

1-ブロモプロパンの測定・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.....	1
3-1. 試薬.....	2
3-2. 捕集管及び吸引ポンプ.....	2
3-3. サンプリング.....	2
3-4. 試料調製.....	2
3-5. 測定機器.....	2
4. ブランク.....	2
5. 破過.....	3
6. 脱着率.....	3
7. クロマトグラム.....	3
8. 検量線.....	4
9. 検出下限および定量下限.....	5
10. 添加回収率（通気試験）.....	6
11. 保存性.....	6
12. まとめ.....	6
13. 参考文献.....	7

(別紙) 1-ブロモプロパン標準測定分析法

## 1. はじめに

1-ブロモプロパンの物理化学的性状を示す<sup>1)</sup> (表1)。

表1 1-ブロモプロパンの物理化学的性状

CAS No.	106-94-5	
用途	工業用洗浄剤、合成繊維補助剤、染料、香料（食品香料、花香調香料）、医薬品、有機合成、調味料、安息香酸。	
構造式	Br-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
分子量	122.99	
物性	比重	1.3537 g/mL (20°C)
	沸点	71°C
	融点	-110°C
	蒸気圧	1.48×10 <sup>4</sup> Pa (20°C)
	形状	常温・常圧で無色の液体。
許容濃度等	日本産業衛生学会	0.5 ppm
	ACGIH (TLV-TWA)	0.1 ppm (2014)

## 2. 文献調査

1-ブロモプロパンの測定方法に関する文献を表2に示す。

表2 1-ブロモプロパンの測定方法に関する文献

出典	捕集方法	脱着溶媒	測定範囲	分析方法
NIOSH No.1025	固体捕集 活性炭	二硫化炭素	—	GC/FID
OSHA PV2061	固体捕集 活性炭	二硫化炭素	30.16~603.2 µg/mL	GC/FID
OSHA 1017	固体捕集 活性炭	99:1 CS <sub>2</sub> :DMF	>5.9 µg/m <sup>3</sup>	GC/ECD GC/MS

1-ブロモプロパンの測定手法については、NIOSH及びOSHAで報告されている。しかし、個人ばく露濃度測定及び作業環境測定の測定手法は示されておらず、職場における化学物質リスク評価の対象物質となっていることから、これらの文献を参考に個人ばく露濃度測定及び作業環境測定手法の検討を行った。尚、本検討ではACGIH (TLV-TWA) の0.1 ppmを暫定2次評価値 (E) として、0.1 ppmの1/1000~2倍の濃度範囲における捕集及び分析方法の検討を行った。

## 3. 捕集および分析条件

本検討では上記文献の手法を参考として、捕集剤には球状活性炭を用い、脱着溶媒には二硫化炭素を使用し、脱着率、回収率、保存安定性、及び破過の確認を行った。また、分析装置は低濃度まで精度よく測定できる手法の確立を目指していることから GC/MS を採用し、GC/MS 法における検量線の直線性、定量下限、検出下限等を調べた。

### 3-1. 試薬

- 1-ブロモプロパン (東京化成工業㈱ > 99%)
- 二硫化炭素 (和光純薬工業㈱ 作業環境測定用 > 99.5%)
- フルオロベンゼン-d5 (CIL 社 > 98%)
- トルエン-d8 (関東化学株式会社 99.5% < (0.03% TMS))

### 3-2. 捕集管及び吸引ポンプ

- 捕集管 : 球状活性炭 No.258 ガステック株式会社製
- 吸引ポンプ : Σ30N 柴田科学株式会社製

### 3-3. サンプルング

個人ばく露濃度測定については 24 L (0.1 L/min で 4 時間)、作業環境測定については 1 L (0.1 L/min で 10 分間) のサンプルングを想定して測定手法の検討を行う。試料採取後の捕集管は、キャップをして冷蔵庫 (5°C) で保管する。

### 3-4. 試料調製

1.5 mL バイアル瓶に捕集剤を移し入れ、1 mL の二硫化炭素を添加し、時々振り混ぜながら 1 時間以上脱着した。

### 3-5. 測定機器

表 3 に測定条件を示す。

表 3 GC/MS 測定条件

装置	GC/MS 6890N/5973MSD (アジレント製)
カラム	HP-624 (60 m, 0.25 mm, 1.4 μm) (ヒューレットパッカー製)
キャリアガス	He 1.2 mL/min
注入量	1 μL
注入法	スプリットレス (低濃度)、スプリット (10:1) (高濃度)
オープン温度	40°C (3 min) → 10°C/min → 80°C → 20°C/min → 220°C (4 min)
注入口温度	250°C
イオン源温度	230°C
インターフェース温度	230°C
イオン化法	EI 法 (70eV)
測定モード	SIM
測定イオン (m/z)	1-ブロモプロパン : 122 (確認用 124) フルオロベンゼン-d5 (低濃度用検量線内標) : 101 トルエン-d8 (高濃度用検量線内標) : 98
検量線	内部標準法

## 4. ブランク

脱着溶媒のブランク試験を行ったところ、1-ブロモプロパンは検出されず、妨害ピークも認められなかった。また、球状活性炭のブランク試験も実施したが、1-ブロモプロパン及び妨害ピークは確認されなかった。

## 5. 破過

捕集管に気中濃度（24 L 中）が 0.2 ppm（2E に相当）となるよう、標準液を 26.7  $\mu\text{g}$  添加した。その後 4 時間通気し、3-4. に従い調製した試料を 1 層目と 2 層目別々に分析した。その結果、1 層目の回収率は 98.8% で、2 層目はピークが検出されなかったため、破過は確認されなかった。

## 6. 脱着率

0.1 L/min で 4 時間採気したとき、気中濃度（24 L 中）が約 0.0001、0.001、0.2 ppm（0.001E、0.01E、2E に相当）となるよう、捕集管に標準をそれぞれ 0.0133  $\mu\text{g}$ 、0.133  $\mu\text{g}$ 、26.7  $\mu\text{g}$  添加した。その後 0.1 L/min で 5 分間通気し、一晚冷蔵庫保存（5°C）し、3-4. に従い調製した試料を分析し、脱着率を調べた。結果を表 4 に示す。いずれも回収率 90% 以上、CV $\pm$ 10% となり、良好な結果となった。

表 4 脱着率

設定濃度 (ppm at 24 L)	単位 : % (mean $\pm$ SD) n=5		
	0.0001	0.001	0.2
	101.8 $\pm$ 3.2	99.9 $\pm$ 1.6	103.0 $\pm$ 1.2

## 7. クロマトグラム

1-ブロモプロパンの質量スペクトルを図 2 に、測定クロマトグラムの例を図 3、4 に示す。

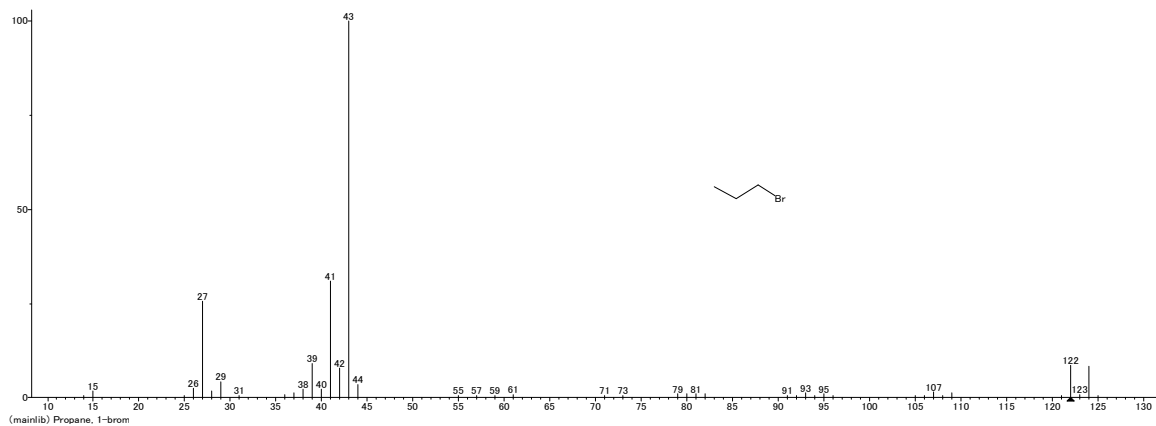
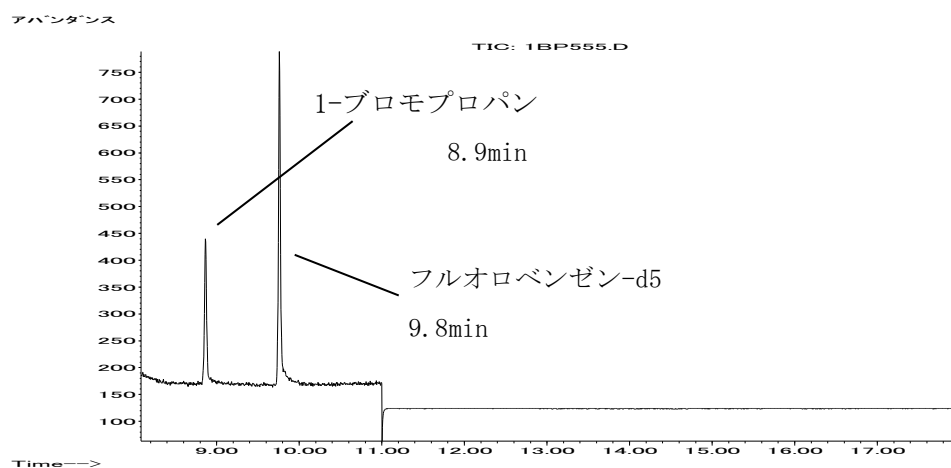
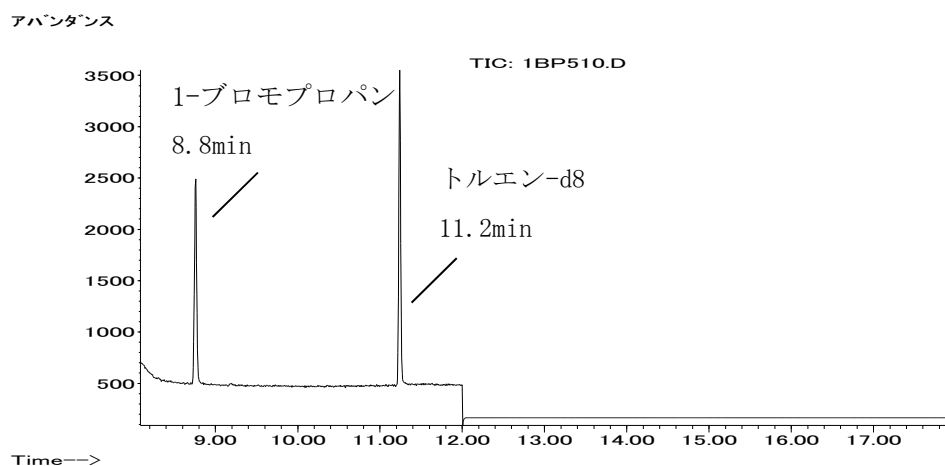


図 2 1-ブロモプロパンの質量スペクトル



TIC スプリットレス、1-ブロモプロパン濃度 0.0133  $\mu\text{g/mL}$  (0.0011E 相当)

図3 測定クロマトグラム



スプリット 10:1 1-ブロモプロパン濃度 0.133  $\mu\text{g/mL}$  (0.011E 相当)

図4 測定クロマトグラム

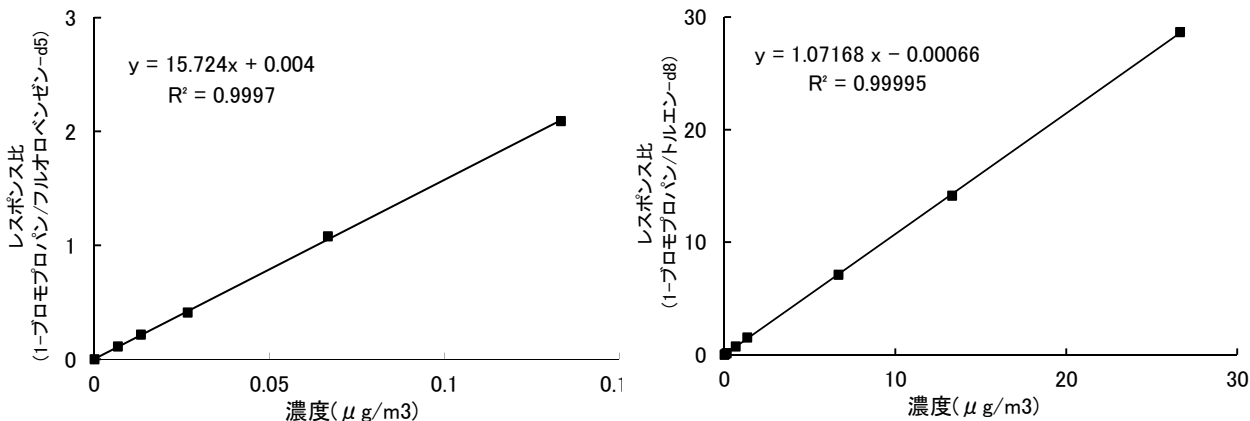
## 8. 検量線

10 mL メスフラスコの標線付近まで二酸化炭素を入れたのち、マイクロシリンジを用いて 1-ブロモプロパンを 1 $\mu\text{L}$  添加してメスアップし、133  $\mu\text{g/mL}$  の標準原液を調製した (なお、本検討では標準物質を純度 99%、密度 1.36  $\text{g/mL}$  として調製を行う)。これを順次希釈して 0.00666、0.0133、0.0267、0.0666、0.133、0.666、1.33、6.66、13.3、26.7  $\mu\text{g/mL}$  の標準系列を調製した。これは、0.1 L/min で 4 時間サンプリングし、24 L 採取したとき 1/1000E~2E に相当する液濃度である。これらの標準系列を測定し、検量線の直線性について確認を行った。

標準系列の濃度範囲が広いとため低濃度域 (0.00666~0.133  $\mu\text{g/mL}$ ) と高濃度域 (0.0666~26.7  $\mu\text{g/mL}$ ) の 2 領域で検量線を作成した。標準液に 5  $\text{mg/L}$  のフルオロベンゼン-d5 と 40  $\text{mg/L}$  のトルエン-d8 の混合内部標準溶液を 1  $\mu\text{L}$  添加し、低濃度域ではフルオロベンゼン-d5、高濃度域ではトル

エン-d8 を内標としてレスポンス比を算出し、各検量線を作成した。低濃度域 (0.00666~0.133 µg/mL) の検量線を図 5 に、高濃度域 (0.0666~26.7 µg/mL) の検量線を図 6 に示す。いずれも R = 0.999 以上となり良好な直線性が確認できた。また、低濃度域の検量線については 1.33 µg/mL まで直線性の確認ができたが、標準ピークのテーリングが目立ってくるため、検量線の範囲としては 0.133 µg/mL までが望ましいと考える。

尚、実試料を分析する場合には、分析試料にフルオロベンゼン-d5 とトルエン-d8 の混合内部標準溶液を添加し、濃度に応じて検量線を使い分けて定量をすることとした。



左：図 5 検量線 (0.00666~0.133 µg/mL) スプリットレス  
 右：図 6 検量線 (0.0666~26.7 µg/mL) スプリット 10 : 1

### 9. 検出下限および定量下限

0.0133 µg/mL (0.001E 相当) の標準液を 5 回繰り返し測定して標準偏差 (SD) を求め、検出下限値及び定量下限値を算出した。その結果、24 L 及び 1 L 採気時の気中濃度の検出下限値及び定量下限値は表 5 のようになり、個人ばく露濃度測定については 1/2000E まで、作業環境測定については 1/83E まで定量が可能である。

表 5 検出下限と定量下限

	液中濃度 (µg/mL)	気中濃度 個人ばく露濃度測定 (ppm at 24 L)	気中濃度 作業環境測定 (ppm at 1 L)
検出下限値 (3SD)	0.00180	0.000015	0.00036
定量下限値 (10SD)	0.00600	0.000050	0.0012

備考：液中濃度は、有効数字 3 桁。気中濃度は有効数字 2 桁で、3 桁目を切り上げた。

### 10. 添加回収率（通気試験）

脱着率試験と同様に、捕集管に標準液をそれぞれ 0.0133 µg、0.133 µg、26.7 µg となるよう添加した。その後、4 時間通気し（室内空気温湿度は表のとおり）、3-4. に従い調製した試料を分析し、回収率を調べた結果を表 6 に示す。いずれも良好な結果であった。

表 6 添加回収率（通気試験）

設定濃度 (ppm at 24 L)	単位：% (mean ± SD) n = 5		
	0.0001	0.001	0.2
	95.3 ± 1.1	103.6 ± 2.4	98.8 ± 1.1

気温 19±1℃、湿度 45±5%

### 11. 保存性

脱着率、保存性試験と同様に、気中濃度（24 L 中）が約 0.0001、0.2 ppm となるよう、捕集管に標準液をそれぞれ 0.0133 µg、26.7 µg となるよう添加した。0.1 L/min で 5 分間通気した後、0 日、1 日、3 日、5 日間冷蔵庫保存（5℃）し、3-4. に従い調製した試料を分析し、回収率を調べた。結果は表 7 のようになり、5 日間保存後も回収率 90%以上を得ることができ、安定であった。

表 7 保存性

保存日数 (日)	単位：% (mean ± SD) n = 3	
	設定濃度 (ppm at 24 L)	
	0.0001	0.2
0	100.2 ± 3.4	101.3 ± 2.3
1	99.9 ± 2.7	102.3 ± 1.1
3	100.3 ± 3.2	100.2 ± 2.1
5	98.7 ± 4.9	99.6 ± 0.6

### 12. まとめ

GC/MS 法を用いて測定を実施したところ、検量線は液濃度 0.00666~26.7 µg/mL の範囲において良好な直線性を示した。

定量下限 (LOQ) は、0.00600 µg/mL となり 24 L 及び 1 L 採気時の気中濃度の定量下限は個人ばく露濃度測定については 1/2000E まで、作業環境測定については 1/83E まで定量が可能である。

また、固体捕集・溶媒脱着の標準添加による脱着率、保存安定性試験において回収率はいずれも 90% 以上と良好であり、捕集後冷蔵庫保存で 5 日間安定であることを確認した。

通気安定性試験においても、各設定濃度での回収率が 90%以上となり、良好な結果が得られた。



1 3. 参考文献

- 1) 化学物質の環境リスク評価 第1 2 卷、環境省環境保健部環境リスク評価室
- 2) The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): 1- and 2-BROMOPROPANE METHOD 1025 (2003)
- 3) Occupational Safety & Health Administration (OSHA):1-BROMOPROPANE METHOD PV2061 (1999)
- 4) Occupational Safety & Health Administration (OSHA):1-BROMOPROPANE METHOD 1017 (2013)

(別紙)

## 1-ブロモプロパン標準測定分析法

化学式：C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br		分子量：122.99	CASNo：106-94-5
許容濃度等： ACGIH：TLV-TWA 0.1 ppm (2014) 日本産業衛生学会：0.5 ppm		物性等 沸点：71℃ 融点：-110℃ 蒸気圧：1.48×10 <sup>4</sup> Pa (20℃) 形状：常温・常圧で無色の液体。	
別名：1-プロピルブロミド、3-ブロモプロパン、プロピルブロミド			
サンプリング		分析	
サンプラー：球状活性炭 No.258 ガステック製 (100 mg/50 mg) サンプリング流量：0.1 L/min サンプリング時間：4 時間 (24 L) 保存性：冷蔵 (5℃) で少なくとも 5 日間保存可能であることを確認。 ブランク：検出せず		分析方法：ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) 脱着：二硫化炭素 1 mL 1 h 静置 (時々振とう) 機器：Agilent 6890N/5973MSD <GC 部> カラム：HP-624 内径 0.25 μm×膜厚 1.4 μm×長さ 60 m 注入口温度 250℃ イオン源温度 230℃ 昇温：40℃ (3 min) →10℃/min→80℃→20℃/min→ 220℃ (4 min) 注入法：スプリットレス、スプリット (10:1) キャリアガス：He 1.2 mL/min  <MS 部> イオン化法：EI イオン化電圧：70 eV 測定モード：SIM 測定質量数 (m/z) 1-ブロモプロパン：定量イオン 122 (確認用 124) フルオロベンゼン-d5：定量イオン 101 トルエン-d8：定量イオン 98 検量線：内部標準法 (範囲：0.00666~26.7 μg/mL) 内部標準溶液：フルオロベンゼン-d5 (5 mg/L)、トルエン-d8 (40 mg/L) 混合内部標準溶液を 1 μL 添加 分析時のリテンションタイム スプリット (10:1)：1-ブロモプロパン 8.8 min トルエン -d8 11.2 min スプリットレス：1-ブロモプロパン 8.9 min フルオロベンゼン-d5 9.8 min	
精度			
脱着率；添加量	0.0133 μg の場合 101.8%		
	0.133 μg の場合 99.9%		
	26.7 μg の場合 103.4%		
回収率；添加量	0.0133 μg の場合 95.3%		
(4 時間)	0.133 μg の場合 103.6%		
	26.7 μg の場合 98.8%		
定量下限 (10SD)	0.00600 μg/mL		
	0.000050 ppm (v/v) 1/2000E* (採気量；24 L)		
	0.0012 ppm (v/v) 1/83E* (採気量；1 L)		
	※:E=0.1 ppm (ACGIH TLV-TWA) とした場合		
検出下限 (3SD)	0.00180 μg/mL		
	0.000015 ppm (v/v) (採気量；24 L)		
	0.00036 ppm (v/v) (採気量；1 L)		
適用：個人ばく露測定、作業環境測定			
妨害：なし			
文献：1.化学物質の環境リスク評価 第6巻、環境省環境保健部環境リスク評価室			
2.The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH):ISOPHORONE: METHOD 2508 (1994)			
3.The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH):ISOPHORONE: METHOD 2556 (2003)			
4.平成 19 年度化学物質分析法開発調査報告書 (環境省)			

作成日；平成 29 年 1 月 17 日