

1,3-ジクロロプロペンの測定・分析法に関する検討結果報告書

平成21年2月27日

██

【はじめに】

表1に1,3-ジクロロプロペンの物性および許容濃度を示した。

表1 1,3-ジクロロプロペンについて

CAS No.	542-75-6	
構造式	<chem>CHCl=CHCH2Cl</chem>	
分子量	110.97	
物性	比重	1.23 (cis-), 1.22 (trans-)
	沸点	104°C (cis-), 112°C (trans-)
	融点	-85°C (cis-), -25°C (trans-)
	蒸気圧	4.9kPa (cis-), 2.3kPa (trans-)
許容濃度等	OSHA	—
	NIOSH	—
	ACGIH	1ppm (TLV-TWA)

測定対象濃度として第二次評価値の1/1000を目標定量下限値(0.001ppm)とし、個人ばく露測定および作業環境測定基準に準じた10分間捕集で測定できる方法について、検討を行った。

1. 文献調査

JOURNAL OF PESTICIDE REFORMでは、1,3-ジクロロプロペンの共存物質として1,2-ジクロロプロパンが、安定剤としてエピクロロヒドリンが混在していることが示唆されている。また、OECD SIDS Initial Assessment Reportでは、1,3-ジクロロ-2-ブテンの共存も示唆されていることから、今回は上記物質3種についての一斉分析を検討した。

なお、現在1,3-ジクロロプロペンの測定およびその分析方法に関する公定法は、DFG Analysest of Hazardous Substances in Air (Volume 7, P.41)等でいくつか示されており、いずれも「活性炭捕集—二硫化炭素脱着」で行っている。

2. 捕集および分析条件

当センターで1,4-ジクロロ-2-ブテンの測定・分析法の検討を行った際、1,3-ジクロロプロペンの挙動も同時に調べていることから、今回の検討は1,4-ジクロロ-2-ブテンの方法を参考に、捕集材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(1,3-ジクロロプロペン-d₄)入り二硫化炭素を用いた。カラムはより分離のよかったInert Cap Pure-WAXを使用し、感度・精度の高いGC-MS法を用いて、内部標準法で行うこととした。

なお今回の検討は、cis-およびtrans-1,3-ジクロロプロペンの標準品(東京化成販売㈱、cis-; 98.0%, trans-; 96.0%)を混合した標準溶液(混合標準溶液)を用いて行い、結果はcis-, trans-およびcis+transで表現した。

捕集および分析条件を表2に示す。

表2 捕集および分析条件

捕集材	球状活性炭(100/50mg);ガステック社製(No.258)
脱着溶媒	二硫化炭素(作業環境測定用)
	1mL
脱着時間	1時間室温放置
内部標準物質	1,3-ジクロロプロペン-d4(1,3-DCP-d4);0.1 μ g/mL
装置	Agilent GC6890N+Agilent5973inert
カラム	Inert Cap Pure-WAX 30m $\times$ 0.25mm, 0.5 μ m
カラム温度	40 $^{\circ}$ C(1min.)-10 $^{\circ}$ C/min.-200 $^{\circ}$ C(0min.)
注入方法	パルスドスプリトレス;パルス圧 25.0psi(1min.)
注入量	2 μ L
注入口温度	230 $^{\circ}$ C
MSインターフェイス温度	230 $^{\circ}$ C
MSイオン源温度	230 $^{\circ}$ C
m/z	定量イオン;75, 確認イオン;110 (1,3-DCP-d4 定量イオン;79, 確認イオン;114)
キャリアーガス	He 1.00mL/min.

3. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2の方法に従って行った。すなわち、第二次評価値の2倍(2ppm)、第二次評価値(1ppm)、その1/100(0.01ppm)および目標定量下限値(0.001ppm)の空気を0.1L/minで4時間および0.2L/minで10分間吸引した時に、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、その量となるように各溶媒で調製した混合標準液(cis-; 3.014 μ g/mL-60270 μ g/mL, trans-; 2.928 μ g/mL-58560 μ g/mL)をそれぞれ4.5 μ Lずつ添加した。添加後直ちに、0.1L/minで5分間室内空気を吸引(22.3 $^{\circ}$ C, 38.1%(R.H.))させ、キャップをし4 $^{\circ}$ Cで一昼夜保存した。なお、上記操作と同様に、1mLの脱着溶媒に各混合標準液を4.5 μ L添加して調製した溶液を対照とした。

その結果、脱着率は93-99%((cis+trans)として)であった(表3)。

表3 脱着率

添加量 (μ g)	脱着率 (%)	
	Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン		
0.0136	99	0.5
0.0678	99	2.0
0.1356	97	2.2
1.3563	94	1.8
13.563	92	4.4
27.122	93	5.0
135.61	96	3.9
271.22	94	5.6
trans-1,3-ジクロロプロペン		
0.0132	99	0.6
0.0659	99	1.5
0.1318	98	1.8
1.3176	93	5.1
13.176	94	4.4
26.352	93	5.8
131.76	98	3.2
263.52	98	2.0
(cis + trans)-1,3ジクロロプロペン		
0.0267	99	0.4
0.1337	99	1.7
0.2674	97	2.0
2.6739	93	3.8
26.7390	93	4.4
53.4735	93	5.4
267.368	97	3.5
534.735	96	3.2

n = 5

4. クロマトグラム

混合標準液（二硫化炭素ベース）のクロマトグラムを図1に示す。

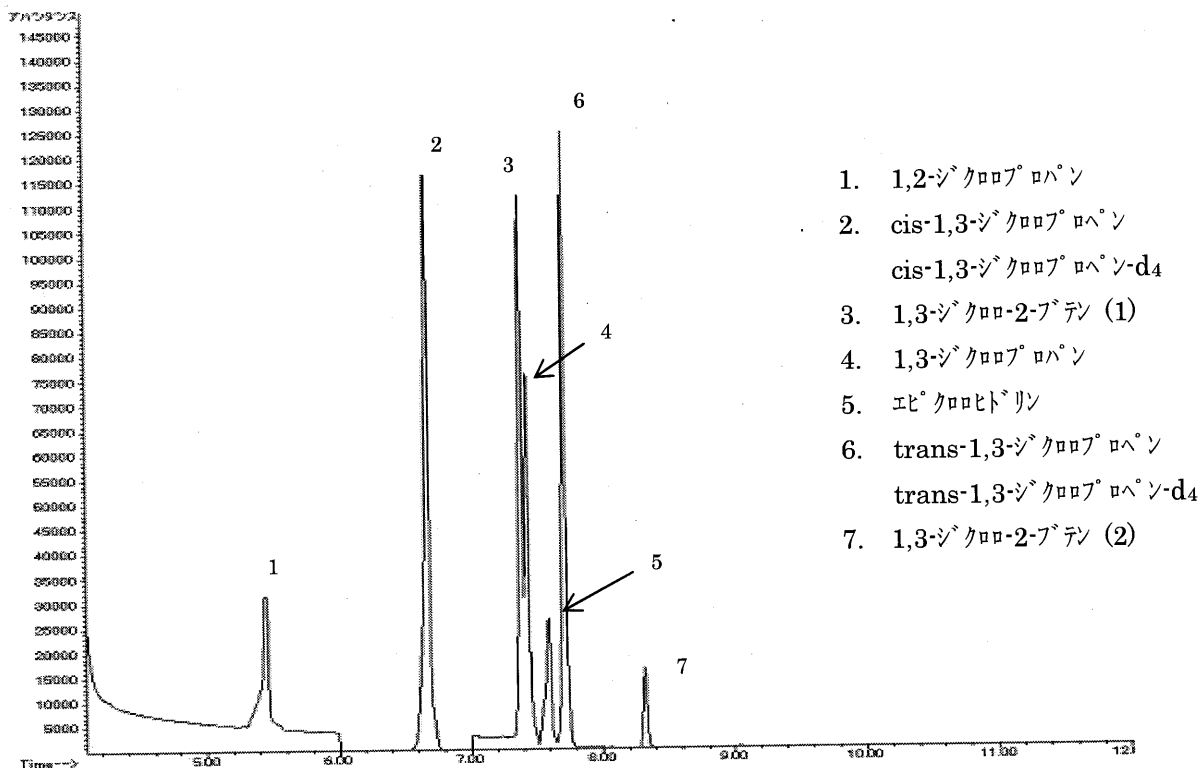


図1 混合標準液のクロマトグラム

5. 検量線

混合標準溶液を内部標準物質（1,3-ジクロロプロペン-d₄）入り二硫化炭素で希釈し14段階の標準系列を調製した（cis- ; 0.00241 μg/mL - 241.08 μg/mL, trans- ; 0.00234 μg/mL - 234.24 μg/mL の範囲となる）。そして、検量線の直線性について確認を行った。

その結果、cis-およびtrans-とも良好な直線性が得られた（図2、図3）。

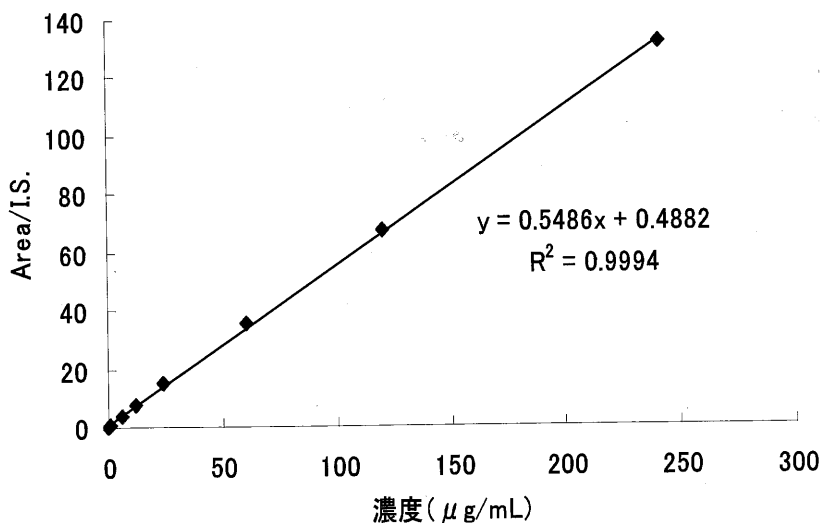


図2 cis-1,3-ジクロロプロペンの検量線

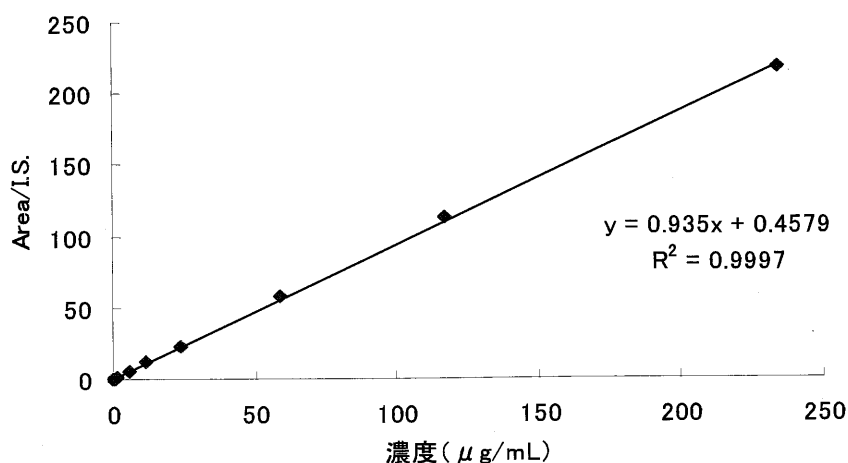


図3 trans-1,3-ジクロロプロペンの検量線

6. 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 $0.00475 \mu\text{g/mL}$ (cis+trans として) (0.1L/min で 4 時間測定した場合; 気中濃度 0.000022ppm , 0.2L/min で 10 分間測定した場合; 気中濃度 0.00026ppm に相当) を 5 サンプル分析し、1,3-ジクロロプロペン/1,3-ジクロロプロペン- d_4 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。

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

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

* : a は検量線の傾き

その結果、各検出下限および定量下限は表 4 に示すとおりとなり、 0.1L/min で 4 時間測定した場合、 0.2L/min で 10 分間測定した場合いずれも目標定量下限値 (0.001ppm) をクリアすることができた。

表4 検出・定量下限

		検出下限値(3SD) 定量下限値(10SD)	
cis-1,3-ジクロロプロペン	溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.00131	0.00437
	24L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0000120	0.0000402
	2L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0001445	0.0004818
trans-1,3-ジクロロプロペン	溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.00079	0.00263
	24L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0000072	0.0000242
	2L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0000870	0.0002899
(cis+trans)-1,3-ジクロロプロペン	溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.00210	0.00700
	24L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0000096	0.0000322
	2L採気時の気中濃度 (ppm)	0.0001158	0.0003858

n=5

7. ブランクの確認

内部標準物質入り溶媒ブランク及びサンプラーブランクの確認を行ったところ、cis-1,3-ジクロロプロペンのリテンションタイム及び定量イオンにピークが認められた。したがって、分析時には内部標準物質入り溶媒ブランク及びサンプラーブランクの分析が必要である。

8. 破過の確認

今回の検討で使用するうち最も高濃度 (cis- ; 60270 μ g/mL, trans- ; 58560 μ g/mL) の混合標準液を 4.5 μ L 添加、室内空気を流量 0.1L/min で 4 時間吸引し、二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 5)。よって、個人ばく露の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サンプラーを交換することとする。

表5 破過の確認

		回収率 (%)	
		Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン	1層目	94.33	2.14
	2層目	0.02	0.00
trans-1,3-ジクロロプロペン	1層目	98.31	1.81
	2層目	0.01	0.00
(cis + trans)-1,3-ジクロロプロペン	1層目	96.79	1.91
	2層目	0.02	0.00

n=5

9. 添加回収率

9-1. 個人ばく露

3. 脱着率の実験操作と同様に、捕集管に混合標準溶液 (cis- ; 15.07 μ g/mL, 301.4 μ g/mL, 3014 μ g/mL および 30135 μ g/mL, trans- ; 14.64 μ g/mL, 292.8 μ g/mL, 2928 μ g/mL および 29280 μ g/mL) を 4.5 μ L 添加し、直ちに 0.1L/min で 4 時間室内空気を吸引 (20.0-22.0°C, 20.4-31.0%(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 94-96% ((cis+trans)として) であった (表 6)。

表6 添加回収率

添加量 (μ g)	回収率 (%)	
	Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン		
0.06782	96	0.8
1.3563	91	4.4
13.563	91	4.4
135.61	94	2.0
trans-1,3-ジクロロプロペン		
0.06588	95	0.8
1.3176	100	1.2
13.176	100	1.2
131.76	95	1.8
(cis + trans)-1,3-ジクロロプロペン		
0.13370	96	0.7
2.6739	96	1.8
26.739	94	1.8
267.37	95	1.9

n=5

9-2. 作業環境測定

3. 脱着率の実験操作と同様に、捕集管に混合標準溶液 (cis- ; 3.014 μ g/mL, 30.14 μ g/mL, 3014 μ g/mL および 6027 μ g/mL, trans- ; 2.928 μ g/mL, 29.28 μ g/mL, 2928 μ g/mL および 5856 μ g/mL) を 4.5 μ L 添加し、直ちに 0.2L/min で 10 分間室内空気を吸引 (18.9-20.2°C, 31.0-32.9%(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 98–99% ((cis+trans)として) であった (表 7)。

表7 添加回収率

添加量 (μ g)	回収率 (%)	
	Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン		
0.01356	99	0.8
0.13563	97	2.1
13.563	94	3.9
27.122	95	5.3
trans-1,3-ジクロロプロペン		
0.01318	98	1.1
0.13176	98	1.5
13.176	102	0.5
26.352	101	1.0
(cis + trans)-1,3-ジクロロプロペン		
0.02674	98	0.9
0.26739	98	1.7
26.739	99	1.4
53.474	99	2.1

n=5

10. 保存性

10-1. 個人ばく露

3. 脱着率の実験操作と同様に、捕集管に混合標準溶液 (cis-; 15.07 μ g/mL および 30135 μ g/mL, trans-; 14.64 μ g/mL および 29280 μ g/mL) を 4.5 μ L 添加し、直ちに 0.1L/min で 4 時間室内空気を吸引 (20.7–23.2°C, 23.2–40.8%(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 97%) であることが確認された (表 8-1, 表 8-2、図 4, 図 5)。

表8-1 保存性

保存日数	添加量 (μ g)	保存率 (%)	
		Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン	0.0678		
0		100	0.5
1		96	1.3
3		96	1.7
6		97	2.3
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.0659		
0		100	0.6
1		97	1.8
3		97	1.6
6		97	3.2
(cis + trans)-1,3-ジクロロプロペン	0.1337		
0		100	0.5
1		97	1.4
3		97	1.5
6		97	2.8

n=5

表8-2 保存性

保存日数	添加量 (μg)	保存率 (%)	
		Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン	135.61		
0		100	2.1
1		99	3.0
3		99	2.6
6		97	2.1
trans-1,3-ジクロロプロペン	131.76		
0		100	1.9
1		99	2.1
3		98	2.9
6		97	2.7
(cis + trans)-1,3-ジクロロプロペン	267.37		
0		100	2.0
1		99	2.3
3		99	2.8
6		97	2.5

n=5

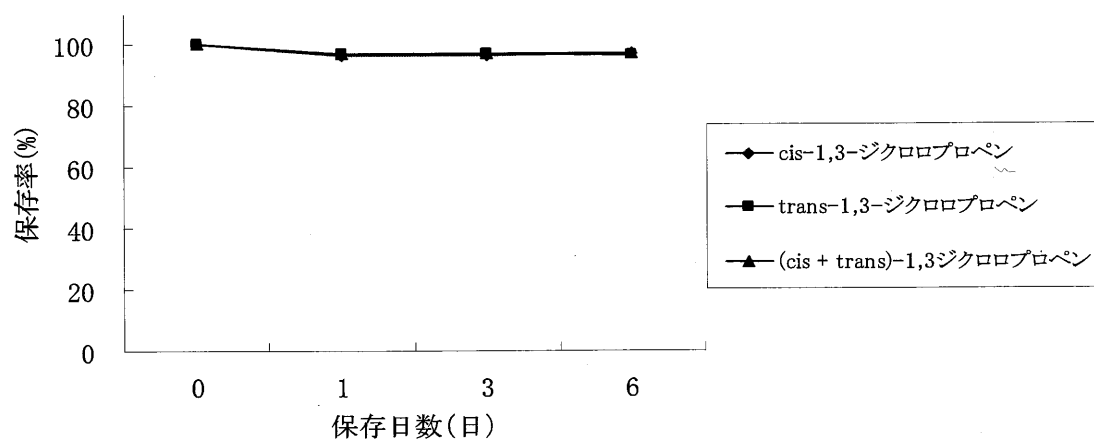


図4 保存性 (cis-添加量 ; 0.068 μg , trans-添加量 ; 0.066 μg)

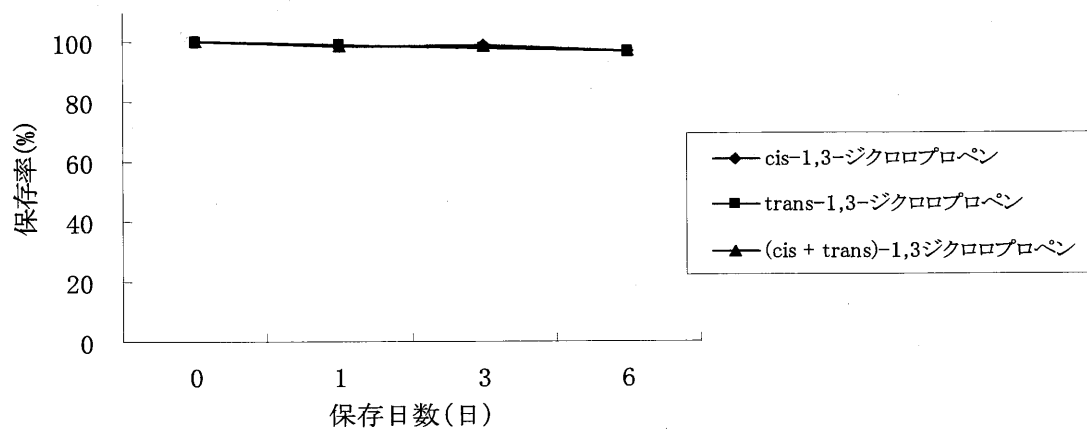


図5 保存性 (cis-添加量 ; 135.61 μg , trans-添加量 ; 131.76 μg)

10-2. 作業環境測定

3. 脱着率の実験操作と同様に、捕集管に混合標準溶液 (cis- ; 3.014 μ g/mL および 6027 μ g/mL, trans- ; 2.928 μ g/mL および 5856 μ g/mL) を 4.5 μ L 添加し、直ちに 0.2L/min で 10 分間室内空気を吸引 (21.2-21.4 $^{\circ}$ C, 32.9-34.8%(R.H.)) した。その後、両端にキャップをし、4 $^{\circ}$ 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 100%) であることが確認された (表 9-1, 表 9-2、図 6, 図 7)。

表9-1 保存性

保存日数	添加量 (μ g)	保存率 (%)	
		Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン	0.0136		
0		100	0.4
1		99	0.4
3		96	1.8
6		100	1.1
trans-1,3-ジクロロプロペン	0.0132		
0		100	0.5
1		99	0.4
3		97	2.5
6		100	1.7
(cis + trans)-1,3-ジクロロプロペン	0.0267		
0		100	0.4
1		99	0.4
3		97	2.2
6		100	1.4

n=5

表9-2 保存性

保存日数	添加量 (μ g)	保存率 (%)	
		Mean	SD
cis-1,3-ジクロロプロペン	27.122		
0		100	5.5
1		104	2.5
3		99	5.9
6		99	2.5
trans-1,3-ジクロロプロペン	26.352		
0		100	1.0
1		98	2.1
3		91	5.1
6		97	1.2
(cis + trans)-1,3-ジクロロプロペン	53.474		
0		100	2.9
1		101	2.2
3		95	5.1
6		99	1.1

n=5

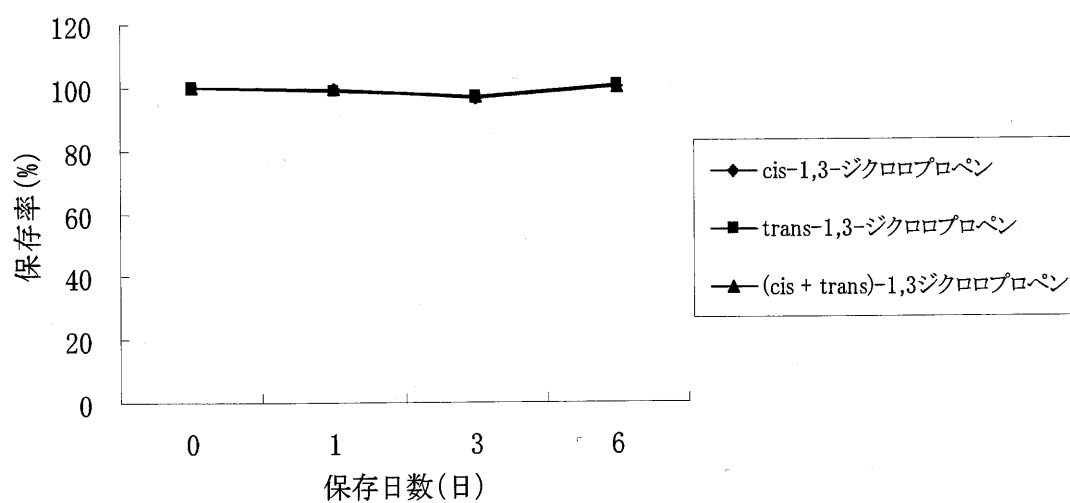


図6 保存性 (cis-添加量 ; 0.0136 μ g, trans-添加量 ; 0.0132 μ g)

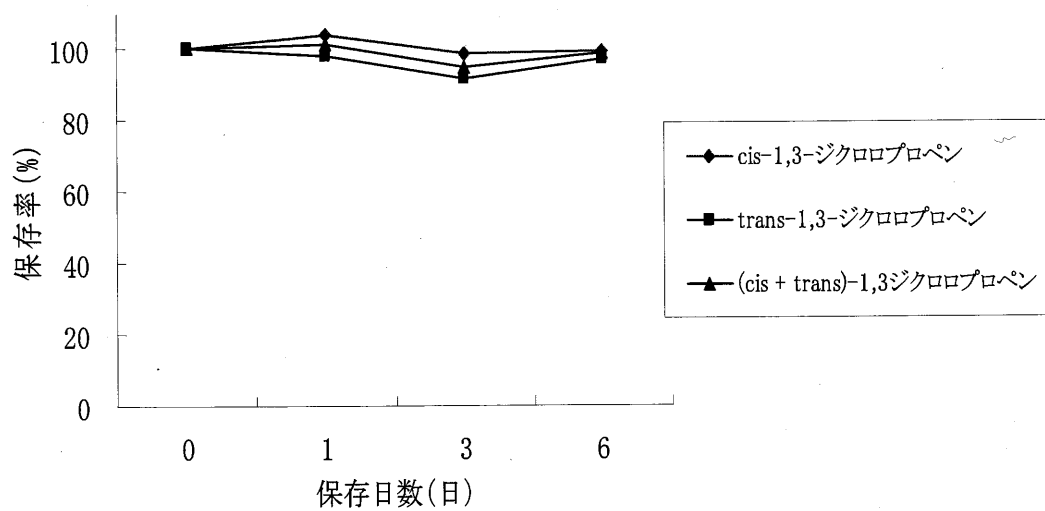


図7 保存性 (cis-添加量 ; 27.122 μ g, trans-添加量 ; 26.352 μ g)

(別紙)

1,3-ジクロロプロペン標準測定分析法 (個人ばく露濃度測定方法)

構造式: CHCl=CHCH ₂ Cl		分子量:110.9	CASNo.: 542-75-6
許容濃度等: OSHA NIOSH ACGIH 1ppm (TLV-TWA)		物性等 密度: 1.23 g/cm ³ (cis-), 1.22 g/cm ³ (trans-) 沸点: 104℃ (cis-), 112℃ (trans-) 融点: -85℃ (cis-), -25℃ (trans-)	
別名			
サンプリング		分析	
サンプラー : No.258 球状活性炭管 (100/50mg) (株ガステック) サンプリング流量: 0.1L/min サンプリング時間: 最大 4 時間 (24L) 保存性: 添加量 0.134 μg および 267.37 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		分析方法: ガスクロマトグラフ質量分析法 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; 1,3-ジクロロプロペン-d ₄) 機器: Agilent GC6890N+Agilent5973 inert カラム: Inert Cap Pure-WAX 30m×0.25mm, 0.5 μm 注入口温度: 230℃ MS インターフェイス温度: 230℃ MS イオン源温度: 230℃ m/z: 定量イオン; 75, 確認イオン; 110 (I.S.: 定量イオン; 79, 確認イオン; 114) カラム温度 40℃ (1min) -10℃/min-200℃ (0min) 注入法: パスルードスプリットレス 試料液導入量: 2 μL キャリアーガス: He 1.00mL/min 検量線: 0.0024-241.08 μg/mL (cis-), 0.0023 - 234.24 μg/mL (trans-) の範囲で直線 定量法: 内部標準法	
精度			
脱着率			
添加量	0.134 μg の場合 99%		
	2.674 μg 93%		
	26.74 μg 93%		
	267.37 μg 97%		
回収率			
添加量	0.134 μg の場合 96%		
	2.674 μg 96%		
	26.74 μg 94%		
	267.37 μg 95%		
定量下限 (10σ)			
	0.00700 μg/mL		
	0.000032ppm (採気量;24L)		
検出下限 (3σ)			
	0.00210 μg/mL		
	0.0000096ppm (採気量;24L)		
適用: 個人ばく露濃度測定			
妨害: 共存物質として 1,2-ジクロロプロパン、安定剤としてエピクロロヒドリンが混在			

作成日平成 21 年 2 月 27 日

(別紙) 1,3-ジクロロプロペン標準測定分析法 (作業環境測定方法)

構造式: CHCl=CHCH ₂ Cl		分子量:110.9	CASNo.: 542-75-6
許容濃度等: OSHA NIOSH ACGIH 1ppm (TLV-TWA)		物性等 密度: 1.23 g/cm ³ (cis-), 1.22 g/cm ³ (trans-) 沸点: 104℃ (cis-), 112℃ (trans-) 融点: -85℃ (cis-), -25℃ (trans-)	
別名			
サンプリング		分析	
サンプラー : No.258 球状活性炭管 (100/50mg) (株ガステック)		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: 0.2L/min		脱着: 二硫化炭素 (作業環境測定用) 1 mL	
サンプリング時間: 10 分間 (2L)		1 時間放置	
保存性: 添加量 0.027 μg および 53.47 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		(内部標準物質; 1,3-ジクロロプロペン-d ₄)	
		機器: Agilent GC6890N+Agilent5973 inert	
		カラム: Inert Cap Pure-WAX	
		30m×0.25mm, 0.5 μm	
		注入口温度: 230℃	
		MS インターフェイス温度: 230℃	
		MS 炉源温度: 230℃	
		m/z: 定量イオン; 75, 確認イオン; 110	
		(I.S.: 定量イオン; 79, 確認イオン; 114)	
		カラム温度	
		40℃ (1min) -10℃/min-200℃ (0min)	
		注入法: パスルドスプリットレス	
		試料液導入量: 2 μL	
		キャリアーガス: He 1.00mL/min	
		検量線: 0.0024-241.08 μg/mL (cis-),	
		0.0023 - 234.24 μg/mL (trans-)	
		の範囲で直線	
		定量法: 内部標準法	
精度			
脱着率			
添加量	0.027 μg の場合 99%		
	0.267 μg 97%		
	26.74 μg 93%		
	53.47 μg 93%		
回収率			
添加量	0.027 μg の場合 98%		
	0.267 μg 98%		
	26.74 μg 99%		
	53.47 μg 99%		
定量下限 (10σ)			
	0.00700 μg/mL		
	0.000386ppm (採気量;2L)		
検出下限 (3σ)			
	0.00210 μg/mL		
	0.0001158ppm (採気量;2L)		
適用: 作業環境測定			
妨害: 共存物質として 1,2-ジクロロプロパン、安定剤としてエピクロロヒドリンが混在			

作成日平成 21 年 2 月 27 日