資料１－２

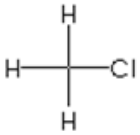
クロロメタン分析測定法に関する検討報告書

（加熱脱着-GC/MS 法）

１．はじめに

クロロメタンの物理化学的性状を示す[1)]。

表１　クロロメタンの物理化学的性状

CAS No.	74-87-3	
別名	塩化メチル メチルクロライド クロロメチル	
用途	医薬品、農薬、発砲剤、不燃性フィルムなどの原料とされている。	
構造式		
分子量	CH_3Cl	
物性	比重	―
	沸点	-24.2℃
	融点	-97.7℃
	蒸気圧	4300 mmHg(25℃)
	形状	常温・常圧では気体。
許容濃度等	日本産業衛生学会 (2009 年版)	50ppm(100mg/m^3)
	OSHA	―
	NIOSH	―
	ACGIH (2009 年版)	TLV-TWA:50 ppm TLV-STEL:100 ppm(Skin)

本検討では、日本産業衛生学会の許容濃度 50 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

大気中のクロロメタンの測定法に関する文献を表 2 に示す。クロロメタンの分析測定手法として、固体捕集－加熱脱着－ガスクロマトグラフ質量分析（以下、GC/MS と示す）法で検討を行うこととした。

表 2　クロロメタンの測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
NIOSH Method.No.1001(1994)	クロロメタン	活性炭	ジクロロメタン	10 ng/sample(LOD)	GC/FID
有害大気汚染物質測定方法ﾏﾆｭｱﾙ(H23 年 3 月改訂)	ﾍﾞﾝｾﾞﾝ等揮発性有機化合物(ｸﾛﾛﾒﾀﾝ)	キャニスター	――	――	GC/MS
川崎市公害研究所年報 第 26 号（1999）	クロロメタン	Carbosieve S Ⅱ＋ Carbopack B	加熱脱着	0.35 ng/m^3(LOD)	GC/MS
昭和 56 年度化学物質環境汚染実態調査(環境省)	クロロメタン	活性炭	加熱脱着	10 ng/sample (LOD)	GC/FID
札幌市衛生研究所-年報 40 号（2013）	1,1-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ，ｸﾛﾛﾒﾀﾝ	キャニスター	――	――	GC/MS

３．捕集および分析条件

３－１．標準ガス

クロロメタン 100 ppm/窒素バランス(高千穂化学工業株式会社)

３－２．捕集管および器具

捕集管: Carbosieve-SⅢ(SUPELCO)

希釈ガス:乾燥空気(岡谷酸素株式会社)

吸引ポンプ:MP-Σ30(柴田科学㈱)

ガス調製用バッグ:テドラーバッグ 2 L（フッ化ビニル樹脂製）

３－３．捕集方法

ガラス製シリンジを用い、100 ppm 標準ガスを乾燥空気でバッグに希釈し，0.05～100 ppm の標準系列を調製する。

各々調製したガスに捕集管を接続し、吸引ポンプで毎分 0.1 L の吸引速度で 0.5 L 採取する。なお、このときのクロロメタンの捕集量は 50 ng～20 μg の範囲に相当する。

３－４．分析条件等

分析機器および分析条件等を示す(表 3)。

表 3　分析機器および分析条件等

装置	PerkinElmer TurboMass Gold，Turbo Matrix ATD-400
<GC 部>	
カラム	CP-PoraPLOT Q，内径 0.32 mm×膜厚 10 μm×長さ 27.5 m
カラム温度	50℃（10 min）→20℃/min→100℃(5 min)
キャリアガス	He　1 mL/min
ｲﾝﾀｰﾌｪｰｽ温度	250℃
<MS 部>	
イオン化法	EI(70 eV)
測定モード	SCAN　m/z=45～150
測定サイクル	0.4 s/cycle
測定イオン（m/z）	定量イオン 50、確認イオン 52
<加熱脱着部>	
脱着温度	250℃(5 min)
トラップ温度	-30℃→40℃/s→280℃
流量	入口スプリット 30 mL/min、出口スプリット 10 mL/min、脱着 30 mL/min （スプリット比 22:1）

４．ブランク

分析室内の空気および希釈に用いる乾燥空気は、ブランク測定を行い、クロロメタンが検出されないことを確認した。

５．クロマトグラム等

クロロメタンの測定クロマトグラムを図 1 に、クロロメタンの質量スペクトルを図 2 に示す。

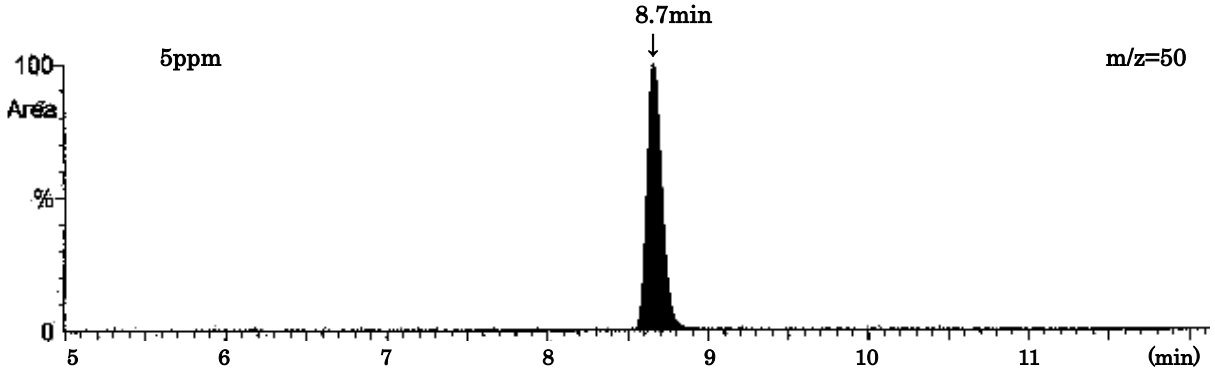


図 1　測定クロマトグラム

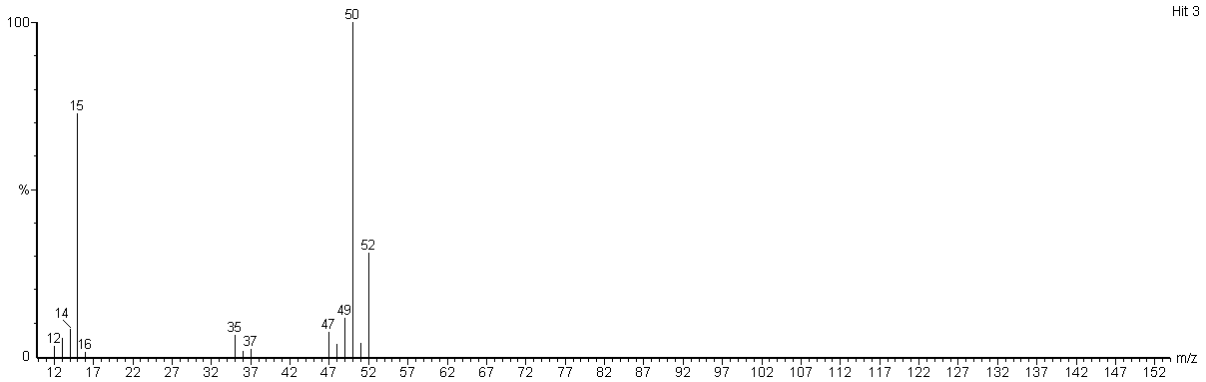


図 2　クロロメタンの質量スペクトル

６．検量線

「３－３．捕集方法」で採取したクロロメタンを加熱脱着-GC/MS で測定した。負荷量 50 ng から 5μg の範囲では相関係数 1.000 の良好な直線性が得られた(図 3 及び 4)が、負荷量 20 μg ではピーク強度が大きすぎて測定不能となった。

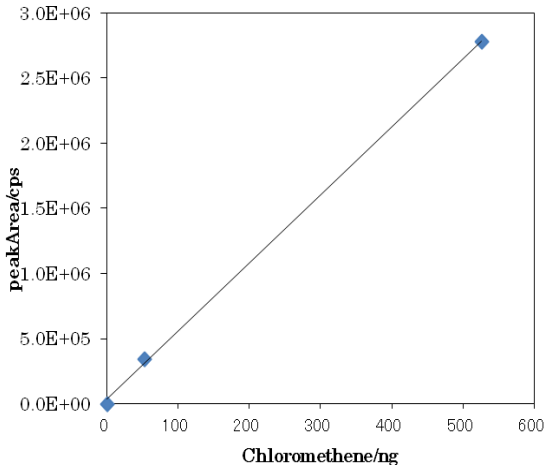


図 3 検量線(負荷量 0 ng~0.5 μg)

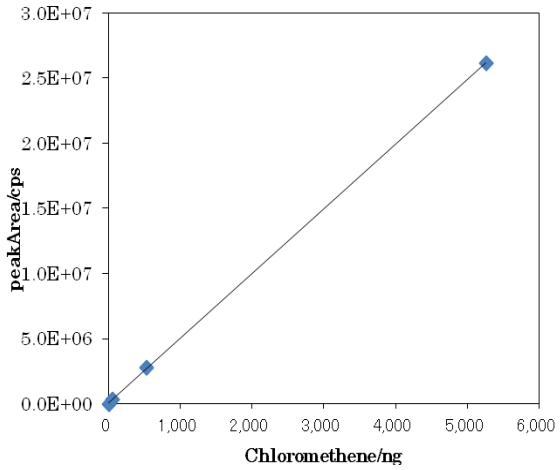


図 4 検量線(負荷量 0 ng~5 μg)

この検量線から計算される個人ばく露濃度測定及び作業環境測定における気中濃度の範囲を表 4 に示す。

表 4　加熱脱着-GC/MS 法が適用できる気中濃度

クロロメタン捕集量(ng)	クロロメタン濃度(ppm)		
	作業環境測定		個人ばく露濃度測定
	採気量 0.5 L	採気量 1 L	採気量 24 L
50	0.0485	0.0242	0.00101
5,000	4.85	2.42	0.101

７．まとめ

本検討の結果、分析カラムに CP-PoraPLOT Q を用いることにより、分析が可能である。

検量線においては、クロロメタン捕集量 50 ng から 5 μg の範囲で直線性が得られた。

現段階で加熱脱着-GC/MS 法が、極低濃度域におけるクロロメタン測定に限定して適用できる可能性を示したが、本検討の濃度範囲においては、採気量 24 L 時に許容濃度の 1/500 以上、採気量 0.5 L 時に許容濃度の 1/10 以上の測定に適用できない。

８．参考文献

1) 製品安全データシート　安全衛生情報センター

2）川崎市公害研究所年報 第 26 号, 4 （1999）

3）昭和 56 年度化学物質環境汚染実態調査（環境省）

4）新潟県保健環境科学研究所年報 第 15 巻, p.91-100(2000)

5）NIOSH Method No.1001（1994）

（別紙）　　クロロメタン標準測定分析法

化学式：CH_3Cl　　分子量：50.49　　CAS№：74-87-3

許容濃度等：
日本産業衛生学会(2009)：50 ppm(100 mg/m^3)
米国産業衛生専門家会議： TLV-TWA 50 ppm
TLV-STEL100 ppm(Skin)
管理濃度:：設定されていない

物性等
沸　点：-24.2℃
融　点：-97.7℃
蒸気圧：4300 mmHg(25℃)
形　状：常温・常圧では気体。

別名：塩化メチル、メチルクロライド、クロロメタン

サンプリング

サンプラー：Carbosieve SⅢ　SUPELCO 社製
サンプリング流量：0.05~0.1 L/min
サンプリング時間：濃度によって調節
保存性：未確認

精度

未確認
負荷量 20 μg を超えると分析不能。

分析

分析方法：加熱脱着-ガスクロマトグラフ
質量分析法（ATD-GC/MS）
機 器 ： PerkinElmer TurboMass Gold Turbo Matrix ATD-400
＜GC 部＞
カラム：CP-PoraPLOT Q
内径 0.32 mm×長さ 27.5 m，膜厚 10 μm
インターフェース温度：250℃
昇温：50℃(10min)→20℃/min→100℃ (5 min)
キャリヤガス：He (1 mL/min)
＜MS 部＞
イオン化法：EI
イオン化電圧：70 eV
測定モード：SCAN m/z=45～150
測定質量数(m/z)
対象物質：定量イオン 50，確認イオン 52
測定サイクル：0.4 s/cycle
<加熱脱着部>
脱着温度：250℃(5 min)
トラップ温度：-30℃→40℃/s→280℃
流量：入口スプリット 30 mL/min,
出口スプリット 10 mL/min,
脱着 30 mL/min(スプリット比 22:1）
分析時のリテンションタイム
対象物質：8.7 min 付近
検量線：0.5~500 μg の範囲で直線性が得られている。
定量法：絶対検量線法

適用：採気量 24 L 時に許容濃度の 1/500 以上、採気量 0.5 L 時に許容濃度の 1/10 以上の測定に適用できない。

妨害：－

1) 製品安全データシート　安全衛生情報センター
2）川崎市公害研究所年報 第 26 号，4 （1999）
3）昭和 56 年度化学物質環境汚染実態調査（環境省）
4）新潟県保健環境科学研究所年報 第 15 巻, p.91-100(2000)
5）NIOSH Method No.1001（1994）

作成日；平成 27 年 2 月 28 日

クロロメタン分析測定法に関する検討報告書

（バッグ捕集･ガスクロマトグラフ質量分析法）

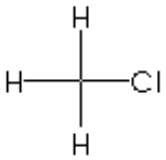
１．はじめに

クロロメタンの物性及び許容濃度等を表 1、構造式を図 1 に示す。

クロロメタンは、常温・常圧では無色のエーテル様芳香の気体であり、極めて可燃性・引火性の高い物質である。主な用途は、医薬品、農薬、発砲剤、不燃性フィルムなどの原料とされている。人体への影響としては、吸入すると生殖能または胎児への悪影響のおそれ、神経系、心血管系、肝臓、腎臓への障害、眠気やめまいのおそれがあり、長期または反復暴露により肝臓、腎臓、中枢神経系の障害を起こすことがある [1)]。

本検討では、日本産業衛生学会の許容濃度 50ppm の 1/1,000 から 2 倍までに相当する 0.05～100ppm の濃度範囲で検討を行ったので報告する。

表 1　物性及び許容濃度等

CAS No.	74-87-3	
別名	塩化メチル、メチルクロライド、クロロメチル	
分子式	CH_3Cl	
構造式		
分子量	50.49 g/mol	
融点	-97.7℃	
沸点	-24.2℃	
引火点	-50℃(密閉式)	
蒸気圧	4300 mmHg(25℃)	
密度(液体)	0.911 g/mL(20℃)	
管理濃度	未設定	
日本産業衛生学会 (2009 年版)	許容濃度	50 ppm 100 mg/m^3
米国産業衛生専門家会議 (2009 年版)	TLV-TWA TLV-STEL	: 50 ppm : 100 ppm(skin)

２．文献調査

表 2 に大気中のクロロメタンの測定法に関する文献を示す。

表 2　クロロメタンの測定法に関する文献

出典	対象物質	ｻﾝﾌﾟﾘﾝｸﾞ法	脱着溶媒	濃度範囲	測定装置
NIOSH Method.No.1001(1994)	クロロメタン	活性炭	ｼﾞｸﾛﾛﾒﾀﾝ	10ng/sample(LOD)	GC/FID
有害大気汚染物質測定方法ﾏﾆｭｱﾙ(H23 年 3 月改訂)	ﾍﾞﾝｾﾞﾝ等揮発性有機化合物(ｸﾛﾛﾒﾀﾝ)	キャニスター	——	——	GC/MS
川崎市公害研究所年報 第 26 号（1999）	クロロメタン	Carbosieve S II ＋ Carbopack B	加熱脱着	0.35ng/m^3(LOD)	GC/MS
昭和 56 年度化学物質環境汚染実態調査(環境省)	クロロメタン	活性炭	加熱脱着	10ng/sample (LOD)	GC/FID
札幌市衛生研究所-年報 40 号（2013）	1,1-ｼﾞｸﾛﾛｴﾁﾚﾝ，ｸﾛﾛﾒﾀﾝ	キャニスター	——	——	GC/MS

本検討では、バッグ捕集-ガスクロマトグラフ質量分析法(以下、GC/MS と示す)について検討を行った。

３．捕集および分析条件

３-１.試薬および器具

標準ガス：100 ppm（N_2バランス）:高千穂化学工業株式会社
希釈ガス：乾燥空気　　:岡谷酸素株式会社
ガス調製用バッグ：２L テドラーバッグ（フッ化ビニル樹脂製）

３-２.捕集方法

吸引ポンプを用いてバッグに試料空気を採取する。

３-３.測定機器の条件

表 3 に測定条件を示す。

表 3　測定条件

装置	ガスクロマトグラフ：Agilent 6890 質量分析計：Agilent　5973MSD
カラム	CP-PoraPLOT Q　27.5 m×0.32 mm,10 μm
キャリアガス	He 1.8 mL/min
注入量	1 mL
注入法	スプリット(10:1)
オーブン温度	60℃(一定)
注入口温度	60℃
イオン源温度	230℃
インターフェース温度	60℃
イオン化法	EI 法(70eV)
測定モード	SIM
測定イオン(m/z)	クロロメタン　：50(確認用：52)
検量線	絶対検量線法

４．ブランク

希釈に用いる乾燥空気は、ブランク測定を行い、クロロメタンが検出されないことを確認した。また、分析室内の空気からもクロロメタンは検出しなかった。

５．質量スペクトル及び測定クロマトグラム

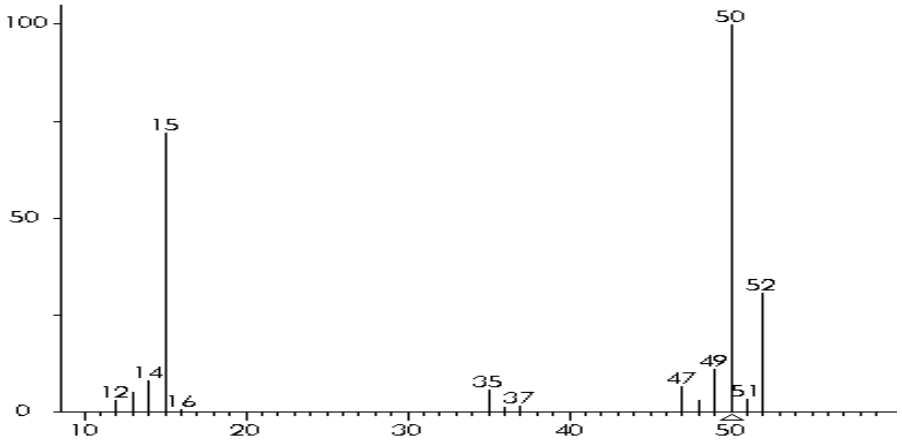


図２　クロロメタンの質量スペクトル

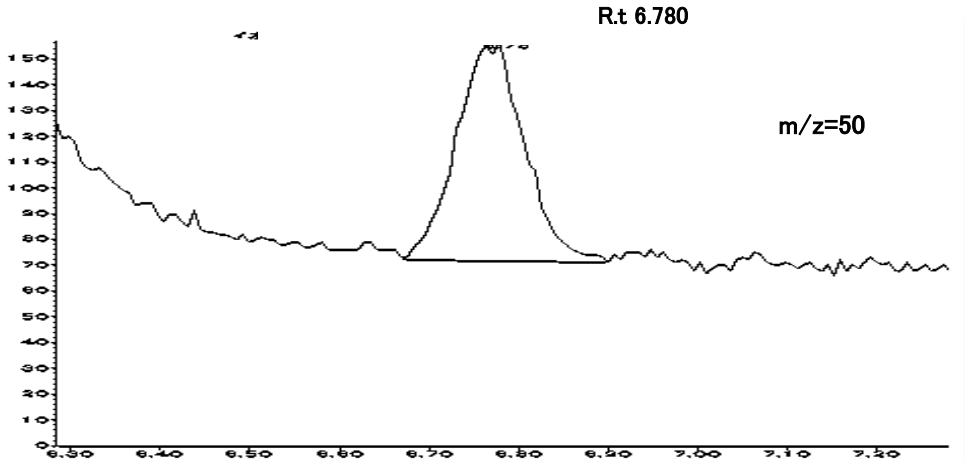


図３　測定クロマトグラム
クロロメタン濃度 0.05ppm

６．検量線

ガラス製シリンジを用い、100 ppm 標準ガスを乾燥空気でバッグに希釈し，0.05～100 ppm の標準系列を調製する。これらを測定して作成した検量線を図４に示す。相関係数 0.999 の良好な直線性が得られた。

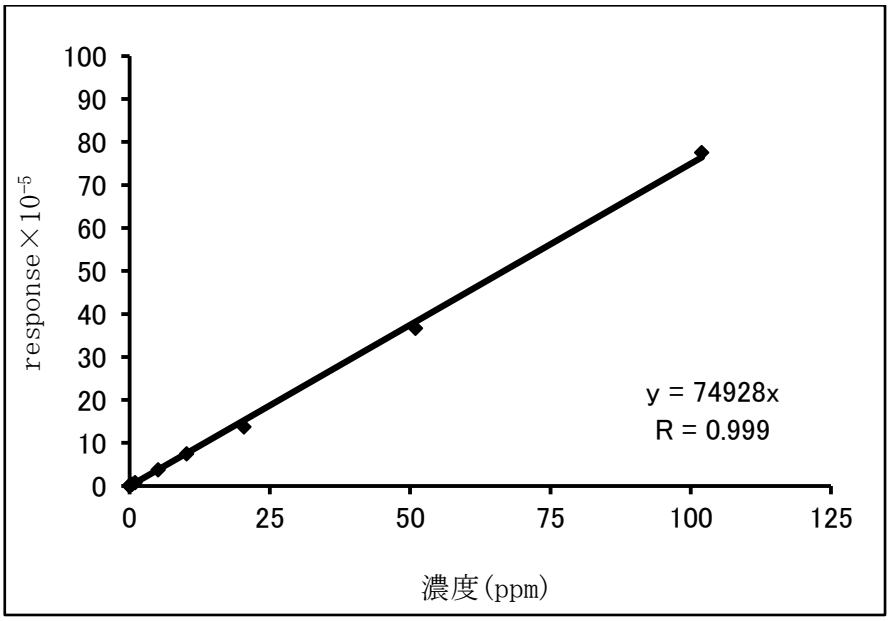


図４　検量線

７．検出下限および定量下限

検量線の最低濃度(0.05 ppm)を 5 回測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍（3SD）を検出下限値、10 倍（10SD）を定量下限値として得られた結果を表 4 に示す。標準偏差から計算される検出下限値及び定量下限値は、それぞれ 0.0060 ppm および 0.020 ppm となったが、これらの濃度では実際に十分なピーク強度が得られなかったことから、S/N 比を考慮し、検出下限値を 0.02 ppm、定量下限値を 0.05 ppm とした。

表 4　検出下限・定量下限

回数	Response	濃度(ppm)
1	4075.645	0.054
2	3836.475	0.051
3	3809.548	0.051
4	4073.486	0.054
5	4128.842	0.055
平均	3984.799	0.053
標準偏差(σ)	149.649	0.0020
検出下限(LOD)	448.948	0.0060
定量下限(LQD)	1496.493	0.020

８．保存性

バッグに室内大気(室温:19±1℃、相対湿:30～40%)を一定量採取したのち、ガラス製シリンジで標準ガスを注入し、0.05 ppm、0.1 ppm、10 ppm 及び 100 ppm の試料ガスを調製した。これらのバッグを常温(20±3℃)、暗所(ダンボール箱)に保存し、0、1、2、4 及び 6 日後のクロロメタン濃度を調べた。

保存安定性の結果を表 5 及び図 5 に示す。いずれの濃度においても、保存率は 2 日後まで概ね 90%以上であったが、4 日以降は低下する傾向がみられた。このことから、捕集後は捕集当日を含めた 3 日以内に分析する必要があることが確認された。

表 5　保存安定性

調製ガス濃度 (ppm)	保存日数 (日)	保存率(%) mean	±	SD(%)
0.05	0	100.0	±	2.3
	1	102.8	±	3.8
	2	96.7	±	7.0
	4	82.0	±	4.3
	6	80.1	±	4.6
0.1	0	93.8	±	1.6
	1	90.7	±	3.4
	2	88.5	±	1.1
	4	78.0	±	5.6
	6	78.0	±	3.3
10	0	101.4	±	4.9
	1	94.1	±	4.2
	2	91.4	±	2.4
	4	86.6	±	4.4
	6	84.6	±	3.2
100	0	94.6	±	8.2
	1	99.3	±	3.7
	2	95.7	±	3.0
	4	78.8	±	6.5
	6	75.4	±	2.3

（n=3）

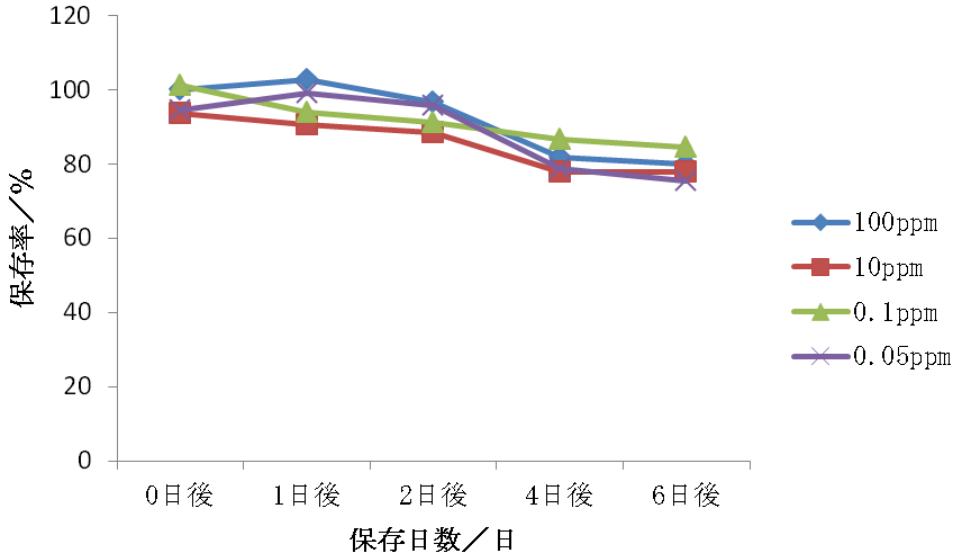


図 5　保存安定性

９．まとめ

バッグ捕集-GC/MS 法において、検量線は 0.05～100 ppm の範囲において良好な直線性を示した。

また、日本産業衛生学会(許容濃度)および米国産業衛生専門家会議(TWA)で示されている 50 ppm の 1/1000 まで測定できることを確認した。

保存安定性については、室温・暗所の保存条件において 0.05，0.1，10，100 ppm のすべて濃度範囲で捕集当日を含めた 3 日以内に分析する必要があることを確認した。

本検討の結果、クロロメタン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。

１０．参考文献

1) 製品安全データシート　安全衛生情報センター

2）川崎市公害研究所年報 第 26 号（1999）

3）新潟県保健環境科学研究所年報 第 15 巻, p.91-100(2000)

4）NIOSH Method No.1001（1994）

（別紙）　　クロロメタン標準測定分析法

構造式：　CH_3Cl　　分子量：50.49　　CAS No.74-87-3

許容濃度等	物性等
日本産業衛生学会(2009)：50 ppm(100 mg/m^3) 米国産業衛生専門家会議(2009)：50 ppm（TLV-TWA） 100 ppm(TLV-STEL) 管理濃度：設定されていない	比重(液体)：0.911(20℃) 沸点：-24.2℃ 融点：-97.7℃ 蒸気圧：4300 mmHg (25℃)

別名：　塩化メチル、メチルクロライド、クロロメチル

サンプリング	分　析
サンプラー：テドラーバッグ（フッ化ビニル樹脂 2 L） 保存性：常温・暗所で 3 日間安定 （採取後、速やかに測定する。）	分析方法：ガスクロマトグラフ質量分析法 （GC/MS） 機器：Agilent 6890/5973MSD <GC 部> カラム：CP-PoraPLOT Q 内径 0.32 mm×長さ 27.5 m，膜厚 10 μm 注入口温度：60℃ インターフェース温度：60℃ カラム温度：60℃（一定） 注入法：スプリット 10:1 キャリヤガス：He　1.8 mL/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) クロロメタン：定量イオン 50（確認イオン 52） 試料注入量：1 mL 検量線：絶対検量線法(範囲：0.05～100 ppm) 100 ppm 50 ppm 20 ppm 10 ppm 5 ppm 1 ppm 0.5 ppm 0.1 ppm 0.05 ppm 分析時のリテンションタイム　約 6.8 min
精　度	
定量下限(10σ)：0.0060 ppm(v/v) 検出下限(3σ)　：0.0020 ppm(v/v)	

適用：個人ばく露濃度測定、作業環境測定

妨害：特になし

1) 製品安全データシート　安全衛生情報センター

2）川崎市公害研究所年報 第 26 号（1999）

3）新潟県保健環境科学研究所年報 第 15 巻, p.91-100(2000)

4）NIOSH Method No.1001（1994）

作成日　平成 27 年 2 月 28 日