

1,2-酸化ブチレンの測定手法検討結果

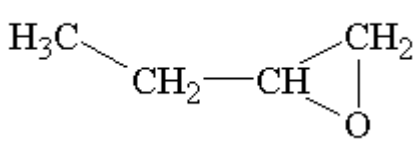
目 次

1. はじめに.....	- 3 -
2. 文献調査.....	- 3 -
3. 捕集および分析条件.....	- 3 -
3-1. 固体捕集方法.....	- 3 -
3-2. 試薬.....	- 4 -
4. ブランク.....	- 5 -
5. 破過.....	- 5 -
6. 脱着率（活性炭管）.....	- 5 -
7. クロマトグラム.....	- 6 -
8. 検量線.....	- 6 -
9. 検出下限および定量下限.....	- 6 -
10. 添加回収率試験（通気試験）.....	- 7 -
11. 保存安定性試験.....	- 7 -
12. まとめ.....	- 8 -
13. 参考文献.....	- 8 -

1. はじめに

1,2-酸化ブチレンの物理化学的性状について示した。

表 1. 1,2-酸化ブチレンの物理化学的性状

CAS.No.	106-88-7	
別名	1,2-エポキシブタン, 1,2-酸化ブテン, エチルオキシラン	
構造式		
分子式	C ₄ H ₈ O	
分子量	72.12	
物性	比重 (液体)	0.83 g/cm ³ (20°C)
	沸点	63.3 °C
	融点	-130 °C
	蒸気圧	18.8 kPa (20°C)
許容濃度等	OSHA	-
	NIOSH	-
	ACGIH	-
	MAK	-

2. 文献調査

1,2-酸化ブチレンの文献調査を行ったが参照できる分析方法を見つけることはできなかった。

3. 捕集および分析条件

3-1. 固体捕集方法

すでに特定化学物質第二類に分類されている酸化プロピレンと類似の構造をもつことから、毒性や分析方法、許容濃度などはこれを参考にした。

酸化プロピレンと 1,2-酸化ブチレンは GHS 分類において発がん性と生殖毒性は共に区分 2 であり、「発がん性のおそれの疑い」と「生殖能または胎児への悪影響のおそれの疑い」と示されている。よって、本調査においての酸化プロピレンの管理濃度を採用して 1,2-酸化ブチレンの二次評価値を 2 ppm, 目標濃度を 0.002 ppm に設定して測定手法の開発を行うことにした。

また、酸化プロピレンの測定方法は作業環境測定ガイドブック 3 に示されており、固体

捕集法 GC-FID, GC/MS 法が採用されている。1,2-酸化ブチレンについても同様の条件で分析が可能であると考え試験を行った。

$$C = c \times 1.0 \times \frac{24.47}{72.12} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon} = c \times 0.339 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C : 環境中の 1,2-酸化ブチレン濃度 (ppm)

C : 最終試料液中の 1,2-酸化ブチレン濃度 (µg/mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

ε : 脱着率

表 2. 1,2-酸化ブチレンの測定条件

分析方法 : ガスクロマトグラフ分析法	
装置	QP-2010 (島津製作所製)
カラム	Equity-1 (SUPELCO) 100%ジメチルポリシロキサン 長さ 60 m×内径 0.25 mm,膜厚 1.00 µm
カラム温度	40°C(1 min)-10°C/min 160°C
注入口温度	250°C
検出器	MS インターフェイス温度 200°C MS イオン源温度 250°C
m/z	定量イオン, 57, 確認イオン, 71 保持時間 ; 8.6 分
注入量	1 µL (スプリット(1:10))
検量線	内部標準法 (トルエン d8 定量イオン m/z 98)
キャリアガス流量	1.0 mL/min (He)
脱着溶媒	二硫化炭素 1 mL (脱着時間 1 hr)
捕集方法	
サンプラー	活性炭管 Cat.No.268 石油ピッチ系球状活性炭 100mg/50mg) (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) 捕集スピード 100 mL/min
捕集時間	240 min

* スプリットレスの場合, サンプリング時間 0.5 分設定では溶媒ピークと重なる場合があった。

3-2. 試薬

本調査に使用した試薬を以下に示した。1,2-酸化ブチレンは安定剤が添加されていないものを用いた

1,2-酸化ブチレン : 東京化成工業(株) B0719 >99.0%

二硫化炭素：和光純薬工業(株)製 作業環境測定用

トルエン-d8 標準品(内部標準物質)：和光純薬工業(株)製 大気汚染物質測定用

4. ブランク

未使用の活性炭管から活性炭 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，1,2-酸化ブチレンの保持時間および定量イオンにピークは検出されなかった。

5. 破過

1,2-酸化ブチレンの二次評価値の 2 倍濃度 (280 µg/mL) になるように標準液 1 µL を活性炭に直接添加した。これに清浄空気 (25°C 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 0.01%であった。また，回収率は 90.1%であり，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 3. 1,2-酸化ブチレン破過試験結果

	回収率 (%)	
	平均	SD
前層	90.1	0.38
後層	0.01	10.5

6. 脱着率 (活性炭管)

脱着率試験は二次評価値の 2 倍濃度 (2 ppm) と 1/100 濃度 (0.02 ppm) と目標濃度 (0.002 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 1,2-酸化ブチレン量を想定して標準液を調製した。その標準液 1 µL を活性炭に直接添加した後，清浄空気 (25°C RH = 50%) を 100 mL/min で 5 min 通気させて冷蔵庫で一晩保管した。翌日に脱着操作を行い，分析操作を行った。その結果 (表 4) 1,2-酸化ブチレンの脱着率は 90%以上となり良好な値が得られた。

表 4. 1,2-酸化ブチレン脱着率試験結果

添加量 (µg)		脱着率 (%) n = 3		
		Mean	SD	RSD (%)
141.1	(1.0×二次評価値)	102.2	6.2	6.0
0.14	(0.001×二次評価値)	98.1	11.7	11.9

7. クロマトグラム

表 2 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。1,2-酸化ブチレンのピークは Rt : 8.6 min であり、溶媒のピークの分離することができた。

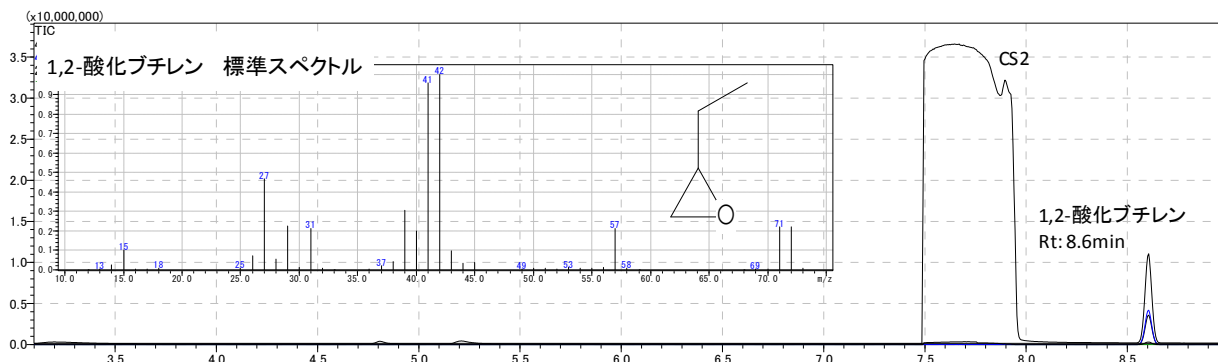


図 1. 1,2-酸化ブチレンクロマトグラム

8. 検量線

1,2-酸化ブチレン標準液を 0.14~7.50 $\mu\text{g/mL}$ 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相関係数は 1.000 であった。

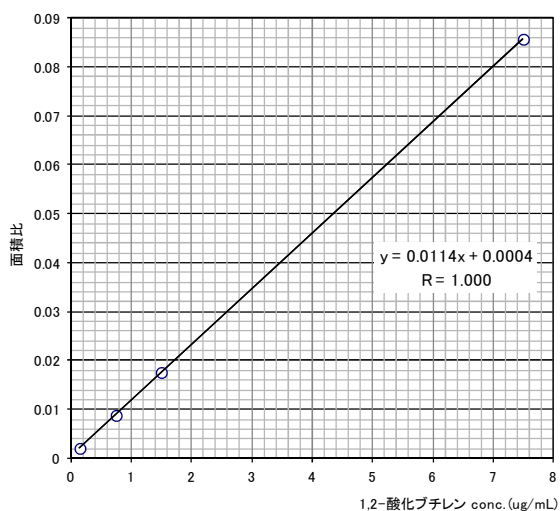


図 2. 1,2-酸化ブチレン検量線の一例

9. 検出下限および定量下限

目標濃度の標準液を 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 5 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 0.0004 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 0.009 ppm であった。

表 5. 1,2-酸化ブチレン検出下限値と定量下限値

		検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
標準液濃度 (n = 5)	0.14 (µg/mL)	0.0077	0.0255
相当する気中濃度			
24 L 採気時の気中濃度 (ppm)		0.0001	0.0004
1 L 採気時の気中濃度 (ppm)		0.0026	0.0087

*脱着溶液量 1 mL とした時

10. 添加回収率試験 (通気試験)

回収率試験は、二次評価値の 2 倍濃度 (4 ppm) 二次評価値 (1 ppm) と目標濃度 (0.002 ppm) について試験を行った。25°C で RH = 50% の試料空気 24 L 捕集として、捕集管に捕集される 1,2-酸化ブチレン量を想定して標準液を調製した。その標準液 1 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、1,2-酸化ブチレンの回収率は各濃度において 90% 以上であり良好な結果が得られた。また、後層に 1,2-酸化ブチレンのピークは検出されなかった。

表 6. 1,2-酸化ブチレン回収率試験結果

添加量 (µg)		回収率		
		平均	SD	RSD
280	(2E)	90.1	0.38	0.41
173	(1E)	98.9	2.2	2.2
0.14	(0.001E)	101.0	4.0	3.9

11. 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 µL を活性炭に直接添加した後 100 mL/min で 5 min 清浄空気 (25°C R.H.50%) を通気させて冷蔵庫で一晩安定させた。翌日を 0 日目(基準)とし、冷蔵庫 (4°C) と室温 (25°C) にそれぞれ 1, 3, 6 日保存し、保存期間が終了した日に分析を行った。その結果、冷蔵庫保管と室温保管において 6 日までの保存率が 90% 以上であることが確認できた。また、後層に 1,2-酸化ブチレンのピークは検出されなかった。

表 7. 1,2-酸化ブチレン捕集管試料の保存率試験結果(冷蔵庫)

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率		
		平均	SD	RSD(%)
214.71	0	100	3.0	3.0
	1	112.3	1.2	1.1
	3	116.4	4.4	3.8
	6	113.6	4.8	4.2
0.99	0	100	2.1	2.1
	1	90.8	0.4	0.4
	3	103.5	8.3	8.0
	6	92.3	1.4	1.5

表 8. 1,2-酸化ブチレン捕集管試料の保存率試験結果(室温)

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率		
		平均	SD	RSD(%)
214.71	0	100	3.0	3.0
	1	104.2	3.6	3.5
	3	107.8	8.6	8.0
	6	104.3	8.5	8.2
0.99	0	100	2.1	2.1
	1	94.2	3.2	3.4
	3	98.6	3.2	3.3
	6	103.5	8.3	8.0

1 2. 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，24 L 捕集）として、二次評価値（2 ppm）に対してそれぞれ 1/1000 である 0.002 ppm が測定でき、作業環境測定法（10 分間サンプリング，1 L 捕集）は二次評価値（2 ppm）に対してそれぞれ 1/220 である 0.009 ppm が測定可能であった。1,2-酸化ブチレンの標準測定法の検討結果を別紙にまとめた。

1 3. 参考文献

- 1) 製品安全データシート 1,2-酸化ブチレン 厚生労働省 職場の安全サイト（2006 年 5 月改訂）
- 2) 作業環境測定ガイドブック 3 特定化学物質関係 酸化プロピレン

(別紙)

1,2-酸化ブチレン標準測定法

化学式： C ₄ H ₆ O	分子量： 72.12	CAS NO. : 106-88-7														
許容濃度等 OSHA - NIOSH - ACGIH -	物性等 沸点： 63.3℃ 融点： -130℃ 形状： 無色液体															
別名： 1,2-エポキシブタン， 1,2-酸化ブテン， エチルオキシラン																
サンプリング	分析															
<p>サンプラー： 球状活性炭管 Cat.No.258 (100mg/50mg)ガステック社製 サンプリング流量： 0.1 L/min サンプリング時間： 4 時間 (24 L) 保存性： 添加量が 214.71 µg, 0.99 µg では冷蔵庫， 室温保管で共に 6 日間まで保存率が 90%以上であることを確認した。</p>	<p>脱着： 二硫化炭素 1 mL 1 時間放置 機器： QP-2010 (島津製作所) カラム： Equity-1(SUPELCO) 100%ジメチルポリシロキサン(60 m×0.25 mm,1.00 µm) MS インターフェイス温度： 200℃ MS イオン源温度： 250℃ 注入口温度： 250℃ カラム温度： 40℃(1 min)-10℃/min 160℃ 注入法： スプリット 10:1 試料液導入量： 1 µL キャリアガス： He 1.0 mL/min 検量線： 0.14~7.50 µg/mL の範囲で直線性 定量法： 内部標準法 m/z： 定量イオン； 57 確認イオン； 71 保持時間： 8.6min</p>															
精度																
<p>脱着率： 添加量(µg)</p> <table border="1"> <tr> <td>141.1</td> <td>102.2%</td> </tr> <tr> <td>0.14</td> <td>98.1%</td> </tr> </table> <p>回収率： 添加量(µg)</p> <table border="1"> <tr> <td>280.7</td> <td>90.1%</td> </tr> <tr> <td>173.0</td> <td>98.9%</td> </tr> <tr> <td>0.14</td> <td>101.0%</td> </tr> </table> <p>定量下限 (10σ)</p> <table border="1"> <tr> <td>0.0087 ppm (1L 捕集時)</td> </tr> <tr> <td>0.0004 ppm (24 L 捕集)</td> </tr> </table> <p>検出下限 (3σ)</p> <table border="1"> <tr> <td>0.0026 ppm (1 L 捕集時)</td> </tr> <tr> <td>0.0001 ppm (24 L 捕集)</td> </tr> </table>	141.1	102.2%	0.14	98.1%	280.7	90.1%	173.0	98.9%	0.14	101.0%	0.0087 ppm (1L 捕集時)	0.0004 ppm (24 L 捕集)	0.0026 ppm (1 L 捕集時)	0.0001 ppm (24 L 捕集)		
141.1	102.2%															
0.14	98.1%															
280.7	90.1%															
173.0	98.9%															
0.14	101.0%															
0.0087 ppm (1L 捕集時)																
0.0004 ppm (24 L 捕集)																
0.0026 ppm (1 L 捕集時)																
0.0001 ppm (24 L 捕集)																
適応： 作業環境測定、個人ばく露測定	妨害： なし															

参考文献

- 1) 製品安全データシート 1,2-酸化ブチレン 厚生労働省 職場の安全サイト (2006年5月改訂)
- 2) 作業環境測定ガイドブック 3 特定化学物質関係 酸化プロピレン

平成27年10月27日

