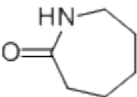


イプシロンーカプロラクタムの測定手法検討結果

1. はじめに

イプシロン-カプロラクタム（以下、カプロラクタム）の物理化学的性状を示した¹⁾（表 1）。

表 1 イプシロン-カプロラクタムの物理化学的性状

CAS No.	105-60-2	
別名	イプシロン-アミノカプロラクタム 2-オキシヘキサメチレンイミン 2-アザシクロヘプタノン	
用途	中間物 有機化学製品用(合成繊維、合成樹脂)添加物（繊維用色素、紙用、その他）、合成繊維、樹脂原料(ナイロン-6)	
構造式	 $C_6H_{11}NO$	
分子量	113.16	
物性	比重	1.02
	沸点	267℃
	融点	70℃
	蒸気圧	0.26Pa(25℃)
	形状	白色粉末（潮解しやすい）
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	1mg/m ³ (REL-TWA) , 3mg/m ³ (REL-STEL)
	ACGIH	5mg/m ³ (1FV) (TLV-TWA)

気中濃度として、ACGIH の TLV-TWA 5mg/m³ の 1/1000 から 2 倍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、カプロラクタムの測定およびその分析方法に関する公定法として、OSHA Sampling Analytical Methods PV2012²⁾ が示されており、OVS-7 捕集材—メタノール脱着、HPLC (UV) 分析で行っている。また、東京都健康安全研究センター研究年報ではカプロラクタムの試験（食品衛生法による公定法の検討）をキャピラリーカラム—ガスクロマトグラフ (FID)で行っている。³⁾

3. 捕集および分析条件

捕集には当センターでナフタレンの測定・分析方法の検討の際に実績のある InertSep Slim-J AERO SDB(ジーエルサイエンス㈱製、以下 Slim-J)を使用し、さらにカプロラクタムの物性を考慮して、これにグラスファイバー製のフィルターを装着して捕集を行うこととした。フィルターは Slim-J と同素材であるポリプロピレン製のフィルターホルダーに入れ、テフロンリングで押さえた。フィルターの有効径は 10.5mm である（以下これらを捕集管とする）。この捕集管で 1L/min の流量でサンプリングを

行くと、フィルターの面速は約 19cm/s となる。脱着溶媒は内部標準物質（トルエン- d_8 ）入りジクロロメタンを用い、フィルターホルダーから取り出したフィルターと Slim-J を脱着した。フィルターは 4 mL のバイアルビンに入れ、2mL の脱着溶媒で 15 分間超音波処理を行い、45 分間静置した。Slim-J は上部に注射筒、下部に試験管をセットし、5mL の脱着溶媒を用いて通液脱着した。約 1mL/min の速度で行うこととし、完全に通液後、試験管の目盛で 5mL にメスアップした（図 2 参照）。

分析には、DB-5MS カラムを使用し、感度・精度の高いガスクロマトグラフ質量分析法（GC-MS 法）、内部標準法で行うこととした。

捕集管の概要と脱着方法を図 1, 2 に、捕集および分析条件を表 2 以下に示す。

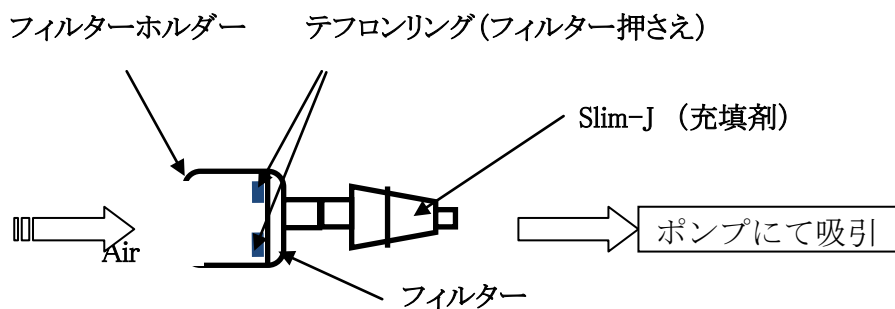


図1 捕集管 概要

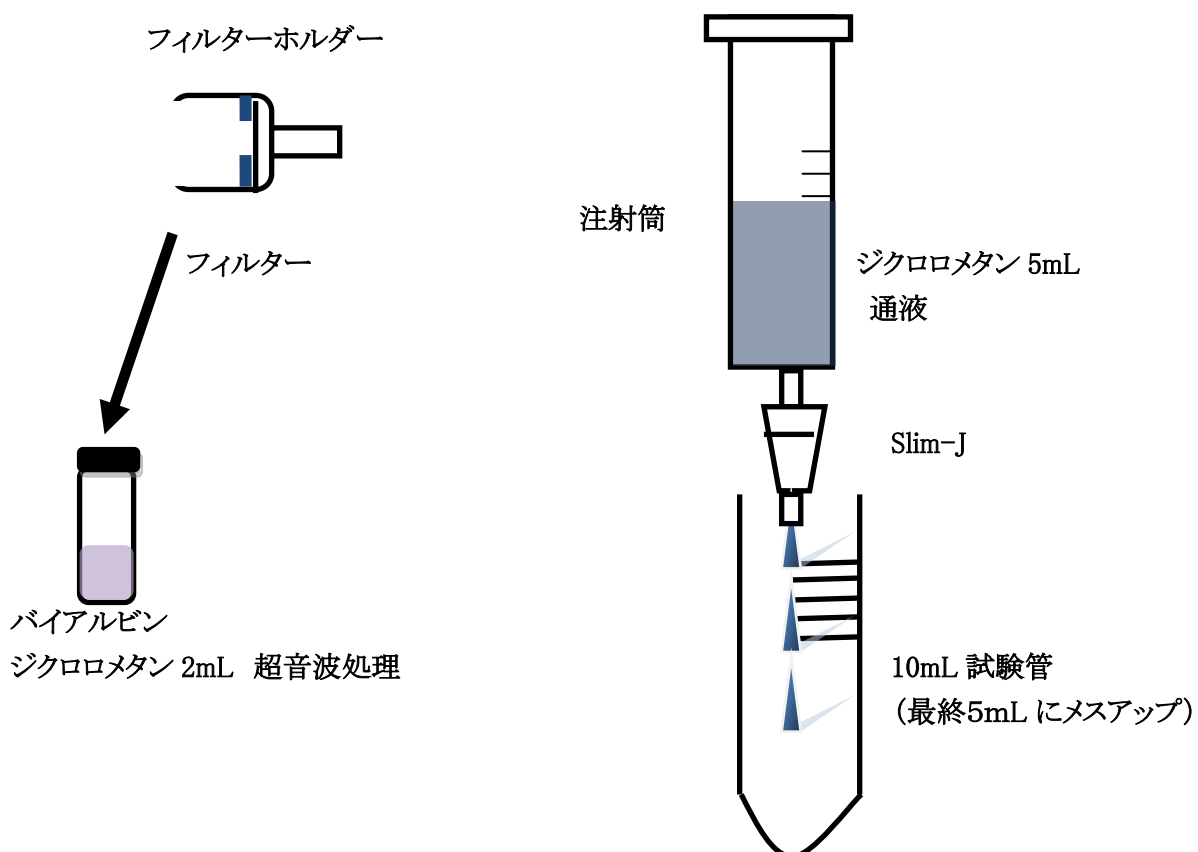


図2 フィルターと Slim-J の脱着方法

表2 捕集および分析条件

捕集材	スチレン・ジビニルベンゼン系 ルアーデバイス型捕集管
脱着溶媒	InertSep SlimJ AERO SDB(シーエルサイエンス社製) ジクロロメタン(残留農薬試験用5000;和光純薬) 5mL
脱着時間	通液脱着(約5分間)
内部標準物質	トルエン-d ₈ (TOL-d ₈); 10 μ g/mL
装置	Agilent GC6890N+Agilent5973inert
カラム	DB-5MS 30m×0.25mm, 0.25 μ m (Agilent社製)
カラム温度	75℃(0.5min)-10℃/min-180℃(0min)-25℃/min-310℃(10min)
注入方法	パルスドスプリット;30:1 パルス圧;15psi(1min)
注入量	1 μ L
注入口温度	300℃
MSインターフェイス	325℃
MSイオン源温度	230℃
m/z	定量イオン;113, 確認イオン;85,55 (TOL-d ₈) 定量イオン;98, 確認イオン;100
キャリアーガス	He 0.83mL/min

4. ブランク

内部標準物質入り脱着溶媒および捕集材のブランクの確認を行ったところ、カプロラクタムのリテンションタイムおよび定量イオンにピークは認められなかった。

5. 破過

今回の検討で使用する捕集管について、Slim-J を 2 個連結 (Slim-J①, Slim-J②) して 2 個目 (Slim-J ②) への破過を確認した。(100.1、1001、2002 μ g) を捕集管のフィルター部に添加、室内空気を流量 1L/min で 240 分間吸引し (ポケットポンプ SKC 社製)、フィルター、Slim-J①、Slim-J②をそれぞれ分析し、回収率を求めた。その結果、240 分間通気させても 2 個目への破過は生じなかった (表 3)。よって、サンプリング時間は確認のとれた最長 240 分間とし、さらに長時間作業がある場合には捕集管を交換することとする。

表3 破過の確認

添加量(μ g)	回収率(%)	
	Mean (フィルター+Slim-J①)	2個目 (Slim-J②)
100.1	97.6	N.D.
1001	95.2	N.D.
2002	98.6	N.D.

(n=3)

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁴⁾に従い調べた。すなわち、TLV-TWA ; 5mg/m³ の 1/1000~2 倍の気中空気を 1L/min で 4 時間吸引した時に、サンプラーに捕集される絶対量 (捕集率 : 1 で算出) を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管のフィルター部に添加した。実際の気中濃度換算値は 0.0042~8.3mg/m³ の範囲となった (10 分間測定では、0.10~200mg/m³)。添加後直ちに、1L/min で 10 分間室内空気を吸引 (23.2℃, 45.3%(R.H.)) させ、フィルターと Slim-J をそれぞれ脱着方法に従って脱着した (図 2 参照)。脱着率はフィルターと Slim-J の総回収率とした。その結果、脱着率は 93 から 102 %であった (表 4-1)。また、Slim-J のみの脱着率を確認するために Slim-J の先端部に

添加し同様に脱着率を確認したところ、92～98%となった（表 4-2）。

表4-1 脱着率(フィルター+Slim-J) フィルターに添加

添加量 (μ g)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
1.019	98	±	4.3	4.4
5.095	93	±	3.6	3.9
50.95	102	±	1.8	1.8
100.1	97	±	6.4	6.6
1001	98	±	7.5	7.7
2002	96	±	2.0	2.1

(n=5)

表4-2 脱着率(Slim-J) Slim-J のみに添加

添加量 (μ g)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
5.095	94	±	4.7	5.0
100.1	92	±	3.1	3.3
2002	98	±	1.2	1.2

(n=5)

7. クロマトグラム

標準液（ジクロロメタンベース）のクロマトグラムの例を図 3 に示す。

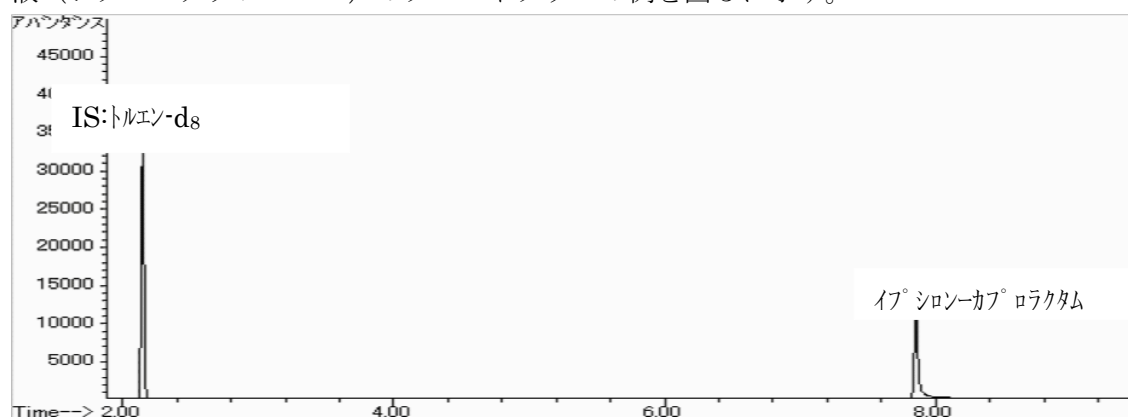


図 3 カプロラクタムのクロマトグラムの例

8. 検量線

標準液を内部標準物質（トルエン-d₈）入りジクロロメタンで希釈、0.2000、2.000、20.00、200.0、400.0、600.0 の 6 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。その結果、良好な直線性が得られた（図 4）。

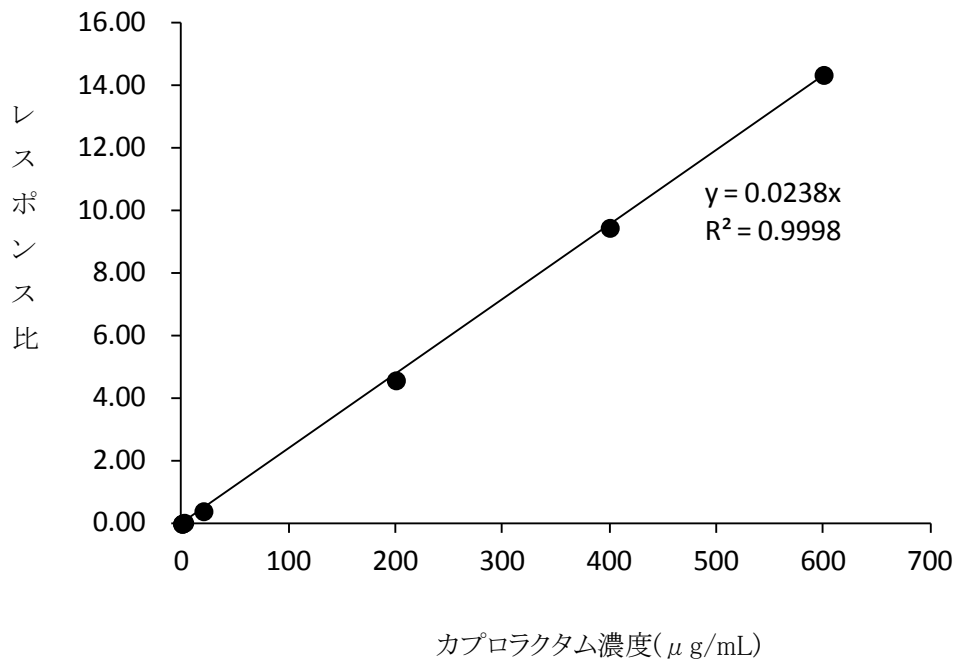


図4 カプロラクタムの検量線の例

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度 $0.2000 \mu\text{g/mL}$ (0.1L/min で4時間測定した場合；気中濃度 0.0042mg/m^3 、TLV-TWA の $1/1000$ に相当) を5サンプル分析し、カプロラクタム／トルエン-d₈を求め、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。

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

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

※ a は検量線の傾き

その結果、検出下限および定量下限は表5に示すとおりとなった。定量下限値より求められる気中濃度は240L採気で 0.0025mg/m^3 となり、TLV-TWA : 5mg/m^3 の $1/2000$ となる。

表5 検出・定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.0360	0.1200
240L採気時の気中濃度(mg/m^3)*	0.000750	0.0025

*5mL脱着とした時

10. 添加回収率(通気試験)

6. 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6-1、及び6-2の添加量となるように添加し、直ちに 0.1L/min で10分から240分間室内空気を吸引 ($18.2\sim 26.3^\circ\text{C}$, $38.3\sim 64.7\%\text{(R.H.)}$) した。その後、脱着・分析を行い、フィルター、Slim-Jの回収率をそれぞれ求めた。添加量、通気時間の条件によりフィルターとSlim-Jの回収率は変動するが、捕集管1個当たりの最終的な総回収率にはばらつきがなく良好な回収率を得た (表6-1, 6-2)。

表6-1 添加回収率(10分間通気)

添加量 (μg)	フィルター回収率			Slim-J 回収率			総回収率		
	Mean(%)	SD	RSD(%)	Mean(%)	SD	RSD(%)	Mean(%)	SD	RSD(%)
1.019	32	4.0	12.5	66	7.4	11.2	98	4.3	4.4
5.095	30	8.2	27.1	63	5.9	9.4	93	3.6	3.9
50.95	54	4.9	9.1	48	5.1	10.7	102	1.8	1.8
100.1	92	7.7	8.3	6	1.3	22.7	97	6.4	6.6
1001	96	7.1	7.4	2	0.4	19.6	98	7.5	7.7
2002	95	2.1	2.2	1	0.4	31.1	96	2.0	2.1

(n=5)

表6-2 添加回収率(240分間通気)

添加量 (μg)	フィルター回収率			Slim-J 回収率			総回収率		
	Mean(%)	SD	RSD(%)	Mean(%)	SD	RSD(%)	Mean(%)	SD	RSD(%)
1.019	8	1.4	16.4	85	6.0	7.1	93	4.9	5.2
5.095	0	0.0	—	94	3.1	3.3	94	3.1	3.3
50.95	0	0.0	—	100	2.9	2.9	100	2.9	2.9
100.1	4	5.6	159.7	93	7.9	8.5	96	4.3	4.4
1001	48	7.7	16.0	47	6.8	14.5	96	1.1	1.1
2002	67	7.5	11.2	29	7.5	25.9	96	4.4	4.6

(n=5)

11-1. 保存性

6. においてフィルターへの残留は捕集されたカプロラクタムの量とサンプリング量により変動することが添加回収率試験により確認されたため、保存性はフィルターと Slim-J を別々に確認した。フィルター、Slim-J に脱着率の実験操作と同様に、標準液を表7の添加量になるように添加後、フィルターは4 mL ガラスバイアルビンに入れ、Slim-J は1 L/min で10分間室内空気を吸引(25.2~26.2°C, 55.2~63.9%(R.H.))し、両端をキャップした。その後両者を冷蔵庫(4°C)に保存した。サンプル作製直後を基準(0日目)とし、1, 3, 7, 14日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。

その結果、いずれの濃度でも14日目までは保存可能であることが確認された(表7-1, 7-2, 図5-1, 5-2)。

表7-1 保存性(フィルター)

添加量(μg)	保存日数	保存率(%)			RSD (%)
		Mean		SD	
5.095	0	100	±	3.0	3.6
	1	93	±	2.6	3.4
	3	99	±	3.8	4.7
	7	95	±	4.5	5.8
	14	96	±	1.6	2.0
100.1	0	100	±	2.3	2.5
	1	99	±	3.9	4.3
	3	100	±	0.7	0.8
	7	99	±	1.7	1.9
	14	100	±	1.2	1.4
2002	0	100	±	0.4	0.4
	1	101	±	1.2	1.2
	3	102	±	2.2	2.2
	7	98	±	3.1	3.1
	14	101	±	2.5	2.5

(n=3)

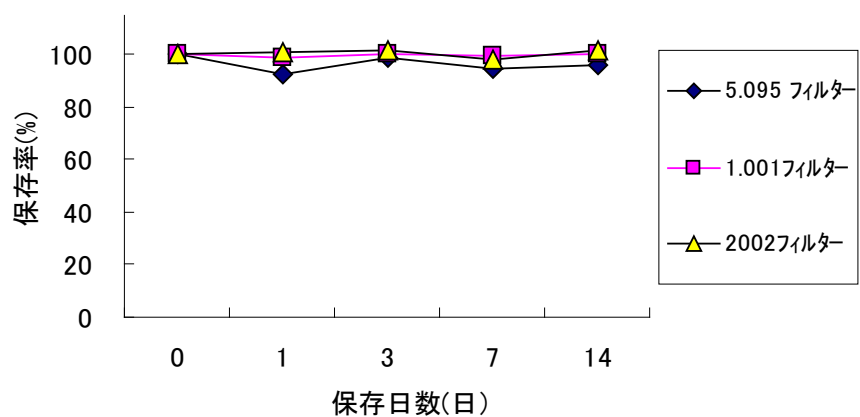


図 5-1. 保存性 (フィルター)

表7-2 保存性(Slim-J)

添加量(μ g)	保存日数	保存率(%)			RSD (%)
		Mean		SD	
5.095	0	100	±	3.1	3.0
	1	96	±	2.6	2.6
	3	99	±	1.3	1.3
	7	93	±	2.4	2.5
	14	95	±	4.6	4.6
100.1	0	100	±	2.6	2.7
	1	96	±	2.3	2.5
	3	109	±	5.3	5.1
	7	105	±	3.0	2.9
	14	96	±	6.2	6.8
2002	0	100	±	6.9	6.6
	1	95	±	4.3	4.3
	3	103	±	1.8	1.7
	7	93	±	5.8	5.9
	14	100	±	5.9	5.6

(n=3)

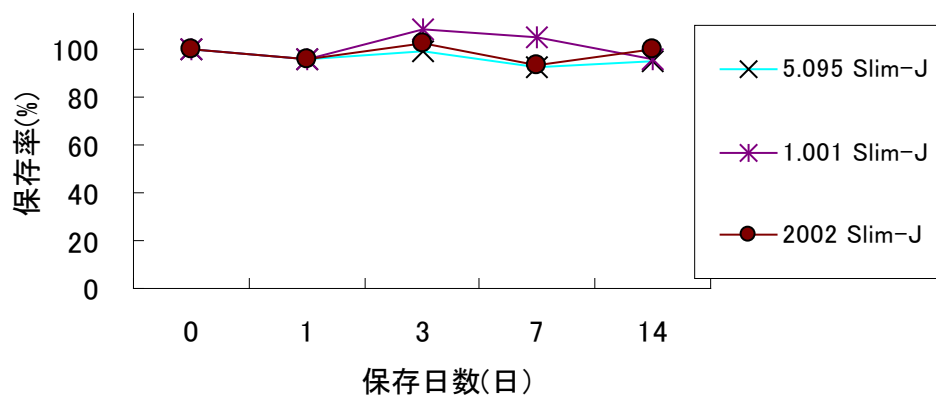


図 5-2. 保存性 (Slim-J)

1 1 - 2. 保存性 (フィルターをガラスバイアルビンに保管しない場合)

添加後のフィルターを、フィルターホルダーから取り出さず、ホルダーごとパラフィルムで覆って冷蔵庫に保管し、7日後に回収率を調べた。回収率は5.095、100.1 μg の添加で80%を下回り、1 1 - 1. 保存性のガラスバイアルビンで保存した場合の結果よりも低くなることが確認された。捕集後のフィルターはフィルターホルダーから取り出し、ガラスバイアルビンに密栓して保存することが望ましい。

表8.保存性(フィルターホルダーのまま保存)

添加量(μg)	回収率			RSD (%)
	Mean		SD	
5.095	65	±	2.6	4.0
100.1	75	±	5.5	7.3
2002	93	±	0.1	0.1

(n=3)

1 2. まとめ

本検討の結果、イプシロン-カプロラクタムを低濃度まで良好に測定・分析できることが確認できた。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

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

1 4. 参考文献

- 1) 職場のあんぜんサイト 製品安全データシート(イプシロン-カプロラクタム)、厚生労働省、2006
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0102.html>
- 2) OSHA Sampling and Analytical Methods : Caprolactam Method No.PV2012、January 1988.
- 3) 金子令子 ほか、「キャピラリーGCによる揮発性物質、カプロラクタムおよびメタクリル酸メチル試験法の改良」東京都健康安全研究センター年報 55, 97-100, 2004.
- 4) Methods for the Determination of Hazardous Substances、33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique)、Health and Safety Executive (HSE) ,Feb. 1997.

(別紙)

イプシロン-カプロラクタム標準測定分析法

化学式: C ₆ H ₁₁ NO		分子量:113.16	CASNo.: 105-60-2
許容濃度等 : OSHA		物性等	
NIOSH 1mg/m ³ (REL-TWA)		沸点 : 267℃	
3mg/m ³ (REL-STEL)		融点 : 70℃	
ACGIH 5mg/m ³ (IFV) (TLV-TWA)		蒸気圧 : 0.26Pa(25℃)	
		形状 : 白色粉末 (潮解しやすい)	
別名 イプシロン-アミノカプロラクタム、2-オキソヘキサメチレンイミン、 2-アザシクロヘプタノン			
サンプリング		分析	
サンプラー : InertSep Slim-J AERO SDB (ジ-エルサイエンス (株))		分析方法 : ガスクロマトグラフ質量分析法	
サンプリング流量 : 1L/min		脱着 : ジクロロメタン (残留農薬試験用 5000) 5mL	
サンプリング時間 : 4 時間 (24L)		1mL/min にて通液脱着	
保存性 : 添加量 5.095 μg, 100.1 μg, 及び 20 μg		(内部標準物質 (I.S.) ; トルエン-d ₈)	
いずれの場合も、冷蔵で少なくとも 14		機 器 : Agilent GC6890N + Agilent5973	
日間までは変化がないことを確認		inert カラム : DB-5MS (Agilent 社製)	
		30m×0.25mm, 0.25 μ m	
		注入口温度 : 300℃	
精度		MS インターフェイス温度 : 325℃	
脱着率 ; 添加量 1.019 μg		MS イオン源温度 : 230℃	
(通気 : 10 分間) 5.095 μg		m/z : 定量イオン ; 113, 確認イオン ; 85, 55	
50.95 μg		(I.S. : 定量イオン ; 98, 確認イオン ; 100)	
100.1 μg		カラム温度	
1001 μg		75℃ (0.5min) - 10℃/min - 180℃	
2002 μg		(0min) - 25℃/min - 310℃(10min)	
		注入法 : パルスレスプリット 30:1 15psi(1min)	
回収率 ; 添加量 1.019 μg		試料液導入量 : 1 μ L	
(通気 : 4 時間) 5.095 μg		キャリアーガス : He 1.00mL/min	
50.95 μg		検量線 : 0.2000-600.0 μ g/mL	
100.1 μg		の範囲で直線性が得られている。	
1001 μg		定量法 : 内部標準法	
2002 μg			
定量下限 (10 σ)			
0.1200 μ g/mL			
0.0025mg/m ³ (採気量;24L)			
検出下限 (3 σ)			
0.000360 μ g/mL			
0.000750mg/m ³ (採気量;24L)			
適用 :			
妨害 :			