

メタクリロニトリルの測定手法検討結果

目次

- I. 目的
- II. 物性等
- III. キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC./MS 法
 1. 方法
 - 1.1. 試薬
 - 1.2. 標準ガスの作成
 - 1.3. サンプルング容器
 - 1.4. サンプルング
 - 1.5. 測定機器
 2. 結果
 - 2.1. クロマトグラム
 - 2.2. 検量線
 - 2.3. 検出下限および定量下限
 - 2.4. 保存安定性
 3. まとめ
 4. 検討担当機関
 5. 参考文献
- IV. キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC./MS 法
 1. 方法
 - 1.1. 試薬
 - 1.2. 標準ガスの作成
 - 1.3. サンプルング容器
 - 1.4. サンプルング
 - 1.5. 測定機器
 2. 結果
 - 2.1. クロマトグラム
 - 2.2. 検量線
 - 2.3. 検出下限および定量下限
 - 2.4. 保存安定性
 3. まとめ
 4. 検討担当機関
 5. 参考文献

I. 目的

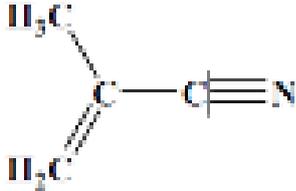
国が実施するリスク評価候補物質であるメタクリロニトリルについて、作業環境中の個人ばく露濃度測定および作業環境測定を実施するための測定・分析手法について検討を実施した。

II. 物性等

メタクリロニトリルは、アセトニトリルと同様な臭気を有しており、紙コーティング等に使用されるSBR（スチレンブタジエンゴム）ラテックスや塩化ビニリデン共重合樹脂の重合原料として使用される。

表1. にメタクリロニトリルの物理化学的性状を示す。

表1. メタクリロニトリルの物理化学的性状

CAS No.	126-98-7	
別名	2-メチル-2-プロペニトリル α -メチルアクリロニトリル	
構造式		
分子式	C ₄ H ₅ N	
分子量	67.09	
物性	比重（液体）	0.798g/cm ³
	沸点	90.3℃
	融点	-35.8℃
	蒸気圧	—
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	1ppm
	UK WEL	1ppm

III. キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法

1. 方法

キャニスター採取を行い、非濃縮導入にて、GC/MS で測定し、分離性能、検量線の直線性、検出下限、定量下限及び保存安定性を調べた。

1.1 試薬

メタクリロニトリル: 和光純薬 純度 99%

高純度窒素: 東邦酸素工業 N2 リファイン (99.9995%) 高圧ガス

1.2 標準ガスの作成

メタクリロニトリル標準溶液から真空捕集瓶を使用して作成した。標準試薬を 100%として使用している。以下、ガスの濃度は、体積/体積 (v/v)とする。

メタクリロニトリル標準液 10 μ L を減圧にした 1L の真空捕集瓶に採取し、加湿高純度窒素で大気圧にして 2908ppm の標準原ガス 1 を作成する。化合物の体積は 25°Cとして計算した。

標準原ガス 1 を 50mL 採取し、減圧した 1L の真空捕集瓶に注入。加湿高純度窒素で大気圧にして、145ppm の標準原ガス 2 を調整した。

表 2 標準ガス計算

	MW	密度 (g/mL)	採取量 (μ L)	採取量 (mg)	標準原ガス 1 濃度 (ppm, v/v at 25°C)	標準原ガス 2 濃度 (ppm, v/v at 25°C)
メタクリロニトリル	67.09	0.798	10	7.98	2908	145

1.3 サンプルング容器

500mL Bottle-Vac Glass キャニスター: Entech Instrumrnts 社製

0.45L MiniCan: Entech Instruments 社製

1.4 サンプルング

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に、標準原ガス 2 から濃度調整をしたガスを入れ、加湿高純度窒素ガスで容器内を 0.13Mpa に加圧調整をした。

1.5 測定機器

試料 1mL を自動で計量管に量りとり、GC/MS に直接導入した。

測定機器条件を表 3 に示す。

表 3 測定機器条件

装置:	Agilent 6890A GC + Agilent 5973N MS + Entech 7032AQ-L Loop Autosampler
カラム:	Agilent DB-1 60m Length x 0.32mm i.d. x 1.0 μ m Thickness
オープン温度:	40°C (6.5min) - 15°C/min - 110°C (1min)
カラム流量:	1.6mL/min
注入方法:	スプリット 1:10
注入口温度:	220°C
MS I/F 温度:	250°C
MS イオン源温度:	230°C
四重極温度:	150°C
MS モード:	SIM
設定イオン (m/z):	T: 67, Q1: 41
キャリアーガス:	He
計量管容量:	1mL
バルブ温度:	90°C

2. 結果

2.1 クロマトグラム

標準ガス メタクリロニトリル 1.45ppm (他にクロロメタン 25ppm, アセトニトリル 20.13ppm, 2-ブロモプロパン 2.47ppm, エチレンクロロヒドリン 1.27ppm を含む, 窒素ベース)にて測定したクロマトグラムを図1に示す。

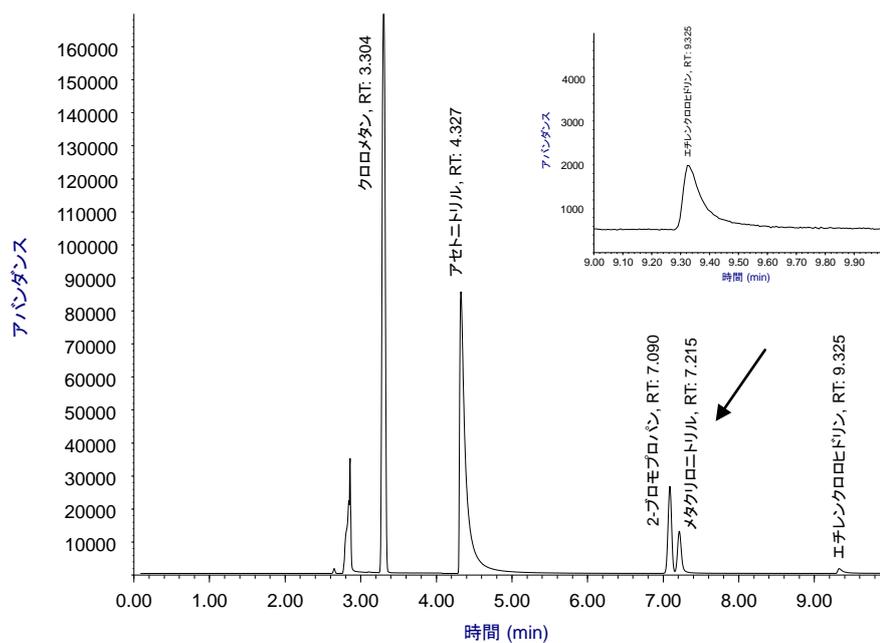


図1 クロマトグラム

2.2 検量線

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に標準原ガス 2 をガスタイトシリンジにて注入し、高純度窒素ガスを用いて大気圧で ACGIH および UK WEL の許容濃度値 1ppm の 1/30 から 3 倍 (0.03ppm~3ppm) になるように希釈する。その後、500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan を高純度加湿窒素にて 0.13MPa に加圧調整し、検量線の直線性の確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた。

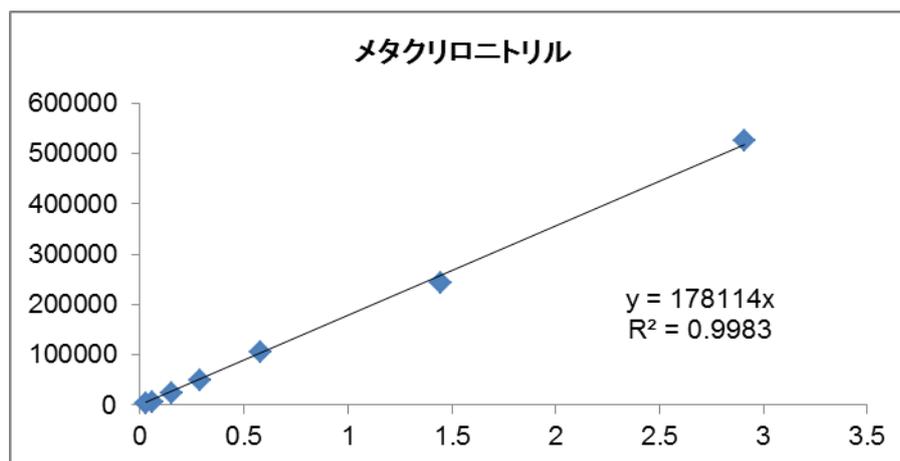


図 2 検量線

表 4 検量線データ

濃度 (ppm)	レスポンス
2.91	526716
1.45	241806
0.58	104204
0.29	50476
0.15	23900
0.06	6159
0.03	2740
0	0

2.3 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度(0.03ppm)で調整した標準ガスを n=7 で測定し、得られた測定値の標準偏差(SD)を求め、その3倍(3 σ)を検出下限値(LOD)、10倍(10 σ)を定量下限値(LOQ)とした。

その結果は表5に示すとおりであり、目標濃度である0.01ppmを測定する感度があることが示された。

表5 繰り返し測定の結果, 検出下限および定量下限

	定量値(ppm)							Ave.	SD	RSD	定量下限値	検出下限値
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7				(ppm)	(ppm)
											10 σ	3 σ
メタクリロトリル	0.020	0.019	0.019	0.017	0.019	0.020	0.019	0.019	0.001	4.689	0.009	0.003

2.4 保存安定性

減圧にした500mL Bottle-Vac Glass キャニスターと0.45L MiniCanに3ppmおよび0.03ppmの濃度のガスを作成し、加湿高純度窒素ガスで0.13MPaに加圧調整を行ったものを試料とした。

調整した日を0日目とし、1, 2, 4, 7, 9日後、約25°Cの室温で保存した試料を測定し、保存安定性の確認を行った。なお、1日目のMiniCanデータは欠測となった。

結果は、表6、図3に示すとおりであり、MiniCanにおいては9日間保存してもほとんど減衰しないことが示された。

表6 保存安定性

濃度 (ppm)		Recovery (%)												
		0日目	1日目	2日目	4日目	7日目	9日目	0日目	1日目	2日目	4日目	7日目	9日目	
Bottle-Vac Glass キャニスター	3ppm_1	2.64	2.62	2.56	2.53	2.61	2.47	3ppm_1	100.00	99.36	97.16	95.79	98.98	93.67
	3ppm_2	2.52	2.42	2.45	2.37	2.43	2.30	3ppm_2	100.00	96.19	97.38	93.96	96.62	91.50
	Average	2.58	2.52	2.51	2.45	2.52	2.39	3ppm	100.00	97.81	97.26	94.90	97.83	92.61
	0.03ppm_1	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03ppm_1	100.00	80.00	76.00	88.00	84.00	84.00
	0.03ppm_2	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.03ppm_2	100.00	100.00	104.17	116.67	120.83	91.67
	0.03ppm_3	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03ppm_3	100.00	84.62	84.62	84.62	84.62	80.77
	Average	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03ppm	100.00	88.00	88.00	96.00	96.00	85.33
MiniCan	3ppm_1	2.30	---	2.38	2.28	2.34	2.30	3ppm_1	100.00	---	103.17	99.05	101.61	99.87
	3ppm_2	2.49	---	2.55	2.44	2.48	2.45	3ppm_2	100.00	---	102.41	98.15	99.48	98.19
	Average	2.40	---	2.46	2.36	2.41	2.37	3ppm	100.00	---	102.77	98.58	100.50	99.00
	0.03ppm_1	0.03	---	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03ppm_1	100.00	---	88.46	103.85	96.15	103.85
	0.03ppm_2	0.02	---	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03ppm_2	100.00	---	100.00	100.00	104.76	104.76
	0.03ppm_3	0.02	---	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03ppm_3	100.00	---	115.79	115.79	115.79	100.00
	Average	0.02	---	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03ppm	100.00	---	100.00	106.06	104.55	103.03

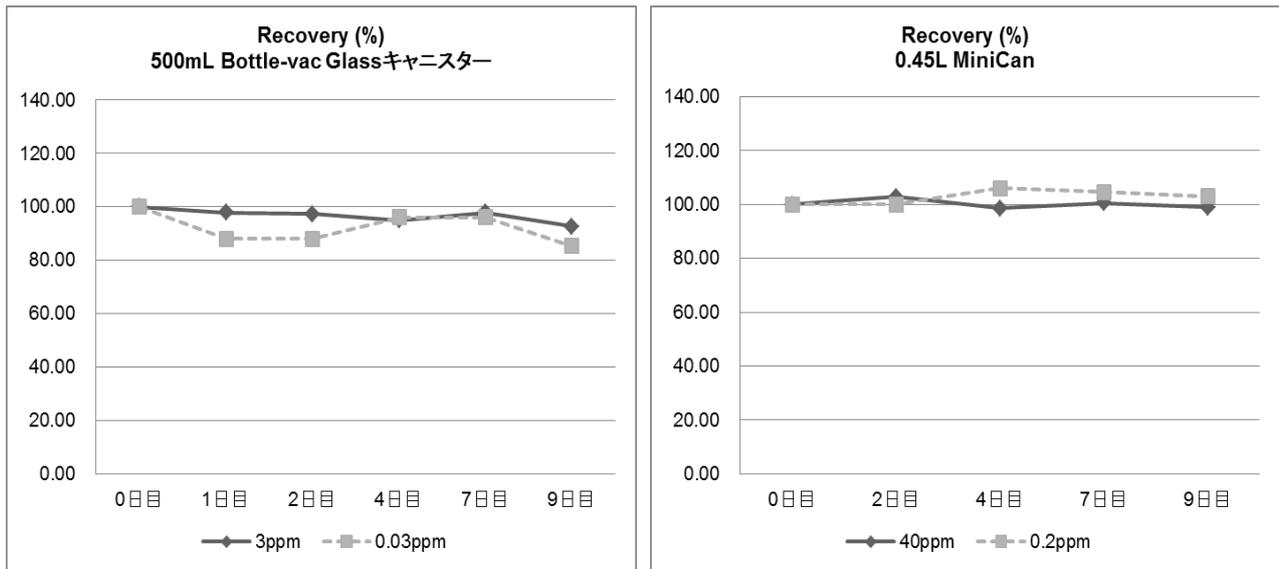


図3 保存安定性

3. まとめ

本検討のキャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法によるメタクリロニトリルの測定において、検量線は 0.03~3ppm の広い範囲にわたり直線性を示し、目標濃度である 0.01ppm に対し 0.009ppm となった。さらなる感度アップには、濃縮導入法を用いることにより低濃度側の感度をに余裕を持たすことが可能であると考えられる。また、MiniCan においては捕集後 9 日間は減衰することなく安定である事を確認した。

4. 検討担当機関

西川計測株式会社

5. 参考文献

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

IV. キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS 法

1. 方法

キャニスター採取を行い、低温濃縮導入にて、GC/MS で測定し、分離性能、検量線の直線性、検出下限、定量下限及び保存安定性を調べた。

1.1 試薬

メタクリロニトリル: 和光純薬 純度 99%
高純度窒素: 東邦酸素工業 N2 リファイン (99.9995%) 高圧ガス

1.2 標準ガスの作成

メタクリロニトリル標準溶液から真空捕集瓶を使用して作成した。標準試薬を 100%として使用している。以下、ガスの濃度は、体積/体積 (v/v)とする。

メタクリロニトリル標準液 4 μ L を減圧にした 1L の真空捕集瓶に採取し、加湿高純度窒素で大気圧にして 1163ppm の標準原ガス 1 を作成する。化合物の体積は 25 $^{\circ}$ C として計算した。

表 7 標準ガス計算

	MW	密度 (g/mL)	採取量 (μ L)	採取量 (mg)	標準原ガス 1 濃度 (ppm, v/v at 25 $^{\circ}$ C)
メタクリロニトリル	67.09	0.798	4	3.19	1163

1.3 サンプルング容器

0.6L MiniCan: Entech Instruments 社製

1.4 サンプルング

減圧にした 0.6L MiniCan に、下記に示す要領で調整した。

2ppm: 標準原ガス 1 を 3mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素で、293kPa に加圧して調整。(以降、圧力は絶対圧表示)

1ppm: 標準原ガス 1 を 1.5mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素で、293kPa に加圧して調整。

0.1ppm: 標準原ガス 1 を 0.2mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素、355kPa に加圧して調整。

0.01ppm: 0.1ppm に調整したガスを、減圧にした 0.6L MiniCan に 30kPa 導入し、加湿高純度窒素で、300kPa に加圧して調整

1.5 測定機器

試料 50mL を低温濃縮装置に自動で導入し、GC/MS に全量導入した。

測定機器条件を表 8 に示す。

表 8 測定機器条件

装置: Agilent 7890A GC + Agilent 5975C MS + Entech 7150 Preconcentrator
カラム: Agilent DB-1 60m Length x 0.32mm i.d. x 1.0 μ m Thickness
オープン温度: 40°C (6.5min) - 15°C/min - 110°C (1min)
カラム流量: 2mL/min
注入方法: 全量導入
トランスファーライン温度: 220°C
MS I/F 温度: 250°C
MS イオン源温度: 230°C
四重極温度: 150°C
MS モード: SIM
設定イオン (m/z): T: 67, Q1: 41
キャリアーガス: He
濃縮量: 50mL
濃縮時トラップ温度: Trap 1: 50°C, Trap 2: -20°C, Trap 3: -10°C
脱着時トラップ温度: Trap 1: 230°C, Trap 2: 90°C, Trap 3: 230°C
クワイフォーカス温度: -50°C
トラップ構成: Trap 1: PDMS, Trap 2: Empty, Trap 3: Tenax TA

2. 結果

2.1 クロマトグラム

標準ガス メタクリロニトリル 1ppm (窒素ベース)にて測定したクロマトグラムを図 4 に示す。

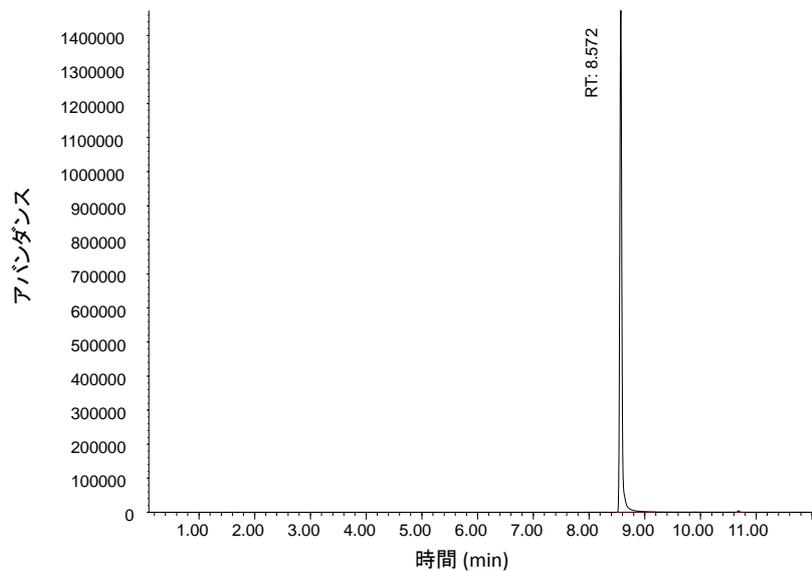


図 4 クロマトグラム

2.2 検量線

減圧にした 0.6L MiniCan に標準原ガス 1 から、高純度窒素ガスを用いて ACGIH および UK WEL の許容濃度値 1ppm の 1/100 から 2 倍 (0.01ppm~2ppm) になるように MiniCan 内を 0.2MPa に調整を行い、検量線の直線性の確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた。

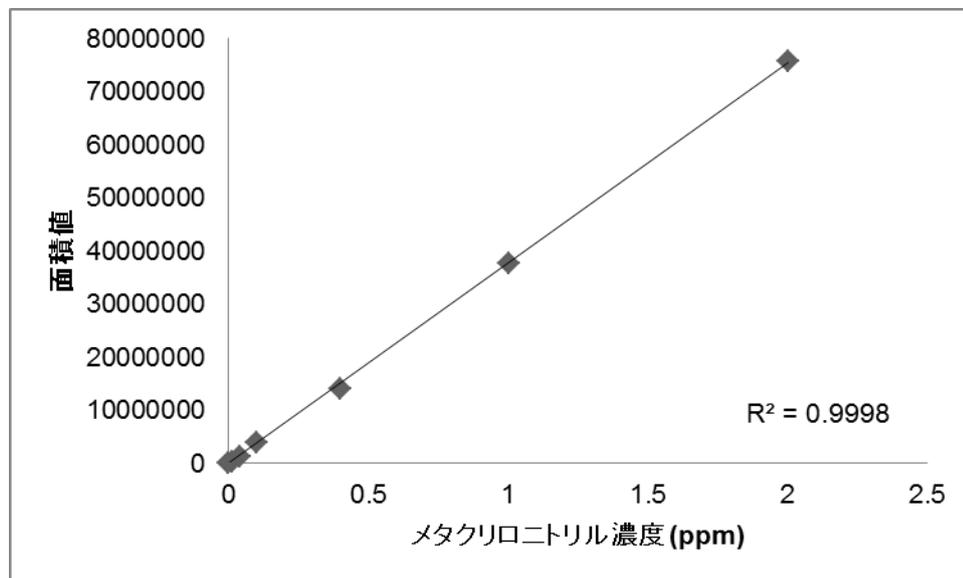


図 5 検量線

表 9 検量線データ

濃度 (ppm)	レスポンス
2	75773209
1	37720084
0.4	14132201
0.1	3957670
0.04	1347454
0.1	355467
0	0

2.3 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度(0.01ppm)で調整した標準ガスを n=5 で測定し、得られた測定値の標準偏差(SD)を求め、その3倍(3 σ)を検出下限値(LOD)、10倍(10 σ)を定量下限値(LOQ)とした。

その結果は表10に示すとおりであり、目標濃度である0.01ppmに対し0.006ppmとなり測定を実施するのに十分な感度である事が示された。

表10 繰り返し測定の結果, 検出下限および定量下限

	定量値 (ppm)					Average	SD	RSD	定量下限値	検出下限値
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5				(ppm)	(ppm)
メタクリロニトリル	0.009	0.009	0.009	0.008	0.010	0.009	0.0006	7.0273	10 σ 0.006	3 σ 0.002

2.4 保存安定性

減圧にした0.6L MiniCanに1ppmおよび0.01ppmの濃度のガスを加湿高純度窒素ガスで0.2MPaで作成したものを試料とした。調整した日を0日目とし、1, 4, 7日後、約25℃の室温で保存した試料を測定し、保存安定性の確認を行った。結果は、表11、図6に示すとおりであり、7日間保存してもほとんど減衰しないことが示された。

表11 保存安定性

	濃度 (ppm)	Recovery (%)								
		0日目	1日目	4日目	7日目					
MiniCan	2ppm_1	2.12	2.00	1.99	2.00	2ppm_1	100.0	94.3	93.9	94.3
	2ppm_2	2.11	1.99	1.98	1.99	2ppm_2	100.0	94.3	93.8	94.3
	Average	2.12	2.00	1.99	2.00	2ppm	100.0	94.3	93.9	94.3
	0.01ppm_1	0.0099	0.0099	0.0096	0.0095	0.01ppm_1	100.0	100.0	97.0	96.0
	0.01ppm_2	0.0101	0.0098	0.0095	0.0094	0.01ppm_2	100.0	97.0	94.1	93.1
	Average	0.0100	0.0099	0.0096	0.0095	0.01ppm	100.0	98.5	95.5	94.5

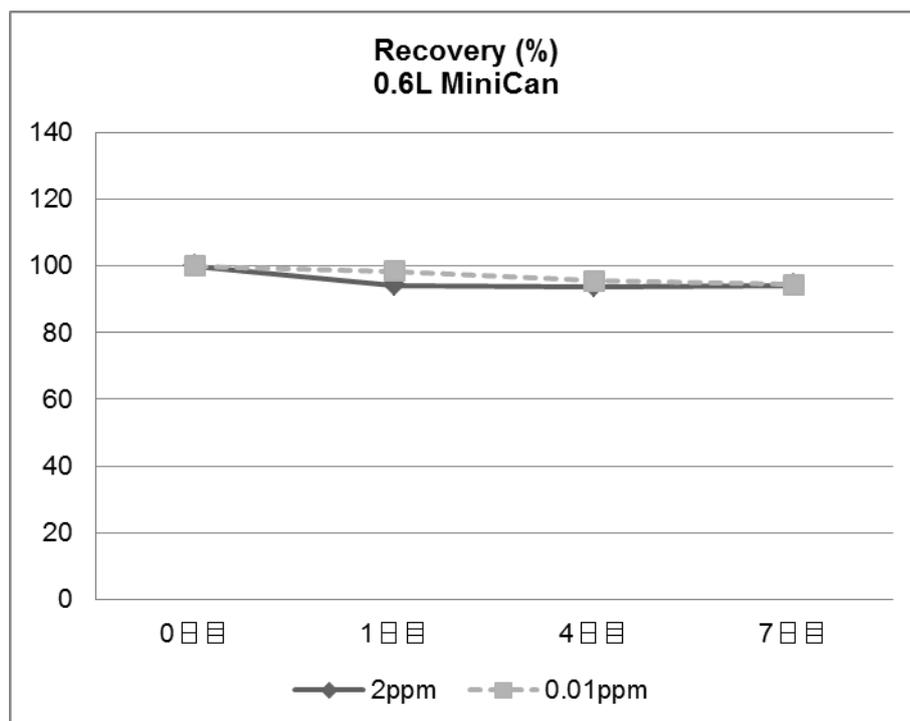


図6 保存安定性

5 まとめ

本検討のキャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS 法によるメタクリロニトリルの測定において、検量線は 0.01~2ppm の広い範囲にわたり直線性を示し、目標濃度である 0.01ppm を定量するにあたり十分な感度を有していること、および、捕集後 7 日間は減衰することなく安定である事を確認をした。

6 検討担当機関

西川計測株式会社

7 参考文献

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

V. (別紙①) メタクリロニトリル標準測定分析法 (キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC./MS 法)

構造式(示性式): C₄H₅N

分子量: 67.09

CAS No.: 126-98-7

許容濃度

ACGIH: 1ppm

UK WEL: 1ppm

物性等

融点(°C): -35.8

沸点(°C): 90.3

別名: 2-メチル-2-プロペンニトリル, α-メチルアクリロニトリル

サンプリング

分析法

サンプリング容器: 500mL Bottle-Vac Glass キャニスター
(Entech Instruments)

0.45L MiniCan

(Entech Instruments)

サンプリング流量: 1~2mL/min

(容器容量で調整)

保存性 : 捕集後、室温で9日間迄安定

分析方法: キャニスター採取 - 非濃縮 -GC/MS 法

装置 : Agilent 6890A GC (Agilent)

Agilent 5973N MS (Agilent)

Entech 7032AQ-L Loop Autosampler

(Entech Instruments)

カラム : Agilent DB-1 (60m x 0.32mmID x 1.0 μm)

キャリアガス: He, 1.6m/min

導入量 : 1mL, Split 1:10

精度

オープン温度: 40°C (6.5min) -15°C/min-110°C (1min)

注入口温度: 220°C

検出下限 (LOD): 0.003ppm

MS I/F 温度: 250°C

定量下限 (LOQ): 0.009ppm

MS イオン源温度: 230°C

四重極温度: 150°C MS モード: SIM

設定イオン (m/z): T: 67, Q1: 41

計量管容量: 1mL

バルブ温度: 90°C

保持時間 7.2 分

検量線: 絶対検量線法

参考

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method T0-15

(別紙②) メタクリロニトリル標準測定分析法 (キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS)

構造式(示性式): C₄H₅N

分子量: 67.09

CAS No.: 126-98-7

許容濃度

ACGIH: 1ppm

UK WEL: 1ppm

物性等

融点(°C): -35.8

沸点(°C): 90.3

別名: 2-メチル-2-プロペンニトリル, α-メチルアクリロニトリル

サンプリング

分析法

サンプリング容器: 0.6L MiniCan
(Entech Instruments)

サンプリング流量: 1~2mL/min
(容器容量で調整)

保存性 : 捕集後、室温で7日間迄安定

精度

検出下限 (LOD): 0.002ppm

定量下限 (LOQ): 0.006ppm

Trap 1: PDMS, Trap 2: Empty, Trap 3: Tenax TA

分析方法: キャニスター採取 - 低温濃縮 - GC/MS 法

装置 : Agilent 7890A GC (Agilent)
Agilent 5975C MS (Agilent)
Entech 7150 Preconcentrator
(Entech Instruments)

カラム : Agilent DB-1 (60m x 0.32mmID x 1.0 μm)

キャリアガス: He, 2m/min

導入量 : 50mL, 全量濃縮導入

オープン温度: 40°C (6.5min) -15°C/min-110°C (1min)

注入口温度: 220°C

MS I/F 温度: 250°C

MS イオン源温度: 230°C

四重極温度: 150°C MS モード: SIM

設定イオン (m/z): T: 67, Q1: 41

濃縮時トラップ温度:

Trap 1: 50°C, Trap 2: -20°C, Trap 3: -10°C

脱着時トラップ温度:

Trap 1: 230°C, Trap 2: 90°C, Trap 3: 230°C

クライオフォーカス温度: -50°C

保持時間: 8.57分

検量線: 絶対検量線法

参考

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15