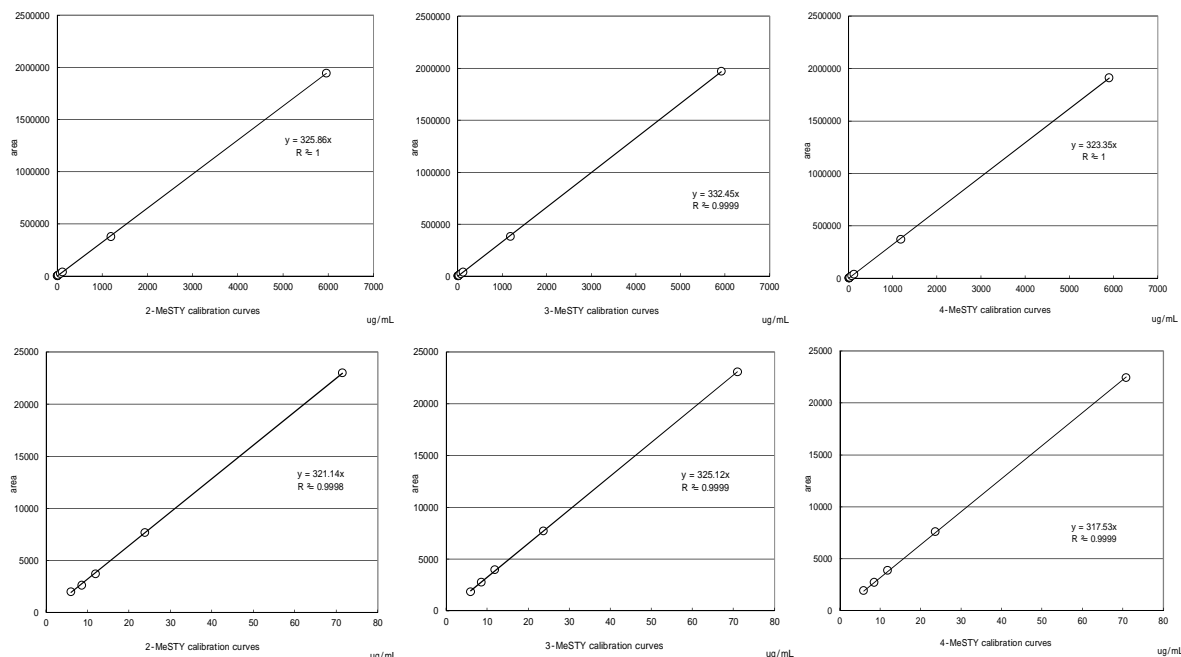


図 2. ビニルトルエン異性体混合検量線 高濃度域（上）、低濃度域

## 9. 検出下限および定量下限（各異性体）

目標濃度（5.96, 5.92, 5.90  $\mu\text{g/mL}$  TLV-TWA; 50 ppm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8に示した結果より、100 mL/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*o*-ビニルトルエン0.03 ppm、*m*-ビニルトルエン0.02 ppm、*p*-ビニルトルエン0.03 ppmとなり、目標濃度の測定が可能であることが示された。また、100 mL/minで10分を想定した作業環境測定での定量下限値は*o*-ビニルトルエン0.25 ppm、*m*-ビニルトルエン0.13 ppm、*p*-ビニルトルエン0.21 ppmであった。

表 8-1. *o*-ビニルトルエン検出下限値と定量下限値

| 検量線   |          | 直線範囲 ( $\mu\text{g/mL}$ )    | 5.96 ~ 5956.6 |       |
|-------|----------|------------------------------|---------------|-------|
|       |          | 相関係数                         |               | 1.000 |
|       |          | LOD ( $\mu\text{g/sample}$ ) |               | 1.19  |
|       |          | LOQ ( $\mu\text{g/sample}$ ) |               | 3.96  |
| ばく露測定 | (24 L捕集) | LOQ (ppm)                    | 0.03          |       |
| 環境測定  | (1 L捕集)  | LOQ (ppm)                    | 0.25          |       |

表 8-2 . *m*-ビニルトルエン検出下限値と定量下限値

|       |            |                |               |
|-------|------------|----------------|---------------|
| 検量線   |            | 直線範囲 ( µg/mL ) | 5.92 ~ 5915.6 |
|       |            | 相関係数           | 0.999         |
|       |            | LOD(µg/sample) | 0.63          |
|       |            | LOQ(µg/sample) | 2.09          |
| ばく露測定 | ( 24 L捕集 ) | LOQ(ppm)       | 0.02          |
| 環境測定  | ( 1L 捕集 )  | LOQ(ppm)       | 0.13          |

表 8-3 . *p*-ビニルトルエン検出下限値と定量下限値

|       |            |                |               |
|-------|------------|----------------|---------------|
| 検量線   |            | 直線範囲 ( µg/mL ) | 5.90 ~ 5900.0 |
|       |            | 相関係数           | 1.000         |
|       |            | LOD(µg/sample) | 1.03          |
|       |            | LOQ(µg/sample) | 3.44          |
| ばく露測定 | ( 24 L捕集 ) | LOQ(ppm)       | 0.03          |
| 環境測定  | ( 1 L捕集 )  | LOQ(ppm)       | 0.21          |

#### 10 . 添加回収率試験

回収率試験は、二次評価値の2倍濃度 ( 100 ppm ) と1/100濃度 ( 0.5 ppm ) と目標濃度 ( 0.05 ppm ) について試験を行った。25 でRH=50%の試料空気24L捕集として、捕集管に捕集されるビニルトルエン量を想定して標準液を調製した。その標準液1µLもしくは13 µLを活性炭に直接添加した後、清浄空気を100 mL/minで240 min通気させて冷蔵庫で一晩安定させた後、分析操作を行った。その結果、各ビニルトルエン異性体の回収率は各濃度において90%以上 ( 脱着率補正をした ) であり概ね良好な結果が得られた ( 表 9,10 )。

表 9 . ビニルトルエン回収率試験結果(ガステック社製)

Gastec社製 石油ピッチ系球状活性炭 4-ter-ブチルカテコール含浸 ( 100mg/50mg )

| 添加量<br>(µg)      | 回収率(%)            |      |         |                   |      |         |                   |      |         |
|------------------|-------------------|------|---------|-------------------|------|---------|-------------------|------|---------|
|                  | <i>o</i> -ビニルトルエン |      |         | <i>m</i> -ビニルトルエン |      |         | <i>p</i> -ビニルトルエン |      |         |
|                  | mean              | SD   | C.V.(%) | mean              | SD   | C.V.(%) | mean              | SD   | C.V.(%) |
| 11591.0<br>(2E)  | 98.2              | 7.0  | 7.1     | 94.9              | 2.10 | 2.2     | 97.3              | 0.46 | 0.5     |
| 57.42<br>(0.01E) | 90.1              | 1.56 | 1.7     | 93.3              | 2.41 | 2.6     | 90.2              | 0.37 | 0.4     |
| 5.74<br>(0.001E) | 97.7              | 9.03 | 9.2     | 97.0              | 2.55 | 2.6     | 90.8              | 4.49 | 4.9     |

n = 5



表 10 . ビニルトルエン回収率試験結果(SK C 社製)

SKC社製 Anasorb CSC, Coconut Charcoal (t-butylcatechol)226-73 (100mg/50mg)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 回収率(%)            |      |         |                   |      |         |                   |       |         |
|--------------------------|-------------------|------|---------|-------------------|------|---------|-------------------|-------|---------|
|                          | <i>o</i> -ビニルトルエン |      |         | <i>m</i> -ビニルトルエン |      |         | <i>p</i> -ビニルトルエン |       |         |
|                          | mean              | SD   | C.V.(%) | mean              | SD   | C.V.(%) | mean              | SD    | C.V.(%) |
| 11591.0<br>(2E)          | 93.1              | 2.9  | 3.1     | 97.7              | 8.0  | 8.2     | 85.8              | 1.80  | 2.1     |
| 57.42<br>(0.01E)         | 107.8             | 1.77 | 1.6     | 105.5             | 4.83 | 4.6     | 106.7             | 4.83  | 3.3     |
| 5.74<br>(0.001E)         | 99.1              | 6.17 | 6.2     | 96.9              | 8.42 | 8.7     | 100.3             | 11.00 | 11.0    |

n = 5

### 1 1 . 保存安定性試験

保存安定性試験は目標濃度と二次評価値の2倍濃度の標準液を調製し、その1  $\mu\text{L}$ 、13  $\mu\text{L}$ を活性炭に直接添加した後100 mL/minで5 min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。ガステック社製とSKC社製の両者とも同様の作業を実施した。翌日を0日目とし、冷蔵庫(4 )と冷暗所(25 )にそれぞれ1, 3, 5, (7)日保存し、保存期間が終了した日に分析を行った。本試験においてガステック社製とSKC社製の両者とも同様の作業を実施した。その結果、ガステック社製の捕集管は冷蔵庫保管では目標濃度において各ビニルトルエン異性体は、少なくとも3日までの保存率が概ね90%以上であることが確認できた。また、後層にはビニルトルエンのピークは検出されなかった。

表 11-1. *o*-ビニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫 ガステック社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率(%)      |                              |            |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------------------|------------|--|
|                          |             | Mean        | SD                           | RSD(%)     |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 5.6                    | 5.6        |  |
|                          | 1           | 90.9        | $\pm$ 8.0                    | 8.8        |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>92.6</b> | <b><math>\pm</math> 0.5</b>  | <b>0.5</b> |  |
|                          | 5           | 83.2        | $\pm$ 7.5                    | 9.1        |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 8.51                   | 8.5        |  |
|                          | 1           | 90.1        | $\pm$ 9.38                   | 10.4       |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>90.1</b> | <b><math>\pm</math> 5.45</b> | <b>6.0</b> |  |
|                          | 5           | 84.9        | $\pm$ 5.36                   | 6.3        |  |
|                          | (7)         | 84.1        | $\pm$ 4.18                   | 5.0        |  |

n=3

表 11-2. *o*-ピニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷暗所 ガステック社)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                              |            |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------------------|------------|--|
|                          |             | Mean        | SD                           | RSD(%)     |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 5.6                    | 5.6        |  |
|                          | 1           | 90.6        | $\pm$ 7.7                    | 8.5        |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>91.5</b> | <b><math>\pm</math> 8.7</b>  | <b>9.5</b> |  |
|                          | 5           | 70.4        | $\pm$ 1.0                    | 1.4        |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 8.51                   | 8.5        |  |
|                          | 1           | 88.3        | $\pm$ 5.52                   | 6.3        |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>84.9</b> | <b><math>\pm</math> 4.21</b> | <b>5.0</b> |  |
|                          | 5           | 72.2        | $\pm$ 12.99                  | 18.0       |  |
|                          | (7)         | 78.3        | $\pm$ 16.23                  | 20.7       |  |

n=3

表 12-1. *m*-ピニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫 ガステック社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                              |            |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------------------|------------|--|
|                          |             | Mean        | SD                           | RSD(%)     |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 4.1                    | 4.1        |  |
|                          | 1           | 93.2        | $\pm$ 3.0                    | 3.2        |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>93.6</b> | <b><math>\pm</math> 7.0</b>  | <b>7.4</b> |  |
|                          | 5           | 86.6        | $\pm$ 8.2                    | 9.4        |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 9.14                   | 9.1        |  |
|                          | 1           | 92.7        | $\pm$ 9.67                   | 10.4       |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>92.2</b> | <b><math>\pm</math> 8.24</b> | <b>8.9</b> |  |
|                          | 5           | 85.9        | $\pm$ 8.03                   | 9.3        |  |
|                          | (7)         | 86.2        | $\pm$ 10.68                  | 12.4       |  |

n=3

表 12-2. *m*-ピニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷暗所 ガステック社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                              |            |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------------------|------------|--|
|                          |             | Mean        | SD                           | RSD(%)     |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 4.1                    | 4.1        |  |
|                          | 1           | 95.2        | $\pm$ 5.0                    | 5.3        |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>95.2</b> | <b><math>\pm</math> 8.4</b>  | <b>8.8</b> |  |
|                          | 5           | 81.5        | $\pm$ 2.8                    | 3.5        |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 9.14                   | 9.1        |  |
|                          | 1           | 91.8        | $\pm$ 5.13                   | 5.6        |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>95.9</b> | <b><math>\pm</math> 5.18</b> | <b>5.4</b> |  |
|                          | 5           | 81.0        | $\pm$ 16.3                   | 19.8       |  |
|                          | (7)         | 75.4        | $\pm$ 14.46                  | 19.2       |  |

n=3

表 13-1. *p*-ビニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫 ガステック社製)

| 加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                         |             |            |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|------------|
|                         |             | Mean        |                         | SD          | RSD(%)     |
| 11591.0 (2E)            | 0           | 100.0       | $\pm$                   | 3.6         | 3.6        |
|                         | 1           | 95.5        | $\pm$                   | 9.0         | 9.4        |
|                         | 3           | 102.3       | $\pm$                   | 6.1         | 6.0        |
|                         | <b>5</b>    | <b>91.9</b> | <b><math>\pm</math></b> | <b>3.6</b>  | <b>3.9</b> |
| 5.74 (0.001E)           | 0           | 100.0       | $\pm$                   | 6.10        | 6.1        |
|                         | 1           | 98.5        | $\pm$                   | 8.82        | 9.0        |
|                         | 3           | 95.2        | $\pm$                   | 9.07        | 9.5        |
|                         | 5           | 90.2        | $\pm$                   | 7.12        | 7.9        |
|                         | <b>(7)</b>  | <b>92.1</b> | <b><math>\pm</math></b> | <b>2.37</b> | <b>2.6</b> |

n=3

表 13-2. *p*-ビニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷暗所 ガステック社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                         |             |            |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|------------|
|                          |             | Mean        |                         | SD          | RSD(%)     |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$                   | 3.6         | 3.6        |
|                          | 1           | 94.9        | $\pm$                   | 5.2         | 5.5        |
|                          | <b>3</b>    | <b>95.5</b> | <b><math>\pm</math></b> | <b>7.7</b>  | <b>8.1</b> |
|                          | 5           | 80.6        | $\pm$                   | 2.0         | 2.5        |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$                   | 6.10        | 6.1        |
|                          | 1           | 96.8        | $\pm$                   | 8.15        | 8.4        |
|                          | <b>3</b>    | <b>90.0</b> | <b><math>\pm</math></b> | <b>2.89</b> | <b>3.2</b> |
|                          | 5           | 84.5        | $\pm$                   | 9.38        | 11.1       |
|                          | (7)         | 87.1        | $\pm$                   | 11.36       | 13.0       |

n=3

表 14-1. *o*-ビニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫 SKC 社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)      |                         |            |            |
|--------------------------|-------------|--------------|-------------------------|------------|------------|
|                          |             | Mean         |                         | SD         | RSD(%)     |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0        | $\pm$                   | 5.7        | 5.7        |
|                          | 1           | 95.0         | $\pm$                   | 1.6        | 1.7        |
|                          | <b>3</b>    | <b>89.1</b>  | <b><math>\pm</math></b> | <b>0.5</b> | <b>0.5</b> |
|                          | 5           | 78.1         | $\pm$                   | 2.2        | 2.8        |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0        | $\pm$                   | 8.51       | 8.5        |
|                          | 1           | 85.9         | $\pm$                   | 9.2        | 10.7       |
|                          | <b>3</b>    | <b>106.4</b> | <b><math>\pm</math></b> | <b>6.5</b> | <b>6.1</b> |
|                          | 5           | 82.6         | $\pm$                   | 10.6       | 12.8       |

n=3

表 14-2. *o*-ピニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷暗所 SKC 社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                  |            |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------|------------|--|
|                          |             | Mean        | SD               | RSD(%)     |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 5.7        | 5.7        |  |
|                          | <b>1</b>    | <b>91.3</b> | $\pm$ <b>4.1</b> | <b>4.4</b> |  |
|                          | 3           | 73.7        | $\pm$ 2.8        | 3.7        |  |
|                          | 5           | 60.4        | $\pm$ 5.9        | 9.8        |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 6.3        | 6.3        |  |
|                          | <b>1</b>    | <b>86.5</b> | $\pm$ <b>7.4</b> | <b>8.5</b> |  |
|                          | 3           | 72.5        | $\pm$ 17.6       | 24.2       |  |
|                          | 5           | 68.4        | $\pm$ 7.0        | 10.2       |  |

n=3

表 15-1. *m*-ピニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫 SKC 社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                   |             |  |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------------|-------------|--|
|                          |             | Mean        | SD                | RSD(%)      |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 1.5         | 1.5         |  |
|                          | 1           | 98.3        | $\pm$ 8.6         | 8.7         |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>91.2</b> | $\pm$ <b>6.8</b>  | <b>7.4</b>  |  |
|                          | 5           | 81.7        | $\pm$ 2.4         | 3.0         |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 4.3         | 4.3         |  |
|                          | 1           | 97.8        | $\pm$ 7.2         | 7.3         |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>94.0</b> | $\pm$ <b>10.1</b> | <b>10.7</b> |  |
|                          | 5           | 85.3        | $\pm$ 9.7         | 11.3        |  |

n=3

表 15-2. *m*-ピニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷暗所 SKC 社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                  |            |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------|------------|--|
|                          |             | Mean        | SD               | RSD(%)     |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 1.5        | 1.5        |  |
|                          | 1           | 101.2       | $\pm$ 2.0        | 2.6        |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>85.3</b> | $\pm$ <b>3.1</b> | <b>3.6</b> |  |
|                          | 5           | 76.4        | $\pm$ 3.9        | 5.1        |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 4.3        | 4.3        |  |
|                          | 1           | 109.0       | $\pm$ 16.7       | 15.3       |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>90.6</b> | $\pm$ <b>8.4</b> | <b>9.2</b> |  |
|                          | 5           | 68.3        | $\pm$ 13.0       | 19.0       |  |

n=3

表 16-1. *p*-ビニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫 SKC 社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                              |             |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------------------|-------------|--|
|                          |             | Mean        | SD                           | RSD(%)      |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 1.9                    | 1.9         |  |
|                          | 1           | 94.9        | $\pm$ 3.5                    | 3.7         |  |
|                          | <b>3</b>    | <b>82.6</b> | <b><math>\pm</math> 5.0</b>  | <b>6.0</b>  |  |
|                          | 5           | 75.1        | $\pm$ 2.1                    | 2.8         |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 6.5                    | 6.5         |  |
|                          | 1           | 108.5       | $\pm$ 11.7                   | 10.8        |  |
|                          | 3           | 108.4       | $\pm$ 4.0                    | 3.7         |  |
|                          | <b>5</b>    | <b>90.4</b> | <b><math>\pm</math> 11.3</b> | <b>12.4</b> |  |

n=3

表 16-2. *p*-ビニルトルエン捕集管試料の保存率試験結果(冷暗所 SKC 社製)

| 添加量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 保存日数<br>(日) | 保存率 (%)     |                              |             |  |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------------------|-------------|--|
|                          |             | Mean        | SD                           | RSD(%)      |  |
| 11591.0 (2E)             | 0           | 100.0       | $\pm$ 1.9                    | 1.9         |  |
|                          | <b>1</b>    | <b>92.3</b> | <b><math>\pm</math> 4.9</b>  | <b>5.3</b>  |  |
|                          | 3           | 77.5        | $\pm$ 2.1                    | 2.6         |  |
|                          | 5           | 81.8        | $\pm$ 1.6                    | 11.5        |  |
| 5.74 (0.001E)            | 0           | 100.0       | $\pm$ 6.5                    | 6.5         |  |
|                          | <b>1</b>    | <b>96.6</b> | <b><math>\pm</math> 10.1</b> | <b>10.4</b> |  |
|                          | 3           | 66.9        | $\pm$ 8.5                    | 12.7        |  |
|                          | 5           | 71.1        | $\pm$ 8.2                    | 11.5        |  |

n=3

## 12. まとめ

検討の結果、本法は個人ばく露測定法（4時間サンプリング，24L捕集）として、TLV-TWA（50 ppm）に対してそれぞれ1/1000である0.05ppmが測定でき、作業環境測定法（10分間サンプリング，2L捕集）TLV-TWA（50 ppm）に対してそれぞれ1/100である0.05 ppmが測定可能であった。ビニルトルエンの標準測定法の検討結果を別紙にまとめた。

## 13. 参考文献

- 1) 製品安全データシート ビニルトルエン 中央労働災害防止協会 安全衛生情報センター（2006年5月改訂）
- 2) OSAH Analytical methods manual, 2<sup>nd</sup> ed., U.S.Department of Labor, Occupational safety and Health Administration; OSHA Analytical Laboratory; Salt Lake City, UT, 1990; Method 9 – styrene
- 3) OSAH Analytical methods manual, 2<sup>nd</sup> ed., U.S.Department of Labor, Occupational safety and Health Administration; OSHA Analytical Laboratory; Salt Lake City, UT, 1990; Method 89 – Divinylbenzene, Ethylvinylbenzene, Styrene

- 4) OSAH Analytical methods manual, 2<sup>nd</sup> ed., U.S. Department of Labor, Occupational safety and Health Administration; OSHA Analytical Laboratory; Salt Lake City, UT, 1990; Method 56 – 1.3-Butadiene
- 5) 活性炭管を用いたスチレン測定についての考察 鈴木義浩ら，環境管理学会，室内環境学会合同研究発表会（2004）

< ビニルトルエンの異性体分離に関する分析条件の調査参考資料 >

本調査ではビニルトルエン3種異性体を分離定量する分析条件を用いて検討を行ったが、この分析条件では分析時間が37分と長くなることから、表1に示した分析条件を用いてビニルトルエンの異性体混合ピークを単一ピークとしてグルーピングし検量線を作成した。

1. 分析条件

表1に分析条件を示した。

表 1. ビニルトルエン分析条件

| 分析方法         |  |
|--------------|--|
| ガスクロマトグラフ分析法 |  |
| 装置（島津製作所製）   | GC-2010  |
| カラム          | Equity-1 poly(dimethylsiloxane) SUPELCO製<br>60 m × 0.25 mm, 1.00μm |
| カラム温度        | 80 -15 /min-200 (hold 10min)                                       |
| 注入口温度        | 250  |
| 検出器          | 水素炎イオン化検出器（FID）  |
| 検出器温度        | 250  |
| 注入量          | 1μL（スプリット(1:20)）   |
| 検量線          | 絶対検量線法   |
| キャリアガス流量     | 1.0 mL/min(He)   |

2. 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。3-ビニルトルエン（Rt:15.0 min）,4-ビニルトルエン（Rt:15.1 min）はリテンションタイムが近接しており分離できなかった。

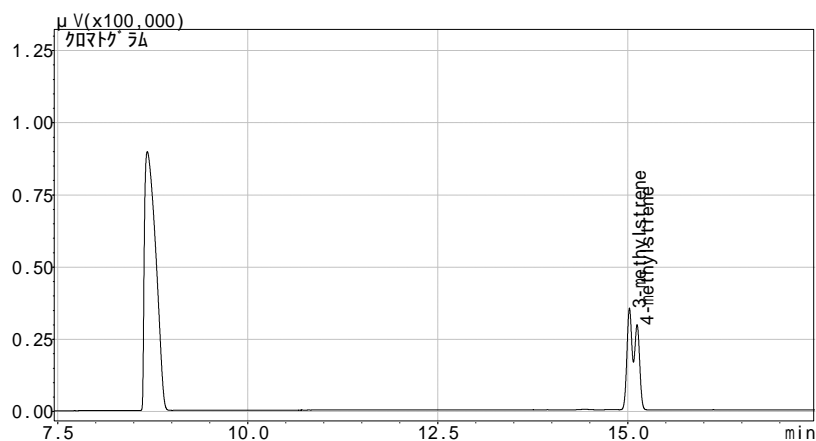


図 1. ビニルトルエンクロマトグラム

### 3. 検量線

ビニルトルエン標準液（異性体混合溶液）を6.18～24730 μg/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。また、m-p-ビニルトルエンも同様に検量線を作成し図3に示しそれぞれ良好な直線性を示した。

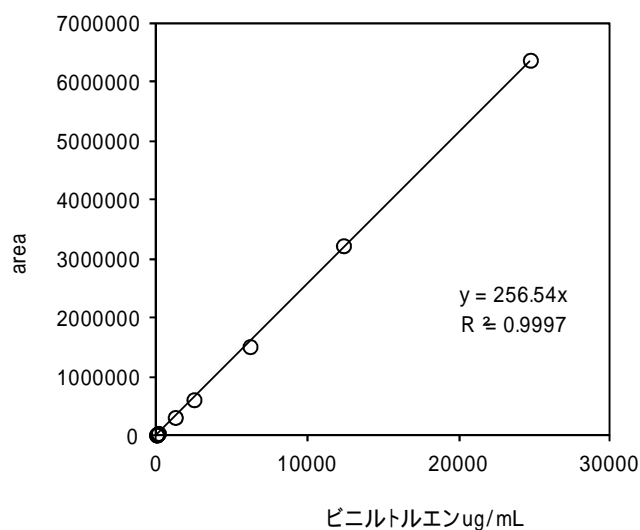


図 2. ビニルトルエン異性体混合検量

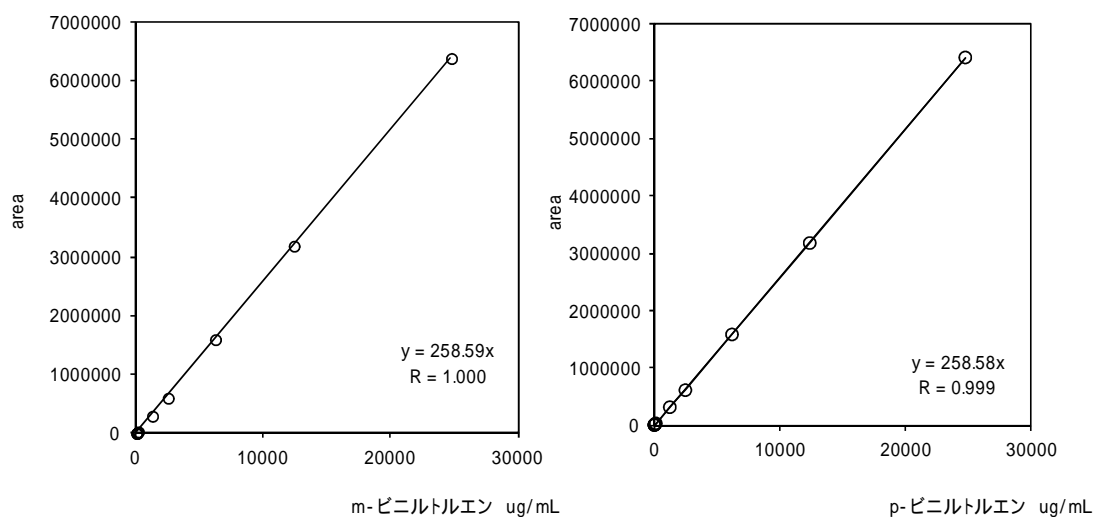


図 3. m-ビニルトルエン検量線(左) , p-ビニルトルエン検量線



#### 4. 検出下限および定量下限（異性体混合溶液）

目標濃度（6.18  $\mu\text{g}/\text{mL}$  TLV-TWA; 50ppm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2に示した結果より、100 mL/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0.01 ppm（目標濃度0.05 ppmの5分の1）となり、目標濃度の測定が可能であることが示された。また、100 mL/minで10分を想定した作業環境測定での定量下限値は0.8 ppmであった。

表 2. ビニルトルエン検出下限値と定量下限値

|               |                                    |              |
|---------------|------------------------------------|--------------|
| 検量線           | 直線範囲 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )   | 6.18 ~ 24730 |
|               | 相関係数                               | 0.9997       |
|               | LOD( $\mu\text{g}/\text{sample}$ ) | 1.21         |
|               | LOQ( $\mu\text{g}/\text{sample}$ ) | 4.02         |
| ばく露測定 (24L捕集) | LOQ(ppm)                           | 0.01         |
| 環境測定 (1L捕集)   | LOQ(ppm)                           | 0.8          |

#### 5. まとめ

m-,p-ビニルトルエンの異性体混合ピークで検量を作成した結果良好な直線性を示した。また、24 L捕集を想定した個人ばく露測定では定量下限値が0.01 ppmであり目標濃度の5分の1まで定量が可能であることがわかった。

(別紙)

## ビニルトルエン標準測定法 (SKC捕集管)

化学式: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>

分子量: 118.18

CAS NO.: 25013-15-4

|   |   |
|---|---|
| 許容濃度等<br>OSHA -<br>NIOSH -<br>ACGIH TLV-TWA 50 ppm ,<br>TLV-STEL100 ppm | 物性等<br>沸点: 170-173<br>融点: -77<br>形状: 無色液体 |
|---|---|

別名: メチルスチレン, ビニルトルエン (モノマー) (m-,p-混合物)

| サンプリング  | 分析   |
|---|--|
| サンプラー:<br>Anasorb CSC, Coconut Charcoal<br>(t-butylcatechol) 226-73<br>(100mg/50mg) (SKC社製)<br>サンプリング流量: 0.1 L/min<br>サンプリング時間: 4時間 (24 L)<br>保存性: 添加量が11591.0 µg, 5.74 µgでは冷蔵<br>庫保管で少なくとも3日間まで保存率<br>が80%以上であることを確認した。  | 脱着: トルエン1mL 1時間放置<br>機器: GC-2010 (島津製作所)<br>カラム: SH-Rtx-1701(30 m×0.25 mm,<br>0.25 µm)<br>14%シアノプロピルフェニル/86%<br>ジメチルポリシロキサン<br>検出器: 水素炎イオン化検出器(FID)<br>検出器温度: 250<br>注入口温度: 250<br>カラム温度: 50<br>注入法: スプリット 50:1<br>試料液導入量: 1µL<br>キャリヤガス: He 1.0 mL/min<br>検量線: 5.9 ~ 5900 µg/mL (p - ビニルトル<br>エン)の範囲で直線性<br>定量法: 絶対検量線法 |
| 精度  |  |
| 脱着率: 添加量(µg) p - ビニルトルエン<br>11591.0 87.8%<br>57.42 76.9%<br>5.74 82.3%<br>回収率: 添加量(µg) p - ビニルトルエン<br>11591.0 85.8%<br>57.42 106.7%<br>5.74 00.3%<br>定量下限 (10 ) p - ビニルトルエン<br>3.44µg/mL<br>0.03 ppm (24L捕集)<br>検出下限 (3 ) p - ビニルトルエン<br>1.03 µg/mL<br>0.009ppm (24L捕集) |  |

適応: 妨害:

## 参考文献

- 1) 製品安全データシート ビニルトルエン 中央労働災害防止協会 安全衛生情報センター (2006年5月改訂)
- 2) OSAH Analytical methods manual Method 9 - styrene
- 3) OSAH Analytical methods manual, 2<sup>nd</sup> ed., Method 89 - Divinylbenzene, Ethylvinylbenzene, Styrene
- 4) OSAH Analytical methods manual, Method 56 - 1.3-Butadiene
- 5) 活性炭管を用いたスチレン測定についての考察 鈴木義浩ら, 環境管理学会, 室内環境学会 合同研究発表会 (2004)

作成日: 平成27年2月27日

(別紙)

## ビニルトルエン標準測定法(ガステック捕集管)

| 化学式： C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>   | 分子量： 118.18   | CAS NO.： 25013-15-4 |
|---|---|---------------------|
| 許容濃度等<br>OSHA -<br>NIOSH -<br>ACGIH TLV-TWA 50 ppm ,<br>TLV-STEL100 ppm   | 物性等<br>沸点： 170-173<br>融点： -77<br>形状： 無色液体   |                     |
| 別名：メチルスチレン,ビニルトルエン(モノマー)(m-,p-混合物)  |   |                     |
| サンプリング  | 分析  |                     |
| サンプラー：<br>活性炭管 (t-butylcatechol) Cat.No. 264S<br>(100mg/50mg)(ガステック社製)<br>サンプリング流量： 0.1L/min<br>サンプリング時間： 4時間 (24L)<br>保存性： 添加量が11591.0 $\mu$ g, 5.74 $\mu$ gでは冷蔵庫保管で少なくとも3日間まで保存率が概ね90%以上であることを確認した。   | 脱着： トルエン1mL 1時間放置<br>機器： GC-2010 (島津製作所)<br>カラム： SH-Rtx-1701(30m $\times$ 0.25mm,0.25 $\mu$ m)<br>14%シアノプロピルフェニル/86%ジメチルポリシロキサン<br>検出器： 水素炎イオン化検出器(FID)<br>検出器温度： 250<br>注入口温度： 250<br>カラム温度： 50<br>注入法： スプリット 50:1<br>キャリヤガス： He 1.0 mL/min<br>試料液導入量： 1 $\mu$ L<br>検量線： 5.9~5900 $\mu$ g/mL (p - ビニルトルエン)の範囲で直線性<br>定量法： 絶対検量線法 |                     |
| 精度  |   |                     |
| 脱着率： 添加量( $\mu$ g) p - ビニルトルエン<br>11591.0 91.9%<br>57.42 92.2%<br>5.74 102.4%<br>回収率： 添加量( $\mu$ g) p - ビニルトルエン<br>11591.0 97.3%<br>57.42 90.2%<br>5.74 90.8%<br>定量下限 (10 ) p - ビニルトルエン<br>3.44 $\mu$ g/mL<br>0.03 ppm (24L捕集)<br>検出下限 (3 ) p - ビニルトルエン<br>1.03 $\mu$ g/mL<br>0.009ppm (24L捕集)  |   |                     |
| 適応：   |   |                     |
| 妨害：   |   |                     |
| 参考文献  |   |                     |
| 1) 製品安全データシート ビニルトルエン 中央労働災害防止協会 安全衛生情報センター (2006年5月改訂)<br>2) OSAH Analytical methods manual Method 9 – styrene<br>3) OSAH Analytical methods manual, 2 <sup>nd</sup> ed., Method 89 – Divinylbenzene, Ethylvinylbenzene, Styrene<br>4) OSAH Analytical methods manual, Method 56 – 1.3-Butadiene<br>5) 活性炭管を用いたスチレン測定についての考察 鈴木義浩ら, 環境管理学会, 室内環境学会合同研究発表会 (2004) |   |                     |
| 作成日：平成27年2月27日  |   |                     |