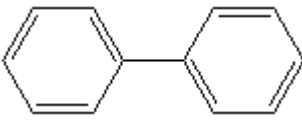


ビフェニルの測定・分析手法に関する検討結果報告書

1. はじめに

ビフェニルの物理化学的性状を示した¹⁾ (表 1)。

表 1. ビフェニルの物理化学的性状

CAS No.	92-52-4	
別名	Diphenyl	
用途	柑橘類の防カビ 熱媒体	
構造式	 C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	
分子量	154.21	
物性	比重	1.04
	沸点	256℃
	融点	70℃
	蒸気圧	1.19Pa(25℃) 昇華性
	形状	白色結晶、薄片
許容濃度等	OSHA	0.2ppm (PEL-TWA)
	NIOSH	0.2ppm (REL-TWA)
	ACGIH	0.2ppm (TLV-TWA)

気中濃度として、ACGIH の TLV-TWA 0.2 ppm の 1/1000 から 2 倍の範囲における捕集および分析方法について検討を行った。

2. 文献調査

現在、ビフェニルの測定およびその分析方法に関する公定法として、OSHA Sampling Analytical Method PV2022²⁾ (以下 Method PV2022) が示されており、XAD-7 捕集管による捕集、二硫化炭素脱着、ガスクロマトグラフ (FID) 分析で行っている。

3. 捕集および分析条件

Method PV2022 の捕集管はスチレンジビニルベンゼン系の充填剤を使用している。そこで同系の充填剤を使用し、当センターでナフタレンと ε-カプロラクタムの測定・分析方法の検討の際に実績がある、InertSep Slim-J AERO SDB (ジエールサイエンス社製、以下捕集管とする。) を使用することとした。この捕集管をポンプ (ポケットポンプ SKC 社製) に接続し、0.2 L/min の流量で 10～240 分間の捕集を行った。脱着溶媒はアセトン、ヘキサン、ジクロロメタンを候補に予備実験を行ったところ、ジクロロメタンによる回収率が良好であったため (表 3 参照)、内部標準物質 (トルエン-d₈) 入りジクロロメタンを用いることとした。脱着方法は、上部に注射筒、下部に試験管をセットし、5 mL の脱着溶媒を用いて通液脱着した。通液は約 1 mL/min の速度で行い、完全に通液後、試験管の目盛で 5 mL にメスアップした (図 2 参照)。

分析には、DB-5MS カラムを使用し、感度・精度の高いガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS 法)、内部標準法で行うこととした。

今回使用した捕集管の概要と脱着方法を図 1, 2 に、捕集および分析条件を表 2 に、脱着溶媒の選定のための予備実験結果を表 3 に示す。

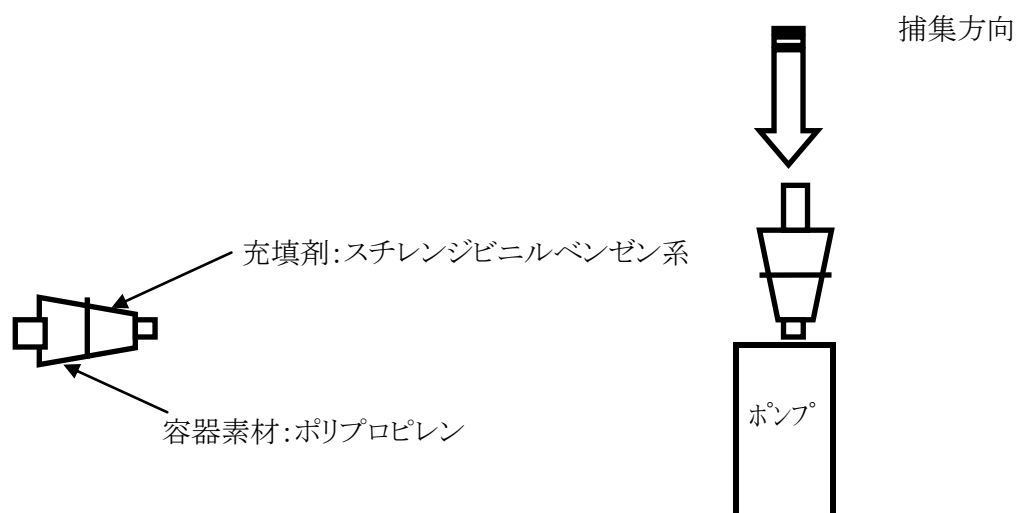


図1. 捕集管の概要と捕集例

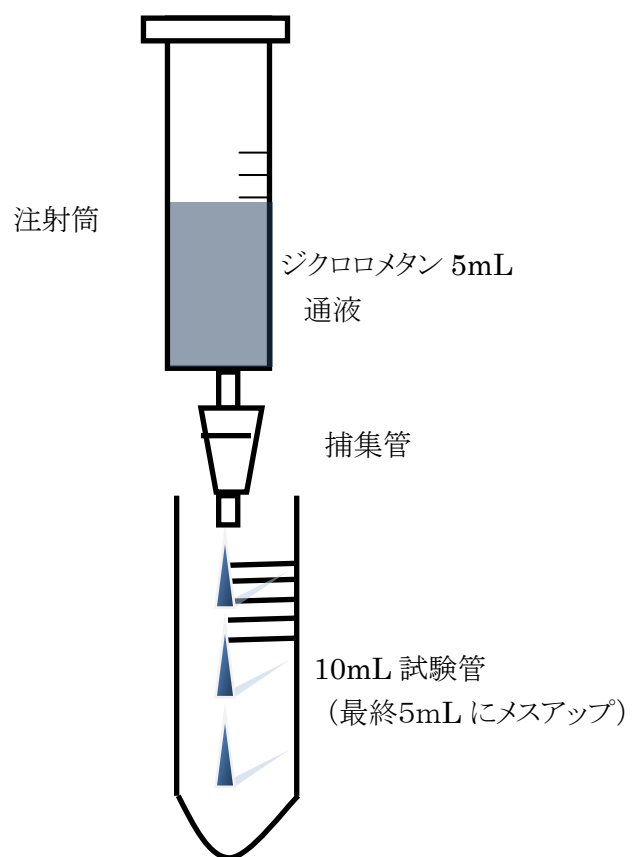


図2. 脱着方法

表 2. 捕集および分析条件

捕集材	スチレン・ジビニルベンゼン系 ルアーデバイス型捕集管
捕集	Inert Sep Slim J AERO SDB (シール)
脱着溶媒	0.2L/min 10~240分間 ジクロロメタン(残留農薬試験用5000;和光純薬)
脱着時間	5 mL (内部標準物質濃度; $2 \mu\text{g/mL}$)
内部標準物質	通液脱着(約5分間) トルエン(TDOL) 1mg/mL ;和光純薬)
装置	Agilent GC6890N+Agilent5973inert
カラム	DB-5MS 30m $\times$ 0.25mm, $0.25 \mu\text{m}$ (Agilent社製)
カラム温度	75°C(0.5min)-10°C/min-180°C(0min)-25°C/min-310°C(10min)
注入方法	パルスドスプリット;5:1 パルス圧;15psi(1min)
注入量	$1 \mu\text{L}$
注入口温度	300°C
MSインターフェイス	325°C
MSイオン源温度	230°C
m/z	定量イオン;154, 確認イオン;153,152 (TDOL)-d定量イオン;98, 確認イオン;10
キャリアーガス	He 0.8 mL/min

表3. 溶媒別による回収率の比較

溶剤種類	脱着率(%) n=2	
ジクロロメタン	99.7	条件:0.2L/min $\times$ 158分間
ヘキサン	77.0	溶媒量:5mL
アセトン	84.9	添加量:124.4 μg

4. ブランク

内部標準物質入り脱着溶媒および捕集管のブランクの確認を行ったところ、ビフェニルのリテンションタイムおよび定量イオンに、妨害を与えるピークの検出はなかった。

5. 破過

今回の検討で使用する捕集管について、捕集管を2個連結して2個目への破過を確認した。溶媒で調整した標準液をマイクロシリンジで捕集管に添加し、室内空気を流量0.2 L/minで240分間吸引して、回収率を求めた。ビフェニルの添加量としては0.06、124.39 μg とした。その結果、240分間通気させても2個目への破過は生じなかった(表4)。よって、捕集時間は確認のとれた最長240分間とし、さらに長時間作業がある場合には捕集管を交換することとする。

表4. 破過の確認

添加量(μg)	回収率(%)	
	Mean (捕集管①)	2個目 (捕集管②)
0.06	105	N.D.
124.39	100	N.D.

(n=2)

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法³⁾に従い調べた。すなわち、TLV-TWA ; 0.2 ppm の 1/1000～2 倍の気中空氣を 0.2 L/min で 4 時間吸引した時に、捕集管に捕集される絶対量（捕集率：1 で算出）を算出し、その範囲の量となるように溶媒で調製した標準液を捕集管に添加した。実際に添加した添加量は表 5 に示したとおり、0.02～124.39 μg となった。添加後直ちに、0.2 L/min で 10 分間室内空氣を吸引（22.4℃，34.5%(R.H.)) させ、一昼夜冷蔵庫（4℃）で保管後、脱着方法に従って脱着した。その結果、脱着率はほぼ 100 %となった。

表5. 脱着率

添加量 (μg)	脱着率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.02	100	±	3.5	3.5
0.06	100	±	7.1	7.1
62.19	101	±	1.2	1.2
124.39	100	±	1.3	1.3

(n=5)

7. クロマトグラム

標準液（ジクロロメタンベース）のクロマトグラムの例を図 3 に示す。

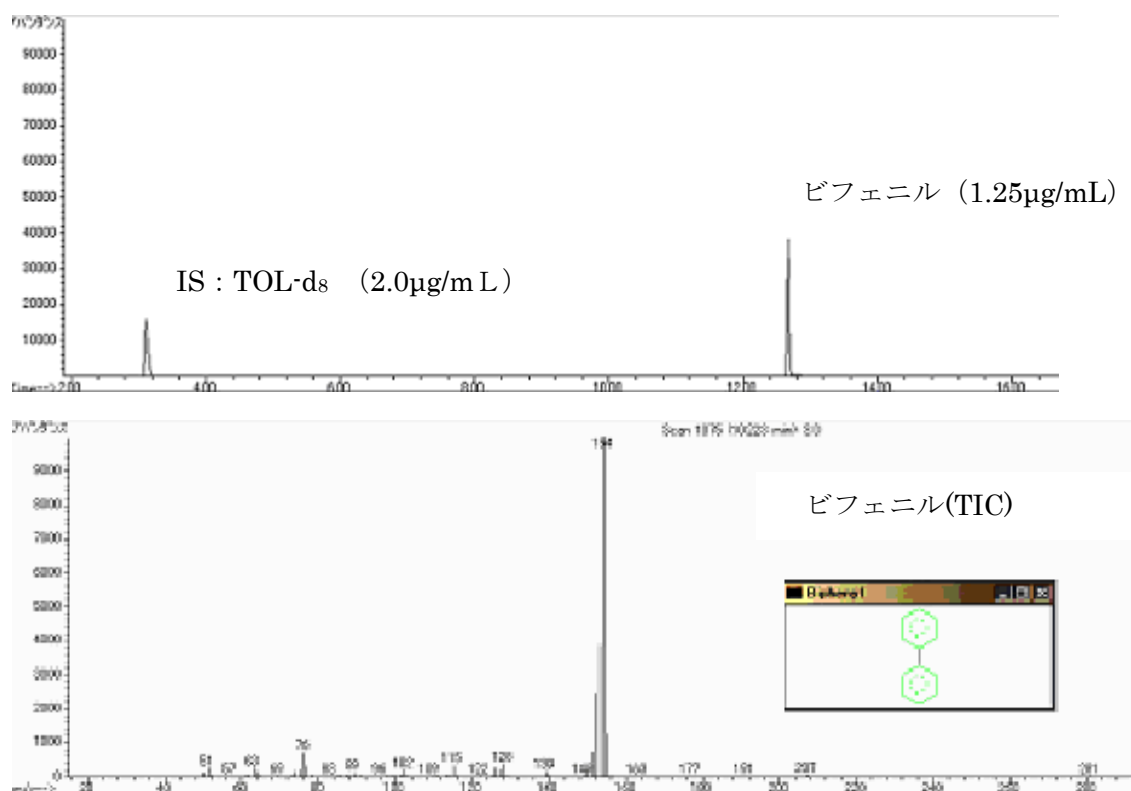


図 3. ビフェニルのクロマトグラムの例

8. 検量線

ビフェニル結晶を秤量し、内部標準物質（トルエン-d₈）入りジクロロメタンで溶解、0.00626、0.0125、0.125、1.25、12.5、25.0、50.0 の 7 段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について

確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた（図 4）。

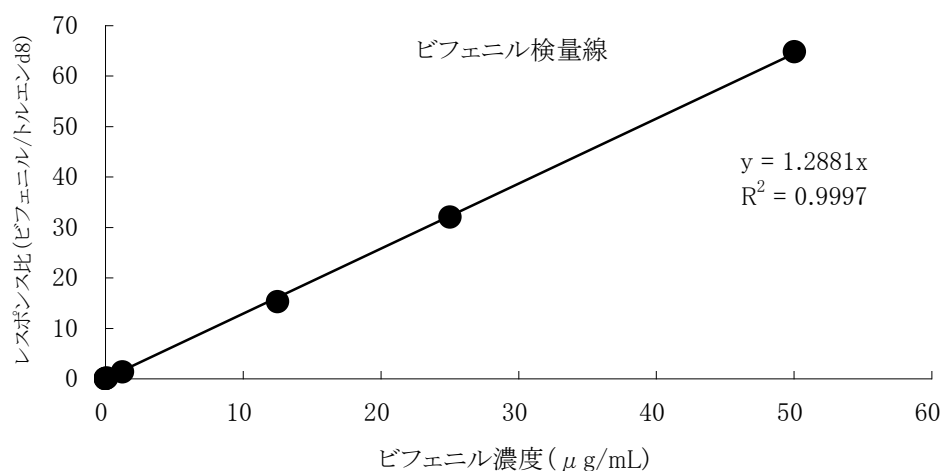


図 4. ビフェニルの検量線の例

9. 分析機器における検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の濃度 0.0125 μg/mL (0.2 L/min で 4 時間測定した場合；気中濃度 0.0002 ppm、TLV-TWA の 1/1000 に相当) を 5 サンプル分析し、ビフェニル／トルエン-d₈ を求め、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD} / a$$

$$\text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD} / a$$

※ a は検量線の傾き

その結果、分析機器における検出下限および定量下限は表 6 に示すとおりとなった。定量下限値より求められる気中濃度は 48L 採気で 0.030 ppb となる。

表6. 検出・定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度(μg/mL)	0.0005	0.0018
48L採気時の気中濃度(ppm)*		0.000030(0.030ppb)
		*5mL脱着とした時

10. 添加回収率(通気試験)

6. 脱着率の実験操作と同様に、捕集管に標準溶液を表 7-1、7-2 の添加量となるように添加し、直ちに 0.2 L/min で 10 分間および 240 分間室内空気を吸引 (24.5℃, 52.0%(R.H.)) した。その後、直ちに脱着・分析を行い、回収率をそれぞれ求めた。その結果、いずれの通気時間、添加量

であっても回収率は低下することなく、ほぼ 100%であった。

表 7 - 1 . 添加回収率 (1 0 分 間 通 気)

添加量 (μ g)	換 算 気 中 濃 度	回 収 率 (%)		
		M e a n (%)	SD	RSD(%)
0 . 0 2	0 . 0 0 2	9 6	4 . 7	4 . 9
0 . 0 6	0 . 0 0 5	9 8	2 . 5	2 . 6
6 2 . 1 9	5	9 7	1 . 4	1 . 4
1 2 4 . 3 9	1 0	9 6	0 . 4	0 . 5

(0 . 0 2 μ g n =

表 7 - 2 . 添加回収率 (2 4 0 分 間 通 気)

添加量 (μ g)	換 算 気 中 濃 度	回 収 率 (%)		
		M e a n (%)	SD	RSD(%)
0 . 0 6	0 . 0 0 0 T L V / 1	0 0 0 8	2 . 3	2 . 3
6 2 . 1 9	0 . 2 T L V	1 0 0	1 . 3	1 . 3
1 2 4 . 3 9	0 . 4 T L V $\times$ 2	1 0 0	1 . 2	1 . 2

(n =

1 1 . 保存性

捕集後、分析までの期間を考慮してサンプルの保存性を確認した。脱着率の実験操作と同様に、標準液を表 8 の添加量になるように捕集管に添加後、10 分間室内空気を吸引 (22.4~24.5℃, 34.5~52.0%(R.H.)) し、両端をキャップした。その後捕集管を冷蔵庫 (4℃) に保存した。サンプル作製直後を基準 (0 日目) とし、1, 3, 7 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。

その結果、いずれの濃度においても 7 日経過後の濃度低下は認められず、安定して保管できることが確認された。(表 8, 図 5)。

表8. 保存性

添加量(μ g)	保存日数(日)	保存率(%)			RSD (%)
		Mean	SD		
0.02	0	100	± 7.9		7.9
	1	99	± 3.5		4.8
	3	98	± 5.0		5.1
	7	97	± 9.0		9.3
0.06	0	100	± 4.2		4.2
	1	106	± 7.5		7.1
	3	104	± 7.1		6.9
	7	94	± 3.1		3.3
62.19	0	100	± 1.4		1.4
	1	104	± 1.2		1.2
	3	105	± 1.5		1.4
	7	103	± 0.7		0.7
124.39	0	100	± 0.5		0.5
	1	105	± 1.3		1.3
	3	105	± 2.7		2.5
	7	106	± 1.8		1.7

(n=3)

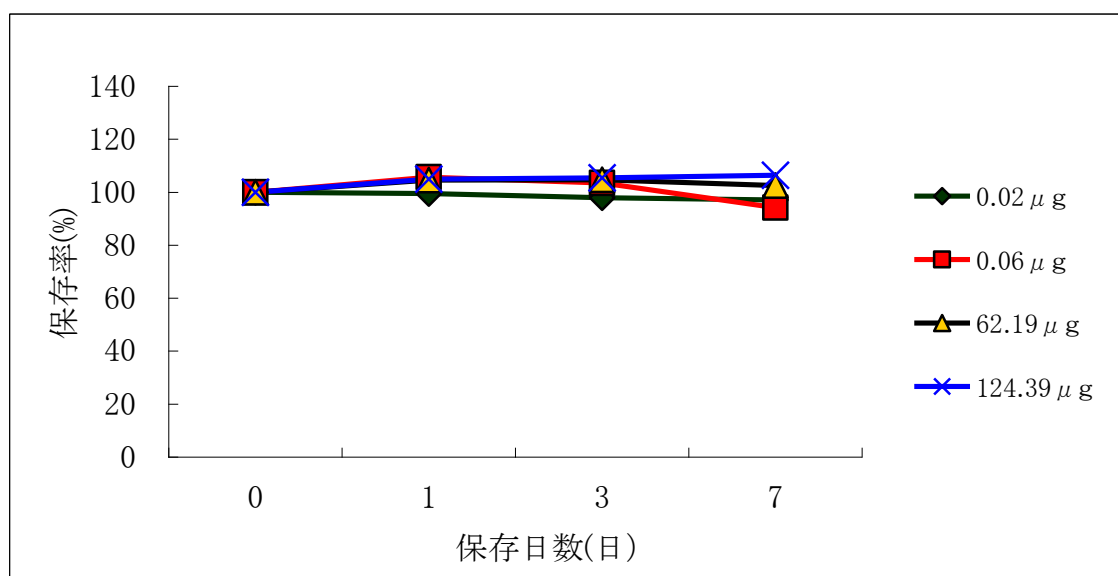


図 5. 保存性

1 2. まとめ

本検討の結果、ビフェニルを低濃度まで良好に測定・分析できることが確認できた。
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。

1 3. 参考文献

- 1) 職場のあんぜんサイト 製品安全データシート (ビフェニル)、厚生労働省、2009
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/92-52-4.html>
- 2) OSHA Sampling and Analytical Methods : Diphenyl and Phenyl Ether Method №PV2022、May 1988.
- 3) Methods for the Determination of Hazardous Substances、33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique)、Health and Safety Executive HSE) ,Feb. 1997.

(別紙)

ビフェニル標準測定分析法

化学式：C ₁₂ H ₁₀			分子量：154.21			CASNo：92-52-4					
許容濃度等：						物性等					
OSHA			0.2 ppm			沸 点：256℃					
NIOSH			0.2 ppm (REL-TWA)			融 点：70℃					
ACGIH			0.2 ppm(TLV-TWA)			蒸気圧：Pa(25℃)					
						形 状：白色結晶、薄片					
別名						Diphenyl					
サンプリング						分析					
サンプラー：InertSep Slim-J AERO SDB (ジーエルサイエンス社製)						分析方法：ガスクロマトグラフ質量分析法					
サンプリング流量：0.2 L/min						脱着：					
サンプリング時間：10 分間 (2 L)、4 時間 (48L)						ジクロロメタン (残留農薬試験用 5000)					
保存性：添加量 0.02、0.06、62.19、及び 124.39 g いずれの場合も、冷蔵(4℃)で少なくとも 7 日間までは変化がないことを確認						5 mL 1 mL/min にて通液脱着					
精度						機器：Agilent GC6890N+Agilent5973 inert					
脱着率；添加量						0.02 µg			100%		
(10 分間通気)			0.06 µg			100%					
			62.19 µg			101%					
			124.39 µg			100%					
回収率；添加量			0.06 µg			98%					
(4 時間通気)			62.19 µg			100%					
			124.39 µg			100%					
定量下限 (10σ)			0.0018 µg/mL			MS インターフェイス温度：325℃					
0.000030 ppm(0.030 ppb)			採気量;48 L、5 mL脱着			MS イオン源温度：230℃インターフェイス					
検出下限 (3σ)			0.0005 µg/mL			m/z：定量イオン；154，確認イオン；153，152 (I.S.：定量イオン；98，確認イオン； 100)					
						カラム温度：75℃ (0.5 min)－10℃/min－18 (0 min)－25℃/min－310℃ (10 min)					
						注入法：パルスドスプリット 5：115 psi (1 min)					
						試料液導入量：1 µL					
						キャリアーガス：He 0.8 mL/min					
						検量線：0.00626－50.0 µg/mL の範囲で直線性が 得られている。					
						定量法：内部標準法					
						内部標準物質 (I.S.)：トルエン-d ₈ 2 µg/mL					
						適用：個人ばく露濃度測定					
						妨害：－					
						1) 職場のあんぜんサイト 製品安全データシート (ビフェニル)、厚生労働省、2009 http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/92-52-4.html					
						2) OSHA Sampling and Analytical Methods：Diphenyl and Phenyl Ether Method No.PV2022、May 1988.					
						3) Methods for the Determination of Hazardous Substances、33/2 sorbent tube standards (Preparation by the syringe injection technique)、Health and Safety Executive HSE) ,Feb. 1997.					

作成日；平成27年2月27日