

ブロモジクロロメタンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

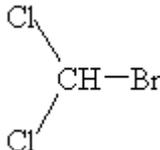
目 次

1. はじめに.....	1
2. 文献調査.....	1
3. 捕集および分析条件.....	2
3-1. 固体捕集方法	2
3-2. 試薬.....	3
4. ブランク	3
5. 破過	3
6. 脱着率（活性炭管）	3
7. クロマトグラム	4
8. 検量線.....	4
9. 検出下限および定量下限	5
10. 添加回収率試験（通気試験）	5
11. 保存安定性試験	5
12. まとめ.....	6
13. 参考文献	7
(別紙) ブロモジクロロメタン標準測定法	

1. はじめに

ブロモジクロロメタンの物理化学的性状について示した。

表 1. ブロモジクロロメタンの物理化学的性状

Cas.No.	75-27-4	
別名	ジクロロブロモメタン	
構造式		
分子式	CHBrCl ₂	
分子量	163.83	
物性	密度	1.980g/cm ³
	沸点	88.4-88.6°C
	融点	-55°C
	蒸気圧	50.0 mmHg (=6.7kPa) (20°C)
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
	MAK	設定されていない
	AIHA WEEL	設定されていない
	管理濃度	設定されていない
	許容濃度	設定されていない

2. 文献調査

ブロモジクロロメタンは浄水過程で水中の有機物質と消毒の塩素が反応することで生成されるトリハロメタンの構成物質である。トリハロメタンは他にクロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムが代表的なものとしてあげられ、クロロホルムとブロモジクロロメタンは人に発がん性が疑われる区分 2 に分類されている*1。表 1 にブロモジクロロメタンの物理化学的性状をまとめた*1。許容濃度や TLV-TWA は設定されていないため、類似構造の物質（クロロブロモメタン）の TLV 等*2 を参考に暫定 2 次評価値の設定を試みた。しかし、クロロブロモメタンの TLV-TWA は 200 ppm と比較的高い値が設定されているため、個人ばく露測定を考慮しブロモジクロロメタンの暫定 2 次評価値を 1ppm に設定し測定手法の開発を行った。

3. 捕集および分析条件

3-1. 固体捕集方法

ブロモジクロロメタンの測定方法は、神奈川県環境科学センターで検討された手法*3を参考に検討を行った。

表 2. ブロモジクロロメタンの測定条件

分析方法	
ガスクロマトグラフ分析法	
装置（島津製作所製）	QP-2010
カラム	Equity-1(SUPELCO) 100%ジメチルポリシロキサン 長さ 60m×内径 0.25mm、膜厚 1.00μm
カラム温度	40°C(1min)→ (5°C/min) → 110°C→ (20°C/min) → 220°C
注入口温度	250°C
検出器	MS インターフェイス温度 250°C MS イオン源温度 250°C
m/z	定量イオン; 85、 確認イオン; 129
注入量	1μL (スプリット(1:10))
検量線	内部標準法 (トルエン d8 定量イオン m/z 98)
キャリアーガス流量	1.0mL/min(He)
脱着溶媒	二硫化炭素 1mL (脱着時間 1hr)
捕集方法	
サンプラー	活性炭管 Cat.No.258 石油ピッチ系球状活性炭 (100mg/50mg) (ガステック社製)
サンプリングポンプ	GSP-300FT-2 (ガステック社製) 捕集スピード 100mL/min
捕集時間	240min

$$C = c \times 1.0 \times \frac{24.47}{163.83} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon} = c \times 0.149 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C: 環境中のブロモジクロロメタン濃度 (ppm)

c: 最終試料液中のブロモジクロロメタン濃度(μg / mL)

Q: 吸引試料空気量 (L)

ε: 脱着率

3-2. 試薬

本調査に使用した試薬を以下に示した。

ブロモジクロロメタン：和光純薬工業(株) 024-07381 >98.0% (2~10℃遮光保存)

二硫化炭素：和光純薬工業(株)製 作業環境測定用

トルエン-d8 標準品(内部標準物質)：和光純薬工業(株)製 大気汚染物質測定用

4. ブランク

未使用の活性炭管から活性炭 100mg を取り出し、脱着溶媒 1mL を加えて表 3 の条件で分析した結果、ブロモジクロロメタンのリテンションタイムおよび定量イオンにピークは検出されなかった。

5. 破過

ブロモジクロロメタンの暫定 2 次評価値の 2 倍濃度に相当する量 (367.8µg) を活性炭に直接添加し、清浄空気 (25℃ R.H.50%) を 0.1 L/min で 4hr 通気させて後層への破過を確認した。前層と後層をそれぞれ分析して値を比較した結果、後層で検出された量は前層で検出された量の 0.14%(破過率)であった。また、回収率は 97.2%であり、おおよそ 4 時間までサンプリングが可能であることがわかった。

表 3. ブロモジクロロメタン破過試験結果

添加量 (µg)	回収率(%)					平均(%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
前層 367.8	99.0	97.7	96.9	96.3	96.0	97.2	1.08	1.11
	破過率(%)					平均(%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
後層 0	0.12	0.03	0.13	0.16	0.24	0.14	0.07	48.78

6. 脱着率 (活性炭管)

脱着率試験は暫定 2 次評価値 1ppm の 1/1000~2 倍の気中空気を 0.1 L/min で 4 時間吸引した時に、捕集管に捕集される絶対量を算出し、その範囲の量になるように溶媒で調製した標準液を活性炭管の前層 (活性炭 100mg) に添加した。実際の気中濃度換算値は 0.0017~2.28ppm の範囲であった。標準液 2µL もしくは 1µL を活性炭に添加した後、清浄空気 (25℃ RH=50%) を 0.1 L/min で 5min 通気させて冷蔵庫 (4℃) で一晩安定させた。翌日に脱着操作を行い、分析操作を行った。脱着率は 93~108% となり良好な結果が得られた。

表 4. ブロモジクロロメタン脱着率試験結果

添加量 (μg)	脱着率(%)					脱着率(%)		変動係数(%)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差			
2E	367.8	106.7	106.2	108.6	106.0	107.3	107.0	0.95	0.89
0.01E	2.415	102.4	94.3	97.6	101.2	99.4	99.0	2.86	2.89
0.001E	0.271	98.5	101.1	100.3	93.5	99.2	98.5	2.66	2.70

7. クロマトグラム

表 2 で示した分析条件で得られたクロマトグラムを図 1 に示した。ブロモジクロロメタンのピークは Rt:8.6min であり、溶媒のピーク（二硫化炭素）と分離することができた。

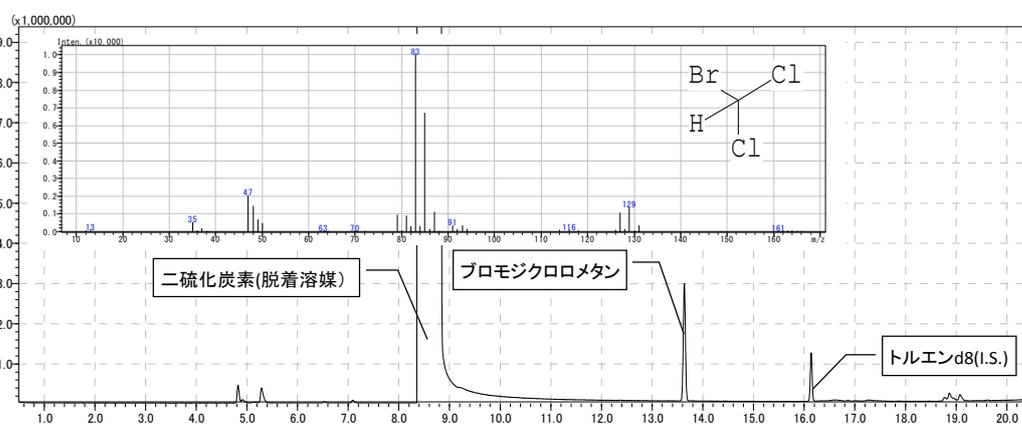


図 1. ブロモジクロロメタンクロマトグラムの一例

8. 検量線

ブロモジクロロメタン標準液を 0.11~441.04 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲で調製し検量線を作成した。検量線は図 2 に示すように広い範囲で良好な直線を示し相関係数は 0.999 であった。

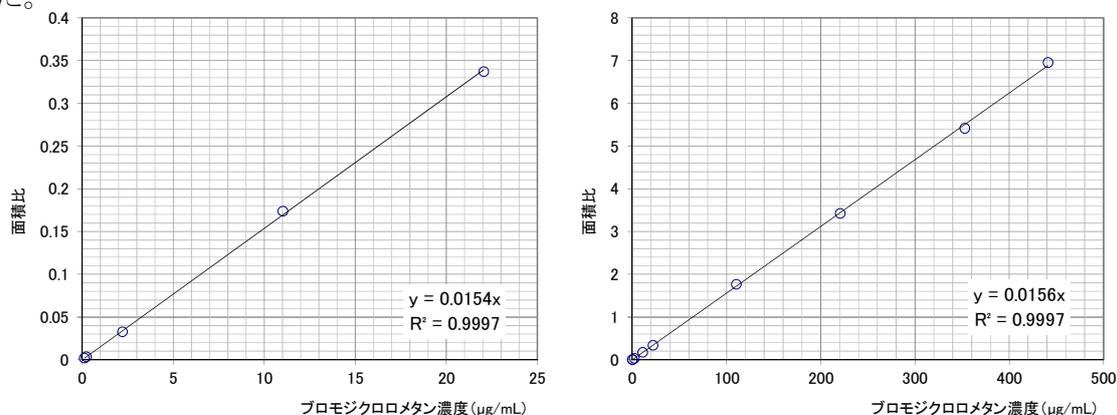


図 2. ブロモジクロロメタン検量線の一例 (0.0005~0.1E(左)、0.0005~2E(右))

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した目標濃度の標準液 0.22 $\mu\text{g/mL}$ (0.1 L/min で 4 時間測定した場合；気中濃度は 0.0014ppm 暫定 2 次評価の 1/1000 に相当) を 5 サンプル分析し、その標準偏差を算出した。次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 } (\mu\text{g/mL}) = 3\text{SD} \quad \text{定量下限 } (\mu\text{g/mL}) = 10\text{SD}$$

表 5. プロモジクロロメタン検出下限値と定量下限値

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.038	0.128
24 L 採気時の気中濃度(ppm)	0.0002	0.0008

*脱着溶液量 1mL とした時

10. 添加回収率試験 (通気試験)

6.脱着率操作と同様に標準液を調製し、標準液の 2 μL および 1 μL を活性炭管の前層 (活性炭 100mg) に添加した。直ちに清浄空気を 0.1 L/min で 240 min 通気させて冷蔵庫 (4 $^{\circ}\text{C}$) で一晩安定させた後、分析操作を行った。その結果、プロモジクロロメタンの回収率は各濃度において 91~100%であり良好な結果が得られた。また、後層にプロモジクロロメタンのピークは検出されなかった。

表 6. プロモジクロロメタン回収率試験結果

	添加量 (μg)	回収率(%)					回収率(%)		変動係数 (%)
		99.0	97.7	96.9	96.3	96.0	平均	標準偏差	
2E	367.8	99.0	97.7	96.9	96.3	96.0	97.2	1.08	1.11
0.01E	2.415	92.2	99.5	94.8	100.1	100.7	97.5	3.36	3.45
0.001E	0.271	92.6	93.2	91.7	90.6	91.9	92.0	0.88	0.96

11. 保存安定性試験

6.脱着率操作と同様に標準液を調製し、標準液の 2 μL および 1 μL を活性炭管の前層 (活性炭 100mg) に添加した。直ちに清浄空気を 0.1 L/min で 5min 通気させて冷蔵庫 (4 $^{\circ}\text{C}$) で一晩保管した。翌日を 0 日目とし、室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) にそれぞれ 1、3、6、10 日保存し、保存期間が終了した日に分析を行った。その結果、室温保管において少なくとも 10 日までの保存率が 100~103%であることが確認できた。また、後層にプロモジクロロメタンのピークは検出されなかった。

表 7. ブロモジクロロメタン捕集管試料の保存率試験結果(冷暗所 25℃)

添加量 (μg)	保存 日数	保存率 (%)					保存率(%)		変動係数 (%)
							平均	標準 偏差	
0.271	0	94.2	97.5	98.4	106.4	103.5	100.0	4.40	4.40
	1	104.5	103.5	94.5	102.4	100.2	101.0	3.56	3.52
	3	107.7	107.1	96.5	97.6	100.5	101.9	4.70	4.61
	6	98.4	100.1	102.4	111.9	102.5	103.1	4.67	4.53
	10	99.1	101.9	101.4	101.5	104.2	101.6	1.63	1.60
367.6	0	99.9	99.0	102.2	99.7	99.3	100.0	1.14	1.14
	1	104.3	103.2	101.5	100.8	100.6	102.1	1.44	1.41
	3	100.3	101.7	103.3	101.7	103.1	102.0	1.08	1.06
	6	100.7	99.9	104.4	99.6	99.7	100.9	1.82	1.80
	10	103.2	102.4	109.1	103.0	99.7	103.5	3.08	2.97

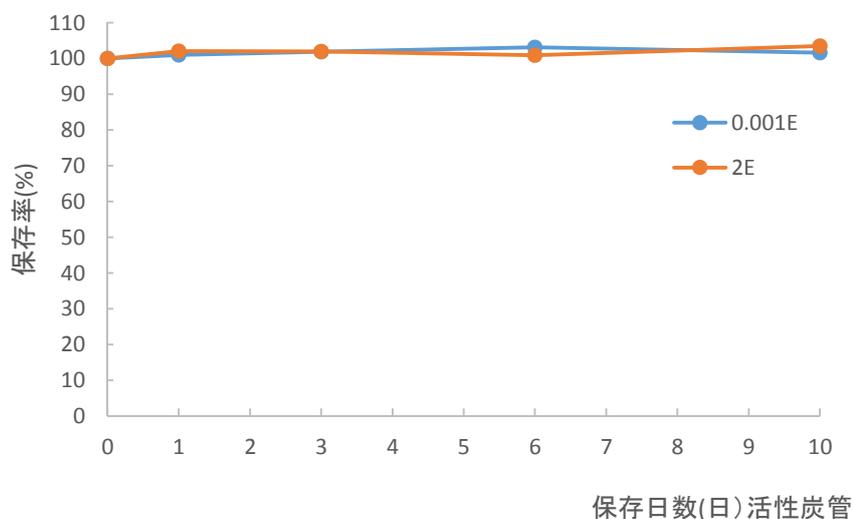


図 3. ブロモジクロロメタン保存安定性試験(冷暗所 25℃)

1 2. まとめ

検討の結果、本法は個人ばく露測定法（4 時間サンプリング、24L 捕集）として、暫定 2 次評価値（1ppm）に対して 1/1000 である 0.001ppm が測定でき、作業環境測定法（10 分間サンプリング、2L 捕集）は暫定 2 次評価値(1ppm)に対して 1/10 である 0.1ppm が測定可能であった。ブロモジクロロメタンの標準測定法の検討結果を別紙にまとめた。

1 3. 参考文献

- 1) 職場の安全サイト ブロモジクロロメタン
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0934.html>
- 2) Chlorobromomethane Exposure Limits and Health Effects OSHA
https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_227200.html
- 3) 神奈川県環境科学センター 対象媒体：大気 ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン
http://www.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/2010/adoc2010-2-219_v2.pdf

(別紙)

ブロモジクロロメタン標準測定法

化学式： CHBrCl_2	分子量： 163.83	CAS NO.： 75-27-4												
許容濃度等 OSHA - NIOSH - ACGIH -	物性等 沸点： 88.4-88.6°C 融点： -55°C 形状： 無色液体													
別名： ジクロロブロモメタン														
サンプリング		分析												
<p>サンプラー： 球状活性炭管 Cat.No.258 (100mg/50mg)ガステック社製 サンプリング流量： 0.1L/min サンプリング時間： 4 時間 (24L) 破過： 25°C R.H.50%で後層に 0.14%検出された 367.8μg を活性炭管に直接添加、2 ppm 相当) 保存性： 添加量が 367.6μg、0.271μg では室温保管で少なくとも 10 日間まで保存率が 90%以上であることを確認した。</p>		<p>脱着： 二硫化炭素 1mL 1 時間放置 機器： QP-2010 (島津製作所) カラム： Equity-1(SUPELCO) 100%ジメチルポリシロキサン (60m\times0.25mm、1.00μm) MS インターフェイス温度： 250°C MS イオン源温度： 250°C 注入口温度： 250°C カラム温度： 40°C(1min)\rightarrow (5°C/min) \rightarrow 110°C\rightarrow (20°C/min) \rightarrow 220°C 注入法： スプリット 10:1 試料液導入量： 1μL キャリアーガス： He 1.0 mL/min 検量線： 0.11~441.0 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で直線性 定量法： 内部標準法 m/z： 定量イオン； 85 確認イオン； 129</p>												
精度														
<p>脱着率： 添加量(μg)</p> <table border="1"> <tr><td>367.6</td><td>107.0%</td></tr> <tr><td>2.415</td><td>99.0%</td></tr> <tr><td>0.271</td><td>98.5%</td></tr> </table> <p>回収率： 添加量(μg)</p> <table border="1"> <tr><td>367.6</td><td>97.2%</td></tr> <tr><td>2.415</td><td>97.5%</td></tr> <tr><td>0.271</td><td>92.0%</td></tr> </table>		367.6	107.0%	2.415	99.0%	0.271	98.5%	367.6	97.2%	2.415	97.5%	0.271	92.0%	
367.6	107.0%													
2.415	99.0%													
0.271	98.5%													
367.6	97.2%													
2.415	97.5%													
0.271	92.0%													
<p>定量下限 (10σ)</p> <p>0.128 $\mu\text{g/mL}$ 0.0008 ppm (24L 捕集)</p> <p>検出下限 (3σ)</p> <p>0.038 $\mu\text{g/mL}$ 0.0002ppm (24L 捕集)</p>														
適応： 作業環境測定 個人ばく露濃度測定														
妨害： -														
参考文献														
1) 神奈川県環境科学センター (対象媒体： 大気 ブロモジクロロメタン)														
2) 職場の安全サイト														

検討担当機関 株式会社 ガステック