

高速液体クロマトグラフィー No. L236A

HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

作業環境測定におけるトリレンジイソシアネート (TDI) の測定

The Analysis of Toluenediisocyanate (TDI) in the Work Atmosphere by Reversed-Phase HPLC

平成7年3月27日に作業環境評価基準および作業環境測定基準の一部を改正する告示(平成7年労働省告示第26号, 第25号)が公布され, 平成7年10月1日(一部のものは平成8年10月1日)から適用されることになりました。

これらの改正内容の中でエチレンイミン, 3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン, トリレンジイソシアネート (TDI) については, 現行の分析方法に加えて新たに高速液体クロマトグラフ法 (HPLC) が追加されました。

この中で需要の多いTDIは, ポリウレタンフォームの原料のほか, 重合の架橋剤, 発泡剤, 塗料, 接着剤, 繊維, 建材など重要な用途をもっています。人体に対しては, 目および呼吸器系への影響, 皮膚粘膜刺激性, 炎症性が注意される物質であり, 急性中毒の場合は, 呼吸困難, ぜんそく発作を経て, 肺炎, 気管支炎を起こし, 重症の場合は, 心臓の衰弱によって死亡に至ります。現在, 作業環境基準値は, 5 ppbに改正され, その十分の一で

ある0.5ppbの測定が要求されています。今回紹介します島津作業環境 (TDI) 分析システムは, 従来法 (ジアゾ化カップリング吸光光度法) と比較するとつぎのような利点があります。

1. 高感度分析が可能。検出限界は, 0.1ppb (気体採取量: 10リットル) と高感度であるため, 要求される感度を十分満足しています。
2. 異性体の分離定量が可能。異性体 (2, 6-TDI, 2, 4-TDI) を分離して測定することができます。
3. サンプル時間の短縮。高感度であるため必要採取容量は, 10リットルあれば十分で, サンプル時間が4分の1以下に短縮できます。
4. 関連項目の分析。エチレンイミン, 3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどの項目も同じシステム (UV検出法) において簡単に定量できます。

ここでは, TDI について標準試料およびTDI発生ガスサンプルの分析結果を紹介します。

■TDI標準試料の分析

Analysis of TDI Standard Solutions

Table 1にHPLCの分析条件を示しました。Fig.1に1-(2-ピリジル) ピペラジン (以下2-PPと略) により誘導体化を行った標準試料 (4-TDI, 2, 6-TDI) の分析結果を示しました。大気濃度に換算して, それぞれ0.2~5.0ppb (2, 4-TDI, 2, 6-TDI) の範囲で相関係数0.9994以上と良好な直線性を得ました。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions of TDI

| | |
|--------------|--|
| Column | : STR ODS-II (4.6mmφ × 150mmL.) |
| Mobile phase | : 50mM Sodium acetate Buffer (pH 6.2)/acetonitrile (68/32) |
| Flow rate | : 1.5mℓ/min |
| Temperature | : 40°C |
| Detection | : 247nm |

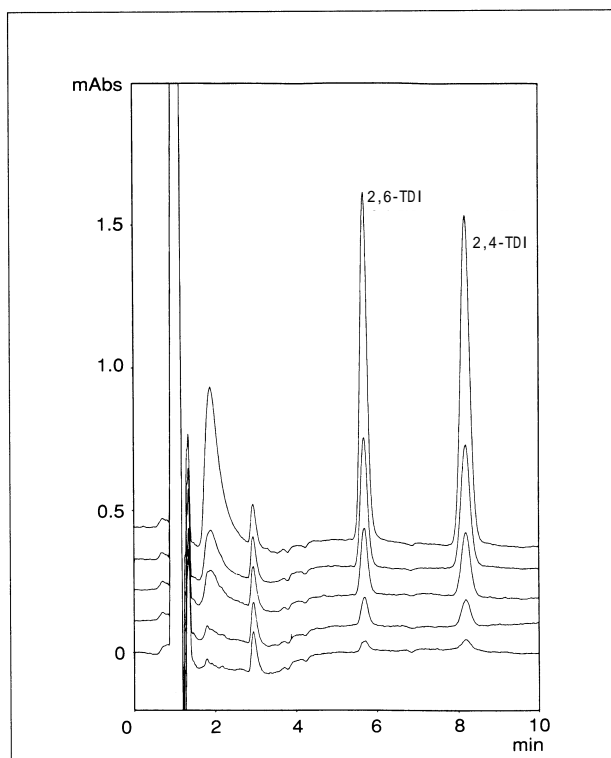


Fig.1 TDI標準液の分析 (気体換算濃度: 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0ppb), 注入量: 20μℓ
Analysis of TDI Standard Solutions (0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0ppb as vapor)

■ サンプルングおよび試料の前処理方法

Analytical Procedures of TDI

TDIのガスの発生は、標準ガス発生装置(株)ガステック)を用いてFig.2のフローダイヤグラムに従い発生させ、加湿させた窒素ガス(湿度40~45%)を混合させて希釈し、ガラス製のサンプルングボードに導きました。

固体捕集方法は、中明等¹⁾により報告されている方法を用いました。Fig.3にサンプルングおよび前処理方法のフローチャートを示しました。2-PP含浸ろ紙に、ガス吸引流量1ℓ/minで10分間捕集したのち、サンプルングろ紙を取り出し、振とう機を用いて4mℓの酢酸含有メタノールで抽出したのち、抽出液を0.45μmメンブランフィルタを用いてろ過をし、そのろ液を試験液としました。Fig.4に管理濃度の10分の1(0.5ppb)に相当するTDIガス10リットル採取した試料を分析した例を示しました。Table 2に、同様の試料を分析したときの繰返し再現性の結果を示しました。

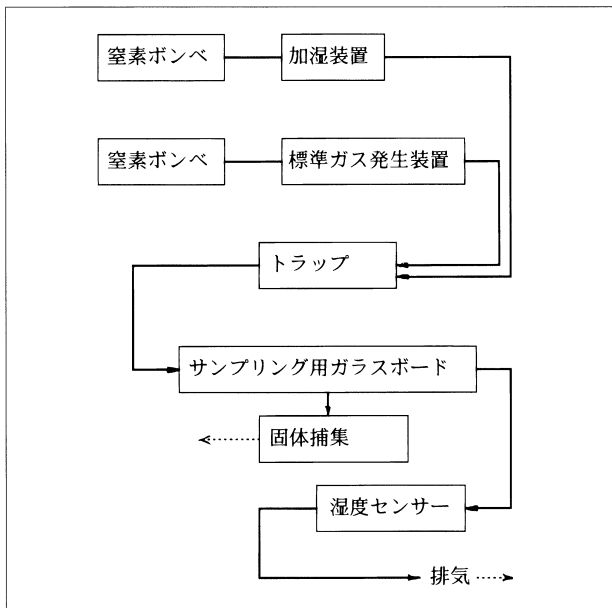


Fig.2 TDI発生装置のフローダイヤグラム
Flow Diagram

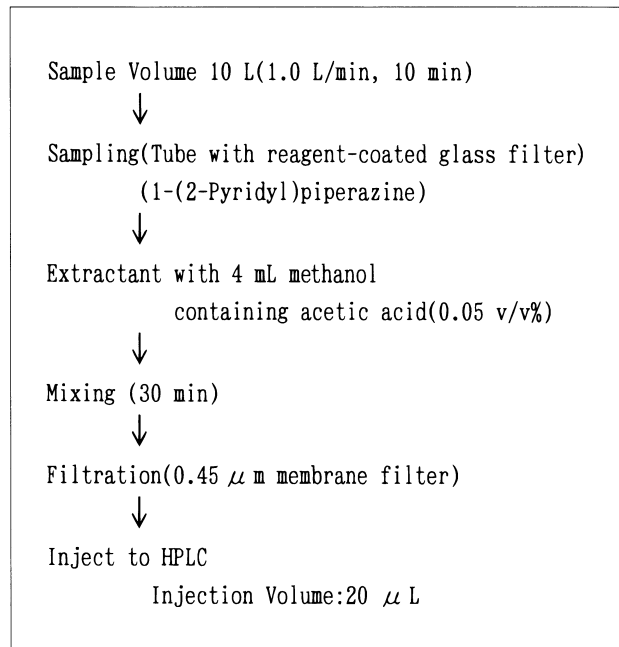


Fig.3 サンプルングおよび前処理方法
Analytical Procedures

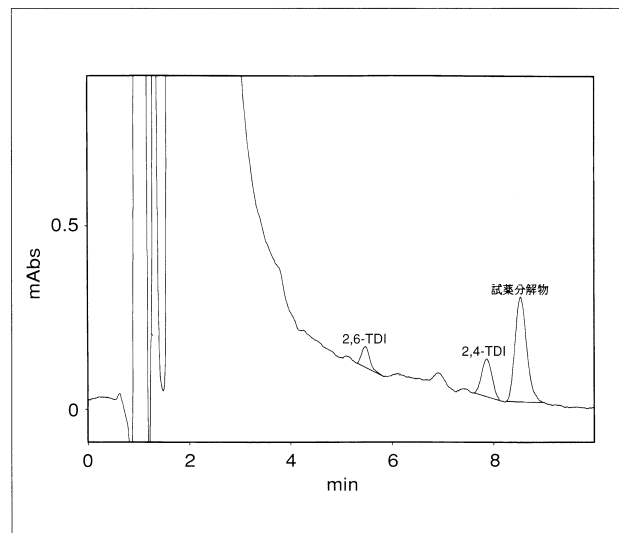


Fig.4 TDIガス試料の分析それぞれ管理濃度の10分の1(0.5ppb)に相当
Analysis of TDI (2, 6- and 2, 4-TDI vapor 0.5 ppb)

Table 2 2, 6および2, 4-TDIについて管理濃度の10分の1の繰返し再現性
Precision of the HPLC Method for 2, 6- and 2, 4-TDI
Vapor 0.5ppb

| | 2, 6-TDI | | | 2, 4-TDI | | |
|---------|------------|---------------|------------|------------|---------------|------------|
| | Time (min) | Area (mV·sec) | Conc (ppb) | Time (min) | Area (mV·sec) | Conc (ppb) |
| 1 | 5.552 | 7.6185 | 0.5035 | 7.973 | 4.4094 | 0.5094 |
| 2 | 5.542 | 7.5284 | 0.4975 | 7.969 | 4.4577 | 0.5149 |
| 3 | 5.541 | 7.5880 | 0.5014 | 7.957 | 4.3168 | 0.4987 |
| 4 | 5.537 | 7.6269 | 0.5040 | 7.957 | 4.2532 | 0.4913 |
| 5 | 5.532 | 7.5054 | 0.4960 | 7.952 | 4.2352 | 0.4892 |
| 6 | 5.528 | 7.5301 | 0.4976 | 7.933 | 4.2977 | 0.4965 |
| 7 | 5.529 | 7.5013 | 0.4975 | 7.944 | 4.2434 | 0.4902 |
| 平均 | 5.537 | 7.5569 | 0.4994 | 7.955 | 4.3162 | 0.4986 |
| 標準偏差 | 0.009 | 0.05313 | 0.004 | 0.014 | 0.08649 | 0.010 |
| % R S D | 0.154 | 0.703 | 0.704 | 0.173 | 2.004 | 2.004 |

試料は、(財)日本作業環境測定協会によりご提供いただきました。

1) 中明賢二, 小池慎也, 高田百合子: 労働科学, 63 (1), 1-13, 1987

A 改訂版発行: 2008年12月
初版発行: 1995年12月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

● 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなくいろいろな情報サービスが受けられます。