

シクロヘキシルアミンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

令和 3 年 3 月 8 日

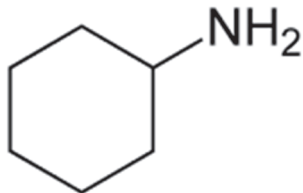
測定手法等検討分科会

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	6
10. 添加回収率(通気試験)	6
11. 保存性	6
12. まとめ	8
13. 検討機関	8
14. 参考文献	8

1. はじめに

シクロヘキシルアミンの物理化学的性状を示した（表 1）。

表 1 シクロヘキシルアミンの物理化学的性状

CAS No.	108-91-8	
別名	シクロヘキサン-1-イルアミン アミノヘキサヒドロベンゼン シクロヘキサンアミン	
用途	防錆剤 清缶剤 フラッシング助剤	
構造式	 <chem>C6H13N</chem>	
分子量	99.17	
物性	比重	0.863～0.868 g/cm ³
	沸点	135 °C
	融点	-18 °C
	蒸気圧	1.4 kPa (20 °C)
	形状	液体
許容濃度等	日本産業衛生学会	設定されていない
	OSHA	設定されていない
	NIOSH	10 ppm(40 mg/m ³)
	ACGIH	10 ppm(40 mg/m ³)

気中濃度として、NIOSH 及び ACGIH の TLV-TWA 10 ppm を暫定二次評価値（E）とし、1/1000E（0.01 ppm）から 2E（20 ppm）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、シクロヘキシルアミンの測定およびその分析方法は OSHA PV2016 で示されているが（表 2）、OSHA PV2016¹⁾に記載されているガスクロマトグラフィー（GC / FID）では気中濃度 1/1000E 相当の感度が得られず、また、前処理法が水及び緩衝液を使用しているため、ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC / MS）では装置にダメージを与える可能性がある。このことから、イオンクロマトグラフィー（IC）での装置感度確認などの検討を実施した。また、捕集方法はヒドラジンの捕集に使用される硫酸含浸フィルターを使用して検討を行った。

表 2 シクロヘキシルアミン分析法

出典	OSHA PV2016 (Occupational Safety and Health Administration)
捕集方法	固体捕集 (捕集材：10% phosphoric acid coated XAD-7 tube)
流量	0.1 L/min
前処理	① 水：メタノール（1：1）1 mL で 30 分間振とう後、 NaOH（1N）：メタノール（1：4）0.5 mL を加える。 ② NH ₄ OH（0.888 N）/ メタノール 1 mL で 30 分間振とうする。
分析法	ガスクロマトグラフィー (GC / FID)

3. 捕集および分析条件

3-1. フィルター選択の検討

硫酸 0.097 g 含浸されたグラスファイバーフィルターと硫酸 0.097 g 含浸された石英フィルターの脱着率を確認した。脱着率試験は気中濃度 1/1000E、1E、2E 相当のシクロヘキシルアミン溶液を硫酸 0.097 g 含浸されたグラスファイバーフィルター前段と硫酸 0.097 g 含浸された石英フィルター前段にそれぞれ直接添加し、通気せず、冷蔵庫（4℃）で一晩放置後、硫酸含浸フィルターを取り出し、試験管に入れ、純水 5 mL で 30 分超音波抽出を行い、PTFE フィルター（孔径 0.45 μm）でろ過後、10 mL に定容したものを分析試料とし、イオンクロマトグラフィーにて測定した。イオンクロマトグラフィーの測定条件を表 4 に示す。その結果、グラスファイバーフィルターの脱着率は 10 %未満、石英フィルターの脱着率は 93～103 %であった。グラスファイバーフィルターは、ナトリウムイオン、カリウムイオンが多く含んでおり、これらのイオンが、シクロヘキシルアミンの検出を妨害することが考えられる。従って、検討に使用するフィルターは石英フィルターとした。

3-2. 器具

サンプラー：硫酸含浸フィルター ガステック社製

・硫酸量：0.097 g

・フィルター：石英フィルター 2500QAT-UP 直径 37 mm、厚み 432 μm
東京ダイレック社製

フィルターカセット No.225-3LF、SKC 社製

ポンプ：MP-Σ30 柴田科学株式会社製

3-3. 捕集方法と測定条件

サンプラーは、硫酸含浸フィルターをフィルターカセット（No.225-3LF、SKC 社製）に入れて、前段・後段計 2 枚セットしたものを使用した。気中濃度として、1/1000E（0.01 ppm）、1E（10 ppm）、2E（20 ppm）における捕集および分析方法について検討を行った。相当する溶液濃度、添加液量、添加量を表 2 に示す。純水で調製したシクロヘキシルアミン溶液を硫酸含浸フィルター前段に直接添加し、流量 0.5 L/min で 240 分間通気後、4℃の冷蔵庫で一昼夜保存した。

硫酸含浸フィルターを取り出し、試験管に入れ、純水 5 mL で 30 分超音波抽出を行い、PTFE フィ

ルター（孔径 0.45 μm ）でろ過後、10 mL に定容したものを分析試料とし、イオンクロマトグラフィーにて測定した。イオンクロマトグラフィーの測定条件を表 4 に示す。

表 3 相当する溶液濃度、添加液量、添加量

相当の気中濃度 (ppm)	4 時間捕集とした 場合の濃度 (ppm)	溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	添加液量 (μL)	添加量 (μg)
1/1000E	0.01	24.325	200	4.865
1E	10	24325	200	4865
2E	20	48650	200	9730

表 4 イオンクロマトグラフィーの測定条件

装置	イオンクロマトグラフ ICS-2100 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)
カラム	Ion Pac CG17 CS17 (内径 4 mm) (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)
溶離液	メタンスルホン酸 グラジエント 0～3 分 : 1 mM 3～15 分 : 5 mM 15～27 分 : 15 mM 27～30 分 : 1 mM
流量	1 mL/min
カラム温度	35 $^{\circ}\text{C}$
検出器	電気伝導度検出器 (サプレッサ使用)
注入量	25 μL

4. ブランク

3-3 に記載の操作手順に従い、硫酸含浸フィルターのブランクの確認をイオンクロマトグラフィーで行ったところ、目的物質のピークは認められなかった。

5. 破過

気中濃度 2E 相当のシクロヘキシルアミン溶液を硫酸含浸フィルター前段に直接添加し、室内空気 0.5 L/min で 240 分間通気（温度 21 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 45 %）させ、後段への破過を確認した。通気・冷蔵庫（4 $^{\circ}\text{C}$ ）で一晩放置後、前段と後段を 3-3 の操作手順に従い、脱着・分析操作を行い、前段の回収量と後段の回収量を求めた。その結果、後段からシクロヘキシルアミンは検出されず、前段の回収量は添加量の 92 % であり、240 分間通気させても後段への破過は生じなかった（表 5）。

表 5 破過試験結果（流量 0.5 L/min、通気時間 240 分）

相当の気中濃度 (ppm)	添加溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	添加液量 (μL)	添加量 (μg)	前段 回収量 (μg)	後段 回収量 (μg)
2E	49600	200	9920	9160	0

6. 脱着率

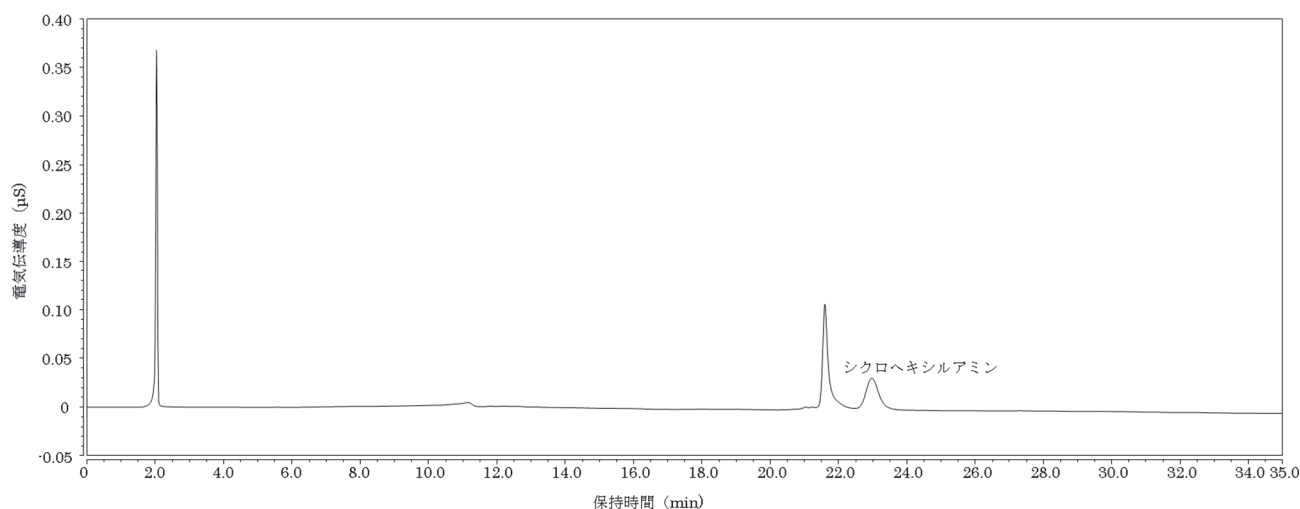
脱着率試験は気中濃度 1/1000E、1E、2E 相当のシクロヘキシルアミン溶液を硫酸含浸フィルター前段に直接添加し、通気せず、冷蔵庫（4℃）で一晩放置後、3－3 の操作手順に従い（気温 19℃、湿度 45%）、脱着・分析操作を行い、脱着率を求めた。その結果、93～103 %であった（表 6）。

表 6 脱着率測定結果

相当の気中濃度 (ppm)	添加溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	添加液量 (μL)	添加量 (μg)	脱着率 平均 (n=5) (%)	RSD (%)
1/1000E	24.4	200	4.88	102.6	1.1
1E	24400	200	4880	97.9	1.6
2E	48800	200	9760	93.4	2.9

7. クロマトグラム

気中濃度 1/1000E 相当の溶液濃度 0.496 $\mu\text{g/mL}$ シクロヘキシルアミン標準液（0.01 g/mL 硫酸ベース）のクロマトグラムの例を 図 1 に示す。表 3 に記す測定条件でシクロヘキシルアミンを測定した結果、22.84 分に目的ピークが検出された。目的ピークの直前のピークの成分は不明であるが、純水からこのピークは検出された。

図 1 シクロヘキシルアミン（0.496 $\mu\text{g/mL}$ ）のクロマトグラム

8. 検量線

シクロヘキシルアミンを 0.01 g/mL 硫酸溶液で調製し、0.496~992 µg/mL の 10 段階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（図 2）。その結果、0.496 µg/mL~9.92 µg/mL、4.96~99.2 µg/mL の範囲で良好な直線性が得られたが、99.2 µg/mL を超えると直線性が悪くなった。気中濃度に換算すると、1/1000 E~1/5 E 相当の範囲で直線性が得られた。試料の抽出液の液濃度が 99.2 µg/mL(気中濃度 1/5E 相当)を超える場合、試料の抽出液を 0.01 g/mL 硫酸溶液で希釈し、測定することとした。

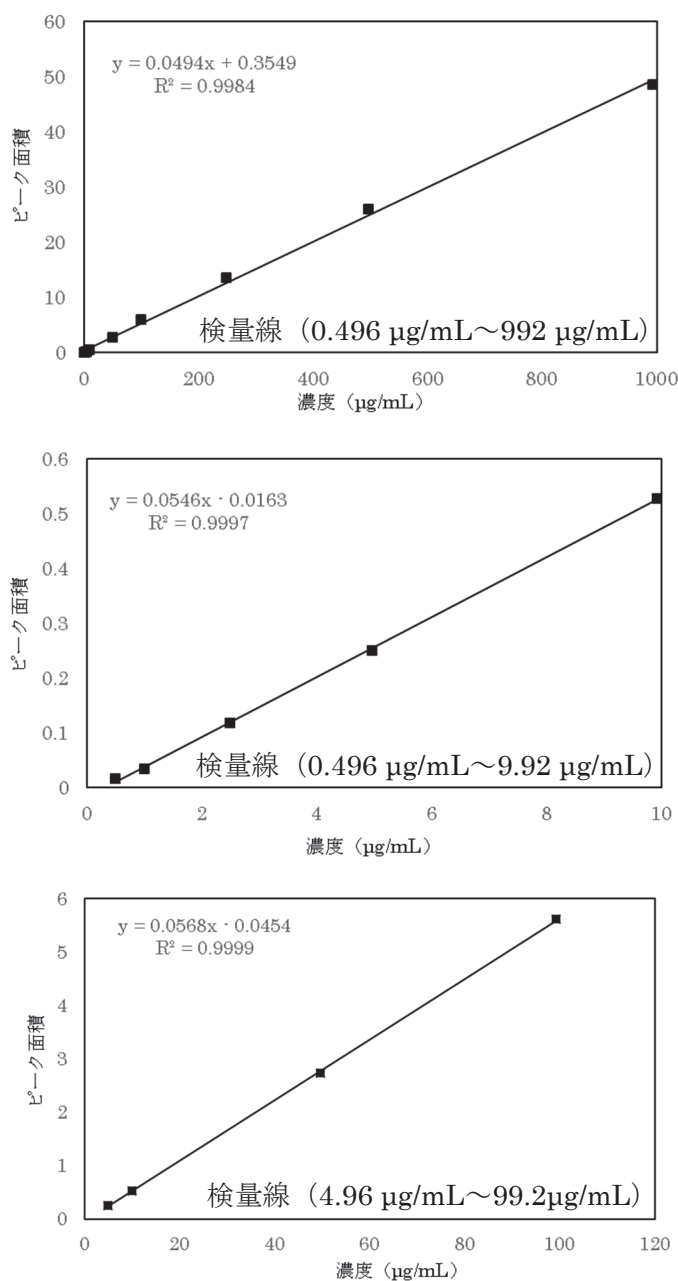


図 2 シクロヘキシルアミンの検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線標準溶液の最低濃度 0.496 µg/mL (0.5 L/min で 240 分採気した場合 ; 気中濃度 0.01 ppm TLV-TWA の 1/1000 に相当) を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

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

$$\text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}$$

検出下限および定量下限を表 7 に示す。その結果、定量下限値より求められる気中濃度は 120 L 採気で 0.004 ppm となり、TLV-TWA : 10 ppm の 1/2500 となった。しかし、繰り返し測定から算出した検出下限値及び定量下限値はクロマトグラム上で検出及び定量することは難しく、定量下限値は、1/1000E に相当する液濃度で 0.5µg/mL 程度、検出下限は 1/2500E に相当する液濃度で 0.2µg/mL 程度である。また、作業環境測定において、A 測定、B 測定の採気時間を 10 分間とすると全採気量は 5 L (0.5 L/min×10 min) となるが、定量下限値の液濃度を 0.5µg/mL とした場合、気中濃度の定量下限値は、0.24 ppm となり、1/10E 以下であることから、作業環境測定への応用も可能と考えられる。

表 7 検出・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 (µg/mL)	0.017	0.056
120 L 採気時の気中濃度 (ppm) *	0.00035	0.0012

* 10 mL 定容としたとき

10. 添加回収率(通気試験)

3-3 の操作手順に従い (温度 19℃、湿度 41 %)、添加回収率を求めた。その結果、回収率は 90.4~101.6 %、RSD (%) は 1.0~2.2 % となった (表 8)。

表 8 添加回収率(通気試験)

相当の気中濃度 (ppm)	添加溶液濃度 (µg/mL)	添加液量 (µL)	添加量 (µg)	回収率 平均 (n=5) (%)	RSD (%)
1/1000E	24.4	200	4.88	101.6	1.0
1E	24400	200	4880	91.1	2.2
2E	48800	200	9760	90.4	2.0

11. 保存性

6 の脱着率の実験操作と同様に、フィルター部に標準溶液を表 8 の添加量となるように添加し、直ちに 0.5 L/min、240 分間で室内空気を吸引した。吸引した試料を 4 °C の冷蔵庫で 0 日、1 日、3 日、5 日間保存した。保存後、3-3 の操作手順に従い、添加回収率(通気試験)と同等の方法で保存性を求めた。その結果、96.7~101.7 % の回収率が確認されたが、1E と 2E は、保存 3 日以降では回収率が若干減少した。(表 9、図 3)。

表 9 保存性

相当の気中濃度 (ppm)	添加量(μg)	保存日数	保存率(%)		RSD(%)
			Mean	SD	
1/1000E	4.88	0	100	± 1.0	1.0
		1	97.1	± 1.1	1.1
		3	98.5	± 1.3	1.3
		5	99.0	± 2.1	2.1
1E	4880	0	100	± 2.2	2.4
		1	101.7	± 0.4	0.4
		3	98.4	± 1.0	1.0
		5	98.3	± 0.5	0.5
2E	9760	0	100	± 2.0	2.2
		1	100.6	± 2.4	2.4
		3	98.7	± 0.5	0.5
		5	96.7	± 2.0	2.0

(n=3)

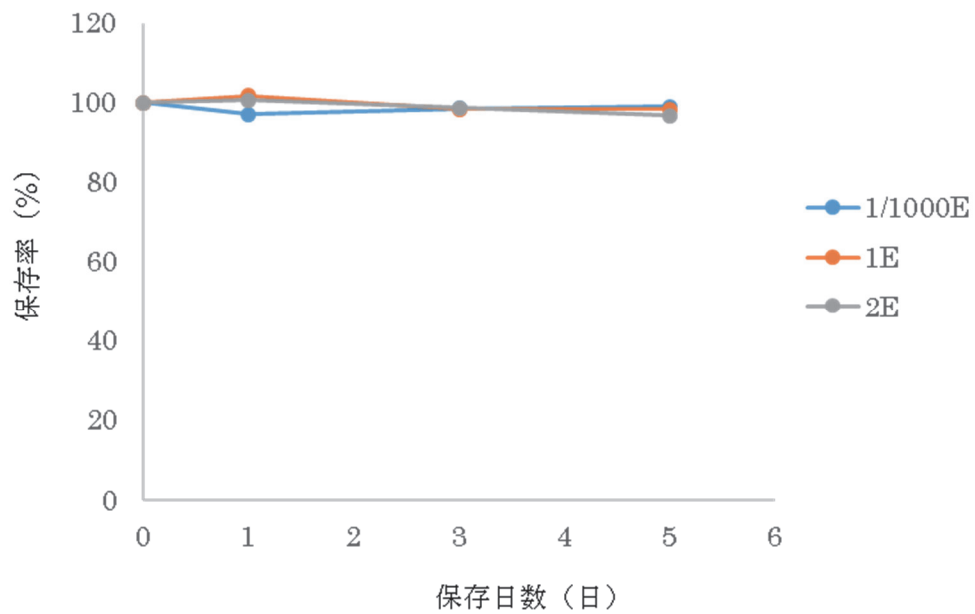


図 3 保存性

12. まとめ

本検討の結果、暫定二次評価値（E）の 1/1000 倍から 2 倍の濃度領域において脱着率、回収率、破過試験を検証した結果、4 時間の捕集で定量可能であることを確認した。サンプリング後の試料について、1E と 2E において、保存 3 日以降で保存率が若干減少したが、保存 0～5 日の保存率は 96.7～101.7 % と良好な結果が得られた。暫定 2 次評価値 10ppm の 1/1000E～2E（0.01～20ppm）まで測定が可能であることが分かった。

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) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Method No. PV2016, Cyclohexylamine; Sampling and analytical methods. Salt Lake City (UT): OSHA; 1994.

別紙)

シクロヘキシルアミン標準測定分析法

化学式: C ₆ H ₁₃ N			分子量: 99.17		CASNo: 108-91-8	
許容濃度等:				物性等		
日本産業衛生学会 設定されていない				沸 点: 135℃		
OSHA 設定されていない				融 点: -18℃		
NIOSH 10 ppm (40 mg/m ³)				蒸気圧: 1.4Pa (20℃)		
ACGIH 10 ppm (40 mg/m ³)				形 状: 液体		
別名 シクロヘキサン-1-イルアミン、アミノヘキサヒドロベンゼン、シクロヘキサンアミン						
サンプリング				分析		
サンプラー: 硫酸含浸フィルター (ガステック社製) ・硫酸量: 0.097 g				分析方法: イオンクロマトグラフィー		
フィルター: (東京ダイレック社製) ・フィルター寸法: 直径 37 mm ・厚み 432μm ・材質: 石英 ・バインダーなし				脱着: 純水		
フィルターカセット: No.225-3LF (SKC 社製)				機器: イオンクロマトグラフ ICS-2100 (サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)		
サンプリング流量: 0.5 L/min				カラム: Ion Pac CG17 CS17 (内径 4 mm)		
サンプリング時間: 240 分間 (120 L)				溶離液: メタンスルホン酸 グラジエント		
保存性: 保存 3 日以降で若干減少				0～3 分: 1 mM		
				3～15 分: 5 mM		
				15～27 分: 15 mM		
				27～30 分: 1 mM		
				流量: 1 mL/min		
				カラム温度: 35 °C		
				検出器: 電気伝導度検出器 (サブレッサ使用)		
				注入量: 25 μL		
				検量線: 0.01 g/mL 硫酸溶液で調製する。 0.496 μg/mL～9.92 μg/mL、 4.96 μg/mL～99.2 μg/mL の範囲で 直線性が得られている。 99.2 μg/mL を超える場合は試料の抽出液を 0.01 g/mL 硫酸溶液で希釈し、 測定する。		
				定量法: 絶対検量線法		
精度						
脱着率; 添加量	4.88 μg の場合	102.6 %				
	4880 μg	97.9 %				
	9760 μg	93.4 %				
回収率; 添加量 (4 時間)	4.88 μg の場合	101.6 %				
	4880 μg	91.1 %				
	9760 μg	90.4 %				
定量下限						
0.5 μg/mL						
0.01 ppm (採気量;120L) 1/1000E 相当						
検出下限						
0.2 μg/mL						
0.004 ppm (採気量;120L) 1/2500E 相当						
適用: 個人ばく露濃度測定、作業環境測定						
妨害: グラスファイバーフィルターは、ナトリウムイオン、カリウムイオンが多く含んでおり、シクロヘキシルアミンの検出を妨害する。						
参考文献: 1) OSHA PV2016						

作成日; 令和 3 年 3 月 8 日