

エレンゲリコールメチルエーテ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 . サンプリング

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-ジオクシベンゼン（以下、1,4-D）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。樹脂や特殊な印刷インキの溶剤、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、アルミニウム電解コンデンサの電解液、ガソリン添加剤、航空機の凍結防止剤、ゴムや難燃剤などの化学製品を製造に使用されている。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、めまい、吐気、嘔吐、錯乱を生じる。高濃度の場合には意識喪失、経口摂取の場合には腹痛、下痢を生じる物質である¹⁾。1,4-D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。本物質は管理濃度等の設定値が非常に低く、低濃度まで精度良く分析できる手法が必要である。そのため、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-D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.	109-86-4
分子量	76.09g/mol
融点	-85.1
沸点	124.1
蒸気圧	0.83kPa
密度	0.96g/mL(20℃)
管理濃度	0.1ppm
許容濃度	0.1ppm (2012)
ACGIH(TLV-TWA)	0.1ppm (2010)



図1 構造式

2-2. 測定方法

1,4-Dの測定方法に関する文献を表2に示す。

表2 1,4-D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	44 ~ 160mg/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	0.1ppm(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	6.7ppb(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。なお、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

1,1-ジクロロエチレン (2-メチルプロピル) (関東化学株) 99%)

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：Σ 30 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 24L(0.1L/min で 4 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

10mL 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、50 µL マイクロシリンジを用いて1,1-ジクロロエチレンを 25 µL 添加してメスアップし、2376 µg/mL の標準原液を調製する(なお、本報告では標準物質を純度 99%、密度 0.96g/mL として調製を行う)。これを順次希釈して 0.0071 ~ 16.6 µg/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
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)	1-フルゲリコルモノメチルエーテル → 45m/z(確認用 29mz)
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

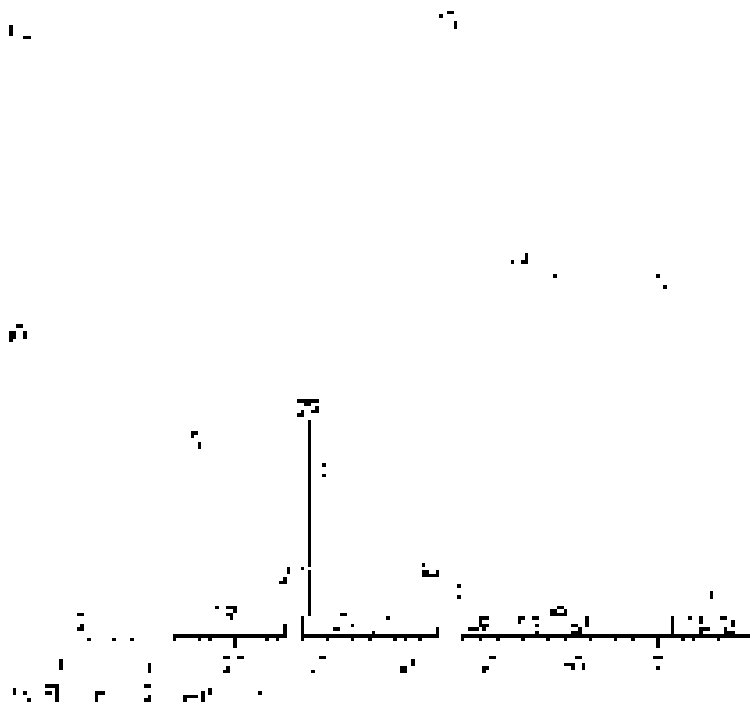


図 2 1-フルゲリコルモノメチルエーテルの質量スペクトル

アバUNDアンス

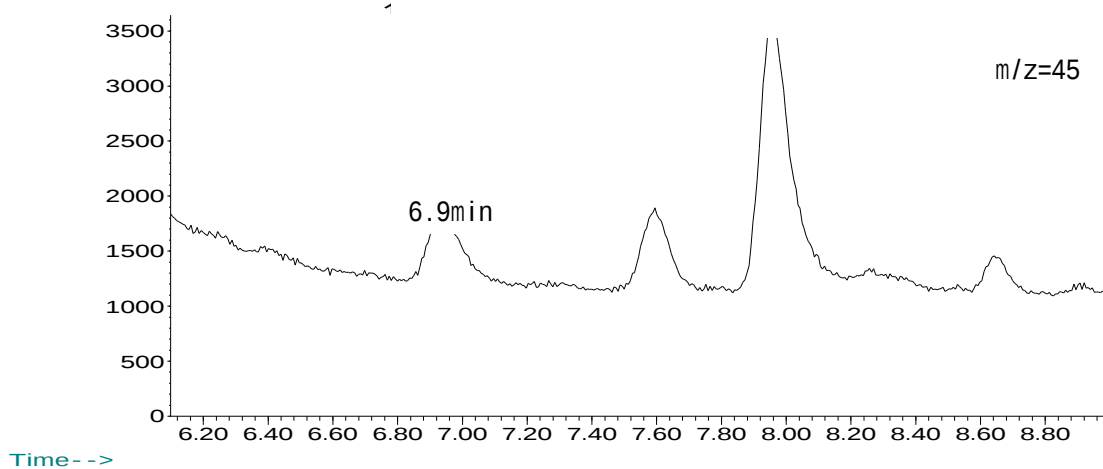


図3 測定クロマトグラム

1フルン[®] リコル[®]メチル[®]濃度 0.0071 $\mu\text{g/mL}$

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 0.1ppm の 1/1000 ~ 2 倍(0.0001 ~ 0.2ppm(24L)) に対応する濃度を含む検量線を作成した。結果は図4のようになり、良好な直線性を得ることができた。

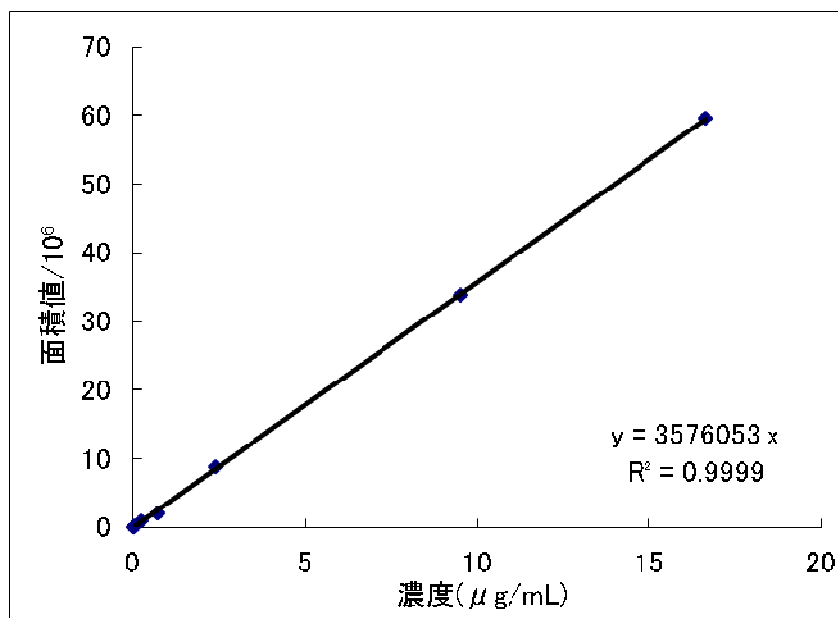


図4 検量線(0.0071 ~ 16.6 $\mu\text{g/mL}$)

4 - 3 . 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度(0.0071 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 0.0016 µg/mL、0.0052 µg/mL となった。24L 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 1/1429 まで、作業環境測定については TLV-TWA の 1/50 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 24L)	気中濃度 作業環境測定 (ppm at 1L)
LOD	0.0016	0.00002	0.0006
LOQ	0.0052	0.00007	0.002

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(24L 中)が約 0.0001ppm(TLV-TWA の 1/1000)、0.001ppm (TLV-TWA の 1/100)、0.2ppm(TLV-TWA の 2 倍)となるように標準をそれぞれ 0.0071 µg、0.071 µg、16.6 µg 添加した。その後 0.1L/min で 5 分間通気し、一晩冷蔵庫保存(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%以上、CV ± 10%となり、良好な結果となった。

表 4 脱着率

単位：%(mean ± SD) n=5

設定濃度(ppm at 24L)	0.0001	0.001	0.2
	100 ± 4.1	106 ± 3.1	107 ± 3.0

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(24L 中)が約 0.0001ppm(TLV-TWA の 1/1000)、0.001ppm (TLV-TWA の 1/100)、0.2ppm(TLV-TWA の 2 倍)となるように標準をそれぞれ 0.0071 µg、0.071 µg、16.6 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。CV はいずれも ± 10%となったが、0.001ppm における回収率が 116%とやや高い結果になった。

表 5 通気安定性

単位：%(mean ± SD) n=5

設定濃度(ppm at 24L)	0.0001	0.001	0.2
	100 ± 7.9	116 ± 2.9	100 ± 2.9

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 0.0001ppm 及び 0.2ppm(24L 中)になる様に標準をそれぞれ 0.0071 µg、16.6 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。5 日間保存後も回収率はおおむね 90 ~ 110% の範囲内で、CV は ± 10% であり、安定であった。

表 6 保存安定性 単位：%(mean ± SD) n=3

保存日数(日)	設定濃度(ppm at 24L)	
	0.0001	0.2
0	105 ± 4.4	100 ± 1.6
1	101 ± 0.6	109 ± 0.4
3	91.3 ± 6.0	102 ± 1.1
5	108 ± 2.8	111 ± 2.9

4 - 7 . 破過の確認

4 - 5 . の試験と同様に、気中濃度約 0.2ppm(24L 中)になるように標準を 16.6 µg 添加した球状活性炭を 0.1L/min で 4 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 0.0001 ~ 0.2ppm(24L 中)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 0.00007ppm まで、作業環境測定では 0.002ppm まで精度よく分析できることを確認した。

また、固体捕集・溶媒脱着の標準添加による回収率は 90 ~ 110% の範囲と良好であり、捕集後冷蔵庫保存で 5 日間安定であることを確認した。

以上の検討結果から、本測定法は個人ばく露濃度測定及び作業環境測定法として適用可能であると判断する。

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-エチレンジオールの標準測定分析法

構造式: <chem>CH3OCH2CH2OH</chem> 分子量: 76.09 CAS No.109-86-4	
管理濃度: 0.1ppm 許容濃度: 0.1ppm(2012) ACGIH: 0.1ppm(2010)	物性等 比重: 0.96(20) BP: 125 VP: 0.83kPa(20)
別名: メチルセロソルブ、2 - メトキシエタノール	
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) $\phi 6 \times 70\text{mm}$ 20 ~ 40mesh 100mg/50mg サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 1L (最大 24L) 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 インターフェイス温度 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-エチレンジオール: 定量イオン 45 確認イオン 29
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 0.0071 μg 0.071 μg 16.6 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、240min 添加量 0.0071 μg 0.071 μg 16.6 μg 平均回収率 103% 検出下限 (3 σ) 0.0016 $\mu\text{g/mL}$ 定量下限 (10 σ) 0.0052 $\mu\text{g/mL}$ 定量下限 (気中濃度) 0.002ppm(v/v) (採気量を 1L として) 0.00007ppm(v/v) (採取気量を 24L として)	検量線: 絶対検量線法 (範囲: 0.0071 ~ 16.6 $\mu\text{g/mL}$) 分析時のリテンションタイム 6.9min
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