

N,N-ジメチルアセトアミドの測定手法検討結果
(個人ばく露濃度測定及び作業環境測定)

平成24年3月9日

測定手法検討分科会

目次

1. 目的
2. 物性等
3. 文献調査
4. 方法
 - 4-1. 試薬
 - 4-2. 捕集管とポンプ
 - 4-3. サンプルリング
 - 4-4. 試料調製
 - 4-5. 測定機器
5. 結果
 - 5-1. クロマトグラムと分離
 - 5-2. 検量線
 - 5-3. 検出下限及び定量下限（環境評価下限濃度）
 - 5-4. 脱着率（合成活性炭チューブ、シリカゲルチューブ）
 - 5-5. 回収率（通気時間 4 時間）
 - 5-6. 保存安定性
 - 5-7. 効率化のための検討
6. まとめ
7. 参考文献

1. 目的

N,N-ジメチルアセトアミドの分析方法および捕集方法について検討する。

2. 物性等

N,N-ジメチルアセトアミド (DMAC) の物性及び許容濃度を表1に、構造式を図1に示す。

表1. 物性及び許容濃度

| | |
|----------------------|--|
| 物質名 | N,N-ジメチルアセトアミド |
| 別名 | 酢酸ジメチルアミド DMA (Acetyl dimethylamide) Dimethyl acetamide; |
| 分子量 | 87.12 |
| 化学式 | C ₄ H ₉ NO |
| C A S 番号 | 127-19-5 |
| 官報公示整理番号 | (2)-723 |
| 物理的及び化学的性質 | |
| 物理的状態 | 無色液体、特異臭 |
| 融点 | -20℃ |
| 沸点 | 165℃ (沸点) |
| 蒸気圧 | 0.33 kPa (20℃) |
| 比重 (密度) | 0.94 (20℃ (比重)) |
| 溶解度 | 水、芳香族化合物に易溶 |
| オクタノール/ 水分係数 | log Pow = -0.796 (25℃) |
| 管理濃度及び許容濃度 | |
| 管理濃度 | 未設定 |
| 許容濃度 (ばく露限界値) | |
| 日本産業衛生学会 (2020年版) | 10ppm(皮)、 36mg/m ³ (皮) |
| ACGIH (2010年版) | 10ppm(skin) |

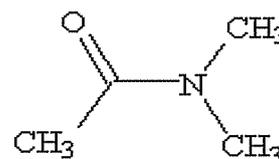


図1. 構造式

中央労働災害防止協会
安全衛生情報センター提供のGHSに対応したモデル
MSDS情報 (2006年9月改正)

3. 文献調査

環境中における N,N-ジメチルアセトアミドの測定法は米国 NIOSH METHOD 2004 に示されており、米国 OSHA も同じ方法である。ばく露濃度の測定は水を捕集剤とした拡散型サンプラーの報告がある。N,N-ジメチルアセトアミドの類似物質として N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)があり、この物質の分析方法は米国 OSHA の方法 (Method No. 66) は活性炭捕集、アセトン抽出、分析検出は GC/NPD を用いている。

表 2. N,N-ジメチルアセトアミドの分析測定方法の文献例

| 出典 | サンプリング法 | 脱着溶媒 | 測定範囲 | 測定装置 |
|-------------|-------------|-------|-----------------------------|--------|
| NIOSH 2004 | シリカゲル | メタノール | 0.5-4mg | GC/FID |
| AIHA J 2002 | 水を捕集剤とした拡散型 | 直接分析 | 0.05ppm (8時間 論文から 計算) | GC/NPD |

4. 方法

測定手法の検討は OSHA Method No. 66 の方法をモデルにして検討を行った。検討項目は脱着率、回収率、保存安定性を用いた測定装置の検量線の直線性、検出限界、定量下限及び分離性能である。

4-1. 試薬

N,N-ジメチルアセトアミド：和光純薬(株) 特級 $\geq 98\%$
アセトン (残留農薬 PCB 試験用)：和光純薬(株) 99%
エタノール：関東化学(株) 特級 99.5%
アニリン：和光純薬(株) 特級 99%

4-2. 捕集管とポンプ

合成活性炭チューブ：株式会社ガステック No.258 100mg/50mg
シリカゲルチューブ：株式会社ガステック No.252S 400mg/200mg
ポンプ：SKC (米国) Pocket Pump 210-1002

4-3. サンプリング

合成活性炭チューブ及びシリカゲルチューブを用いたポンプによる吸引法での検討、個人ばく露濃度測定は 2.4L(100mL/min、240 分間)、作業環境測定は 1 L (100mL/min、10 分間)とした。

4-4. 試料調製

合成活性炭チューブ、シリカゲルチューブの溶媒脱着については、ガラスウール、1層目と2層目に分け、5mLのガラス管に移し、2mLアセトンを添加し、30分間の超音波処理後1時間から20時間脱着した。脱着または抽出後、1mLを別の5mLのガラス管に入れ、内部標準物質としてアニリン(0.5 μ g/mL)を含有するエタノール1mLを加えた。

4-5. 測定機器

○GC/NPD

装置：HP 6890 Series HEWLETT PACKARD USA

分析カラム：J&W DB-WAX (長さ30m*内径0.53 μ m*膜厚1 μ m)

キャリア：He 5.0 mL/min

導入量：1 μ L

導入法：スプリットレス

検出器：NPD

カラムオーブン：90 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 240 $^{\circ}$ C

気化室温度：250 $^{\circ}$ C

検出器温度：325 $^{\circ}$ C

検量線：内部標準補正法

5. 結果

5-1. クロマトグラムと分離

分析はGC/NPDで測定した。N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)とその混合物質として良く使用されている類似物質N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)およびそれぞれの尿中代謝物質としてGCで検出されるN-ジメチルアセトアミド(NMA)、N-ジメチルホルムアミド(NMF)及びアニリン(IS)を図2に示す。N,N-ジメチルアセトアミドとN,N-ジメチルホルムアミドは分離している。

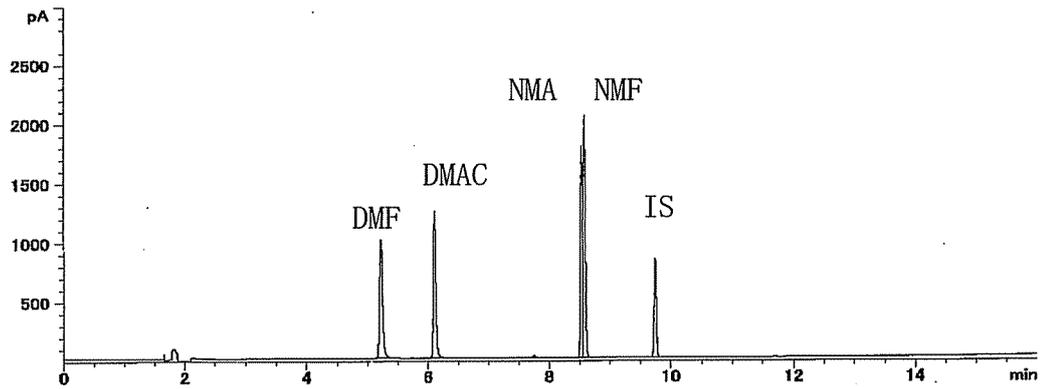


図 2. GC/NPD のクロマトグラム (DMAC 約 25 μ g/mL)

5-2. 検量線

N, N-ジメチルアセトアミド試薬をアセトン溶液に溶解し、0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、10、100 μ g/mL の 8 種類の濃度を作成した。分析はアセトン溶液 1mL に内部標準が含有されたエタノール溶液を 1mL 加え混合したものを分析試料とした。100 μ g/mL までは直線性が確認された。

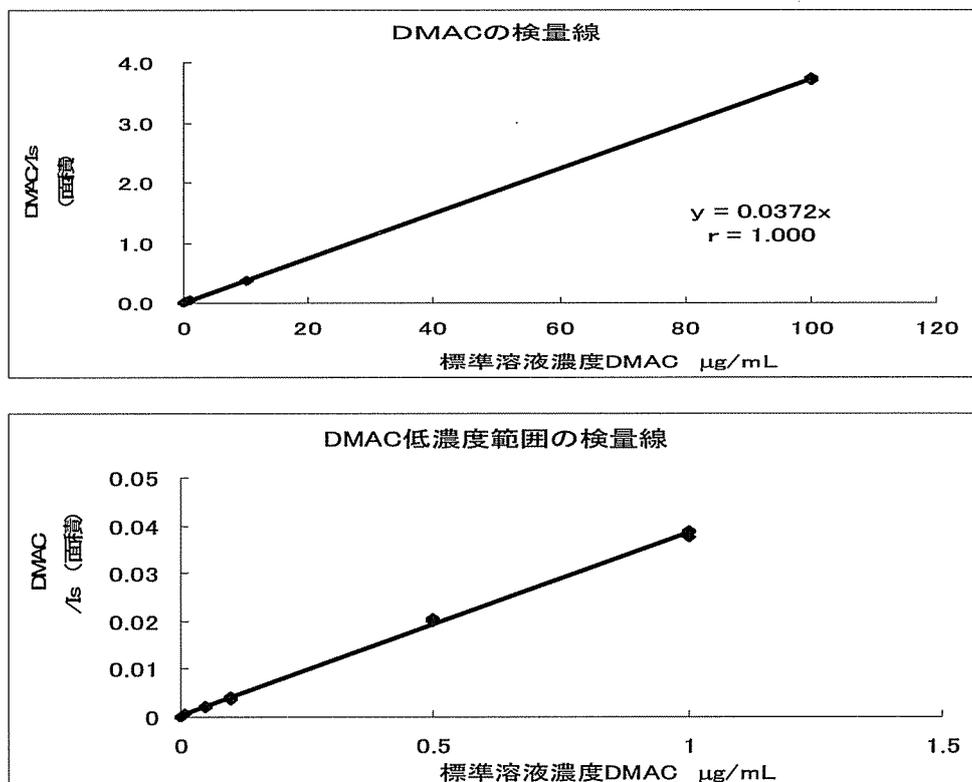


図 3. DMAC の検量線

上部は検量線全範囲、下部は最高濃度が 1 μ g/mL までの低濃度範囲

5-3. 検出下限及び定量下限（環境評価下限濃度）

検量線濃度（0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）の標準液を10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(LOD)、10倍を定量下限(LOQ)とした。結果はLODが0.01 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、LOQは0.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となった。表3.は定量下限とポンプ100 mL/min で10分間（作業環境測定）と240分間（ばく露測定）の捕集における環境評価下限濃度を示した。環境評価下限濃度はばく露で0.006ppmが得られた。

表3. 定量下限と環境評価下限濃度

| ポンプ捕集 | 捕集速度 L/min | 捕集時間 min | 定量下限値 μg | 環境 評価下限濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | 環境 評価下限濃度 ppm |
|-------|---------------|-------------|------------------------|--|---------------------|
| ばく露 | 0.1 | 240 | 0.04 | 1.7 | 0.006 |
| 環境測定 | 0.1 | 10 | 0.04 | 40 | 0.142 |

5-4. 脱着率（合成活性炭チューブ、シリカゲルチューブ）

検討する濃度はN,N-ジメチルアセトアミドの許容濃度10ppm（36 mg/m^3 ）を第2評価値、最大濃度は第2評価値の2倍、目標濃度は第1評価値の十分の一濃度としている。今回、この最小濃度は許容濃度の千分の一濃度として検討した。またポンプの吸引速度100 mL/min 捕集時間は4時間（空気容量0.024 m^3 ）で行った。

1) 3種類の溶剤の脱着率（アセトン、メタノール、蒸留水）

脱着率はアセトン、メタノール、蒸留水の3種類の溶剤で検討した。表4は各測定位置に直接添加した時の各種溶剤の脱着率を示している。検討の結果、アセトンで高い脱着率を示した。

表4. 各種溶剤脱着率

| 脱着溶媒 | 添加濃度 (A) mg | 測定位置 | 測定濃度 (B) mg | 脱着率(B/A*100) % |
|-------|----------------|--------|----------------|-------------------|
| アセトン | 1.71 | ガラスウール | 1.4 | 81.9 |
| | 1.71 | 一層目活性炭 | 1.67 | 97.7 |
| エタノール | 1.71 | ガラスウール | 0.69 | 40.4 |
| | 1.71 | 一層目活性炭 | 1.16 | 67.8 |
| 蒸留水 | 1.71 | ガラスウール | 0.88 | 51.5 |
| | 1.71 | 一層目活性炭 | ND | ND |

ND : 0.05 μg 未満

N:5

ガラスウール、一層目活性炭に直接添加した後20分（100 mL/min ）通気し、5時間後にガラスウール、活性炭にアセトンを加え、攪拌し、30分間超音波脱着後、所定時間（1時間、20時間）静止放置する。11倍希釈後に分析した。

2) 捕集剤による脱着率 (活性炭、シリカゲル)

シリカゲルチューブに対するアセトン脱着は添加濃度 0.85mg のとき 48.7% (N:5) であった。活性炭では 94.1% が得られた。

3) 脱着時間 (1 時間脱着と 20 時間脱着)

脱着は合成活性炭チューブに当該物質を添加しアセトン脱着の変化を検討した。N,N-ジメチルアセトアミドを 105 μ g 添加した場合、脱着時間 20 時間では 96.1% の脱着率が得られた (表 5)。

表 5. 脱着時間

| 脱着時間 | 1 時間 | | | 20 時間 | | |
|------------|-----------------|---------|--------|-----------------|---------|--------|
| | 脱着濃度 (μ g) | 脱着率 (%) | CV (%) | 脱着濃度 (μ g) | 脱着率 (%) | CV (%) |
| ガラスウール (G) | 5.7 | | | 11.4 | | |
| 活性炭 (H) | 79.1 | | | 89.6 | | |
| (G)+(H) | 84.8 | 80.7 | 4.8 | 101 | 96.1 | 3.5 |

N:5

合成活性炭チューブに 105 μ g の N,N-ジメチルアセトアミドを添加、20 分間通気し、5 時間後にガラスウール、活性炭にアセトンを加え、攪拌し、30 分間超音波脱着後、所定時間 (1 時間、20 時間) 静止放置する。

4) 3 種類の濃度添加に対する脱着率 (最大濃度、許容濃度、最小濃度)

3 種類の濃度を捕集材に直接添加し、20 分間通気乾燥後、溶液の脱着率 (G)+(H) はどの濃度も 90% を超えていた。且つ脱着率 CV は 10% 以内であった。なお、添加したガラスウールに N,N-ジメチルアセトアミドの吸着が見られる (表 6)。

表 6. 3 濃度直接添加に対するアセトン溶液の脱着率

| 添加濃度 (A) | 測定位置 | 測定濃度 (B) | | 脱着率 | CV |
|----------------|-----------|----------|--|----------------|-----|
| | | μg, mg | | (B/A*100) % | % |
| 最小濃度 0.85μg | ガラスウール(G) | 0.76 | | 91.3 | 1.3 |
| | 一層目活性炭(H) | 0.01 | | | |
| | (G)+(H) | 0.77 | | | |
| 許容濃度 0.85mg | ガラスウール(G) | 0.06 | | 94.1 | 7.1 |
| | 一層目活性炭(H) | 0.75 | | | |
| | (G)+(H) | 0.8 | | | |
| 最大濃度 1.71mg | ガラスウール(G) | 0.05 | | 90.2 | 1.2 |
| | 一層目活性炭(H) | 1.51 | | | |
| | (G)+(H) | 1.56 | | | |

N:5

CV はガラスウールと活性炭を合計した値から算出した。

添加濃度 1.71mg、0.85mg は脱着後、11 倍希釈後に分析

5-5. 回収率 (通気時間 4 時間)

理論的に最大濃度 (72mg/m³、許容濃度の 2 倍)、許容濃度 (36 mg/m³)、最小濃度 (0.036 mg/m³) になる様に N,N-ジメチルアセトアミド標準溶液を添加 (ガラスウール部分) し、100mL/min で 4 時間通気した。通気時の室温 25°C、湿度 40% であった。表 7 に回収率を示した。通気後の回収率は 98.3% から 107.6% と高い回収率を示した。また活性炭 2 層目からは N,N-ジメチルアセトアミドを検出しなかった。

表 7. 回収率

| 対象化学物質 濃度 mg/m ³ | 捕集量 mg (A) | 気中濃度 mg/m ³ (B) | 回収率 % (B/A*100) | CV % |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|---------|
| 最小濃度 0.036 | 8.5 × 10 ⁻⁴ | 0.035 | 98.3 | 4.3 |
| 許容濃度 36 | 0.79 | 33.0 | 91.7 | 6.1 |
| 最大濃度 72 | 1.85 | 77.4 | 107.5 | 1.1 |

N:5

回収率はガラスウールと活性炭を別々に分析した。

許容濃度及び、最大濃度添加試料は 11 倍希釈後に分析した。

5-6. 保存安定性

2 濃度 (0.85 μ g と 1.71mg) を捕集管に添加後、100mL/min で 20 分吸引後、冷蔵保存 (4 $^{\circ}$ C) した。保存は 0、1、3、5、7 日である。表 8 に保存安定性を示す。冷蔵保存で 7 日間は安定であり保存安定性は高い。

表 8. 添加後の捕集管中 N,N ジメチルアセトアミド量の経日変化

| 保存日 | 最小濃度(0.85 μ g) | | 最大濃度(1.71mg) | |
|-----|--------------------|------|--------------|------|
| | 保存(%) | 標準偏差 | 保存(%) | 標準偏差 |
| 0 日 | 100.0 | 7.61 | 100.0 | 3.84 |
| 1 日 | 100.0 | 2.66 | 105.9 | 6.24 |
| 3 日 | 94.9 | 4.44 | 98.1 | 2.15 |
| 5 日 | 92.8 | 6.45 | 102.1 | 1.70 |
| 7 日 | 102.5 | 5.08 | 95.5 | 1.62 |

N:5

5-7. 効率化のための検討

(合成合成活性炭チューブのガラスウールと活性炭の混合脱着率)

上記の検討では N,N-ジメチルアセトアミドは合成活性炭チューブ中のガラスウールへの吸着が見られることからガラスウール、活性炭を別々にアセトンで脱着し得られた値を加算して総合的な脱着率を求めている。ここでは作業の効率化を図る目的でガラスウールと活性炭を混合し、アセトンで脱着した場合の脱着率を検討した。

表 9. 混合脱着率

| 添加濃度 (A) | 測定濃度 (B) | 脱着率 (B/A*100) | CV |
|----------|----------|---------------|-----|
| μ g | μ g | % | % |
| 0.85 | 0.77 | 91 | 1.6 |
| 2.55 | 2.31 | 91 | 1.6 |

N:5

脱着溶液アセトン添加後、30 分超音波脱着し、20 時間室温で静止保存

ガラスウールと活性炭を混合し、2mL のアセトン脱着でも脱着率 90%以上が得られた。

6. まとめ

- (1) N,N-ジメチルアセトアミドは GC/NPD で標準溶液濃度 100 μ g/mL まで直線性が確認された。高濃度では希釈して分析することが必要である。100mL/min では4時間で環境評価下限濃度 0.006ppm まで分析が可能である。
- (2) 捕集剤として合成活性炭チューブを用い、アセトン脱着(脱着時間 20 時間)を用いることで脱着率、回収率保存安定性は良好である。なお、脱着では 30 分間の超音波処理が必要である。
- (3) 脱着効率向上を図る為にガラスウールと活性炭とを混合し、脱着することも可能である。

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。

7. 検討担当機関

中央労働災害防止協会 大阪労働衛生総合センター

8. 参考文献

1. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94 (2004)
2. Occupational Safety & Health Administration (OSHA): Sampling and Analytical Methods: Dimethylformamide Method No.66
3. Tanaka S, Nomiya T, Miyauchi H, Nakazawa M, Yamauchi T, Yamada K, Seki Y. Monitoring for N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide with a diffusive sampler using distilled water as an absorbent. AIHA J (Fairfax, Va). 2002 Nov-Dec;63(6):726-31.

(別紙) N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)標準測定分析法

| | | |
|---|--|-------------------------|
| 構造式: C4H9NO | 分子量: 87.1 | CASNo.: 127-19-5 |
| 許容濃度等: ACGIH 10ppm 日本産業衛生学会 10ppm | 物性等 比重 : 0.94 (20°C) 沸点 : 165°C 融点 : -20°C 蒸気圧 : 0.33KPa (20°C) | |
| 別名 | 酢酸ジメチルアミド、Dimethyl acetamide、DMA(Acetyl dimethylamide) | |
| サンプリング | 分析 | |
| サンプラー : 合成活性炭チューブ ガステック No.258(100mg/50mg) サンプリング流量 : 100mL/min サンプリング時間 : 240min 採気量 : 24 L 保存性 : 捕集後より 7 日間まで冷蔵保存可能 ブランク : 検出せず | 分析方法 : ガスクロマトグラフ/NPD 検出器 脱着と分析試料 : アセトン 2mL 脱着後その 1mL を採取し エタノール 1mL を加え混合 (内部標準物質含有エタノール : 0.5mg/mL アニリン/エタノール) 脱着時間 : 20 時間 (30 分間超音波攪拌後室温放置) 機器 : HP 6890 series HEWLETT PACKARD 検出器 NPD カラム : J&W DB-WAX 長さ 30m × 内径 0.53 mm 膜圧 1 μm 注入温度 : 250°C 検出器 : NPD カラム温度 : 90°C(1min) - 10°C/min - 240°C 導入量 : 1 μL キャリアガス : He 5.0mL/min 流量 : 線速度 37cm/sec 検量線 : アセトンで調製 0.01~100μg/mL で直線性確認 定量方法 : 内部標準法 | |
| 精度 | | |
| 脱着 (回収) 率 直接添加法 2μL 添加、2mL のアセトン脱着 20 時間室温放置 脱着率: 90.2%以上 (グラスファイバーと活性炭 1 層目の合計) | | |
| 定量下限 0.04μg (脱着液 2mL) 1.7 μg /m ³ : 0.06ppm (採気量 24L) | | |
| 適用 : | | |
| 妨害 | | |
| メソッド 参考 : | | |