

加熱脱着 GC/MS 法を活用した作業環境測定の場合

古市裕子¹⁾、船坂邦弘¹⁾、小川隆平²⁾

The example of working environment measurement of organic solvents using thermal desorption GC/MS method

Yuko FURUIHICI¹⁾, Kunihiko FUNASAKA¹⁾, Ryuhei OGAWA²⁾

Abstract

The working environment measurement shall be carried out at the place where some organic solvent and specified chemical substances are used in accordance with the Industrial Safety and Health Act in Japan. The gas detector tube system is handy and gives the measurement results quickly, but there is a risk of interference by similar compounds. A solid-phase extraction gas chromatography method has used generally for the working environment measurement, but it is necessary to use harmful organic solvents and the solvents sometimes has an influence on the purpose target compounds. On the other hand, a thermal desorption gas chromatography mass spectrometry method is applied to ambient air and it does not use extraction solvents. This paper reports an example of the working environment measurement using a thermal desorption gas chromatography which could be analyzed more precisely and more safely.

Key words: working environment measurement, organic solvent, thermal desorption

I 緒言

2012 年(平成 24 年)3 月、大阪市内の印刷事業場において複数の労働者が胆管がんを発症したという、職業性胆管がんのリスクが大きく報道された[1]。原因物質と推測されたのは、1,2-ジクロロプロパン、ジクロロメタンなどの有機塩素系溶剤であった。これを受けて、厚生労働省は同年 6 月に全国の印刷事業所に対し、一斉点検を行い、有機溶剤中毒予防規則の遵守を通達した。また、今回の原因物質が、有機溶剤中毒予防規則対象外の物質であったことから、対象外物質であっても有機塩素系溶剤を使用している事業所に対しては、必要な曝露防止対策を講じることも併せて通達された。先の事業場での模擬実験では、有機塩素系洗浄剤が数十 ppm 以上の濃度で作業場内に充満していたものと推測されている。

わが国では労働安全衛生法第 65 条において、有害な業務を行う 10 種類の作業場では、作業環境測定を行い、その結果を記録することが義務付けられている。有害な 10 種類の作業場とは、①粉じんを著しく発散する屋内作業場 ②暑熱寒冷または多湿の屋内作業場 ③著しい騒音を発する屋内作業場 ④坑内作業場 ⑤中

央管理の空調設備下の事務所 ⑥放射線業務「放射性物質取扱室」⑦特定化学物質を製造または取り扱う屋内作業場、石綿等を取り扱い、もしくは試験研究のため製造する屋内作業場、コークス炉または炉に接してコークス製造作業を行う作業場 ⑧一定の鉛業務を行う屋内作業場 ⑨酸素欠乏危険場所の該当作業場 ⑩有機溶剤を製造または取り扱う屋内作業場である。このうち、⑦については「特定化学物質等障害予防規則第 36 条」に従って第一類物質又は第二類物質の空気中における濃度測定または「石綿障害予防規則第 36 条」に従って石綿の空気中における濃度測定を、⑩については「有機溶剤中毒予防規則第 28 条」に基づき、第 1 種有機溶剤及び第 2 種有機溶剤の空気測定を行なう必要がある。測定対象物質のうち、揮発性有機化合物については液体捕集法、固体捕集法または直接捕集法による捕集を行い、液体捕集法については吸光光度分析法、その他の捕集法についてはガスクロマトグラフ(GC)分析法を行うこととしている(表1)。

なかでも汎用性が高いのは、溶媒抽出-GC/FID 分析法である。直接捕集法よりも多くの試料量を濃縮捕集し、低濃度域まで分析することが出来るからである。使用する

1) 大阪市立環境科学研究所

〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences, 8-34 Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0026, Japan

2) 大阪府医師会保健医療センター

〒543-0011 大阪市天王寺区清水谷町 19-14

Osaka Medical Association Health Medical Center, 19-14 Shimizudani-cho, Tennoji-ku, Osaka 543-0011, Japan

表 1 有機溶剤の作業環境測定方法

検出法	捕集方式	捕集材	備考
検知管法		検知管	○
吸光度分析法	液体捕集法		
	固体捕集法	シリカゲル管	
ガスクロマトグラフ(GC)分析法			
FID	固体捕集法	シリカゲル管・活性炭管	○
	直接捕集法		
加熱脱着-GC/MS法	固体捕集法	Tenax®等	○

備考欄○が本稿で取り上げた分析法

捕集管はシリカゲル管や活性炭管であり、これらの捕集管での採気後、有機溶媒で脱着する。例えば、活性炭管法では、採気後、二硫化炭素、*N,N*-ジメチルホルムアミド、エタノールなどが脱着溶媒として用いられる(表 2)。使用する捕集管と脱着溶媒の選択は、測定対象物質によって例示されている [2]。

表 2 固体捕集法(活性炭管)の脱着溶媒の例

測定対象物質	脱着溶媒
<i>n</i> -ヘキサン	二硫化炭素
クロロホルム	二硫化炭素
テトラクロロエチレン	二硫化炭素
メタノール	<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド
イソプロピルアルコール	<i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド
シクロヘキサノール	メタノール・ジクロロメタン混合液
クレゾール	エタノール・二硫化炭素混合液

作業環境測定で溶媒抽出法を用いる際は、脱着溶媒が測定対象物に影響しないよう、注意する必要がある。なぜならば、使用する脱着溶媒はいずれも第 1 種・第 2 種有機溶剤もしくは特定化学物質第 2 類に該当するため、作業場によっては脱着溶媒の選択に制約が生じるからである。

一方で、測定値に影響を及ぼすおそれのある物質が共存しない場合、検知管法による作業環境測定が認められている[3]。ただし、対象物質は特定化学物質 15 物質(アクリロニトリルなど)および有機溶剤 23 物質(アセトンなど)に限られている。検知管法はその場で測定結果が得られるため、短時間で測定できるという利点がある。

また、環境大気や室内空気中の揮発性有機化合物の測定法として固体捕集-加熱脱着-ガスクロマトグラフ/質量分析(GC/MS)法がある。この分析法では試料大気を捕集管に固体捕集した後、加熱によって分析物を GC/MS へ導入する。装置への注入率が高いため、分析精度が高く、脱着溶媒を使用しないため、溶媒の影響を受けないという利点がある。

本報では、検知管法、溶媒抽出-GC/FID 法、加熱脱着-GC/MS 法の 3 方法を併行して行ったところ、加熱脱着-GC/MS 法で、より安全に精度よく分析できたため、その事例について報告する。

測定場所は大阪市内にある製版・印刷会社であり、2 種類のカラー印刷機(本機校正機・平台校正機)のイン

ク拭き取り作業が行われていた。この拭き取り作業では *n*-ヘキサンを 2.2 質量%含んだ混合有機溶剤を使用しており、産業医の判断によって、作業環境測定が行われた。このときの作業環境測定は、溶媒抽出-GC/FID 法によるものであったが、測定結果が予想していたよりも高い濃度で検出されたため、産業医から相談を受けた。そこで環境科学研究所では、3 方法による併行測定を行なって原因を検討することとした。各印刷機が設置された 2 室で実施した A 測定・B 測定のうち、A 測定の代表的な 1 か所で、併行測定を行った。

II 測定方法

1) 試薬と捕集管

n-ヘキサン標準溶液は、当初、脱着溶媒である二硫化炭素で希釈して標準溶液を調製していたが、ガスクロマトグラフ法での分析を行ったところ、*n*-ヘキサンと二硫化炭素の保持時間が近接していたため、*N,N*-ジメチルホルムアミドで希釈して標準原液を調製し、これを順次希釈して 20~163,700 μ g/mL の 10 段階の標準溶液を調整した。

検知管法にはガステック社製 102L(測定範囲 4~50ppm)とガステック社製気体採取器を使用した。

溶媒抽出-GC/FID 法分析では捕集管として柴田科学株式会社製チャコールチューブ(単層型)を使用した。

加熱脱着-GC/MS 法分析ではスペルコ社製 PEJ-02(CarbotrapB(60/80)と Carboxen1000(60/80)を 2 層に充填)を捕集管とした。

2) サンプリングと測定

検知管法では、検知管の両端をチップブレーカで折り取り、採取器に取り付け、1回あたり 1.5 分間で計 5 回(500mL)吸引した。吸引終了後、直ちに変色層の末端の目盛を読み取り、記録した。

溶媒抽出-GC/FID 法では、捕集管をチップブレーカで両端を折り取り、柴田科学社製 Σ 300 ポンプで 500mL/分の流速で 10 分間採気し、サンプリング終了後、充填剤を全てバイアルに移し、二硫化炭素 2mL を加え、1 時間以上振とう抽出し、上澄みを分取し、ガスクロマトグラフ(FID)で分析した。測定条件を表 3 に示す。

表 3 溶媒抽出-GC/FID 法測定条件

GC	
分析装置	Agilent HP6890
キャピラリーカラム	DB-WAX (60m \times 0.32mm,0.5mm)
カラム温度	60 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C(5min)
注入法	スプリット(スプリット比15)
検出器	水素炎イオン化検出器(FID)

加熱脱着-GC/MS 法では、捕集管は超高純度窒素ガスを流しながら、350℃で数時間エージングし、ブランクのないことを確認した後、柴田科学社製 $\Sigma 30$ ポンプを用いて 100mL/分の流速で 10 分間採気した。加熱脱着装置として、パーキンエルマー社製 TurboMatrix 650ATD サーマルデソープションシステムを使用し、Agilent 7890A-JEOL Jms-Q1000GC MK II ガスクロマトグラフ-質量分析装置を使用した。測定条件を表 4 に示す。

表 4 加熱脱着 GC/MS 法の測定条件

加熱脱着	
分析装置	PerkinElmer TurboMatrix 650
バルブ温度	230℃
チューブ温度	300℃
トランスファー温度	220℃
トラップ温度	290℃
バージ時間	10分
脱着時間	10分
トラップ保持時間	20分
GC/MS	
分析装置	Agilent 7890A-JEOL Jms-Q1000GC MK II
キャピラリーカラム	DB -WAX (60m×0.32mm,0.5mm)
カラム温度	60℃(1min)→20℃/min→200℃(5min)
トランスファー温度	230℃
イオン源温度	200℃
イオン化電圧	70eV
検出モード	SCAN

III 結果と考察

作業環境測定への加熱脱着法の適応についてはすでに報告がいくつかある[4,5]。作業環境測定では一般の大気環境よりも、幅広い濃度範囲が想定されるため、

検量線を低濃度域用(空気濃度目安 0.1ppm以下)、中程度濃度域用(空気濃度目安 0.1 から 5ppm 以下)、高濃度域用(空気濃度目安 5ppm から管理濃度までの)の 3 系列をそれぞれ作成した。各濃度域について標準物質を捕集管に添加し、超高純度空気ガスで通気したものを分析して検量線を作成した。加熱脱着装置では再捕集再分析モードを採用し、再採取流量を変化させることで GC/MS への試料の注入量を調整した。

その結果、低濃度域における *n*-ヘキサン の定量下限値は、標準溶液で *n*-ヘキサンを 49ng 添加した捕集管を 5 試料測定した標準偏差を大気換算濃度換算した 0.0070ppm であり、高濃度域では管理濃度(40ppm)を超える 46.5ppm までの直線性が確認できた。低濃度域、高濃度域における検量線を図 1 に示す。

1) 検知管法による測定結果

検知管法による *n*-ヘキサンの測定結果は以下のとおりである。なお、以下に示す第 1 評価値 E_{A1} とは、A 測定を 5 地点以上で行い、測定結果の幾何平均濃度 M と幾何標準偏差 σ を用いて以下の数式(1)から算出した

値であり、単位作業場所において考える全ての測定点の作業時間における環境空気中有害物質濃度の高濃度側から 5%に相当する濃度の推定値である。

$$\log E_{A1} = \log M + 1.645 \log \sigma \quad (1)$$

作業環境測定では、第 1 評価値および B 測定値のいずれもが管理濃度未満であれば、その単位作業場所は第 1 管理区分に分類され、作業環境の管理が良好であると評価される。

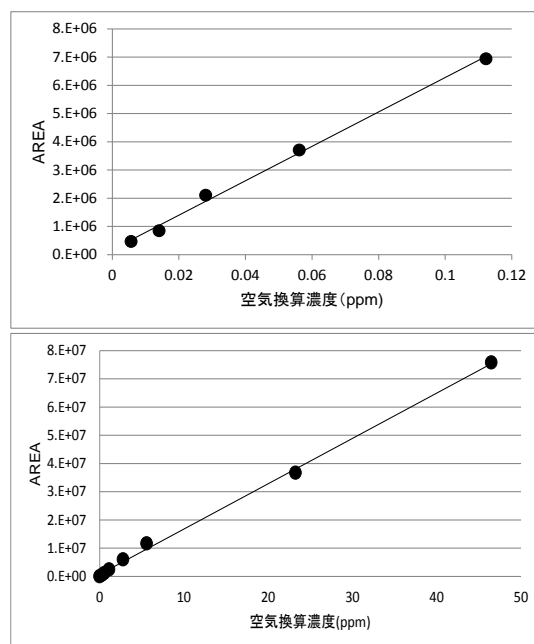


図 1 加熱脱着 GC/MS 法による *n*-ヘキサンの検量線 (上段が低濃度域用、下段が高濃度域用)

① 平台校正機室

第 1 評価値 $E_{A1}=21$ ppm、併行測定点での測定値 10ppm

② 本機校正機室

第 1 評価値 $E_{A1}=31$ ppm、併行測定点での測定値 18ppm

両作業場とも第 1 管理区分であったが、第 1 評価値が管理濃度(40ppm)に近い結果となった。

2) 溶媒抽出-GC/FID 法による測定結果

平台校正機室における併行測定点での測定結果は 6.5ppm であった。このときのガスクロマトグラムを図 2(A) に示す。保持時間 7 分頃の大きなピークは脱着溶媒として用いた二硫化炭素によるものである。図 2(B)は *n*-ヘキサンの標準溶液のクロマトグラムである。本分析条件では *n*-ヘキサンの保持時間は 6.58 分頃であり、その後から二硫化炭素ピークまでの短時間に複数のピークが検出された。なお、平台校正機室における溶媒抽出-

GC/FID 法のためのサンプリングはポンプ不良のため、欠測であった。

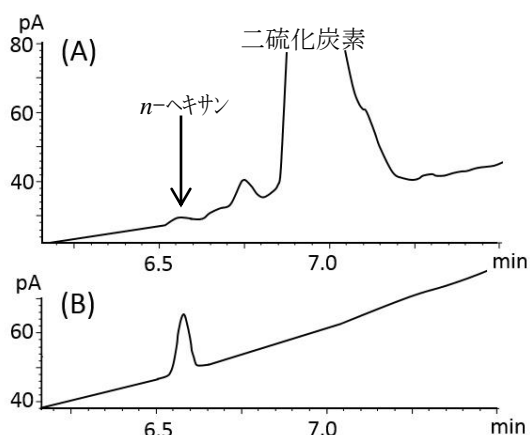


図2 溶媒抽出-GC/FID 法によるクロマトグラム

3) 加熱脱着-GC/MS 法 による測定結果

平台校正機室での併行測定点での測定結果は 0.45ppm であり、本機校正機室における併行測定点での測定結果は 0.083ppm であった。平台校正機室におけるガスクロマトグラムを図3に示す。

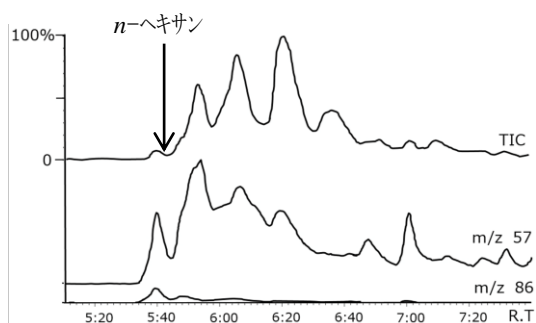


図3 加熱脱着-GC/MS 法によるクロマトグラム

検出器に質量分析装置を用いているため、マススペクトルによる定性確認が可能である。クロマトグラムのうち、1 段目がトータルイオンクロマトグラム(TIC)、2 段目、3 段目はモニターイオン m/z 57(定量)、86(確認)のクロマトグラムを示している。本分析においても、溶媒抽出-GC/FID 法のクロマトグラムと同様に、 n -ヘキサンの直後の保持時間に複数のピークがみられた。これらのピークのマススペクトルのライブラリー検索した結果、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘプタンなどが含まれていた。溶媒抽出-GC/FID 法とは捕集剤が異なるが、捕集剤の差違によって変化するのは、捕集効率(吸着能力)、脱着率、破過容量などであり、同様の分析条件においてはガスクロマトグラムの保持時間にはほとんど影響しないことから、図2の溶媒抽出-GC/FID 法のクロマトグラム中の 6.8 分頃のピークも図3での結果と同様、環状アルカンであると推測された。

検知管の取り扱い説明書によると、 n -ヘキサン用の検知管はシクロヘキサンも検知されるとの記載があり、共存していたこれらの炭化水素類による正の誤差の影響が示唆された。

平台校正機室での併行測定の結果を比較すると、溶媒抽出-GC/FID 法による測定結果 6.5ppm は検知管法比で 0.65 に相当し、加熱脱着 GC/MS 法による測定結果 0.45ppm は検知管法比が 0.045 であった。加熱脱着 GC/MS 法によるこの結果は、混合有機溶剤の安全データシートの「石油系炭化水素 100 質量%、 n -ヘキサン 2.2 質量%」とほぼ同じレベルであった。

以上の結果から、類似した物性をもつ混合有機溶剤を使用している作業場での作業環境測定において、加熱脱着-GC/MS 法がより精度よく測定できることが示された。加熱脱着-GC/MS 法は有害な脱着溶媒を使わないため、分析者の労働衛生環境の側面からも利点がある。一方で、本分析法における問題点は、MS へのサンプルの導入率が高いため、管理濃度を超えるような高濃度作業環境での測定では、装置への負荷が大きい点である。そのため、研究所では、検知管法、溶媒抽出-GC/FID 分析法、加熱脱着-GC/MS 法の 3 分析法について試料採取を必要に応じて併行して行い、特に高濃度が予想される作業環境測定には溶媒抽出-GC/FID 法を選択するなどの対応を行っている。

IV まとめ

目的対象成分と類似した構造をもつ化合物が多量に含まれている場合の作業環境測定について、併行測定の結果を示した。

検知管法は簡便であるが、干渉の程度が大きかった。溶媒抽出-GC/FID 法では、定性分析は保持時間に依るため、近傍に高濃度の干渉成分(抽出溶媒も含む)があると、一定の影響を受けた。加熱脱着 GC/MS 法は、高濃度の作業環境測定の場合は装置への負荷が大きい点のため、注意が必要な分析法であるが、定性能力が GC(FID)よりも高く、抽出溶媒を使用しないという利点があった。以上のことから、それぞれの分析法を、共存する化学物質の影響、測定対象物質の室内空気濃度レベル、求められる検出濃度レベル(管理濃度)を考慮して選択する必要があると考えられた。

参考文献

- 1) 厚生労働省. 「印刷事業場で発生した胆管がんの業務上外に関する検討会」報告書. 2013
- 2) 公益社団法人日本作業環境測定協会. 作業環境測定ガイドブック5 有機溶剤関係. 2013
- 3) 作業環境測定基準第13条第2項及び第3項

- 4) 古瀬三也他,加熱脱着-ガスクロマトグラフ法による
1,2-ジクロロプロパンの分析法. *労働安全衛生研究*
2013;**6**(2):43-48
- 5) 東由貴江他. 加熱脱着装置を用いた作業環境中の
有機溶剤測定法に関する検討. *作業環境*
2014;**35**(1):39-47