

フェニルオキシランの分析測定法に関する検討結果報告書



1. はじめに

分析方法の検討は多くの作業環境測定機関で測定が容易に出来るように考慮した。考慮には次のことが含まれる 1. ポピュラーに使用されている分析機器であること。 2. 作業環境測定時間 (B 測定 10 分) で分析が可能であること。

2. フェニルオキシランの性質等

フェニルオキシランの CAS 番号、構造式、物性、許容濃度等を表 1 に示す。

表 1. フェニルオキシランの性質.

CAS No.	9 6 - 0 9 - 3	
構造式	C_8H_8O (分子量 : 120.2)	
物 性	比 重	1.052
	沸 点	194°C
	融 点	-36.6°C
	蒸気圧	40 Pa (20°C)

3. 捕集方法および分析方法について

捕集は二層式の Tenax を捕集材とした固体捕集方法とし、抽出は Tenax から内部標準物質含有の酢酸エチル 2 ml で行ない、キャピラリカラムを装備したガスクロマトグラフ (FID) で分析した。なおキャピラリカラムおよび注入方法にスプリット法を使用しているために内部標準法 (Internal Standard) を採用した。内部標準には作業環境およびガソリン等に含有されていない tert-ブチルベンゼンを用いた。ガスクロマトグラフによる分析は表 2 にしめす。

表 2 ガスクロマトグラフによる分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent GC 6890N
カラム	DB-WAX, 60m × 0.25mm ϕ × 0.50 μ m
カラム温度	50°C(1min) - 10°C/min - 150°C(15min) - 40°C/min - 200°C(2min)
キャリアーガス	He : 1.8ml/min(30cm/sec)
注入法	スプリット(10 : 1)
注入口	200°C
検出器	200°C FID
注入量	1.0 μ l

4. 検量線と定量下限値

フェニルオキシランの検量線の検討濃度は許容濃度と作業環境測定 of 捕集量 (B 測定 10 分捕集、サンプリング速度 0.2 l/min) を顧慮して 7 種類の濃度 0、2.8、5.6、11.5、23.1、46.2、92.3 $\mu\text{g/ml}$ を作りその検量線の直線性について確認を行った。溶液濃度と分析値とは良好な直線関係が得られた (表 3、図 1)。

表 3. 溶液濃度と分析値の関係

溶液濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	フェニルオキシラン/IS (面積比)
0	0
3.2	0.013
6.4	0.027
12.8	0.052
25.5	0.105
51.0	0.208
102.0	0.417

面積比は 5 回の平均値

IS は tert-ブチルベンゼン

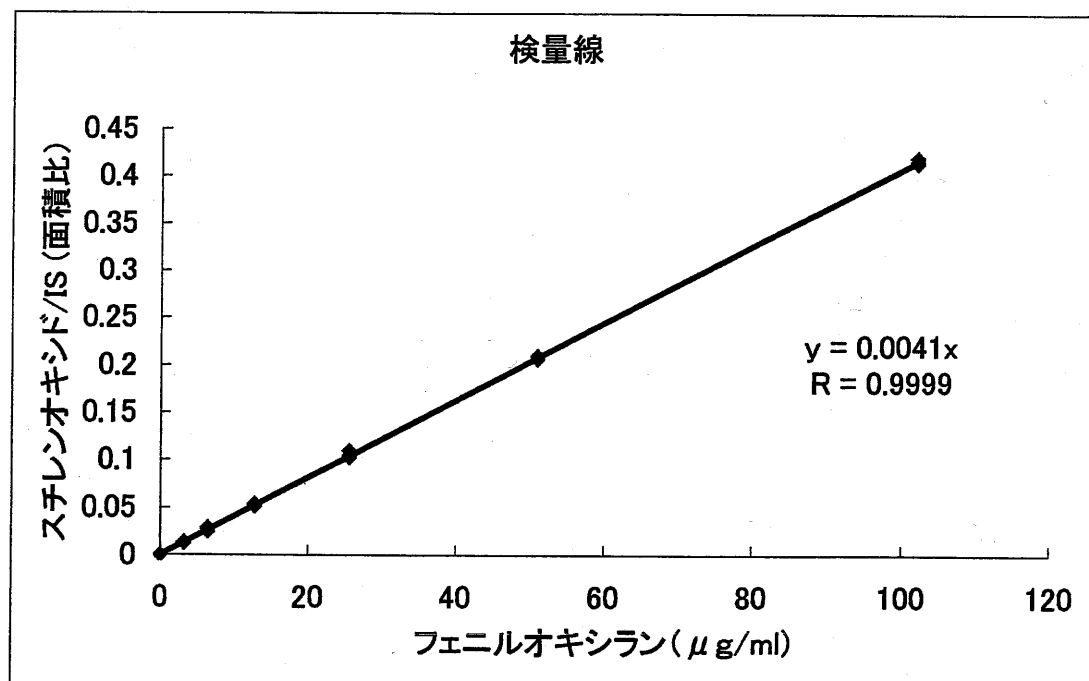


図 1. フェニルオキシランの検量線

定量下限値は濃度が $3.2 \mu\text{g/ml}$ の標準溶液を繰返し 5 回分析し、その結果の標準偏差の 10 倍を定量下限値として計算すると $1.5 \mu\text{g/ml}$ となった。この値を使って、 0.2ml/ml で 10 分間測定したと仮定して気中濃度を計算すると定量下限値は 0.37ppm となる。

$$1.5 \mu\text{g/ml} * 2 \text{ ml} / 10\text{min} * 0.2\text{l/min} = 1.5 \mu\text{g/l} =$$

$$0.0015\text{mg/L} * 24.47\text{L}/120200\text{mg} = 0.031/120200 = 0.31\text{ppm}$$

5. 脱着率について

脱着率の検討は相平衡法と直接添加法が一般的には行われが、直接添加法が空気中のサンプルの吸着の仕組みに近いと一般的に言われているため、今回は直接添加法で行った。直接添加法は Tenax 管にマイクロシリンジなどを用いて試料を Tenax に直接添加し、乾燥後、溶媒で抽出して分析する方法である。3 種類の高濃度の既知試料 (A: $12.8 \mu\text{g/ml}$ 、B: $25.5 \mu\text{g/ml}$ 、C: $51.1 \mu\text{g/ml}$) $5 \mu\text{l}$ を Tenax 管の 1 層目に添加し、室温で 2 時間乾燥後、元の状態に復元し、酢酸エチル 2ml で抽出し分析した。なお対照となる標準溶液 3 種類は 2ml の酢酸エチルに既知試料 $5 \mu\text{l}$ を加えて調製した。表 4. に直接添加法による脱着率を示す。脱着率は 99.6 から 94.8% であった。

表 4. 直接添加法による脱着率

フェニルオキシラン		標準溶液	Tenax	脱着率 (%)
A($12.8 \mu\text{g/ml}$)	平均値	0.0499	0.0497	99.57
	SD	0.0006	0.0024	
B($25.5 \mu\text{g/ml}$)	平均値	0.1000	0.0957	95.75
	SD	0.0013	0.0020	
C($51.1 \mu\text{g/ml}$)	平均値	0.1988	0.1884	94.79
	SD	0.0012	0.0012	

Tenax 管の 1 層目に酢酸エチルに溶解した、高濃度のフェニルオキシランを $5 \mu\text{l}$ 添加した。

標準液、Tenax の値は、フェニルオキシラン面積/IS 面積を示す。

標準溶液は 4 サンプル、Tenax は 3 サンプルの平均値と標準偏差(SD)を示す。

抽出は酢酸エチル 2ml で行った。

6. 保存性

保存性は Tenax に直接添加した時を 0 日とし、次の日を 1 日目、一週間後を 7 日目とした。Tenax は遮蔽し、4℃の冷蔵庫で保存した。保存性は 0 日目を 100%としてその変化を調べた (表 5.)。7 日後の保存性の変化は 99.78%から 93.62%であった。

表 5. 直接添加法による保存性

フェニルオキシラン		0 日	1 日後	7 日後	1 日後%	7 日後%
A(12.8 μ g/ml)	平均値	0.0497	0.0473	0.0465	95.11	93.62
	SD	0.0024	0.0005	0.0056		
B(25.5 μ g/ml)	平均値	0.0957	0.0944	0.0955	98.64	99.78
	SD	0.0020	0.0010	0.0003		
C(51.1 μ g/ml)	平均値	0.1884	0.1891	0.1852	100.34	98.78
	SD	0.0012	0.0037	0.0010		

保存は Tenax 管を遮蔽し、4℃の冷蔵庫で保存した。

3 サンプルの平均値と標準偏差を示した。

値は、フェニルオキシラン面積/IS 面積で示した。

抽出は、酢酸エチル 2 ml で行った。

7. 結論

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。

(別紙)

フェニルオキシランの標準測定分析法

構造式: C8H8O 分子量: 120.2 CASNo: 16-09-3	
許容濃度等: 産業衛生学会 なし ACGIH なし	物性等 比重: 1.052 沸点: 194℃; 融点: -36.6℃ 蒸気圧: 40 Pa (20℃)
別名	1,2-Epoxyethylbenzene Phenethylene oxide Styrene epoxide
サンプリング	分析
サンプラー: Tenax 管 サンプリング流量: 0.2ℓ/min、10min 採気量 保存性 遮蔽、冷蔵保存 7日間までの変化 93% ブランク	分析方法: ガスクロマトグラフ法 脱着: 酢酸エチル 2mℓ、 機器: AgilentGC6890N カラム: DB-WAX 60m×0.25mm×0.5 μ m 温度-注入口 200℃ 検出器 FID 200℃ 昇温 50℃(1min)-10℃/min-150℃(15min)- 40℃/min-200℃(2min) 注入法: スプリット(10:1)、 パルス圧 30psi 導入量: 1 μ ℓ キャリアガス: He 1.8ml/min(30cm/sec) メイクアップ: N ₂ ヘッド圧: 30psi 検量線: 酢酸エチル溶媒で調整 3.2 から 102.0 μ g/ml 内部標準法 内部標準物質 tert-ブチルベンゼン(240 μ g/ml)
精度	
脱着(回収)率 直接添加法 高濃度の標準液 5 μ ℓ 添加、2mℓ の酢酸エチルで脱着し、51.1 μ g/l を得た。脱着率約 95% 定量下限 (S/N=5) 1.5 μ g/ml (脱着液 2mℓ で) 0.31ppm (採気量 2 ℓ として)	
適用	
妨害	
他の方法 参考	