

ナフタレンの測定手法検討結果

平成24年3月9日

測定手法検討分科会

1. はじめに

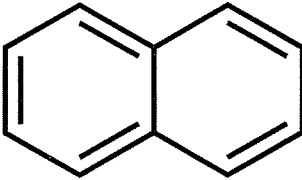
ナフタレンは常温でも昇華する白色単斜形結晶で、強いコールタール臭がある。毒性についてはIARCで2Bに分類されている。生産量は2007年で202.680tである¹⁾。

気中ナフタレンの捕集法については、NIOSH METHOD 5515(POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS by GC)²⁾において、PTFE フィルターをXAD-2 捕集管に接続して用いることとしている。しかしながら、該当捕集材で捕集を行ったところ、数十%以上の2層目への破過が認められたため、今回改めて検討を行い、ナフタレン蒸気の個人ばく露濃度測定及び、作業環境測定を行うにあたり、精度よく定量できるよう、測定・分析法の検討を行った。

2. 物理化学的性状

ナフタレンについて物理化学的性状を表1に示す³⁾。

表 1. ナフタレンの物理化学的性状

CAS No.	91-20-3	
別名	ナフタリン	
用途	染色中間体、殺虫剤、殺菌剤、爆薬、酸化防止剤、溶剤、プラスチック原料、防虫剤、無水フタル酸原料	
構造式	C10H8 	
物性	比重	1.16
	分子量	128.18
	沸点	218°C (昇華性)
	融点	80°C
	形状	白色単斜形結晶
許容濃度等	OSHA	10ppm(PEL)
	NIOSH	10ppm
	ACGIH	10ppm(TWA) 15ppm(STEL)

3. 捕集方法および分析方法について

NIOSH METHOD 5515 では、PTFE フィルター及び XAD-2 捕集管を用いる際の流量は2L/min としているが、破過が認められたことから、より低流量で捕集を行うこととした。そこでフィルターと捕集剤が一体化している①XAD-2 OVS、②XAD-7 OVS、③ AERO LE Cartridge SDB、及び形状がルアーデバイス型となっている④Inert Sep Slim-J AERO SDB を候補として検討を行った。なお、いずれの捕集管もスチレンジビニルベンゼン系の捕集剤を使用している。

ナフタレンの測定範囲は、気中濃度として TLV-TWA10ppm の 1/1000(0.01ppm)～2 倍(20ppm) とすると、捕集管あたりの捕集量は0.25～504 μg(捕集流量0.02L/min、測定時間4時間と仮定)となる。分析感度及び他の多環芳香族炭化水素との相互分離を考慮して、分析はガスクロマトグラフィー質量分

析(GC-MS)で行うこととし、分析条件と分析例を以下に示す(表 2、図1)。

表 2. 分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent GC6890 (5973MS)
カラム	DB-5MS 0.25mm ϕ \times 30m \times 0.25 μ m
カラム温度	75°C (0.5min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 180°C (0min) \rightarrow 25°C/min \rightarrow 310°C (10min)
キャリアーガス	ヘリウム: 7.07psi 0.8mL/min (34cm/sec)
注入法	パルスドスプリット 50:1 パルス圧 (15psi 0.8min)
注入量	1 μ L
注入口温度	300°C
インターフェース	325°C
内部標準物質 (IS)	ナフタレン-d8 2 μ g/mL (トルエン-d8 和光純薬)
定量イオン	ナフタレン: ターゲットイオン 128, 確認イオン 127, 129 ナフタレン-d8: ターゲットイオン 136, 確認イオン 137, 134

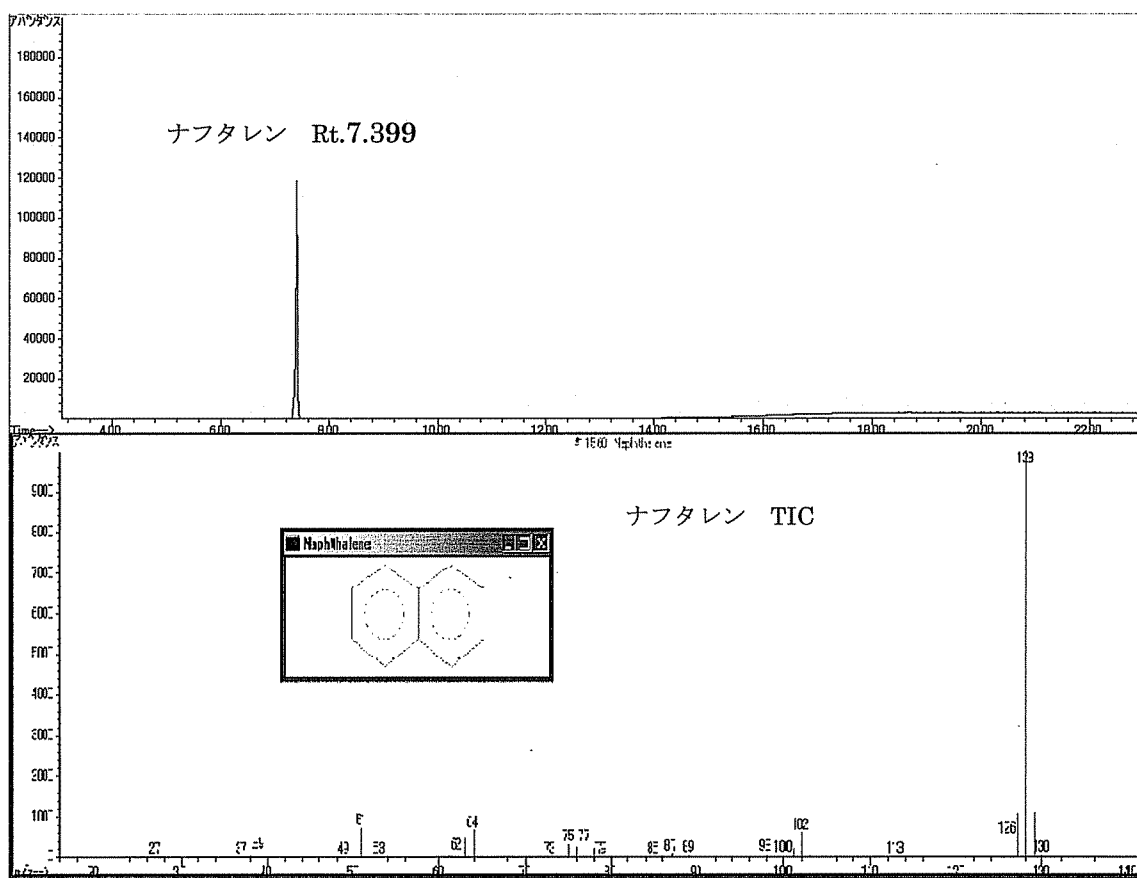


図 1. ナフタレンの分析例 (20 μ g/mL)

4. 各捕集管における予備検討

捕集管は以下の①～④の4種類とし、通気試験、添加回収試験、及び保存性等の検討を行った。捕集管の概要、使用した脱着溶媒、脱着操作を以下に示した。

・捕集管の候補と概要

捕集管① スチレンジビニルベンゼン XAD-2 OVS

(ガラスファイバーフィルター、ガラスチューブ、2層式 270/140mg、SKC 社製)

捕集管② スチレンジビニルベンゼン XAD-7 OVS

(ガラスファイバーフィルター、ガラスチューブ、2層式 200/100mg、SKC 社製)

捕集管③ スチレンジビニルベンゼン AERO LE Cartridge SDB

(ガラス筒、ガラスファイバーフィルター、2層式 400/400mg、ジーエルサイエンス社製)

捕集管④ スチレンジビニルベンゼン InertSep Slim-J AERO SDB

(ルアーデハイス型ポリプロピレン製チューブ、1層式 400mg、ジーエルサイエンス社製)

・脱着溶媒

捕集管①② トルエン(残留農薬試験用 5000、和光純薬)

捕集管③④ジクロロメタン(残留農薬試験用 5000 和光純薬)

・脱着操作

捕集管①②③は、フィルター及び1層目、2層目に分解し、それぞれ4mLのバイアルビンに入れ、捕集管①②はトルエン2mL、捕集管③はジクロロメタン3mL²⁾を用いて脱着した⁴⁾。いずれの捕集管も脱着溶媒を入れ、密栓して、15分間超音波処理後、45分間静置した。捕集管④は、捕集管の上部にシリンジ(注射外筒)をセットし、ジクロロメタン5mLを入れ、約1mL/minの速度で溶媒を通過させ、下部にセットした共栓付試験管に脱着液を採取した(図2 参照)⁴⁾。なお、脱着する際の捕集管の向きは、環境試料空気を捕集する方向と同じとした。ジクロロメタン5mL通過後、捕集管④の上部にゴム球を接続し、残留したトルエン溶媒を完全に押し出した後、共栓付試験管の目盛5mLにジクロロメタンを用いて合わせた。

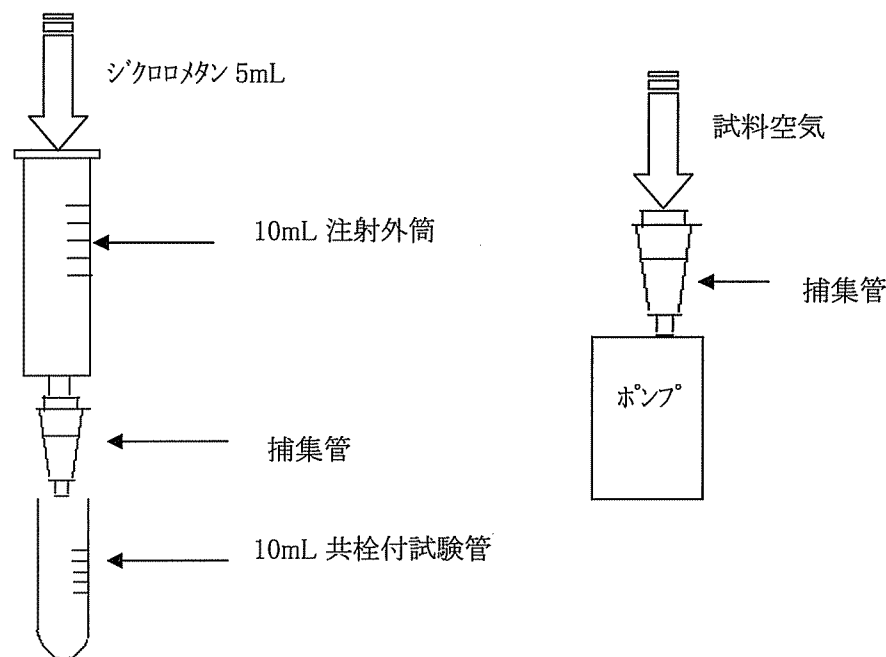


図2 InertSep Slim-J AERO SDB 脱着方法

4-1. 捕集管① における脱着率

捕集管①における脱着率を直接添加法で確認した。トルエンで調整したナフタレン標準液を添加量 0.10～504 μg となるように捕集管①のフィルターにマイクロシリンジで直接添加し、0.1L/minで5分間通気後、密封し4°Cで一晩保管した。保管後、トルエンで脱着し、脱着率を求めた。結果を表3に示した。捕集管①の脱着率に関しては、添加量0.10 μg でc.v.が13.0%とやや高いものの、

添加量 0.25 μg 以上では、概ね良好な結果を得た。なお、2層目の検出は認められなかった。

表 3. 捕集管①の脱着率

添加量 (μg)	脱着率(%) n=5		参考: 気中濃度の目安(ppm)	
	Mean \pm SD	c.v.(%)		
0.10	94.6 \pm 12.3	13	0.02L/min \times 10min	0.10
0.25	97.9 \pm 5.5	5.6	0.02L/min \times 240min	0.01
20.2	91.8 \pm 2.1	2.3	0.02L/min \times 10min	19.0
252	96.3 \pm 2.1	2.1	0.02L/min \times 240min	10.0
504	97.3 \pm 0.8	0.8	0.02L/min \times 4min	20.0

4-2. 捕集管①におけるサンプルの保存性

捕集管①を用いたサンプルの保存性を直接添加法で確認した。4-1 と同様に作成したサンプルを0~7日まで冷蔵庫(4°C)で保管後、分析して回収率をもとめた。添加量は 0.10、0.25、20.2、504 μg とし、一添加量につきそれぞれ14本作成し、0、1、3、7日後にそれぞれ3本(1日後は5本)ずつ脱着、分析を行った。結果を表4に示した。また添加初日(0日目)を100%としたときの保管日数による回収率の変化を図3に示した。

7日間経過後の回収率は 86.2~100.8%となり、日数と共に回収率が低下することはなかったものの、c.v.値が7日で 1.3~21.4%とばらつく傾向であった。なお、保管により2層目への移行は認められなかった(2層目からの検出はなかった)。

表 4. 捕集管①におけるサンプル保存性

保管日数 (日)	添加量における回収率(%)							
	添加量 0.10 μg		添加量 0.25 μg		添加量 20.2 μg		添加量 504 μg	
	Mean \pm SD	c.v.(%)	Mean \pm SD	c.v.(%)	Mean \pm SD	c.v.(%)	Mean \pm SD	c.v.(%)
0	92.5 \pm 10.1	4.5	88.6 \pm 4.5	5.1	92.2 \pm 1.5	1.6	97.5 \pm 2.1	2.1
1	94.6 \pm 12.3	13.0	97.9 \pm 5.4	5.6	91.8 \pm 2.1	2.3	97.3 \pm 5.5	5.6
3	120 \pm 17.6	14.7	93.9 \pm 8.6	9.1	96.7 \pm 0.8	0.8	104 \pm 0.4	0.4
7	86.2 \pm 18.5	21.4	112 \pm 12.8	11.5	97.5 \pm 1.3	1.3	101 \pm 4.8	4.8

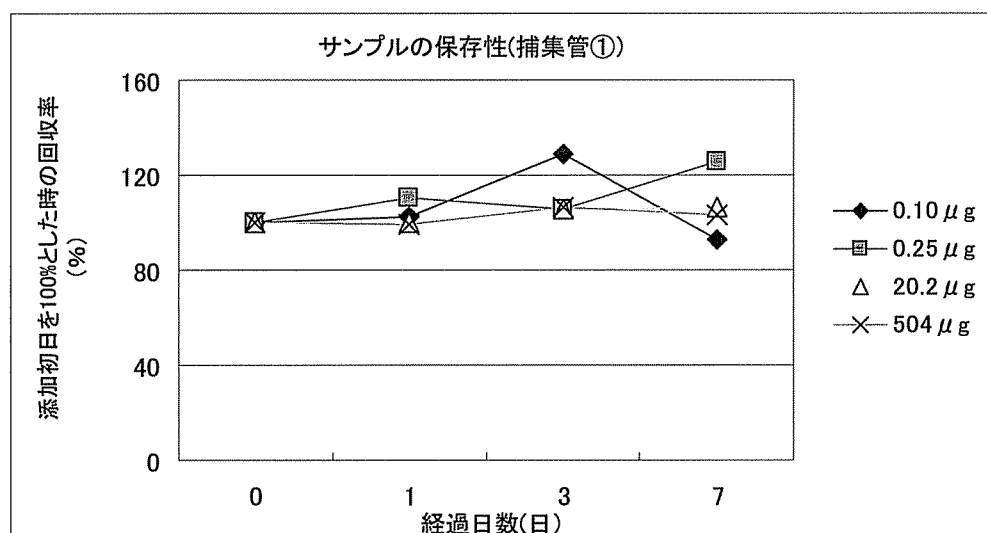


図 3 添加初日を 100%とした時の保管日数における回収率の変化

4-3. 捕集管①②③④における通気試験

環境空気を長時間捕集することを想定し、添加後捕集管に通気し、その回収率を確認した。捕集管①～④に2.00～605 μgを添加し、0.02～0.1L/minで1～8時間通気を行った。通気にはSKC社製がケットポンプを使用した。その後脱着、分析を行い回収率を算出した。その結果を表5～8に示した。

まず表5、捕集管①における通気試験結果であるが、添加後0.02L/minの流量で通気を行うと時間経過と共に回収率が下がることが確認された。2層目への破過は1層目の10%以内であるものの、長時間の捕集は誤差が大きくなると考えられる。また、0.1L/minの流量で短時間の通気を行ったところ、添加量が2.00～20.2 μgでは概ね回収率は良好であったが、101 μg以上の添加量では回収率は低く、通気時間と共に低下する傾向を示した。従って、捕集管①を捕集に使用する際は、捕集量として2.0～202 μg、流量0.02L/minで2時間程度、捕集量2.00～20.0 μg、流量0.1L/minで60分間程度までと使用範囲が限られると考えられる。

次に表6、捕集管②における通気試験結果であるが、4時間通気後の回収率は捕集管①よりもいので、ナフタレンの測定には採用しないこととした。

表7、捕集管③における通気試験結果であるが、0.1L/minの流量で1時間通気したところ、605 μg (TLV-TWAの2倍 20ppm)の添加量では捕集管全体の回収率は良好であるものの、2層目に大幅に破過することが確認された。

表8、捕集管④における通気試験は、流量0.02～0.1L/minで1～8時間通気を行ったが、回収率が低下する事はなく、良好な回収率を保ったままであった。添加量605 μgでのばらつきも少ない。なお、捕集管④は1層式の捕集管であるため、2個連結させて通気を行ったが、1210 μg添加の場合でも2個目から検出されることはなかった。

表5. 捕集管①における通気試験 通気条件: 25.3～25.7℃ 63～67RH%

0.02L/min		回収率(%)				1層目回収率(2層目回収率) n=1
通気時間	添加量 20.2 μg	50.4 μg	101 μg	202 μg	504 μg	
1時間	96	80	87	93	81	
2時間	85	90	92	89	81	
3時間	79(2.0)	95(0.9)	87(0.4)	74(0.2)	未測定	
4時間	65(2.7)	85	85(0.4)	70(0.4)	未測定	

0.1L/min		回収率(%)				1層目回収率(2層目回収率) n=1
通気時間	添加量 2.00 μg	20.2 μg	101 μg	252 μg	504 μg	
10分間	96	104	73(0.2)	80(0.2)	76(10.8)	
30分間	117	93(1.8)	65(7.2)	81(0.5)	82(0.1)	
60分間	107	101	81(0.3)	81(0.2)	52(18.2)	

表6. 捕集管②における通気試験 通気条件: 25.4℃ 65RH%

0.02L/min		回収率(%)				1層目回収率(2層目回収率) n=1
通気時間	添加量 2.00 μg	20.1 μg	101 μg	252 μg	504 μg	
1時間	91	62	81	86(0.1)	未測定	
2時間	72	85(1.2)	79	91(0.1)	未測定	
4時間	58	72(0.9)	76	78	64(13.1)	

表7. 捕集管③における通気試験 通気条件: 25.5℃ 63RH%

0.1L/min 通気時間	回収率(%) 1層目回収率(2層目回収率) n=1		
	添加量 3.00 μg	303 μg	605 μg
1時間	91	97(0.01)	61(32.6)
参考:相当気中濃度 ppm	0.10	9.7	19

表8. 捕集管④における通気試験 通気条件: 25.2~25.8℃ 62~67RH%

通気流量×時間	回収率(%) n=1		
	添加量 3.00 μg	605 μg	1210 μg
0.1L/min×1時間	97	98 ±1.5 n=4	未測定
0.02L/min×4時間	100	100 ±2.0 n=4	未測定
0.02L/min×8時間	91	100	99
参考:相当気中濃度(ppm)	0.06-0.12	12-24	24

* 捕集管を2連結にして捕集したが、連結2個目からの検出はなし

5. 捕集管④における検討

予備実験の検討結果を踏まえると、捕集管①は使用範囲が限られ、ばらつきが大きいといえる。回収率、捕集量範囲の点から捕集管④が最も適すと考え、捕集管④を対象に検量線、脱着率、通気試験、保存性等の検討を行った。

5-1. 検量線

ナフタレン(ナフタレン標準液 5000 μg/mL, スペルコ社製)を内部標準物質(ナフタレン-d8, 日本酸素株式会社)入りジクロロメタン(2 μg/mL)で希釈し、標準系列を調整した。分析の結果を表9、図4に示した。0.10~500 μg/mL の範囲で良好な直線性を得られた。

表9. 希釈系列 (n=5)

溶液濃度 (μg/mL)	検出エリア比(n=5) (AMS/TOL_d8)	c.v. (%)
0.10	0.04	1.2
0.50	0.22	1.0
1.00	0.43	1.1
20.0	9.31	1.0
50.0	24.40	0.1
100	49.98	0.1
250	131.47	0.1
500	274.85	0.1

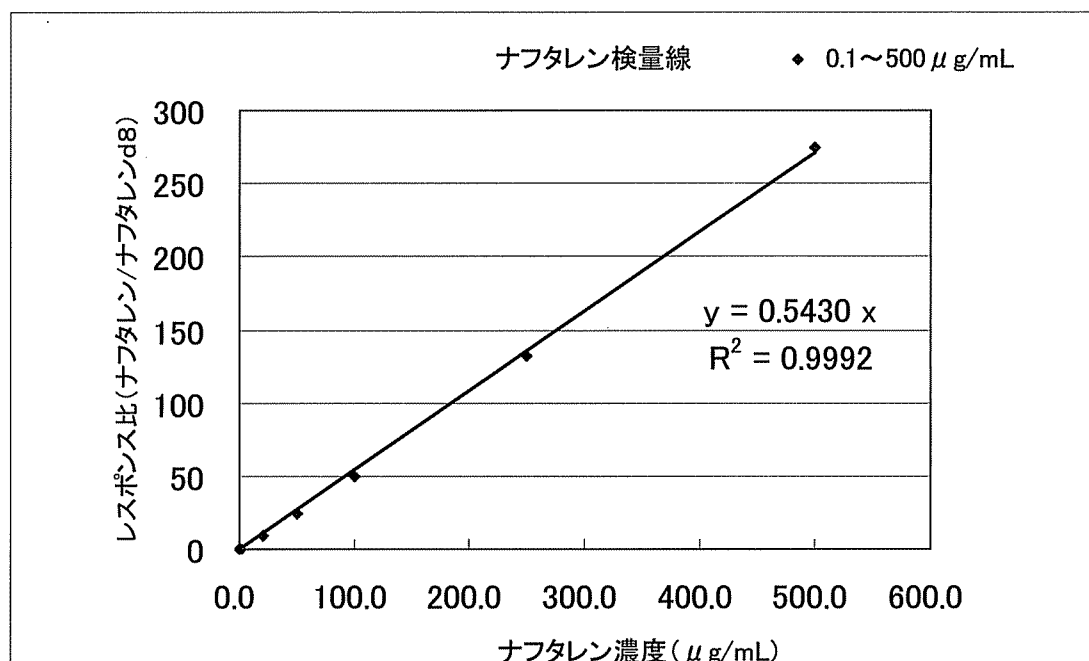


図4. ナフタレン検量線

5-2. 定量下限

TLV-TWA の1/100 である 0.02ppm(0.02L/min×240 分間の場合)、あるいは 1/200 である 0.01ppm(0.02L/min×480 分間の場合)となる 0.50 μg/mL を5サンプル分析し、標準偏差をもとめた。標準偏差の3倍を検出下限、10倍を定量下限として検量線より値を算出すると、溶媒濃度として、それぞれ 0.01 μg/mL、0.04 μg/mL となる。しかしながら検量線の最低濃度 0.10 μg/mL より下回る数値となり、分析の状態によっては定量出来ない場合もあった。そこで実際に確認の取れている 0.10 μg/mL を定量下限とすることが妥当であると考え。0.10 μg/mL を定量下限とすると、5mL 脱着として 0.02L/min の流量で4時間捕集をおこなうとすると 0.02ppm、8 時間では 0.01ppm まで測定することが出来る。結果を表10に示した。

表10. 検出下限と定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値(10SD)	捕集例(参考)
溶液濃度(μg/mL)	0.01	0.04	
検量線の最低濃度(μg/mL)		0.10 (定量下限値とする)	
1L 捕集時の気中濃度(ppm)		0.02	0.1L/min × 10min
0.2L 捕集時の気中濃度(ppm)		0.10	0.02L/min × 10min
4.8L 捕集時の気中濃度(ppm)		0.02	0.02L/min × 240min
48L 捕集時の気中濃度(ppm)		0.004	0.1L/min × 240min

5-3. 脱着率

脱着率の検討は、直接添加法により行った。添加量はジクロロメタンで調整した標準液をマイクロシリンジで 3、253、605、1210 μg となるように捕集管に添加し、0.1L/min、5 分間通気した後、両端を付属のポリプロピレンの栓で密閉し、1 昼夜冷蔵庫(4℃)で保管した。その後、ジクロロメタン 5 mLで脱着し、脱着率を求めた。結果を表11に示す。いずれの添加量でも良好な結果を得た。

表11. 脱着率

添加量(μg)	脱着率 Mean \pm SD	c.v.(%)	n=5
3.00	94.2 \pm 1.3	1.4	
253	99.9 \pm 3.0	3.0	
605	94.0 \pm 0.5	0.5	
1210	96.5 \pm 0.7	0.7	
平均脱着率			96.2%

5-4. 通気試験

環境空气中で捕集をすることを想定し、トルエンで調整した標準液を捕集管に直接添加後、通気し、その回収率を確認した。捕集管1層目に3.00、605、1210 μg を添加し、0.02~0.1L/minで1~8時間通気し、その後脱着、分析を行い回収率を算出した。結果を表12に示した。いずれの添加量でも回収率は脱着率と差がなく、良好な結果が得られた。

表12. 通気試験における回収率 通気条件:22.9°C 37.4%RH

通気流量 \times 時間	添加量 3 μg		参考	添加量 605 μg		参考	添加量 1210 μg		参考
	Mean \pm SD , c.v.(%)			Mean \pm SD , c.v.(%)			Mean \pm SD , c.v.(%)		
0.1L/min \times 1時間(6L)	97.9 \pm 1.2,	1.2	0.10	98.4 \pm 2.0,	2.0	19.0	未測定		-
0.1L/min \times 8時間(48L)	101 \pm 0.6,	0.6	0.01	94.5 _{n=1} ,	-	2.40	93.7 \pm 1.8,	1.9	4.80
0.02L/min \times 4時間(4.8L)	99.7 _{n=1} ,	-	0.10	101 \pm 3.0,	3.0	24.0	未測定		-
0.02L/min \times 8時間(9.6L)	98.5 \pm 1.0,	1.0	0.06	96.3 \pm 2.5,	2.6	12.0	95.8 \pm 2.3,	2.4	24.0
参考: 気中に換算した時の濃度(ppm)							平均回収率 97.7%		

* 確認: 1210 μg の添加量で捕集管を2連結にして捕集、連結2個目からの検出はなし(n=1)

5-5. サンプルの保存性

サンプルの保存性を直接添加法で確認した。ジクロロメタンで調整した標準液をマイクロシリンジで3、605、1210 μg のとなるように捕集管に添加し、0.1L/min、5分間通気した後、両端をポリプロピレン栓で密ポリプロピレン4°Cで保管した。サンプルは、一添加量につき14本作成し、0、1、7、14日後にそれぞれ3本(1日目は5本)ずつ脱着、分析を行った。結果を表13に示した。また添加初日(0日目)を100%とした時の保管日数による回収率の変化を図5に示した。0~14日間の回収率の平均は94.7%であり、脱着率の96.2%と差がなく、保管日数経過による回収率の低下も見られなかった。

表13. サンプルの保存性

保管日数 (日)	添加量における回収率(%) n=3(1日目はn=5)					
	添加量 3.00 μg		添加量 605 μg		添加量 1210 μg	
	Mean \pm SD	c.v.(%)	Mean \pm SD	c.v.(%)	Mean \pm SD	c.v.(%)
0	95.0 \pm 4.8	5.1	94.5 \pm 1.3	1.4	97.4 \pm 1.0	1.0
1	94.2 \pm 1.3	1.4	99.9 \pm 3.0	3.0	96.5 \pm 0.7	0.7
7	91.4 \pm 5.4	5.7	94.3 \pm 1.7	1.8	94.9 \pm 0.2	0.2
14	94.8 \pm 5.2	5.5	91.6 \pm 1.3	1.4	92.2 \pm 4.2	4.6
平均回収率						94.7%

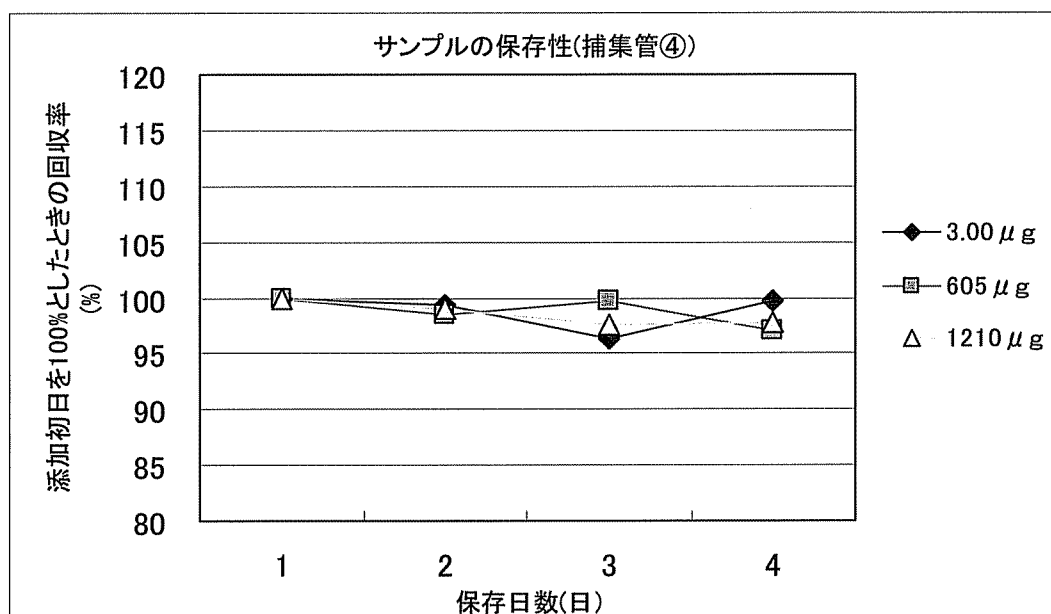


図 5. 添加初日を 100%としたときの保管日数における回収率の変化

6. まとめ 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。
 7. 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

参考文献:

- 1) 15509の化学商品,ナフタレン, 化学工業日報社, 2009年1月.
- 2) The National Institute for Occupational Safety and Health(NIOSH) (1994). NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94, NIOSH5515:POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS by GC.
- 3) 製品安全データシート, ナフタレン, GHS 対応モデルラベル・モデル MSDS 情報, 職場の安サイト, 厚生労働省ホームページ.
- 4) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 排出ガス中の指定物質の測定方法マニュアル第2部 第3章 大気中のナフタレン等揮発性及び半揮発性有機化合物の測定方法 固体吸着-溶媒抽出-ガスクロマトグラフ質量分析法, 環境省 水・大気環境局 大気環境課, 平成 23 年 3 月.

(別紙1)

ナフタレン標準測定分析法

構造式: C ₁₀ H ₈	分子量:128. 18	CASNo.: 91-20-3
許容濃度等:OSHA 10ppm NIOSH 10ppm ACGIH 10ppm(TLV-TWA) 15ppm (TLV-STEL)	物性等 形状: 白色結晶 比重:1.16 BP :218°C(昇華性) MP:80°C	
別名:ナフタリン		
サンプリング		分析
<p>サンプラー: スチレンジビニルベンゼン捕集管 (InertSep Slim-J AERO SDB、ジーエルサイエンス社製) サンプリング流量:0.02L/min または 0.1L/min 以下の定量下限を確認の上、決定する。</p> <p>0.02L/min: 0.5ppm(10 分間), 0.02ppm(240 分間) 0.1L/min: 0.1ppm(10 分間), 0.004ppm(240 分間)</p> <p>サンプリング時間: 10min(定点) 240min(個人ばく露)^{*注)} *注) 測定手法検討分科会における個人ばく露濃度測定の測定手法は 240min 捕集を基本とする。但し、0.02L/min、0.1L/min どちらの流量であっても、捕集量 1210 μg で 480min までの通気を確認。その場合 0.02L/min で 24ppm、0.1L/min で 4.8ppm まで捕集が可能である。</p> <p>採気量:0.02L/min×10 分間 0.2L 0.02L/min×240 分間 4.8L 0.1L/min×10 分間 1.0L 0.1L/min×240 分間 24L</p> <p>保存性:冷蔵(4°C) 14 日間保管において回収率は脱着率とほぼ同値が得られ、回収率の低下は認められなかった。 (0~14日間保管の平均回収率 94.7%)</p> <p>ブランク:検出せず</p>		<p>分析方法: ガスクロマトグラフー質量分析法 脱着溶媒: ジクロロメタン(内部標準物質入り) 5mL</p> <p>捕集管に注射外筒、共栓付試験管をセットし、脱着溶媒を捕集管に約 5mL/min 程度で通過させる。その後、捕集管にゴム球を接続し、残留した脱着溶媒を完全に押し出し、最終的に脱着溶媒で共栓付試験管の目盛り5mL に調整する。</p> <p>機器: AgilentGC6890(5973MS) カラム: DB-5MS 30m×0.25mm Φ×0.25 μm 温度: 注入口 300°C インターフェース 325°C 昇温: 75°C(0.5min)→10°C/min→180°C(0min) →25°C/min→310°C(10min) 注入法: ハルスストースプリット(ハルス圧 15psi 0.8min) スプリット比 50:1 試料液導入量:1 μL キャリアーガス:He 0.8mL/min ヘッド圧 7.07psi メイクアップ:N₂ 定量イオン:ナフタレン Tgt.128, Q.127, 129 ナフタレン-d8 Tgt.136, Q.137,134</p> <p>検量線:内部標準法(IS:ナフタレン-d8 2 μg/mL)</p> <p>0.1 μg/mL 0.5 μg/mL 1.0 μg/mL 20 μg/mL 50 μg/mL 100 μg/mL 250 μg/mL 500 μg/mL</p> <p>分析時のリテンションタイム ナフレン-d8:7.36min , ナフタレン:7.40min</p>
<p>脱着率 直接添加法 ジクロロメタン5mL 脱着 添加量 3~1210 μg 平均脱着率 96.2 %</p> <p>通気試験における回収率 添加量 3~1210 μg 平均回収率 97.7 %</p> <p>定量下限 0.1 μg/mL 0.5ppm(0.2L) 0.02ppm(4.8L) 0.1ppm(1L) 0.004ppm(24L)</p>		
適用:ナフタレンの蒸気を測定対象とする。		
妨害:		
参考: NIOSH 5515 POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS by GC		