

メチルターシャリーブチルエーテル（別名 MTBE）の測定・分析手法に関する
検討結果報告書

令和 4 年 3 月 1 日

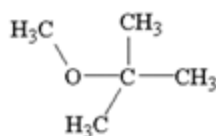
測定手法等検討評価委員会

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

1. はじめに

メチルターシャリーブチルエーテル（以下 **MTBE** と表記する）の物理化学的性状を表 1 に示した¹⁾（表 1）。

表 1 MTBE の物理化学的性状

CAS No.	1634-04-4	
別名	1-メトキシ-1,1-ジメチルエタン メチル- <i>tert</i> -ブチルエーテル、 <i>t</i> -ブチルメチルエーテル 2-Methoxy-2-methylpropane	
用途	オクタン価向上剤（アンチノック剤とも呼ばれる）、医薬用溶剤、植物油の抽出溶剤	
構造式	 分子式：C₅H₁₂O	
分子量	88.15	
物性	比重	0.741（20℃）
	沸点	55℃
	融点	-108.6℃
	蒸気圧	27 kPa（20℃）
	性状	テルペン臭を有した無色の液体
許容濃度等	日本産業衛生学会	設定されていない
	ACGIH (TLV-TWA)	50 ppm (183.3 mg/m ³)
	管理濃度	設定されていない

気中濃度として、ACGIH-TLV-TWA 50 ppm（183.3 mg/m³）を暫定二次評価値（E）とし、この 1/1000 から 2 倍の範囲における捕集および分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

現在、MTBE の測定およびその分析方法に関する公定法として、NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health) Methods²⁾が示されている（表 2）。

表 2 測定および分析手法に関する文献調査

出典	サンプリング法	脱着溶媒	分析方法
NIOSH Method 1615, Issue 2	固体捕集 Charcoal、(400 mg/200 mg)	二硫化炭素 (CS ₂)	GC-FID (水素炎イオン化検出器)

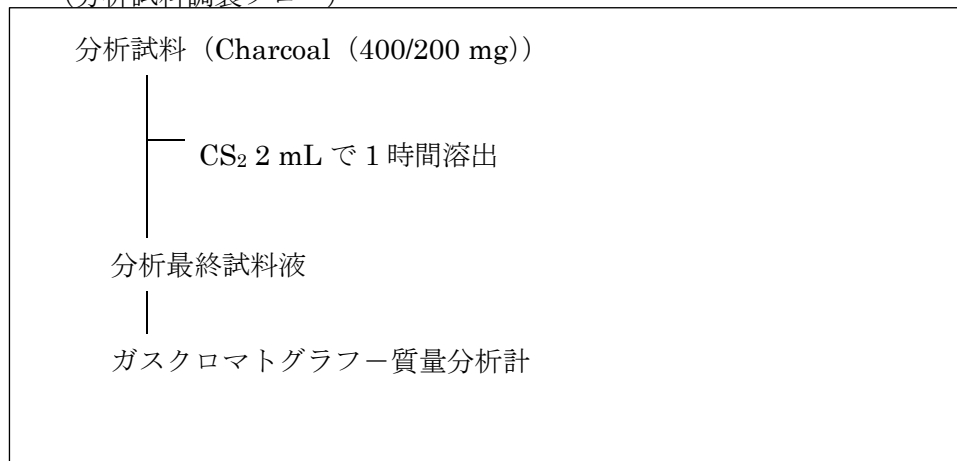
3. 捕集および分析条件

低濃度まで精度良く測定および分析方法を検討するため、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) を採用する (表 3)。

表 3 捕集方法および分析条件等

捕集方法	
捕集管	活性炭チューブ(球状活性炭)258A-20 (ガステック)
吸引速度	0.1 L/min.
脱着溶媒	CS ₂
分析条件等	
装置	ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) 株式会社島津製作所 GCMS-QP2010 SE
分析カラム	SH-PolarWax (長さ 30 m×内径 0.25 mm I.D.×膜厚 0.50 μm)
標準試薬	<i>t</i> -ブチルメチルエーテル (FUJIFILM・水質試験用) 溶媒 : CS ₂ (FUJIFILM・作業環境測定用)
キャリアガス	He 1.68mL/min. (カラム流量)
注入法	スプリット (1:100) キャリアガスセーブのため、注入 3 分後スプリット比 1:10
注入量	1 μL (Split/Splitless Liner RESTEKcat#20956)
オープン温度	50°C (1 min.) → (5°C/min.) → 70°C → (25°C/min.) → 240°C (3 min.)
注入口温度	230°C
イオン源温度	200°C
インターフェース温度	240°C
イオン化法	EI 法
イオン化電圧	70 V
エミッション電流	20 μA
測定モード	SIM
測定イオン (<i>m/z</i>)	MTBE : 73 (確認イオン : 41、57)
保持時間	MTBE : 1.4 min.付近
検量線	絶対検量線法

(分析試料調製フロー)



4. ブランク

捕集剤（活性炭）600 mg を抽出溶媒（CS₂）2 mL で抽出し、ブランク確認を行ったところ、測定対象物質の保持時間（約 1.4 min.）に対象となるピークは認められなかった。抽出した液の SIM クロマトグラムを図 1 に示す。

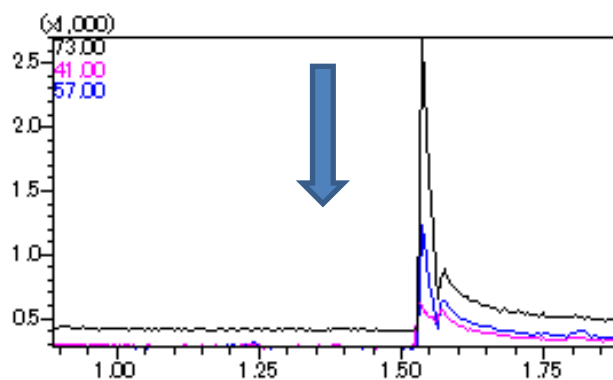


図 1 捕集剤抽出液の SIM クロマトグラム

5. 破過

今回の検討で使用する活性炭チューブに MTBE を 9000 µg 添加後、0.1 mL/min. で 240 分間室内空気を通気した（室温 24.5±1℃、湿度 22±5%）。その後、一層目（活性炭 400 mg）および二層目（活性炭 200 mg）をそれぞれ取り出し、CS₂ 溶媒で MTBE を脱着し、面積値を比較した。

結果を表 4 に示す。二層目では目的物がほとんど検出されなかったため、240 分間通気させても破過は認められない結果となった。

よって、サンプリング時間は確認のとれた最長 240 分間とし、更に長時間作業の場合には、活性炭チューブを交換することとする。

表4 破過試験結果

添加量 (μg)	平均面積		2層目／1層目 (%)
	1層目	2層目	
9000	5827783	0	0

(n=5)

6. 脱着率

脱着率試験は、1/1000E から 2E の濃度の空気を 0.1 L/min. で 240 分間吸引した時に、捕集剤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標準液を活性炭チューブに添加した。実際の気中濃度換算値は、0.05～100 ppm（0.001E～2E）の範囲となる。（10 分間吸引では、1.2～2400 ppm の範囲となる。）

溶媒で濃度調整した標準液を活性炭チューブに 4.5 μg（0.001E 相当）、450 μg（0.1E 相当）、9000 μg（2E 相当）添加後、直ちに 0.1 L/min. で 10 分間室内空気を通気（室温 $24.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $22 \pm 5\%$ ）させ、吸着剤部分を取り出しバイアル瓶に封入し、冷蔵庫（4℃）で一晩保管した後、2 mL の CS₂ を添加、分析し、脱着率を求めた。

その結果を表 5 に示す。いずれの濃度でも平均脱着率は、90%以上であった。

表5 脱着率

添加量 (μg)		脱着率 (%)		RSD (%)
		Mean	SD	
4.5	(0.001E 相当)	102.8 ±	2.4	2.3
450	(0.1E 相当)	97.2 ±	1.9	2.0
9000	(2E 相当)	99.7 ±	1.3	1.3

(n=5)

なお、本試験に関しては、183.3 mg/m³すなわち、4.4 mg/24L=2200 mg/L（ppm）が E 相当となる。1 μL 添加後に CS₂ 2 mL で抽出することを考えると、2000 倍濃い液は作成できず、4.5 mg/mL（2E 相当）を作製し、各試験では、それぞれ 20 μL ずつ活性炭チューブに添加し、2 mL で脱着を行った。

7. クロマトグラム

MTBE の質量スペクトルを図 2 に、トータルイオンカレントクロマトグラム (TIC クロマトグラム) および SIM クロマトグラムを図 3 に示す。

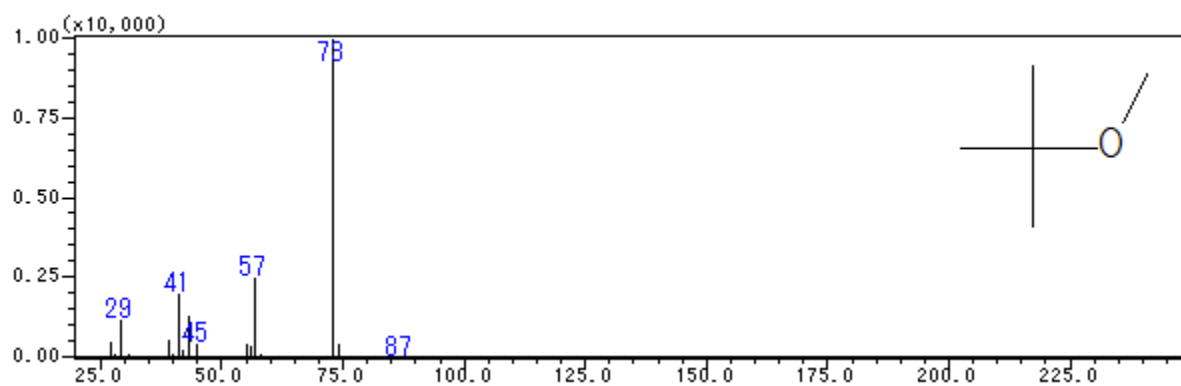


図 2 MTBE の質量スペクトル

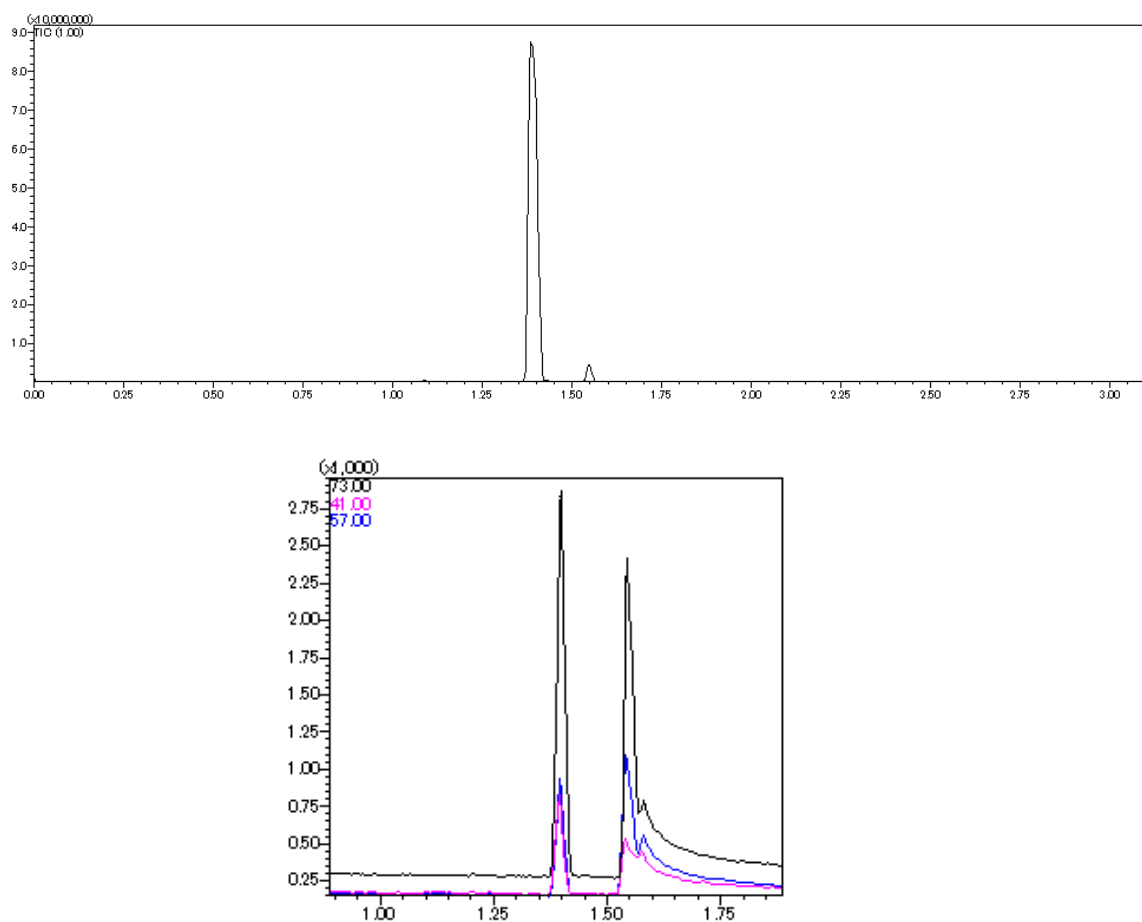


図 3 MTBE の各種クロマトグラム

(上) MTBE 原液 (TIC クロマトグラム)

(下) 2 $\mu\text{g/mL}$ (SIM クロマトグラム)

8. 検量線

MTBEをCS₂で希釈し、2、10、50、200、1000、5000 µg/mLの6段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認した。

その結果、全濃度範囲で良好な直線性（相関係数 R=0.99939）が得られた。検量線を図4に示す。

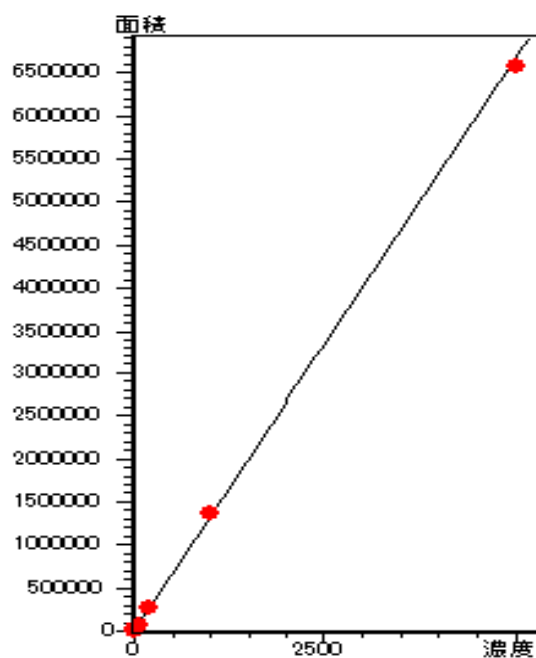


図4 MTBE の検量線

($Y=1334.653X+81.37394$ 、重み付け法： $1/C^2$)

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の 2 µg/mL (0.1 L/min. で 240 分間測定した場合、気中濃度 50 ppb、1/1000E に相当) を 5 サンプル分析し、面積の標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差 (SD) から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD}/a$$

$$\text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}/a \quad * a=1334.653 \text{ は検量線の傾き}$$

結果を表 6 に示す。定量下限値より求められる気中濃度は、24L で 0.013 ppm (0.046 mg/m³) となり、1/3846E となる。

表 6 検出下限・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 (µg/mL)	0.16	0.55
24L 採気時の気中濃度 (ppm) *	0.0036	0.013
(mg/m ³) *	0.013	0.046
1L 採気時の気中濃度 (ppm) *	0.087	0.30
(mg/m ³) *	0.32	1.1

* 2 mL 脱着とした時

備考：溶液濃度の検出下限 (3SD) および定量下限 (10SD) は、有効数字 3 桁で 4 桁目を切り上げた。

気中濃度の検出下限および定量下限は、有効数字 2 桁で四捨五入とした。

10. 添加回収率 (通気試験)

回収率試験は、1/1000E から 2E の濃度の空気を 0.1 L/min. で 240 分間吸引した時に、捕集剤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標準液を活性炭チューブに 4.5 µg (0.001E 相当)、450 µg (0.1E 相当)、9000 µg (2E 相当) 添加後、直ちに 0.1 L/min. で 240 分間室内空気を通気 (室温 24.5 ± 1℃、湿度 22 ± 5%) させた。その後、脱着・分析を行い、回収率を求めた。

その結果を表 7 に示す。いずれの濃度でも平均回収率は 90% 以上であった。

表 7 回収率

添加量 (μg)		回収率 (%)		RSD (%)
		Mean	SD	
4.5	(0.001E 相当)	100.2 ± 1.6		1.6
450	(0.1E 相当)	92.5 ± 0.6		0.7
9000	(2E 相当)	96.3 ± 3.0		3.1
				(n=5)

1 1. 保存性

保存性試験は、1/1000E から 2E の濃度の空気を 0.1 L/min. で 240 分間吸引した時に、捕集剤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標準液を活性炭チューブに 4.5 μg (0.001E 相当)、450 μg (0.1E 相当)、9000 μg (2E 相当) 添加後、直ちに 0.1 L/min. で 240 分間室内空気を通気（室温 $24.5 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $22 \pm 2\%$ ）させ、バイアル瓶に入れた後、冷蔵庫（ 4°C ）で保管した。

サンプル調製直後を基準（0 日目）とし、1、3、5 日後に脱着・分析を行い、保存率を確認した。その結果を表 8、図 5 に示す。いずれの濃度でも 5 日後までは冷蔵保管することで 90% 以上保存できることが確認された。

表 8 保存率

添加量 (μg)	保存 日数	保存率 (%)		RSD (%)
		Mean	SD	
4.5 (0.001E 相当)	0	100.2 $\pm$ 1.6		1.6
	1	97.5 $\pm$ 1.4		1.4
	3	94.2 $\pm$ 3.5		3.7
	5	96.4 $\pm$ 1.1		1.2
450 (0.1E 相当)	0	92.2 $\pm$ 0.6		0.7
	1	102.0 $\pm$ 3.8		3.7
	3	97.6 $\pm$ 2.0		2.0
	5	98.4 $\pm$ 2.2		2.2
9000 (2E 相当)	0	99.6 $\pm$ 3.0		3.0
	1	99.1 $\pm$ 1.8		1.8
	3	100.4 $\pm$ 3.9		3.9
	5	102.4 $\pm$ 1.4		1.3

(n=5)

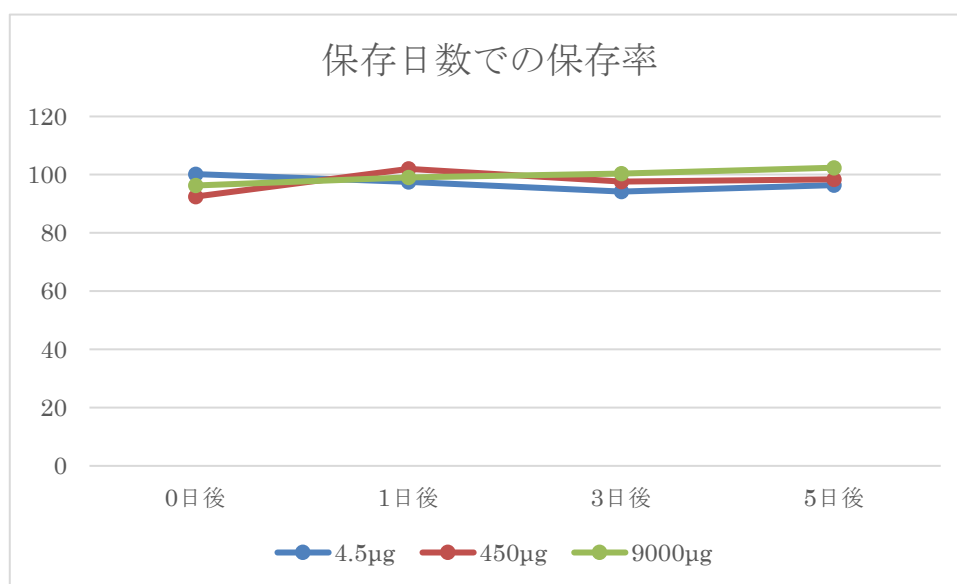


図 5 保存率

12. まとめ

本検討の結果、MTBE を 1/1000E から 2E 倍まで精度良く、測定および分析できることを確認した。10 分間捕集の作業環境測定に応用可能である。

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. 検討機関



14. 参考文献

1. 厚生労働省 職場のあんぜんサイト GHS モデルラベル・モデル SDS 情報
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) :
Method 1615, Issue 2

(別紙) メチルターシャリーブチルエーテル (別名 MTBE) 標準測定分析法

化学式：C ₅ H ₁₂ O		分子量：88.15	CAS No.：1634-04-4
許容濃度等： 日本産業衛生学会：設定されていない ACGIH (TLV-TWA)：50 ppm（183.3 mg/m ³ ） 管理濃度：設定されていない		物性等 沸 点：55℃ 融 点：-108.6℃ 蒸気圧：27kPa（20℃） 性 状：テルペン臭を有した無色の液体	
別名：1-メトキシ-1,1-ジメチルエタン、メチル- <i>tert</i> -ブチルエーテル、 <i>t</i> -ブチルメチルエーテル 2-Methoxy-2-methylpropane など			
サンプリング		分析	
サンプラー：活性炭チューブ（球状活性炭） 258A-20（ガステック） サンプリング流量：0.1 L/min. サンプリング時間：240 分間（24 L）		分析方法：ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS） 脱着溶媒：二硫化炭素 2 mL（1 時間溶出） 分析機器：株式会社島津製作所 GCMS-QP2010 SE <GC 部> カラム：SH-PolarWax （長さ 30 m×内径 0.25 mm、膜厚 0.5μm） （島津 GLC、Cat No. 227-36248-01） オープン温度：50℃(1 min.)→（5℃/min.）→ 70℃→（25℃/min.）→240℃（3 min.）	
保存性：冷蔵で少なくとも 5 日間までは変化がないことを確認。 ブランク：検出せず		注入口温度：230℃ イオン源温度：200℃ インターフェース温度：240℃ 注入法：スプリット（1：100） 注入量：1 μL （Split/Splitless Liner RESTEK、Cat No. 20956） キャリアガス：He 1.68 mL/min. <MS 部> イオン化法：EI 法 イオン化電圧：70 V エミッション電流：20 μA 測定モード：SIM 測定質量 (<i>m/z</i>)：定量イオン 73（確認用 41、57） 定量法：絶対検量線法 検量線：2～5000 μg/mL の範囲で直線性が得られている。 分析時の保持時間：1.4 min.付近	
精度			
脱着率：添加量 4.5 μg の場合 102.8% 450 μg の場合 97.2% 9000 μg の場合 99.7%			
回収率：添加量 4.5 μg の場合 100.2% （4 時間）450 μg の場合 92.5% 9000 μg の場合 96.3%			
定量下限（10SD） （採気量：24 L、抽出液量：2 mL） 0.55 μg/mL 0.013 ppm （採気量：1 L、抽出液量：2 mL） 0.30 ppm			
検出下限（3SD） （採気量：24 L、抽出液量：2 mL） 0.16 μg/mL 0.0036 ppm （採気量：1 L、抽出液量：2 mL） 0.087 ppm			
適用：個人ばく露測定、作業環境測定			
妨害：確認されていない。			
文献：			
1. 厚生労働省 職場のあんぜんサイト GHS モデルラベル・モデル SDS 情報			
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)：			
Method 1615, Issue 2			

作成日 ; 令和 4 年 3 月 1 日