

酢酸ビニルの測定・分析法に関する検討結果報告書

平成21年2月27日

[Redacted]

[Redacted]

はじめに

酢酸ビニルは特徴的な臭気を有する無色透明の液体で、ポリ酢酸ビニルの合成、エチレン・スチレン・アクリレート・メタクリレート等の共重合モノマー、接着剤などに使用されている。今回、酢酸ビニルについて、個人ばく露濃度測定として0.01ppm、作業環境測定として0.1ppmを目標に精度良く定量出来るよう測定・分析法の検討を行った。

1. 物理化学的性状

酢酸ビニルについて物理化学的性状を以下に示す。

表1 酢酸ビニルについて

CAS No.	108-05-4	
構造式	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CHCH}_2$	
物性	比重	0.9338
	沸点	72.7℃
	融点	-93℃
	分子量	86.09
	蒸気圧	11.7 kPa(20℃)
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	4 ppm Ceiling
	ACGIH	10ppm

2. 捕集方法および分析方法について

OSHA の Sampling Analytical Method 51 では AmbersorbXE-347 捕集管を用い、脱着に 5%メタノール添加のジクロロメタン 1mL を使用し、水素炎イオン化型検出器 (FID) を用いたガスクロマトグラフで分析することとしている。この方法では、0.1L/min の流量で 4 時間捕集をした場合、0.01 ppm の定量が可能である。今回は作業環境測定として 10 時間の測定をした際に、0.1 ppm の定量が目標であり、また個人ばく露濃度測定には、8 時間測定において 0.01 ppm の定量が必要である。そこで今回、OSHA の Method を参考に、さらに低い濃度をターゲットに捕集法及び分析方法の検討を行った。捕集材として採用している AmbersorbXE-347 は炭素系の多孔性ポリマーであり、XAD-2 や XAD-7 のような樹脂系多孔性ポリマー吸着剤やヤシガラ活性炭、石油系活性炭よりも、酢酸ビニルの吸着性、保存性、回収率等において、特に優れていると指摘しているが、現在この捕集管は市販されていない。そこで炭素系の多孔性ポリマーであり、現在同等とされている Carboxen564 160/80mg (以下捕集管とする) を使用することとした。個人ばく露濃度測定には、酢酸ビニルの測定では既に広く使用され、当センターにおいて依頼、分析の実績のある 3M 有機ガスモニター #3520 を使用することとした。脱着溶媒は、OSHA の Method で指示している 5%メタノール添加のジクロロメタンと、二硫化炭素で試験した所、双方の脱着率に大差がなかったことから、3M 有機ガスモニターにも使用できる二硫化炭素を使用し、ガスクロマトグラフ (FID) において分析を行う事とした。ガスクロマトグラフ分析条件については表 2 に示した。また、酢酸ビニルの分析チャートを図 1 に示した。

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 GC6890(FID)
カラム	ガドリックス 70812C 50m×0.53mm×5μm
カラム温度	35℃(6min)→4℃/min→70℃(0min) →25℃/min→100℃ ランタイム: 16min
キャリアーガス	ヘリウム: 6.97psi 6.2mL/min(40cm/sec)
注入法	パルスドスプリットレス パルス圧 14psi
注入口温度	150℃
検出器	250℃ メークアップ: 窒素 (トータル 45mL/min)
注入量	1μL

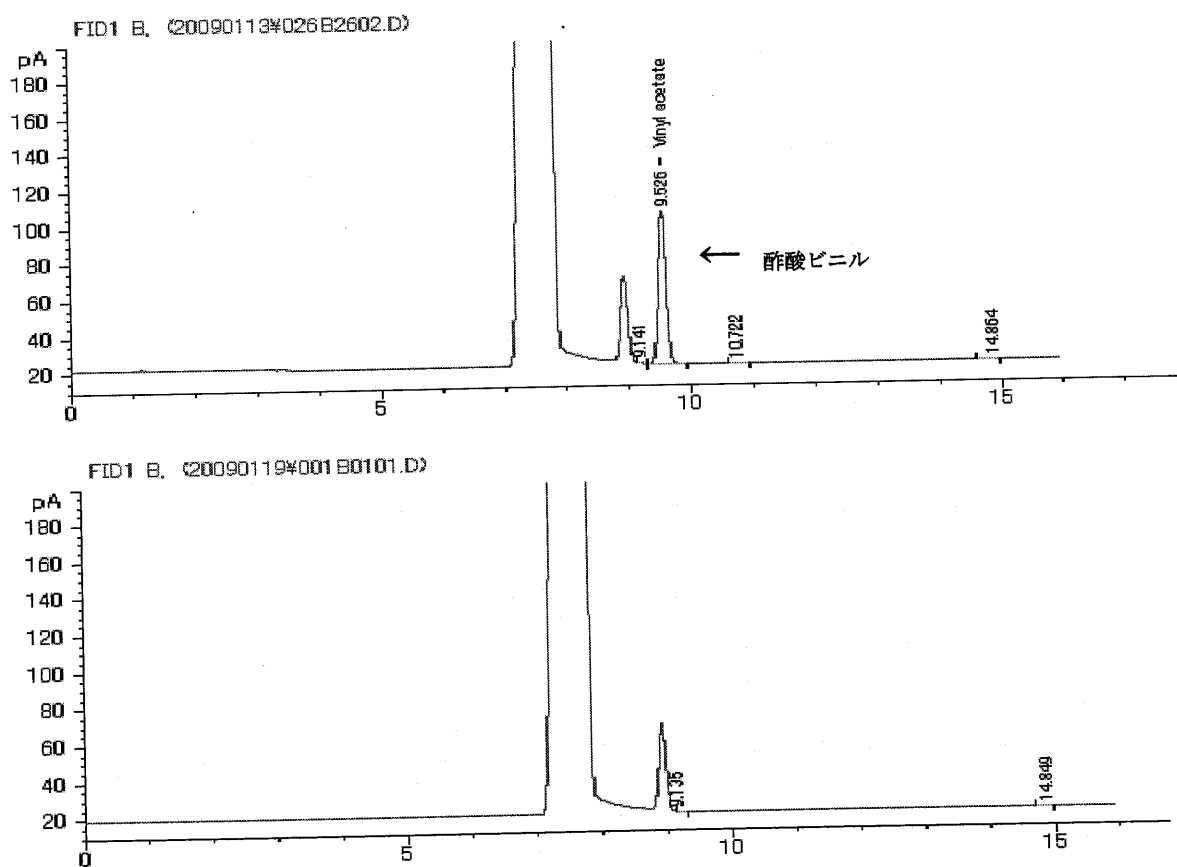


図 1 酢酸ビニルの分析チャート (Rt:9.5)

(上段: 70.0 μg/mL スタンダード 下段: 二硫化炭素溶媒ブランク)

3. 検量線の直線性について

二硫化炭素（和光純薬：作業環境測定用）に溶解した酢酸ビニル（和光純薬 特級）の濃度を0、0.700（作業環境測定、個人ばく露の目標濃度に相当）、7.00（作業環境測定、個人ばく露の目標濃度の10倍に相当）、70.0（作業環境測定第二評価値に相当）、140（作業環境測定第二評価値の二倍に相当）、700 $\mu\text{g/mL}$ （ばく露第二評価値に相当）と設定した。検量線の直線性について確認を行った結果、表3、図2-1及び図2-2に示したように良好な直線性が得られた。

表3 溶液濃度と検出エリア

溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検出エリア(pA*S) n=5
0	0
0.700	6.930
7.00	71.84
70.0	722.3
140	1429
700	7158

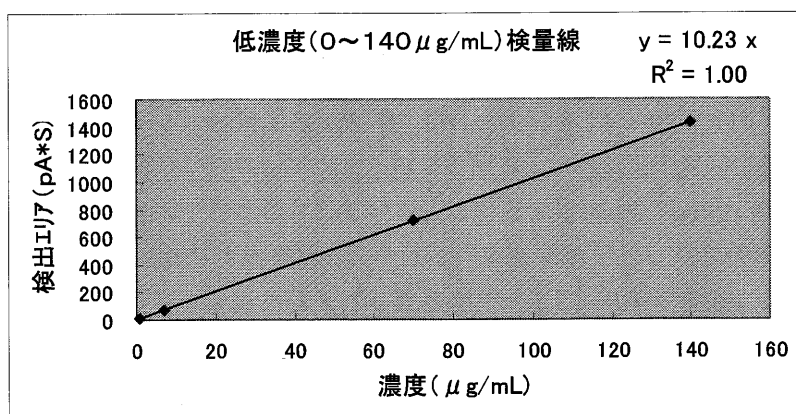


図2-1 低濃度（作業環境測定対応）検量線

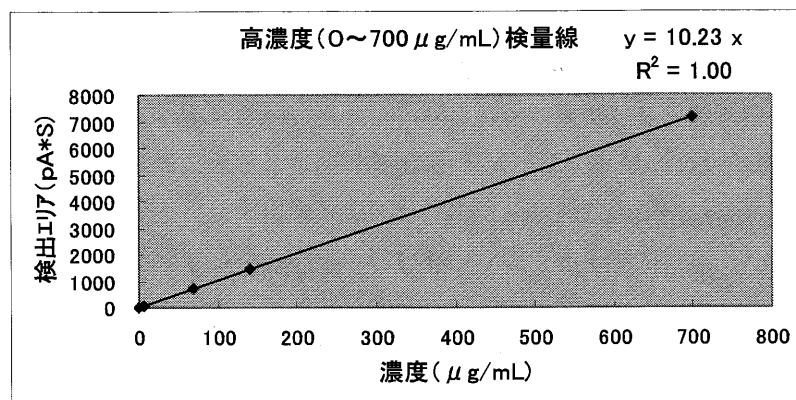


図2-2 高濃度（個人ばく露測定対応）検量線

4. (1) 脱着率について (捕集管)

脱着率の検討は直接添加法によって行った。二硫化炭素で調整した標準液をマイクロシリンジ(ハミルトン10 μ L)で0.700 μ g~140 μ g(3濃度設定)となるように捕集管1層目に添加し、0.1L/minの流量でSKC社ポケットポンプにおいて5分間通気した。捕集管には1濃度について5本添加し、密閉して1昼夜4℃の冷蔵庫内に保存した。その後、二硫化炭素1mLで60分間静置し脱着を行い、同時に捕集管に添加した標準液と同じものをマイクロシリンジで1mLの二硫化炭素に標準液を添加したものを作成し、これを対照として分析を行った。その結果を表4-1に示した。脱着率は平均して99.0%の脱着率が得られた。なお、5%メタノール添加ジクロロメタンについても脱着率の試験を行ったが(表4-2)、二硫化炭素と差がなく、3M有機ガスモニターにも使用出来る二硫化炭素を用いることとした。

表4-1 脱着率(捕集管) 通気時条件 :21.8℃ 32.3%(R.H.)

検討濃度	添加量 (μ g)	分析値平均 Area(pA*s):上段 標準偏差:下段		脱着率 (%)
		対照(n=5)	捕集管(n=5)	
作業環境測定 目標濃度相当	0.700	6.981 0.1706	6.910 0.2231	99.0
作業環境測定 目標濃度の10倍相当	7.00	75.37 2.776	75.17 2.075	99.7
作業環境測定第二 評価値の2倍相当	140	1396 6.990	1373 10.58	98.3

脱着率平均:99.0%

表4-2 脱着溶媒に5%メタノール添加ジクロロメタンを使用した際の脱着率

添加量(μ g)	脱着率(%)n=3
0.700	96.3
7.00	99.2

(2) 脱着率について (3M有機ガスモニター)

3M有機ガスモニターは、メーカーより脱着率のデータが提供されているが、今回の濃度範囲において確認を行った。ガスモニターのメンブランシートとリングを取り外し、2.5cm径にカットしたろ紙(東洋ろ紙、No.5)をガスモニター内のスぺーサープレートにのせ、プラスチックキャップを取り付けた。二硫化炭素で調整した標準液をマイクロシリンジで0.700 μ g~700 μ g(4濃度設定)となるようにキャップ上部の口から内部のろ紙に添加し、すぐに口を密閉し、蒸発した物質が活性炭シートに十分吸着するよう常温で1昼夜静置した。以上の方法は3M有機ガスモニター技術ガイドに従った。脱着は二硫化炭素1.5mLで行い、同時にガスモニターに添加した標準液と同じものをマイクロシリンジで1.5mLの二硫化炭素に添加したものを作成し、これを対照として分析を行った。その結果を表4-3に示した。脱着率は平均して94.9%が得られた。(メーカーの脱着率のデータは98%)

表4-3 脱着率(3M有機ガスモニター)

通気時条件 : 21.8℃ 21.3% (R.H.)

検計濃度	添加量 (μg)	分析値Area(pA*s): 上段 標準偏差: 下段		脱着率 (%)
		対照(n=5)	ガスモニター(n=3)	
個人ばく露濃度測定 目標濃度相当	0.700	4.605 0.4329	4.596 0.2147	99.8
個人ばく露濃度測定 目標濃度の10倍相当	7.00	52.22 1.459	47.54 2.312	91.0
人ばく露濃度測定 目標濃度の20倍相当	140	940.0 5.306	891.8 24.68	95.0
個人ばく露濃度第二評価値 相当	700	4962 39.46	4659 47.60	93.9

脱着率平均: 94.9%

5. (1) 保存性について(捕集管)

保存性の検討についても直接添加法により行った。二硫化炭素で調整した標準液をマイクロシリンジで0.700 μg 、140 μg (2濃度設定)となるように、捕集管1層目に添加し、0.1L/minの流量でSKC社ポケットポンプにおいて5分間通気した。サンプルは1濃度について3本作成し(1日後は5本)、0(通気直後)、1、3、5日後にそれぞれ脱着して分析を行った。脱着を行うまでは冷蔵庫(4℃)に保存した。結果を表5-1、図3-1に示した。サンプル作成直後(0日)に分析した値を100%としたところ、5日経過後も100%前後と低下しなかった。

表5-1 捕集管に添加した酢酸ビニルの保存性 通気時条件: 20.5℃ 45.1%(R.H.)

保存条件	経過日数(日)	保存性(%) n=3	
		0.700 μg	140 μg
調整時	0	100	100
冷蔵庫保管 (4℃)	1	104	98.4
	3	94.5	98.4
	5	103	99.2

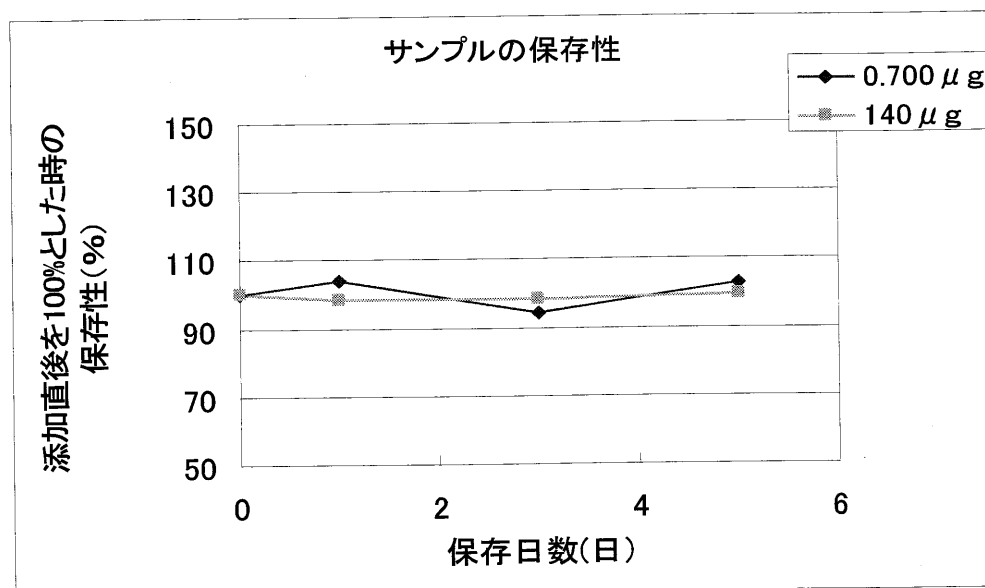


図 3-1 捕集管に添加した酢酸ビニルの保存性

(2) 保存性について(3Mガスモニター)

3Mガスモニターは捕集後2週間以内に分析することが求められているが、今回の濃度範囲において保存性の確認を行った。二硫化炭素で調整した標準液をマイクロシリンジで0.700 μg 、700 μg (2濃度設定) となるように、3Mガスモニターに添加した。添加の方法は脱着率の検討と同様の方法とした。1濃度について3個のガスモニターを使用し、添加後は1昼夜常温で静置しサンプルとした。サンプル作成直後(添加後1日目)と冷蔵庫保存5日後(添加後6日目)に二硫化炭素1.5mLで脱着して分析を行った。結果を表5-2、図3-2に示した。サンプル作成直後に分析した値を100%とすると、5日経過後には0.700 μg 添加の結果がやや減少したが、問題のない範囲内であった。

表 5-2 3M有機ガスモニターに添加した酢酸ビニルの保存性 通気時条件: 20.5℃ 45.1%(R.H.)

保存条件	経過日数(日)	保存性(%) n=3	
		0.700 μg	700 μg
作成時	1	100	100
冷蔵庫保管(4℃)	6	91.8	98.4

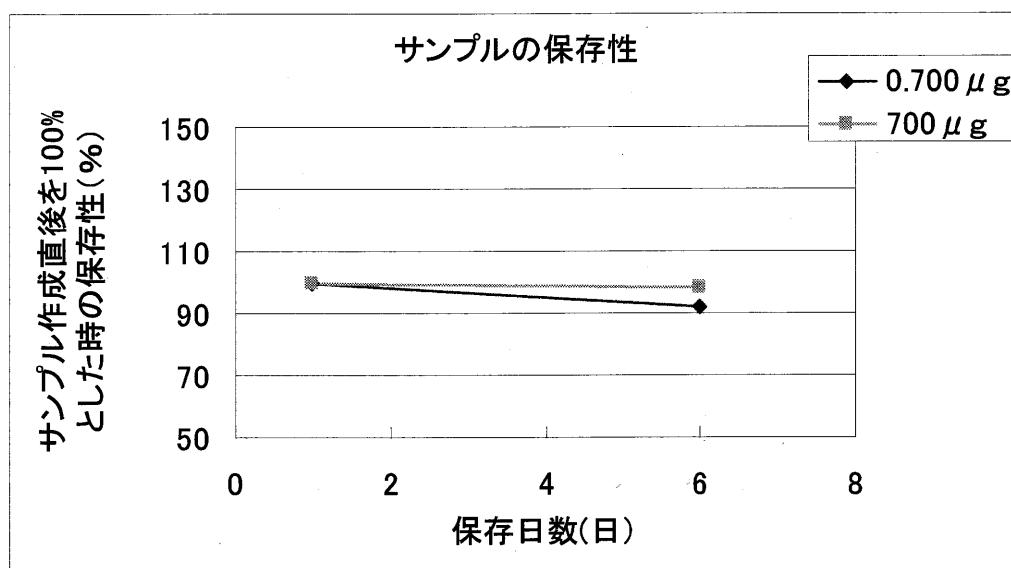


図 3—2 3M 有機ガスモニターニ添加した酢酸ビニルの保存性

6. 通気試験における回収率について

捕集管 1 層目にマイクロシリンジで酢酸ビニル標準液を添加し、0.2 L/min のサンプリング速度で通気試験を行った。通気時間は作業環境測定を想定した 10 分間とし、通気には SKC 社製のポケットポンプを使用した。その後捕集管の 1 層目と 2 層目の捕集材を取り出しそれぞれ 1 mL の二硫化炭素で脱着し、同時に二硫化炭素溶媒 1 mL に捕集管に添加したものと同一標準液をマイクロシリンジで添加した対照と共に分析し、その回収率を比較した。その結果を表 6 に示した。2 層目からは検出されず、1 層目の回収率は二硫化炭素における脱着率とほぼ一致した。

表 6 回収率

通気条件：21.1℃ 40.4%(R.H.)

添加量	検討	対照	捕集材通気条件
			1 L/min × 10 min
作業環境測定 目標濃度相当 0.700	平均	6.981	6.853
	標準偏差	0.1706	0.1728
	CV(%)	2.4	2.5
	回収率(%)	—	98.2
作業環境測定 目標濃度の 10 倍相当 7.00 μg	平均	77.68	75.41
	標準偏差	2.319	5.402
	CV(%)	3.0	7.2
	回収率(%)	—	97.1
作業環境測定 第二評価値の 2 倍相当 140 μg	平均	1395	1374
	標準偏差	6.071	23.07
	CV(%)	0.44	1.7
	回収率(%)	—	98.5

回収率平均：97.9%

7. 定量下限について

濃度が $0.700 \mu\text{g/mL}$ 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倍を定量下限として計算すると $0.120 \mu\text{g/mL}$ となった。この値を使って 1L/min で10分間測定したと仮定し、脱着溶媒量を 1mL として気中濃度を計算すると定量下限は 0.0171ppm となった。(表7)。

また、3M ガスモニターを用いた個人ばく露濃度測定では、 $35.8\text{cm}^3/\text{min} \times 480\text{分間}$ とすると、定量下限は 0.00198ppm となる。

なお、検出下限は標準偏差の3倍とし、 $0.0361 (\mu\text{g/mL})$ となった。

表7 定量下限の検討結果

分析回数		ピーク面積		定量下限濃度
		平均	標準偏差(σ)	
1回目	6.88	6.93	0.123	$0.120 (\mu\text{g/mL})$ $0.0171 (\text{ppm})$ $0.2\text{L/min} \times 10\text{min}$
2回目	6.94			
3回目	6.92			
4回目	6.79			
5回目	7.12			

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。

酢酸ビニル標準測定分析法

作成日平成 21 年 2 月 27 日