

## 1 - ブロモブタン作業環境測定手法検討結果

# 溶媒抽出 GC/MS 法

## 目 次

### 1. 目 的

### 2. 試 験

#### 2-1. 試薬の調製

#### 2-2. 方 法

#### 2-3. 分析操作

### 3. 結 果

#### 3-1. 通気安定性試験

#### 3-2. 保存安定性試験

#### 3-3. 破過の有無

### 4. まとめ

### 5. 検討担当機関

一般財団法人 上越環境科学センター

## 1. 目的

平成 21 年度に実施した溶媒脱着法による検討結果を補足するために、1-ブロモブタン濃度の設定範囲を E/10～5E として、活性炭チューブの保存安定性試験、および通気安定性試験を行う。また、高濃度域（5E）における捕集剤の破過の有無について調べる。なお、本検討における管理濃度 E を 0.25ppm と仮定して検討を実施した。

## 2. 試験

### 2-1. 試薬の調製

#### 2-1-1. 標準物質

1-ブロモブタン（関東化学 特級、>98.0%GC）

フルオロベンゼン-d5（CIL 社 98%）

二硫化炭素（和光純薬工業 作業環境測定用 min99%）

#### 2-1-2. 標準液

1-ブロモブタン 0.1  $\mu\text{g}$  の標準添加用には 100mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、10  $\mu\text{L}$  マイクロシリンジで 1-ブロモブタンを 4  $\mu\text{L}$  添加して 51.2  $\mu\text{g/mL}$  の標準液を調製した。（なお、本報告では標準物質を純度 100%、密度 1.28g/cm<sup>3</sup> として調製を行う。）

1-ブロモブタン 0.5  $\mu\text{g}$  の標準添加用には 25mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、10  $\mu\text{L}$  マイクロシリンジで 1-ブロモブタンを 5  $\mu\text{L}$  添加して 256  $\mu\text{g/mL}$  の標準液を調製した。

1-ブロモブタン 50  $\mu\text{g}$  の標準添加用には 25mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、500  $\mu\text{L}$  マイクロシリンジで 1-ブロモブタンを 500  $\mu\text{L}$  添加し、2.56% (w/v) の標準原液を調製した。

#### 2-1-3. 内部標準液

100mg のフルオロベンゼン-d5 を秤量し、メタノールに溶解してメスフラスコで 100mL とする。これを希釈して 50  $\mu\text{g/mL}$  の内部標準液を調製する。

### 2-2. 方法

#### 2-2-1. 捕集管

活性炭捕集チューブには、柴田科学 スタンダード型； $\phi 6 \times 70\text{mm}$  20～40mesh 100mg/50mg) を用いる。

#### 2-2-1. 通気安定性試験

捕集時間の増加による回収率の低下の有無を調べるために、51.2  $\mu\text{g/mL}$ 、256  $\mu\text{g/mL}$  および 2.56% (w/v) の標準液 2  $\mu\text{L}$ （それぞれ 0.1  $\mu\text{g}$ 、0.5  $\mu\text{g}$  および 50  $\mu\text{g}$  の 1-ブロモブタンに相当）を添加し、室内空気（温度 15～25°C、湿度 50～65%）を 0.1L/min で 240 分間通気した後、1 層目お

よび2層目を二硫化炭素 2mL により脱着し、測定して回収率を調べる。

### 2-2-2. 保存安定性試験

保存日数の増加による回収率低下の有無を調べるために、標準液を添加したものを、4℃以下の冷暗所で3、5、10日間保存する。各保存日数を経過した試料をそれぞれ二硫化炭素 2mL により脱着後、測定し、回収率を調べる。

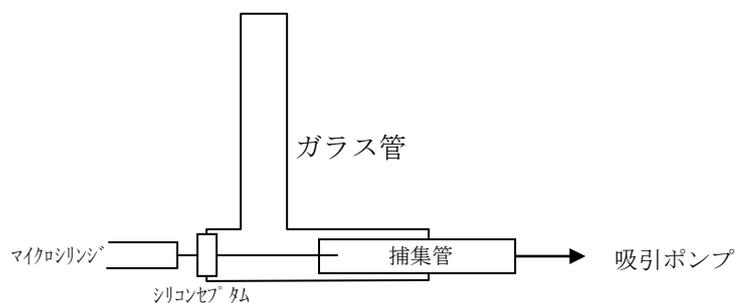
### 2-2-3. 破過の確認

2-2-1項の通気安定性試験における標準添加量 50 μg の1層目と2層目の結果から、捕集時間の増加による破過の有無を確認する。

## 2-3. 分析操作

### 2-3-1. 標準添加操作

捕集剤への標準添加は、下図に示すガラス管を用いて吸引ポンプ（柴田科学Σ30）により0.1L/minの速度で通気しながら、ガラスウール部分に注入し、さらに5分間の通気を行った。2-1-2項で調製した標準液の2 μLを、マイクロシリンジにより捕集剤の先端のガラスウールに添加した。



### 2-3-2. 抽出操作

捕集管（柴田科学 スタンダード型；φ6×70mm 20~40mesh 100mg/50mg）からガラスウールおよび捕集剤1層目を合わせて10mL 栓付試験管に取り出し、二硫化炭素 2mL を加えて栓をして振り混ぜ、時々振り混ぜながら30分間静置する。なお、2層目は破過を確認するために、1層目とは別に同様の抽出操作を行う。静置後、50 μg/mL の内部標準液をマイクロシリンジで10 μL 添加して振り混ぜた後、上澄みをGCバイアルビンにとりGC/MSにより測定する。

### 2-3-3. 測定条件

GC/MS の測定条件を表 1 に示す。

表 1 GC/MS 測定条件

装置	Varian 8400GC/320MS
<GC 部>	
カラム	Rtx-1ms 内径 0.25mm×膜厚 1 $\mu$ m×長さ 30m
カラム温度	35 $^{\circ}$ C (5min) $\rightarrow$ 8 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 80 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C
キャリアガス	He 1mL/min
注入方法	スプリット(5:1)
注入量	1 $\mu$ L
注入口温度	220 $^{\circ}$ C
インターフェース温度	200 $^{\circ}$ C
<MS 部>	
イオン源温度	200 $^{\circ}$ C
測定モード	SIM
測定サイクル	0.45s/cycle
測定イオン (m/z)	1-ブロモブタン (対象物質) : 定量イオン 57 確認イオン 136、138 フルオロベンゼン-d5 (内部標準物質) : 定量イオン 101

## 3. 結果

### 3-1. 通気安定性試験

通気安定性試験の結果を表 2 に示す。通気時間 5min および 4 時間(240min)における 1 層目からの回収率は、ともに 90%を超える良好な回収率であった。なお、2 層目からは全試料とも不検出(回収率で 0.01%未満)であった。

表 2 通気安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 ( $\mu$ g)	回収率 (%) $\pm$ SD	
	通気時間 5min	通気時間 240min
0.1	97.5 $\pm$ 4.4	98.9 $\pm$ 2.8
0.5	103 $\pm$ 5.9	96.0 $\pm$ 2.1
50	102 $\pm$ 1.0	100 $\pm$ 1.4

### 3-2. 保存安定性試験

保存安定性試験の結果を表3に示す。1-ブロモブタンの添加量に対する回収率は、冷暗所保存において5日間までは90%を超える良好な回収率であったが、10日後には低濃度域において回収率の低下が見られた。

表3 保存安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 ( $\mu\text{g}$ )	回収率 (%) $\pm$ SD			
	当日	3日後	5日後	10日後
0.1	97.5 $\pm$ 4.4	103 $\pm$ 9.1	99.2 $\pm$ 2.0	76.9 $\pm$ 2.2
0.5	103 $\pm$ 5.9	94.4 $\pm$ 2.4	105 $\pm$ 2.6	77.9 $\pm$ 6.3
50	102 $\pm$ 1.0	105 $\pm$ 9.4	102 $\pm$ 2.1	92.5 $\pm$ 1.2

### 3-3. 破過の有無

3-2項の通気安定性試験における標準添加量  $50\mu\text{g}$  の高濃度において2層目が不検出であったことから、破過を生じていないことが確認された。

## 4. まとめ

今回の検討において、ブロモブタン添加量  $0.1\mu\text{g}$ 、 $0.5\mu\text{g}$  および  $50\mu\text{g}$  のすべてにおいて90%を超える良好な回収率であった。ただし、表3で示したように、保存日数の増加により回収率の低下が認められたことから、サンプリング5日以内に分析することが必要である。

平成21年度の検討において、検量線の最低濃度の標準液5サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差 $\sigma$ から求めた検出下限値  $3\sigma$  (LOD) 及び定量下限値  $10\sigma$  (LOQ)は、それぞれ  $0.0072\mu\text{g/mL}$  及び  $0.024\mu\text{g/mL}$  となった。この値をもとに、気中濃度のLOD及びLOQを求めた結果を表4に示す。これに今回検討を行った最大  $50\mu\text{g}$  までの濃度範囲を適用すれば、採気量が1Lの場合に気中濃度は  $0.0086\text{ppm(v/v)}$  から  $8.9\text{ppm}$  まで (採気量24Lの場合  $0.00036\text{ppm(v/v)}$  から  $0.37\text{ppm(v/v)}$ ) になり、E/10~5Eの濃度範囲  $0.025\sim 1.25\text{ppm(v/v)}$  を測定することが可能である。

表4 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ ) LOD    LOQ	1L 採気時の濃度 (ppm(v/v)) LOD    LOQ		6L 採気時の濃度 (ppm(v/v)) LOD    LOQ		24L 採気時の濃度 (ppm(v/v)) LOD    LOQ	
	0.0072    0.024	0.0026    0.0086	0.00043    0.0014	0.00011    0.00036		

構造式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 分子量: 137.02      CAS No. 109-65-9	
許容濃度等: OSHA 設定されていない NIOSH 設定されていない ACGIH 設定されていない	物性等 比重: 1.28 BP: 101.6°C VP: 40hPa (20°C)
別名 臭化 n-ブチル(n-Butylbromide)	
サンプリング	分析
サンプラー: 活性炭捕集管 (柴田科学 スタガード型) φ6×70mm 20~40mesh 100mg/50mg サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 1L (最大 24L) 保存性: 冷蔵 (4°C) 5 日間以内に抽出すること ブランク: 検出せず	分析方法: ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) 脱着: 二硫化炭素 2mL 内部標準物質: 50mg/L フルオロベンゼン-d5/メタノール溶液を 10 μL 添加 30min 静置 (気泡発生、時々振とう) 1 層目と 2 層目全てをそれぞれ 2mL で脱着する 機器: Varian8400GC/320MS <GC 部> カラム: VF-1MS 内径 0.25mm×膜厚 1 μm×長さ 30m 注入口温度 220°C インターフェース温度 200°C 昇温: 35°C (5min)→8°C/min→80°C→20°C/min→200°C 注入法: スプリット (5:1) キャリアガス: He 1mL/min <MS 部> イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV 測定モード: SIM 測定質量数 (m/z) 1-ブロモブタン: 定量イオン 57 確認イオン 136、138 フルオロベンゼン-d5: 定量イオン 101 測定サイクル: 0.45s/cycle 検量線: 内部標準法 0 μg/mL 0.064 μg/mL 0.128 μg/mL 0.64 μg/mL 1.28 μg/mL 6.4 μg/mL 12.8 μg/mL 分析時のリテンションタイム 対象物質: 9.4min 内部標準: 7.6min
精度	
脱着率 直接添加法 二硫化炭素 2mL 脱着 添加量 0.1 μg 0.5 μg 50 μg 平均回収率 99.8%	
捕集率 (通気試験における回収率) 0.1L/min×5min、60min 添加量 0.1 μg 0.5 μg 50 μg 平均回収率 99.6%	
検出下限 (3σ) 0.0072 μg/mL 定量下限 (10σ) 0.024 μg/mL	
適用濃度範囲 (気中濃度) 0.0086~8.9 ppm (v/v) (採気量を 1L として) 0.0014~1.5 ppm (v/v) (採気量を 6L として) 0.00036~0.37 ppm (v/v) (採気量を 24L として)	
妨害: 揮発性炭化水素 (ガソリン等) による妨害はほとんどない。もし妨害が認められた場合は定量イオンに m/z = 136 または 138 を用いて検量線を作成し定量することも可能	
参考: NIOSH Manual of Analytical Methods No. 1025	

# 加熱脱着 GC/MS 法

## 目 次

### 1. 目 的

### 2. 試 験

#### 2-1. 試薬の調製

#### 2-2. 方 法

### 3. 結 果

#### 3-1. 通気安定性試験

#### 3-2. 保存安定性試験

#### 3-3. 破過の有無

### 4. まとめ

### 5. 検討担当機関

一般財団法人 上越環境科学センター

## 1. 目的

平成 21 年度に実施した加熱脱着法による検討結果を補足するために、1-ブロモブタン濃度の設定範囲を高濃度域に拡大して、捕集管の保存安定性試験、および通気安定性試験を行う。また、高濃度域における捕集剤の破過の有無について調べる。

## 2. 試験

### 2-1. 試薬の調製

#### 2-1-1. 標準物質

1-ブロモブタン（関東化学 特級、>98.0%GC）

メタノール（関東科学 残留農薬試験用 300 倍濃縮検定品 99.8%）

#### 2-1-2. 標準液

100mL のメスフラスコにメタノールを標線付近まで入れ、そこにパスツールピペットで 1.5g を量り取りメスアップして 15mg/mL の標準原液を調製する（なお、本報告では標準物質を純度 100%として調製を行う）。これをメタノールで順次希釈して 15mg/mL の標準液を調製する。

### 2-2. 方法

#### 2-2-1. 捕集管

捕集チューブには、スペルコ製 TENAX TA 60/80mesh（充填量約 200mg）を用いる。

#### 2-2-2. 標準添加操作

捕集管への標準添加は、窒素気流下において 0.1L/min の速度で通気しながら行った。標準溶液はメタノールにより各濃度に希釈調製し、マイクロシリンジにより捕集管の先端のガラスウールに一定量を添加した。標準液 15mg/mL を用いて 30 $\mu$ g、60 $\mu$ g を捕集剤手前のガラスウールに添加し、室内空気を 0.1L/min で通気後、GC/MS により測定し、保存安定性試験および通気安定性試験について回収率を調べる。

### 2-2-3. 測定条件

GC/MS の測定条件を表 1 に示す。

分析に用いた GC/MS と分析条件を表 2 に示す。

表 1 GC/MS 分析条件

装置	PerkinElmer TurboMass Gold Turbo Matrix ATD
<GC 部>	
カラム	DB-5MS 内径 0.25mm×膜厚 0.25 μm×長さ 60m
カラム温度	40°C (2min) →10°C/min→100°C (2min)→20°C/min→150°C
キャリアガス	He 1mL/min
インターフェース温度	250°C
<MS 部>	
イオン源温度	230°C
測定モード	SIM
測定サイクル	0.3s/cycle
測定イオン (m/z)	1-ブロモブタン (対象物質) : 定量イオン 57 確認イオン 136, 138
<加熱脱着部>	
脱着温度	280°C (8min)
トラップ温度	-30°C→40°C/s→320°C
流量	入口スプリット 30mL/min、出口スプリット 10mL/min、脱着 30mL/min (スプリット比 22:1)

## 3. 結果

### 3-1. 通気安定性試験

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を各時間通気した後、測定して回収率を調べた。その結果を表 2 に示す。通気時間 1min から 20min における回収率は、いずれもほぼ 100% の良好な回収率であった。

表 2 通気安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 (μg)	回収率 (%) ±SD		
	通気時間 1min	通気時間 10min	通気時間 20min
60	104 ±2.1	100 ±1.3	100 ±1.3

### 3-2. 保存安定性試験

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を10分間通気した後、各日数4℃以下で保存した試料について測定を行い、添加量に対する回収率を調べた。その結果を表3に示す。3日後の冷暗所保存において回収率90%を超える良好な回収率であった。

表3 保存安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 ( $\mu\text{g}$ )	回収率 (%) $\pm$ SD			
	当日	1日後	2日後	3日後
30	92 $\pm$ 7.4	92 $\pm$ 0.3	97 $\pm$ 0.8	92 $\pm$ 1.7
60	100 $\pm$ 1.3	92 $\pm$ 4.0	103 $\pm$ 5.0	104 $\pm$ 3.3

### 3-3. 破過の有無

捕集管を2連結し、通気しながら、前段に1-ブロモブタン ( $60\mu\text{g}$ ) を添加し、20min 通気による捕集剤の破過の有無を調べた結果を表4に示す。1-ブロモブタン添加量に対する捕集剤からの回収率は前段が100%に対し、後段は不検出 (0.01%未満) であり、破過を生じていないことが確認された。

表4 20min 通気後の回収率 (n=3)

標準添加量 ( $\mu\text{g}$ )	回収率 (%) $\pm$ SD	
	60	前段
後段		0.01 未満

## 4. まとめ

平成21年度における検討結果とあわせてまとめた各試験結果を表5に示す。平成21年度の検討ではブロモブタン添加量  $0.5\mu\text{g}$  において通気時間の増加とともに低下する傾向が見られたが、通気時間10minまでは、ブロモブタン添加量  $0.5\mu\text{g}$  から  $60\mu\text{g}$  までほぼ85%以上の良好な回収率が得られた。このことから、サンプリングは10min以内で行う必要がある。

保存安定性については、3日後においてもブロモブタン添加量  $0.5\mu\text{g}$  から  $60\mu\text{g}$  までほぼ90%以上の良好な回収率であった。

平成21年度の検討における定量下限値は、採気量が1Lの場合に  $0.0014\text{ppm(v/v)}$  であるが、検討を行った  $60\mu\text{g}$  までの濃度範囲を適用すれば、採気量1Lにおいて  $0.0014\text{ppm(v/v)}$  から  $11\text{ppm(v/v)}$  までとなる。

表5 平成21年度とあわせた検討結果のまとめ

a) 通気時間 vs 回収率 (n=5、添加量 60  $\mu$ g のみ n=3)

添加量 ( $\mu$ g)	回収率 (%) $\pm$ SD		
	通気時間 5min	通気時間 10min	通気時間 20min
0.5 ※1)	85 $\pm$ 4.7	85 $\pm$ 2.6	78 $\pm$ 2.2
1.0 ※1)	99 $\pm$ 2.3	97 $\pm$ 1.2	81 $\pm$ 5.2
6.0 ※1)	95 $\pm$ 14	86 $\pm$ 12	91 $\pm$ 5.5
60 ※2)	— —	100 $\pm$ 1.3	100 $\pm$ 1.3

b) 保存安定性 (n=3)

添加量 ( $\mu$ g)	回収率 (%) $\pm$ SD		
	1日後	2日後	3日後
0.5 ※1)	101 $\pm$ 5.8	94 $\pm$ 0.2	90 $\pm$ 0.5
1.0 ※1)	99 $\pm$ 1.9	107 $\pm$ 0.9	108 $\pm$ 2.8
6.0 ※1)	97 $\pm$ 0.8	111 $\pm$ 4.2	117 $\pm$ 3.0
30 ※2)	92 $\pm$ 0.3	97 $\pm$ 0.8	92 $\pm$ 1.7
60 ※2)	92 $\pm$ 4.0	103 $\pm$ 5.0	104 $\pm$ 3.3

※1) 平成21年度の検討結果

※2) 今回の検討結果 (n=3)

構造式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	分子量: 137.02	CAS No. 109-65-9
許容濃度等: OSHA 設定されていない NIOSH 設定されていない ACGIH 設定されていない	物性等 比重: 1.28 BP: 101.6°C VP: 40hPa (20°C)	
別名 臭化 n-ブチル(n-Butylbromide)		
サンプリング	分析	
サンプラー: TENAX-TA (SUPELCO) サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 0.5~1L 保存性: 冷蔵 (4°C) 3日間保存において問題なし ブランク: 検出せず	分析方法: 加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析法 (ATD/GC/MS) 機器: PerkinElmer TurboMass Gold Turbo Matrix ATD  <GC部> カラム: DB-5MS 内径 0.25mm×膜厚 0.25μm ×長さ 60m  インターフェース温度: 250°C 昇温: 40°C (2min)→10°C/min→100°C (2min) →20°C/min→150°C キャリアガス: He 1mL/min <MS部> イオン化法: EI イオン化電圧: 70eV 測定モード: SIM 測定質量数 (m/z) 対象物質: 定量イオン 57 確認イオン 136, 138 測定サイクル: 0.3s/cycle  <加熱脱着部> 脱着温度: 280°C (8min) トラップ温度: -30°C→40°C/s→320°C 流量: 入口スプリット 30mL/min、出口スプリット 10mL/min、脱着 30mL/min (スプリット比 22:1) 但し、検量線が直線の濃度域を超える場合にはスプリット比を調整する。  検量線 0μg 0.01μg 0.05μg 0.10μg 0.20μg 0.50μg 1.0μg 2.0μg 4.0μg 6.0μg 8.0μg 15μg 30μg 60μg  分析時のリテンションタイム 対象物質: 9.1min	
精度		
捕集率 (通気試験における回収率) 0.1L/min×10min ①添加量 0.5μg; 平均回収率 85% ②添加量 6.0μg; 平均回収率 86%		
検出下限 (3σ) 0.0023μg 定量下限 (10σ) 0.0076μg (0.010μg の標準液繰り返し 5 回測定)		
定量下限 (気中濃度) 0.0027ppm(v/v) (採気量を 0.5L として) 0.0014 ppm(v/v) (採気量を 1L として) ※1L を超える採気量は低濃度域における回収率の低下を生ずる		
適用濃度範囲 (気中濃度) 0.0014~11 ppm(v/v) (採気量を 1L として)		
参考: 化学物質分析法開発調査報告書 (1989): 1,5-ジブロモペンタン他: 環境省 化学物質分析法開発調査報告書 (1997): 2-ブロモプロパン他: 環境省 川崎市公害研究所年報 (1999): 1-ブロモブタン他: 川崎公害研究所		