

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

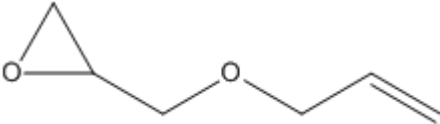
目次

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	1
3. 捕集および分析条件.....	2
3-1. 試薬.....	2
3-2. 捕集カートリッジ及び吸引ポンプ.....	2
3-3. サンプリング.....	2
3-4. 試料調製.....	2
3-5. 測定機器.....	2
4. ブランク.....	3
5. 破過.....	3
6. クロマトグラム.....	3
8. 検出下限および定量下限.....	4
9. 脱着率.....	5
10. 保存性.....	5
11. 回収率試験（通気試験）.....	6
12. まとめ.....	6
13. 検討機関.....	6
14. 参考文献.....	6

1. はじめに

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの物理化学的性状を示す¹⁾ (表1)。

表1 1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの物理化学的性状

CAS No.	106-92-3	
別名	アリルグリシジルエーテル	
用途	シランカップリング剤の原料、アクリルゴムのモノマー、アクリル繊維や羊毛の改質、接着剤、塗料用樹脂、ポリウレタンゴムの耐寒、耐油化、ポリエーテルゴムのモノマー等	
構造式		
分子量	114.14	
物性	比重	0.9698 g/mL (20℃)
	沸点	154℃
	融点	-100℃
	蒸気圧	0.63 kPa (25℃)
	形状	常温・常圧で無色の液体。
許容濃度等	日本産衛学会	未設定
	ACGIH (TWA)	1 ppm (2009)

2. 文献調査

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの測定方法に関する文献を表2に示す。

表2 1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの測定方法に関する文献

出典	捕集方法	脱着溶媒	測定範囲	分析方法
NIOSH No.2545	Tenax GC	ジエチルエーテル	2.0~20ppm	GC/FID
化学物質分析法開発調査 報告書(2016年度版) 環境省総合環境政策局 環境保健部環境安全課	Sep-Pak Plus AC-2	アセトン	5.0~5000 ng/mL (液濃度)	GC/HRMS

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの測定手法については、NIOSH及び環境省の化学物質分析法開発調査報告書で報告されている。しかし、個人ばく露濃度測定及び作業環境測定の測定手法は示されておらず、職場における化学物質リスク評価の対象物質となっていることから、これらの文献を参考に個人ばく露濃度測定及び作業環境測定手法の検討を行った。なお、本検討ではACGIH TLV-TWAの1 ppmを暫定二次評価値 (E) として、1 ppmの1/1000~2倍の濃度範囲における捕集及び分析方法の検討を行った。

3. 捕集および分析条件

本検討では低濃度まで精度よく測定できる手法の確立を目指していることから、分析装置として GC/MS を採用し、GC/MS 法における検量線の直線性、定量下限、検出下限等を調べた。また、捕集剤には Sep-Pak Plus AC-2 を使い、残留農薬・PCB 試験用アセトン（以下、残農アセトン）を脱着溶媒として脱着操作を行い、脱着率、保存安定性の確認を行った。

3-1. 試薬

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン（東京化成工業㈱ >99%）

アセトン（和光純薬工業㈱ 残留農薬・PCB 試験用 >99.5%）

トルエン-d8（関東化学株式会社 99.5% < (0.03% TMS)

3-2. 捕集カートリッジ及び吸引ポンプ

捕集カートリッジ：Sep-Pak Plus AC-2 Waters 製

吸引ポンプ：Σ30N 柴田科学株式会社製

3-3. サンプリング

予め Sep-Pak Plus AC-2 を 5 mL の残農アセトンで洗浄し、窒素で十分にパージして乾燥する。

個人ばく露濃度測定については 24 L (0.1 L/min で 4 時間)、作業環境測定については 1 L (0.1 L/min で 10 分間) の捕集を想定して測定手法の検討を行う。試料採取後の捕集カートリッジは、キャップをして冷蔵庫 (5°C) で保管する。

3-4. 試料調製

捕集カートリッジに 5 mL のガラスシリンジを接続し、2.0 mL 残農アセトンを添加、4 mL のガラス製バイアル瓶に抽出した。その後抽出液を 1.0 mL 分取し、約 100 µg/mL のトルエン-d8 を 5 µL 添加して最終試料液とした。

3-5. 測定機器

表 3 に測定条件を示す。

表 3 GC/MS 測定条件

装置	GC/MS 6890N/5973MSD (アジレント製)
カラム	stabilWAX (30 m, 0.25 mm, 0.5 µm) (RESTEK 製)
キャリアガス	He 1.0 mL/min
注入量	1 µL
注入法	スプリット (10:1)
オープン温度	40°C (1 min) → 5°C/min → 100°C (5min) → 20°C/min → 150°C (2min)
注入口温度	200°C
イオン源温度	230°C
インターフェース温度	250°C
イオン化法	EI 法 (70eV)
測定モード	SIM
測定イオン (m/z)	1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン : 57 (確認用 41) トルエン-d8 (内標) : 98 (確認用 100)
検量線	内部標準法

4. ブランク

脱着溶媒のブランク試験を行ったところ、1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンは検出されず、妨害ピークも認められなかった。また、捕集カートリッジのブランク試験も実施したが、1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン及び妨害ピークは確認されなかった。

5. 破過

捕集カートリッジを2連で接続し、気中濃度(24 L中)が2 ppm(2E)となるよう、1段目に標準を230 µg添加した。その後4時間通気し、3-4.に従い調製した試料を1段目と2段目を別々に分析した。その結果、1段目の回収率は92.3%で、2段目はピークが検出されなかったため、破過は確認されなかった。

6. クロマトグラム

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの質量スペクトルを図2に、測定クロマトグラムの例を図3、4に示す。

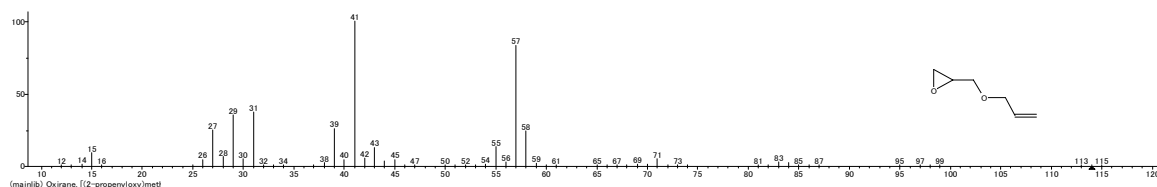


図2 1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンの質量スペクトル

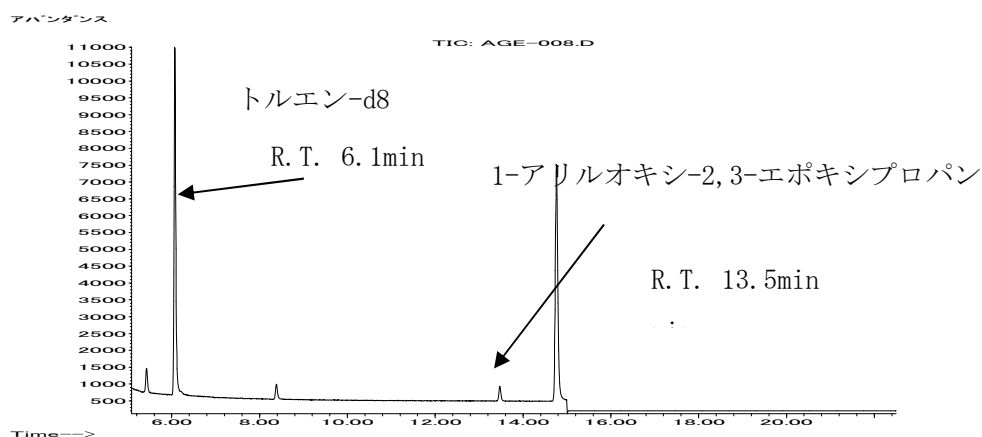


図3 測定クロマトグラム 1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン濃度 0.048 µg/mL
スプリット 10 : 1(TIC)

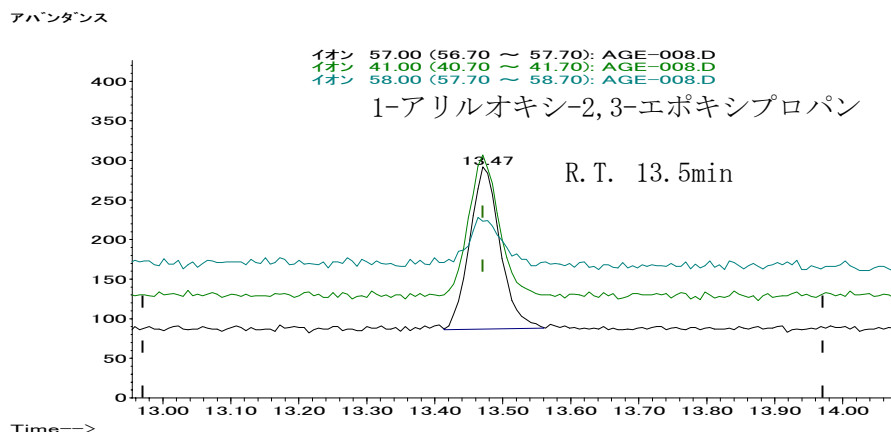


図4 測定クロマトグラム 1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン濃度 0.048 $\mu\text{g/mL}$
 スプリット 10 : 1 (SIM)

7. 検量線

10 mLメスフラスコの標線付近まで溶媒を入れたのち、10 μL マイクロシリンジを用いて1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパンを5 μL 添加してメスアップし、480 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製した（なお、本検討では標準物質を純度99%、密度0.9695 g/mL として調製を行う）。これを順次希釈して0.048、0.144、0.24、0.48、2.4、4.8、24、48 $\mu\text{g/mL}$ 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。これは、0.1 L/minで240 min採気した場合0.00086~0.86Eに相当し、スプリット10 : 1の注入法で検量線を作成した。結果は図5のようになり0.048~48 $\mu\text{g/mL}$ (0.00086~0.86E相当) の範囲で良好な直線性を得ることができた。

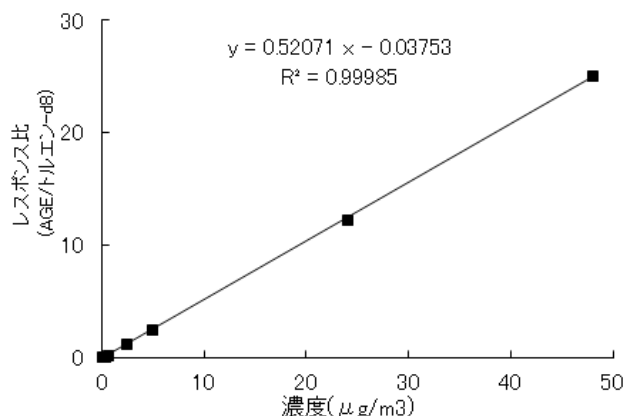


図5 検量線 (0.048~24 $\mu\text{g/mL}$) スプリット 10 : 1

8. 検出下限および定量下限

0.048 $\mu\text{g/mL}$ (0.001E 相当) の標準液をそれぞれ5回繰り返し測定して標準偏差 (SD) を求め、検出下限値及び定量下限値を算出した。その結果、24 L及び1 L採気時の気中濃度の検出下限値及び定量下限値は表4のようになり、個人ばく露濃度測定については1/1000E以下まで、作業環境測定については1/100E以下まで定量が可能である。

表4 検出下限と定量下限

	液中濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	気中濃度 個人ばく露濃度測定 (ppm at 24 L)	気中濃度 作業環境測定 (ppm at 1 L)
検出下限値 (3SD)	0.00574	0.00011	0.0025
定量下限値 (10SD)	0.0191	0.00034	0.0082

備考：液中濃度は、有効数字 3 桁。気中濃度は有効数字 2 桁で、3 桁目を切り上げた。

9. 脱着率

0.1 L/min で 4 時間採気し、2 mL の溶媒で抽出したとき、気中濃度 (24 L 中) が約 0.001、0.01、2 ppm (1/1000E、1/100E、2E に相当) となるよう、捕集カートリッジに標準をそれぞれ 0.096 μg 、0.96 μg 、230 μg 添加した。その後 0.1 L/min で 5 分間通気し、一晩冷蔵庫保存 (5°C) し、3-4 に従い抽出した試料を分析し、脱着率を調べた。結果を表 5 に示す。

表5 脱着率

	単位：% (mean \pm SD) n=5		
設定濃度 (ppm at 24 L)	0.001	0.01	2
	92.5 \pm 8.7	101.6 \pm 4.3	95.2 \pm 3.7

結果は、回収率 90%以上、変動係数 10%以下となり、良好な結果になった。

10. 保存性

脱着率試験と同様に、気中濃度 (24 L 中) が約 0.001 ppm、2 ppm となるよう、捕集カートリッジに標準をそれぞれ 0.096 μg 、230 μg 添加した。0.1 L/min で 5 分間通気した後、0、1、3、6 日間冷蔵庫保存 (5°C) し、3-4 に従い抽出した試料を分析し、回収率を調べた。結果は表 6 のようになった。

表6 保存性

単位：% (mean ± SD) n = 3

保存日数 (日)	設定濃度 (ppm at 24 L)	
	0.001	2
0	96.3 ± 2.8	98.4 ± 8.7
1	97.1 ± 7.2	97.0 ± 1.4
3	103.7 ± 1.5	96.7 ± 0.8
6	91.8 ± 7.0	90.4 ± 4.5

保存性試験においても、6日後まで回収率90%以上、変動係数10%以下となったが、6日目の結果は90%をやや上回る程度の結果であった。

1.1. 回収率試験 (通気試験)

脱着率試験と同様に、気中濃度 (24 L 中) が約 0.001、0.01、2 ppm となるよう、捕集カートリッジに標準をそれぞれ 0.096 µg、0.96 µg、230 µg 添加した。その後 0.1 L/min で 240 分間通気し、回収率を確認した。結果を表7に示す。

表7 回収率

単位：% (mean ± SD) n=5

設定濃度 (ppm at 24 L)	0.001	0.01	2
	98.9 ± 5.3	90.4 ± 7.6	92.3 ± 9.5
	20.2 ± 0.5°C 64 ± 10%		

結果は、1/1000E と 2E で回収率 90%以上、変動係数 10%以下となった。

1.2. まとめ

GC/MS 法を用いて測定を実施したところ、検量線は液濃度 0.048~48 µg/mL (0.00086~0.86E 相当) の範囲において良好な直線性を示した。この範囲より濃度が高い検体については希釈して分析する。

定量下限 (LOQ) は、0.0191 µg/mL となり、24 L 及び 1 L 採気時の気中濃度の定量下限は個人ばく露濃度測定については 1/1000E 以下まで、作業環境測定については 1/100E 以下まで定量が可能である。

また、固体捕集・溶媒脱着の標準添加による脱着率、保存安定性試験において回収率はいずれも 90%以上と良好であり、捕集後冷蔵庫保存で 6 日間安定であることを確認した。

通気安定性試験においても、各設定濃度での回収率が 90%以上となり、良好な結果が得られた。

1.3. 検討機関

一般財団法人 上越環境科学センター

1.4. 参考文献

1. 職場の安全サイト：化学物質：1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): ALLYL GLYCIDYL ETHER METHOD 2545 (1994)
3. 化学物質分析法開発調査報告書（2016年度版）環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課

(別紙)

1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン標準測定分析法

化学式：CH₂=CHCH₂OCH₂CH(O)CH₂

分子量：114.14

CASNo：106-92-3

許容濃度等：

ACGIH：TLV-TWA 1 ppm (2009)

物性等

沸点：154℃

融点：-100℃

蒸気圧：0.63 kPa (25℃)

形状：常温・常圧で無色の液体。

別名：アリルグリシジルエーテル

サンプリング		分析	
サンプラー：Sep-Pak Plus AC-2 Waters 製 使用前に残留農薬・PCB 試験用 アセトン 5 mL で洗浄し、窒素で 十分パージして乾燥すること。		分析方法：ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) 脱着：残留農薬・PCB 試験用アセトン 2 mL	
サンプリング流量：0.1 L/min		機器：Agilent 6890N/5973MSD	
サンプリング時間：240 min (24 L)		<GC 部>	
保存性：冷蔵 (5℃) で少なくとも 6 日間保存可能で あることを確認。		カラム：stabilWAX 内径 0.25 μm×膜厚 0.5 μm×長さ 30 m	
ブランク：検出せず		注入口温度 200℃	
精度		イオン源温度 230℃	
脱着率；添加量		昇温：40℃ (1min) →5℃/min→100℃ (5min)	
0.096 μg の場合	92.5%	→20℃/min→150℃ (2min)	
0.96 μg の場合	101.6%	注入法：スプリット (10:1)	
230 μg の場合	95.2%	キャリアガス：He 1.0mL/min	
回収率；添加量	98.9%	<MS 部>	
0.096 μg の場合	98.9%	イオン化法：EI	
(4 時間)	90.4%	イオン化電圧：70 eV	
230 μg の場合	92.3%	測定モード：SIM	
定量下限 (10SD)		測定質量数 (m/z)	
0.0191 μg/mL		1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン：	
0.00034 ppm(v/v) 1/2941E※ (採気量；24 L)		定量イオン 57 (確認用 41)	
0.0082 ppm(v/v) 1/123E※ (採気量；1 L)		トルエン-d8：定量イオン 98	
※:E=1 ppm (ACGIH TLV-TWA) とした場合		検量線：内部標準法 (範囲：0.048～48 μg/mL)	
検出下限 (3SD)		分析時のリテンションタイム	
0.0057 μg/mL		スプリット (10：1)：1-アリルオキシ-2,3-エポキシ ロパン 13.5 min	
0.00011 ppm(v/v) (採気量；24 L)		トルエン-d8 6.1 min	
0.0025 ppm(v/v) (採気量；1 L)			

適用：個人ばく露測定、作業環境測定

妨害：

文献：1. 職場の安全サイト：化学物質：1-アリルオキシ-2,3-エポキシプロパン

2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): ALLYL GLYCIDYL ETHER
METHOD 2545 (1994)

3. 化学物質分析法開発調査報告書 (2016 年度版) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課

平成 31 年 1 月 15 日