

酢酸イソプロピル分析測定法に関する検討結果

目 次

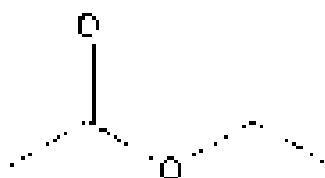
- 1．目 的
- 2．文献調査
 - 2 - 1．物性等
 - 2 - 2．管理濃度等
 - 2 - 3．分析方法
- 3．分析方法
 - 3 - 1．分析の概要
 - 3 - 2．採取
 - 3 - 3．脱着
 - 3 - 4．標準調製
 - 3 - 5．GC/MS 測定条件
 - 3 - 6．定量計算
- 4．標準添加試験
 - 4 - 1．標準調製
 - 4 - 2．添加操作
 - 4 - 3．脱着操作
 - 4 - 4．脱着率試験
 - 4 - 5．通気試験
 - 4 - 6．保存安定性試験
- 5．結 果
 - 5 - 1．脱着率
 - 5 - 2．通気安定性
 - 5 - 3．保存安定性
 - 5 - 4．検量線
 - 5 - 5．検出下限及び定量下限
 - 5 - 6．妨害の有無
- 6．まとめ
- 7．参考文献

1. 目 的

酢酸イソプロピルは、塗料用溶剤、印刷インキ用溶剤、反応用溶剤、医薬用抽出剤、ベリー、果実や洋酒系等の食品香料のほか、ネイルエナメル エナメルリムーバーとして用いられている¹⁾。ヒトへの有害性については、皮膚刺激性、眼刺激性、中枢神経系の障害のおそれ、呼吸器への刺激のおそれがある。また、長期又は反復ばく露により呼吸器系、肝臓の障害のおそれ、気道刺激性のほか、中枢神経系に影響を及ぼすといわれており¹⁾化学物質による労働者の健康障害防止に係るリスク評価の対象物質に挙げられている。しかし現在のところ、作業環境及びばく露評価のための測定手法が示されていない。そこで、作業環境及びばく露評価のための測定手法を確立するための検討を行ったので報告する。

2. 文献調査

2-1 物性等



分子量 102.1 無色の液体 沸点:89 蒸気圧:5.3 kPa (17)

密度:0.88 溶解度:4.3 g/100mL(27) log Pow = 1.3

安定性・・・通常取り扱い温度、圧力のもとでは安定

ある種のプラスチック、ゴム、被膜剤を侵す

2-2 管理濃度等

管理濃度：100ppm

許容濃度：日本産業衛生学会（2005 年版） 設定されていない

ACGIH(2005 年版) TLV-TWA 100ppm(418mg/m³) TLV-STEL 200ppm

2-3 測定方法

表 1 に大気中の酢酸イソプロピルの測定法に関する文献を示す。

表 1 酢酸イソプロピルの測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
NIOSH No.1454	酢酸イソプロピル	活性炭	二硫化炭素	10 μg/sample (LOD)	GC/FID
NIOSH No.1460	酢酸イソプロピル	活性炭	1% メタノール/二 硫化炭素	0.2 μg/sample (LOD)	GC/FID
OSHA No.07	酢酸イソプロピル	活性炭	二硫化炭素	—	GC/FID
平成 11 年度化学 物質分析法開発調 査報告書：2000 (環境省)	酢酸イソブチル	キャニスター	—	0.07 μg//m ³ at 6L (LOD)	GC/MS

3 分析方法

3-1 分析の概要

球状活性炭管に採取し、採取後は捕集剤を取り出して二硫化炭素で脱着し、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)により分析する。

3-2 採取

球状活性炭管(ガステック社製 No.258)とポンプを接続し、0.1L/min で吸引して採取する。採取後は捕集管にキャップをして4℃以下の冷蔵庫で保存する。

3-3 脱着

4mL バイアルビンに捕集剤とガラスウールを取り出し、両方を合わせて二硫化炭素 2mL を加え、栓をして振り混ぜる。時々振り混ぜながら 30 分間静置した後、上澄みを GC バイアルビンにとり GC/MS により測定する。なお、冷蔵庫から出した捕集管は、室温に戻してから捕集管のキャップをはずし、脱着操作を行う。

3-4 標準調製

50mL のメスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、そこに 50 μ L マイクロシリンジで酢酸イソプロピルを 25 μ L 添加して 440 μ g/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 100%、密度 0.880g/cm³ として調製を行う)。これを順次希釈して 0.11 μ g/mL ~ 440 μ g/mL の標準液を調製する。

3-5 GC/MS 測定条件

酢酸イソプロピルの質量スペクトルを図 1 に示す。ピーク強度の最も高い質量イオンは $m/z = 43$ であるが、ベースラインの安定性、S/N 比、妨害の少なさを考慮し、定量イオンを $m/z = 61$ とした。また、確認イオンを $m/z = 43$ および 87 とした。

分離カラムには VOC 化合物の分離に一般的に使用される 100%ポリジメチルシロキサンカラム(Varian VF-1MS, 内径 0.25mm, 膜厚 1.0 μ m, 長さ 30m)のほか、プロットカラム(Varian CP-PLOT Q, 内径 0.32mm, 膜厚 10 μ m, 長さ 27.5m)およびポリエチレングリコールカラム(Varian VF-WAX, 内径 0.25mm, 膜厚 0.5 μ m, 長さ 60m)を用いて比較した。PLOT-Q カラムでは、溶媒による影響と思われる高いバックグラウンドと不安定なベースラインのため、検出感度と分析精度が得られないと判断された。VF-1MS カラムも適用可能であるが、本検討では VF-WAX カラムを用いた。VF-WAX カラムにおける測定クロ

マトグラムを図 2 に示す。

注入法については、スプリットレスで注入すると酢酸イソプロピルのピークがブロードになり、テーリングを生じた。そこで、スプリット比を 1 : 1 に変更したところ、最も高い強度でシャープなピークを得ることができた。また、本検討では 440 $\mu\text{g/mL}$ までの高濃度試料を想定した検討を行うため、高濃度な試料においては、濃度を上げた検量線標準液を用いて装置のスプリット比を変更して測定を実施した。

以上により決定した GC/MS 分析条件を表 2 に示す。以下の試験はこの GC/MS 条件で行った。

図 1 酢酸イソプロピルの質量スペクトル

6.4min $m/z=43$

↓

$m/z=61$

図 2 測定クロマトグラム

酢酸イソプロピル濃度 0.088 $\mu\text{g/mL}$,

スプリット 1 : 1 , SIM クロマトグラム

Varian VF-WAX, 内径 0.25mm, 膜厚 0.5 μm , 長さ 60m

表 2 GC/MS 測定条件

装置	Varian 450GC/320MS
<GC 部>	
カラム	VF-WAX 内径 0.25mm×膜厚 0.5 μ m×長さ 60m
カラム温度	40 (2min) → 10 /min → 100 → 20 /min → 250 (10min)
キャリアガス	He 1.0mL/min
注入方法	スプリット(1:1)
注入量	1 μ L
注入口温度	250
インターフェイス温度	250
<MS 部>	
イオン源温度	200
測定モード	SIM
測定サイクル	0.58s/cycle
測定イオン (m/z)	定量イオン 61 確認イオン 43、87

3-6 定量計算

標準系列の標準液を測定して得られる酢酸イソプロピルのピーク強度（面積）と調製濃度から検量線を作成し、その回帰式を求める。試料を測定して得られた酢酸イソプロピルのピーク強度（面積）と回帰式により、試料濃度を求める。

4 標準添加試験

4-1 標準調製

標準添加試験は、低濃度、中間濃度および高濃度の 3 つの濃度で行うこととし、各濃度の標準液を以下のように調製した。

高濃度添加用の標準液は、酢酸イソプロピル 3.4g を秤量し、二硫化炭素で 10mL メスフラスコにメスアップして 34%(w/v)に調製した。

中間濃度添加用の標準液は、酢酸イソプロピル 0.10g を秤量し、二硫化炭素で 10mL メスフラスコにメスアップして 1.0%(w/v)に調製した。

低濃度添加用の標準液は、50mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、そこに 250 μ L マイクロシリンジで酢酸イソプロピルを 200 μ L 添加して 3,520 μ g/mL の標準液を調製し、そこからホールピペットで 1mL をとり、20mL メスフラスコに二硫化炭素でメスアップして 176 μ g/mL に調製した。

4-2 添加操作

捕集剤への標準添加は、吸引ポンプにより 0.1L/min の速度で通気しながら行った。各濃

度の添加用標準液を、マイクロシリンジにより捕集剤の先端のガラスウールに 2 μ L (高濃度用標準液は 2.5 μ L) を添加した。標準添加した捕集管は、室内空気を一定時間通気後、キャップをして 4 以下の冷蔵庫で保存後、脱着操作に供した。

4-3 脱着操作

3-3 脱着と同様に行う。

4-4 脱着率試験

捕集剤への各濃度の標準添加操作を 5 回繰り返し、5 分間通気後に 1 晩保存し、脱着、測定して得られた結果より脱着率を調べた。

4-5 通気試験

通気時間 (捕集時間) の経過による回収率低下を調べるために、捕集剤への各濃度の標準添加操作を 5 回繰り返し、室内空気(気温 20 、湿度 50%)を 5、10、60 および 240 分間通気後に 1 晩保存し、脱着、測定して得られた回収率より通気安定性を調べた。

4-6 保存安定性試験

保存日数の経過による回収率低下を調べるために、捕集剤への各濃度の標準添加操作を 3 回繰り返し、5 分間通気後に 1、3、5 および 7 日間保存後に脱着、測定して得られた回収率より保存安定性を調べた

5 結果

5-1 脱着率

捕集剤への酢酸イソプロピル添加量が低濃度 0.019 μ g、中間濃度 20 μ g、高濃度 850 μ g の各濃度において脱着率を調べた結果を表 3 に示す。いずれの濃度においてもほぼ 100% の良好な脱着率であった。

表 3 各濃度における脱着率

標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
0.352	103 $\pm$ 5.7	20.0	98.9 $\pm$ 3.9	850	98.9 $\pm$ 5.4

(測定回数 n=5)

5-2 通気安定性

各濃度の通気時間に対する回収率の結果を表 4 に示す。いずれの濃度においても目標回収率の目安である 90%以上の良好な回収率であった。なお、240 分間の通気試験において、標準添加しないブランク試料についても同時に実施したが、酢酸イソプロピルは検出しなかった。また、高濃度（850 μg ）添加の 240 分間の通気試験において、後段（2 層目）の捕集剤から酢酸イソプロピルは検出されなかった。

表 4 通気時間 vs 回収率

通気時間 (min)	標準添加量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加 量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加 量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)
5	0.352	103 $\pm$ 5.7	20.0	98.9 $\pm$ 3.9	850	98.9 $\pm$ 5.4
10		101 $\pm$ 9.2		97.8 $\pm$ 5.6		98.1 $\pm$ 5.3
60		101 $\pm$ 5.4		98.2 $\pm$ 3.3		99.6 $\pm$ 9.9
240		96.4 $\pm$ 11		100 $\pm$ 7.4		104 $\pm$ 9.6

(測定回数 n=5)

5-3 保存安定性

各濃度の保存日数に対する回収率の結果を表 5 に示す。すべての試料において 7 日間で目標回収率の目安である 90%以上の回収率が得られた。

表 5 保存日数 vs 回収率

保存日数	標準添加 量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加 量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加 量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)
1	0.352	103 $\pm$ 5.7	20.0	98.9 $\pm$ 3.9	850	98.9 $\pm$ 5.4
3		101 $\pm$ 7.4		97.0 $\pm$ 11		98.9 $\pm$ 12
5		101 $\pm$ 6.3		94.0 $\pm$ 12		102 $\pm$ 5.0
7		95.0 $\pm$ 3.3		100 $\pm$ 1.7		102 $\pm$ 7.5

(測定回数 n=3)

5-4 検量線

検量線を図 3 に示す。0.11 $\mu\text{g/mL}$ から 440 $\mu\text{g/mL}$ の範囲でスプリット比を変更して 3 種類の検量線を作成した。いずれの検量線においても相関係数 1.000 の良好な検量線が得られた。

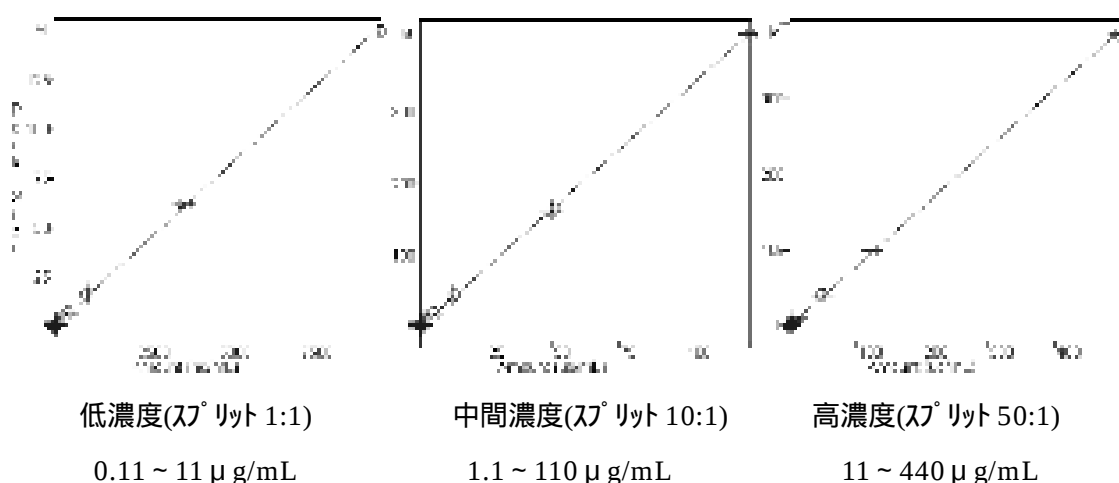


図 3 検量線

5-5 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度(0.11 $\mu\text{g/mL}$)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 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) とするとそれぞれ、0.0025 $\mu\text{g/mL}$ 及び 0.0084 $\mu\text{g/mL}$ となった。最大採気量を 24L (4h) として、気中の LOD 及び LOQ を計算すると表 6 のようになる。採気量 1L において管理濃度および TWA418mg/m³ のおよそ 1/25,000、採気量 24L において TWA のおよそ 1/600,000 の定量が可能となる。

表 6 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		1L 採気時の濃度(mg/m ³)		24L 採気時の濃度(mg/m ³)	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
0.0025	0.0084	0.0050 (0.0012ppm)	0.017 (0.0040ppm)	0.00021 (0.000050ppm)	0.00070 (0.00017ppm)

5-6 妨害の有無

酢酸イソプロピルのフラグメントイオン $m/z = 43$ はアルカンなど多くの有機化合物のフラグメントイオンの妨害を受けやすいことから、定量イオンには $m/z = 61$ を用いた。そこで、妨害の有無を確認するために、VOCs 混合標準原液 (45 種混合 関東化学) の成分について調べた測定クロマトグラムを図 4 に示す。酢酸イソプロピルを妨害する可能性があるノナン、酢酸エチルはほぼ分離されており、MEK も $m/z = 61$ にフラグメントイオンをもた

ないことから、著しく高濃度でなければ妨害しないと考えられる。妨害を受ける場合は $m/z = 87$ を用いるとよい。

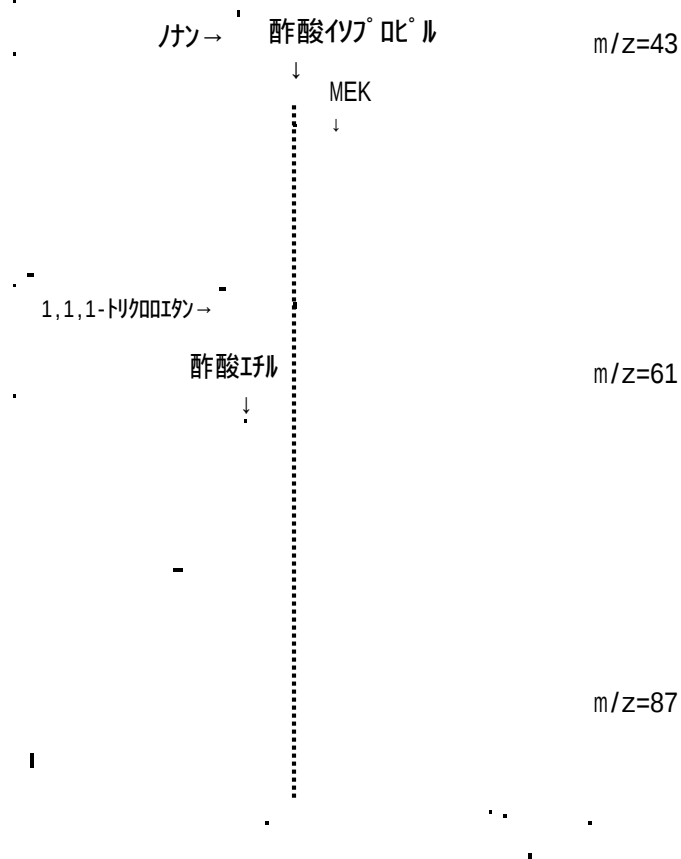


図 4 測定クロマトグラム

各 $1 \mu\text{g/mL}$ 、SIM

6 . まとめ

- ・捕集剤に球状活性炭、脱着溶媒に二硫化炭素を用いた脱着率は良好であった。
- ・4 時間の通気試験と 7 日間の保存安定性試験ともにほぼ良好な結果であった。
- ・キャピラリーカラムに VF-WAX を用いることにより、他の VOC 成分との良好な分離が得られた。
- ・本分析法により、1L 採気時に管理濃度および TWA 418mg/m^3 のおよそ $1/25,000$ である 0.017 mg/m^3 から TWA の約 2 倍の 850mg/m^3 、24L 採気時に TWA の $1/250,000$ である 0.00048 mg/m^3 から TWA の約 $1/12$ の 35 mg/m^3 までの分析が可能である。
- ・サンプリング量が 0.05L で管理濃度の $1/1,000$ までの測定が可能であるが、管理濃度を超

える測定で 1L 以上のサンプリングを行う場合には、捕集剤の破過に注意が必要である。また、高濃度な試料においては、試料を希釈して測定するか、スプリット比を変更して検量線標準液と試料を測定する。

7. 参考文献

1. MSDS (GHS モデル), 職場のあんぜんサイト : 厚生労働省
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.1454 (1994)

(別紙-)

酢酸イソプロピル標準測定分析法

構造式： <chem>CH3COOCH(CH3)2</chem> 分子量：102.1 CAS No.108-21-4	
許容濃度等： 日本産業衛生学会(2005) 設定されていない ACGIH(2005) TLV-TWA 100ppm(418mg/m ³) TLV-STEL 200ppm 管理濃度：100ppm	物性等 比重：0.88 BP：89 VP：5.3kPa (17)
別名：酢酸 1-メチルエチル、2-アセトキシプロパン、酢酸-2-メチルプロピルエステル	
サンプリング	分 析
サンプラー：球状活性炭管（ガステック No.258） 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 ）7 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：二硫化炭素 2mL（ガラス管は 1 層目に合わせて脱着） 30min 静置（気泡発生、時々振とう）1 層目と 2 層目全てをそれぞれ 2mL で脱着する 機器：Varian 450GC/320MS <GC 部> カラム：VF-WAX 内径 0.25mm×膜厚 0.5 μm×長さ 60m 注入口温度 250 インターフェイス温度 250 昇温：40（5min）→10 /min→100 →20 /min→250（10min） 注入法：スプリット 1:1（高濃度試料では 50:1 まで変更） キャリアガス：He 1.0mL/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) 酢酸イソプロピル：定量イオン 61 確認イオン 43,87 測定サイクル：0.58s/cycle 検量線：絶対検量線法 0 μg/mL 0.11 μg/mL 0.44 μg/mL 1.1 μg/mL 4.4 μg/mL 11 μg/mL （さらに高濃度の場合） （44 μg/mL） （110 μg/mL） （440 μg/mL） 分析時のリテンションタイム 対象物質：約 6.4min
精 度	
脱着率 直接添加法 二硫化炭素 2mL 脱着 添加量 0.11 μg 20 μg 850 μg 平均脱着率 100%	
捕集率（通気試験における回収率） 0.1L/min×10min、60min、240min 添加量 0.11 μg 20 μg 850 μg 平均回収率 99%	
検出下限(3σ) 0.0025 μg/mL 定量下限(10σ) 0.0084 μg/mL 定量下限（気中濃度） 0.004ppm(v/v)（採気量を 1L として） 0.00017ppm(v/v)（採取気量を 24L として）	
管理濃度を超える測定で 1L 以上のサンプリングを行う場合には、捕集剤の破過に注意が必要	
妨害：特になし	
参考：NIOSH Manual of Analytical Methods No.1454	

作成日 平成 26 年 2 月 27 日