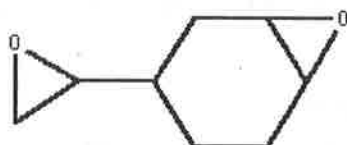


4-オキシラニル-1,2-エポキシシクロヘキサン

(別名：ビニルシクロヘキセンジオキシド)

4-Oxiranyl-1,2-epoxycyclohexane

【対象物質の構造】



CAS 番号 106-87-6

【物理化学的性状】

分子式	分子量	沸点 (°C)	融点 (°C)	比重
$C_8H_{12}O_2$	140.18 ^(※1)	227 ^(※1)	<-55 ^(※1)	1.098 (20°C) ^(※3)
蒸気圧 (Pa)	蒸気密度 (空気=1)	水溶解度 (mg/L)	LogPow	ヘンリー定数 (atm m ³ /mol)
<0.13 (20°C) ^(※2)	4.8 ^(※2)	35,200(25°C) ^(※1)	0.44 (実測値) ^(※1)	1.42×10^{-7} ^(※1)

(※1)SRC PhysProp Database

(※2)International Chemical Safety Cards

(※3)化学物質安全情報提供システム (kis-net)

【毒性、用途】

毒性 : ラット (経口、LD50) 2,130mg/kg、ウサギ (経皮、LD50) 620mg/kg

ラット (吸入、LD50) 800ppm/4H

用途 : 染料、顔料、塗料、溶剤、接着剤、合成樹脂、合成中間体

§ 1 分 析 法

(1) 分析法概要

大気試料を固相抽出カートリッジに 0.5L/min の流量で 24 時間採取(0.72m³)し、4-オキシラニル-1,2-エポキシシクロヘキサン（以降、ビニルシクロヘキセンジオキシドと記す。）を濃縮後、これをジクロロメタンで溶出し GC/MS-SIM 法で定量する。

(注 1)

(2) 試薬・器具

【試薬】

ビニルシクロヘキセンジオキシド：Fluka 製（含量 >96.0%）

アセトン：残留農薬試験用

ジクロロメタン：残留農薬試験用

固相カートリッジ：SeP-Pak PS-Air Waters 社製

ナフタレン-d 8：和光純薬工業社製（含量 >98.0%）

【試薬の安定性・毒性】

水、空気との接触は危険性なし。

吸入した場合、有害である。皮膚からの吸収は有害で、刺激する（発赤、腫れ）。眼を刺激する。

【器具】

メスシリンダー、メスフラスコ、ホールピペット、マイクロシリンジ、目盛付受器、注射筒

(3) 分析法

【固相カートリッジの洗浄】

固相カートリッジをジクロロメタン 10mL、アセトン 10mL で洗浄し、N₂ ガス（注 2）を通気して乾燥したものを、捕集管として用いる。

【試料捕集方法】（注 3）

大気を 0.5L/min 程度の流量で 24 時間採取する。

試料採取終了後、捕集管を密栓する。採取した捕集管はなるべく速やかに抽出操作を行う。

試料採取装置の概要を図 1 に示す。

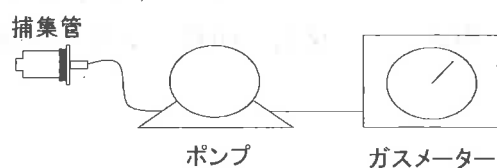


図 1 試料採取装置

【試料の採取】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 17 年 3 月）に従う。

【試料の前処理及び試料液の調製】

〔大気〕

大気試料を捕集した固相カートリッジに容量 10mL の注射筒を接続し、ジクロロメタン 10mL を加えて溶出する。この溶液に窒素ガスを吹付けて、1mL まで濃縮し、内標準物質(ナフタレン-d 8)を 0.1 μ g 添加して試料液とする。

【空試験液の調製】

洗浄した固相カートリッジを用いて【試料の前処理及び試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

ビニルシクロヘキセンジオキシド 100mg を精秤し、アセトンに溶解して 100mL としたものを標準原液とする。この標準原液をジクロロメタンで順次希釈し、0.005 μ g/mL から 1 μ g/mL の標準液を調製し、内標準溶液(ナフタレン-d 8)を 0.1 μ g/mL の濃度になるように添加したものを混合標準溶液とする。内標準物質の標準原液の調製も、対象物質と同様に行う。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

GC/MS 機器：GC ; Agilent6890、MS ; JMS-K9

カラム : J&W HP-5MS (5%ジフェニルジメチルシロキサン)
(0.25mm $\times$ 30m $\times$ 0.25 μ m)

昇温条件：50 $^{\circ}$ C(2min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C(5min)

注入法 : スプリットレス (ページ開始時間 2min)

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：He (流量 1mL/min)

注入量 : 1 μ L

インターフェース温度：250 $^{\circ}$ C

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

イオン化電流：200 μ A

検出モード：SIM

モニターイオン：	ビニルシクロヘキセンジオキシド	定量用 79 確認用 67
	ナフタレン-d 8	定量用 136

〔検量線〕

混合標準溶液 1 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕（注 4）

試料溶液 1 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線により試料中の濃度を求める。

〔濃度の算出〕

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = (W - W_b) \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{101.3}{P}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (ng)

W_b : 空試験溶液の測定物質質量 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 (°C)

V : 大気採取量 (L)

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す（注 5）。

表 1. 装置検出下限 (IDL)

物質	IDL (pg)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (μg/m ³)
ビニルクロヘキセンジオキシド	0.6	0.72	1	0.0008

〔測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)〕

本測定方法における検出下限及び定量下限を表 2 に示す（注 6）。

表 2. 測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)

物質	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	検出下限値 (μg/m ³)	定量下限値 (μg/m ³)
ビニルクロヘキセンジオキシド	0.72	1	0.0033	0.0085

注 解

(注 1)

フェノチオール、キナルホス、ビニルシクロヘキセンジオキシド、テフルトリンは、前処理、測定条件が同様であるため、一斉分析が可能である。一斉分析を行った環境分析試料例を「平成 17 年度 化学物質分析法開発調査報告書 S-エチル=2-(4-クロロ-2-メチルフェノキシ) チオアセタート (別名：フェノチオール)」の注解に示す。

(注 2)

本調査では、固相カートリッジを N_2 ガス 0.5L/min で 30 分間通気して乾燥したものをを用いた。

(注 3)

試料採取装置は、捕集管の後ろに積算流量測定機能を内蔵した携帯型の空気吸引ポンプをシリコンチューブで接続して用いてもよい。

(注 4)

ビニルシクロヘキセンジオキシドは、異性体が存在するため、標準測定時 2 本ピークが検出される。得られた 2 本のピーク面積を合量して定量を行う。

(注 5)

装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月)に従って、表 3 のとおり算出した。

表 3. 装置検出下限(IDL)の算出

物質名	ビニルシクロヘキセンジオキシド
試料量(m^3)	0.72
最終液量(mL)	1
注入液濃度($pg/\mu L$)	10
装置注入量(μL)	1
結果1(pg)	10.3
結果2(pg)	10.2
結果3(pg)	10.2
結果4(pg)	10.5
結果5(pg)	10.3
結果6(pg)	10.1
結果7(pg)	10.2
平均値	10.2
標準偏差	0.1476
IDL(pg)	0.6
IDL試料換算値($\mu g/m^3$)	0.0008
S/N	9.7
CV(%)	1.4

$$\times IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

(注 6)

測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月)により、表 4 のとおり算出した。(算出に用いた試料は、ビニルシクロヘキセンジオキシド標準液をカートリッジに添加した試料である。)

表 4. 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

物質名	ビニルシクロヘキセンジオキソ
試料量(m ³)	0.72
標準添加量(ng)	10
試料換算濃度(μg/m ³)	0.014
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	10
装置注入量(μL)	1
操作ブランク平均(μg/m ³) ^①	0
無添加平均(μg/m ³) ^②	0
結果1(μg/m ³)	0.0152
結果2(μg/m ³)	0.0137
結果3(μg/m ³)	0.0149
結果4(μg/m ³)	0.0138
結果5(μg/m ³)	0.0154
結果6(μg/m ³)	0.0159
結果7(μg/m ³)	0.0142
平均値	0.015
標準偏差	0.00085
MDL(μg/m ³)	0.0033
MQL(μg/m ³)	0.0085
S/N	9.0
CV(%)	5.8

※MDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

※MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

①操作ブランク平均:

試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値

②無添加平均:

MDL算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値

§ 2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図 2 に示す。



図 2 分析フロー

[分析法の検討]

検量線、標準物質の SIM クロマトグラム及びマススペクトルを図 3～図 5 に示す。

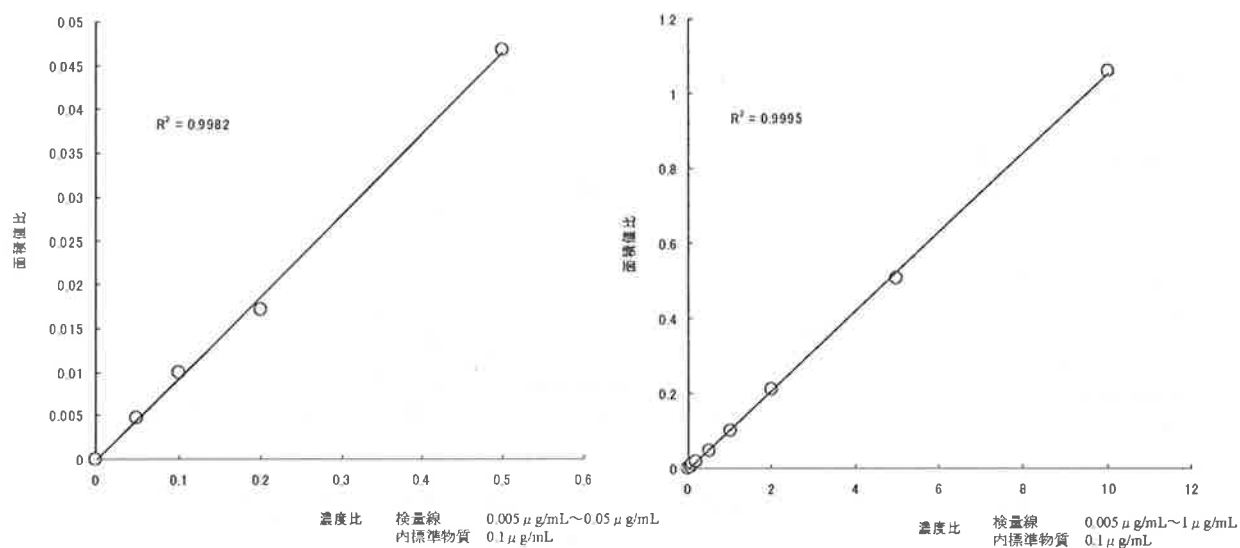


図 3. 検量線

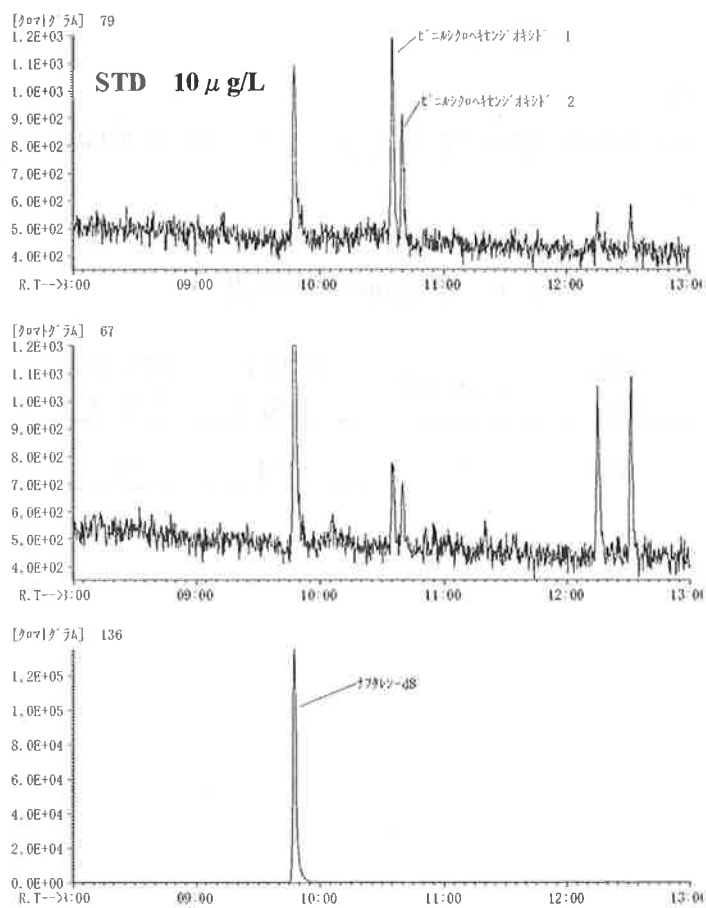
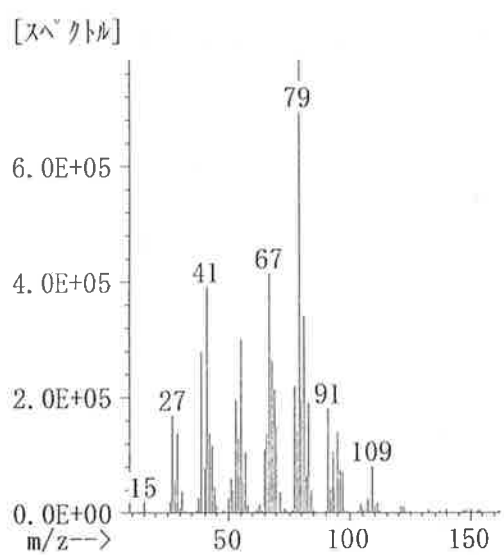
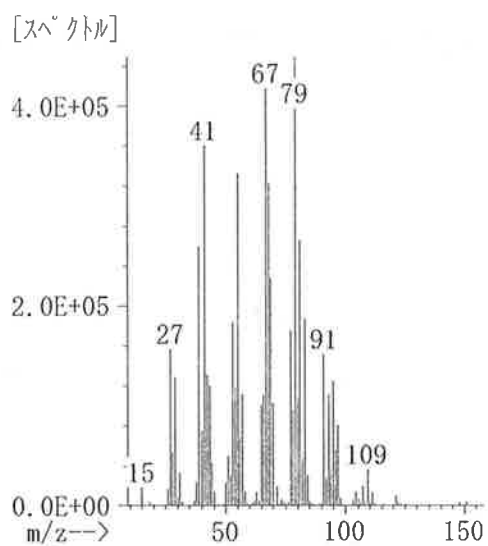


図 4 標準物質の SIM クロマトグラム



ビニルシクロヘキセンジオキシド 1



ビニルシクロヘキセンジオキシド 2

図 5 標準物質のマスペクトル

〔添加回収実験結果〕

本方法による標準添加回収実験結果を表 5 に示す。また添加回収試験のクロマトグラム例を図 6 に示す。

表 5. 添加回収実験結果

添加量 (μg)	試行回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
0.05	5	99.4	2.6

〔環境試料分析例〕

大気試料として工業専用地域の大気（気温 3.2℃ 湿度 42%）について本分析方法を適用したクロマトグラムを図 6 に示す。

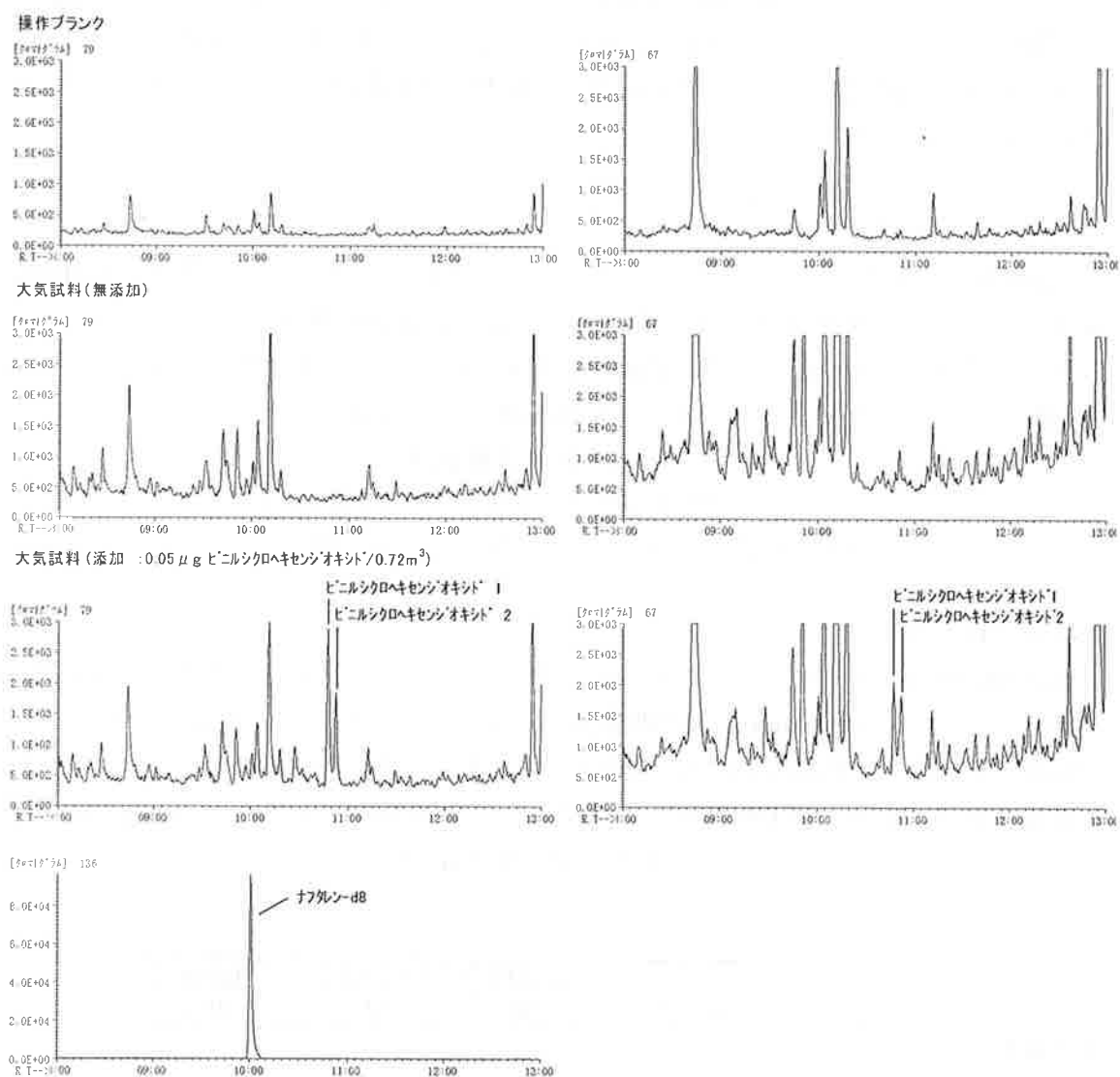


図 6. 大気試料 クロマトグラム

〔環境試料分析結果〕

大気試料について、ビニルシクロヘキセンジオキシドを添加したもの、無添加のもの及び操作ブランクの分析例を図 6 に示す。

大気試料からビニルシクロヘキセンジオキシドは不検出であった。

無添加の大気試料は、操作ブランクと比べてさまざまなピークが検出されたが、ビニルシクロヘキセンジオキシドが検出されるピーク付近に妨害ピークは検出されなかった。

〔破過試験〕

Sep-Pak PS-Air カートリッジを2段直列に繋ぎ、ビニルシクロヘキセンジオキシドの標準液を50ng 及び1000ng を固相カートリッジに添加し、N₂ガスを0.5L/min で24時間通気したもの2種類を用いて、固相カートリッジ1段目から破過の有無について本分析方法で検討を行った。その結果、2種類とも固相カートリッジ1段目からの破過は認められなかった。

〔溶出溶媒の検討〕

Sep-Pak PS-Air カートリッジにビニルシクロヘキセンジオキシドの標準液を1000ng 添加し、N₂ガスを0.5L/min で2時間通気した後、各溶出溶媒（ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン）10mL で溶出し濃縮後、測定を行った。その結果を表6に示す。最も回収率が良かったジクロロメタンを溶出溶媒として採用した。

表6. 回収試験結果

	ヘキサン	アセトン	ジクロロメタン
回収率(%)	45	53	84

〔試料の保存性〕

Sep-Pak PS-Air カートリッジにビニルシクロヘキセンジオキシドの標準液を1000ng 添加し、N₂ガスを0.5L/min で4時間通気した後、カートリッジを密栓し、4℃以下の冷暗所で保管した。時間経過に伴う回収率を調査し、捕集管捕集後の安定性を検討した結果を表7に示す。試料捕集後、捕集管は、7日間安定であることがわかった。

表7. 保存性の確認

	回収率 (%)		
	1日間保存	3日間保存	7日間保存
ビニルシクロヘキセンジオキシド	107	99	104

【評価】

本分析方法によって、環境試料（大気）に存在する4-オキシラニル-1,2-エポキシシクロヘキサンを0.0085 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルで定量することが可能である。

【担当者氏名・連絡先】

担当 株式会社ニッテクリサーチ

住所 兵庫県姫路市広畑区正門通4丁目10番地

TEL : (0792)39-9715 FAX : (0792)36-2618

担当者 古元智裕 和田光弘 宮崎徹

E-mail : ntr03@nittech.co.jp

tmiyazaki@nittech.co.jp

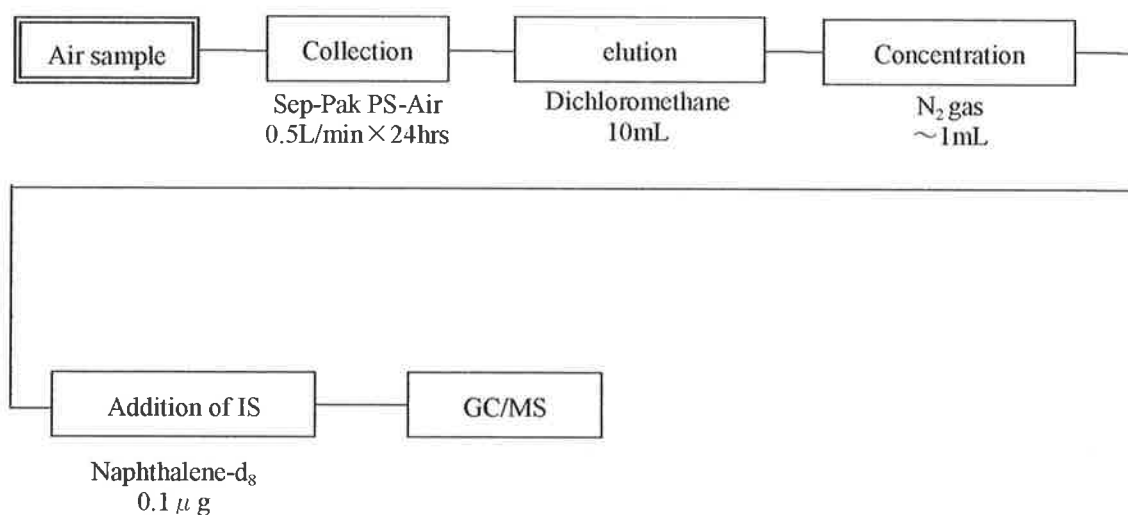
4-Oxiranyl-1,2-epoxycyclohexane

An analytical method was developed for the determination of 4-Oxiranyl-1,2-epoxycyclohexane in air by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS) .

Sample air was supplied to Sep-Pak PS-Air cartridge at a constant flow rate (0.5L/min) for 24hrs. 4-Oxiranyl-1,2-epoxycyclohexane on the cartridge was eluted with 10mL of dichloromethane. The eluate was concentrated to 1mL under nitrogen stream, added internal standard (Naphthalene- d_8). The target compound was determined by capillary-GC/MS-SIM.

Recovery was 99.4%, relative standard deviation was 2.6%, quantification limit was 0.0085 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Air samples



物質名	分析法フローチャート	備考
4-オキシラニル-1,2-エ ポキシシクロヘキサン	<pre> graph LR A[大気試料] --> B[捕集 固相カートリッジ PS-Air 0.5L/min × 24hrs] B --> C[溶出 ジクロロメタン 10mL] C --> D[濃縮 N2 ガス (→1mL)] D --> E[GC/MS-SIM 内標準物質添加 ナフタレン-d8 0.1 μg] </pre>	GC/MS-SIM カラム J&W HP-5MS (0.25mm × 30m × 0.25 μm) 検出下限 < 大気 > 0.0033 μg/m ³