

クロロピクリンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

目 次

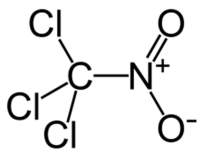
1. はじめに	1
2. 文献調査	1
3. 捕集および分析条件	2
4. ブランク	3
5. 破過	4
6. 脱着率	4
7. クロマトグラム	5
8. 検量線	7
9. 検出下限および定量下限	7
10. 添加回収率（通気試験）	8
11. 保存性	8
12. まとめ	9
13. 参考文献	9

(別紙) クロロピクリン標準測定分析法

1. はじめに

クロロピクリンの物理化学的性状を表1に示した。¹⁾

表1 クロロピクリンの物理化学的性状

CAS No.	76-06-2	
別名	クロルピクリン、ニトロトリクロロメタン	
用途	農薬（殺虫殺菌剤）	
構造式	 分子式：CCl ₃ NO ₂	
分子量	164.39	
物性	比重	1.7
	沸点	112℃
	融点	-64℃
	蒸気圧	2.7 kPa (20℃)
	性状	刺激臭を有した無色透明の液体
許容濃度等	日本産業衛生学会	0.1 ppm (0.67 mg/m ³)
	ACGIH (TLV-TWA)	0.1 ppm (0.67 mg/m ³)
	管理濃度	設定されていない

気中濃度として、日本産業衛生学会（許容濃度）の0.1 ppm (0.67 mg/m³) を暫定2次評価値 (E) として、1/1000E から 2E 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。

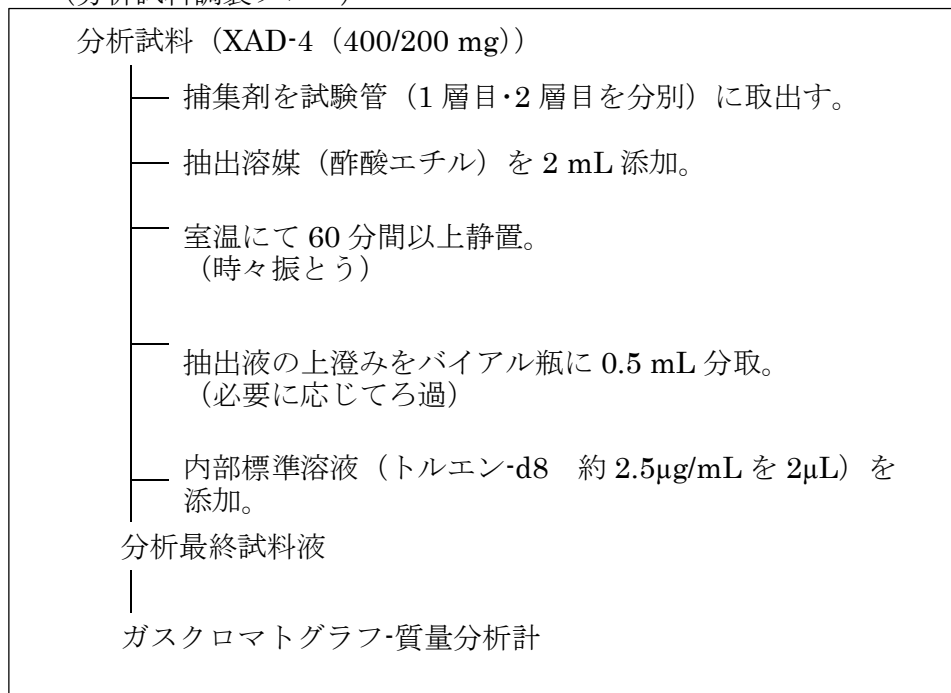
2. 文献調査

現在、クロロピクリンの測定およびその分析方法に関する公定法として、OSHA (Occupational Safety and Health Administration) Methods²⁾ が示されている。(表2)

表2 測定および分析手法に関する文献調査

出典	サンプリング法	脱着溶媒	分析方法
Occupational Safety and Health Administration (OSHA) Methods No.PV2103	固体捕集 XAD-4	酢酸エチル	GC-ECD (電子捕獲検出器)

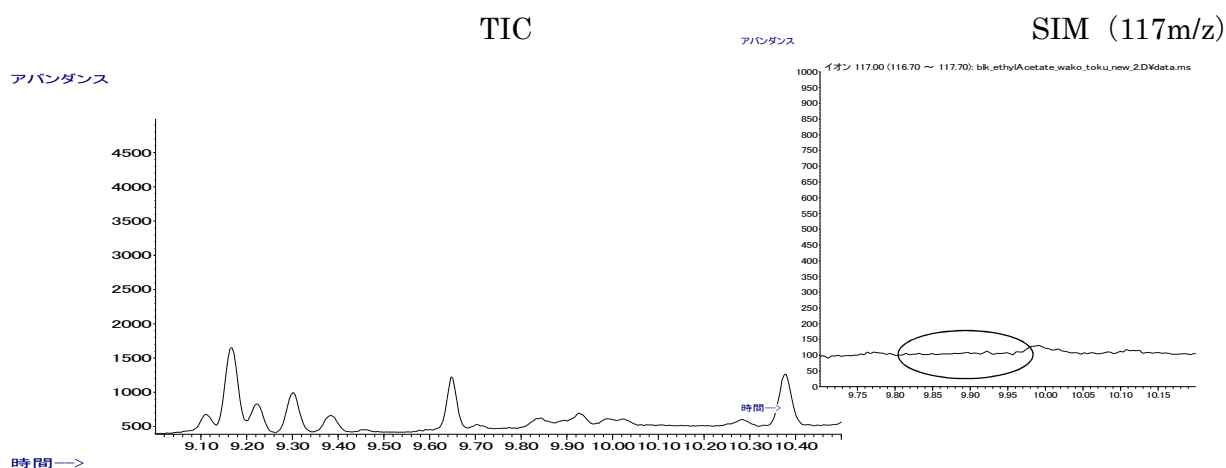
(分析試料調製フロー)



4. ブランク

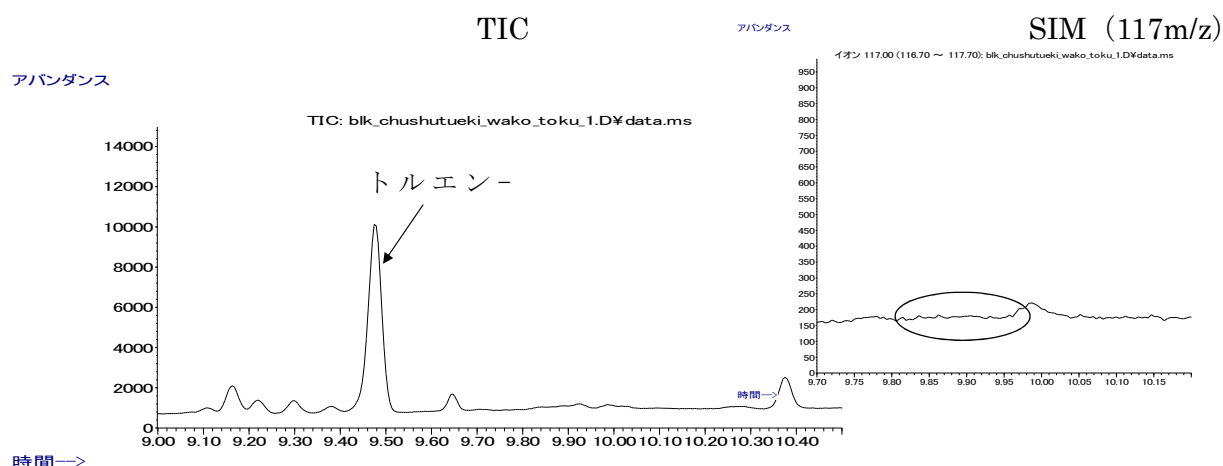
内部標準物質入り脱着溶媒および捕集剤のブランク確認を行ったところ、測定対象物質の保持時間に妨害となるピークは認められなかった。

抽出溶媒の測定クロマトグラム (TIC および SIM) を図 1 に、捕集剤 (400 mg) を抽出溶媒 (2 mL) で抽出した液の測定クロマトグラム (TIC および SIM) を図 2 に示す。



(スプリットレス注入法)

図 1 抽出溶媒の測定クロマトグラム (TIC および SIM)



(スプリットレス注入法)

図2 捕集材抽出液の測定クロマトグラム (TIM および SIM)

5. 破過

今回の検討で使用する捕集管について、捕集管に 32 μg 添加後、0.1 L/min で 240 分間室内空気を通気 (室温 $17\pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $45\pm 5\%$) した。その後、1 層目および 2 層目をそれぞれ脱着および分析し、回収率を求めた。

その結果を表 4 に示す。1 層目レスポンス比に比べて 2 層目レスポンス比が 0.01% 未満であり、240 分間通気させても破過は認められなかった。

よって、サンプリング時間は確認のとれた最長 240 分間とし、さらに長時間作業の場合には捕集管を交換することとする。

表 4 破過試験結果

添加量 (μg)	平均レスポンス比 (クロロピクリン/トルエン-d8)		1 層目/2 層目 (%)
	1 層目	2 層目	
32	72.6	0.00287	0.0040

(n=5)

6. 脱着率

脱着率試験は、E (0.1 ppm (0.67 mg/m^3)) の 1/1000 から 2 倍の気中空気を 0.1 L/min で 240 分間吸引した時に、捕集剤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を捕集管に添加した。実際の気中濃度換算値は 0.000099~0.20 ppm (0.001E~2E) の範囲となる。(10 分間測定では、0.0024~4.8 ppm の範囲となる。)

溶媒で調製した標準液を捕集管に 0.016 μg (0.001E 相当)、1.6 μg (0.1E 相当)、32 μg (2E 相当) 添加後、直ちに 0.1 L/min で 5 分間室内空気を通気 (室温 $17.5\pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $33\pm 3\%$) させ、冷蔵庫 (5°C) で一晩保存したものを分析し、脱着率を求めた。

その結果を表 5 に示す。いずれの濃度でも平均脱着率は、90% 以上であった。

表5 脱着率

添加量 (μg)	脱着率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.016 (0.001E 相当)	92.8	±	6.4	6.9
1.6 (0.1E 相当)	91.3	±	2.1	2.3
32 (2E 相当)	102.1	±	4.4	4.3

(n=5)

7. クロマトグラム

クロロピクリンの質量スペクトルを図3に、測定クロマトグラム（酢酸エチルベース）のTICおよびSIMを図4に示す。

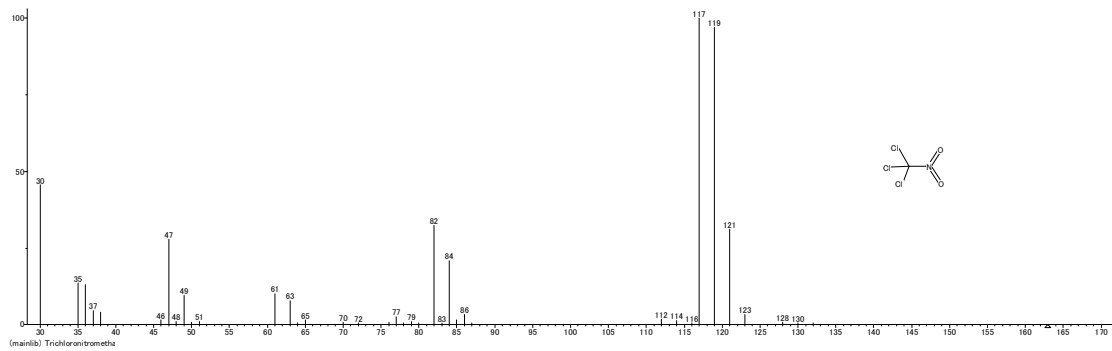
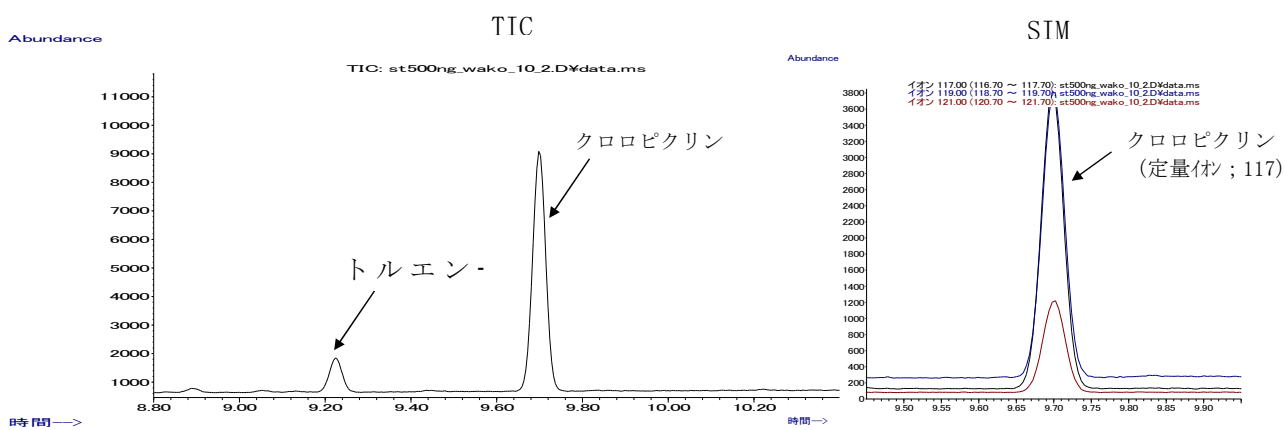
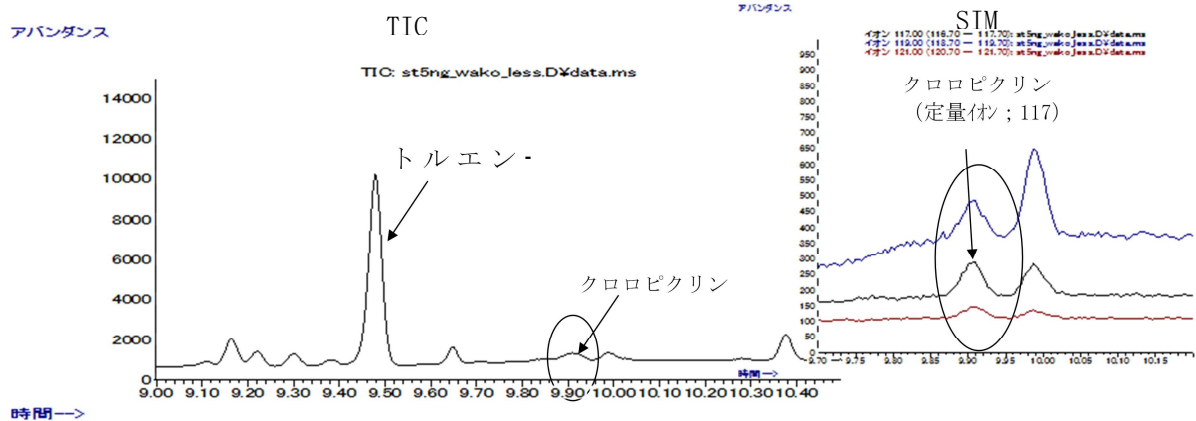


図3 クロロピクリンの質量スペクトル



(上) 0.005 μ g/mL (スプリットレス注入法)

(下) 0.5 μ g/mL (スプリット注入法 (10 : 1))

図4 測定クロマトグラム (TICおよびSIM (117,119,121))

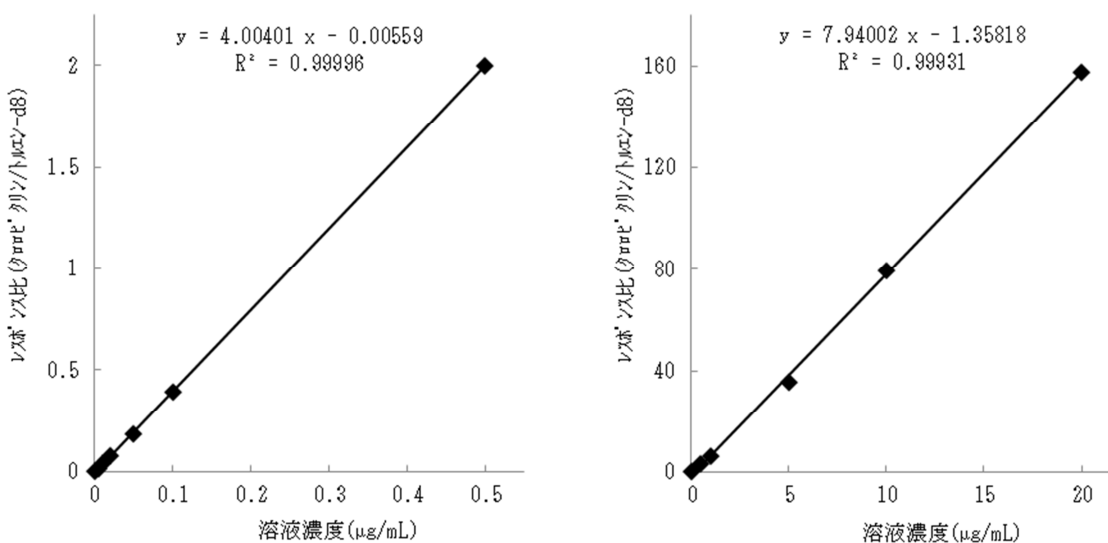
8. 検量線

検量線を内部標準物質（トルエン-d8）入り酢酸エチルで希釈し、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20 µg/mL の10段階の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認した。

その結果、全濃度範囲で良好な直線性が得られなかった。

よって、低濃度側（0.005～0.5 µg/mL）と高濃度側（0.500～20 µg/mL）の2領域に分け検量線を作成した。結果として、2つの検量線共に良好な直線性（相関係数（r）＝0.999以上）が得られた。

作成した検量線を図5に示す。



低濃度側（スプリットレス）

高濃度側（スプリット（10:1））

図5 クロロピクリンの検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の0.005 µg/mL（0.1 L/min で240分間測定した場合、気中濃度0.000062 ppm、Eの1/1600に相当）を5サンプル分析し、その標準偏差（SD）を算出した。得られた標準偏差（SD）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。

$$\text{検出下限 (ng/mL)} = 3\text{SD} / a$$

$$\text{定量下限 (ng/mL)} = 10\text{SD} / a$$

* a は検量線の傾き

その結果、検出下限および定量下限は下記の表6に示す。定量下限値より求められる気中濃度は24 L採気で0.000014 ppm（0.000096 mg/m³）となり、E（0.1ppm（0.67 mg/m³））の1/7100となる。

表6 検出下限・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 (µg/mL)	0.000345	0.00115
24L採気時の気中濃度 (ppm) *	0.0000043	0.000014
(mg/m ³)	0.000029	0.000096
*		
1L採気時の気中濃度 (ppm) *	0.00010	0.00034
(mg/m ³)	0.00069	0.0023
*		

* 2 mL脱着とした時

備考：溶液濃度の検出下限 (3SD) および定量下限 (10SD) は、有効数字3桁で4桁目を切り上げた。

気中濃度の検出下限および定量下限は、有効数字2桁で四捨五入とした。

10. 添加回収率 (通気試験)

回収率試験は、E (0.1 ppm (0.67 mg/m³)) の1/1000から2倍の気中空気を0.1 L/minで240分間吸引した時に、捕集剤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を捕集管に0.016 µg (0.001E相当)、1.6 µg (0.1E相当)、32 µg (2E相当) 添加後、直ちに0.1 L/minで240分間室内空気を通気 (室温17.0±1°C、湿度45±5%) させた。その後、脱着・分析を行い、回収率を求めた。

その結果を表7に示す。いずれの濃度でも平均回収率は90%以上であった。

表7 回収率

添加量 (µg)	回収率 (%)			RSD (%)
	Mean	±	SD	
0.016 (0.001E相当)	98.0	±	6.8	7.0
1.6 (0.1E相当)	94.7	±	1.5	1.6
32 (2E相当)	93.9	±	6.1	6.5

(n=5)

11. 保存性

保存性試験は、E (0.1 ppm (0.67 mg/m³)) の1/1000から2倍の気中空気を0.1 L/minで240分間吸引した時に、捕集剤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を捕集管に0.016 µg (0.001E相当)、1.6 µg (0.1E相当)、32 µg (2E相当) 添加後、直ちに0.1 L/minで5分間室内空気を通気 (室温17.5±0.5°C、湿度33±2%) させたものを冷蔵庫 (5°C) 保管した。

サンプル調製直後を基準 (0日目) とし、1、3、9日後に脱着・分析を行い、保存率を確認した。

その結果を表8、図6に示す。いずれの濃度でも9日後までは冷蔵保存することで90%以上保存できることが確認された。

表 8 保存率

添 加 量 (μg)	保存 日数	保存率 (%)			R S D (%)
		M e a n		S D	
0.016 (0.001E 相当)	0	100	\pm	7.8	8.1
	1	98.3	\pm	7.7	8.1
	3	99.9	\pm	7.3	7.5
	9	100.6	\pm	5.8	6.0
1.6 (0.1E 相当)	0	100	\pm	5.1	5.4
	1	97.1	\pm	1.7	1.9
	3	101.5	\pm	3.3	3.4
	9	96.3	\pm	1.4	1.5
32 (2E 相当)	0	100	\pm	4.1	4.2
	1	106.3	\pm	4.1	4.0
	3	96.1	\pm	5.3	5.7
	9	96.6	\pm	4.2	4.4

(n=3)

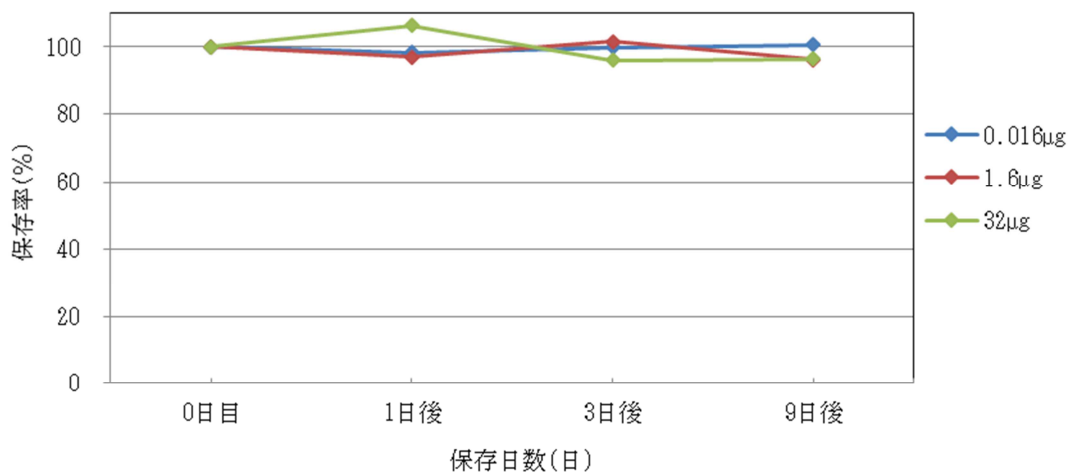


図 6 保存率

1 2. まとめ

本検討の結果、クロロピクリンを E (0.1 ppm (0.67 mg/m³)) の 1/1000 から 2 倍まで精度良く、測定および分析できることを確認した。

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. 厚生労働省 職場のあんぜんサイト GHS モデル SDS 情報
2. Occupational Safety and Health Administration (OSHA) : Method No,PV210

(別紙)

クロロピクリン標準測定分析法

化学式：CCl ₃ NO ₂		分子量：164.39	CAS No.：76-06-2
許容濃度等： 日本産業衛生学会：0.1 ppm(0.67 mg/m ³) ACGIH(TLV-TWA)：0.1 ppm(0.67 mg/m ³) 管理濃度：設定されていない		物性等 沸 点：112℃ 融 点：-64℃ 蒸気圧：2.7 kPa (20℃) 性 状：常温・常圧でわずかに油状、無色の液体 強い刺激性と催涙性を有した揮発性の淡黄色透明液体	
別名：クロロピクリン、ニトロトリクロロメタン			
サンプリング		分析	
サンプラー：XAD-4 SKC 製 Cat No.226-175 (400mg/200 mg) サンプリング流量：0.1 L/min サンプリング時間：240 分間 (24 L)		分析方法：ガスクロマトグラフ-質量分析法 (GC/MS) 脱着溶媒：酢酸エチル 2 mL 60 min 静置 (時々振とう) 分析機器：Agilent Technologies 7890B GC/5977B MSD <GC 部> カラム：HP-5MS (長さ 30 m×内径 0.25 mm、1.0 μm) オープン温度：40℃ (5min) → 10℃/min → 250℃ (0min) 注入口温度：250℃ イオン源温度：230℃ インターフェース温度：280℃ 注入法：スプリットレス (低濃度)、スプリット (10:1) (高濃度) 注入量：1 μL (ウール付インサート) キャリアガス：He 0.9 mL/min	
保存性：冷蔵 (5℃) で少なくとも 10 日間までは変化がないことを確認。 ブランク：検出せず		<MS 部> イオン化法：EI 法 イオン化電圧：70eV 測定モード：SIM 測定質量数 (m/z) クロロピクリン：定量イオン 117 (確認用 119, 121) トルエン-d8：定量イオン 98 (確認用 100)	
精度		定量法：内部標準法 検量線：下記の範囲で直線性が得られている。 低濃度側：0.005～0.5 μg/mL 高濃度側：0.5～20 μg/mL 内部標準：トルエン-d8 約 2.5μg/mL を 2μL 添加 (脱着液上澄み 0.5mL に添加) 分析時の保持時間 クロロピクリン：スプリットレス 9.9 min 付近 スプリット (10:1) 9.7 min 付近 トルエン-d8：スプリットレス 9.5 min 付近 スプリット (10:1) 9.2 min 付近	
脱着率：添加量0.016 μg の場合 92.8% 1.6 μg の場合 91.3% 32 μg の場合 102.1%			
回収率：添加量0.016 μg の場合 98.0% (4 時間) 1.6 μg の場合 94.7% 32 μg の場合 93.9%			
定量下限 (10SD) 0.00115 μg/mL 0.000014 ppm (採気量：24 L、抽出液量：2 mL) 0.00034 ppm (採気量：1 L、抽出液量：2 mL)			
検出下限 (3SD) 0.000345 μg/mL 0.0000043 ppm (採気量：24 L、抽出液量：2 mL) 0.00010 ppm (採気量：1 L、抽出液量：2 mL)			
適用：個人ばく露測定、作業環境測定			
妨害：なし			
文献：1. 厚生労働省 職場の安全サイト GHS モデル SDS 情報 2. Occupational Safety and Health Administration (OSHA)：Method No,PV2103			
作成日；平成 29 年 1 月 17 日			