

エチレンクロロヒドリンの測定手法検討結果

目次

- I. 目的
- II. 物性等
- III. キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC./MS 法
 1. 方法
 - 1.1. 試薬
 - 1.2. 標準ガスの作成
 - 1.3. サンプルング容器
 - 1.4. サンプルング
 - 1.5. 測定機器
 2. 結果
 - 2.1. クロマトグラム
 - 2.2. 検量線
 - 2.3. 検出下限および定量下限
 - 2.4. 保存安定性
 3. まとめ
 4. 検討担当機関
 5. 参考文献
- IV. キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC./MS 法
 1. 方法
 - 1.1. 試薬
 - 1.2. 標準ガスの作成
 - 1.3. サンプルング容器
 - 1.4. サンプルング
 - 1.5. 測定機器
 2. 結果
 - 2.1. クロマトグラム
 - 2.2. 検量線
 - 2.3. 検出下限および定量下限
 - 2.4. 保存安定性
 3. まとめ
 4. 検討担当機関
 5. 参考文献

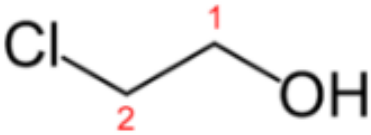
I. 目的

国が実施するリスク評価候補物質であるエチレンクロロヒドリンについて、作業環境中の個人ばく露濃度測定および作業環境測定を実施するための測定・分析手法について検討を実施した。

II. 物性等

エチレンクロロヒドリンは、グリセリンと同じく微かにエーテルに似た甘い臭いを持つ無色液体の化学物質である。水と均一に混和する。強い毒性を持ち、濃い蒸気を吸引すると死に至ることがある。また、皮膚より吸収され、中枢神経、循環器、腎臓あるいは肝臓に障害を引き起こす。肺や目に対して刺激性が強い。主に酸化エチレンの製造に利用され、他にも染料、医薬品、殺菌剤や可塑剤の合成原料として利用される。酢酸セルロースやエチルセルロース、繊維のプリント染料、脱蠟、ロジンの精製、松リグニンの抽出、ドライクリーニング等の溶媒としても利用される。

表 1. エチレンクロロヒドリンの物理化学的性状

CAS No.	107-07-3	
別名	2-クロロエタノール グリコールクロロヒドリン β -ヒドロキシエチルクロリド	
構造式		
分子式	C_2H_5ClO	
分子量	80.52	
物性	比重 (液体)	1.197g/cm ³
	沸点	129°C
	融点	-67°C
	蒸気圧	—
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	1ppm
	MAK	1ppm

III. キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法

1. 方法

キャニスター採取を行い、非濃縮導入にて、GC/MS で測定し、分離性能、検量線の直線性、検出下限、定量下限及び保存安定性を調べた。

1.1 試薬

エチレンクロロヒドリン: 関東化学 純度 95%

高純度窒素: 東邦酸素工業 N2 リファイン (99.9995%) 高圧ガス

1.2 標準ガスの作成

エチレンクロロヒドリン溶液から真空捕集瓶を使用して作成した。標準試薬を 100%として使用している。以下、ガスの濃度は、体積/体積 (v/v)とする。

エチレンクロロヒドリン標準液 7 μ L を減圧にした 1L の真空捕集瓶に採取し、加湿高純度窒素で大気圧にして 2544ppm の標準原ガス 1 を作成する。化合物の体積は 25 $^{\circ}$ Cとして計算した。

標準原ガス 1 を 50mL 採取し、減圧にした 1L の真空捕集瓶に注入する。加湿高純度窒素で大気圧にして、127ppm の標準原ガス 2 を調整した。

表 2 標準ガス計算

	MW	密度 (g/mL)	採取量 (μ L)	採取量 (mg)	標準原ガス 1 濃度 (ppm, v/v at 25 $^{\circ}$ C)	標準原ガス 2 濃度 (ppm, v/v at 25 $^{\circ}$ C)
エチレンクロロヒドリン	80.52	1.197	7	8.4	2544	127

1.3 サンプリング容器

500mL Bottle-Vac Glass キャニスター: Entech Instruments 社製

0.45L MiniCan: Entech Instruments 社製

1.4 サンプリング

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に、標準原ガス 2 から濃度調整をしたガスを入れ、加湿高純度窒素ガスで容器内を 0.13MPa に加圧調整をした。

1.5 測定機器

試料 1mL を自動で計量管に量りとり、GC/MS に直接導入した。

測定機器条件を表 3 に示す。

表 3 測定機器条件

装置: Agilent 6890A GC + Agilent 5973N MS + Entech 7032AQ-L Loop Autosampler
カラム: Agilent DB-1 60m Length x 0.32mm i.d. x 1.0 μ m Thickness
オープン温度: 40°C (6.5min) - 15°C/min - 110°C (1min)
カラム流量: 1.6mL/min
注入方法: スプリット 1:10
注入口温度: 220°C
MS I/F 温度: 250°C
MS イオン源温度: 230°C
四重極温度: 150°C
MS モード: SIM
設定イオン (m/z): T: 31
キャリアーガス: He
計量管容量: 1mL
バルブ温度: 90°C

2. 結果

2.1 クロマトグラム

標準ガス エチレンクロロヒドリン 1.27ppm (他にクロロメタン 25ppm, アセトニトリル 20.13ppm, 2-プロモプロパン 2.47ppm, メタクリロニトリル 1.45ppm を含む, 窒素ベース)にて測定したクロマトグラムを図 1 に示す。

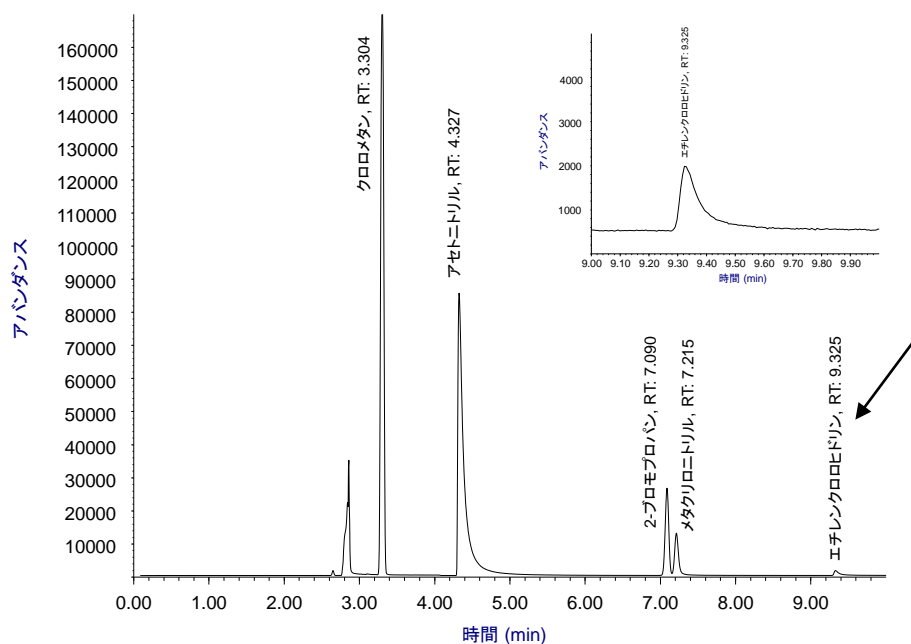


図 1 クロマトグラム

2.2 検量線

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に標準原ガス 2 をガスタイトシリンジにて注入し、高純度窒素ガスを用いて大気圧で ACGIH および MAK の許容濃度値 1ppm の 1/4 から 2.5 倍 (0.25ppm~2.5ppm) になるように希釈する。その後、500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan 内を高純度加湿窒素にて 0.13MPa に加圧調整し、検量線の直線性の確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた。

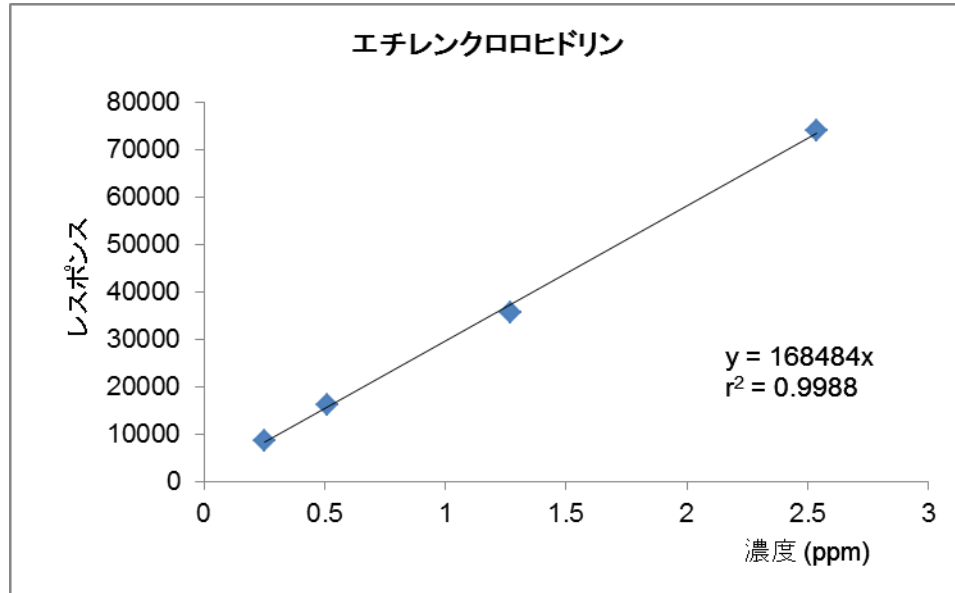


図 2 検量線

表 4 検量線データ

濃度 (ppm)	レスポンス
2.54	74065
1.27	35677
0.51	16280
0.25	8746
0	0

2.3 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度(0.25ppm)で調整した標準ガスを n=7 で測定し、得られた測定値の標準偏差(SD)を求め、その 3 倍(3σ)を検出下限値(LOD)、10 倍(10σ)を定量下限値(LOQ)とした。

その結果は表 5 に示すとおりであり、目標濃度である 0.01ppm を測定するには、定量下限が 0.07ppm となり非濃縮導入法では感度が不足である事が示された。

表 5 繰り返し測定の結果, 検出下限および定量下限

	定量値 (ppm)							Ave.	SD	RSD	定量下限値	検出下限値
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7				(ppm)	(ppm)
エチレンクロトリリン	0.116	0.115	0.124	0.118	0.131	0.132	0.129	0.124	0.007	5.883	0.073	0.022

2.4 保存安定性

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターと 0.45L MiniCan に 3ppm および 0.03ppm の濃度のガスを作成し、加湿高純度窒素ガスで 0.13MPa に加圧調整を行ったものを試料とした。調整した日を 0 日目とし、1, 2, 4, 7, 9 日後、約 25°C の室温で保存した試料を測定し、保存安定性の確認を行った。なお、1 日目の MiniCan データは欠測となった。結果は、表 6, 図 3 に示すとおりであり、9 日間保存してもほとんど減衰しないことが示されたが、濃度上昇が認められた。

表 6 保存安定性

濃度 (ppm)	Recovery (%)											
	0 日目	1 日目	2 日目	4 日目	7 日目	0 日目	1 日目	2 日目	4 日目	7 日目		
Bottle-Vac	2.5ppm_1	2.12	2.54	1.91	2.18	2.32	2.5ppm_1	100	119.87	89.95	102.78	109.63
Glass	2.5ppm_2	1.96	2.35	1.83	2.00	2.16	2.5ppm_2	100	119.46	93.38	101.88	110.24
キャニスター	Average	2.04	2.44	1.87	2.09	2.24	2.5ppm	100	119.67	91.60	102.35	109.92
	0.25ppm_1	0.23	0.25	0.22	0.25	0.31	0.25ppm_1	100	111.11	97.33	110.67	137.78
	0.25ppm_2	0.31	0.32	0.29	0.31	0.37	0.25ppm_2	100	104.87	95.13	101.62	120.78
	Average	0.27	0.29	0.26	0.28	0.34	0.25ppm	100	107.50	96.06	105.44	127.95
MiniCan	2.5ppm_1	1.85	---	2.04	2.09	2.30	2.5ppm_1	100	---	109.93	112.52	124.34
	2.5ppm_2	1.93	---	2.09	2.39	2.36	2.5ppm_2	100	---	108.12	123.47	122.03
	Average	1.89	---	2.06	2.24	2.33	2.5ppm	100	---	109.00	118.11	123.16
	0.25ppm_1	0.18	---	0.19	0.23	0.24	0.25ppm_1	100	---	104.40	124.18	131.87
	0.25ppm_2	0.37	---	0.39	0.44	0.44	0.25ppm_2	100	---	103.49	119.35	118.01
	Average	0.28	---	0.29	0.34	0.34	0.25ppm	100	---	103.79	120.94	122.56

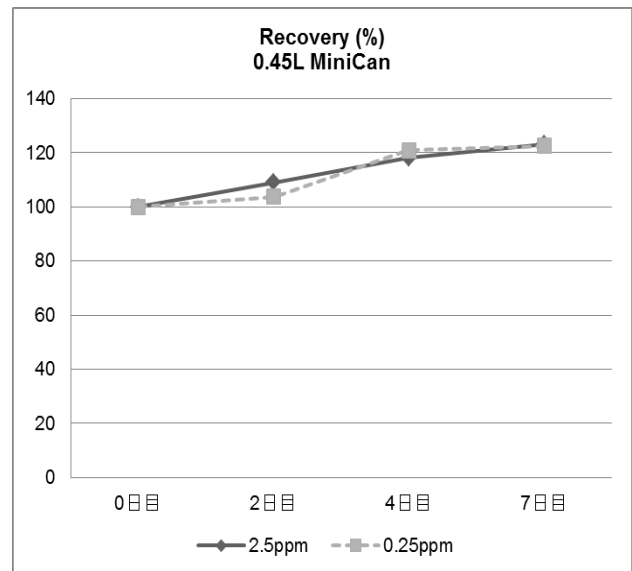
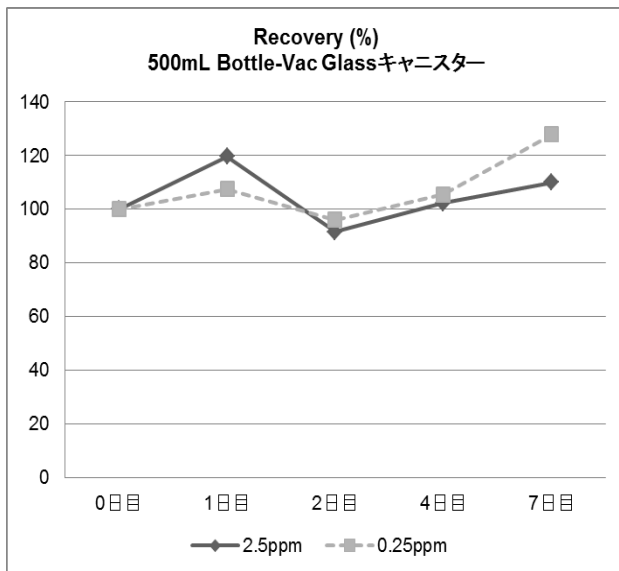


図3 保存安定性

3 まとめ

本検討のキャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法によるエチレンクロロヒドリンの測定において、検量線は 0.25~2.5ppm の範囲にわたり直線性を示し、目標濃度である 0.01ppm を定量するには感度が不足していることを確認した。濃縮導入法を用いることにより低濃度側の感度確保が可能であると考えられる。また、捕集後、若干濃度が増加する傾向があるが、7 日間は減衰することなく保存することが可能であることが確認された。

4 検討担当機関

西川計測株式会社

5 参考文献

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS 法

1. 方法

キャニスター採取を行い、低温濃縮導入にて、GC/MS で測定し、分離性能、検量線の直線性、検出下限、定量下限及び保存安定性を調べた。

1.1 試薬

エチレンクロロヒドリン： 和光純薬 純度 95%
高純度窒素： 東邦酸素工業 N2 リファイン (99.9995%) 高圧ガス

1.2 標準ガスの作成

エチレンクロロヒドリン標準溶液から真空捕集瓶を使用して作成した。標準試薬を 100%として使用している。以下、ガスの濃度は、体積/体積 (v/v)とする。

エチレンクロロヒドリン標準液 4 μ Lを減圧にした 1L の真空捕集瓶に採取し、加湿高純度窒素で大気圧にして 1454ppm の標準原ガス 1 を作成する。化合物の体積は 25 $^{\circ}$ Cとして計算した。

表 7 標準ガス計算

	MW	密度 (g/mL)	採取量 (μ L)	採取量 (mg)	標準原ガス 1 濃度 (ppm, v/v at 25 $^{\circ}$ C)
エチレンクロロヒドリン	80.52	1.197	4	4.79	1454

1.3 サンプルング容器

0.6L MiniCan: Entech Instruments 社製

1.4 サンプルング

減圧にした 0.6L MiniCan に、下記に示す要領で調整した。

2ppm: 標準原ガス 1 を 2.5mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素で、307kPa に加圧して調整。(以降、圧力は絶対圧表示)

1ppm: 標準原ガス 1 を 1.2mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素で、294kPa に加圧して調整。

0.1ppm: 標準原ガス 1 を 0.1mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素で 245kPa に加圧して調整。

0.01ppm: 0.1ppm に調整したガスを、減圧にした 0.6L MiniCan に 30kPa 導入し、加湿高純度窒素で、300kPa に加圧して調整

1.5 測定機器

試料 100mL を低温濃縮装置に自動で導入し、GC/MS に全量導入した。

測定機器条件を表 8 に示す。

表 8 測定機器条件

装置: Agilent 7890A GC + Agilent 5975C MS + Entech 7150 Preconcentrator
カラム: Agilent DB-1 60m Length x 0.32mm i.d. x 1.0 μ m Thickness
オープン温度: 40°C (6.5min) - 15°C/min - 110°C (1min)
カラム流量: 2mL/min
注入方法: 全量導入
トランスファーライン温度: 220°C
MS I/F 温度: 250°C
MS イオン源温度: 230°C
四重極温度: 150°C
MS モード: SIM
設定イオン (m/z): T: 31
キャリアーガス: He
濃縮量: 100mL
濃縮時トラップ温度: Trap 1: 50°C, Trap 2: -20°C, Trap 3: -10°C
脱着時トラップ温度: Trap 1: 230°C, Trap 2: 90°C, Trap 3: 230°C
クワイフォーカス温度: -50°C
トラップ構成: Trap 1: PDMS, Trap 2: Empty, Trap 3: Tenax TA

2. 結果

2.1 クロマトグラム

標準ガス エチレンクロロヒドリン 1ppm (窒素ベース)にて測定したクロマトグラムを図4に示す。

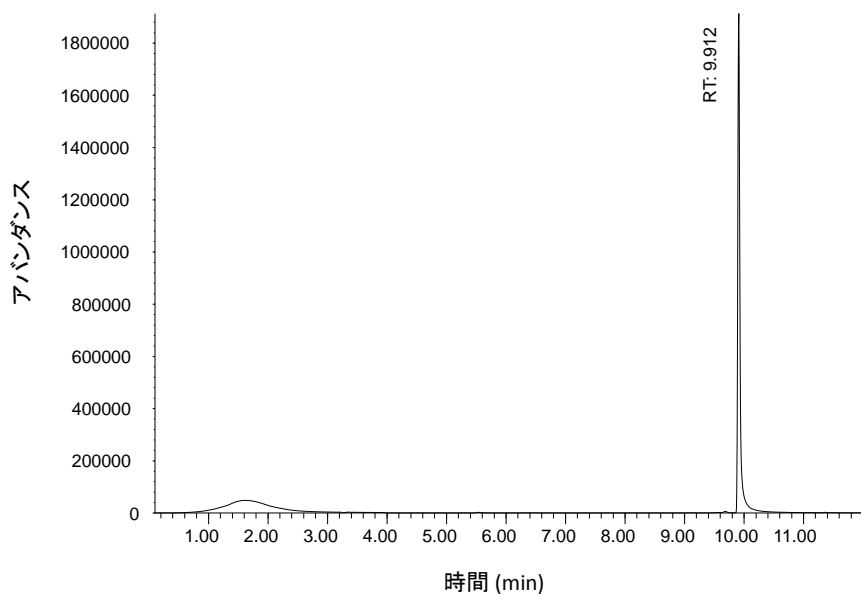


図4 クロマトグラム

2.2 検量線

減圧にした 0.6L MiniCan に標準原ガス 1 から、高純度窒素ガスを用いて ACGIH および MAK の許容濃度値 1ppm の 1/100 から 2 倍 (0.01ppm~2ppm) になるように MiniCan 内を 0.2MPa に調整を行い、検量線の直線性の確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた。

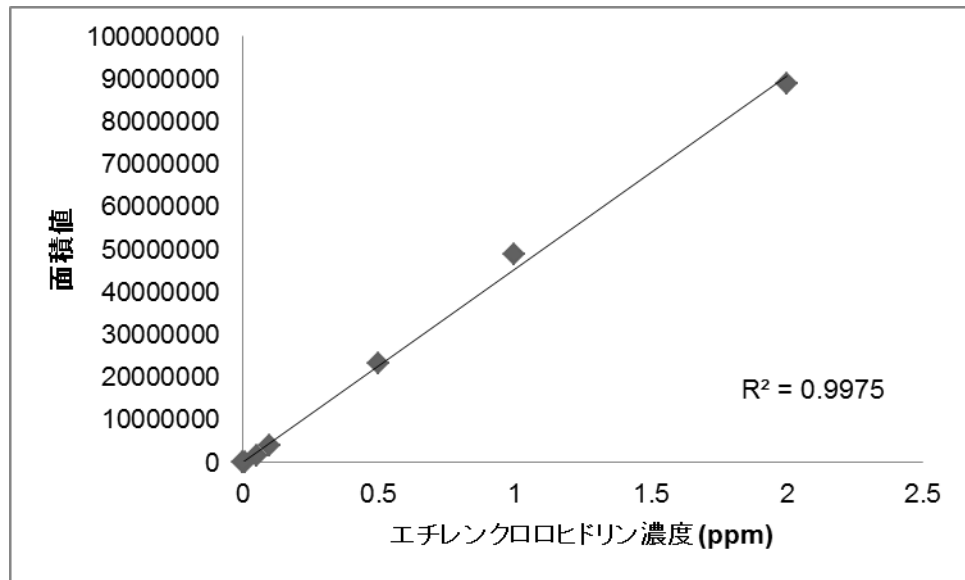


図 5 検量線

表 9 検量線データ

濃度 (ppm)	レスポンス
2	88927149
1	48882372
0.5	23215047
0.1	3935329
0.05	1488384
0.01	190544
0	0

2.3 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度(0.01ppm)で調整した標準ガスを n=5 で測定し、得られた測定値の標準偏差(SD)を求め、その3倍(3σ)を検出下限値(LOD)、10倍(10σ)を定量下限値(LOQ)とした。

その結果は表10に示すとおりであり、目標濃度である0.01ppmを測定するのに十分な感度である事が示された。

表10 繰り返し測定の結果, 検出下限および定量下限

	定量値(ppm)					Average	SD	RSD	定量下限値	検出下限値
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5				(ppm)	(ppm)
エチレンクロロヒドリン	0.008	0.008	0.009	0.009	0.008	0.008	0.0005	5.8321	10σ 0.005	3σ 0.001

2.4 保存安定性

減圧にした0.6L MiniCanに1ppmおよび0.01ppmの濃度のガスを加湿高純度窒素ガスで0.2Mpaで作成したものを試料とした。

調整した日を0日目とし、1, 4, 7日後、約25℃の室温で保存した試料を測定し、保存安定性の確認を行った。

結果は、表11, 図6に示すとおりであり、7日間保存しても85%以上の回収が確認された。

表11 保存安定性

濃度 (ppm)		Recovery (%)								
		0日目	1日目	4日目	7日目					
MiniCan	2ppm_1	2.12	2.11	2.06	1.96	2ppm_1	100.0	99.5	97.2	92.5
	2ppm_2	2.11	2.09	2.03	1.99	2ppm_2	100.0	99.1	96.2	94.3
	Average	2.12	2.10	2.05	1.98	2ppm	100.0	99.3	96.7	93.4
	0.01ppm_1	0.0089	0.0087	0.0081	0.0076	0.01ppm_1	100.0	97.8	91.0	85.4
	0.01ppm_2	0.0101	0.0097	0.0090	0.0089	0.01ppm_2	100.0	96.0	89.1	88.1
	Average	0.0095	0.0092	0.0086	0.0083	0.01ppm	100.0	96.8	90.0	86.8

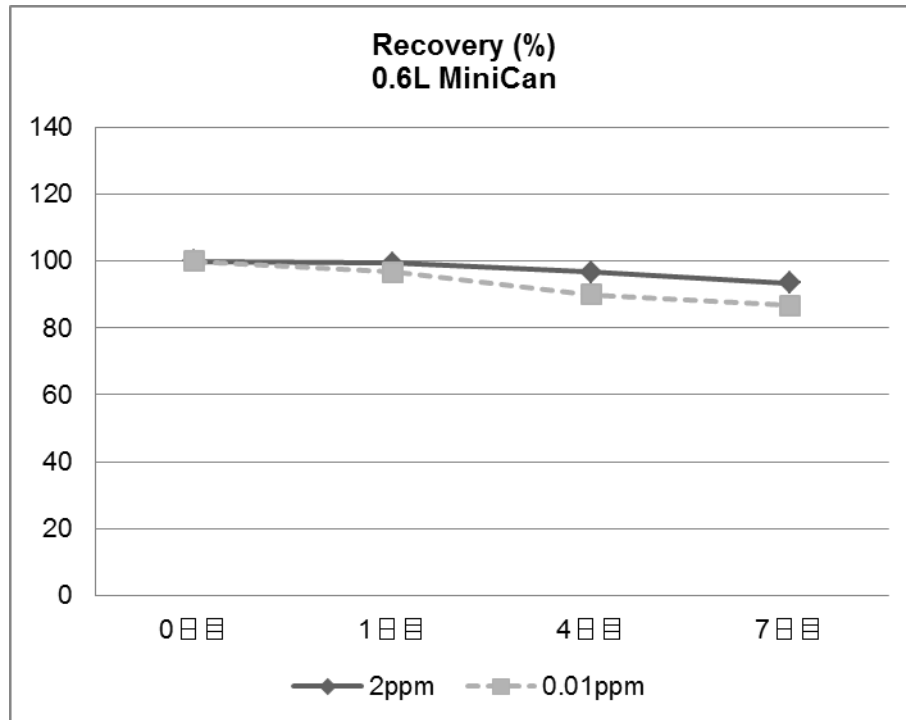


図6 保存安定性

6 まとめ

本検討のキャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS 法によるエチレンクロロヒドリンの測定において、検量線は 0.01~2ppm の広い範囲にわたり直線性を示し、目標濃度である 0.01ppm を定量するにあたり十分な感度を有していること、および、捕集後 7 日間は安定である事を確認した。

7 検討担当機関

西川計測株式会社

8 参考文献

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

(別紙①)

エチレンクロロヒドリン標準測定分析法 (キャニスター採取 - 非濃縮 -GC/MS 法)

構造式 (示性式): C_2H_5ClO

分子量: 80.52

CAS No.: 107-07-3

許容濃度

ACGIH: 1ppm

MAK: 1ppm

物性等

融点(°C): -67

沸点(°C): 129

別名: 2-クロロエチルアルコール, グリコールクロロヒドリン, β -ヒドロキシエチレンクロリド

サンプリング

分析法

サンプリング容器: 500mL Bottle-Vac
Glass キャニスター 0.45L MiniCan
(Entech Instruments)

サンプリング流量: 1~2mL/min
(容器容量で調整)

保存性 : 捕集後、室温で9日間迄安定

精度
(1min)

検出下限 (LOD): 0.028ppm

定量下限 (LOQ): 0.095ppm

分析方法: キャニスター採取 - 非濃縮 -GC/MS 法

装置 : Agilent 6890A GC (Agilent)

Agilent 5973N MS (Agilent)

Entech 7150 Preconcentrator

Entech 7032AQ-L Loop Autosampler

(Entech Instruments)

カラム : Agilent DB-1 (60m x 0.32mmID x 1.0 μ m)

キャリアガス: He, 1.6m/min

導入量 : 1mL, Split 1:10

オープン温度: 40°C (6.5min) -15°C/min-110°C

注入口温度: 220°C

MS I/F 温度: 250°C

MS イオン源温度: 230°C

四重極温度: 150°C

MS モード: SIM

設定イオン (m/z): T: 31

計量管容量: 1mL

バルブ温度: 90°C

保持時間: 9.33 分

検量線: 絶対検量線法

参考

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

(別紙②)

エチレンクロロヒドリン標準測定分析法 (キャニスター採取 - 低温濃縮 -GC/MS 法)

構造式 (示性式): C_2H_5ClO

分子量: 80.52

CAS No.: 107-07-3

許容濃度

ACGIH: 1ppm

MAK: 1ppm

物性等

融点(°C): -67

沸点(°C): 129

別名: 2-クロロエチルアルコール, グリコールクロロヒドリン, β -ヒドロキシエチレンクロリド

サンプリング

分析法

サンプリング容器: 0.6L MiniCan
(Entech Instruments)

サンプリング流量: 1~2mL/min
(容器容量で調整)

保存性 : 捕集後、室温で7日間迄安定

精度

検出下限 (LOD): 0.001ppm

定量下限 (LOQ): 0.005ppm

Trap 1: PDMS, Trap 2: Empty, Trap 3: Tenax TA

分析方法: キャニスター採取 - 低温濃縮 -GC/MS 法

装置 : Agilent 7890A GC (Agilent)
Agilent 5975C MS (Agilent)
Entech 7150 Preconcentrator
(Entech Instruments)

カラム : Agilent DB-1 (60m x 0.32mmID x 1.0 μ m)

キャリアガス: He, 2m/min

導入量 : 100mL, 全量濃縮導入

オープン温度: 40°C (6.5min) -15°C/min-110°C (1min)

注入口温度: 220°C

MS I/F 温度: 250°C

MS イオン源温度: 230°C

四重極温度: 150°C

MS モード: SIM

設定イオン (m/z): T: 31

濃縮時トラップ温度:

Trap 1: 50°C, Trap 2: -20°C, Trap 3: -10°C

脱着時トラップ温度:

Trap 1: 230°C, Trap 2: 90°C, Trap 3: 230°C

クライオフォーカス温度: -50°C

保持時間: 9.91 分

検量線: 絶対検量線法

参考

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15