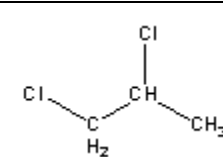


1,2-ジクロロプロパンの測定手法検討結果

1. はじめに

1,2-ジクロロプロパンの物理化学的性状を示した¹⁾ (表 1)。

表 1 1,2-ジクロロプロパンの物理化学的性状

CAS No.	78-87-5	
別名	塩化プロピレン, 二塩化プロピレン	
用途	金属用洗剤, 油脂・樹脂・ゴム・ワックス・アスファルト溶剤, ドライクリーニング用溶剤, 四塩化炭素・テトラクロロエチレン合成原料	
構造式		
分子量	112.99	
物性	比重	1.159
	沸点	96.4°C
	融点	-100.4°C
	蒸気圧	7.1kPa
	形状	無色液体
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	10ppm (TLV-TWA)

気中濃度として、目標濃度 (TLV-TWA ; 10ppm の 1/1000) の 1/10 (0.001ppm) から 2 倍 (20ppm) 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

JOURNAL OF PESTICIDE REFORM²⁾では、1,3-ジクロロプロペン (cis-, trans-) の共存が示唆されている。また、印刷作業場で使用する溶剤の SDS (MSDS) によると、1,2-ジクロロプロパンの他、1,1,1-トリクロロエタンおよびジクロロメタンなどが含まれることから、今回は上記物質に異性体の 1,3-ジクロロプロパンを加えた 5 種についての一斉分析を検討した。

現在 1,2-ジクロロプロパンの測定およびその分析方法に関する公定法として、NIOSH Manual of Analytical Methods No.1013³⁾ が示されており、「石油系活性炭捕集-15%アセトン/シクロヘキサン脱着」で行っている。

3. 捕集および分析条件

当センターで 1,3-ジクロロプロペンの測定・分析方法の検討を行った際、1,2-ジクロロプロパンの挙動も同時に調べていることから、今回の検討は 1,3-ジクロロプロペン標準測定分析法⁴⁾を参考に、捕集剤は石油系合成活性炭管 [球状活性炭 (充填量 ; 100mg/50mg)] を、脱着溶媒は内部標準物質 (トルエン-d8) 入り二硫化炭素を用いた。

内部標準物質は従来、目的物質の d 体を使用しており、今回も当初 1,2-ジクロロプロパン-d6 を選択したが、1,2-ジクロロプロパンの定量イオン (63) が 1,2-ジクロロプロパン-d6 でも検出されるため、

正確に定量することができなかった。そこで、今回は VOC の分析で一般的に使用されているトルエン-d8 を内部標準物質として使用した。

カラムは、1,3-ジクロロプロペンでは Inert Cap Pure-WAX を使用したが、1,2-ジクロロプロパンのピーク幅が広く、形状もよくなかったことから、今回は AQUATIC-2 を使用し、感度・精度の高いガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS 法) を用いて、内部標準法で行うこととした。

捕集および分析条件を表 2 以下に示す。

表2 捕集および分析条件

捕集剤	球状活性炭(100/50mg);No.258 (ガステック社製)
脱着溶媒	二硫化炭素 (作業環境測定用;和光純薬) 1mL
脱着時間	1時間室温放置
内部標準物質	トルエン-d8(TOL-d8);10 μg/mL (和光純薬)
装置	Agilent GC6890N+Agilent5973inert
カラム	InertCap AQUATIC-2 60m×0.25mm, 1.4 μm (GLサイエンス)
カラム温度	40°C (1min.) -10°C/min. -200°C (0min.)
注入方法	パルスドスプリット;50:1 パルス圧 40.0psi(1min.)
注入量	1 μL
注入口温度	230°C
MSインターフェイス温度	230°C
MSイオン源温度	230°C
m/z	定量イオン;63, 確認イオン;76 (TOL-d8) 定量イオン;98, 確認イオン;70)
キャリアーガス	He 1.00mL/min.

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の確認を行ったところ、1,2-ジクロロプロパンのリテンションタイムおよび定量イオンにピークは認められなかった。

5. 破過

今回の検討で使用する活性炭管について、最も高濃度 (568.4 μg/μL) の標準液を活性炭管に 4.0 μL 添加、室内空気を流量 0.1L/min で 4 時間吸引し、2 層目への破過の有無を確認した。

その結果、4 時間通気させても破過は生じなかった (表 3)。したがって、サンプリング時間は最長 4 時間とし、さらに長時間作業がある場合には活性炭管を交換することとする。

表3 破過の確認

	回収率 (%)		
	Mean		SD
1層目	95	±	0.9
2層目	0	±	0.0

n=5

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 の方法⁵⁾に従って行った。すなわち、目標濃度 (TLV-TWA ; 10ppm の 1/1000) の 1/10 (0.001ppm) および 2 倍 (20ppm) の室内空気を 0.1L/min で 4 時間吸引した時に、サンプラー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 (0.02842 μg/μL から 568.4 μg/μL の範囲の 7 濃度) をそれぞれ 4.0 μL ずつ活性炭管に添加した。添加後直ちに、0.1L/min で 5 分間室内空気を吸引 (24.3°C, 66.4%(R.H.)) させ、キャップをした後、4°Cで一昼夜保存した。なお、上記操作と同様に、1mL の脱着溶媒に各標準液を 4.0 μL 添加して調製

した溶液を対照とした。

その結果、脱着率は94 から 103%であった (表 4)

表4 脱着率

添加量 (μg)	脱着率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.11368	94	±	4.0	4.3
1.1368	96	±	2.3	2.4
11.368	95	±	2.7	2.8
56.840	103	±	2.4	2.3
113.68	103	±	1.4	1.3
1136.8	100	±	1.0	1.0
2273.6	98	±	1.9	2.0

n=5

7. クロマトグラム

標準液 (二硫化炭素ベース) のクロマトグラムを図 1 に示す。

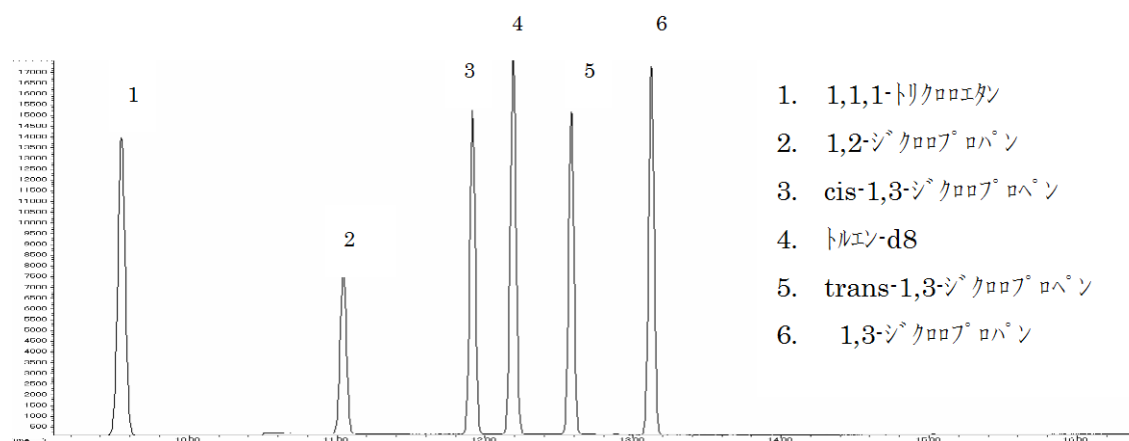


図 1 混合標準液のクロマトグラム

8. 検量線

標準液を内部標準物質 (トルエン-d8) 入り二硫化炭素で希釈、12 段階の標準系列を調製し (0.11368 μg/mL から 2273.6 μg/mL の範囲となる)、検量線の直線性について確認を行った。

その結果、良好な直線性が得られた (図 2)。

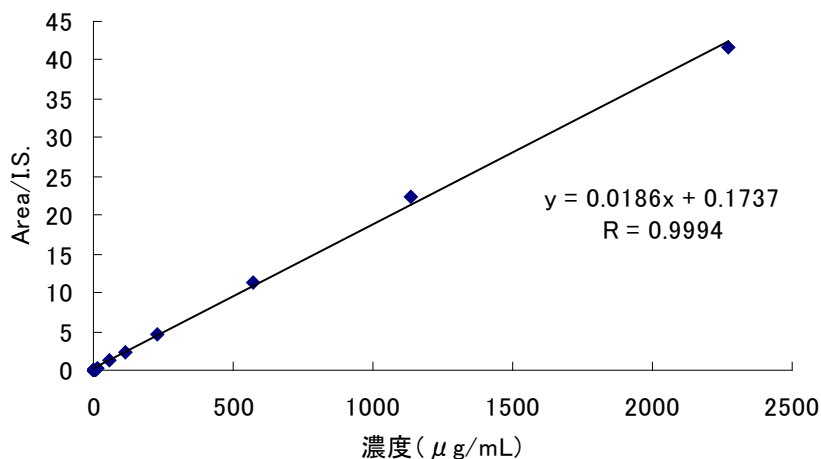


図 2 1,2-ジクロロプロパンの検量線

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した混合標準溶液の最低濃度 $0.11368 \mu\text{g/mL}$ (0.1L/min で 4 時間測定した場合；気中濃度 0.00103ppm に相当) を 5 サンプル分析し、1,2-ジクロロプロパン/トルエン-d8 を求め、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

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

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

※ a は検量線の傾き

その結果、検出下限および定量下限は表 5 に示すとおりとなり、 0.1L/min で 4 時間測定した場合 (24L 採気)、目標定量下限値 (0.01ppm) をクリアすることができた。

表5 検出・定量下限

	検出下限値(3SD)	定量下限値(10SD)
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.00716	0.02387
24L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0000646	0.0002154

n=5

10. 添加回収率

6. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液 ($0.02842 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ から $568.4 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ の範囲の 7 濃度) を $4.0 \mu\text{L}$ 添加した後、直ちに 0.1L/min で 4 時間室内空気を吸引 (24.1 から 26.3°C , 44.9 から $63.8\%(\text{R.H.})$) した。その後、脱着・分析を行った。

その結果、添加回収率は 94 から 102%であった (表 6)。

表6 添加回収率

添加量 (μg)	回収率 (%)			RSD (%)
	Mean		SD	
0.11368	96	±	2.1	2.2
1.1368	94	±	2.4	2.5
11.368	96	±	1.5	1.5
56.840	95	±	0.9	0.9
113.68	98	±	1.2	1.3
1136.8	97	±	1.1	1.1
2273.6	102	±	1.4	1.3

n=5

10. 保存性

6. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準液 ($0.2842 \mu\text{g}/\mu\text{L}$, $2.842 \mu\text{g}/\mu\text{L}$, $28.42 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ および $284.2 \mu\text{g}/\mu\text{L}$) を $4.0 \mu\text{L}$ 添加後、直ちに 0.1L/min で 4 時間室内空気を吸引 (23.9 から 25.0°C , 58.9 から $73.8\%(\text{R.H.})$) した。その後、両端にキャップをし、 4°C 保存した。捕集直後を基準 (0 日目) とし、1, 3, 6 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。

その結果、いずれの濃度でも 6 日目までは保存可能 (6 日目において保存率はそれぞれ 95%以上) であることが確認された (表 7、図 3)。

表7 保存性

添加量 (μg)	保存日数	保存率 (%)			RSD (%)
		Mean		SD	
1.1368	0	100	±	1.8	1.8
	1	101	±	1.9	1.9
	3	102	±	2.5	2.5
	6	103	±	1.4	1.3
11.368	0	100	±	1.5	1.5
	1	101	±	2.5	2.5
	3	102	±	2.0	2.0
	6	101	±	1.5	1.5
113.68	0	100	±	1.3	1.3
	1	97	±	1.6	1.7
	3	95	±	2.0	2.1
	6	96	±	1.9	1.9
1136.8	0	100	±	0.9	0.9
	1	101	±	1.3	1.3
	3	100	±	1.6	1.6
	6	102	±	1.3	1.3

n=5

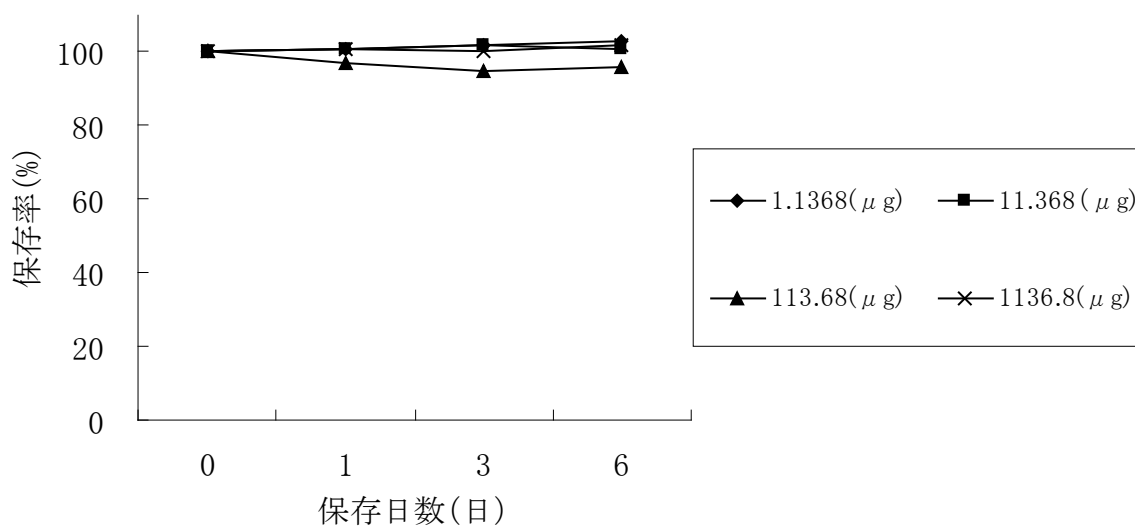


図3 保存性

1.1. まとめ

本検討の結果、1,2-ジクロロプロパ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。

1.2. 検討担当機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

1 3. 参考文献

- 1) 製品安全データシート (1,2-ジクロロプロパン) 、厚生労働省、2009
http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen_pg/GHS_MSD_DET.aspx
- 2) JOURNAL OF PESTICIDE REFORM (1,3-Dichloropropene)、P.33-37、VOL.12、SPRING 1992
- 3) NIOSH Manual of Analytical Methods Fourth Edition、Method No.1013 Propylene Dichloride、
The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH ; Method 1013)、1994
- 4) 1,3-ジクロロプロパン標準測定分析法、化学物質のリスク評価検討会報告書 (平成 23 年度ばく露実
態調査対象物質に係るリスク評価) 別冊 07、厚生労働省、平成 24 年 8 月
- 5) Methods for the Determination of Hazardous Substances、33/2 Sorbent tube standards
(Preparation by the syringe injection technique) 、Health and Safety Executive (HSE) 、Feb.
1997

(別紙)

1,2-ジクロロプロパン標準測定分析法

化学式: $C_3H_6Cl_2$	分子量:112.99	CASNo.: 78-87-5
許容濃度等 : OSHA — NIOSH — ACGIH 10ppm (TLV-TWA)	物性等 沸点 : 96.4°C 融点 : -100.4°C 形状 : 無色液体	
別名 塩化プロピレン, 二塩化プロピレン		
サンプリング	分析	
<p>サンプラー : No.258 球状活性炭管 (100/50mg) (綑ガステック)</p> <p>サンプリング流量 : 0.1L/min</p> <p>サンプリング時間 : 4時間 (24L)</p> <p>保存性 : 添加量 1.1368 μg, 11.368 μg, 113.68 μg および 1136.8 μg いずれの 場合も、冷蔵で少なくとも 6 日間まで は変化がないことを確認</p>	<p>分析方法 : ガスクロマトグラフ質量分析法</p> <p>脱着 : 二硫化炭素 (作業環境測定用) 1 mL 1 時間放置 (内部標準物質 (I.S.) ; トルエン-d8)</p> <p>機器 : Agilent GC6890N+Agilent5973 inert</p> <p>カラム : InertCap AQUATIC-2 60m×0.25mm, 1.4 μm</p> <p>注入口温度 : 230°C</p> <p>MS インターフェイス温度 : 230°C</p> <p>MS イオン源温度 : 230°C</p> <p>m/z : 定量イオン ; 63, 確認イオン ; 76 (I.S. : 定量イオン ; 98, 確認イオン ; 70)</p> <p>カラム温度 40°C (1min) - 10°C/min - 200°C (0min)</p> <p>注入法 : パスルドスプリット 50:1</p> <p>試料液導入量 : 1 μL</p> <p>キャリアーガス : He 1.00mL/min</p> <p>検量線 : 0.11368 - 2273.6 μg/mL の範囲で直線</p> <p>定量法 : 内部標準法</p>	
精度		
<p>脱着率 ; 添加量 0.11368 μg の場合 94%</p> <p>1.1368 μg 96%</p> <p>11.368 μg 95%</p> <p>56.840 μg 103%</p> <p>113.68 μg 103%</p> <p>1136.8 μg 100%</p> <p>2273.6 μg 98%</p> <p>回収率 ; 添加量 0.11368 μg の場合 96%</p> <p>1.1368 μg 94%</p> <p>11.368 μg 96%</p> <p>56.840 μg 95%</p> <p>113.68 μg 98%</p> <p>1136.8 μg 97%</p> <p>2273.6 μg 102%</p>		
<p>定量下限 (10 σ) 0.02387 μg/mL 0.0002154ppm (採気量;24L)</p> <p>検出下限 (3 σ) 0.00716 μg/mL 0.0000646ppm (採気量;24L)</p>		
適用 :		
妨害 : 共存物質として 1,3-ジクロロプロパンが混在する可能性あり		

検討担当機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター