

5. 参考文献

- (1) 厚生労働省労働基準局長通知 基発第 0309003 号 (H18. 3. 9) : 厚生労働省
- (2) 15308 の化学商品 (2008) : 化学工業日報社
- (3) Occupational Safety & Health Administration (OSHA) : Sampling and Analytical Methods No. PV2061, (1999)
- (4) The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.1025, (2003)

6. 検討実施者

田村 三樹夫 (上越環境科学センター)

(別紙-①)

1-ブロモブタン標準測定分析法

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 スタンダード型) $\phi 6 \times 70\text{mm}$ 20~40mesh 100mg/50mg サンプリング流量: 0.1L/min 採気量: 1L (最大 6L) 保存性: 冷蔵 (4°C) 3 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 フルオロペンゼン-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 \times 膜厚 1 μm \times 長さ 30m 注入口温度 220°C インターフェイス温度 200°C 昇温: 35°C (5min) \rightarrow 8°C/min \rightarrow 80°C \rightarrow 20°C/min \rightarrow 200°C 注入法: スプリット (5:1) キャリヤガス: 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romoブタン: 定量イオン 57 確認イオン 136, 138 フルオロペンゼン-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 $\mu\text{g/mL}$ 0.064 $\mu\text{g/mL}$ 0.128 $\mu\text{g/mL}$ 0.64 $\mu\text{g/mL}$ 1.28 $\mu\text{g/mL}$ 6.4 $\mu\text{g/mL}$ 12.8 $\mu\text{g/mL}$ 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 1.0 μg 20 μg 平均回収率 95% 捕集率 (通気試験における回収率) 0.1L/min \times 5min, 60min 添加量 1.0 μg , 20 μg 平均回収率 92% 検出下限 (3 σ) 0.078 $\mu\text{g/mL}$ 定量下限 (10 σ) 0.261 $\mu\text{g/mL}$ ※これより低濃度では回収率低下が顕著となる 定量下限 (気中濃度) 0.093ppm (v/v) (採気量を 1L として) 0.015ppm (v/v) (採取気量を 6L として) ※6L を超える採気量は回収率低下を生ずる		
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		

作成日 平成 22 年 2 月 26 日

② 加熱脱着 GC/MS 法

目 次

1. 文献調査
2. 予備試験
 - 2-1. 分析条件
 - 2-2. 標準添加条件
 - 2-3. 捕集剤の選択
3. 本試験
 - 3-1. 方法
 - 3-1-1. 試薬の調製
 - 3-1-2. 分析操作
 - 3-2. 結果
 - 3-2-1. 捕集時間
 - 3-2-2. 保存安定性
 - 3-2-3. 検量線
 - 3-2-4. 検出下限及び定量下限
4. まとめ
5. 参考文献
6. 検討実施者

1. 文献調査

表1に大気中のプロモアルカンの測定法に関する文献を示す。

表1 プロモアルカンの測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
OSHA PV2061	1-ブ'ロモ'ブタン 2-ブ'ロモ'ブタン	活性炭	CS ₂ /DMF (99/1)	0.007 ppm (0.037 mg/m ³) at 12L	GC/FID
NIOSH No. 1025	1-ブ'ロモ'ブタン 2-ブ'ロモ'ブタン	活性炭	CS ₂	1 μg (LOD)	GC/FID
化学物質分析法開発調査報告書：1989 (環境省)	1,5-ジ'ブ'ロモ'ペンタン	Tenax-GC +Carbopack B	—	0.01 μg/m ³ at 10L	加熱脱着-GC/MS
化学物質分析法開発調査報告書：1997 (環境省)	2-ブ'ロモ'ブタン	TenaxTA +Carboxen1000	—	20ng/m ³ at 4L	加熱脱着-GC/MS
川崎市公害研究所年報：1999	1-ブ'ロモ'ブタン 1-ブ'ロモ'ブタン	Carboxen1000 又は Carbosieve S2	—	5ng/ m ³ at 10L	加熱脱着-GC/MS

2. 予備実験

1-ブ'ロモ'ブタンの分析方法は、NIOSH No. 1025 及び OSHA PV2061 において活性炭チューブ捕集の溶媒脱着法が採用されているが、国内の報文においては加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法を用いた方法が研究されている。加熱脱着法は捕集量の全量を分析装置に導入することが可能なため、溶媒抽出に比べて感度が高い。そこで、本実験において加熱脱着 GC/MS による方法を考え、検討することとした。

2-1.分析条件

分析に用いた GC/MS と分析条件を表 2 に示す。

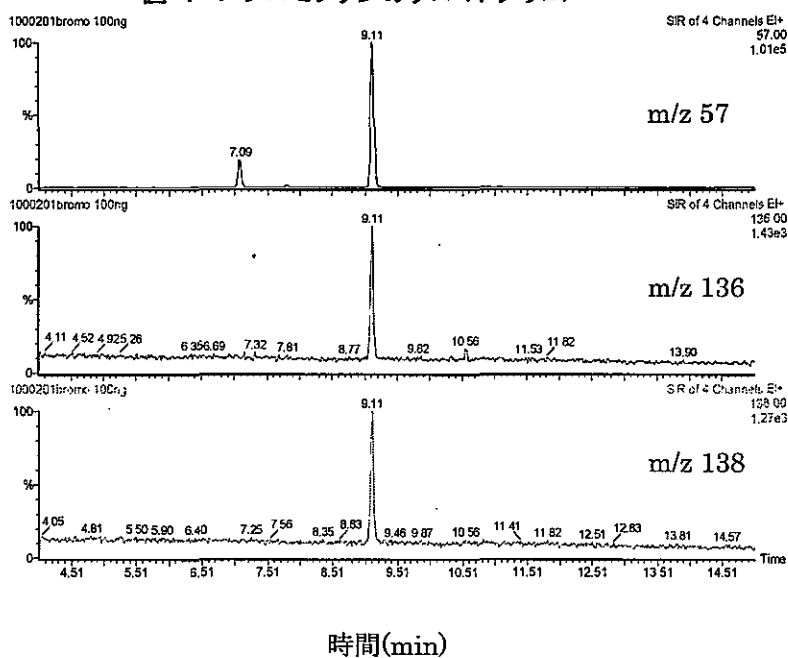
表 2 GC/MS 分析条件

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)

2-2.標準添加条件

捕集管(TENAX TA60/80mesh 約 200mg)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、マイクロシリッ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。このように作製した標準試料を表 2 の条件で分析して得られたクロマトグラムを図1に示す。

図-1 1-ブロモブタンのクロマトグラム



2-3. 捕集剤の選択

捕集管としてVOC分析に用いられるTENAX TA(スperlコ製 60/80mesh 約200mg)及びAir Toxics(スperlコ製)を選び、0.1L/minの窒素気流下においてそれぞれ標準添加して10min通気後の回収率を調べた。その結果を表3示す。なおこの時、通気により捕集剤から1-ブロモブタンが脱離していないことを確かめるために捕集管2本を連結し、後段の捕集剤も分析したところ、いずれの試料から1-ブロモブタンは検出しなかった。

表3の結果より、本試験には高い回収率の得られたTENAX TAを捕集剤として用いることとした。

表3 捕集剤 vs 回収率

捕集剤	添加量 (μg)	回収率 : %	添加量 (μg)	回収率 : %	添加量 (μg)	回収率 : %
TENAX TA	0.03	109	0.5	112	1.0	123
Air Toxics		82		80		87

3. 本試験

3-1 方法

3-1-1 試薬調製

a) 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%)

b) 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100mgを量り取りメスアップして1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 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)。これを順次希釈して100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準液を調製する。

3-1-2 分析操作

標準液10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を用いて0.5 μg 、1 μg 、6 μg 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で通気し、GCMSにより測定して回収率を調べる。

3-2 結果

3-2-1 捕集時間

捕集時間の増加による回収率低下を調べるために、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4に示す。低濃度において通気時間20分では回収率がやや低下する傾向がみられた。

表4 通気時間 vs 回収率

通気時間 (min)	添加量 (μg)	回収率 : % (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率 : % (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率 : % (mean \pm SD)
5	0.5	85 \pm 4.7	1.0	99 \pm 2.3	6.0	95 \pm 14
10		85 \pm 2.6		97 \pm 1.2		86 \pm 12
20		78 \pm 2.2		81 \pm 5.2		91 \pm 5.5

3-2-2 保存安定性

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を1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、回収率を調べた。その結果を表5に示す。回収率は概ね良好であった。

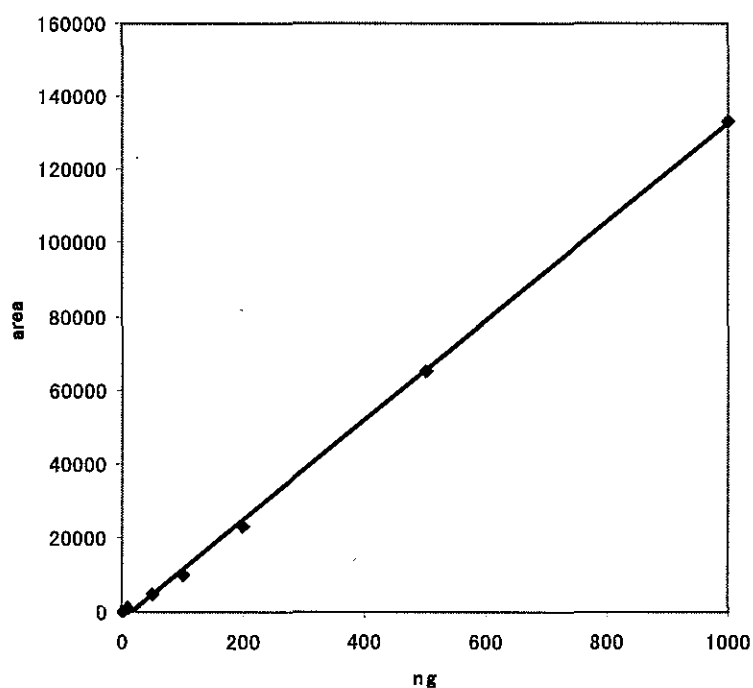
表5 保存安定性

保存日数	添加量 (μg)	回収率：％ (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率：％ (mean \pm SD)	添加量 (μg)	回収率：％ (mean \pm SD)
1		101 \pm 5.8		99 \pm 1.9		97 \pm 0.8
2	0.5	94 \pm 0.2	1.0	107 \pm 0.9	6.0	111 \pm 4.2
3		90 \pm 0.5		108 \pm 2.8		117 \pm 3.0

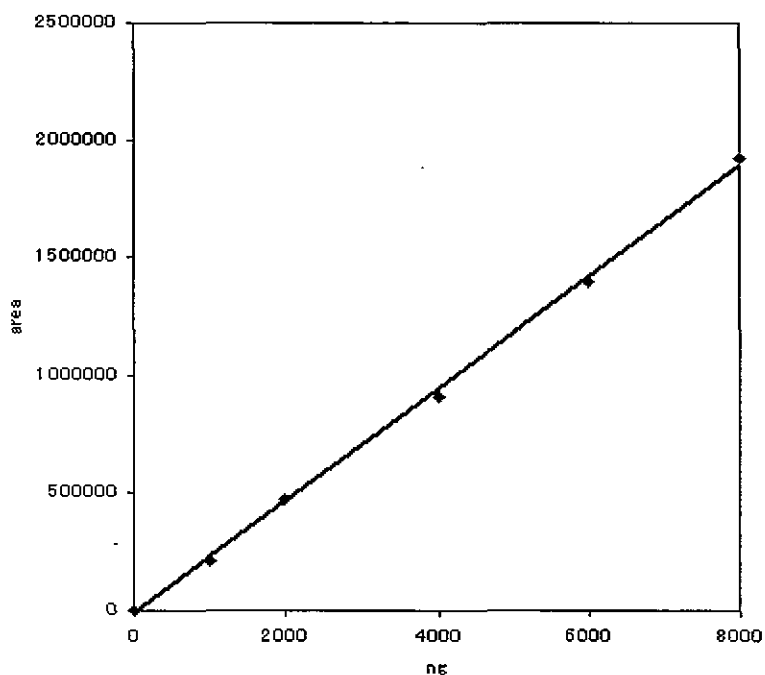
3-2-3 検量線

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を1分間通気した後、測定して得られた各濃度のピーク面積から作成した検量線を図2に示す。濃度域を広くとると、少し二次曲線的になる傾向が見られたが、0~1.0 μg 及び0~8.0 μg の濃度範囲に分けて作成した検量線は、いずれも相関係数0.999~1.000となり、ほぼ良好な直線が得られた。

図2 検量線
a) 0.1~1.0 μg



b) 1.0~8.0 μg



3-2-4 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度の標準液を 5 サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) とした。これをもとに算出した各採気量における LOD 及び LOQ を表 6 に示す。

表 6 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料濃度 (μg)		1L 採気時の濃度(ppm(v/v))		0.5L 採気時の濃度(ppm(v/v))	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
0.0023	0.0076	0.00041	0.0014	0.00082	0.0027

なお、試料濃度(μg)は捕集管 1 本あたりの 1-プロピタン重量である。

4. まとめ

添加回収試験の結果、保存安定性は良好であったが、通気安定性は 20 分間の通気により低濃度域で回収率が低下する傾向がみられた。また、高濃度における回収率は良好であったが、ばらつきが大きくなる傾向がみられた。

5. 参考文献

- (1) 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
- (2) 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
- (3) 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

6. 検討実施者

田村 三樹夫 (上越環境科学センター)