

エチレンクロロヒドリンの測定手法検討に関する検討結果

目 次

1. はじめに
2. 文献調査と測定方法のデザイン
3. 捕集方法および分析条件
4. ブランク試験
5. 破過試験
6. 脱着率試験
7. クロマトグラム
8. 検量線
9. 検出下限および定量下限
10. 添加回収率試験
11. 保存安定性試験
12. まとめ
13. 検討担当機関
14. 参考文献

1. はじめに

表1にエチレンクロロヒドリンの物理化学的性状について示した。

表 1. エチレンクロロヒドリンの物理化学的性状

CAS.No.	107-07-3	
別名	2-クロロエタノール グリコールクロロヒドリン β-ヒドロキシエチルクロリド	
構造式		
分子式	C ₂ H ₅ ClO	
分子量	80.52	
物性	比重（液体）	1.197 g/ cm ³
	沸点	129 °C
	融点	−67 °C
	蒸気圧	-
許容濃度等	OSHA (TWA)	5ppm
	NIOSH (C)	1ppm
	ACGIH (STEL ,C)	1ppm
	MAK (独)	1ppm

エチレンクロロヒドリンは、グリセリンと同じく微かにエーテルに似た甘い臭いを持つ無色液体の化学物質である。主に酸化エチレンの製造に利用され、他にも染料、医薬品、殺菌剤や可塑剤の合成原料として利用される。酢酸セルロースやエチルセルロース、繊維のプリント染料、脱蠟、ロジンの精製、松リグニンの抽出、ドライクリーニング等の溶媒としても利用される。人への危険有害性に関して、強い毒性を持ち、濃い蒸気を吸引すると死に至ることがある。また、皮膚より吸収され、中枢神経、循環器、腎臓あるいは肝臓に障害を引き起こす。肺や目に対して刺激性が強い。国内では、労働安全衛生法における名称を通知すべき有害物であり、毒物及び劇物取締法では劇物に指定されている。許容濃度は 1ppm（ACGIH TLV-STEL、C（経皮）2005）に設定されており、これを二次評価値として検討を実施した。

2. 文献調査と測定方法のデザイン

表 2 にエチレンクロロヒドリンに関する各国の分析手法をまとめた。

表 2. エチレンクロロヒドリンの分析手法

EPA	NIOSH	OSHA	BS (EN)
NIOSH No.2513 (GC-FID)を参照	No.2513 (AC,GC-FID)	Method 07 (GC-FID)	BS (EN) 16017-2 ;2003

エチレンクロロヒドリンの分析手法として、まず NIOSH 2513, OSHA Method 07 等
に示される固体捕集-GC-FID 法が挙げられる。他に前年度検討対象となったキャニスター
-GC-MS 法などが挙げられるが、サンプリング精度の問題や装置の汎用性、検出器の感度も
考慮してここでは固体捕集-溶媒脱着-GC-MS 法を採用することとした。サンプラーは石油
系ピッチ由来の球状活性炭捕集管 (Cat.No.258;長さ 100mm, 外径 5.6mm, 内径 3.6mm,
100mg/50mg, 株式会社 ガステック) を採用し、脱着溶媒は NIOSH No.2513 において
5%(v/v) 2-プロパノール-二硫化炭素が示されているが、事前検討により高い脱着率を確認
できた 10%(v/v) 2-プロパノール-二硫化炭素 1mL を採用した。また、検出器は前年度検
討内容を採用し、四重極型の質量分析計を用いることとした。尚、NIOSH2513 においては
高湿度環境下でのサンプリングは破過容量が徐々に減少することが報告されている。

3. 捕集方法および分析条件

3-1 試薬

エチレンクロロヒドリン : 純正化学(株)製
二硫化炭素 : 和光純薬工業(株)製 作業環境測定用
2-プロパノール : 和光純薬工業(株)製 和光試薬特級
トルエン-d8 標準品(内部標準物質) : 関東化学(株)製 大気汚染物質測定用

3-2 捕集方法

石油ピッチ系球状活性炭管に試料を添加した後、捕集管に一定の清浄空気を通気後、内
部の活性炭を 1.5mL バイアルビンに取り出し、脱着溶媒 1.0mL を添加した。これを時々お
だやかに攪拌しながら冷暗所で 1 時間放置しこれを最終試料液とした。

3-3 分析条件

エチレンクロロヒドリンの分析方法を表 3 に示した。以降行われた試験は表 3 の分析条
件で行った。最終試料液 1 μ L をガスクロマトグラフ質量分析計に導入し得られたピーク面
積から作成した検量線よりエチレンクロロヒドリンの濃度を算出した。環境空気中のエチ
レンクロロヒドリン濃度は下記のように算出した。

$$C = c \times 1.0 \times \frac{24.47}{80.52} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon} = c \times 0.304 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C : 環境中のエチレンクロロヒドリン濃度 (ppm)

C : 最終試料液中のエチレンクロロヒドリン濃度(µg / mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

ε : 脱着率

3-2 装置

表 3. エチレンクロロヒドリン分析条件 (ガスクロマトグラフ質量分析法)

装置	GCMS-QP2010 SE ((株) 島津製作所)
カラム	ZB-1 (Phenomenex) ; 100% ジメチルポリシロキサン 長さ 60m×内径 0.25mm , 膜厚 1.00 µ m
カラム温度	40°C (1min) -10°C/min-180°C 40°C (5min) -15°C/min-150°C (mixture)
注入口温度	250°C
検出器温度	MS インターフェイス温度:230°C MS イオン源温度:230°C
定量イオン (確認イオン)	m/z 31 (m/z 44,49)
注入量	1 µ L
スプリット比	20:1 10:1 (mixture)
キャリアガス流量(He)	1.0 mL/min 1.6 mL/min (mixture)
脱着溶媒	1mL 10%(v/v) 2-プロパノール-二硫化炭素 (脱着時間 1hr)

捕集条件

サンプラー	石油ピッチ系 球状活性炭捕集管 (Cat.No.258 (株) ガステック) (100mg/50mg)
サンプリングポンプ	GSP-300FT-2 ((株) ガステック) サンプリング流量 100mL/min
捕集時間	240min

4. ブランク試験

未使用の活性炭管から活性炭 100mg を取り出し、脱着溶媒 1mL と内部標準物質を加えて表 3 の条件で分析した結果、エチレンクロロヒドリンのリテンションタイムおよび定量イオンにピークは検出されなかった。

5. 破過試験

捕集管に最終試料液が二次評価値の 2 倍濃度 (172.36 $\mu\text{g/mL}$) となるように調製したエチレンクロロヒドリン標準液 2 μL を活性炭に直接添加した。これに清浄空気 (25°C R.H.50%) を 100mL/min で 4hr 通気させて後層への破過を確認した。前層と後層をそれぞれ分析して値を比較した結果 (表 4 単独)、後層への破過はなく、4 時間までのサンプリングは可能であることが示唆された。

尚、本検討会における別の担当物質であるメタクリロニトリルについても同様の脱着溶媒であることから、混合溶液を作成し再度破過試験を実施した。その結果、表 4 に示すように後層への破過は確認されなかったが、回収率が 90%を下回る結果となった。

表 4. エチレンクロロヒドリン破過試験結果(n=5)

添加量 172.36 μg	回収率 (%)			
	混合	単独	混合	単独
	Mean		SD	
前層	88.63	107.7	0.8	1.7
後層	0.003	-	0.0	-

6. 脱着率試験

脱着率試験は目標濃度 0.001ppm (TLV-STEL C ; 1ppm の 1/1000) と二次評価値の 1/10 濃度 (0.1ppm)、二次評価値 (1ppm)、及び 2 倍濃度 (2ppm) について試験を行った。試料空気を 24L 捕集したときの捕集されるエチレンクロロヒドリン量 (0.086~172.36 μg) を想定して標準液を調製した。その標準液 2 μL を活性炭に直接添加した後、清浄空気 (25°C R.H.50%) を 100mL/min で 5min 通気し、冷蔵庫で一晩安定させた。翌日に脱着操作を行い、分析操作を行った。その結果、表 5 に示すようにメタクリロニトリルとの混合溶液と単独溶液での脱着率に差が生じたが、おおむね二次評価値の 1/10 (0.1ppm) までは、80% 以上の脱着率が得られることが確認された。

表 5. エチレンクロロヒドリン脱着率試験結果(n=5)

添加量 (μg)	脱着率(%)					
	Mean		SD		RSD (%)	
	混合	単独	混合	単独	混合	単独
172.36 (2.0×二次評価値)	89.6	93.3	1.51	3.33	1.7	3.6
86.2 (1.0×二次評価値)	-	91.2	-	4.44	-	4.9
8.62 (0.1×二次評価値)	84.0	94.3	1.90	1.98	2.3	2.7
0.086 (0.001×二次評価値)	78.0	91.7	5.24	4.46	6.7	4.9

7. クロマトグラム

表 3 で示した分析条件で得られたクロマトグラムを図 1 に示した。メタクリロニトリルとエチレンクロロヒドリン及び内部標準物質であるトルエン-d8 の分離は良好であった。

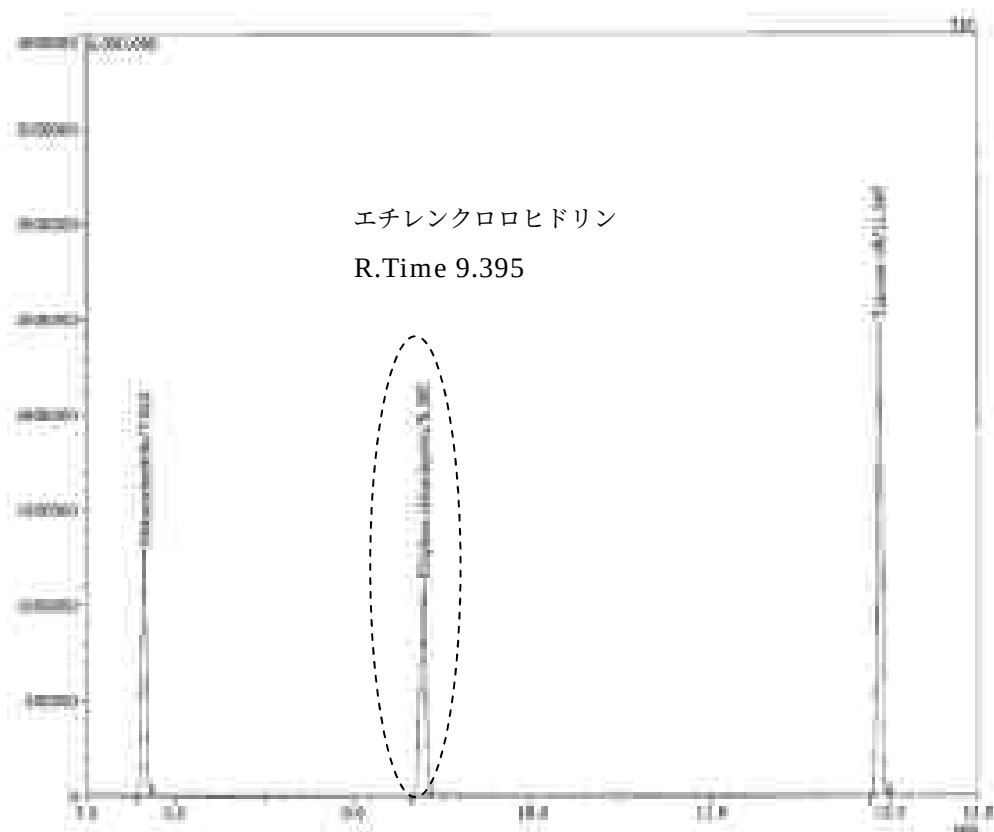


図 1. クロマトグラム(mixture)

8. 検量線

エチレンクロロヒドリン標準液を 0.1022～204.4 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で作成した。検量線は図 2 に示すように良好な直線を示し相関係数は 0.9994 であった。

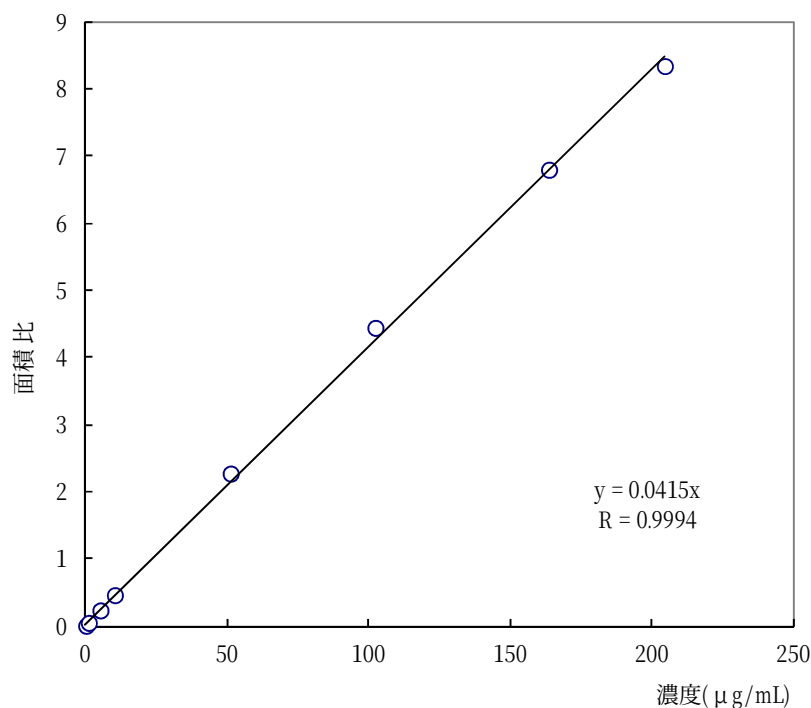


図 2. エチレンクロロヒドリン検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度 (0.1022 $\mu\text{g/mL}$, TLV-STEL C ; 1ppm の 1/1000) の標準液を 5 回繰り返し測定し得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) として算出した。表 6 に示した結果より、100mL/min で 4 時間の個人ばく露測定を想定した場合、定量下限値は 0.0005ppm (TLV-STEL C ; 1ppm の 1/2000) までの測定が可能となる。また、同様に 100mL/min で 10 分を想定した作業環境測定において定量下限値は 0.013ppm (TLV-STEL C ; 1ppm の 1/80) であった。

表 6. エチレンクロロヒドリン検出下限値・定量下限値

検量線		直線範囲 ($\mu\text{g/mL}$)	0.102-204.4
		相関係数	0.9994
		LOD($\mu\text{g/sample}$)	0.0124
		LOQ($\mu\text{g/sample}$)	0.0412
個人ばく露測定	24L 捕集	LOQ(ppm)	0.0005
作業環境測定	1L 捕集	LOQ(ppm)	0.013

10. 添加回収率試験

回収率試験は、二次評価値（1ppm）の2倍濃度（2ppm）とその1/10濃度（0.1ppm）と目標濃度（0.001ppm）について試験を行った。試料空気を24L捕集したときの捕集されるエチレンクロロヒドリン量（0.086～172.36 μg ）を想定して標準液を調製した。その標準液2 μL を活性炭に直接添加した後、25℃、R.H.50%の清浄空気を100mL/minで240min通気し、冷蔵庫で一晩安定させた後、分析操作を行った。その結果、エチレンクロロヒドリンの回収率は、2ppm（172.36 μg ）ではおおむね良好な結果が得られたが、0.1ppm（8.62 μg ）より低濃度域では回収率が70%程度に低下する傾向が確認された。そこで、濃度2ppm（172.36 μg ）について通気させる試料空気を変化させて再度試験を実施した結果、回収率は85.6%(10min)、80.9%(30min)、83.0%(60min)、83.4%(90min)、83.3%(120min)、82.2%(180min)となり試料採取時間に関係なく回収率は80%程度（各時間 n=5 RSD=5.6%以下）であった。また、この時の後層への破過率は最大で0.006%であった。

表 7. エチレンクロロヒドリン回収率試験結果(n=5)

添加量（ μg ）		回収率(%)					
		Mean		SD		RSD (%)	
		混合	単独	混合	単独	混合	単独
172.36	(2.0×二次評価値)	88.6	107.6	0.82	1.70	0.9	1.6
8.62	(0.1×二次評価値)	73.5	72.5	6.36	1.63	8.6	2.3
0.086	(0.001×二次評価値)	66.8	74.7	2.60	12.8	3.9	17.1

11. 保存安定性試験

最終試料液濃度が目標濃度（0.001ppm）と二次評価値の2倍濃度（2ppm）となるよう標準液を調製し、その2 μL を活性炭に直接添加した後100mL/minで5min清浄空気（25℃ R.H.50%）を通気させて冷蔵庫で一晩安定させた。（添加量は0.086, 172.36 μg ）

翌日を0日目とし、1, 3, 6（5）日冷蔵庫（4℃）と冷暗所（25℃）に保存し、保存期間が終了した日に分析を行った。保存安定性試験に関しても、単独と混合溶液のそれぞれの結果を表8～表11に示した。結果として、標準液の調製方法に関係なく保存率が90%以上を確認できた期間は、冷蔵庫保管で3日間であった。

表 8. エチレンクロロヒドリン保存安定性試験結果（冷蔵庫保管，混合溶液）n=3

添加量	保存日数	保存率 (%)			
(μg)	(日)	Mean		SD	RSD(%)
172.36	0	100.0	±	1.78	1.8
	1	97.3	±	1.25	1.3
	3	91.9	±	2.14	2.3
	6	85.9	±	1.14	1.3
0.086	0	100.0	±	3.88	3.9
	1	109.1	±	5.29	4.9
	3	91.7	±	2.63	2.9
	6	56.5	±	8.42	14.9

表 9. エチレンクロロヒドリン保存安定性試験結果（冷暗所保管，混合溶液）n=3

添加量	保存日数	保存率 (%)			
(μg)	(日)	Mean		SD	RSD(%)
172.36	0	100.0	±	1.78	1.8
	1	93.3	±	2.94	3.2
	3	100.9	±	1.45	1.4
	6	74.8	±	1.80	2.4
0.086	0	100.0	±	3.88	3.9
	1	59.4	±	3.57	6.0
	3	15.4	±	2.51	16.3
	6	N.D.	±	-	-

表 10. エチレンクロロヒドリン保存安定性試験結果（冷蔵庫保管，単独溶液）n=3

添加量	保存日数	保存率 (%)			
(μg)	(日)	Mean		SD	RSD(%)
172.36	0	100.0	±	1.58	1.6
	1	103.4	±	1.28	1.3
	3	97.0	±	2.17	2.2
	5	92.4	±	3.79	4.1
0.086	0	100.0	±	9.12	9.1
	1	99.1	±	6.22	6.3
	3	96.3	±	4.34	4.5
	5	86.5	±	13.7	15.8

表 11. エチレンクロロヒドリン保存安定性試験結果（冷暗所保管，単独溶液）n=3

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率 (%)			
		Mean		SD	RSD(%)
172.36	0	100.0	±	1.58	1.6
	1	96.1	±	2.49	2.6
	3	88.0	±	2.26	2.6
	5	81.3	±	2.60	3.2
0.086	0	100.0	±	9.12	9.1
	1	90.9	±	6.73	7.4
	3	65.9	±	12.70	19.9
	5	51.6	±	14.42	26.0

12. まとめ

NIOSH 2513 をベースとした今回の検討においては ACGIH の TLV-STEL, C; 1ppm に対して，その 2 倍レベルにおいては 90%程度の回収率を示し，0.1 倍未満のレベルにおいては 70%程度の回収率を示す結果となった。また，捕集後は冷蔵庫 3 日までは 90%以上の保存安定性を示したが，それ以降は急激に安定性が低下する結果となった。上記の条件内において，本方法は二次評価値の 1/10 (0.1ppm) までの測定が可能であると考える。標準測定法としてエチレンクロロヒドリン単独溶液を用いて試験を行った結果を別紙にまとめた。

13. 検討担当機関

株式会社ガステック

14. 参考文献

- 1) 安全衛生情報センター. 製品安全データシート（エチレンクロロヒドリン）. 2006
- 2) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Method No. 07, Organic Vapors In: Sampling and analytical methods. Salt Lake City (UT): OSHA; 2000
- 3) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Method No.2513, Ethylene Chlorohydrin . In: NIOSH manual of analytical methods, fourth edition. Cincinnati (OH): NIOSH; 1995.

(別紙)

エチレンクロロヒドリン標準測定法

化学式：C ₂ H ₅ ClO		分子量：80.52	CASNo：107-07-3
許容濃度等		物性等	
OSHA（PEL）	5ppm	沸点：129℃	
NIOSH（REL）	1ppm	融点：-67℃	
ACGIH（TLV-STEL C）	1 ppm（skin）	形状：無色液体	
別名：2-クロロエチルアルコール，グリコールクロロヒドリン，β-ヒドロキシエチレンクロリド			
サンプリング		分析	
サンプラー：Cat.No.258 球状活性炭捕集管（100mg/50mg,株式会社ガステック）		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：0.1L/min		脱着：1mL 10%(v/v) 2-プロパノール-二硫化炭素	
サンプリング時間：4 時間（24L）		1 時間放置（内部標準物質：トルエン-d8）	
保存性：添加量が 172.4μg, 0.086μg では冷蔵庫		機器：GCMS-QP2010 SE（島津製作所）	
保管(4℃)で少なくとも 3 日間まで保存率が 90%以上であることを確認した		カラム：ZB-1（phenomenex）	
		100% ジメチルポリシロキサン	
		60m（長さ）×0.25mm（内径），1.00μm（膜厚）	
精度		注入口温度：250℃	
脱着率：添加量(μg)		MS インターフェイス温度：230℃	
172.4	93%	MS イオン源温度：230℃	
8.62	94%	m/z：定量イオン；31 確認イオン；44,49	
0.086	92%	内部標準物質 トルエン-d8	
回収率：添加量(μg)		m/z： 定量イオン；98 確認イオン；70	
172.4	108%	カラム温度：40℃（1min）-10℃/min-180℃	
8.62	73%	分析時のリテンションタイム（9.4min）	
0.086	75%	注入法：スプリット 20:1	
定量下限（10σ）		試料液導入量：1μL	
0.041 μg/mL		キャリアーガス：He 1.0 mL/min	
0.0005 ppm（個人ばく露測定 24L 捕集）		検量線：0.1022～204.4μg/mL の範囲で直線性	
0.013 ppm（作業環境測定 1L 捕集）		定量法：内部標準法	
検出下限（3σ）			
0.012 μg/mL			
0.0002 ppm（24L 捕集）			
適用：作業環境測定，個人ばく露濃度測定			
妨害：			

作成日 平成 26 年 2 月 27 日