

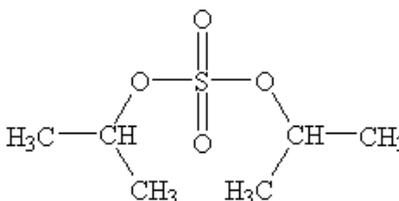
硫酸ジイソプロピルの測定・分析手法に関する検討結果報告書

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

1. はじめに

硫酸ジイソプロピルの物理化学的性状を示した¹⁾ (表 1)。

表 1 硫酸ジイソプロピルの物理化学的性状

CAS No.	2973-10-6	
別名	DIPS ジイソプロピルサルフェート	
用途	IPA 製造時の副産物、染料、医薬品、農薬、ファイ ンケミカル工業	
構造式	 $C_6H_{14}O_4S$	
分子量	182.234	
物性	比重	1.0941
	沸点	94 °C
	融点	-19 °C
	蒸気圧	3.97 Pa (25 °C) (推定値)
	形状	無色の油状液体
許容濃度等	日本産業衛生学会	設定されていない
	OSHA	設定されていない
	NIOSH	設定されていない
	ACGIH	設定されていない

許容濃度の設定がないことから特定化学物質である硫酸ジメチル（管理濃度：0.1 ppm、ACGIH TLV-TWA：0.1 ppm）を参考とし、0.1 ppm の 1/1000 の気中濃度の捕集および分析方法について検討を行った。なお上限の濃度は 3 ppm まで検討した。

2. 文献調査

現在、硫酸ジイソプロピル(以下、DIPS と略す)の測定およびその分析方法に関する公定法は提示されていない。特定化学物質の硫酸ジメチルに関しては作業環境測定ガイドブック (3) ²⁾ に示されており、ポーラスポリマーを充填したガラス捕集管で捕集を行い、ジエチルエーテルで溶媒脱着した後、ガスクロマトグラフ (FPD) で分析を行う。また、NIOSH Manual of Analytical methods (NMAM)No.2524 ³⁾ では、作業環境測定ガイドブックと同様にポーラスポリマー捕集管で捕集、ジエチルエーテルで脱着し、ガスクロマトグラフ (ECD) で分析を行っている。OSHA Sampling Analytical Methods PV2147 ⁴⁾ ではポーラスポリマー捕集管で捕集、アセトンで脱着し、ガスクロマトグラフ (FPD) で分析を行っている。平成 18 年に測定分析手法の開発を行った硫酸ジエチルに関しては、硫酸ジメチルと同様の方法で捕集、脱着を行い、ガスクロマトグラフ (MS) 分析により良好な結果を得ている。一方 DIPS は気中の捕集に関する情報が得られないことから、すでに測定法が確立されている硫酸ジメチル、硫酸ジエチルにおける方法を参考に検討を行うこととした。

3. 捕集および分析条件

捕集管にはポーラスポリマー系の充填剤であるポラパック P をガラスチューブに充填した捕集管が硫酸ジメチル用捕集管として市販されている。平成 18 年検討物質、硫酸ジエチルにおいてもこの捕集管を使用したことから DIPS に関しても使用することとした。この捕集管をポンプ (ポケットポンプ SKC 社製) に接続し、0.1 L/min の流量で捕集を行うこととした。これは当初 0.2 L/min の流量で試験を行ったところ、上限とした 3 ppm 相当の濃度で 2 層目に最大で 5 %程度の破過が見られたことから 0.1 L/min の流量とした。脱着溶媒は硫酸ジメチル及び硫酸ジエチルと同様にジエチルエーテルとし、内部標準物質としてトルエン-d8 をあらかじめ 2 µg/mL の濃度となるよう添加して用いた。脱着溶媒量は 1 mL とし、脱着時間は 60 分間とした。分析には、DB-5MS カラムを使用し、感度・精度の高いガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS 法)、内部標準法で行うこととした (表 2)。なお、気中濃度の算出は以下ようになる。

$$C = c \times 1 \times \frac{24.47}{182.23} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C: 環境気中の DIPS 濃度 (ppm)

c: 最終試料液中の DIPS 濃度 (µg/mL)

Q: 吸引試料空気量 (L)

ε: 脱着率

表 2. 捕集および分析条件

捕集材	ポラパック P 捕集管 (100/50 mg) SKC 社製
捕集	0.1 L/min 10~240 分間
脱着溶媒	ジエチルエーテル 特級 ;和光純薬 1 mL 内部標準物質濃度; 2 µg/mL)
脱着時間	約 60 分間
内部標準物質	トルエン-d8(TOL-d8 1 mg/mL;和光純薬)
装置	Agilent GC6890N+Agilent5973inert
カラム	DB-5MS 30m×0.25 mm, 0.25 µm (Agilent 社製)
カラム温度	45 °C(0.5 min)-10 °C/min-180 °C(0 min)
注入方法	パルスドスプリット; 7:1 パルス圧 103.4 kPa
注入量	1 µL
注入口温度	250 °C
MS インターフェイス	280 °C
MS イオン源温度	230 °C
m/z	定量イオン; 87, 確認イオン; 45,43,167 (TOL-d8 定量イオン; 98, 確認イオン; 100)
キャリアーガス	He 0.8 mL/min

4. ブランク

内部標準物質入り脱着溶媒および捕集材のブランクの確認を行ったところ、DIPS のリテンションタイムおよび定量イオンに、妨害を与えるピークの検出は認められなかった。

5. 破過

今回の検討で使用する捕集管については、回収率の検討の際に 240 分間通気を行い、1 層目、2 層目をそれぞれ分析し、回収率を求めた。その結果、2 層目への破過は生じなかった (表 5-2) 。したがって、サンプリング時間は確認のとれた最長 240 分間とし、さらに長時間作業がある場合には捕集管を交換することとする。

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁵⁾に従い調べた。すなわち、約 0.0001~3 ppm の気中空氣を 0.1 L/min で 240 分間吸引した時に、捕集管に捕集される絶対量（捕集率：1 で算出）を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した DIPS 標準液を捕集管に添加した。実際に添加した添加量は表 3 に示したとおり、0.025~533.75 μg となった。添加後直ちに、0.1 L/min で 10 分間室内空氣を吸引（22.3 $^{\circ}\text{C}$ ，41.5 % (R.H.)) させ、一昼夜冷蔵庫（4 $^{\circ}\text{C}$ ）で保管後、脱着方法に従って脱着した。その結果、平均脱着率は 99 % となった。

表 3. 脱着率

添加量 (μg)	換算氣中濃 (ppm)	脱着率 (%)		
		Mean	SD	RSD (%)
0.025	0.00014	98	10.8	11.0
10.7	0.060	100	1.8	1.8
534	2.99	99	4.2	4.3

(n=5)

7. クロマトグラム

標準液（ジエチルエーテルベース）のクロマトグラムの例を図 1 に示す。

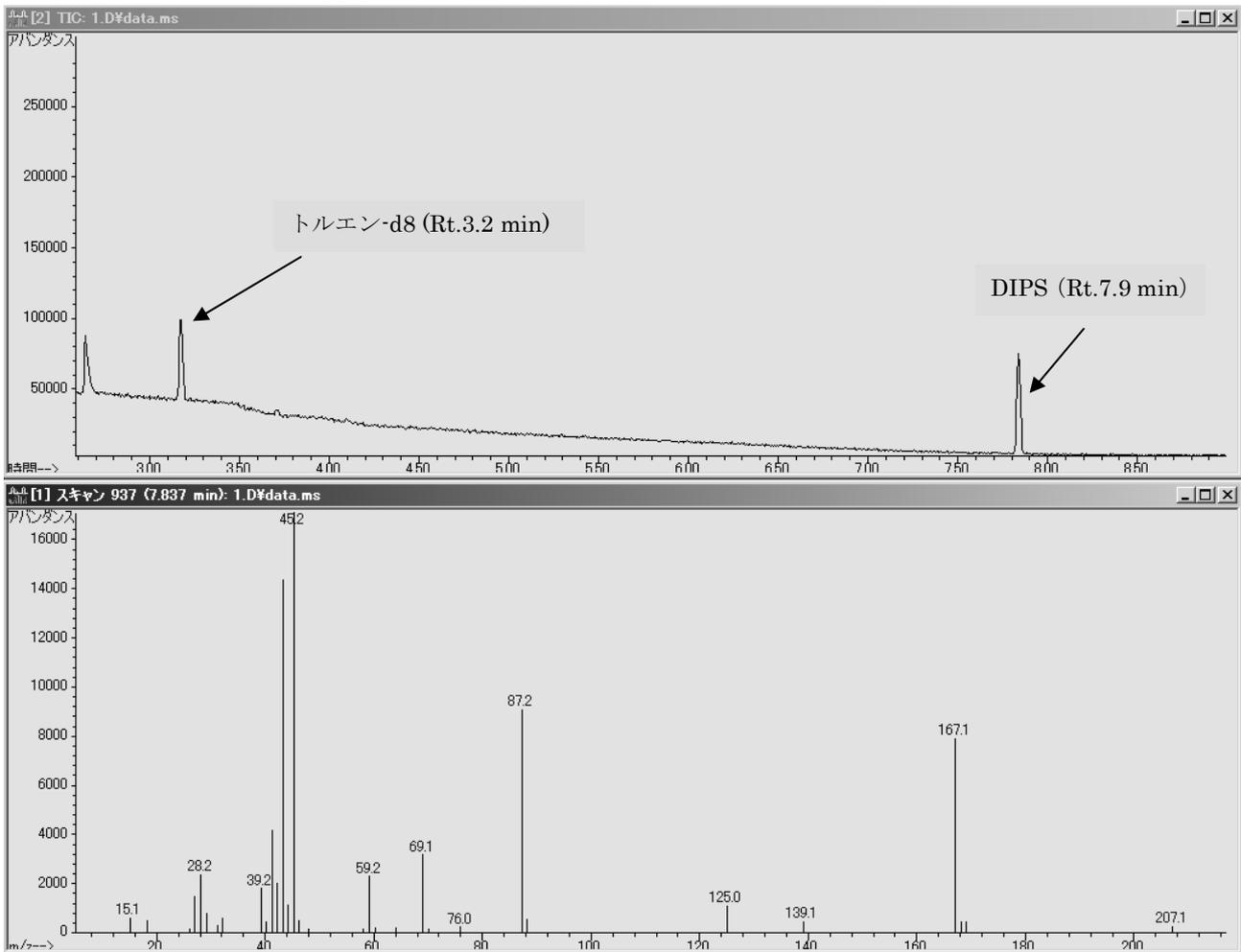


図 1. DIPS 標準液（5.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）のクロマトグラム

8. 検量線

標準液を内部標準物質(トルエン-d 8)入りジエチルエーテルで希釈、0.000、0.01、0.11、1.07、10.68、53.38、106.75 の7段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた(図2)。

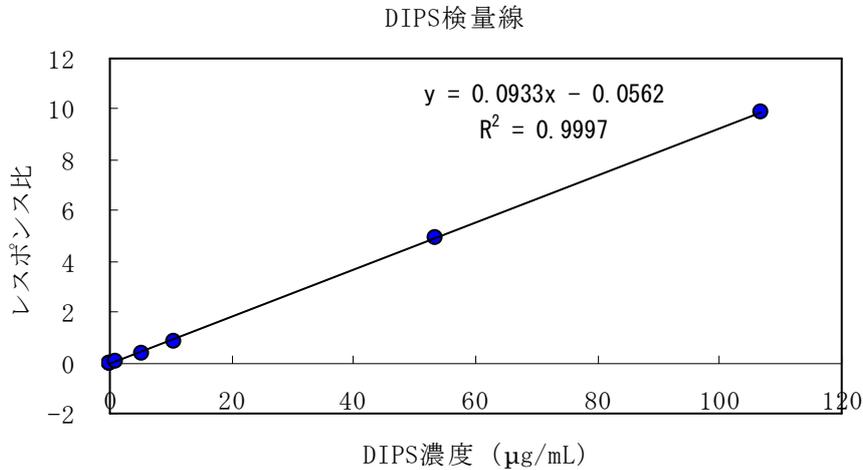


図2. DIPS 検量線の例

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の 0.11 µg/mL を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD} \qquad \text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}$$

その結果、検出下限および定量下限は表4に示すとおりとなった。定量下限値より求められる気中濃度は 24 L 採気で 0.0001 ppm となり、0.1 ppm の 1/1000 となる。

表4. 検出・定量下限

	検出下限値(3 SD)	定量下限値(10 SD)
溶液濃度(µg/mL)	0.007	0.025
24 L 採気時の気中濃度(ppm)*	0.00004	0.00014

※1 mL 脱着とした時

10. 添加回収率(通気試験)

6. 脱着率の実験操作と同様に、捕集管1層目に標準溶液を表5の添加量となるように添加し、直ちに0.1 L/minで10分間及び240分間室内空気を吸引(23.5~24.5℃, 24.0~44.3%(R.H.))した。その後、脱着・分析を行い、捕集管の回収率を求めたところ良好な結果を得た(表5-1、5-2)。

表5-1.添加回収率(10分間通気)

添加量(μg)	換算気中濃度(ppm)	回収率(%)		
		Mean (%)	SD	RSD (%)
0.025	0.0034	95	2.3	2.4
10.7	1.44	95	4.0	4.2
534	71.7	100	0.5	0.5

n=3

表5-2.添加回収率(240分間通気)

添加量(μg)	換算気中濃度(ppm)	回収率(%)		
		Mean (%)	SD	RSD (%)
0.025	0.00014	97	7.0	7.3
10.7	0.060	105	4.6	4.4
534	2.99	98	2.2	2.3

n=5

11. 保存性

捕集管に脱着率の実験操作と同様に、標準液を表6の添加量になるように添加後、0.1 L/minで10分間室内空気を吸引(22.1~23.2℃, 42.1~44.8%(R.H.))し、両端をキャップした。その後冷蔵庫(4℃)に保存した。サンプル作製直後を基準(0日目)とし、1、3、7日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。その結果、いずれの濃度でも少なくとも7日目までは保存可能であることが確認された(表6、図3)。

表6. 保存性

添加量(μg)	保存日数(日)	保存率(%)		
		Mean(%)	SD	RSD (%)
0.025	0	100	2.3	2.4
	1	103	10.8	11.0
	3	99	9.6	10.1
	7	102	2.5	2.6
10.7	0	100	4.1	4.2
	1	105	1.9	1.8
	3	96	0.9	1.0
	7	103	1.4	1.5
534	0	100	0.5	0.5
	1	98	4.2	4.3
	3	95	5.7	5.9
	7	96	2.7	2.8

n=3 (1日目についてはn=5)

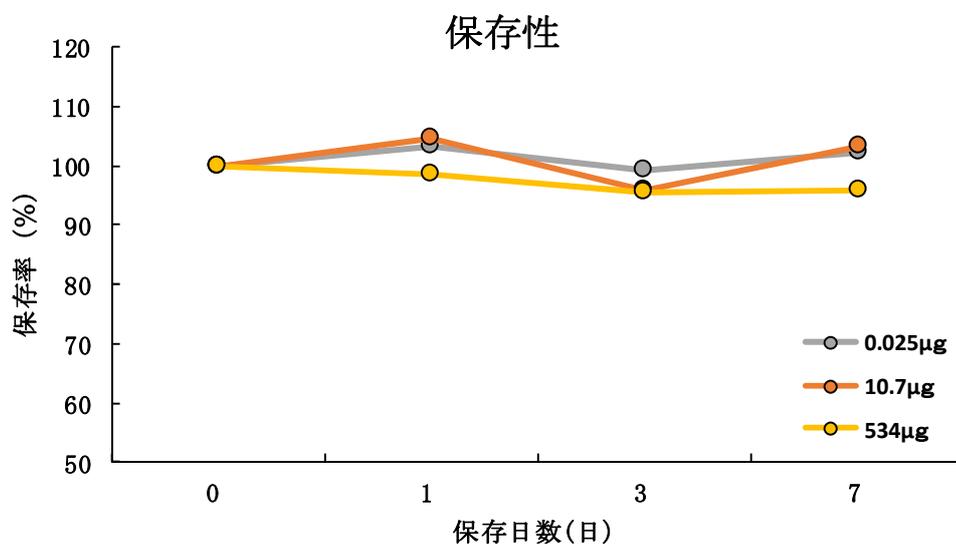


図 3. 保存性

1.2. まとめ

本検討の結果、硫酸ジイソプロピルを低濃度まで良好に測定・分析できることが確認できた。以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

1.3. 参考文献

- 1) 職場のあんぜんサイト 製品安全データシート (硫酸ジイソプロピル)、厚生労働省、2006
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/92-52-4.html>
- 2) 作業環境ガイドブック 3、特定化学物質、改定第3版、日本作業環境測定協会、平成21年4月1日
- 3) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/9 : Dimethyl Sulfate ,No. 2524
- 4) OSHA Sampling and Analytical Methods : Dimethyl Sulfate ,Method No.PV2147, April 1988.
- 5) Methods for the Determination of Hazardous Substances, 33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique), Health and Safety Executive (HSE), Feb. 1997.

(別紙)

硫酸ジイソプロピル標準測定分析法

化学式: C ₆ H ₁₄ O ₄ S	分子量: 182.234	CAS No.:2973-10-6
許容濃度等 日本産業衛生学会：設定されていない NIOSH：設定されていない ACGIH：設定されていない	物性等 沸点：94℃ 融点：-19℃ 蒸気圧：3.97 Pa(25℃) 形状：無色の油状液体	
別名：DIPS、ジイソプロピルサルフェート		
サンプリング	分析	
サンプラー：ポラパック P (100/50 mg) サンプリング流量：0.1 L/min サンプリング時間：10 分間 (1 L) 240 分間 (24 L) 保存性：冷蔵(4℃)で少なくとも 7 日間まで は変化がないことを確認	分析法：ガスクロマトグラフ-質量分析法 脱着：ジエチルエーテル 1 mL (内部標準物質 Tol-d8：2 µg/mL) 装置：Agilent GC6890 N+5973 inert カラム：DB-5MS 30 m×0.25 mm, 0.25 µm カラム温度：45℃(0.5 min)-10℃/min-180℃(0 min) 注入方法：パルスドスプリット 7：1 パルス圧：103.4 kPa(0.8 mL/min) 注入量：1 µL 注入口温度：250 °C MS インターフェース：280℃ MS イオン源温度：230℃ m/z DIPS 定量イオン 87 確認イオン 45、43、167 Tol-d8 定量イオン 98 確認イオン 100 検量線：0.01～106.75 µg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法：内部標準法	
精度		
脱着率；添加量 0.025 µg の場合 98% 10.7 µg 100% 534 µg 99%		
回収率；添加量 0.025 µg の場合 97% (240 分間) 10.7 µg 105% 534 µg 98%		
定量下限 (10 SD) 0.025 µg/mL 0.0001 ppm (採気量；24 L)		
検出下限 (3 SD) 0.007 µg/mL 0.00004 ppm (採気量；24 L)		
適用：個人ばく露測定、作業環境測定		
妨害：なし		
1) 職場のあんぜんサイト 製品安全データシート (硫酸ジイソプロピル)、厚生労働省、2006 http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/92-52-4.html		
2) 作業環境ガイドブック 3、特定化学物質、改定第 3 版、日本作業環境測定協会、平成 21 年 4 月 1 日		
3) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/9：Dimethyl Sulfate, No. 2524		
4) OSHA Sampling and Analytical Methods：Dimethyl Sulfate, Method No.PV2147, April 1988.		
5) Methods for the Determination of Hazardous Substances, 33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique), Health and Safety Executive (HSE), Feb. 1997.		

作成日；平成 28 年 2 月 16 日