

1－ブロモブタン作業環境測定手法検討結果

溶媒抽出 GC/MS 法

目 次

1. 目 的

2. 試 験

2-1. 試薬の調製

2-2. 方 法

2-3. 分析操作

3. 結 果

3-1. 通気安定性試験

3-2. 保存安定性試験

3-3. 破過の有無

4. まとめ

5. 検討担当機関

一般財団法人 上越環境科学センター

1. 目 的

平成 21 年度に実施した溶媒脱着法による検討結果を補足するために、1-ブロモブタン濃度の設定範囲を E/10～5E として、活性炭チューブの保存安定性試験、および通気安定性試験を行う。また、高濃度域（5E）における捕集剤の破過の有無について調べる。なお、本検討における管理濃度 E を 0.25ppm と仮定して検討を実施した。

2. 試 験

2-1. 試薬の調製

2-1-1. 標準物質

1-ブロモブタン（関東化学 特級、>98.0%GC）

フルオロベンゼン-d5（CIL 社 98%）

二硫化炭素（和光純薬工業 作業環境測定用 min99%）

2-1-2. 標準液

1-ブロモブタン 0.1 μg の標準添加用には 100mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、10 μL マイクロシリンジで 1-ブロモブタンを 4 μL 添加して 51.2 $\mu\text{g/mL}$ の標準液を調製した。（なお、本報告では標準物質を純度 100%、密度 1.28g/cm³ として調製を行う。）

1-ブロモブタン 0.5 μg の標準添加用には 25mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、10 μL マイクロシリンジで 1-ブロモブタンを 5 μL 添加して 256 $\mu\text{g/mL}$ の標準液を調製した。

1-ブロモブタン 50 μg の標準添加用には 25mL メスフラスコに二硫化炭素を標線付近まで入れ、500 μL マイクロシリンジで 1-ブロモブタンを 500 μL 添加し、2.56% (w/v) の標準原液を調製した。

2-1-3. 内部標準液

100mg のフルオロベンゼン-d5 を秤量し、メタノールに溶解してメスフラスコで 100mL とする。これを希釈して 50 $\mu\text{g/mL}$ の内部標準液を調製する。

2-2. 方 法

2-2-1. 捕集管

活性炭捕集チューブには、柴田科学 スタンダード型； $\phi 6 \times 70\text{mm}$ 20～40mesh 100mg/50mg) を用いる。

2-2-1. 通気安定性試験

捕集時間の増加による回収率の低下の有無を調べるために、51.2 $\mu\text{g/mL}$ 、256 $\mu\text{g/mL}$ および 2.56% (w/v) の標準液 2 μL （それぞれ 0.1 μg 、0.5 μg および 50 μg の 1-ブロモブタンに相当）を添加し、室内空気（温度 15～25℃、湿度 50～65%）を 0.1L/min で 240 分間通気した後、1 層目お

よび2層目を二硫化炭素 2mL により脱着し、測定して回収率を調べる。

2-2-2. 保存安定性試験

保存日数の増加による回収率低下の有無を調べるために、標準液を添加したものを、4℃以下の冷暗所で3、5、10日間保存する。各保存日数を経過した試料をそれぞれ二硫化炭素 2mL により脱着後、測定し、回収率を調べる。

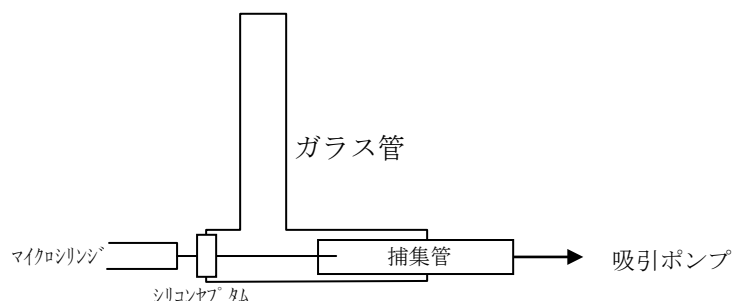
2-2-3. 破過の確認

2-2-1項の通気安定性試験における標準添加量 50 μ g の1層目と2層目の結果から、捕集時間の増加による破過の有無を確認する。

2-3. 分析操作

2-3-1. 標準添加操作

捕集剤への標準添加は、下図に示すガラス管を用いて吸引ポンプ（柴田科学 Σ 30）により 0.1L/min の速度で通気しながら、ガラスウール部分に注入し、さらに5分間の通気を行った。2-1-2項で調製した標準液の 2 μ L を、マイクロシリンジにより捕集剤の先端のガラスウールに添加した。



2-3-2. 抽出操作

捕集管（柴田科学 スタンダード型； $\phi 6 \times 70$ mm 20~40mesh 100mg/50mg）からガラスウールおよび捕集剤1層目を合わせて10mL 栓付試験管に取り出し、二硫化炭素 2mL を加えて栓をして振り混ぜ、時々振り混ぜながら30分間静置する。なお、2層目は破過を確認するために、1層目とは別に同様の抽出操作を行う。静置後、50 μ g/mL の内部標準液をマイクロシリンジで10 μ L 添加して振り混ぜた後、上澄みをGCバイアルビンにとりGC/MSにより測定する。

2－3－3．測定条件

GC/MS の測定条件を表 1 に示す。

表 1 GC/MS 測定条件

装置	Varian 8400GC/320MS
＜GC 部＞	
カラム	Rtx-1ms 内径 0.25mm×膜厚 1 μ m×長さ 30m
カラム温度	35℃ (5min) →8℃/min→80℃→20℃/min→200℃
キャリアガス	He 1mL/min
注入方法	スプリット (5:1)
注入量	1 μ L
注入口温度	220℃
インターフェース温度	200℃
＜MS 部＞	
イオン源温度	200℃
測定モード	SIM
測定サイクル	0.45s/cycle
測定イオン (m/z)	1-ブロモブタン (対象物質) : 定量イオン 57 確認イオン 136、138 フルオロベンゼン-d5 (内部標準物質) : 定量イオン 101

3．結果

3－1．通気安定性試験

通気安定性試験の結果を表 2 に示す。通気時間 5min および 4 時間 (240min) における 1 層目からの回収率は、ともに 90%を超える良好な回収率であった。なお、2 層目からは全試料とも不検出 (回収率で 0.01%未満) であった。

表 2 通気安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 (μ g)	回収率 (%) $\pm$ SD	
	通気時間 5min	通気時間 240min
0.1	97.5 $\pm$ 4.4	98.9 $\pm$ 2.8
0.5	103 $\pm$ 5.9	96.0 $\pm$ 2.1
50	102 $\pm$ 1.0	100 $\pm$ 1.4

3－2．保存安定性試験

保存安定性試験の結果を表3に示す。1-ブロモブタンの添加量に対する回収率は、冷暗所保存において5日間までは90%を超える良好な回収率であったが、10日後には低濃度域において回収率の低下が見られた。

表3 保存安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 (μg)	回収率 (%) $\pm$ SD			
	当日	3日後	5日後	10日後
0.1	97.5 $\pm$ 4.4	103 $\pm$ 9.1	99.2 $\pm$ 2.0	76.9 $\pm$ 2.2
0.5	103 $\pm$ 5.9	94.4 $\pm$ 2.4	105 $\pm$ 2.6	77.9 $\pm$ 6.3
50	102 $\pm$ 1.0	105 $\pm$ 9.4	102 $\pm$ 2.1	92.5 $\pm$ 1.2

3－3．破過の有無

3－2項の通気安定性試験における標準添加量 $50\mu\text{g}$ の高濃度において2層目が不検出であったことから、破過を生じていないことが確認された。

4．まとめ

今回の検討において、ブロモブタン添加量 $0.1\mu\text{g}$ 、 $0.5\mu\text{g}$ および $50\mu\text{g}$ のすべてにおいて90%を超える良好な回収率であった。ただし、表3で示したように、保存日数の増加により回収率の低下が認められたことから、サンプリング5日以内に分析することが必要である。

平成21年度の検討において、検量線の最低濃度の標準液5サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差 σ から求めた検出下限値 3σ (LOD) 及び定量下限値 10σ (LOQ)は、それぞれ $0.0072\mu\text{g/mL}$ 及び $0.024\mu\text{g/mL}$ となった。この値をもとに、気中濃度のLOD及びLOQを求めた結果を表4に示す。これに今回検討を行った最大 $50\mu\text{g}$ までの濃度範囲を適用すれば、採気量が1Lの場合に気中濃度は 0.0086ppm(v/v) から 8.9ppm まで (採気量24Lの場合 0.00036ppm(v/v) から 0.37ppm(v/v)) になり、E/10～5Eの濃度範囲 $0.025\sim 1.25\text{ppm(v/v)}$ を測定することが可能である。

表4 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$) LOD LOQ	1L 採気時の濃度 (ppm(v/v)) LOD LOQ		6L 採気時の濃度 (ppm(v/v)) LOD LOQ		24L 採気時の濃度 (ppm(v/v)) LOD LOQ	
0.0072 0.024	0.0026	0.0086	0.00043	0.0014	0.00011	0.00036

構造式： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 分子量：137.02 CAS No. 109-65-9	
許容濃度等：OSHA 設定されていない NIOSH 設定されていない ACGIH 設定されていない	物性等 比重：1.28 BP：101.6℃ VP：40hPa（20℃）
別名 臭化 n-ブチル(n-Butylbromide)	
サンプリング	分 析
サンプラー：活性炭捕集管（柴田科学 スタンダード型） $\phi 6 \times 70\text{mm}$ 20～40mesh 100mg/50mg サンプリング流量：0.1L/min 採気量：1L（最大 24L） 保存性：冷蔵（4℃）5 日間以内に抽出すること ブランク：検出せず	分析方法：ガスクロマトグラフ質量分析法（GC/MS） 脱着：二硫化炭素 2mL 内部標準物質：50mg/L フルオロベンゼン-d5／メタノール溶液を 10 μL 添加 30min 静置（気泡発生、時々振とう）1 層目と 2 層目全てをそれぞれ 2mL で脱着する 機器：Varian8400GC/320MS <GC 部> カラム：VF-1MS 内径 0.25mm×膜厚 1 μm ×長さ 30m 注入口温度 220℃ インターフェース温度 200℃ 昇温：35℃(5min)→8℃/min→80℃→20℃/min→200℃ 注入法：スプリット（5:1） キャリアガス：He 1mL/min <MS 部> イオン化法：EI イオン化電圧：70eV 測定モード：SIM 測定質量数(m/z) 1-ブロモブタン：定量イオン 57 確認イオン 136、138 フルオロベンゼン-d5：定量イオン 101 測定サイクル：0.45s/cycle 検量線：内部標準法 0 $\mu\text{g/mL}$ 0.064 $\mu\text{g/mL}$ 0.128 $\mu\text{g/mL}$ 0.64 $\mu\text{g/mL}$ 1.28 $\mu\text{g/mL}$ 6.4 $\mu\text{g/mL}$ 12.8 $\mu\text{g/mL}$ 分析時のリテンションタイム 対象物質：9.4min 内部標準：7.6min
精 度	
脱着率 直接添加法 二硫化炭素 2mL 脱着 添加量 0.1 μg 0.5 μg 50 μg 平均回収率 99.8% 捕集率（通気試験における回収率） 0.1L/min×5min、60min 添加量 0.1 μg 0.5 μg 50 μg 平均回収率 99.6% 検出下限(3 σ) 0.0072 $\mu\text{g/mL}$ 定量下限(10 σ) 0.024 $\mu\text{g/mL}$ 適用濃度範囲（気中濃度） 0.0086～8.9 ppm(v/v) （採気量を 1L として） 0.0014～1.5 ppm(v/v) （採気量を 6L として） 0.00036～0.37 ppm(v/v) （採気量を 24L として）	
妨害：揮発性炭化水素(ガソリン等)による妨害はほとんどない。もし妨害が認められた場合は定量イオンに m/z =136 または 138 を用いて検量線を作成し定量することも可能	
参考：NIOSH Manual of Analytical Methods No.1025	

加熱脱着 GC/MS 法

目 次

1. 目 的

2. 試 験

2-1. 試薬の調製

2-2. 方 法

3. 結 果

3-1. 通気安定性試験

3-2. 保存安定性試験

3-3. 破過の有無

4. まとめ

5. 検討担当機関

一般財団法人 上越環境科学センター

1. 目 的

平成 21 年度に実施した加熱脱着法による検討結果を補足するために、1-ブロモブタン濃度の設定範囲を高濃度域に拡大して、捕集管の保存安定性試験、および通気安定性試験を行う。また、高濃度域における捕集剤の破過の有無について調べる。

2. 試 験

2-1. 試薬の調製

2-1-1. 標準物質

1-ブロモブタン（関東化学 特級、>98.0%GC）

メタノール（関東科学 残留農薬試験用 300 倍濃縮検定品 99.8%）

2-1-2. 標準液

100mL のメスフラスコにメタノールを標線付近まで入れ、そこにパスツールピペットで 1.5g を量り取りメスアップして 15mg/mL の標準原液を調製する（なお、本報告では標準物質を純度 100%として調製を行う）。これをメタノールで順次希釈して 15mg/mL の標準液を調製する。

2-2. 方 法

2-2-1. 捕集管

捕集チューブには、スペルコ製 TENAX TA 60/80mesh（充填量約 200mg）を用いる。

2-2-2. 標準添加操作

捕集管への標準添加は、窒素気流下において 0.1L/min の速度で通気しながら行った。標準溶液はメタノールにより各濃度に希釈調製し、マイクロシリンジにより捕集管の先端のガラスウールに一定量を添加した。標準液 15mg/mL を用いて 30 μ g、60 μ g を捕集剤手前のガラスウールに添加し、室内空気を 0.1L/min で通気後、GC/MS により測定し、保存安定性試験および通気安定性試験について回収率を調べる。

2-2-3. 測定条件

GC/MS の測定条件を表 1 に示す。
分析に用いた GC/MS と分析条件を表 2 に示す。

表 1 GC/MS 分析条件

装置	PerkinElmer TurboMass Gold Turbo Matrix ATD
＜GC 部＞	
カラム	DB-5MS 内径 0.25mm×膜厚 0.25 μ m×長さ 60m
カラム温度	40℃ (2min) →10℃/min→100℃ (2min)→20℃/min→150℃
キャリアガス	He 1mL/min
インターフェース温度	250℃
＜MS 部＞	
イオン源温度	230℃
測定モード	SIM
測定サイクル	0.3s/cycle
測定イオン (m/z)	1-ブロモブタン (対象物質) : 定量イオン 57 確認イオン 136, 138
＜加熱脱着部＞	
脱着温度	280℃ (8min)
トラップ温度	-30℃→40℃/s→320℃
流量	入口スプリット 30mL/min、出口スプリット 10mL/min、脱着 30mL/min (スプリット比 22:1)

3. 結果

3-1. 通気安定性試験

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を各時間通気した後、測定して回収率を調べた。その結果を表 2 に示す。通気時間 1min から 20min における回収率は、いずれもほぼ 100% の良好な回収率であった。

表 2 通気安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 (μ g)	回収率 (%) $\pm$ SD		
	通気時間 1min	通気時間 10min	通気時間 20min
60	104 $\pm$ 2.1	100 $\pm$ 1.3	100 $\pm$ 1.3

3－2．保存安定性試験

捕集管に標準液をシリンジで添加し、室内空気を 10 分間通気した後、各日数 4℃以下で保存した試料について測定を行い、添加量に対する回収率を調べた。その結果を表 3 に示す。3 日後の冷暗所保存において回収率 90%を超える良好な回収率であった。

表 3 保存安定性試験における回収率 (n=3)

添加量 (μ g)	回収率 (%) $\pm$ SD			
	当日	1 日後	2 日後	3 日後
30	92 $\pm$ 7.4	92 $\pm$ 0.3	97 $\pm$ 0.8	92 $\pm$ 1.7
60	100 $\pm$ 1.3	92 $\pm$ 4.0	103 $\pm$ 5.0	104 $\pm$ 3.3

3－3．破過の有無

捕集管を 2 連結し、通気しながら、前段に 1-ブロモブタン (60μ g) を添加し、20min 通気による捕集剤の破過の有無を調べた結果を表 4 に示す。1-ブロモブタン添加量に対する捕集剤からの回収率は前段が 100%に対し、後段は不検出 (0.01%未満) であり、破過を生じていないことが確認された。

表 4 20min 通気後の回収率 (n=3)

標準添加量 (μ g)	回収率 (%) $\pm$ SD	
60	前段	100 $\pm$ 1.3
	後段	0.01 未満

4．まとめ

平成 21 年度における検討結果とあわせてまとめた各試験結果を表 5 に示す。平成 21 年度の検討ではブロモブタン添加量 0.5μ g において通気時間の増加とともに低下する傾向が見られたが、通気時間 10min までは、ブロモブタン添加量 0.5μ g から 60μ g までほぼ 85%以上の良好な回収率が得られた。このことから、サンプリングは 10min 以内で行う必要がある。

保存安定性については、3 日後においてもブロモブタン添加量 0.5μ g から 60μ g までほぼ 90%以上の良好な回収率であった。

平成 21 年度の検討における定量下限値は、採気量が 1L の場合に 0.0014 ppm(v/v)であるが、検討を行った 60μ g までの濃度範囲を適用すれば、採気量 1L において 0.0014ppm(v/v)から 11 ppm(v/v)までとなる。

表 5 平成 21 年度とあわせた検討結果のまとめ

a) 通気時間 vs 回収率 (n=5、添加量 60 μ g のみ n=3)

添加量 (μ g)	回収率 (%) $\pm$ SD		
	通気時間 5min	通気時間 10min	通気時間 20min
0.5 ※1)	85 $\pm$ 4.7	85 $\pm$ 2.6	78 $\pm$ 2.2
1.0 ※1)	99 $\pm$ 2.3	97 $\pm$ 1.2	81 $\pm$ 5.2
6.0 ※1)	95 $\pm$ 14	86 $\pm$ 12	91 $\pm$ 5.5
60 ※2)	— —	100 $\pm$ 1.3	100 $\pm$ 1.3

b) 保存安定性 (n=3)

添加量 (μ g)	回収率 (%) $\pm$ SD		
	1 日後	2 日後	3 日後
0.5 ※1)	101 $\pm$ 5.8	94 $\pm$ 0.2	90 $\pm$ 0.5
1.0 ※1)	99 $\pm$ 1.9	107 $\pm$ 0.9	108 $\pm$ 2.8
6.0 ※1)	97 $\pm$ 0.8	111 $\pm$ 4.2	117 $\pm$ 3.0
30 ※2)	92 $\pm$ 0.3	97 $\pm$ 0.8	92 $\pm$ 1.7
60 ※2)	92 $\pm$ 4.0	103 $\pm$ 5.0	104 $\pm$ 3.3

※1) 平成 21 年度の検討結果

※2) 今回の検討結果 (n=3)

加熱脱着 GC/MS 法

参考： 化学物質分析法開発調査報告書（1989）：1,5-ジブロモペンタン他：環境省
化学物質分析法開発調査報告書（1997）：2-ブロモプロパン他：環境省
川崎市公害研究所年報（1999）：1-ブロモブタン他：川崎公害研究所