

四塩化炭素の測定手法検討結果

目次

1．はじめに

2．試験方法

2 - 1．捕集方法の決定

2 - 2．検出方法の選択（GC-MS 法）

2 - 3 - 1．試料の前処理

2 - 3 - 2．GC-MS 分析条件

2 - 4．捕集及び分析条件

2 - 5．添加回収率

2 - 6．捕集後のサンプラーの保存安定性

2 - 7．検量線（直線性）

2 - 8．検出下限及び定量下限

3．まとめ及び考察

4．引用文献

1. はじめに

四塩化炭素 (CCl₄) は、油脂、ラッカー、ゴム、ニス、樹脂等の溶剤として、また消火剤としても用いられていた。CCl₄ は、溶剤として優良な特性を有するが、強い毒性と環境への有害影響のために、最近では生産量も低減されつつある。表 1-1 に CCl₄ の物理化学的性質と有害性 GHS 情報を要約した。CCl₄ は、GHS 分類では標的臓器/全身毒性 (単回及び反復ばく露) の肝臓等をエンドポイントとして区分 1 に分類されており、刺激性も示す (区分 2)。表 1-2 に、国際的な機関によって勧告されている CCl₄ の職業性ばく露限界値 (OEL) を示した。表 1-3 に IARC を含む国際機関が公表している CCl₄ の発がん分類を示した。CCl₄ は発がん性物質であり、NIOSH は職業性発がん物質に指定しており、厚生労働省も安衛法第 28 条第 3 項に基づく健康障害予防指針(発がん物質)の対象物質に指定している。CCl₄ の OEL は、0.5 ppm から 25 ppm の値が勧告されており、ドイツ MAK が最も低い値(0.5 ppm)を勧告している。本報告書では、日本産業衛生学会の許容濃度 5 ppm¹⁾を二次評価値として暫定的に採用し、労働者の個人ばく露濃度を評価するために 4 時間にわたる気中 CCl₄ 蒸気の採取(吸引速度 0.1 L/min)によって二次評価値 5 ppm の 1/1,000 を目標濃度 (定量下限) として設定し、二次評価値の 2 倍の濃度と目標濃度の間に直線性の検量線が成立する定量分析法を開発することを目的とした。作業環境気中の CCl₄ 分析法では、CCl₄ の管理濃度 5 ppm を、10 分間の短い捕集時間に気中サンプリング(吸引速度 0.1 L/min)し、5 ppm の 1/10 の濃度の気中 CCl₄ を定量し得る捕集及び分析法が開発されている^{2, 3)}。本研究で開発された GC-MS (Gas chromatograph-Mass spectrometer)分析法は、作業環境気中の CCl₄ 分析に適用し得ることを確認することも本報告書の目的とした。

表 1-1. 四塩化炭素 (CCl₄)の分子構造と物理化学的性質及び有害性 GHS 情報

構造式		沸点	76.5
CAS No.	56-23-5	蒸気圧	12.2 kPa (20)
分子式	CCl ₄	急性毒性(吸入、蒸気)	区分4
分子量	153.82	呼吸器感作性又は皮膚感作性	ともに、分類できない
融点	- 23	生殖毒性	区分2
溶解性	793 mg/L (水)	標的臓器・全身毒性 (単回ばく露)	区分1(中枢神経系、肝臓、腎臓)
比重	1.594 (20 、 4)	標的臓器・全身毒性 (反復ばく露)	区分1(肝臓、腎臓) 区分2(呼吸器)
蒸気密度 (空気=1)	5.32	皮膚腐食性・刺激性	区分2
安定性 (分解温度)	-	発がん性	区分2
変換係数	1 ppm = 6.30 mg/m ³	生殖細胞変異原性	区分外
	1 mg/m ³ = 0.16 ppm		
主要な用途	溶剤	吸引性呼吸器有害性	分類できない

表 1-2. 主要な機関による四塩化炭素(CCl₄)の職業性ばく露限界値の勧告

機関	職業性ばく露限界値
米国労働衛生専門家会議(ACGIH)	5 ppm(TWA),10 ppm(STEL)
日本産業衛生学会	5 ppm (31 mg/m ³)
厚生労働省(管理濃度)	5 ppm
ドイツ学術協会(DFG)	0.5 ppm (3.2 mg/m ³)
US.NIOSH REL	2 ppm (12.6 mg/m ³) STEL
US.OSHA PEL	C 25 ppm (C 200 mg/m ³)

C: Ceiling value

表 1-3. 主要な機関による四塩化炭素(CCl₄)の発がん性分類

機関	発がん性分類
国際がん研究機関 (IARC)	2B
米国労働衛生専門家会議 (ACGIH)	A2
日本産業衛生学会	第 2 群 B
厚生労働省	健康障害防止指針 (安衛法第 28 条第 3 項) の対象物質
ドイツ学術協会(DFG)	Group 4
US.NIOSH	職業性発がん物質 (Potential Occupational Carcinogen) に指定
US.OSHA	-

2 . 試験方法

2 - 1 . 捕集の決定

文献調査から、活性炭管にて固体捕集する方法が確立されている(作業環境測定ガイドブック 5 No.50233)、OSHA Method no 074)、NIOSH Manual 10035))ことが確認された。OSHA 法と NIOSH 法は、捕集装置として OSHA Method no 074)では coconut shell charcoal (CSC)(ヤシガラ活性炭)、NIOSH Manual 10035)では Anasorb CMS (ヤシガラ活性炭)を使用し、ミニポンプで捕集し、ガスクロマトグラフで分析する方法を採用している。本報告書では、基本的には OSHA/NIOSH 両方法に準拠しつつも、捕集材として、球状活性炭を捕集材として用い、ミニポンプで作業環境空気を吸引し、ガスクロマトグラフ法の代わりに GC-MS 分析法を採用した。

具体的な捕集方法は下記とした。

サンブラ - : ガラス管に球状活性炭 400 mg と 200 mg を 2 層充填した (ガステック製 258A) 構造。長さ 100 mm、外径 6mm、内径 4mm、第 1 層の前部にガラスウ - ル及び第 2 層の前後にウレタンが充填されている。

測定範囲 : 0.005 ~ 10 ppm (目標濃度(二次評価値の 1/1,000) ~ 二次評価値 × 2)、二次評価値 5 ppm , 日本産業衛生学会の CCl₄ 許容濃度 5 ppm を二次評価値として採用)

サンブラ - に捕集される CCl₄ 0.8 µg ~ 1508.7 µg と設定される。

サンプリング流量 : 0.10 L/min

サンプリング時間 : 最大 4 時間 (採気量 : 最大 24 L)

2 - 2 . 検出方法の選択

作業環境測定ガイドブック 5 No.50233)、OSHA Method no 074)及び NIOSH Manual 10035)では、GC の検出器として FID (flame ionization detector)が採用されているが、本

方法では GC-MS を用いて GC で分離したピーク成分を MS で同定した。

2 - 3 - 1 . 試料の前処理

脱着用溶媒の二硫化炭素 2.0ml を加えた共栓小試験管を 2 本用意し, CCl₄ を吸着させた活性炭管の前層と後層の活性炭を別々に取り出し, 上述の試験管に入れ、すばやく密栓した。これをときどき振とうし、約 1 時間放置して、上澄液を GC-MS 分析に供した。

2 - 3 - 2 . GC-MS 分析条件

キャピラリーカラムを恒温槽内に取り付け、十分にエージングした。ガスクロマトグラフを分析条件に合わせて運転した。

最終試料液 1.0 μl をオートサンブラ - でガスクロマトグラフに導入し、得られるクロマトグラム上の測定対象物質のピーク面積を測定し, 検量線を用いて最終試料液中の測定対象物質濃度を求めた。尚、定量イオンは m/z 117、確認イオンは m/z 82 及び m/z 121 とした。

環境空気中濃度の計算は下記の式で行った。

$$C = c \times 2.0 \times \frac{24.47}{153.82} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C:環境空気中の四塩化炭素濃度 (ppm)

c:最終試料液中の四塩化炭素濃度 (μg/ml)

Q:吸引試料空気量 (L)

ε:脱着率

決定した分析条件を下記 (表 2) に示した。

表 2 GC-MS の分析条件

装置	6890N Net Work System (Agilent Technologies 製)
カラム	DB-WAX (0.32 mm × 60 m 膜厚 0.5 μm)
	(J&W 製)
注入法	パルスド・スプリット (10:1)
注入量	1 μL
キャリアガス	He (1.0 mL/min)
注入口温度	200
オ - ブン温度	35 (2分)-3 /min-200 (2分)
インタ - フェイス温度	250
イオン源温度	220
四重極温度	160
定量イオン (確認イオン)	m/z 117 (m/z 121、m/z 82)



図 1-1 GC-MS による CCl₄ の TIC (Total Ion Chromatogram)



図 1-2 CCl₄ の SIM 質量スペクトル

CCl₄ は TIC (total ion chromatogram) とマススペクトルデータより、約 10.2 分に大きなピークとして確認された。この GC ピークは、標準物質 CCl₄ 質量スペクトルのイオン強度比との一致から、CCl₄ と同定された。

2 - 4 . 捕集及び分析条件

予備検討の結果に基づいて決定した捕集方法、前処理操作および GC-MS 分析条件により行った。

2 - 5 . 添加回収率

活性炭管に CCl₄ 二硫化炭素溶液 (75.4 μg/ml、0.754 μg/ml、75.4 mg/ml、150.8 mg/ml) を 10 μl 添加後 (各々 n=5)、室内空気 (25.0 , 40.0 %) を流速 0.1 L/min で 240 分間吸引し、4 の冷蔵庫にて 12 時間保存し、分析を行った。添加回収率は 91.2 % ~ 97.0 % であった (表 3)。なお、今回の検討に用いたサンプラーの Blank からは CCl₄ は検出されなかった。

た。

表 3 添加回収率

四塩化炭素としての 添加量 (μg)	4時間捕集としての 濃度(ppm)	相当の濃度	回収率 (%) (n = 5)		RSD(%)
			Mean	SD	
0.8	0.005	目標濃度	95.5	4.8	5.0
7.5	0.05	目標濃度 × 10	91.2	4.2	4.6
754.3	5	2次評価値	96.3	2.0	2.1
1508.7	10	2次評価値 × 2	97.0	2.8	2.9

2 - 6 . 捕集後のサンプラーの保存安定性

活性炭チューブ(球状活性炭)に、CCl₄ 標準液(75.4 μg/ml、754.3 mg/ml、150.8 mg/ml)を添加 (10 μl) し、室内空気 (25 , 40 %) を流速 0.1 L/min で 30 分間吸引した後、速やかに両端にキャップをし、冷蔵保存した。そして、捕集直後を基準として、0 , 1 , 3 , 5 日目の保存安定性を確認した (表 4)。5 日間の保存でも、添加回収率は 90%以上であり、良好な保存安定性を示した。

表 4 保存安定性

四塩化炭素としての 添加量 (μg)	4時間捕集としての 濃度(ppm)	相当の濃度	保存日数	回収率 (%) (n = 5)		RSD(%)
				Mean	SD	
0.754	0.005	目標濃度	0	99.4	4.5	4.5
			1	97.1	2.0	2.1
			3	93.6	5.5	5.9
			5	90.2	9.2	10.2
754.3	5	2次評価値	0	97.5	4.5	4.6
			1	102.3	5.5	5.4
			3	96.3	6.5	6.7
			5	92.1	8.9	9.7
1508.7	10	2次評価値 × 2	0	100.2	3.6	3.6
			1	98.3	5.7	5.8
			3	94.1	8.2	8.7
			5	95.4	6.9	7.2

2 - 7 . 検量線 (直線性)

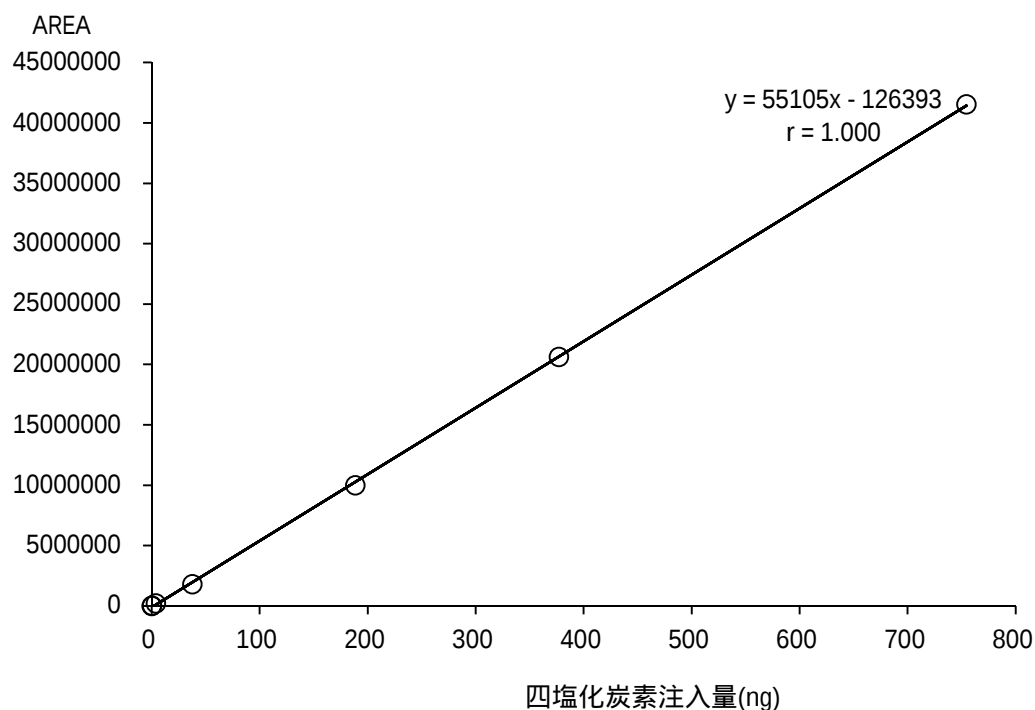


図 2 CCl₄ 検量線 (注入量 0 ~ 754.3 ng)

CCl₄ 標準液を二硫化炭素により希釈し、0 ~ 754.3 μg/ml の範囲で標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、当該範囲で良好な直線性を示した (図 2、表 5)。

表 5 CCl₄ の標準系列 (0 ~ 754.3 μg/ml)

四塩化炭素濃度 (μg/ml)	4時間捕集として の濃度(ppm)	相当の濃度	AREA		
			117 m/z	121 m/z	82 m/z
754.3	10	2次評価値 × 2	41534719	13474482	11249405
377.2	5	2次評価値	20621225	7355874	5487021
188.6	2.5	2次評価値/2	9990120	3348752	2688947
37.7	0.5	目標濃度 × 100	1800482	694788	487769
3.77	0.05	目標濃度 × 10	197584	69005	50047
0.38	0.005	目標濃度	21045	7547	5287
0.00	0.00	ブランク	0	0	0

2 - 8 . 検出下限及び定量下限

表 6 に検出下限 (LOD) 及び定量下限 (LOQ) を示した。検出下限 (LOD) は目標濃度 (2 次評価値の 1/1,000) の標準液を 5 サンプル分析して標準偏差 (SD) を算出し、SD の 3 倍を検出下限値とした。LOQ ($\mu\text{g/sample}$) は目標濃度値の標準液を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出し、SD の 10 倍を定量下限値とした。

表 6 検出下限 (LOD) 及び定量下限 (LOQ)

直線範囲 (ng)	0.38 ~ 754.3
相関係数	1.000
LOD ($\mu\text{g/sample}$)	0.224
LOQ ($\mu\text{g/sample}$)	0.746

また、添加回収試験の結果から、本法の定量下限は $0.746 \mu\text{g/sample}$ であったため、個人ばく露測定 (24 L 採気) の定量下限値は、4.94 ppb (0.00494 ppm) となった (表 7)。

表 7 測定法の定量下限

評価項目	定量下限
四塩化炭素量	0.373 ($\mu\text{g/ml}$)
24 L 採気時の気中濃度	4.94 (ppb) (0.00494 (ppm))

3 . まとめ及び考察

3 - 1 . 個人ばく露濃度測定法

本分析法では、作業環境測定ガイドブック 5 No.50233)、OSHA Method no 074)、NIOSH Manual 10035)を参照して、作業環境気中の CCL₄ 濃度を定量する方法を検討した。本分析法の特徴は、気中 CCL₄ を活性炭管(球状活性炭)にて捕集することにより、GC-MS にて精度・感度良く分析できることである。定量下限値は 24 L 採気 (吸引速度 0.1 L/min) で 4.94 ppb (0.00494 ppm)であり、4 時間の個人曝露濃度測定は目標濃度(0.005 ppm)までほぼ測定可能である。高濃度の領域では、2 次評価値の 2 倍の CCL₄ 濃度(10 ppm)までの定量分析が可能であることを確認した。また、保存は冷蔵(4)にて 5 日間安定である。結論として、本 GC-MS 分析法では、個人ばく露濃度は、十分な精度と感度でもって定量分析することが可能であることが判明した。また、本分析法では、GC-MS を用いているため、他の有機溶剤物質等の共存物質との分離をキャピラリーカラムによる保持時間、および標準物質質量スペクトルのイオン強度比の一致性から同定し、CCL₄ は正確に分離定量可能と結論付けられた。

3 - 2 . 本分析方法の作業環境中 CCl₄ 濃度分析への適用

24L 採気時の気中 CCl₄ 濃度の定量下限は 4.94 ppb (0.00494 ppm)となった。一方、作業環境測定のア測定、B 測定の採気時間を 10 分間(吸引速度 0.1 L/min)とすると採気量は 1.0 L(0.10 L/min × 10 分)となり、この場合の定量下限は 118.7 ppb (0.1187 ppm)になる。この値は 2 次評価値 5.0 ppm の 1/10 以下であり、本分析法は、作業環境中の CCl₄ 測定に十分な精度をもって適用できると考えられる。

4 . 参考文献

- 1) 許容濃度等の勧告(2013 年度) 産業衛生学雑誌 2013:55 巻 182 - 208 頁、日本産業衛生学会、東京
- 2) 作業環境測定ガイドブック 0 総集編 第 4 版第 4 刷 日本作業環境測定協会 平成 22 年 12 月 24 日
- 3) 作業環境測定ガイドブック 5 No.5023 改訂第 1 版 有機溶剤関係 250 - 251 頁、日本作業環境測定協会 編集発行 平成 17 年 9 月 13 日
- 4) OSHA Analytical Method no 07, Organic vapors. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Technical Center. United States Department of Labor, Salt Lake City, UT, USA. 1989.
- 5) NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM) 1003. Hydrocarbons, Halogenated. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH, USA. 15 march 2003.

開発した四塩化炭素分析法の要約

構造式: CCl ₄		分子量: 153.82	CAS No: 56-23-5
許容濃度等: 産衛 (OEL) 5 ppm OSHA (PEL) 25 ppm NIOSH (REL) 2 ppm ACGIH (TLV-TWA) Skin 5 ppm		管理濃度: 5 ppm	物性等: 比重: 1.594(20 ,4) BP: 76.5 MP: -23 VP: 12.2kPa (20)
別名: Tetrachloromethane、Perchloromethane			
サンプリング		分析	
サンプラー : 球状活性炭捕集管 258A (ガステック製)		分析方法: 質量分析計型検出器付ガスクロマトグラフ(GC-MS)分析法	
サンプリング流量: 0.1 L/min		脱着: 二硫化炭素(作業環境測定用) (和光純薬工業(株)), 2.0 mL (60 min 浸漬)	
サンプリング時間: 240 min (24.0 L)		機 器: GC-MS, 6890N Net Work System (Agilent Technologies 製)	
保存性: 1508.7 μg から 0.754 μg の添加の範囲で、冷蔵で 5 日間保存可能。		カラム: DB-WAX (60 m×0.32 mm, 0.5 μm) (J&W 製)	
ブランク: 脱着溶媒およびサンプラーブランクともに検出されない。		キャリアーガス: He (1.0 mL/min)	
精度		オープン条件:	
添加回収率 0.8 μg 添加で 95.5%、7.5 μg で 91.2%、754.3 μg で 96.3%、1508.7 μg で 97.0%		35 (2 min) - 3 /min - 200 (2 min)	
検出下限 (3SD) 0.112 μg/ mL (1.48 ppb, 0.1 L/min×4 h)		注入口温度: 200	
定量下限 (10SD) 0.373 μg/mL (4.94 ppb, 0.1 L/min×4 h)		インタ - フェイス温度: 250	
		イオン源温度: 220	
		注入口モード: パルスドスプリット(10:1)	
		注入量: 1 μL	
		定量モ - ド: SIM	
		定量イオン(確認イオン): m/z 117 (m/z 121、m/z 82)	
		検量線: 0.38 - 754.3 μg/ mL の範囲で直線	
		定量法: 絶対検量線法	
適用: 個人ばく露濃度測定			
妨害: -			
参考文献: 作業環境測定ガイドブック 5 No.5023 改訂第 1 版 有機溶剤関係 250 - 251 頁、日本作業環境測定協会 編集発行 平成 17 年 9 月 13 日 NIOSH Manual of Analytical Method (NMAM) 1003. Hydrocarbons, Halogenated. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), Cincinnati, OH, USA. 15 march 2003. OSHA Analytical Method no 07, Organic vapors. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Technical Center. United States Department of Labor, Salt Lake City, UT, USA. 1989.			

作成日 平成 26 年 2 月 27 日