

スチレンの測定手法検討結果

目 次

1．はじめに

2．試験方法

2 - 1．捕集方法の決定

2 - 2．検出方法の選択 (GC-MS 法)

2 - 3 - 1．試料の前処理

2 - 3 - 2．GC-MS 分析条件

2 - 4．捕集及び分析条件

2 - 5．添加回収率

2 - 6．捕集後のサンプラーの保存安定性

2 - 7．検量線 (直線性)

2 - 8．検出下限及び定量下限

3．まとめ及び考察

4．引用文献

1. はじめに

スチレン (STY) は、主に、ポリスチレン重合の出発物質や化学物質と医薬品の合成として使用されている。表 1-1 に STY の物理化学的性質と有害性 GHS 情報を要約した。STY の有害性 GHS 分類では、標的臓器・全身毒性 (反復ばく露) が呼吸器と中枢神経系をエンドポイントとして区分 1 に分類され、生殖毒性は区分 1 B に分類されている。表 1-2 に、国際的な機関によって勧告されている STY の職業性ばく露限界値(OEL)を示した。国際機関によって勧告されている STY の許容濃度値は異なるが、ACGIH¹⁾と日本産業衛生学会²⁾は STY の許容濃度として 20 ppm を勧告している。表 1-3 に、主要な機関による STY の発がん性分類を示した。STY の発がん性は、GHS 分類では区分 2、IARC では 2B、日本産業衛生学会では第 2 群 B に分類している。

本報告書では、二次評価値として日本産業衛生学会の STY 許容濃度値 20 ppm²⁾を暫定的に採用し、労働者の個人ばく露濃度を評価するために、4 時間にわたる気中 STY 蒸気の採取 (吸引速度 0.1 L/min) によって、二次評価値 20 ppm の 1/1,000 を目標濃度(0.02 ppm、定量下限)として設定し、二次評価値の 2 倍の濃度と目標濃度との間に直線性の検量線が成立する定量分析法を開発することを目的とする。作業環境気中の STY 分析法では、STY の管理濃度 20 ppm が設定され、10 分間の短い捕集時間 (吸引速度 0.1 L/min) に気中サンプリングし、20 ppm の 1/10 の濃度 (2 ppm)の気中 STY を定量し得る捕集及び分析法が開発されている^{3, 4)}。本研究で開発された GC-MS (Gas chromatograph-Mass spectrometer)分析法は、作業環境中の STY 分析に適用し得ることを確認することも本報告書の目的とした。

表 1-1. スチレン (STY)の分子構造と物理化学的性質及び有害性 GHS 情報

構造式		変換係数	1 ppm=4.26 mg/m ³
CAS No.	100-42-5		1 mg/m ³ ≒0.23 ppm
分子式	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	主要な用途	共重合剤、ポリスチレン製造
分子量	104.16	急性毒性（吸入：蒸気）	区分4
融点	- 30.6	眼に対する重篤な損傷性/眼刺激性	区分2 A
沸点	145.2	生殖細胞変異原性	区分2
蒸気圧	5 torr at 20	呼吸器感作性又は皮膚感作性	ともに、分類できない
溶解性	300 mg/L(水)	標的臓器・全身毒性（単回ばく露）	区分1（中枢神経系）、区分3（気道刺激性）
比重	0.9069 at 20	標的臓器・全身毒性（反復ばく露）	区分1（呼吸器、神経系、血系系、肝臓）
蒸気密度	-	発がん性	区分2
安定性（分解温度）	-	生殖毒性	区分1 B

表 1-2. 主要な機関によるスチレン(STY)の職業性ばく露限界値の勧告

機関	職業性ばく露限界値
米国労働衛生専門家会議	20 ppm (TWA), 40 ppm (STEL)
日本産業衛生学会	20 ppm (85 mg/m ³)
厚生労働省（管理濃度）	20 ppm
ドイツ学術協会(DFG)	20 ppm (86 mg/m ³)
US.NIOSH REL	50 ppm (250 mg/m ³) TWA 100 ppm (425 mg/m ³) STEL
US.OSHA PEL	100 ppm (TWA), C 200 ppm

表 1-3. 主要な機関によるスチレン(STY)の発がん性分類

機関	発がん性分類
国際がん研究機関 (IARC)	2B
米国労働衛生専門家会議	-
日本産業衛生学会	第 2 群 B
厚生労働省	-
ドイツ学術協会(DFG)	-
US.NIOSH	-
US.OSHA	-

2 . 試験 方法

2 - 1 . 捕集方法

文献調査から、活性炭管にて固体捕集する方法が確立されている(作業環境測定ガイドブック 5 No.5031⁴⁾、OSHA Method no 09⁵⁾、NIOSH Manual 1501⁶⁾)ことが確認された。したがって、本検討では、作業環境測定ガイドブック 5 No.5031⁴⁾、OSHA Method no 09⁵⁾、NIOSH Manual 1501⁶⁾に準拠した方法、即ち、球状活性炭を捕集材として用い、ミニポンプで作業環境空気を吸引し、ガスクロマトグラフ法の代わりに GC-MS 分析法を採用した。

具体的な捕集方法は下記とした。

サンブラ - : ガラス管に球状活性炭 400 mg と 200 mg を 2 層充填した(ガステック製 258A)構造。長さ 100 mm、外径 6mm、内径 4mm、第 1 層の前部にガラスウ - ル及び第 2 層の前後にウレタンが充填されている。

測定範囲 : 0.02 ~ 40 ppm (目標濃度(二次評価値の 1/1,000) ~ 二次評価値 × 2) 二次評価値 20 ppm , 日本産業衛生学会の STY 許容濃度を二次評価値として採用)

サンブラ - に捕集される STY 2.04 µg ~ 4086.4 µg と設定される。

サンプリング流量 : 0.10 L/min

サンプリング時間 : 最大 4 時間 (採気量 : 最大 24 L)

2 - 2 . 検出方法の選択

作業環境測定ガイドブック 5 No.5031³⁾、OSHA Method no 09⁵⁾、NIOSH Manual 1501⁶⁾では、GC の検出器として FID (flame ionization detector)が採用されているが、本方法では GC-MS を用いて GC で分離したピーク成分を MS で同定した。

2 - 3 - 1 . 試料の前処理

脱着用溶媒の二硫化炭素 2.0ml を加えた共栓小試験管を 2 本用意し , スチレンを吸着させた活性炭管の前層と後層の活性炭を別々に取り出し , 上述の試験管に入れ、すばやく密栓

した。これをときどき振とうし、約 1 時間放置して、上澄液を GC-MS 分析に供した。

2 - 3 - 2 . GC-MS 分析条件

キャピラリ - カラムを GC 恒温槽内に取り付け、十分にエージングした。ガスクロマトグラフを分析条件に合わせて運転した。

最終試料液 1.0 μ l をオートサンプラ - でガスクロマトグラフに導入し、得られるクロマトグラム上の測定対象物資のピーク面積を測定し、検量線を用いて最終試料液中の測定対象物質濃度を求めた。尚、定量イオンは m/z 104、確認イオンは m/z 78 及び m/z 51 とした。

環境空气中濃度の計算は下記とした。

$$C = c \times 2.0 \times \frac{24.47}{104.16} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C: 環境空气中的スチレン濃度 (ppm)

c: 最終試料液中のスチレン濃度 (μ g/ml)

Q: 吸引試料空気量 (L)

ε : 脱着率

決定した分析条件を下記 (表 2) に示した。

表 2 GC-MS の分析条件

装置	6890N Net Work System (Agilent Technologies 製)
カラム	DB-WAX (0.32 mm $\times$ 60 m 膜厚 0.5 μ m) (J & W 製)
注入法	パルスド・スプリット (10:1)
注入量	1 μ L
キャリアガス	He (1.0 mL/min)
注入口温度	200
オ - プン温度	35 (2分)-3 /min-200 (2分)
インタ - フェイス温度	250
イオン源温度	220
四重極温度	160
定量イオン (確認イオン)	m/z 104 (m/z 78、m/z 51)



図 1-1 GC-MS による STY の TIC (Total Ion Chromatogram)

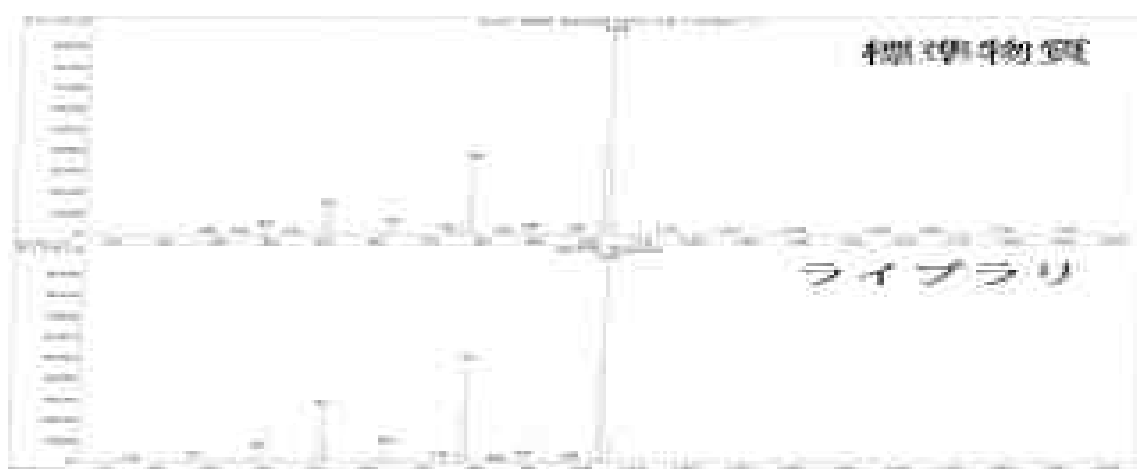


図 1-2 STY の SIM 質量スペクトル

STY は TIC (total ion chromatogram) とマススペクトルデータより、約 26.6 分に大きなピークとして確認された。この GC ピークは、標準物質スチレン質量スペクトルのイオン強度比との一致から、スチレンと同定した。

2 - 4 . 捕集及び分析条件

予備検討の結果に基づいて決定した捕集方法、前処理操作および GC-MS 分析条件により行った。

2 - 5 . 添加回収率

活性炭管に STY 二硫化炭素溶液 (204.3 μ g/ml、2.04 mg/ml、204.3 mg/ml、408.6 mg/ml) を 10 μ l 添加後 (各々 n=5)、室内空気 (25.0 、 40.0 %) を流速 0.1 L/min で 240 分間吸引し、4 の冷蔵庫にて 12 時間保存し、分析を行った。添加回収率は 76.7 % ~ 90.5 % であった (表 3)。なお、今回の検討に用いたサンプラーの Blank からは STY は検出されなかった。

表 3 添加回収率

スチレンとしての 添加量 (μg)	4時間捕集とし ての濃度(ppm)	相当の濃度	回収率 (%) (n=5)		RSD(%)
			Mean	SD	
2.04	0.02	目標濃度	76.7	5.2	6.8
20.4	0.2	目標濃度 × 10	86.4	5.9	6.8
2043.2	20	2次評価値	90.5	4.6	5.1
4086.4	40	2次評価値 × 2	90.3	2.5	2.8

2 - 6 . 捕集後のサンプラーの保存安定性

活性炭チューブ(球状活性炭)に、STY 標準液(204.3 μg/ml、204.3 mg/ml、408.6 mg/ml)を添加(10 μl)し、室内空気(25、40%)を流速 0.1 L/min で 30 分間吸引した後、速やかに両端にキャップをし、冷蔵保存した。そして、捕集直後を基準として、0、1、3、5 日目の保存安定性を確認した(表 4)。添加回収率は 79.8%から 92.5%であった。しかし、目標濃度の STY 捕集後の保存安定性は、高濃度に比べて添加回収率が低下すること、及び経日的に回収率が低下する傾向を示した。

表 4 保存安定性

スチレンとしての添加 量(μg)	4時間捕集としての濃 度(ppm)	相当の濃度	保存日数	回収率 (%) (n = 5)		RSD(%)
				Mean	SD	
2.04	0.02	目標濃度	0	87.9	2.7	3.1
			1	86.5	3.5	4.0
			3	80.3	4.5	5.6
			5	79.8	3.6	4.5
2043.2	20	2次評価値	0	91.5	2.2	2.4
			1	90.5	2.0	2.2
			3	88.3	3.6	4.1
			5	89.2	4.8	5.4
4086.4	40	2次評価値 × 2	0	92.5	1.5	1.6
			1	90.6	2.2	2.4
			3	91.5	1.8	2.0
			5	90.7	3.7	4.1

2 - 7 . 検量線 (直線性)

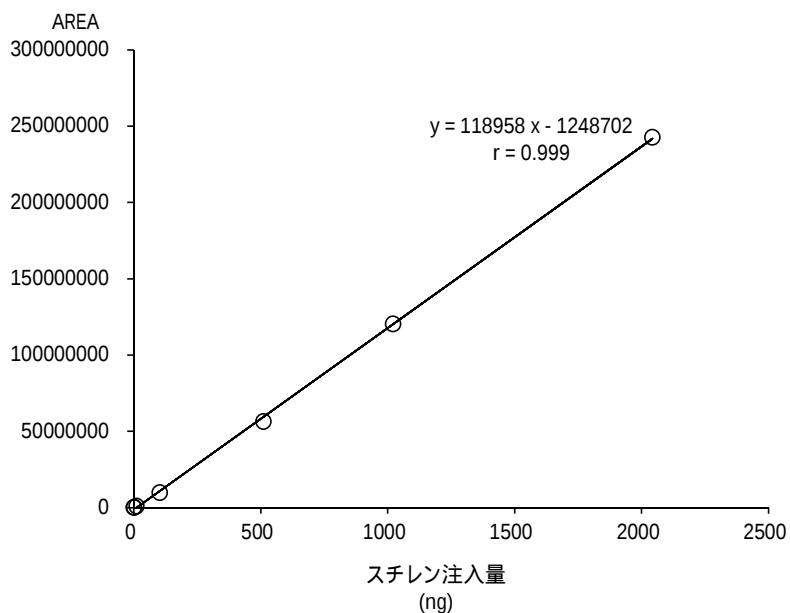


図 2 STY 検量線 (注入量 0 ~ 2043.2 ng)

STY 標準液を二硫化炭素により希釈し、0 ~ 2043.2 μ g/ml の範囲で標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、当該範囲で良好な直線性を示した(図 3、表 5)。

表 5 STY の標準系列 (0 ~ 2043.2 μ g/ml)

スチレン濃度 (μ g/ml)	4時間捕集としての 濃度(ppm)	相当の濃度	AREA		
			m/z 104	m/z 78	m/z 51
2043.2	40	2次評価値 $\times$ 2	242659478	82647410	36786540
1021.6	20	2次評価値	120210563	41879682	18026531
510.8	10	2次評価値/2	56428328	20446587	9474835
102.2	2	目標濃度 $\times$ 100	9813491	3385865	1597472
10.22	0.2	目標濃度 $\times$ 10	910238	328732	150863
1.02	0.02	目標濃度	70279	24987	11874
0.00	0.00	ブランク	0	0	0

2 - 8 . 検出下限及び定量下限

表 6 に検出下限 (LOD) 及び定量下限 (LOQ) を示した。検出下限 (LOD) は目標濃度 (2 次評価値の 1/1,000) の標準液を 5 サンプル分析して標準偏差 (SD) を算出し、SD

の 3 倍を検出下限値とした。LOQ ($\mu\text{g/sample}$) は目標濃度値の標準液を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出し、SD の 10 倍を定量下限値とした。

表 6 検出下限 (LOD) 及び定量下限 (LOQ)

直線範囲 (ng)	1.0 ~ 2043.2
相関係数	0.999
LOD ($\mu\text{g/sample}$)	0.087
LOQ ($\mu\text{g/sample}$)	0.289

また、添加回収試験の結果から、本法の定量下限は $0.289\ \mu\text{g/sample}$ であったため、個人ばく露測定 (24 L 採気) の定量下限値は、2.83 ppb ($0.0028\ \text{ppm}$) となった (表 7)。

表 7 測定法の定量下限

評価項目	定量下限
スチレン量	0.145 ($\mu\text{g/ml}$)
24 L 採気時の気中濃度	2.83 (ppb) ($0.0028\ \text{ppm}$)

3. まとめ及び考察

3 - 1. 個人ばく露濃度測定法

本分析法では、作業環境測定ガイドブック 5 No.5031⁴⁾、OSHA Method no 09⁵⁾、NIOSH Manual 1501⁶⁾を参照して、作業環境気中の STY 濃度を定量する方法を検討した。本分析法の特徴は、気中 STY を活性炭管(球状活性炭)にて捕集することにより、GC-MS にて精度・感度良く分析できることである。定量下限値は 24 L 採気(吸引速度は $0.1\ \text{L/min}$)で 2.83 ppb ($0.0028\ \text{ppm}$)であり、4 時間の個人ばく露濃度測定は目標濃度($0.02\ \text{ppm}$)まで十分に測定可能である。高濃度の領域では、2 次評価値の 2 倍の STY 濃度($40\ \text{ppm}$)までの定量分析が可能であることを確認した。また、保存は冷蔵(4)にて 5 日間安定($79.8\% \sim 92.5\%$)であるが、低濃度 (目標濃度) STY の回収率は経日的に低下する傾向を示した。結論として、個人ばく露濃度は、十分な精度と感度でもって定量分析することが可能となった。また、本分析法では、GC-MS を用いているため、他の有機溶剤物質等の共存物質との分離をキャピラリーカラムによる保持時間、および SIM 質量スペクトルにおける分析における STY の 3 つの測定イオン比を考慮することにより、スチレンは正確に分離定量可能と考えられる。

3 - 2 . 本分析方法の作業環境中 STY 濃度分析への適用

24L 採気時の気中 STY 濃度の定量下限は 2.83 ppb (0.0028 ppm)となった。一方、作業環境測定のア測定、B 測定の採気時間を 10 分間とすると採気量は 1.0 L(0.10 L/min × 10 分)となり、この場合の定量下限は 67.93 ppb (0.068 ppm) になる。この値は 2 次評価値 20 ppm の 1/10 以下であり、本分析法は、作業環境中の STY 測定に十分な精度をもって適用できると考えられる。

4 . 引用文献

- 1) American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). 2013 TLVs and BEIs based on the Documentation of the Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices. ACGIH. Cincinnati, OH, USA.
- 2) 許容濃度等の勧告(2013 年度) 産業衛生学雑誌 2013:55 巻 182 - 208 頁、日本産業衛生学会、東京
- 3) 作業環境測定ガイドブック 0 総集編 第 4 版第 4 刷 日本作業環境測定協会 平成 22 年 12 月 24 日
- 4) 作業環境測定ガイドブック 5 No.5031 改訂第 1 版 有機溶剤関係 265 - 266 頁、日本作業環境測定協会 編集発行 平成 17 年 9 月 13 日
- 5) OSHA Analytical Method no 09, Styrene, Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Technical Center. United States Department of Labor, Salt Lake City, UT, USA. 1989.
- 6) NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM) 1501 Hydrocarbons, Aromatic, Group B (Styrene). National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH, USA. 2003.

開発したスチレン分析法の要約

構造式: C ₆ H ₅ CH=CH ₂		分子量: 104.16	CAS No: 100-42-5
許容濃度等: 産衛 (OEL) 20 ppm OSHA (PEL) 100 ppm NIOSH (REL) 50 ppm ACGIH (TLV-TWA) 20 ppm 管理濃度: 20 ppm		物性等: 比重: 0.9069 at 20 BP: 145.2 MP: -30.6 VP: 5 torr at 20	
別 名 : Styrene monomer 、 Vinylbenzene 、 Phenylethylene 、 Ethenylbenzene、 Styrole			
サンプリング		分析	
サンプラー : 球状活性炭捕集管 258A (ガステック製) サンプリング流量 : 0.1 L/min サンプリング時間 : 240 min (24.0 L) 保存性 : 4086.4 μg から 2.04 μg の添加の範囲で、冷蔵で 5 日保存にて添加回収率は 79.8%-92.5%) ブランク: 脱着溶媒およびサンプラーブランクともに検出されない。		分析方法: 質量分析計型検出器付ガスクロマトグラフ(GC-MS)分析法 脱着: 二硫化炭素 (作業環境測定用) (和光純薬工業(株)), 2.0 mL (60 min 浸漬) 機 器 : GC-MS , 6890N Net Work System (Agilent Technologies 製) カラム : DB-WAX (60 m×0.32 mm, 0.5 μm) (J&W 製) キャリアーガス : He (1.0 mL/min) オープン条件 : 35 (2 min) - 3 /min - 200 (2 min) 注入口温度 : 200 インタ - フェイス温度 : 250 イオン源温度 : 220 注入口モード : パルスドスプリット(10:1) 注入量 : 1 μL 定量モ - ド : SIM 定量イオン(確認イオン) : m/z 104 (m/z 78、m/z 51 m/z) 検量線 : 1.02 - 2043.2 μg/ mL の範囲で直線 定量法 : 絶対検量線法	
精度			
添加回収率 2.04 μg 添加で 76.7%、20.4 μg で 86.4%、2043.2 μg で 90.5%、4086.4 μg で 90.3% 検出下限 (3SD) 0.044 μg/ mL (0.85 ppb, 0.1 L/min×4 h) 定量下限 (10SD) 0.145 μg/mL (2.83 ppb, 0.1 L/min×4 h)			
適用 : 個人ばく露濃度測定			
妨害 : -			
参考文献: 作業環境測定ガイドブック 5 No.5031 改訂第 1 版 有機溶剤関係 265 - 266 頁、日本作業環境測定協会 編集発行 平成 17 年 9 月 13 日 NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM) 1501 Hydrocarbons, Aromatic, Group B (Styrene). National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH, USA. 2003. OSHA Analytical Method no 09, Styrene, Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Technical Center. United States Department of Labor, Salt Lake City, UT, USA. 1989.			

作成日 平成 26 年 2 月 27 日