

パラ-ターシャリーブチルトルエン分析測定法に関する
検討報告書

目 次

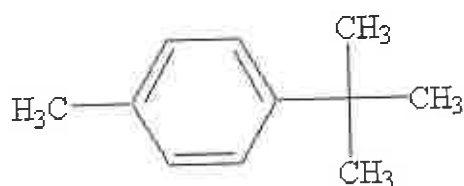
1. 目 的
2. 文献調査
 - 2-1. 物性等
 - 2-2. 管理濃度等
 - 2-3. 分析方法
3. 分析方法
 - 3-1. 分析の概要
 - 3-2. 採取
 - 3-3. 脱着
 - 3-4. 標準調製
 - 3-5. GC/MS 測定条件
 - 3-6. 定量計算
4. 標準添加試験
 - 4-1. 標準調製
 - 4-2. 添加操作
 - 4-3. 脱着操作
 - 4-4. 脱着率試験
 - 4-5. 通気試験
 - 4-6. 保存安定性試験
5. 結 果
 - 5-1. 脱着率
 - 5-2. 通気安定性
 - 5-3. 保存安定性
 - 5-4. 検量線
 - 5-5. 検出下限及び定量下限
 - 5-6. 妨害の有無
6. まとめ
7. 参考文献

1 目的

パラ-ターシャリーブチルトルエン（以下 p-t-ブチルトルエンと記す）は、ポリマー添加剤、防蝕剤原料、香料・溶剤原料、化学工業用中間体などに用いられている¹⁾。ヒトへの有害性については、強い眼刺激、呼吸器への刺激のおそれ、眠気又はめまいのおそれ、生殖能又は胎児への悪影響のおそれなどが挙げられている。また、長期又は反復ばく露により、神経系、血液、肝臓、心臓の障害のほか、精巣、呼吸器系、肝臓の障害のおそれがあり²⁾、化学物質による労働者の健康障害防止に係るリスク評価の対象物質に挙げられている。しかし現在のところ、作業環境及びばく露評価のための測定手法が示されていない。そこで、作業環境及びばく露評価のための測定手法を確立するための検討を行ったので報告する。

2 文献調査

2-1 物性等



分子量 148.24 無色液体、特異臭(ガソリン類似臭)

融点: -52~-53℃ 沸点: 192~193℃

蒸気圧: 89.4Pa(25℃) 比重: 0.8612 (20℃/4℃)

log Pow = 0.16

アルコールに微溶、エーテル、クロロホルムに易溶、アセトン、ベンゼンに可溶安定性及び反応性…

安定性: 常温常圧下では安定。

2-2 管理濃度等

管理濃度: 設定されていない。

許容濃度: 日本産業衛生学会 (2005 年版) 設定されていない。

ACGIH (2005) TLV-TWA 1ppm (6.06mg/m³)

2-3 測定方法

表 1 に大気中の p-t-ブチルトルエンの測定法に関する文献を示す。

表 1 p-t-ブチルトルエンの測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
NIOSH No.1501	p-t-ブチルトルエン	活性炭	二硫化炭素	1.1 μg/sample (LOD)	GC/FID
OSHA No.07	p-t-ブチルトルエン	活性炭	二硫化炭素	—	GC/FID

3 分析方法

3-1 分析の概要

球状活性炭管に採取し、採取後は捕集剤を取り出して二硫化炭素で脱着し、ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)により分析する。

3-2 採取

球状活性炭管（ガステック社製 No.258）とポンプを接続し、0.1L/min で吸引して採取する。採取後は捕集管にキャップをして 4℃以下の冷蔵庫で保存する。

3-3 脱着

4mL バイアルビンに捕集剤とガラスウールを取り出し、両方を合わせて二硫化炭素 2mL を加え、栓をして振り混ぜる。時々振り混ぜながら 30 分間静置した後、上澄みを GC バイアルビンにとり GC/MS により測定する。なお、冷蔵庫から出した捕集管は、室温に戻してから捕集管のキャップをはずし、脱着操作を行う。

3-4 標準調製

50mL のメスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、そこに 25 μ L マイクロシリンジで p-t-ブチルトルエンを 20 μ L 添加して 344 μ g/mL の標準原液を調製する（なお、本報告では標準物質を純度 100%、密度 0.861g/cm³ として調製を行う）。これを順次希釈して 0.0861 μ g/mL ~ 344 μ g/mL の標準液を調製する。

3-5 GC/MS 測定条件

p-t-ブチルトルエンの質量スペクトルを図 1 に示す。ピーク強度の最も高い質量イオンは $m/z=133$ であるが、ベースラインの安定性などを考慮し、定量イオンを $m/z=105$ とした。また、確認イオンを $m/z=133$ および 148 とした。

分離カラムには VOC 化合物の分離に一般的に使用される 100%ポリジメチルシロキサンカラム（Varian VF-1MS, 内径 0.25mm, 膜厚 1.0 μ m, 長さ 30m）、ポリエチレングリコールカラム（Varian VF-WAX, 内径 0.25mm, 膜厚 0.5 μ m, 長さ 60m）を用いて比較した。VF-1MS カラムも適用可能であるが、本検討は VF-WAX カラムで行った。VF-WAX カラムにおける測定クロマトグラムを図 2 に示す。

注入法についてはスプリットレスとしたが、600 μ g/mL までの高濃度試料を想定した検討を行うため、高濃度な試料においては、濃度を上げた検量線標準液を用いて装置のスプリット比を変更して測定を実施した。

以上により決定した GC/MS 分析条件を表 2 に示す。以下の試験はこの GC/MS 条件で行った。

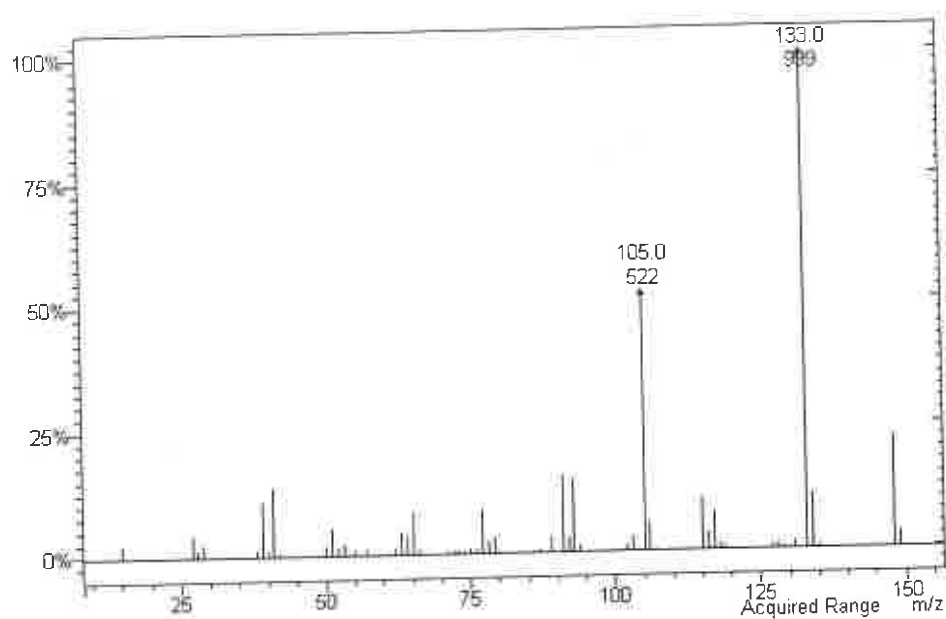


図1 p-t-ブチルトルエンの質量スペクトル

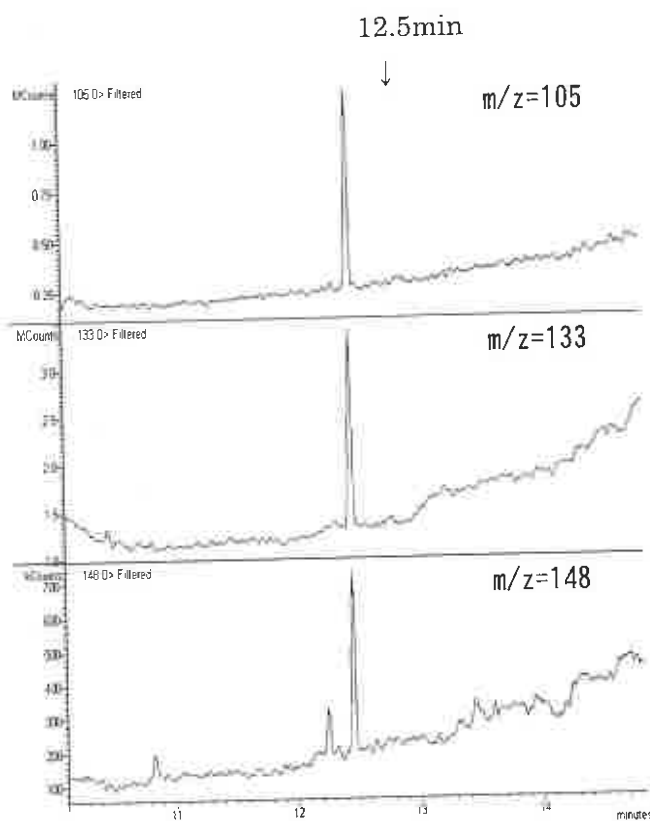


図2 測定クロマトグラム

p-t-ブチルトルエン濃度 $0.0086 \mu\text{g/mL}$,
 スプリットレス, SIM クロマトグラム
 Varian VF-WAX, 内径 0.25mm , 膜厚 $0.5 \mu\text{m}$, 長さ 60m

表2 GC/MS 測定条件

装置	Varian 450GC/320MS
<GC 部>	
カラム	VF-WAX 内径 0.25mm×膜厚 0.5 μ m×長さ 60m
カラム温度	40°C (2min) → 10°C/min → 100°C → 20°C/min → 250°C (10min)
キャリアガス	He 1.0mL/min
注入方法	スプリットレス
注入量	1 μ L
注入口温度	250°C
インターフェース温度	250°C
<MS 部>	
イオン源温度	200°C
測定モード	SIM
測定サイクル	0.58s/cycle
測定イオン (m/z)	定量イオン 105 確認イオン 133、148

3-6 定量計算

標準系列の標準液を測定して得られる p-t-ブチルトルエンのピーク強度（面積）と調製濃度から検量線を作成し、その回帰式を求める。試料を測定して得られた p-t-ブチルトルエンのピーク強度（面積）と回帰式により、試料濃度を求める。

4 標準添加試験

4-1 標準調製

標準添加試験は、低濃度、中間濃度および高濃度の 3 つの濃度で行うこととし、各濃度の標準液を以下のように調製した。

高濃度添加用の標準液は、p-t-ブチルトルエン 2.4g を秤量し、二硫化炭素で 10mL メスフラスコにメスアップして 24%(w/v)に調製した。

中間濃度添加用の標準液は、p-t-ブチルトルエン 0.2g を秤量し、二硫化炭素で 10mL メスフラスコにメスアップして 2.0%(w/v)に調製した。

低濃度添加用の標準液は、50mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、そこに 25 μ L マイクロシリンジで p-t-ブチルトルエンを 10 μ L 添加して 344 μ g/mL の標準液を調製し、そこからホールピペットで 1mL をとり、20mL メスフラスコに二硫化炭素でメスアップして 17.2 μ g/mL に調製した。

4-2 添加操作

捕集剤への標準添加は、吸引ポンプにより 0.1L/min の速度で通気しながら行った。各濃度の添加用標準液を、マイクロシリンジにより捕集剤の先端のガラスウールに 2 μ L (高濃度用標準液は 2.5 μ L) を添加した。標準添加した捕集管は、室内空気を一定時間通気後、キャップをして 4°C 以下の冷蔵庫で保存後、脱着操作に供した。

4-3 脱着操作

3-3 脱着と同様に行う。

4-4 脱着率試験

捕集剤への各濃度の標準添加操作を5回繰り返し、5分間通気後に1晩保存し、脱着、測定して得られた結果より脱着率を調べた。

4-5 通気試験

通気時間（捕集時間）の経過による回収率低下を調べるために、捕集剤への各濃度の標準添加操作を5回繰り返し、室内空気（気温 20℃、湿度 50%）を5、10、60 および 240 分間通気後に1晩保存し、脱着、測定して得られた回収率より通気安定性を調べた。

4-6 保存安定性試験

保存日数の経過による回収率低下を調べるために、捕集剤への各濃度の標準添加操作を3回繰り返し、5分間通気後に1、3、5 および 7 日間保存後に脱着、測定して得られた回収率より保存安定性を調べた。

5 結果

5-1 脱着率

捕集剤への p-t-ブチルトルエン添加量が低濃度 0.0172 μg 、中間濃度 40 μg 、高濃度 600 μg の各濃度において脱着率を調べた結果を表 3 に示す。いずれの濃度においても目標脱着率の目安である 90% 以上の良好な脱着率であった。

表 3 各濃度における脱着率

標準添加量 (μg)	回収率 % (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μg)	回収率 % (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μg)	回収率 % (mean $\pm$ SD)
0.0172	96.5 $\pm$ 7.1	40.0	100 $\pm$ 5.7	600	100 $\pm$ 2.7

(測定回数 n=5)

5-2 通気安定性

各濃度の通気時間に対する回収率の結果を表 4 に示す。いずれの濃度においてもほぼ 90% 以上の良好な回収率であった。なお、240 分間の通気試験において、標準添加しないブランク試料についても同時に実施したが、p-t-ブチルトルエンは検出しなかった。また、高濃度（600 μg ）添加の 240 分間の通気試験において、後段（2 層目）の捕集剤から p-t-ブチルトルエンは検出されなかった。

表4 通気時間 vs 回収率

通気時間 (min)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
5	0.0172	96.5 $\pm$ 7.1	40.0	100 $\pm$ 5.7	600	100 $\pm$ 2.7
10		94.2 $\pm$ 5.6		99.3 $\pm$ 4.1		96.9 $\pm$ 8.0
60		89.4 $\pm$ 6.0		97.6 $\pm$ 2.8		100 $\pm$ 11
240		96.5 $\pm$ 7.2		100 $\pm$ 8.6		104 $\pm$ 6.1

(測定回数 n=5)

5-3 保存安定性

各濃度の保存日数に対する回収率の結果を表5に示す。いずれの濃度においても7日間ではほぼ100%の回収率であった。

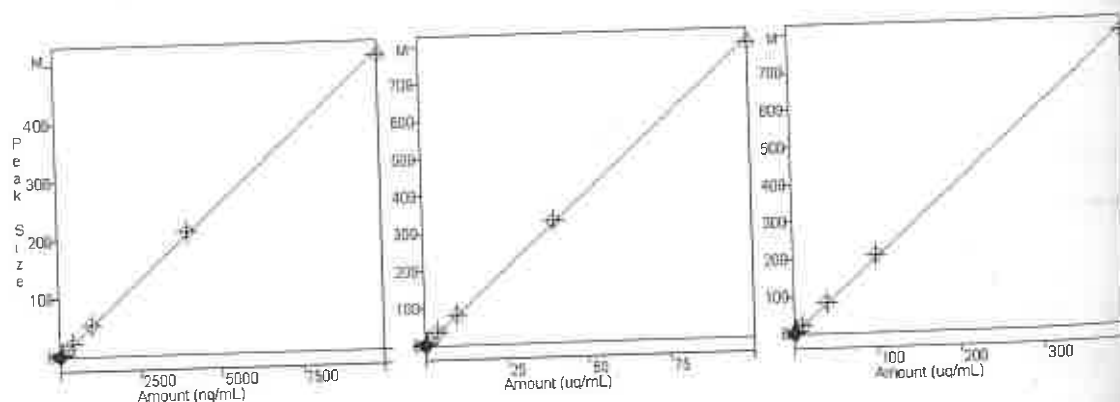
表5 保存日数 vs 回収率

保存日数	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	標準添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
1	0.0172	96.5 $\pm$ 7.1	40.0	100 $\pm$ 5.7	600	100 $\pm$ 2.7
3		100 $\pm$ 8.9		96.1 $\pm$ 4.2		96.2 $\pm$ 5.1
5		103 $\pm$ 9.7		94.5 $\pm$ 7.7		104 $\pm$ 3.6
7		99.8 $\pm$ 6.6		100 $\pm$ 4.2		104 $\pm$ 8.3

(測定回数 n=3)

5-4 検量線

検量線を図3に示す。0.00861 μ g/mLから344 μ g/mLの範囲でスプリット比を変更して3種類の検量線を作成した。いずれの検量線においても相関係数1.000の良好な検量線が得られた。



低濃度(スプリット比 7)
0.00861~8.61 μ g/mL

中間濃度(スプリット比 10:1)
0.086~86.1 μ g/mL

高濃度(スプリット比 50:1)
8.6~344 μ g/mL

図3 検量線

5-5 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度($0.00861 \mu\text{g/mL}$)の標準液を 5 サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) とするとそれぞれ、 $0.0025 \mu\text{g/mL}$ 及び $0.0084 \mu\text{g/mL}$ となった。最大採気量を 24L (4h) として、気中の LOD 及び LOQ を計算すると表 6 のようになる。採気量 1L において TWA 6.06mg/m^3 のおよそ 1/750、採気量 24L において TWA のおよそ 1/18,000 の定量が可能となる。

表 6 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		1L 採気時の濃度(mg/m^3)		24L 採気時の濃度(mg/m^3)	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
0.0012	0.0040	0.0024 (0.00040ppm)	0.0080 (0.0013ppm)	0.00010 (0.000017ppm)	0.00033 (0.000055ppm)

5-6 妨害の有無

p-t-ブチルトルエンの妨害成分の有無を確認するために、VOCs 混合標準原液 (45 種混合 関東化学) の成分について調べた測定クロマトグラムを図 4 に示す。特に p-t-ブチルトルエンを妨害する成分はなかった。

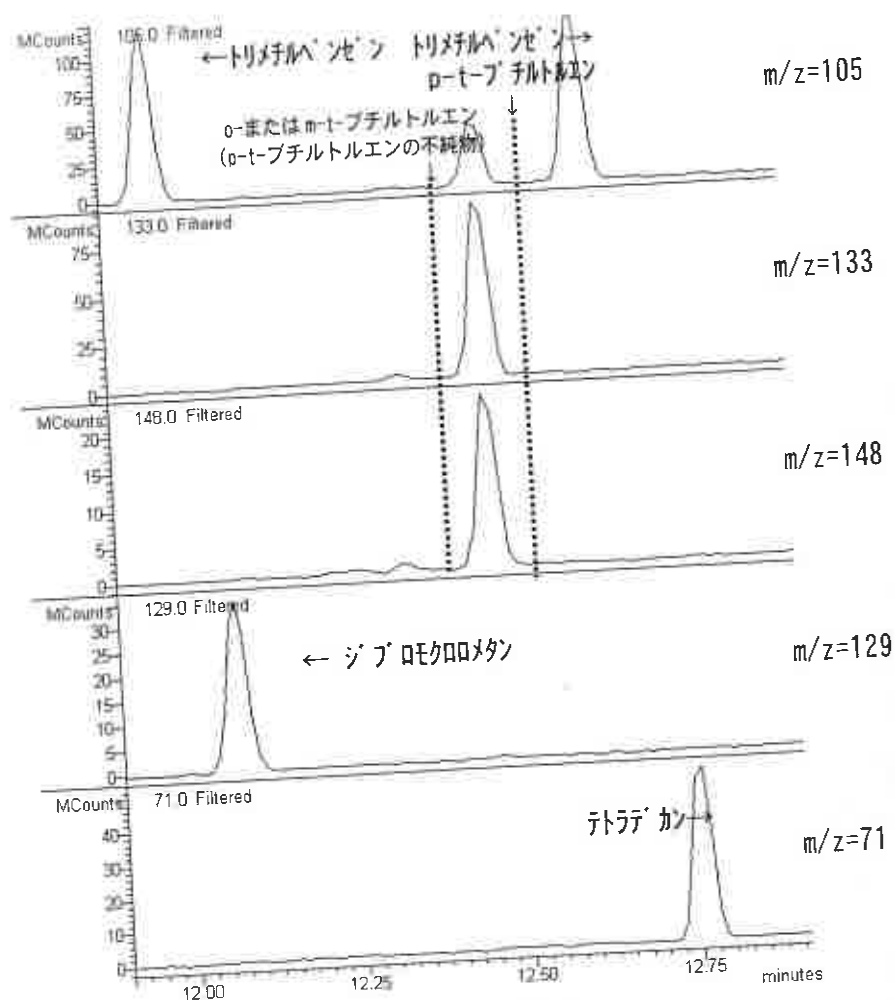


図4 測定クロマトグラム
各 1 μ g/mL, SIM

6. まとめ

- ・捕集剤に球状活性炭、脱着溶媒に二硫化炭素を用いた脱着率は良好であった。
- ・4時間の通気試験と7日間の保存安定性試験ともに良好な結果であった。
- ・本分析法により、管理濃度および TWA 6.06 mg/m³ のおよそ 1/750 である 0.0080 mg/m³ から TWA の約 10 倍の 600 mg/m³、24L 採気時に TWA の 1/18,000 である 0.00033 mg/m³ から TWA の約 4 倍の 25 mg/m³ までの分析が可能である。
- ・高濃度な試料においては、試料を希釈して測定するか、スプリット比を変更して検量線標準液と試料を測定する。

7. 参考文献

1. MSDS (GHS モデル), 職場のあんぜんサイト: 厚生労働省
2. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH
Manual of Analytical Methods No.1501 (2003)

(別紙-①)

パラ-ターシャリーブチルトルエン標準測定分析法

構造式: <chem>CH3C6H4C(CH3)3</chem> 分子量: 148.24 CAS No.98-51-1	
許容濃度等: 日本産業衛生学会(2005) 設定されていない ACGIH(2005) TLV-TWA 1ppm (6.06mg/m ³)	物性等 比重: 0.861 BP: 192~193℃ VP: 89.4Pa (25℃)
別名: p-t-ブチルトルエン、4-tert-ブチルトルエン	
サンプリング	分析
サンプラー: 球状活性炭管 (カステック No.258) 100mg/50mg サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 1L (最大 24L) 保存性: 冷蔵 (4℃) 7 日間以内に抽出すること ブランク: 検出せず	分析方法: ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) 脱着: 二硫化炭素 2mL (ガラス管は 1 層目に合わせて脱着) 30min 静置 (気泡発生、時々振とう) 1 層目と 2 層目全てをそれぞれ 2mL で脱着する 機器: Varian 450GC/320MS <GC 部> カラム: VF-WAX 内径 0.25mm×膜厚 0.5μm×長さ 60m 注入口温度 250℃ インジェクション温度 250℃ 昇温: 40℃ (5min)→10℃/min→100℃→20℃/min→250℃ (10min) 注入法: スプリットレス (高濃度試料では 50:1 まで変更) キャリアガス: He 1.0mL/min <MS 部> イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV 測定モード: SIM 測定質量数(m/z) p-t-ブチルトルエン: 定量イオン 105 確認イオン 148 測定サイクル: 0.58s/cycle 検量線: 絶対検量線法 0μg/mL 0.00861μg/mL 0.0344μg/mL 0.0861μg/mL 0.344μg/mL 0.861μg/mL 3.44μg/mL 8.61μg/mL (さらに高濃度の場合) (34.4μg/mL) (86.1μg/mL) (344μg/mL) 分析時のリテンションタイム 対象物質: 約 12.5min
精 度	
脱着率 直接添加法 二硫化炭素 2mL 脱着 添加量 0.0172μg 40μg 600μg 平均脱着率 99% 捕集率 (通気試験における回収率) 0.1L/min×10min, 60min, 240min 添加量 0.0172μg 40μg 600μg 平均回収率 99% 検出下限(3σ) 0.0012μg/mL 定量下限(10σ) 0.0040μg/mL 定量下限 (気中濃度) 0.0013ppm(v/v) (採気量を 1L として) 0.000055ppm(v/v) (採取気量を 24L として)	

妨害: 特になし

参考: NIOSH Manual of Analytical Methods No.1501

作成日 平成 26 年 2 月 27 日