

塩化アリルの測定・分析手法に関する検討結果報告書

令和 3 年 3 月 8 日

測定手法等検討分科会

1. はじめに

塩化アリルの物理化学的性状を示した^{1,2,3)} (表 1)。

表 1. 塩化アリルの物理化学的性状

CAS No.	107-05-1	
別名	アリルクロリド 3-クロロ-1-プロペン 3-クロロプロピレン 1-クロロ-2-プロペン	
用途	合成樹脂の原料 製薬、農薬のア ルキル化剤	
構造式		
分子量	76.53	
物性	比重	0.938
	沸点	45℃
	融点	-135℃
	蒸気圧	39.3 kPa
	形状	刺激臭 無色液体
ばく露限界値等	OSHA	1 ppm (PEL-TWA)
	NIOSH	1 ppm (REL-TWA) 2 ppm (STEL)
	ACGIH	1 ppm (TLV-TWA) 2 ppm (STEL)

当該物質はすでに平成 13 年に（公社）日本作業環境測定協会が測定方法の検討を行い、「発がん性、生殖毒性、神経毒性等有害性の考えられる物質に対する作業環境測定手法の検討報告書」⁴⁾を厚生労働省に提出している（以下報告書 N とする）。その方法に基づいて当協会が厚生労働省より受託した「職場における化学物質のリスク評価推進事業（ばく露実態調査）」において、2014、2015 年度に初期調査、2018 年度に詳細調査を実施したところである。今回改めて、リスク評価のための測定・分析手法確立のための検討内容に従い、手法の再確認を行った。確認の範囲としてはすでに調査を実施した範囲と同じく、ACGIH のばく露限界値 1 ppm の 1/100 から 2 倍とした。なお、最小の確認値（1 ppm の 1/100）については、初期調査当時当センターで確認したところ、機器の定量下限 0.21 µg/mL (0.006 ppm, 24 L サンプリング) となったことに基づく。

2. 文献調査

報告書 N は、NIOSH Manual of Analytical Methods(NMAM) 1000 “ALLYL CHLORIDE”⁵⁾ を参考としている（以下 Methods1000 とする）。Methods1000 ではヤシガラ活性炭 100/50 mg を使用して、

サンプリング流量は 0.01–1 L/min とし、脱着溶媒にベンゼン 1 mL (30 分間)、分析にガスクロマトグラフ (FID) を使用している。一方、報告書 N ではテドラーバッグによる直接捕集方法と、活性炭管を用いた固体捕集方法を検討している。固体捕集方法では、活性炭管 (総量 150 mg、2 層式) を用い、サンプリング流量は 0.25–1.0 L/min とし、脱着溶媒に二硫化炭素 1.5 mL (1 時間)、分析に極性パックドカラムを用いたガスクロマトグラフ (FID) を使用している。活性炭管への添加量は 61.6µg の 1 点のみで保存性 (21 日まで) と脱着率の確認を行っている。

3. 捕集および分析条件

文献調査の情報と報告書 N の内容をふまえ、ばく露実態調査では活性炭による捕集を行うこととした。脱着溶媒については、報告書 N と同様の二硫化炭素とした。

測定の範囲を ACGIH ばく露限界値の 1/100–2 倍とし、0.1 L/min のサンプリング流量で 4 時間の個人ばく露濃度測定を想定すると、捕集量として 0.75–150 µg となる。報告書 N では小型の活性炭管を使用した捕集量 61.6µg のみの検討であったため、ばく露実態調査では測定範囲を考慮して、大型球状活性炭管 (400/200 mg, 258A, ガステック社製) を使用した。大型球状活性炭管 (以下、活性炭管) にポンプ (ポケットポンプ、SKC 社製) を接続し、0.1 L/min の流量で 10–240 分間の捕集を行った。脱着溶媒は二硫化炭素 2 mL とした。分析には高極性の DB-WAX キャピラリーカラムを使用し、感度・精度の高いガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS 法)、内部標準法で行った。内部標準物質については、対象物質である塩化アリルのリテンションタイムから 5 分間程度の範囲で検出でき、また、活性炭を二硫化炭素脱着する際に、活性炭に吸着のない確認が取れているトルエン-d₈を採用し、脱着溶媒にあらかじめ添加して使用することとした。今回分析時にも、活性炭に脱着溶媒を入れた際のトルエン-d₈のレスポンスと、脱着溶媒中のトルエン-d₈のレスポンスは同値となる確認が取れたため、脱着溶媒にあらかじめ添加して使用した。捕集および分析条件を表 2 に示した。

表 2. 捕集および分析条件

捕集材	球状活性炭管 (400/200 mg, 258A, ガステック)
捕集	0.1 L/min, 10–240 分間
脱着溶媒	2.0 mL 二硫化炭素 (作業環境測定用; 富士フイルム和光純薬)
脱着時間	1 時間
内部標準物質	トルエン-d ₈ (TOL-d ₈ , 1 mg/mL; 富士フイルム和光純薬) 脱着溶媒に添加して使用 (濃度 2 µg/mL)
装置	Agilent GC6890N+Agilent5973inert
カラム	DB-WAX 60m×0.25 mm, 0.5 µm (Agilent 社製)
カラム温度	45°C (2.3 min)–4.5°C/min–90°C (0 min) ポストラン 190°C (5 min)
注入方法	溶媒待ち時間 5 min
注入量	パルスドスプリット; 10 : 1, パルス圧; 30 psi (0.8 min)
注入口温度	1µL
MS インターフェース	200 °C
	250 °C
MS イオン源温度	230 °C
m/z	定量; 41, 確認; 78, 39 (トルエン-d ₈ : 定量; 98, 確認; 100)
キャリアーガス	He; 1.6 mL/min

4. ブランク

トルエン-d₈を内部標準物質として濃度 2 µg/mL となるように二硫化炭素に添加し、これを脱着溶媒とした。脱着溶媒および球状活性炭管のブランクの確認を行ったところ、塩化アリルのリテンションタイムおよび定量イオンに、妨害を与えるピークの検出はなかった。

5. 破過

今回使用する活性炭管について、2 層目への破過の有無を確認した。二硫化炭素で調製した標準液をマイクロシリンジで活性炭管に添加し、室内空気を流量 0.1 L/min で 240 分間吸引して、回収率を求めた。塩化アリルの添加量としては 0.1 L/min で 240 分間吸引した場合 2 ppm (2E) に相当する 148µg とした。その結果、2 個目への破過は認められなかった (表 3)。

表 3. 破過の確認

添加量 (µg)	回収率(%)	
	1 層目	2 層目
148	100	N.D.

n=5

6. 脱着率

脱着率は、MDHS 33/2 ⑥の方法に従い調べた。すなわち、TLV-TWA ; 1 ppm の 1/100 から 2 倍の気中空気を 0.1 L/min で 240 分間吸引した時に、活性炭管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活性炭管に添加した。実際に添加した添加量は表 4 に示したとおり、0.739、7.39、148 µg となった。添加後直ちに、0.1 L/min で 10 分間室内空気を吸引 (23.1℃, 42.1 % (R.H.)) させ、一昼夜冷蔵庫 (4 ℃) で保管後、脱着方法に従って脱着した。その結果、脱着率は 90–97 % となった。

表 4. 脱着率

添加量 (µg)	換算気中濃度 (ppm)	脱着率		
		Mean (%)	SD	RSD (%)
0.739	0.01 (1/100E)	97	3.7	3.8
7.39	0.1 (1/10E)	90	2.8	3.1
148	2.0 (2E)	93	2.0	2.2

n=5

7. クロマトグラム例

塩化アリルを分析した際のクロマトグラム例を図1に示す。

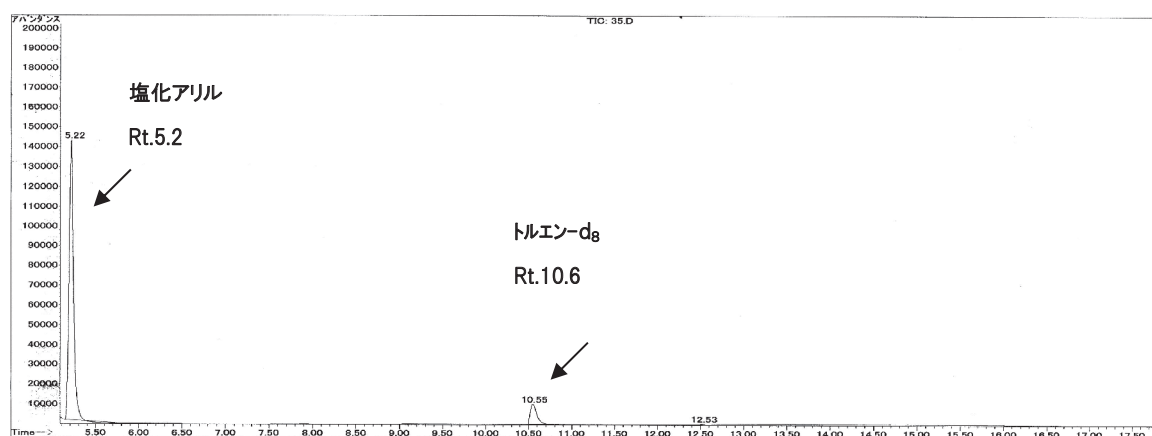


図1. 塩化アリル クロマトグラム例 (73.9 µg/mL)

8. 検量線

塩化アリルを脱着溶媒で溶解して標準系列を調製した。濃度は0、0.184、0.919、1.84、18.4、91.9 µg/mLの6段階とし、トルエン-d₈を内部標準とした検量線の作成を行った。その結果、良好な直線性が得られた(図2)。直線性については、検量線低濃度領域も高濃度領域もほぼ同等の傾きとなり、標準系列から得られるレスポンス比の検量線における逆算値は調製した標準系列濃度とよく一致し、精度としても問題なかった(表5)。

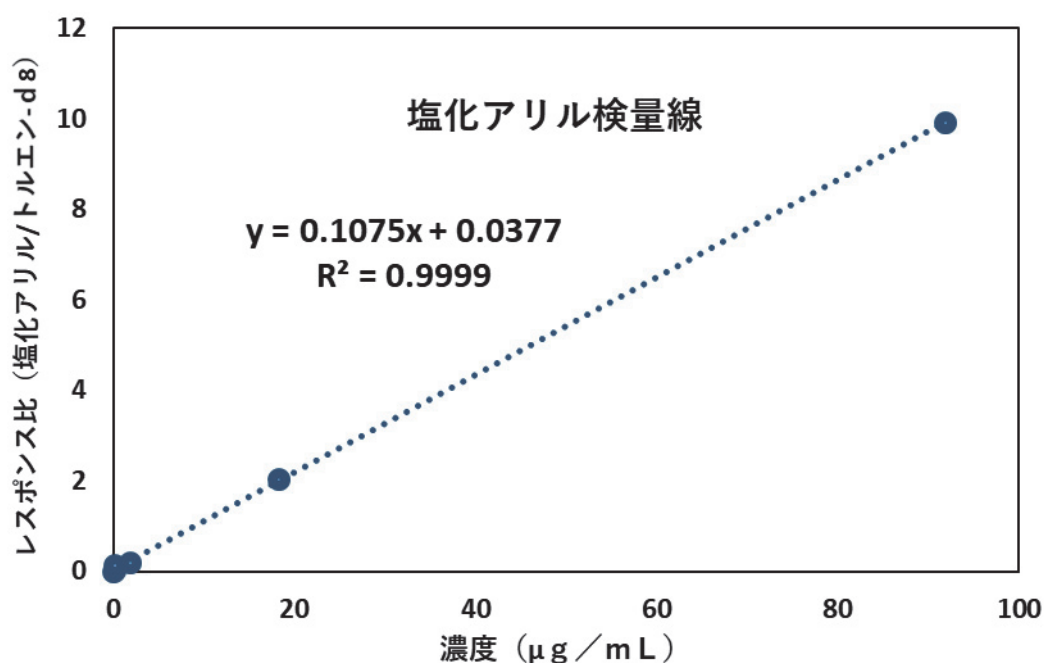


図2. 塩化アリルの検量線の例

表 5. 検量線の精度

標準系列濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	検量線からの逆算値 ($\mu\text{g/mL}$)	真度(調製濃度との比較) (%)
0.184	0.183	99
0.919	1.20	130
1.84	1.84	100
18.4	18.7	102
91.9	92.0	100

n=5

9. 分析機器における検出下限および定量下限

標準溶液の濃度 $0.460 \mu\text{g/mL}$ (TLV-TWA の 1/100 に相当) を 5 サンプル分析し、レスポンス比 (塩化アリル/トルエン- d_8) 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、分析機器における検出下限および定量下限は 表 6 に示すとおりとなった。定量下限値より求められる気中濃度は 24 L 採気で 0.004 ppm となる。実濃度での確認のため、算出された定量下限付近である検量線の最低濃度 ($0.184 \mu\text{g/mL}$) の分析 (n=5) を行くと RSD 0.5 % となり、精度よく分析できていることから、この値は妥当であり、ばく露限界値の 1/100 を確実に測定できると考える。

表 6. 検出・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限 (10SD)
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.047	0.155
24L サンプルング時の気中濃度 (ppm)	0.001	0.004

※2 mL 脱着時

10. 添加回収率(通気試験)

6. 脱着率の実験操作と同様に、活性炭管に標準溶液を表 7-1、7-2 の添加量となるように添加し、直ちに 0.1 L/min で 10 分間および 240 分間室内空気を吸引 ($22.5\text{--}24.1^\circ\text{C}$, $34.2\text{--}42.1\%(\text{R.H.})$) した。その後、直ちに脱着・分析を行い、回収率をそれぞれ求めた。その結果、いずれの通気時間、添加量であっても回収率は低下することはなかった。結果を表 7-1、7-2 に示す。

表 7-1. 添加回収率 (10 分間吸引)

添加量 (μg)	換算気中濃度 (ppm)	回収率		
		Mean (%)	SD	RSD (%)
0.739	0.24	93	2.9	3.2
7.39	2.4	100	5.4	5.4
148	47	100	1.3	1.3

n=5

表 7-2. 添加回収率 (240 分間吸引)

添加量 (μg)	換算気中濃度 (ppm)	回収率		
		Mean (%)	SD	RSD (%)
0.739	0.01 (1/100E)	95	2.9	3.1
7.39	0.1 (1/10E)	101	1.8	1.8
148	2.0 (2E)	100	2.4	2.4

n=5

1 1 - 1. 保存性

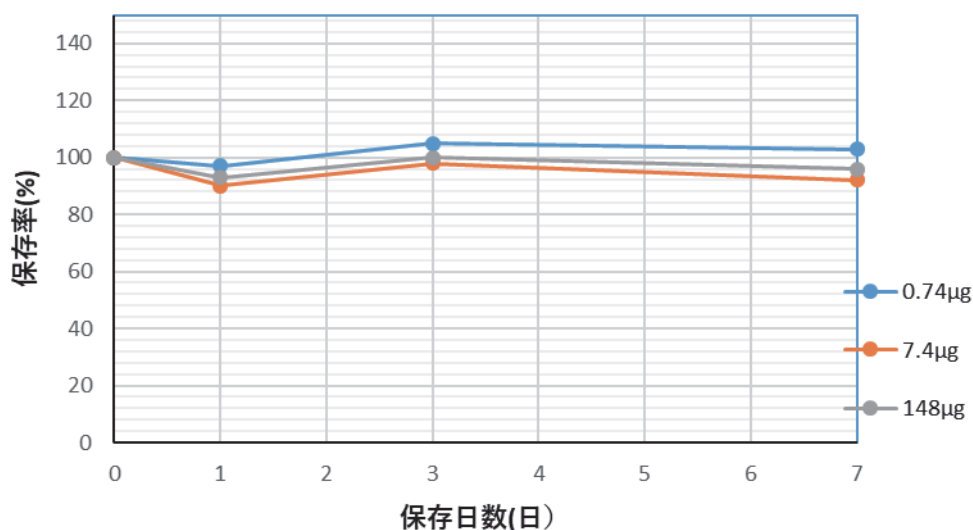
捕集後、分析までの期間を考慮してサンプルの保存性を確認した。脱着率の実験操作と同様に、標準液を表 8 の添加量になるように活性炭管に添加後、10 分間室内空気を吸引 (22.5–24.8 °C, 32.5–46.4 % (R.H.)) し、両端をキャップした。その後、活性炭管を冷蔵庫 (4 °C) に保存した。サンプル作製直後を基準 (0 日目) とし、1, 3, 7 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。

その結果、いずれの濃度においても 7 日経過後の濃度低下は認められず、安定して保管できることが確認された (表 8, 図 3)。

表 8. 保存性

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率		
		Mean (%)	SD	RSD (%)
0.739	0	100	3.2	3.2
	1	97	3.7	3.8
	3	105	9.3	8.8
	7	103	2.3	2.2
7.39	0	100	5.4	5.4
	1	90	2.8	3.1
	3	98	1.4	1.4
	7	92	7.3	8.0
148	0	100	1.3	1.3
	1	93	2.1	2.2
	3	100	1.7	1.7
	7	96	1.5	1.5

0 日, 1 日 ; n=5 他 ; n=3



1 1-2. 【参考】240 分間通気における保存性

11-1で実施した保存性試験の最小添加量(0.739 µg)において、240 分間室内空気を吸引し(22.0 °C, 31.5 % (R.H.))、7 日間の冷蔵保存(4°C)の後、同様に操作した 0 日目のサンプルと比較した。その結果、0 日目と比較した 7 日目の保存性は 97.5 % (n=3) となり、問題のない値が得られた。

本検討の結果、気中塩化アリルを ACGIH のばく露限界値 1 ppm の 1/100E から 2E (0.01–2 ppm) まで幅広く良好に測定・分析できることが確認できた。本法はばく露実態調査に使用できると考え、既にばく露実態調査を行った結果については信頼性が確保されていると言える。

13. 検討機関

- 1) 職場のあんぜんサイト, 安全データシート (塩化アリル) , 厚生労働省, 2010.
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/107-05-1.html>
- 2) 国立医薬品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード (ICSC) , ICSC : 0010, October 2004.
https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0010&p_version=2&p_lang=ja
- 3) Guide to Occupational Exposure Values, ACGIH, 2020, p5.
- 4) 公益社団法人日本作業環境測定協会, 「発がん性、生殖毒性、神経毒性等有害性の考えられる物質に対する作業環境測定手法の検討報告書」,平成 13 年 3 月.
- 5) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition.
ALLYL CHLORIDE, Method: 1000, Issue2, 15/08/1994.
- 6) 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)

塩化アリル標準測定分析法

化学式: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$		分子量: 76.53	CASNo.: 107-05-1
許容濃度等: OSHA 1 ppm (PEL-TWA) NIOSH 1 ppm (REL-TWA) 2 ppm (STEL) ACGIH 1 ppm (TLV-TWA) 2 ppm (STEL)		物性等 沸点: 45℃ 融点: -135℃ 蒸気圧: 39.3 kPa 形状: 刺激臭、無色液体	
別名		アリルクロリド 3-クロロ-1-プロペン 3-クロロプロピレン 1-クロロ-2-プロペン	
サンプリング		分析	
サンプラー: 球状活性炭管 (400/200 mg 258A, ガステック社製) サンプリング流量: 0.1 L/min サンプリング時間: 10 分間 (2 L), 240 分間 (24 L) 保存性: 添加量 0.739, 7.39, 148 µg いずれの場合も、冷蔵 (4℃) で少なくとも 7 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) 2 mL 機器: Agilent GC6890N + Agilent5973 inert カラム: DB-WAX (Agilent 社製) 60 m × 0.25 mm, 0.5µm 注入口温度: 200 °C MS インターフェース温度: 250 °C MS イオン源温度: 230°C m/z: 定量イオン; 41 確認イオン; 78, 39 (I.S.: 定量イオン; 98, 確認イオン; 100) カラム温度 45°C (2.3 min) - 4.5°C/min - 90°C ポストラン 190°C (5 min) 注入法: パルスドスプリット 10:1, パルス圧 30 psi (0.8 min) 試料液導入量: 1µL キャリアーガス: He 1.6 mL/min 検量線: 0.184-91.9 µg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法: 内部標準法 内部標準物質 (I.S.): トルエン-d ₈ 2 µg/mL	
精度			
脱着率; 添加量 0.739 µg 97 % (10 分間通気) 7.39 µg 90 % 148 µg 93 % 回収率; 添加量 0.739 µg 95 % (4 時間通気) 7.39 µg 101 % 148 µg 100 % 定量下限 (10SD) 0.155 µg/ mL 0.004 ppm 採気量; 24 L、2 mL 脱着 検出下限 (3SD) 0.047 µg/mL			
適用: 個人ばく露測定、作業環境測定			
妨害: なし			

令和 3 年 3 月 8 日