

カテコールの測定手法検討結果報告書

中央労働災害防止協会

労働衛生調査分析センター

1. はじめに

カテコールは特徴的な臭気のある、無色の結晶であり、用途として重合防止剤原料、医薬原料、香料合成原料、酸化抑制剤などに使用されている。空気や光にばく露されると茶色となる。2005年度にこの物質の測定・分析法に関する検討を行ったが、その際、脱着率及び保存性など、現実の測定に対応し得る結果を得る事が出来なかった。そこで今回、追加検討を行った。検討濃度は20 μ g/捕集管(10 μ g/mL)、200 μ g/捕集管(100 μ g/mL)付近とした。20 μ g/捕集管は、2mL脱着、10L捕集の場合に気中濃度として0.4ppm、240L捕集の場合に気中濃度として0.02ppmとなる。同様に200 μ g/捕集管は4.4ppm(10L)、0.2ppm(240L)となる。

2. 物理化学的性状

カテコールについて物理化学的性状を以下に示す。

表1 カテコールについて

CAS No.	120-80-9	
別名	1,2-ベンゼンジオール (1,2-Benzendiol) 1,2-ジヒドロキシベンゼン (1,2-Dihydroxybenzene) ピロカテコール (Pyrocatechol)	
構造式	C6H4(OH)2	
物性	比重	1.3
	分子量	110.12
	沸点	240-245℃
	融点	104-105℃
	蒸気圧	13hPa 昇華性あり
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	5ppm(Skin)
	ACGIH	5ppm(Skin)

3. 捕集方法および分析方法について

OSHAのSampling Analytical Method PV2014(以下Method PV2014)ではGlass Fiber Filter付 XAD-7 (2層式) 捕集管を用い、水素炎イオン化型検出器 (FID)を用いたガスクロマトグラフで分析することとしている。この方法では、1 L/min の流量で100分間捕集をした場合、0.014ppm が検出下限であると報告されている。今回は作業環境測定として10分間の測定をした際と、個人ばく露で240分間(4時間)の測定をした場合を想定した。Method PV2014を参考に、SKC社製捕集管(Glass Fiber Filter/ XAD-7 (270/140mg) : 以下捕集管とする)を使用した固体捕集法を行い、捕集管から溶媒により脱着した後、分析はガスクロマトグラフ (FID) により行うこととした。実験条件を表2に示し、カテコールの分析チャートを図1に示した。

表2 ガスクロマトグラフ分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent GC6890 (FID)
カラム	DB-WAX 30m×0.53mm ϕ ×1 μ m
カラム温度	100℃(1min)→15℃/min→220℃(8min)
キャリアーガス	ヘリウム : 4.66psi 5.01mL/min(41cm/sec)
注入法	パルスドスプリットレス パルス圧 10psi
注入口温度	225℃
検出器	250℃
注入量	2 μ L

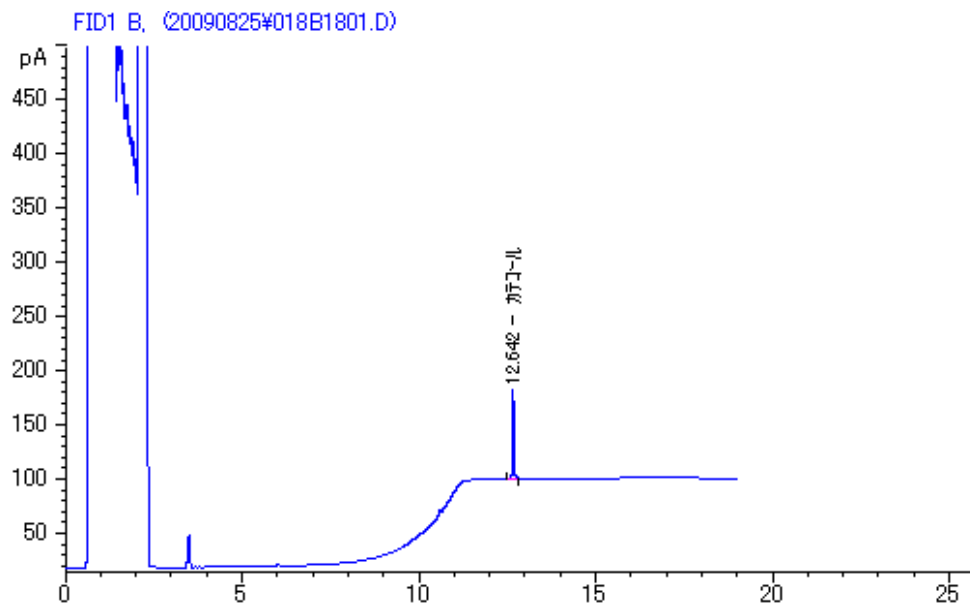


図1 カテコール(11.04 μ g/mL)の分析チャート

4. 異性体について

ヒドロキシ基の位置が異なる構造異性体としてヒドロキノン、レゾルシノールがあるため、表2の分析条件でカテコールのピークに重ならない事を確認した。

表2の分析条件による異性体のリテンションタイム (Rt)

カテコール : Rt12.6min

ヒドロキノン : Rt17.5min

レゾルシノール : Rt16.3min

5. 検量線の直線性について

メタノール（和光純薬：残留農薬用）に溶解したカテコール（和光純薬：特級）の濃度を 0~100.25 $\mu\text{g/mL}$ に調整し、表 2 の条件で分析したところ（2005 年時は 0.25mm Φ カラム使用）、表 3-1 及び、図 2-1 の様に良好な直線性が得られなかった（2005 年度検討）。そこで今回は溶解する溶媒をメタノールからアセトン（和光純薬：残留農薬用）に変更して同様に分析した。濃度範囲は 0~220.8 $\mu\text{g/mL}$ とした。表 3-2 及び図 2-2 の様に良好な直線性が得られた。

表 3-1 溶液濃度と検出エリア

（溶媒：メタノール）

溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検出エリア (n=3)
0	0
10.03	32.0
50.13	350.9
100.25	1744.8

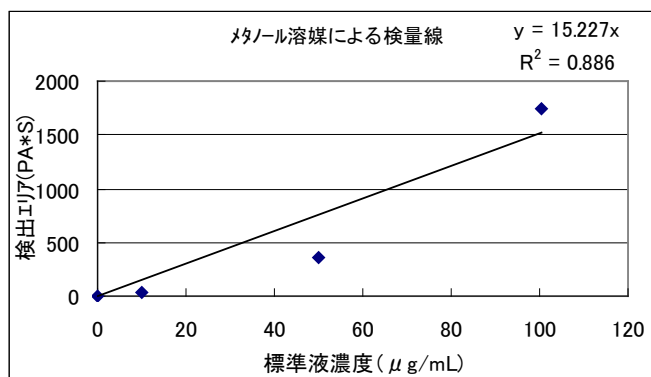


図 2-1 カテコールの検量線（溶媒：メタノール）

表 3-2 溶媒濃度と検出エリア

（溶媒：アセトン）

溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検出エリア (n=3)
0	0
1.10	24.2
11.04	275.7
55.2	1418.6
110.4	2844.3
220.8	5789.7

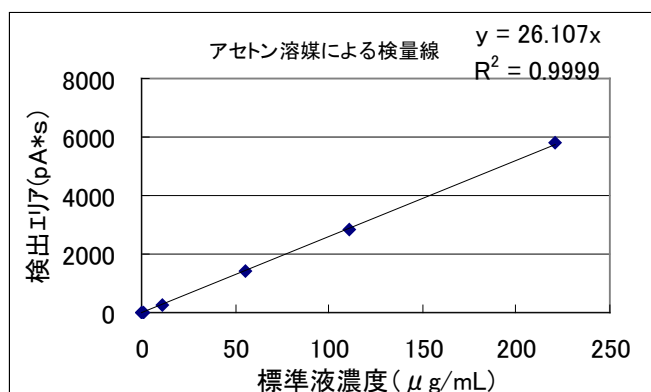


図 2-2 カテコールの検量線（溶媒：アセトン）

6. 脱着溶媒の選定

2005 年度の検討時には捕集管におけるカテコールの脱着率は、直接添加法において 30.82%（溶媒：メタノール、検討濃度：50.13 $\mu\text{g/mL}$ ）と非常に低い結果であったため他溶媒（アセトン、酢酸エチル）の使用を検討した。

脱着溶媒の選定に当たっては、捕集管を構成しているガラス管やガラスウール、プラグなどの部材の影響を除去し、捕集剤（XAD-7）自身の脱着率を確認するために、4 mL ガラスバイアルビンに捕集管の 1 層目の捕集剤のみを入れ、それに各溶媒で調整したカテコール標準液をマイクロシリンジ（10 μL ハミルトン社製）で添加した（標準液濃度：11040 $\mu\text{g/mL}$ 2 μL 添加量：22.03 μg 検討濃度：11.04 $\mu\text{g/mL}$ ）。そして直ちに密栓し、1 昼夜常温で捕集剤に十分に吸着させた後、各溶媒 2mL で脱着した。同時に 4mL ガラスバイアルビンに 2mL の各溶媒を入れ、標準液をマイクロシリンジで同様に添加したものを作成し、これを対照として分析を行い脱着率を算出した。その結果を表 4 に示した。脱着率は酢酸エチル、アセトン共に 90%以上となり脱着溶媒として使用可能と判断された。そこ

で溶媒ピークの妨害やばらつきを考慮してアセトンを使用することとした。なお、メタノールは今回検討時においても前回同様、脱着率が低い結果となった。さらにメタノールでは、分析値は対照（標準液）であっても 9.4c.v.%とばらつき、感度も低く、検量線も直線性が得られなかったことから、捕集剤－脱着溶媒の組み合わせの問題と共に、メタノールを使用することによるガスクロマトグラフ分析上の問題があることが示唆された。

表 4 脱着溶媒の種類による捕集材の脱着率

添加量:22.08 μ g 溶媒量:2mL							
脱着液	酢酸エチル		アセトン		メタノール		
	捕集材(n=3)	対照(n=3)	捕集材(n=3)	対照(n=3)	捕集材(n=3)	対照(n=3)	
分析エリア(PA*s)	262.9	266.9	255.9	277.4	192.9	441.8	
c.v.(%)	3.2	2.2	0.9	2.5	9.3	9.4	
脱着率(%)	98.5		92.2		43.7		

7. 脱着率の検討

脱着率の検討は、捕集管に標準液を直接添加する直接添加法により行った。アセトンで調整した標準液をマイクロシリンジ(ハミルトン社製 10 μ L)で 22.08 μ g、203.64 μ g (検討濃度: 11.04 μ g/mL、101.82 μ g/mL) となるように捕集管 1 層目の捕集剤部分に添加した。なお、カテコールは添加後に捕集剤に十分吸着させるため、短時間の通気は行わず、室温で 1 昼夜保管した (OSHA PV2014 による方法を採用)。捕集管は 1 濃度について 3 本添加し、密閉して 1 昼夜常温で保管した。その後、アセトン 2mL で 60 分間静置して脱着を行い、同時に捕集管に添加した標準液をマイクロシリンジで 2 mL のアセトン溶媒に添加したものを作成し、これを対照として分析を行った。その結果を表 5 に示した。カテコールは保管している間に捕集管全体に拡散したと推察され、各部分から検出された。全体から検出された量を合計して脱着率を算出すると平均して 90.8%の脱着率が得られた。

表 5 捕集管のアセトンによる脱着率

検討濃度: 11.04 μ g/mL (添加量: 22.08 μ g 溶媒量: 2mL)

捕集管	フィルター脱着率(%)	1 層目脱着率(%)	2 層目脱着率(%)	合計(%)
1	2.1	81.6	9.4	93.1
2	2.1	77.9	8.8	88.8
3	2.1	95.1	10.6	107.8
平均	2.1	84.9	9.6	96.6

検討濃度: 101.82 μ g/mL (添加量: 203.64 μ g 溶媒量: 2mL)

捕集管	フィルター脱着率(%)	1 層目脱着率(%)	2 層目脱着率(%)	合計(%)
1	0.3	79.7	1.1	81.1
2	0.2	84.6	1.8	86.6
3	0.2	85.3	1.7	87.2
平均	0.2	83.1	1.5	85.0

8. 脱着に要する時間について

十分な脱着が行われるために要する時間を確認した。捕集管 1 層目の捕集材に $203.64 \mu\text{g}$ を添加し、1 昼夜保管後、4mL のバイアルビンに 1 層目の捕集材を移し、脱着溶媒 2mL を加えた。そして時間経過ごとにマイクロシリンジで $1 \mu\text{L}$ はかり取り、ガスクロマトグラフに手動で導入した。脱着時間におけるカテコールの検出エリアの推移を図 3 に示した。捕集管①、②は通常の脱着操作をしたもの（同様のもの）、③は脱着時に 15 分間の超音波処理を行ってから静置したものである。どの捕集管も概ね 60 分の脱着時間を要し、超音波処理の必要性もない事が確認された。ただし、脱着溶媒を捕集材に添加しただけでは多数の気泡が捕集材粒子の周りに付着する。静かに十分に振とうし、脱着時間中は何度か攪拌し気泡が発生しない事を確認しておくことが必要である。

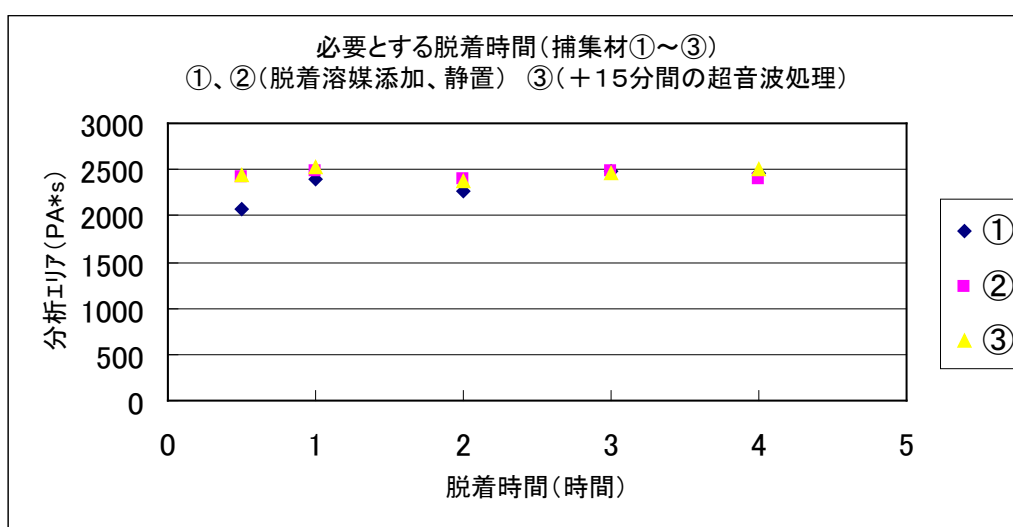


図 3 脱着時間（経過時間）に対する分析エリア

9. 保存性について

保存性の検討について直接添加法により行った。アセトンで調整した標準液をマイクロシリンジで $22.08 \mu\text{g}$ 、 $203.64 \mu\text{g}$ （2 濃度設定）となるように、捕集管 1 層目の捕集剤に添加し、常温で 1 昼夜保管し、十分に捕集剤に吸着させた。保管サンプルは 1 濃度について 3 本作成し、1（添加翌日ー常温保管）、3、10 日後に脱着して分析を行った。脱着を行うまでは 1 日後以外は冷蔵庫（ 4°C ）に保存した。結果を表 6 及び図 4 に示した。保管後の回収率は脱着率とほぼ同値であり、保存による損失がない事が確認された。

表 6 捕集管に添加したカテコールの保存性検討結果

経過日数(日)	Filter	回収率(%) n=3			
		$22.08 \mu\text{g/mL}$		$203.64 \mu\text{g/mL}$	
		1層目	2層目	Filter	1層目 2層目
1	2.1	84.9	9.6	0.2	85.0 1.7
3	5.6	85.0	10.3	0.2	90.2 1.2
10	6.0	86.6	10.2	0.1	87.2 2.0
平均	4.6	85.5	10.0	0.2	87.4 1.6

捕集管回収率平均: 94.6%

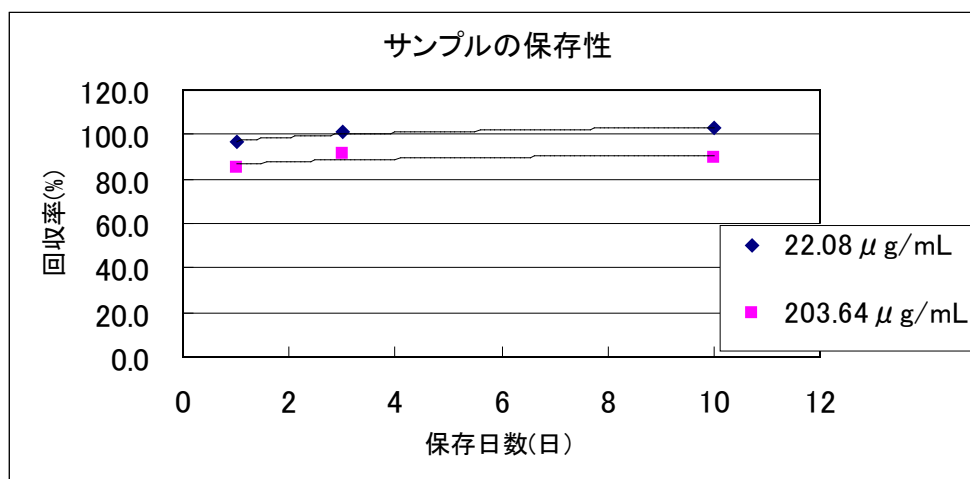


図3 捕集管に添加したカテコールの保存性 (Filter+1 層目+2 層目)

10. 通気試験における回収率について

環境気中で捕集をする際、カテコール(粒子)はまず捕集管1層目の Glass Fiber Filter に捕集される。そこでマイクロシリンジでカテコール標準液を Filter 上に添加し (添加量 $22.08\mu\text{g}$ 、 $203.64\mu\text{g}$)、 1 L/min のサンプリング速度で通気を行った。なお、Filter を押さえているプラスチック性のプラグに付着しないように注意した。通気時間はカテコールの揮散性を考慮し、作業環境測定を想定した10分間、個人ばく露を想定した240分間とした。通気にはSKC社製のAirChek2000を使用した。その後捕集管のFilter及び1層目と2層目の捕集剤を取り出し、それぞれ2mLアセトンで脱着し、同時にアセトン溶媒2mLに捕集管に添加したものと同一標準液をマイクロシリンジで添加した対照と共に分析し、その回収率を比較した。その結果を表7に示した。Filter上の回収率にはばらつきがあり、グラスファイバー上の捕集は不安定な事を示している。また少ないながらもカテコールは2層目からも検出された。但し全体の量から回収率を算出するとアセトンにおける脱着率とほぼ一致することから捕集に使用できると考える。その際には全ての部分を分析する必要がある。

表6 通気試験における回収率 (%) (通気時条件: 22.5-24.0℃ 39.9-43.5%(R.H.))

添加量: 22.08 g 通気流量: 1L/min ×10min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	18.3	51.5	14.7	84.5
2	11.2	74.5	10.0	95.6
3	8.2	76.6	9.4	94.2
4	20.1	59.5	7.6	87.2
5	38.2	34.0	9.1	81.3
平均	19.2	59.2	10.2	88.6

添加量: 203.64 g 通気流量: 1L/min ×10min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	60.0	22.9	1.9	84.8
2	25.5	69.8	1.3	96.7
3	26.9	66.6	1.2	94.7
4	56.9	38.6	1.1	96.6
5	36.9	58.4	1.3	96.6
平均	41.2	51.3	1.4	93.9

添加量: 22.08 g 通気流量: 1L/min ×240min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	6.4	86.6	11.0	104.0
2	4.7	88.2	8.7	101.6
3	3.8	93.2	7.8	104.8
4	4.6	90.5	7.1	102.2
5	3.4	99.9	6.9	110.3
平均	4.6	91.7	8.3	104.6

添加量 203.64 μg 通気流量: 1L/min ×240min

捕集管	フィルター回収率(%)	1層目回収率(%)	2層目回収率(%)	合計(%)
1	0.7	91.5	1.7	93.9
2	0.6	90.1	1.2	91.8
3	0.3	88.9	0.8	90.0
4	2.0	80.6	0.8	83.5
5	0.4	87.8	0.7	88.9
平均	0.8	87.8	1.0	89.6

回収率平均: 94.2%

1 1. 定量下限について

濃度が $11.04 \mu\text{g/mL}$ の標準溶液を繰返し 5 回分析し、その結果の標準偏差の 10 倍を定量下限として計算すると $1.451 \mu\text{g/mL}$ となった。この値を使って 1L/min で 10 分間測定したと仮定し、脱着溶媒量を 2mL 、脱着率 90.8%として気中濃度を計算すると定量下限は 0.071ppm となる。

個人ばく露濃度測定を $1\text{L/min} \times 240$ 分間で実施すると、定量下限は 0.0030ppm となる。

なお、検出下限は標準偏差の 3 倍とし、 $1.45 \mu\text{g/mL}$ となった(表 7)。

表 7 定量下限の検討結果

分析回数	ピーク面積	ピーク面積平均	ピーク面積標準偏差 (σ)	定量下限濃度
1 回目	273.5	275.7	3.784	$1.45(\mu\text{g/mL})$ 0.071ppm (10L) 0.0030ppm(240L)
2 回目	278.2			
3 回目	272.6			
4 回目	281.2			
5 回目	273.1			

1 2. まとめ

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

(別紙)

カテコール標準測定分析法(21年度再検討)

構造式: C ₆ H ₄ (OH) ₂		分子量:110.12	CASNo.: 120-80-9
許容濃度等: OSHA — NIOSH 5ppm (Skin) ACGIH 5ppm (Skin)		物性等 比重: 1.3 MP: 104-105℃ BP : 240-245℃ VP: 13hPa(118℃) 昇華性あり	
別名 1,2-ベンゼンジオール (1,2-Benzendiol) ピロカテコール (Pyrocatechol)		1,2-ジヒドロキシベンゼン (1,2-Dihydroxybenzene)	
サンプリング		分析	
サンプラー : XAD-7 捕集管(SKC 社) (Glass Fiber Filter /XAD- 7 270/140mg) サンプリング流量: 1.0 L/min (定点、個人ばく露) サンプリング時間: 10min(定点) 240min (個人ばく露) 採気量: 10L(定点) 240L(個人ばく露) 保存性: 冷蔵(4℃)10 日間保存において減衰せず ブランク: 検出せず		分析方法: ガスクロマトグラフーFID 分析法 脱着: アセトン 2mL 60min 静置 (気泡発生、時々振とう) フィルター、1 層、2 層全てをそれぞれ 2mL で 脱着のこと。 機器: AgilentGC6890 (FID) カラム: DB-WAX 30m×0.53mm×1 μ m 温度ー注入口 225℃ 検出器 250℃ 昇温:100℃ (1min) →15℃/min→220℃ (8min) 注入法: パルスレススプリットレス パルス圧 (10psi) 試料液導入量: 2 μ L キャリアガス: He 5.01mL/min ヘッド圧 4.66psi メイクアップ: N ₂ 検量線: 絶対検量線法 (アセトンで調整) 0 μ g/mL 1.10 μ g/mL 11.04 μ g/mL 55.2 μ g/mL 110.4 μ g/mL 220.8 μ g/mL 分析時のリテンションタイム (異性体など) ○ カテコール: 12.6min ○ ヒドロキノン: 17.5min ○ レゾルシノール: 16.3min	
精度			
脱着率 直接添加法 アセトン 2 mL 脱着 添加量 22.08 μ g(10L サンプリング-0.4ppm 相当) (240L サンプリング-0.02ppm 相当) 203.64 μ g(10L サンプリング-4.4ppm 相当) (240L サンプリング-0.2ppm 相当) 平均脱着率 90.8% 通気試験における回収率 1.0L/min×10 分間、240 分間 添加量 22.08 μ g、203.64 μ g 平均回収率 94.2% 定量下限 (10 σ) 11.04 μ g/mL の標準液繰り返し 5 回分析 10 σ を定量下限とすると 1.45 μ g/mL 0.071ppm (10L サンプリングとして) 0.0030ppm (240L サンプリングとして)			
適用			
妨害			
参考: OSHA Sampling Analytical Method PV2014			

