

2-ブロモプロパンの測定手法検討結果

目次

- I. 目的
- II. 物性等
- III. キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC./MS 法
 - 1. 方法
 - 1.1. 試薬
 - 1.2. 標準ガスの作成
 - 1.3. サンプルング容器
 - 1.4. サンプルング
 - 1.5. 測定機器
 - 2. 結果
 - 2.1. クロマトグラム
 - 2.2. 検量線
 - 2.3. 検出下限および定量下限
 - 2.4. 保存安定性
 - 3. まとめ
 - 4. 検討担当機関
 - 5. 参考文献
- IV. キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC./MS 法
 - 1. 方法
 - 1.1. 試薬
 - 1.2. 標準ガスの作成
 - 1.3. サンプルング容器
 - 1.4. サンプルング
 - 1.5. 測定機器
 - 2. 結果
 - 2.1. クロマトグラム
 - 2.2. 検量線
 - 2.3. 検出下限および定量下限
 - 2.4. 保存安定性
 - 3. まとめ
 - 4. 検討担当機関
 - 5. 参考文献

I. 目的

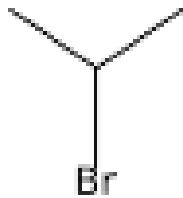
国が実施するリスク評価候補物質である 2-ブロモプロパンについて、作業環境中の個人ばく露濃度測定および作業環境測定を実施するための測定・分析手法について検討を実施した。

II. 物性等

2-ブロモプロパンは、外見は無色の液体で、有機合成においてイソプロピル基の源として用いられる。

表1. に2-ブロモプロパンの物理化学的性状を示す。

表 1. 2-ブロモプロパンの物理化学的性状

CAS No.	75-26-3	
別名	臭化イソプロピル	
構造式		
分子式	C_3H_7Br	
分子量	122.99	
物性	比重（液体）	1.31g/mL
	沸点	59℃
	融点	-89℃
	蒸気圧	—
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	—
	産衛学会	1ppm

III. キャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法

1. 方法

キャニスター採取を行い、非濃縮導入にて、GC/MS で測定し、分離性能、検量線の直線性、検出下限、定量下限及び保存安定性を調べた。

1.1 試薬

2-ブロモプロパン: アルドリッチ 純度 99%
高純度窒素: 東邦酸素工業 N2 リファイン (99.9995%) 高圧ガス

1.2 標準ガスの作成

2-ブロモプロパン標準溶液から真空捕集瓶を使用して作成した。標準試薬を 100%として使用している。以下、ガスの濃度は、体積/体積 (v/v)とする。

2-ブロモプロパン標準液 19 μ L を減圧にした 1L の真空捕集瓶に採取し、加湿高純度窒素で大気圧にして 4948ppm の標準原ガス 1 を作成する。化合物の体積は 25℃として計算した。

標準原ガス 1 を 50mL 採取し、減圧した 1L の真空捕集瓶に注入。加湿高純度窒素で大気圧にして、247ppm の標準原ガス 2 を調整した。

表 2 標準ガス計算

	MW	密度 (g/mL)	採取量 (μ L)	採取量 (mg)	標準原ガス 1 濃度 (ppm, v/v at 25℃)	標準原ガス 2 濃度 (ppm, v/v at 25℃)
2-ブロモプロパン	122.99	1.31	19	24.89	4948	247

1.3 サンプルング容器

500mL Bottle-Vac Glass キャニスター: Entech Instruments 社製

0.45L MiniCan: Entech Instruments 社製

1.4 サンプルング

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に、標準原ガス 2 から濃度調整をしたガスを入れ、加湿した高純度窒素ガスで容器内を 0.13MPa に加圧調整をした。

1.5 測定機器

試料 1mL を自動で計量管に量りとり、GC/MS に直接導入した。

測定機器条件を表 3 に示す。

表 3 測定機器条件

装置:	Agilent 6890A GC + Agilent 5973N MS + Entech 7032AQ-L Loop Autosampler
カラム:	Agilent DB-1 60m Length x 0.32mm i.d. x 1.0 μ m Thickness
オープン温度:	40°C (6.5min) - 15°C/min - 110°C (1min)
カラム流量:	1.6mL/min
注入方法:	スプリット 1:10
注入口温度:	220°C
MS I/F 温度:	250°C
MS イオン源温度:	230°C
四重極温度:	150°C
MS モード:	SIM
設定イオン (m/z):	T: 43, Q1: 122, Q2: 41
キャリアーガス:	He
計量管容量:	1mL
バルブ温度:	90°C

2. 結果

2.1 クロマトグラム

標準ガス 2-ブロモプロパン 2.47ppm (他にクロロメタン 25ppm, アセトニトリル 20.13ppm, メタクリロニトリル 1.45ppm, エチレンクロロヒドリン 1.27ppm を含む, 窒素ベース)にて測定したクロマトグラムを図1に示す。

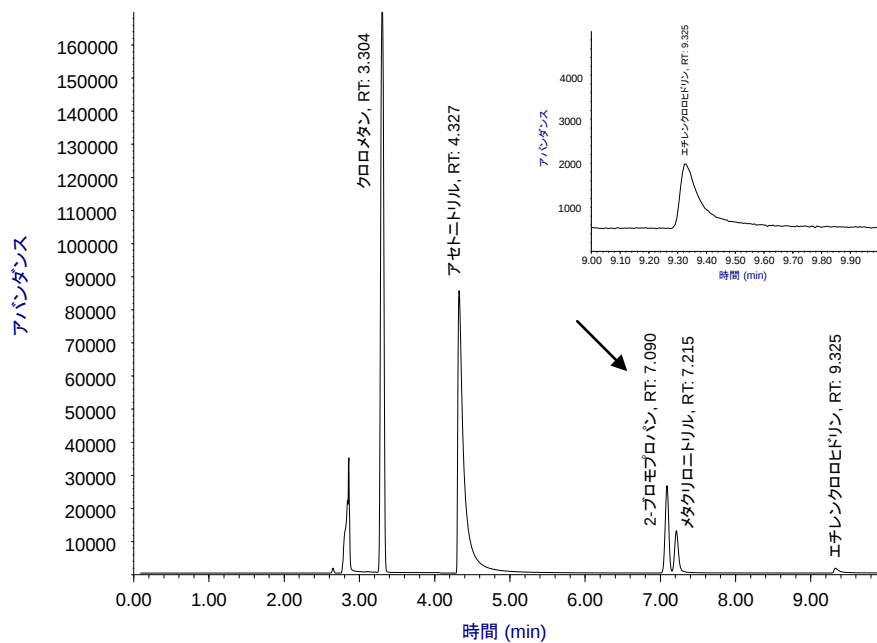


図 1 クロマトグラム

2.2 検量線

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan に標準原ガス 2 をガスタイトシリンジにて注入し、高純度窒素ガスを用いて大気圧で産衛学会の許容濃度値 1ppm の 1/20 から 5 倍 (0.05ppm~5ppm) になるように希釈する。その後、500mL Bottle-Vac Glass キャニスターおよび 0.45L MiniCan 内を高純度加湿窒素にて 0.13MPa に加圧調整し、検量線の直線性の確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた。

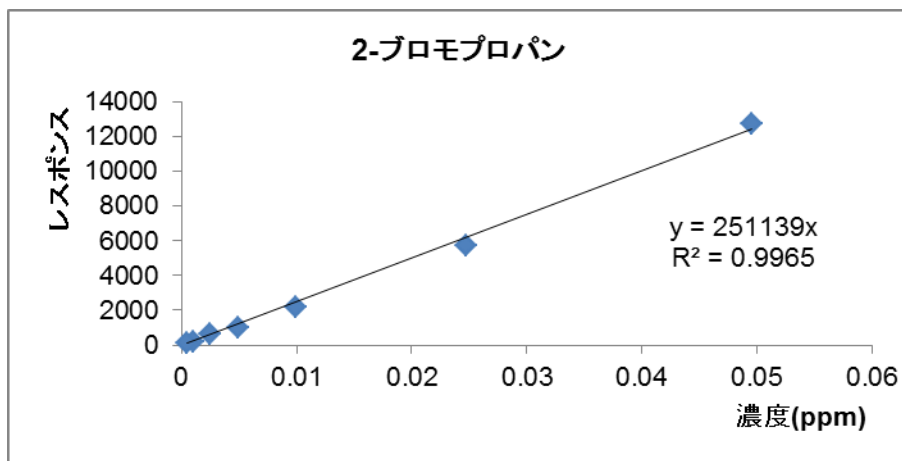


図 2 検量線

濃度 (ppm)	レスポンス
4.95	1274003
2.47	576011
0.99	217819
0.49	99665
0.25	60651
0.1	18544
0.05	8592
0	0

表 4 検量線データ

2.3 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度 (0.05ppm) で調整した標準ガスを n=7 で測定し、得られた測定値の標準偏差 (SD) を求め、その 3 倍 (3σ) を検出下限値 (LOD)、10 倍 (10σ) を定量下限値 (LOQ) とした。
その結果は表 5 に示すとおりであり、定量下限値は目標濃度である 0.01ppm と同じになった。

表 5 繰り返し測定の結果、検出下限および定量下限

	定量値 (ppm)							Ave.	SD	RSD	定量下限値 (ppm)	検出下限値 (ppm)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7				10σ	3σ
2-プロモプロパン	0.030	0.030	0.030	0.031	0.029	0.028	0.030	0.030	0.001	3.266	0.010	0.003

2.4 保存安定性

減圧にした 500mL Bottle-Vac Glass キャニスターと 0.45L MiniCan に 5ppm および 0.05ppm の濃度のガスを作成し、加湿高純度窒素ガスで 0.13MPa に加圧調整を行ったものを試料とした。調整した日を 0 日目とし、1, 2, 4, 9 日後、約 25℃の室温で保存した試料を測定し、保存安定性の確認を行った。なお、1 日目の MiniCan データは欠測となった。
結果は、表 6、図 3 に示すとおりであり、9 日間保存した結果 Bottle-Vac Glass キャニスターは 66～100%、MiniCan は 92～110%の保持率となり MiniCan はほとんど減衰しないことが示された。

表 6 保存安定性

濃度 (ppm)		Recovery (%)											
		0 日 目	1 日 目	2 日 目	4 日 目	9 日 目			0 日 目	1 日 目	2 日 目	4 日 目	9 日 目
Bottle-Vac	5ppm_1	4.52	3.93	4.08	3.94	3.92	5ppm_1	100.0	86.9	90.1	87.1	86.7	
Glass	5ppm_2	4.29	3.74	3.91	3.74	3.72	5ppm_2	100.0	87.1	91.0	87.1	86.8	
キャニスター	Average	4.41	3.84	3.99	3.84	3.82	5ppm	100.0	87.0	90.6	87.1	86.8	
	0.05ppm_1	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05ppm_1	100.0	80.0	75.0	77.5	77.5	
	0.05ppm_2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05ppm_2	100.0	92.5	100.0	97.5	97.5	
	0.05ppm_3	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05ppm_3	100.0	72.3	68.1	66.0	74.5	
	Average	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05ppm	100.0	81.6	81.0	80.4	83.2	
MiniCan	5ppm_1	3.47	---	3.57	3.47	3.58	5ppm_1	100.0	---	103.1	100.1	103.3	
	5ppm_2	3.76	---	3.94	3.82	3.92	5ppm_2	100.0	---	104.7	101.5	104.3	
	Average	3.61	---	3.75	3.64	3.75	5ppm	100.0	---	104.0	100.8	103.8	
	0.05ppm_1	0.04	---	0.04	0.04	0.04	0.05ppm_1	100.0	---	95.0	92.5	95.0	
	0.05ppm_2	0.03	---	0.03	0.03	0.03	0.05ppm_2	100.0	---	96.9	96.9	93.8	
	0.05ppm_3	0.03	---	0.03	0.03	0.03	0.05ppm_3	100.0	---	100.0	103.3	110.0	
	Average	0.03	---	0.03	0.03	0.03	0.05ppm	100.0	---	97.6	97.6	99.6	

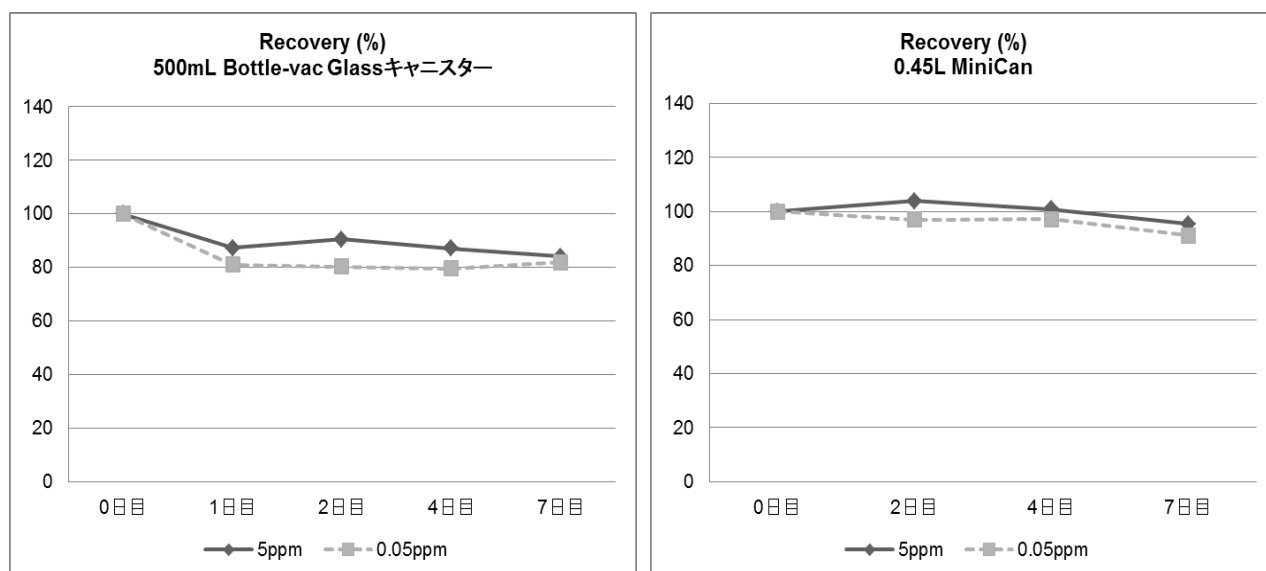


図 3 保存安定性

3 まとめ

本検討のキャニスター採取 - 非濃縮導入 - GC/MS 法による 2-プロモプロパンの測定において、検量線は 0.05~5ppm の広い範囲にわたり直線性を示し、定量下限値は目標濃度である 0.01ppm と同じとなって。一般には低温濃縮導入法を用いることにより低濃度側の感度を確保することが可能であるので、さらなる低濃度分析には低温濃縮導入法が望まれる。また、MiniCan キャニスターでは捕集後 9 日間は減衰することなく安定である事を確認をした。

4 検討担当機関

西川計測株式会社

5 参考文献

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

キャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS 法

1. 方法

キャニスター採取を行い、低温濃縮導入にて、GC/MS で測定し、分離性能、検量線の直線性、検出下限、定量下限及び保存安定性を調べた。

1.1 試薬

2-ブロモプロパン: アルドリッチ 純度 99%
高純度窒素: 東邦酸素工業 N2 リファイン (99.9995%) 高圧ガス

1.2 標準ガスの作成

2-ブロモプロパン標準溶液から真空捕集瓶を使用して作成した。標準試薬を 100%として使用している。以下、ガスの濃度は、体積/体積 (v/v)とする。

2-ブロモプロパン標準液 4 μ L を減圧にした 1L の真空捕集瓶に採取し、加湿高純度窒素で大気圧にして 1042ppm の標準原ガス 1 を作成する。化合物の体積は 25℃として計算した。

表 7 標準ガス計算

	MW	密度 (g/mL)	採取量 (μ L)	採取量 (mg)	標準原ガス 1 濃度 (ppm, v/v at 25℃)
2-ブロモプロパン	122.99	1.31	4	5.24	1042

1.3 サンプルング容器

0.6L MiniCan: Entech Instruments 社製

1.4 サンプルング

減圧にした 0.6L MiniCan に、下記に示す要領で調整した。

2ppm: 標準原ガス 1 を 3.5mL 採取し、減圧にした 0.6L の MiniCan に注入。加湿高純度窒素で、306kPa に加圧して調整。(以降、圧力は絶対圧表示)

1ppm: 標準原ガス 1 を 1.7mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素で、299kPa に加圧して調整。

0.1ppm: 標準原ガス 1 を 0.2mL 採取し、減圧にした 0.6L MiniCan に注入。加湿高純度窒素で、354kPa に加圧して調整。

0.01ppm: 0.1ppm に調整したガスを、減圧にした 0.6L MiniCan に 30kPa 導入し。加湿高純度窒素で 300kPa に加圧して調整。

1.5 測定機器

試料 50mL を低温濃縮装置に自動で導入し、GC/MS に全量導入した。

測定機器条件を表 8 に示す。

表 8 測定機器条件

装置:	Agilent 7890A GC + Agilent 5975C MS + Entech 7150 Preconcentrator
カラム:	Agilent DB-1 60m Length x 0.32mm i.d. x 1.0 μ m Thickness
オープン温度:	40°C (6.5min) - 15°C/min - 110°C (1min)
カラム流量:	2mL/min
注入方法:	全量導入
トランスファーライン温度:	220°C
MS I/F 温度:	250°C
MS イオン源温度:	230°C
四重極温度:	150°C
MS モード:	SIM
設定イオン (m/z):	T: 43, Q1: 122, Q2: 41
キャリアーガス:	He
濃縮量:	50mL
濃縮時トラップ温度:	Trap 1: 50°C, Trap 2: -20°C, Trap 3: -10°C
脱着時トラップ温度:	Trap 1: 230°C, Trap 2: 90°C, Trap 3: 230°C
クワイフォーカス温度:	-50°C
トラップ構成:	Trap 1: PDMS, Trap 2: Empty, Trap 3: Tenax TA

2. 結果

2.1 クロマトグラム

標準ガス 2-ブロモプロパン 1ppm (窒素ベース)にて測定したクロマトグラムを図4に示す。

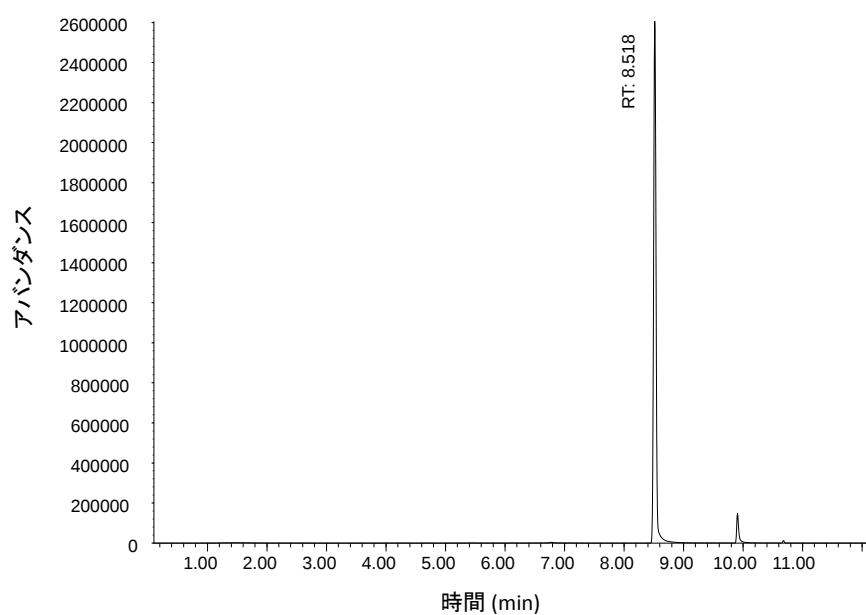


図 4 クロマトグラム

2.2 検量線

減圧にした 0.6L MiniCan に標準原ガス 1 から、高純度窒素ガスを用いて産衛学会の許容濃度値 1ppm の 1/100 から 2 倍（0.01ppm~2ppm）になるように MiniCan 内を 0.2Mpa で濃度調整を行い、検量線の直線性の確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた。

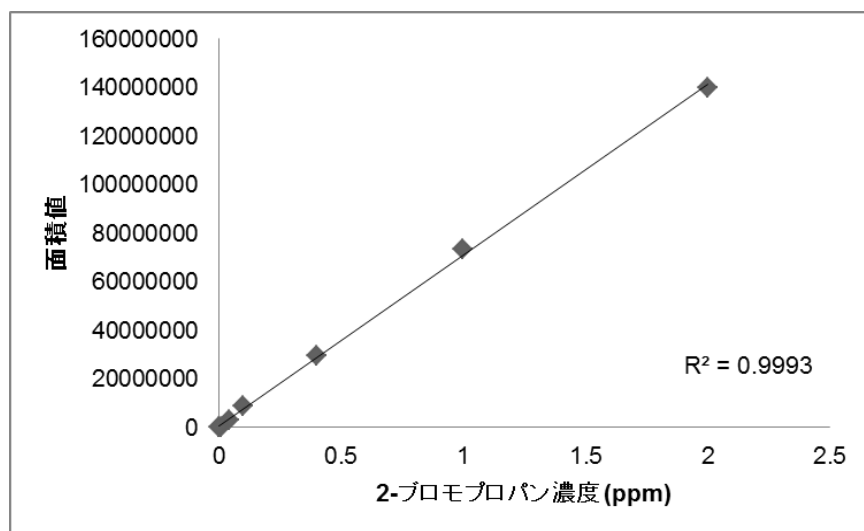


図 5 検量線

濃度 (ppm)	レスポンス
2	139982524
1	73250595
0.4	29775855
0.1	8862771
0.04	3128064
0.01	88641
0	0

表 9 検量線データ

2.3 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度 (0.01ppm) で調整した標準ガスを n=5 で測定し、得られた測定値の標準偏差 (SD) を求め、その 3 倍 (3σ) を検出下限値 (LOD)、10 倍 (10σ) を定量下限値 (LOQ) とした。その結果は表 10 に示すとおりであり、目標濃度である 0.01ppm を測定するのに十分な感度である事が示された。

表 10 繰り返し測定の結果， 検出下限および定量下限

	定量値 (ppm)					Average	SD	RSD	定量下限値 (ppm)	検出下限値 (ppm)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5				10σ	3σ
2-ブロモプロパン	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.0004	4.5455	0.004	0.001

2.4 保存安定性

減圧にした 0.6L MiniCan に 1ppm および 0.01ppm の濃度のガスを加湿高純度窒素ガスで 0.2MPa で作成したものを試料とした。調整した日を 0 日目とし、1, 4, 7 日後、約 25℃の室温で保存した試料を測定し、保存安定性の確認を行った。結果は、表 11, 図 6 に示すとおりであり、7 日間保存してもほとんど減衰しないことが示された。

表 11 保存安定性

		濃度 (ppm)				Recovery (%)			
		0 日目	1 日目	4 日目	7 日目	0 日目	1 日目	4 日目	7 日目
MiniCan	2ppm_1	2.10	2.01	1.99	1.98	2ppm_1	100.0	95.7	94.8
	2ppm_2	2.01	2.00	1.98	1.96	2ppm_2	100.0	99.5	97.5
	Average	2.06	2.01	1.99	1.97	2ppm	100.0	97.6	95.9
	0.01ppm_1	0.0099	0.0097	0.0096	0.0091	0.01ppm_1	100.0	98.0	91.9
	0.01ppm_2	0.0102	0.0098	0.0098	0.0092	0.01ppm_2	100.0	96.1	90.2
	Average	0.0101	0.0098	0.0097	0.0092	0.01ppm	100.0	97.0	91.0

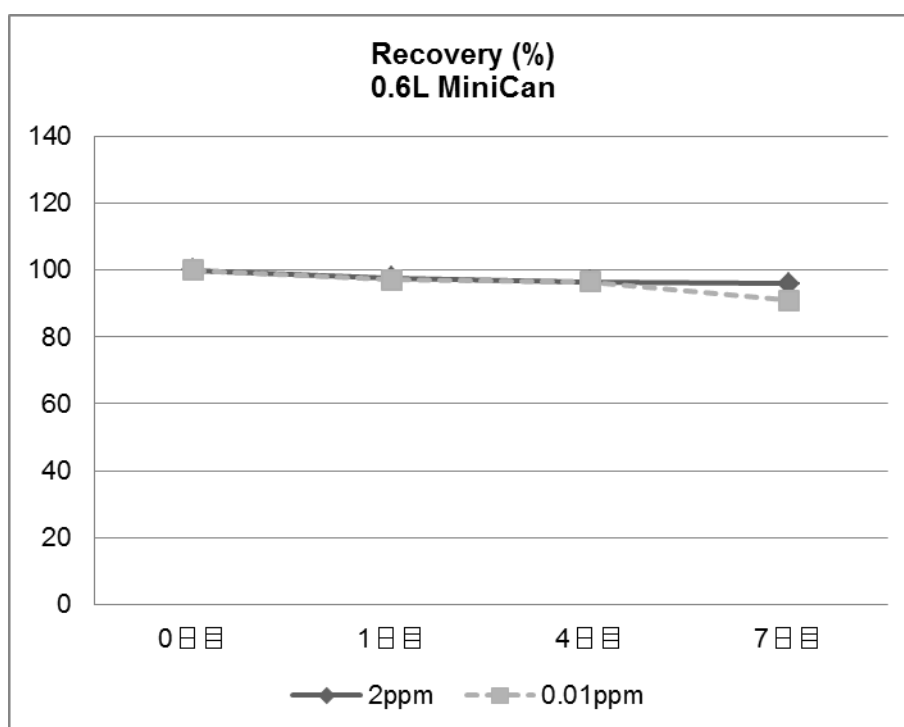


図 6 保存安定性

3 まとめ

本検討のキャニスター採取 - 低温濃縮導入 - GC/MS 法による 2-ブロモプロパンの測定において、検量線は 0.01~2ppm の広い範囲にわたり直線性を示し、目標濃度である 0.01ppm を定量するにあたり十分な感度を有していること、および、捕集後 7 日間は減衰することなく安定である事を確認をした。

4 検討担当機関

西川計測株式会社

5 参考文献

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

(別紙①)

2-ブロモプロパン標準測定分析法 (キャニスター缶 非濃縮 -GC/MS 法)

構造式 (示性式): C_3H_7Br

分子量: 122.99

CAS No.: 75-26-3

許容濃度

産衛学会: 1ppm

物性等

融点(°C): -89

沸点(°C): 52

別名: 臭化イソプロピル

サンプリング

分析法

サンプリング容器:

500mL Bottle-Vac Glass キャニスター

0.45L MiniCan (Entech Instruments)

サンプリング流量: 1~2mL/min

(容器容量により調整)

保存性 MiniCan: 捕集後、室温で9日間安定

精度

(1min)

検出下限 (LOD): 0.003ppm

定量下限 (LOQ): 0.01ppm

分析方法: キャニスター採取 - 非濃縮 -GC/MS 法

装置 : Agilent 6890A GC (Agilent)

Agilent 5973N MS (Agilent)

Entech 7032AQ-L Loop Autosampler

(Entech Instruments)

カラム : Agilent DB-1 (60m x 0.32mmID x 1.0 μ m)

キャリアガス: He, 1.6m/min

導入量 : 1mL, Split 1:10

オーブン温度: 40°C (6.5min) -15°C/min-110°C

注入口温度: 220°C

MS I/F 温度: 250°C

MS イオン源温度: 230°C

四重極温度: 150°C

MS モード: SIM

設定イオン (m/z): T: 43, Q1: 122, Q2: 41

計量管容量: 1mL

バルブ温度: 90°C

保持時間: 7.09 分

検量線: 絶対検量線法

参考

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15

(別紙②)

2-ブロモプロパン標準測定分析法 (キャニスター/低温濃縮/GC・MS 法)

構造式 (示性式): C_3H_7Br

分子量: 122.99

CAS No.: 75-26-3

許容濃度

産衛学会: 1ppm

物性等

融点(°C): -89

沸点(°C): 52

別名: 臭化イソプロピル

サンプリング

分析法

サンプリング容器: 0.6L MiniCan
(Entech Instruments)

サンプリング流量: 1~2mL/min
(容器容量で調整)

保存性: 捕集後、室温で7日間迄安定

精度

検出下限 (LOD): 0.001ppm

定量下限 (LOQ): 0.004ppm

Trap 1: PDMS, Trap 2: Empty, Trap 3: Tenax TA

分析方法: キャニスター採取 - 低温濃縮 - GC/MS 法

装置: Agilent 7890A GC (Agilent)
Agilent 5975C MS (Agilent)
Entech 7150 Preconcentrator
(Entech Instruments)

カラム: Agilent DB-1 (60m x 0.32mmID x 1.0um)

キャリアガス: He, 2m/min

導入量: 50mL, 全量濃縮導入

オープン温度: 40°C (6.5min) -15°C/min-110°C (1min)

注入口温度: 220°C

MS I/F 温度: 250°C

MS イオン源温度: 230°C

四重極温度: 150°C

MS モード: SIM

設定イオン (m/z): T: 43, Q1: 122, Q2: 41

濃縮時トラップ温度:

Trap 1: 50°C, Trap 2: -20°C, Trap 3: -10°C

脱着時トラップ温度:

Trap 1: 230°C, Trap 2: 90°C, Trap 3: 230°C

クライオフォーカス温度: -50°C

保持時間: 8.52 分

検量線: 絶対検量線法

参考

OSHA Volatile Organic Compounds in Air, Method PV2120

EPA Compendium of Methods for the determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition, Compendium Method TO-15