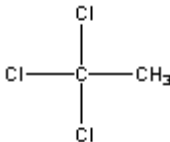


1,1,1-トリクロロエタンの測定・分析法に関する検討結果報告書
(GC-FID法)

1. はじめに

1,1,1-トリクロロエタンの物理化学的性状を示した¹⁾ (表1)。

表1 1,1,1-トリクロロエタンの物理化学的性状

CAS No.	71-55-6	
別名	メチルクロロホルム, メチルトリクロロメタン, クロテン	
用途	印刷溶剤, 試薬, 合成原料 (代替フロン原料)	
構造式		
分子量	133.4	
物性	比重	1.3376
	沸点	74.1℃
	融点	-32.5℃
	蒸気圧	13.3kPa
	形状	無色液体
許容濃度等	OSHA	350ppm
	NIOSH	350ppm
	ACGIH	350ppm (TLV-TWA)

気中濃度として、目標濃度 (TLV-TWA ; 350ppmの1/1000) からTLV-TWA の2倍 (700ppm) 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. 捕集および分析条件

現在1,1,1-トリクロロエタンの測定およびその分析方法に関する公定法として、NIOSH Manual of Analytical Methods No.1003²⁾ が示されており、「ヤシ殻活性炭捕集－二硫化炭素脱着」で行っている。当センターでは1,2-ジクロロプロパンの測定・分析方法の検討を行った際、1,1,1-トリクロロエタンの挙動も同時に調べていることから、今回の検討は1,2-ジクロロプロパン標準測定分析法³⁾を参考に、捕集剤は石油系合成活性炭管 (球状活性炭) を、脱着溶媒は内部標準物質入り二硫化炭素を用いた。1,1,1-トリクロロエタン標準溶液には、安定剤として1,4-ジオキサンが混合されている。そこで今回は1,1,1-トリクロロエタン、1,4-ジオキサンおよび1,1,1-トリクロロエタンの異性体である1,1,2-トリクロロエタンを加えた3種についての一斉分析を検討した。

内部標準物質は、1,2-ジクロロプロパンではトルエン-d8を使用した³⁾が、今回はGC-FIDを使用することから、作業環境現場でトルエンを使用している場合、-d8との分離が不可能となる。そこで今回は当協会のルーチン分析で使用しているtert-ブチルベンゼンを内部標準物質として使用した⁴⁾。

カラムは、1,2-ジクロロプロパンではAQUATIC-2を使用した³⁾が、全体的にピーク幅が広く、形状もよくなかったことから、よりシャープでかつ、分離のよいInertCap-1を使用した。なお、今回は目標濃度が高いため、分析はガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器 (GC-FID法) を用いて、内部標準法で行うこととした。

捕集および分析条件を表2以下に示す。

表2 捕集および分析条件

捕集剤	球状活性炭(400/200mg) ;No.258A (ガステック)
捕集ポンプ	ASP-250(光明理化学)およびポケットポンプ(SKC)
脱着溶媒	二硫化炭素 (作業環境測定用;和光純薬) 2mL
脱着時間	1時間室温放置
内部標準物質	tert-ブチルベンゼン;1697.4 μ g/mL (和光純薬)
装置	Agilent GC6890 (FID)
カラム	InertCap-1 60m $\times$ 0.25mm, 1.5 μ m (GLサイエンス)
カラム温度	40 $^{\circ}$ C (1min.) – 10 $^{\circ}$ C/min. – 230 $^{\circ}$ C (0min.)
注入方法	スプリット;20:1
注入量	1 μ L
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
検出器温度	250 $^{\circ}$ C
キャリアーガス	He 1.00mL/min.

3. ブランク

1,2-ジクロロプロパン標準測定分析法検討の際、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS法) で脱着溶媒および捕集剤のブランクの確認を行ったところ、1,1,1-トリクロロエ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認められなかった。

4. 破過

検討で使用する活性炭管 (100mg/50mg) に、標準品 (原液 : 1.318g/mL) を35 μ L添加、室内空気を流量0.1L/minで4時間吸引し、2層目への破過の有無を確認したところ、40–50%の破過が見られた。そこで、大型活性炭管 (400mg/200mg) に、標準品 (原液 : 1.318g/mL) を70 μ L添加後、同様の破過試験を行ったところ、4時間通気させても破過は生じなかった (表3)。よって、サンプリングには大型活性炭管を使用、サンプリング時間は最長4時間とし、さらに長時間作業がある場合には活性炭管を交換することとする。

表3 破過の確認

	回収率 (%)		
	Mean		SD
1層目	99	$\pm$	0.8
2層目	0	$\pm$	0.0

n=3

5. 脱着液量

活性炭管に標準品 (原液 : 1.318g/mL) を70 μ L添加、室内空気を流量0.1L/minで10分間吸引後、キャップをし4 $^{\circ}$ Cで一昼夜保存した。その後、脱着液量2mLおよび4mLで脱着し、分析を行った。同様に、2mLおよび4mLの脱着溶媒に標準品 (原液) を70 μ L添加し標準液を作製した。結果を表4に示す。

表4 脱着液量

	脱着率 (%)		
			SD
2mL	97	$\pm$	1.0
4mL	98	$\pm$	1.5

n=5

結果、脱着率に差はなく、2mLで十分脱着できることが確認された。

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2の方法⁵⁾に従った。すなわち、目標濃度 (TLV-TWA;350ppmの1/1000) およびTLV-TWA の2倍 (700ppm) の室内空気を0.1L/minで4時間吸引した時に、サンプラー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 (0.659 μg/μLから1318 μg/μLの範囲の5濃度) をそれぞれ70 μLずつ活性炭管に添加した。添加後直ちに、0.1L/minで10分間室内空気を吸引 (22.9–23.1℃, 21.7–24.9%(R.H.)) させ、キャップをした後、4℃で一昼夜保存した。同様に、2mLの脱着溶媒に各標準液を70 μL添加し標準液を作製した。

その結果、脱着率は87から98%であった (表5)。

表5 脱着率				
添加量 (μg)	脱着率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
46.13	94	±	1.4	1.5
461.3	87	±	4.5	5.3
4613	94	±	9.2	9.8
46130	95	±	2.3	2.4
92260	98	±	1.7	1.7

n=5

7. クロマトグラム

標準液 (2306.5 μg/mL：二硫化炭素ベース) のクロマトグラムを図1に示す。

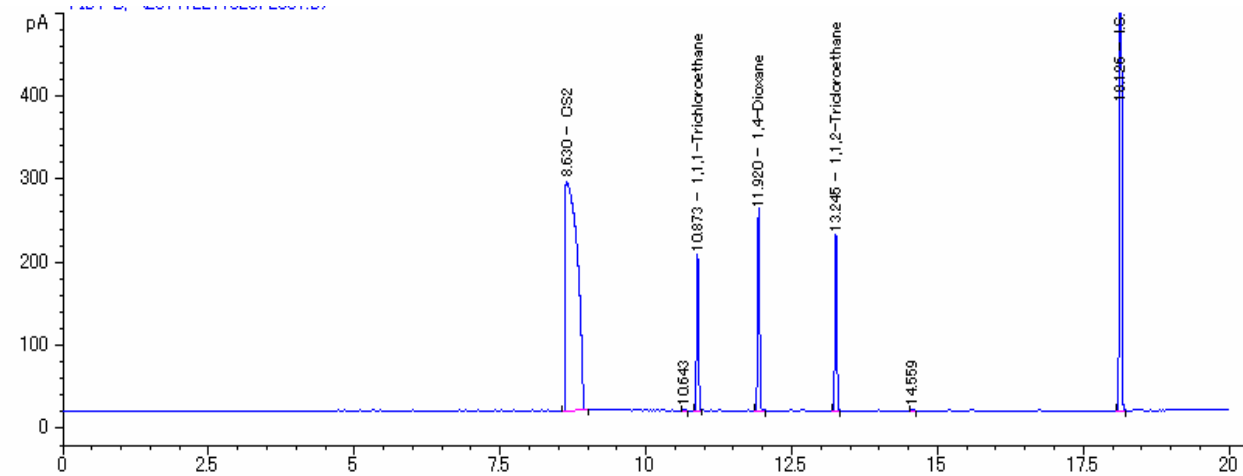


図1 混合標準液のクロマトグラム

8. 検量線

標準液を内部標準物質 (tert-ブチルベンゼン) 入り二硫化炭素で希釈、8段階の標準系列を調製し (22.8 μg/mLから52720 μg/mLの範囲となる)、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2)。

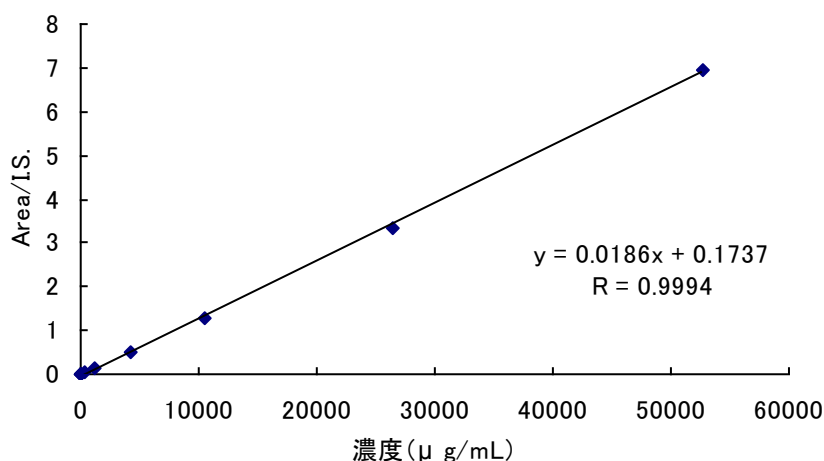


図2 1,1,1-トリクロロエタンの検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度22.8 μg/mL (0.1L/minで4時間測定した場合；気中濃度0.35ppmに相当)を5サンプル分析し、1,1,1-トリクロロエタン／tert-ブチルベンゼンを求め、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 : 検量線の傾き

その結果、検出下限および定量下限は表6に示すとおりとなり、装置の分析感度からは、0.1L/minで4時間測定した場合 (24L採気)、目標濃度 (0.35ppm) を測定することは可能であった。

表5 検出・定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度 (μg/mL)	0.21386	0.71287
24L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0016345	0.0054485

n=5

10. 添加回収率

6. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液 (0.659 μg/μLから1318 μg/μLの範囲の5濃度) を70 μL添加した後、直ちに0.1L/minで4時間室内空気を吸引 (21.6–23.0℃, 20.0未満–22.4%(R.H.)) した。その後、脱着・分析を行った。

その結果、添加回収率は92から98%であった (表6)。

表6 添加回収率

添加量 (μg)	回収率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
46.13	92	±	2.5	2.8
461.3	95	±	3.1	3.2
4613	98	±	4.8	4.9
46130	94	±	2.8	2.9
92260	95	±	1.9	2.0

n=5

1 1. 保存性

6. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液（ $0.659 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ 、 $6.59 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ および $1318 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ ）を $70 \mu\text{L}$ 添加した後、直ちに $0.1\text{L}/\text{min}$ で4時間室内空気を吸引（ $20.3-23.9^\circ\text{C}$ 、 20.0 未満－ $28.8\%(\text{R.H.})$ ）した。その後、両端にキャップをし、 4°C 保存した。捕集直後を基準（0日目）とし、1, 3, 6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、いずれの濃度でも6日目までは保存可能（6日目において保存率はそれぞれ92%以上）であることが確認された（表7、図3）。

表7 保存性

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)			RSD (%)
		Mean		SD	
46.13	0	100	±	2.8	2.8
	1	103	±	3.4	3.3
	3	98	±	4.9	5.0
	6	98	±	4.9	5.0
461.3	0	100	±	3.2	3.2
	1	100	±	2.6	2.6
	3	99	±	3.0	3.0
	6	92	±	4.0	4.4
92260	0	100	±	2.0	2.0
	1	103	±	1.2	1.2
	3	100	±	2.3	2.3
	6	102	±	1.5	1.5

n=5

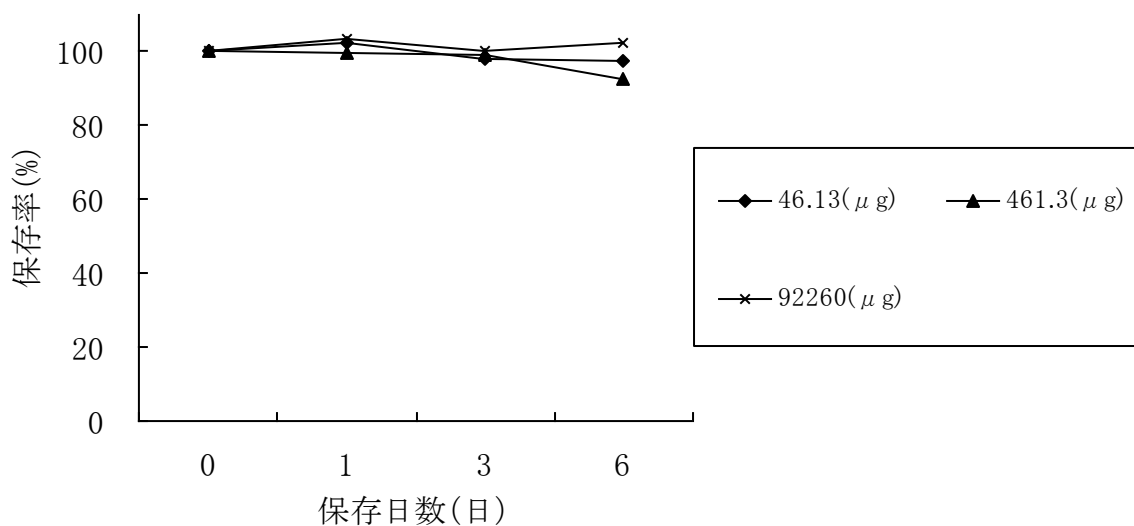


図3 保存性

1 2. まとめ

本検討の結果、1,1,1-トリクロロエタンを良好に測定・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) 製品安全データシート（1,1,1-トリクロロエタン）、厚生労働省、2009
http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_DET.aspx

- 2) NIOSH Manual of Analytical Methods Fourth Edition、Method No.1003 Hydrocarbons, Halogenated
The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH ; Method 1003)、2003
- 3) 1,2-ジクロロプロパン標準測定分析法、化学物質のリスク評価検討会報告書（平成24年度ばく露実態調査対象物質に係るリスク評価） 別冊01、厚生労働省、平成25年5月
- 4) 岡部美希ほか、有機溶剤測定における日常業務に適した固体捕集方法、第50回日本労働衛生工学会 抄録集、P.34-35、2010.11
- 5) 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)

1,1,1-トリクロロエタン標準測定分析法

化学式：C ₂ H ₃ Cl ₃		分子量：133.4	CASN _o ：71-55-6
許容濃度等：		物性等	
OSHA	350ppm	沸点：74.1℃	
NIOSH	350ppm	融点：-32.5℃	
ACGIH	350ppm (TLV-TWA)	形状：無色液体	
別名 メチルクロロホルム，メチルトリクロロメタン，クロテン			
サンプリング		分析	
サンプラー：No.258A球状活性炭管（400/200mg）（ （株）ガステック ）		分析方法：GC-FID法	
サンプリング流量：0.1L/min		脱着：二硫化炭素（作業環境測定用）2mL	
サンプリング時間：4時間（24L）		1時間放置	
保存性：添加量46.13μg、461.3μgおよび92260μgいずれの場合も、冷蔵で少なくとも6日間までは変化がないことを確認		（内部標準物質（I.S.）；tert-ブチルベンゼン）	
		機器：Agilent GC6890	
		カラム：InertCap-1	
		60m×0.25mm，1.5μm	
		注入口温度：250℃	
		検出器温度：250℃	
		カラム温度	
		40℃（1min）－10℃/min－230℃（0min）	
		注入法：スプリット 20:1	
		試料液導入量：1μL	
		キャリアーガス：He 1.00mL/min	
		検量線：22.8－52720μg/mLの範囲で直線	
		定量法：内部標準法	
精度			
脱着率；添加量	46.13μgの場合	94%	
461.3μg		87%	
4613μg		94%	
46130μg		95%	
92260μg		98%	
回収率；添加量	46.13μgの場合	92%	
461.3μg		95%	
4613μg		98%	
46130μg		94%	
92260μg		95%	
定量下限（10σ）			
0.71287μg/mL			
0.00545ppm	（採気量；24L）		
検出下限（3σ）			
0.2139μg/mL			
0.00164ppm	（採気量；24L）		
適用：個人ばく露濃度測定、作業環境測定			
妨害：標準溶液の安定剤として1,4-ジオキサンが混在			
1) 製品安全データシート（1,1,1-トリクロロエタン）、厚生労働省、2009			
http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_DET.aspx			
2) NIOSH Manual of Analytical Methods Fourth Edition、Method No.1003 Hydrocarbons, Halogenated			
3) The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH；Method 1003)、2003			
4) 1,2-ジクロロプロパン標準測定分析法、化学物質のリスク評価検討会報告書（平成24年度ばく露実態調査対象物質に係るリスク評価）別冊01、厚生労働省、平成25年5月			
5) 岡部美希ほか、有機溶剤測定における日常業務に適した固体捕集方法、第50回日本労働衛生工学会抄録集、P.34-35、2010.11			
6) 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

1,1,1-トリクロロエタンの測定法検討結果
(GC-MS法)

昨年度GC・MSを使用し、1,2-ジクロロプロパンの測定・分析方法の検討¹⁾を行った際、1,1,1-トリクロロエタンの挙動も同時に調べていることから、その結果をまとめる。

なお、検討濃度は、気中濃度として0.001ppmから1.009ppmの範囲とする。

1. 捕集および分析条件

捕集および分析条件を表1以下に示す。

表1 捕集および分析条件

捕集剤	球状活性炭(100/50mg);No.258 (ガステック)
脱着溶媒	二硫化炭素 (作業環境測定用;和光純薬) 1mL
脱着時間	1時間室温放置
内部標準物質	トルエン-d8(TOL-d8);10 μ g/mL (和光純薬)
装置	Agilent GC6890N+Agilent5973inert
カラム	InertCap AQUATIC-2 60m $\times$ 0.25mm, 1.4 μ m (GLサイエンス)
カラム温度	40 $^{\circ}$ C(1min.) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min. $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C(0min.)
注入方法	パルスドスプリット;50:1 パルス圧 40.0psi(1min.)
注入量	1 μ L
注入口温度	230 $^{\circ}$ C
MSインターフェイス温度	230 $^{\circ}$ C
MSイオン源温度	230 $^{\circ}$ C
m/z	定量イオン;97, 確認イオン;61 (TOL-d8) 定量イオン;98, 確認イオン;70)
キャリアーガス	He 1.00mL/min.

2. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2の方法²⁾に従い行った。すなわち、0.001 ppmおよび1.009 ppmの室内空気を0.1 L/minで4時間吸引した時に、サンプラー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(0.0329 μ g/ μ Lから32.92 μ g/ μ Lの範囲の5濃度)をそれぞれ4.0 μ Lずつ活性炭管に添加した。添加後直ちに、0.1 L/minで5分間室内空気を吸引(24.3 $^{\circ}$ C, 66.4%(R.H.))させ、キャップをした後、4 $^{\circ}$ Cで一昼夜保存した。同様に、1 mLの脱着溶媒に各標準液を4.0 μ L添加し標準液を作製した。

その結果、脱着率は92から101%であった(表2)

表2 脱着率

添加量(μ g)	脱着率(%)			RSD(%)
	Mean		SD	
0.13168	92	$\pm$	2.9	3.2
1.3168	95	$\pm$	2.2	2.3
13.168	93	$\pm$	3.3	3.6
65.84	101	$\pm$	3.3	3.2
131.68	101	$\pm$	1.6	1.6

n=5

3. クロマトグラム

標準液(二硫化炭素ベース)のクロマトグラムを図1に示す。

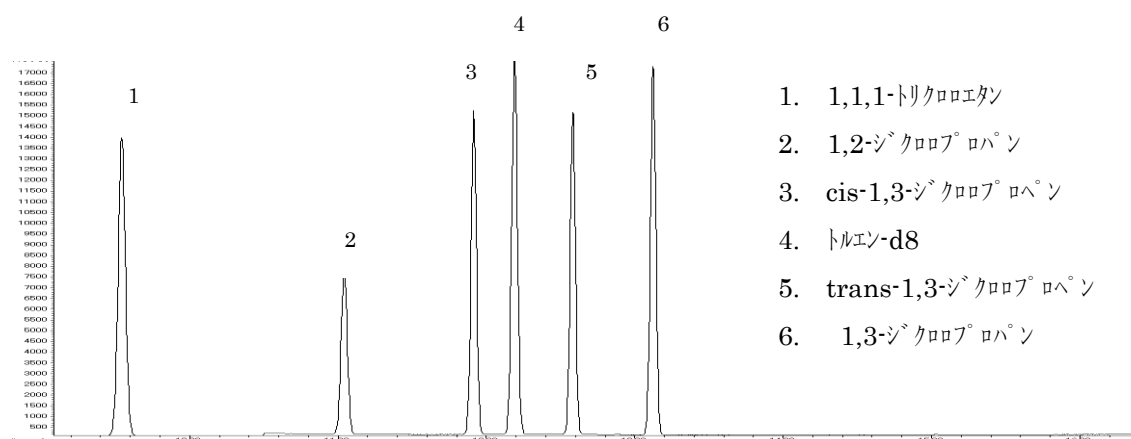


図1 混合標準液のクロマトグラム

4. 検量線

標準液を内部標準物質（トルエン-d8）入り二硫化炭素で希釈、12段階の標準系列を調製し（0.13167 µg/mLから2633.4 µg/mLの範囲となる）、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2）。

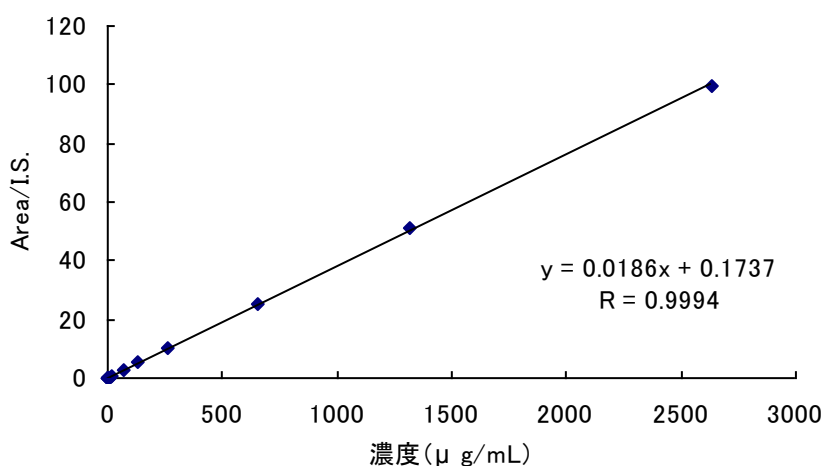


図2 1,1,1-トリクロロエタンの検量線

5. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度0.13167 µg/mL（0.1 L/minで4時間測定した場合；気中濃度0.001 ppmに相当）を5サンプル分析し、1,1,1-トリクロロエタン／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：検量線の傾き

その結果、検出下限および定量下限は表3に示すとおりとなり、装置の分析感度からは、0.1 L/minで4時間測定した場合（24 L採気）、0.0002 ppmを測定することは可能であった。

表3 検出・定量下限

	検出下限値(3SD) 定量下限値(10SD)	
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.00728	0.02425
24L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0000556	0.0001854

n=5

6. 添加回収率

2. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液（0.0329 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ から32.92 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ の範囲の5濃度）をそれぞれ4.0 μL ずつ活性炭管に添加した後、直ちに0.1 L/minで4時間室内空気を吸引（24.1–26.3°C, 44.9–63.8%(R.H.)) した。その後、脱着・分析を行った。

その結果、添加回収率は92から97%であった（表4）

表4 添加回収率

添加量 (μg)	回収率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.13168	92	±	2.7	2.7
1.3168	92	±	2.3	2.3
13.168	94	±	1.5	1.5
65.84	93	±	1.1	1.1
131.68	97	±	1.6	1.6

n=5

7. 保存性

2. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液（0.3292 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, 3.292 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ および32.92 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ）を4.0 μL 添加後、直ちに0.1 L/minで4時間室内空気を吸引（23.9–25.0°C, 58.9–73.8%(R.H.)) した。その後、両端にキャップをし、4°C保存した。捕集直後を基準（0日目）とし、1, 3, 6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、いずれの濃度でも6日目までは保存可能（6日目において保存率はそれぞれ95%以上）であることが確認された（表5、図3）。

表5 保存性

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)			RSD (%)
		Mean		SD	
1.3168	0	100	±	1.6	1.6
	1	100	±	1.4	1.4
	3	101	±	1.5	1.5
	6	101	±	1.1	1.0
13.168	0	100	±	1.6	1.6
	1	102	±	1.9	1.9
	3	103	±	2.9	2.8
	6	102	±	1.6	1.5
131.68	0	100	±	1.6	1.6
	1	97	±	2.2	2.3
	3	95	±	1.9	2.0
	6	95	±	1.4	1.5

n=5

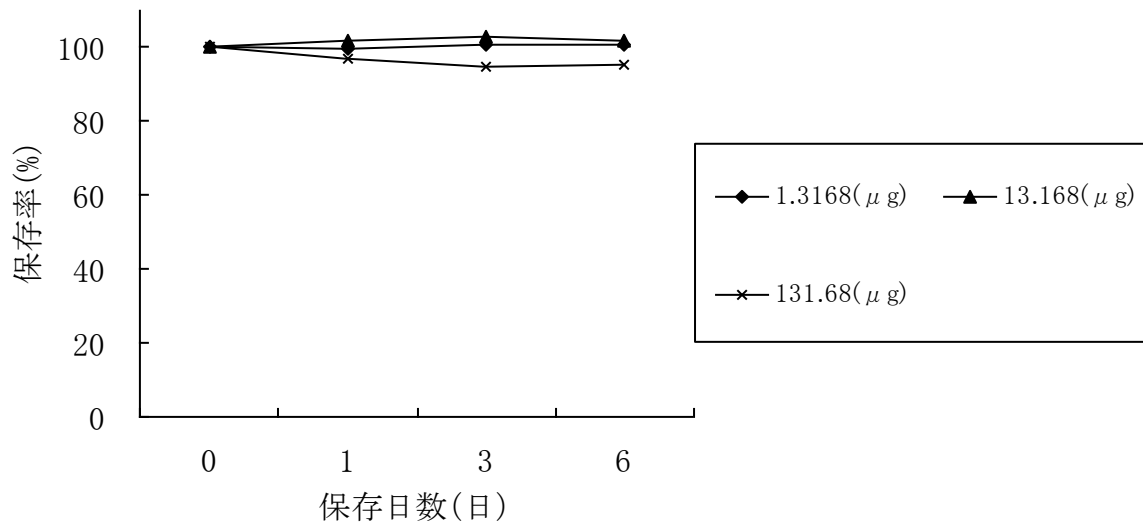


図3 保存性

8. まとめ

本検討の結果、低濃度の1,1,1-トリクロロエタンを良好に測定・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。

9. 参考文献

- 1) 1,2-ジクロロプロパン標準測定分析法、化学物質のリスク評価検討会報告書（平成24年度ばく露実態調査対象物質に係るリスク評価） 別冊01、厚生労働省、平成25年5月
- 2) 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)

1,1,1-トリクロロエタン標準測定分析法

化学式：C ₂ H ₃ Cl ₃			分子量：133.4			CASNo：71-55-6					
許容濃度等：						物性等					
OSHA			350ppm			沸点：74.1℃					
NIOSH			350ppm			融点：-32.5℃					
ACGIH			350ppm（TLV-TWA）			形状：無色液体					
別名						メチルクロロホルム，メチルトリクロロメタン，クロテン					
サンプリング						分析					
サンプラー：No.258A球状活性炭管（400/200mg） （㈱ガステック）						分析方法：GC-FID法					
サンプリング流量：0.1L/min						脱着：二硫化炭素（作業環境測定用）2mL					
サンプリング時間：4時間（24L）						1時間放置					
保存性：添加量46.13μg、461.3μgおよび92260μgい						（内部標準物質（I.S.）；tert-ブチルベンゼン）					
ずれの場合も、冷蔵で少なくとも6日間ま						機器：Agilent GC6890					
では変化がないことを確認						カラム：InertCap-1					
						60m×0.25mm，1.5μm					
精度						注入口温度：250℃					
脱着率；添加量 46.13μgの場合 94%						検出器温度：250℃					
461.3μg 87%						カラム温度					
4613μg 94%						40℃（1min）－10℃/min－230℃（0min）					
46130μg 95%						注入法：スプリット 20:1					
92260μg 98%						試料液導入量：1μL					
回収率；添加量 46.13μgの場合 92%						キャリアーガス：He 1.00mL/min					
461.3μg 95%						検量線：22.8－52720μg/mLの範囲で直線					
4613μg 98%						定量法：内部標準法					
46130μg 94%											
92260μg 95%											
定量下限（10σ）											
0.71287μg/mL											
0.00545ppm（採気量；24L）											
検出下限（3σ）											
0.2139μg/mL											
0.00164ppm（採気量；24L）											
適用：個人ばく露濃度測定、作業環境測定											
妨害：標準溶液の安定剤として1,4-ジオキサンが混在											
1) 1,2-ジクロロプロパン標準測定分析法、化学物質のリスク評価検討会報告書（平成24年度ばく露実態調査対象物質に係るリスク評価）別冊01、厚生労働省、平成25年5月											
2) 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