

「Follow-up study of haematological effects in workers exposed to 2-methoxyethanol」

(※著作物のため掲載不能)

物質名	最も小さい値が管理濃度となった場合 (ppm)	現行の作業環境測定基準による測定方法				管理濃度変更後の測定の可能性
		試料採取方法		分析方法		
エチレングリコールモノメチルエーテル	0.1	直接捕集法	捕集袋	ガスクロマトグラフ分析法	PEG20M(100、200、200) 検出器:FID	× (現状でも1/10Eは問題あり:2mL導入で定量下限1ppm、捕集袋内での減衰状況を求める必要がある)
		固体捕集法 (シリカゲル管)	脱着溶媒:メタノールまたはジメチルスルホキシド	ガスクロマトグラフ分析法	PEG20Mまたはレオプレックス400(100、150、150) 検出器:FID	△ (1mLの脱着で、必要採気量は128.6Lとなり、500mL/minの吸引流量で257分サンプリング)
		固体捕集法 (活性炭管)	脱着溶媒:メタノール(5%) -ジクロルメタン混合液	ガスクロマトグラフ分析法	PEG20MまたはFFAP(110、160、160) 検出器:FID	△ (1mLの脱着で、必要採気量は128.6Lとなり、200mL/minの吸引流量で643分サンプリング)
二硫化炭素	1	直接捕集法	捕集袋、真空捕集瓶	ガスクロマトグラフ分析法	TCEP(60~70、100~130、100~130) 検出器:FPD	要検討 (検出器がFPDのため、検討する必要がある)
		液体捕集法	捕集液:ジエチルアミンと酢酸銅の混合エタノール溶液	吸光光度分析法	ジエチルアミン銅法 420nm	要検討
		固体捕集法	脱着溶媒:ジエチルアミンと酢酸銅の混合エタノール溶液	吸光光度分析法	ジエチルアミン銅法 420nm	要検討
		固体捕集法 (NIOSH1600:活性炭管+乾燥管による固体捕集)	脱着溶媒:トルエン	ガスクロマトグラフ分析法	5%OV(30、150、145) 検出器:FPD	要検討 (検出器がFPDのため、検討する必要がある)

二硫化炭素の加熱脱着法を用いた定量分析

1 目的

管理濃度の変更においては ACGIH を参考にしているため、管理濃度を 1[ppm]に変更する予定となっている。しかし、管理濃度を 1[ppm]にするためには、その 1/10 倍の濃度、つまり 0.1[ppm]まで精度よく分析できなければならない。ただし、この場合作業環境での測定を考慮して、測定時間 10[min]で 0.1[ppm]の精度が要求される。

現在、二硫化炭素の分析は直接捕集-GC/FPD 法もしくは液体捕集-吸光度分析法を用いるのが一般的である。しかし、これらの方法で 0.1[ppm]まで精度良く分析できるという報告はなく、新たな分析法の検討が必要である。

そこで、加熱脱着分析は捕集した物質の全量を装置に導入することができる特徴がある。加熱脱着法が二硫化炭素の分析に適用できれば、0.1[ppm]という低濃度まで精度良く分析できることについて検証する。

2 調製濃度の検討

2.1 目的

加熱脱着法の検討を行なうにあたり、通常のサンプル捕集(0.5[L])で、目標とする 0.1[ppm]について最適な分析が可能か確認するために予備実験を行った。

2.1.1 装置、器具、薬品及びガス

1)装置

- ・加熱脱着装置：TDTS-2010（島津製作所）
- ・ガスクロマトグラフ：GC-2010（島津製作所）
- ・検出器：FID（島津製作所）
- ・カラム：DB-1（J&W社）

2)器具

- ・マイクロシリンジ：MS-10（10 μ l）（株式会社伊藤製作所）
- ・流量計：ADM 1000（J&W Scientific）
- ・1mLメスピペット（柴田科学株式会社）
- ・10mLメスフラスコ（PYREX製）
- ・スピッツ管：10mL（ツシマ TOKYO）

- ・安全ピペッター
- ・三角フラスコ：100mL (PYREX 製)
- ・パスツールピペット：150mm (higenberg)
- ・アズフィット PVC 手袋 (アズワン株式会社)

3) 薬品

- ・二硫化炭素：作業環境測定用 (和光純薬工業株式会社)
- ・ヘキサン：残留農薬試験・PCB 用 5000 倍濃縮 (関東化学株式会社)

4) ガス

- ・1.5m³ N₂ G1(0.999999) (寿産業株式会社)

2.1.2 実験方法

50[mL/min]の流量で 10[min]サンプリングを行うと仮定し、管理濃度に相当する二硫化炭素の絶対量を算出する。算出した結果、1.27[μ g]が必要であることが分かった。なお、ヘキサンを希釈溶媒にし、1.27[mg/mL]の薬品を調製し、粒状活性炭に捕集する。

- 1) T 字管に活性炭管を連結させ、調製した薬品 1[μ L]を活性炭管に導入する。その後、高純度の窒素ガスを約 50[mL/min]で 3[min]通気させる事により薬品を気化させて、目的成分を活性炭に捕集する。実験の様子を図 5.1 に示す。各物質に関してサンプル数は 3 本とした。
- 2) 加熱脱着装置にセットし、所定の分析条件で分析する。

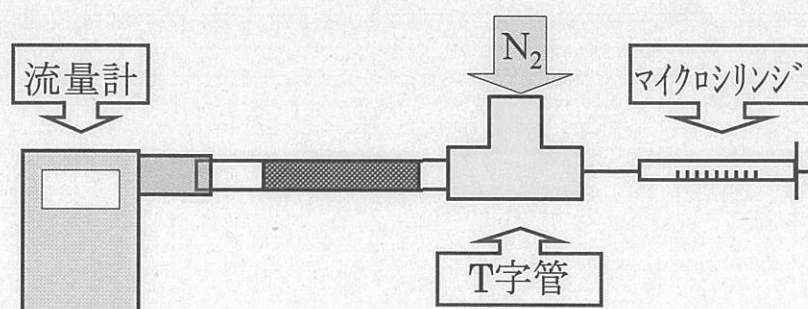


図 1 実験の概略図

2.1.3 実験結果

二硫化炭素 1.27[μ g]及びヘキサンプランクの R.T.5.2[min]付近のピーク面積を表 1 に示す。また、クロマトグラムを図 2 に示す。

表 1 各試薬のピーク面積

薬品	ピーク面積 [$\mu\text{V} \cdot \text{s}$]
ヘキサンプラック	638.0
二硫化炭素 1.27 [μg]	2168.9

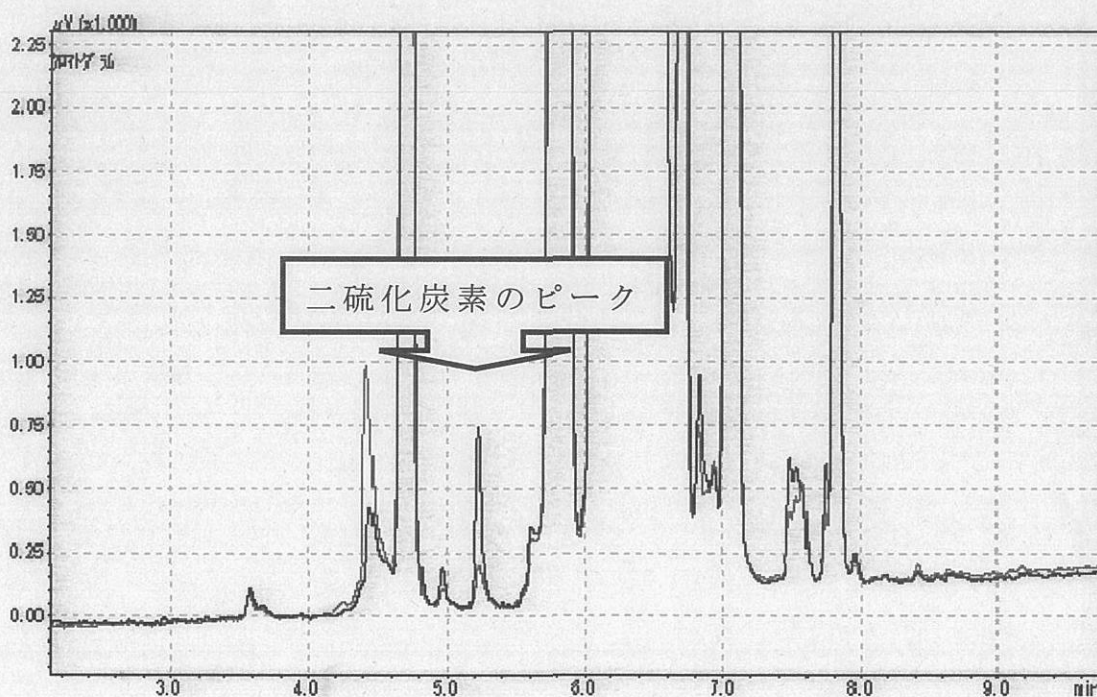


図 2 二硫化炭素 1.27 [μg] (黒) とヘキサンプラック (赤) の比較

2.1.4 考察

二硫化炭素は他の有機溶剤と比較すると FID の感度が非常に悪い。そのため、0.1 [ppm] (サンプル捕集量 0.5 [L] における 0.127 [μg]) まで定量を考えたとき、プラックと重なってしまうことが今回の結果から分かった。

上記の結果に対して、サンプル捕集量を 5 [L] 以上に増やすことで、0.1 [ppm] に相当するピークでもプラックと重なることなく分析できる。次に、加熱脱着特性の検討では、サンプル捕集量を 5 [L] としたとき、1 [ppm] となるように薬品の調製を 1.27 [mg/mL] に決定した。

2.2 加熱脱着特性の検討

2.2.1 目的

二硫化炭素を加熱脱着分析により定量が可能であるか確認するために、再現性及び脱着率の検討を行った。

2.2.2 装置、器具、薬品及びガス

2.1.1 と同様である。

2.2.3 実験方法

薬品を 1[ppm] (サンプル捕集量 5[L]における 12.7[mg/mL]) に調製する。その他は 5.1.2 の c) と同様である。ただし、分析は連続 2 回行う。

2.2.4 実験結果

二硫化炭素の相対標準偏差 (R.S.D. [%]) 及び脱着率を算出し、評価する。結果を表 2 に示す。

表 2 R.S.D. 及び脱着率 (n=3)

R.S.D. [%]	脱着率 [%]
3.05	99.6

2.2.5 考察

他の有機溶剤と同様に R.S.D. が 10.0 [%] 以内に収まっており、脱着率も 99.6 [%] と良好な結果が得られた。以上の結果から二硫化炭素を加熱脱着法で分析することが可能であると示唆された。

2.3 検量線の作成

2.3.1 目的

二硫化炭素を定量するための検量線を作成する。管理濃度が 1[ppm] に改正される場合、その 1/10 倍の濃度である 0.1[ppm] (サンプル捕集量を 5[L] とした時の 1.27[μ g]) から管理濃度以上の範囲で直線性を得る必要がある。そこで、0.1[ppm] から管理濃度の 10 倍の 10[ppm] までの範囲の検量線を作成し、直線性の確認をした。

2.3.2 実験結果

検討した絶対量[μ g]、サンプル捕集量を 5[L] として換算した濃度[ppm]、及びその時のピーク面積[μ V \cdot s]を表 3 に、検量線の相関係数 (R) 及び検量線の式は図 3 に示す。

表 3 高濃度域のピーク面積

絶対量 [μ g]	濃度 [ppm]	ピーク面積 [μ V \cdot s]
0	0	3062.1
1.27	0.08	4517.6
12.7	0.82	30622.3
25.4	1.63	53678.4
63.5	4.08	123584.4
127	8.17	261380.2

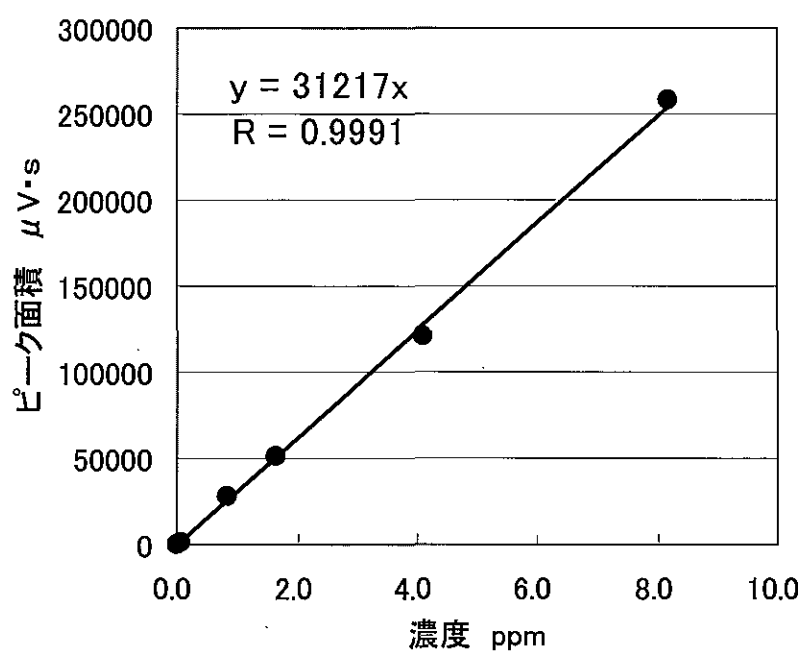


図 3 二硫化炭素の検量線

2.3.3 考察

サンプル捕集量を 5[L] (0.5[L/min]で 10[min]捕集した量) とした際、管理濃度である 1[ppm]前後の範囲と管理濃度の約 10 倍までの範囲において検量線を作成し、概ね良好な直線性が得られた。

次に、管理濃度の 1/10 倍である 0.1[ppm]が定量できるかどうかを確認するためには、検出下限及び定量下限の確認を行わなければならない。

2. 4 検出下限・定量下限の確認

2.4.1 目的

二硫化炭素の管理濃度が 1[ppm]に改正されるためには、その 1/10 倍の濃度である 0.1[ppm]まで精度良く定量できなければならない。そこで、定量下限を得る事ができるかを確認した。

2.4.2 装置、器具、薬品及びガス

2.1.1 と同様である。

2.4.3 実験方法

1.27[mg/mL] に薬品を調整する。これは、サンプル捕集量 5[L]とした時、管理濃度の 1/10 倍に相当する濃度である。それ以外の実験方法は 5.1.2 の c) と同様である。ただし、サンプル数は 5 である。

2.4.3 実験結果

検出下限、定量下限を算出する。管理濃度の 1/10 倍について連続 5 回分析した結果を表 4 及び表 5 に示す。

表 4 管理濃度 1/10 倍の結果 (単位: [μ V · s])

①	1615.5
②	1698.1
③	1899.0
④	1818.2
⑤	1593.6
平均	1724.9
標準偏差	131.3
R.S.D. [%]	7.61

表 5 検出下限・定量下限

検出下限 [ppm]	0.0147
定量下限 [ppm]	0.0489

2.4.4 考察

サンプル捕集量を 5[L]とした際、0.1[ppm]以下の定量下限を得ることができた。

参考値ではあるがヘキサンをブランクとした際の検出下限及び定量下限を

算出することとした。ヘキサンをブランクとしたとき R.T.5.2[min]付近に検出されたピーク面積を表6に、そこから算出した検出下限及び定量下限を表7に示す。

表6 ヘキサンプランクの結果 (単位: [$\mu\text{V} \cdot \text{s}$])

①	638.0
②	722.3
③	1071.7
④	773.9
⑤	591.2
平均	759.4
標準偏差	188.5
R.S.D. [%]	24.8

表7 検出下限・定量下限

検出下限 [ppm]	0.0211
定量下限 [ppm]	0.0703

表6と表7を比較するとヘキサンをブランクとした時の定量下限の方が大きい値をとっているため、表7に示す値が二硫化炭素の定量下限となる。しかし、0.1[ppm]以下に収まっているので、目標とする定量下限を得ることができた。

二硫化炭素の分析は他の物質と比べ、感度が悪い事と目的濃度が低い事が課題であった。しかし、加熱脱着法を適用させる事、0.5[L/min]で10[min]捕集し、捕集量を多くする事によって管理濃度の1/10倍の濃度まで精度良く分析できることが確認された。