

クロロメタンの測定手法検討結果報告書

平成 23 年 3 月 7 日

測定手法検討分科会

1. 目的

国が実施するリスク評価候補物質であるクロロメタンについて、作業環境中の個人ばく濃度測定および作業環境測定を実施するための測定・分析手法について検討を実施した。

2. 物性等

クロロメタンは、メタンのモノクロル置換体で、エーテル様の甘い臭気がある無色のガスである。2007 年の生産量は約 177,081t であり、用途としては医薬品、農薬、発泡剤、不燃性フィルムなどがあげられる¹⁾。

表 1 にクロロメタンの物理化学的性状を示す²⁾。

表1. クロロメタンの物理化学的性状

CAS No.	134-62-3	
別名	塩化メチル メチルクロライド クロロメチル	
構造式	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
分子式	CH_3Cl	
分子量	50.49	
物性	比重(液体)	0.92
	沸点	-24.2℃
	融点	-97.7℃
	蒸気圧	—
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	TWA 50ppm STEL 100ppm

3. 文献調査

クロロメタンの捕集および分析方法については、固体捕集－加熱脱着－GC/MS 法³⁾⁴⁾(以下;加熱脱着法)、キャニスター－GC/MS 法⁵⁾(以下;キャニスター法)等があり、NIOSH method (No.1001)⁶⁾では固体捕集－溶媒脱着－GC 法が示されている。

加熱脱着法では、①サンプリング時に捕集材を冷却する必要がある、②サンプリング流量が多い場合や湿度が高い場合、破過する恐れがある、などの問題点が挙げられる。一方 NIOSH 法では、捕集後 6 時間以内に分析することが明記されているが、実態調査において、捕集後 6 時間以内にこの方法で分析することは現実的ではないと考えられる。また、クロロメタンの物性からも、NIOSH 法での捕集・分析は難しいと考えられる。以上の理由から、クロロメタンの捕集および分析にはキャニスター法が最も適していると考えた。

4. 方法

NIOSH 法で、捕集後 6 時間以内に分析することが明記されていることから、市販されているクロロメタン標準溶

液(SUPELCO 社製;No.48622, 200ppm)を用い、溶液中のクロロメタンの安定性を確認した。しかし、使用するカラムの種類、GC の分析条件等を変更しても、①クロロメタンが検出されない、②クロロメタンと溶媒であるメタノールが上手く分離できない、③分離ができていても感度が低すぎる、などで確認することができなかった。

そこで、今回の検討は標準ガスを使用して進めることとした。

4-1 検討ガスの発生

ガステック社製パーミエーター (PD-1B-2)を用い、パーミエーションチューブ (型式;P-132-H)によりクロロメタンガスを発生させた。希釈ガスには、精製空気(R.H.5%以下)を用い、段階的に希釈した。検討に使用した分析条件を表2に、クロロメタンのクロマトグラムを図1に示す。

表2 分析条件

装置	SHIMADZU GC-2010 (検出器 ; FID)
カラム	ZB-624 30m×0.32mm, 1.80 μ m
カラム温度	50℃ (一定)
注入方法	スプリット (6 : 1)
注入量	1mL
注入口温度	180℃
検出器温度	180℃
キャリアーガス	He 1.27mL/min.
保持時間	2.689分

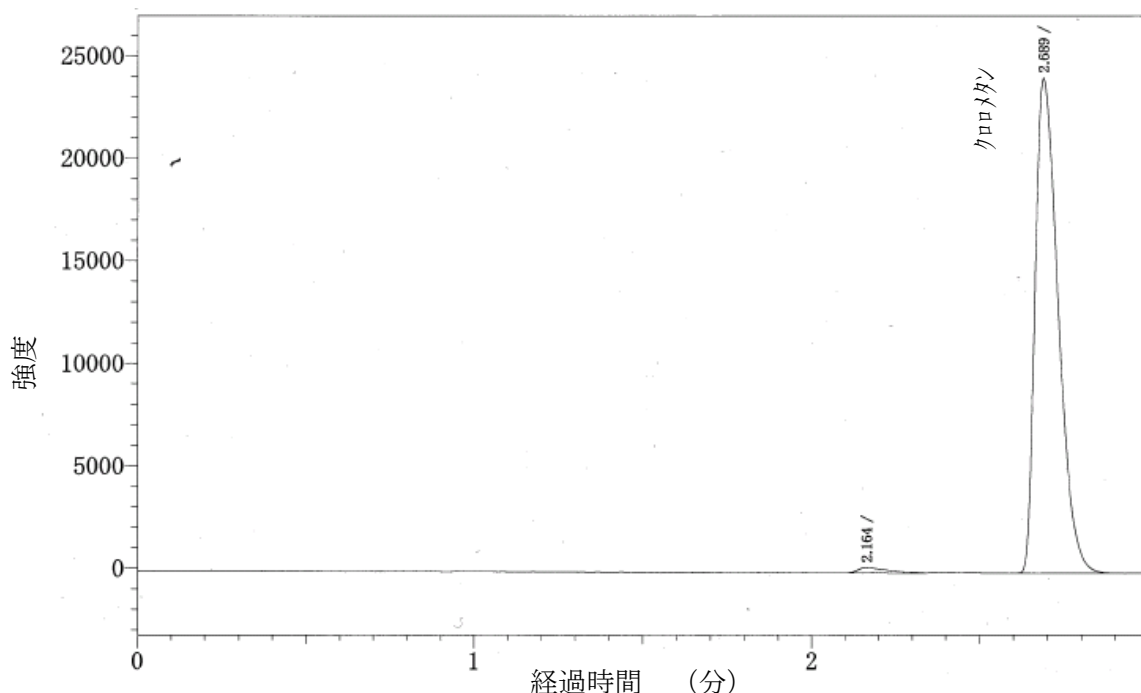


図1. クロロメタン標準ガス(225.98ppm)のクロマトグラム

4-2. 検量線

「4-1 検討ガスの発生」の実験操作と同様に、パーミエーターで発生させたクロロメタンガスを段階的に希釈し、2.42～225.98ppm の範囲で検量線の直線性を確認した。その結果、直線性を示した(図 2)。

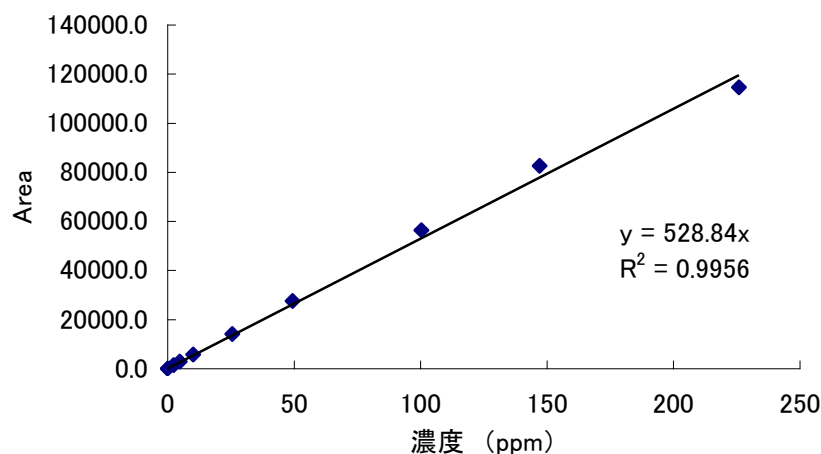


図2. クロロメタンの検量線

4-3. テドラーバッグ内での濃度減衰

キャニスター法は一連の装置が高価なため、容易に実施することができない。そこで、テドラーバッグの使用の可否について検討を行った。

「4-1 検討ガスの発生」の実験操作と同様に、パーミエーターで二次評価値 (50ppm) およびその 1/10 (5ppm) の濃度に調整したクロロメタンガスをテドラーバッグに捕集した。捕集直後を基準 (0 分) とし、その後 30 分毎に分析を行い、テドラーバッグ内のクロロメタン濃度の減衰を確認した。

その結果、両濃度において、捕集 2 時間半までは約 10% の減衰であることを確認した (図3、4)。

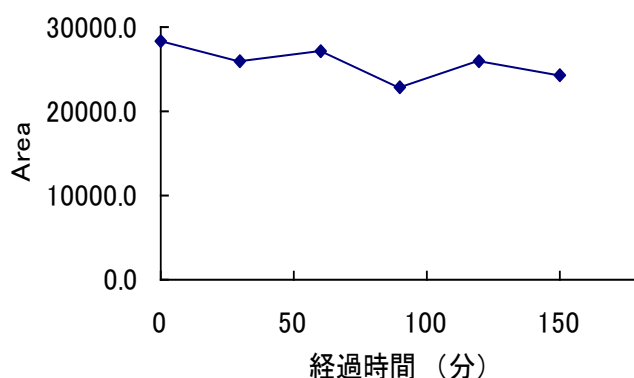


図3 テドラーバッグ内の減衰
(ガス濃度:50ppm)

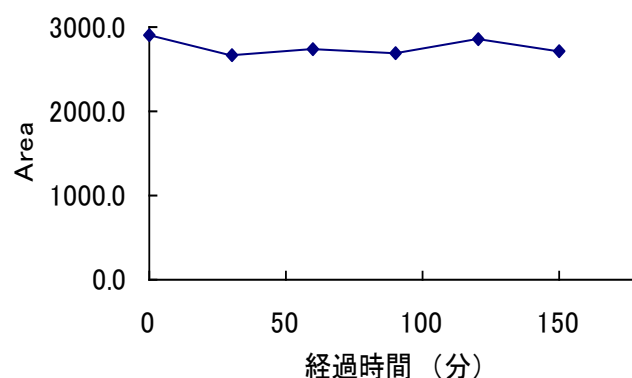


図4 テドラーバッグ内の減衰
(ガス濃度:5ppm)

5. まとめ

以上の結果より、直接捕集-GC 法によるクロロメタンの作業環境測定はできる可能性があるが、個人ばく露測定は難しいと考える。なお、テドラーバッグ内でのクロロメタンの濃度減衰の有無については、さらに長時間の確認が必要であると考え、テドラーバッグは製造中止が決定しているため、代替製品を用いてその濃度減衰を確認する必要がある。

6. 検討機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

7. 参考文献

- 1) 化学工業日報社, 15509 の化学商品, 903 (2009)
- 2) 中央労働災害防止協会・安全衛生情報センターHP, モデル MSDS 情報
- 3) 国立環境研究所・Webkis-plus (化学物質データベース) クロロメタン
- 4) 新潟県保健環境科学研究所年報・15 巻, 固体吸着-加熱脱着-GC/MS 法による VOC 測定に関する基礎的検討, 91-100 (2000)
- 5) NIOSH Manual of Analytical Methods 1001, METHYL CHLORIDE