

1,1-ジクロロエチレン（別名塩化ビニリデン）の測定・分析手法に関する検討経過報告書

令和 3 年 3 月 8 日

測定手法等検討分科会

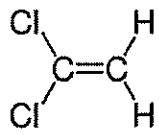


1. はじめに

1,1-ジクロロエチレンの分析手法の検討を報告する。

1,1-ジクロロエチレンの物理化学的性状を示した (表 1)。

表 1 1,1-ジクロロエチレンの物理化学的性状

CAS No.	75-35-4	
別名	1,1-ジクロロエテン 二塩化ビニリデン	
用途	塩化ビニル等樹脂の原料 フィルム洗浄剤等 (家庭用ラップ、包装フィルム)	
構造式	 $C_2H_2Cl_2$	
分子量	96.94	
物性	比重	1.2129 (20 °C)
	沸点	31.7 °C
	融点	-122.5 °C
	蒸気圧	66.5 kPa (20 °C)
	形状	液体
許容濃度等	日本産業衛生学会	設定されていない
	OSHA	設定されていない
	NIOSH	設定されていない
	ACGIH	5 ppm (20 mg/m <sup>3</sup> )

気中濃度として、ACGIH の TLV-TWA 5 ppm を暫定二次評価値 (E) とし、1/1000E (0.005 ppm) から 2E (10 ppm) 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

現在、1,1-ジクロロエチレンの測定およびその分析方法は NIOSH 1015<sup>1)</sup>、OSHA 19<sup>2)</sup>で示されているが (表 2)、記載されている分析装置 (GC/FID) では気中濃度 1/1000E 相当の感度が得られないことが予想されるため、GC/MS を用いて検討を行った。

表 2 1,1-ジクロロエチレン分析法

出典	NIOSH 1015	OSHA 19
捕集方法	固体捕集 (捕集材 : coconut shell charcoal, 100 mg/50 mg)	固体捕集 (捕集材 : coconut shell charcoal)
流量	0.01~0.2 L/min	0.2 L/min
前処理	二硫化炭素で脱着	二硫化炭素で脱着
分析装置	GC/FID	GC/FID

### 3. 捕集および分析条件

#### 3-1. 器具

サンプラー : 球状活性炭チューブ (前部 : 400 mg、後部 : 200 mg) 258A-20 株式会社ガステック

ポンプ : MP-Σ30 柴田科学株式会社

#### 3-2. 捕集方法と測定条件

気中濃度として、1/1000E (0.005 ppm)、1E (5 ppm)、2E (10 ppm) における捕集および分析方法について検討を行った。相当する溶液濃度、添加液量、添加量を表 3 に示す。二硫化炭素で調製した 1,1-ジクロロエチレンを球状活性炭チューブ前段に直接添加し、流量 0.1 L/min で 240 分間通気後、4 °C の冷蔵庫で一昼夜保存した。

球状活性炭チューブの前層と後層を別々に取り出し、共栓試験管に入れ、二硫化炭素を 2 mL 加えて栓をした後、振とうする。時々軽く振りながら 2 時間以上放置し、上澄み液を GC/MS 測定に供した。GC/MS 測定条件を表 4 に示す。

表 3 相当する溶液濃度、添加液量、添加量

相当の気中濃度 (ppm)	4 時間捕集としての濃度 (ppm)	溶液濃度 (µg/mL)	添加液量 (µL)	添加量 (µg)
1/1000E	0.005	47.6	10	0.476
1E	5	47600	10	476
2E	10	95100	10	951

表 4 GC/MS の測定条件

装置	7820A GC System/5977B MSD (Agilent Technologies 製)
カラム	DB-624 (0.32 mm×60 m×1.8 μm)
注入法	スプリット (15:1)
注入量	1.0 μL
キャリアガス	He (1.0 mL/min)
注入口温度	200 °C
カラム温度	40 °C(4 min)→10 °C/min→220 °C(2 min)
インターフェイス温度	250 °C
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C
イオン化法	EI 法 (70 eV)
測定モード	SIM
測定イオン (m/z)	96 (確認用 61)

#### 4. ブランク

3-2に記載の操作手順に従い、球状活性炭チューブのブランク確認をGC/MSで行ったところ、目的物質のピークは認められなかった。

#### 5. 破過

気中濃度 2E 相当の 1, 1-ジクロロエチレン溶液を球状活性炭チューブ前段に直接添加し、室内空気 0.1 L/min で 240 分間通気させ (温度 22°C、湿度 40 %)、後段への破過を確認した。通気・冷蔵庫 (4 °C) で一晩放置後、前段と後段を 3-2 の操作手順に従い、脱着・分析操作を行い、前段の回収量と後段の回収量を求めた。その結果、後段から 1, 1-ジクロロエチレンは検出されず、前段の回収量は添加量の 94 % であり、240 分間通気させても後段への破過は生じなかった (表 5)。

表 5 破過試験結果 (流量 0.1 L/min、通気時間 240 分)

相当の気中濃度 (ppm)	添加液濃度 (μg/mL)	添加液量 (μL)	添加量 (μg)	前段 回収量 (μg)	後段 回収量 (μg)
2E	96800	10	968	909	0

#### 6. 脱着率

脱着率試験は気中濃度 1/1000E、1E、2E 相当の 1, 1-ジクロロエチレン溶液を球状活性炭チューブ前段に直接添加し、冷蔵庫 (4 °C) で一晩放置後、3-2 の操作手順に従い、脱着・分析操作を行い、脱着率を求めた。その結果、95.7~98.5 % であった (表 6)。

表6 脱着率測定結果

相当の気中濃度 (ppm)	添加溶液濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	添加液量 ( $\mu\text{L}$ )	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	脱着率 平均 (n=5) (%)	RSD (%)
1/1000E	48.2	10	0.482	95.7	2.6
1E	48200	10	482	95.7	3.6
2E	96400	10	964	98.5	1.3

7. クロマトグラム

表4に記す測定条件で1,1-ジクロロエチレン (9.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を測定した結果、7.45分に目的ピークが検出された (図1)。また、混合溶液 (1,1-ジクロロエチレン 10.4  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、trans-1,2-ジクロロエチレン 10.0  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、cis-1,2-ジクロロエチレン 10.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を作製し、表4に示す測定条件で異性体の分離を確認した。その結果、1,1-ジクロロエチレンは7.45分、trans-1,2-ジクロロエチレンは8.77分、cis-1,2-ジクロロエチレンは10.32分に検出され、良好な分離を確認した (図2)。

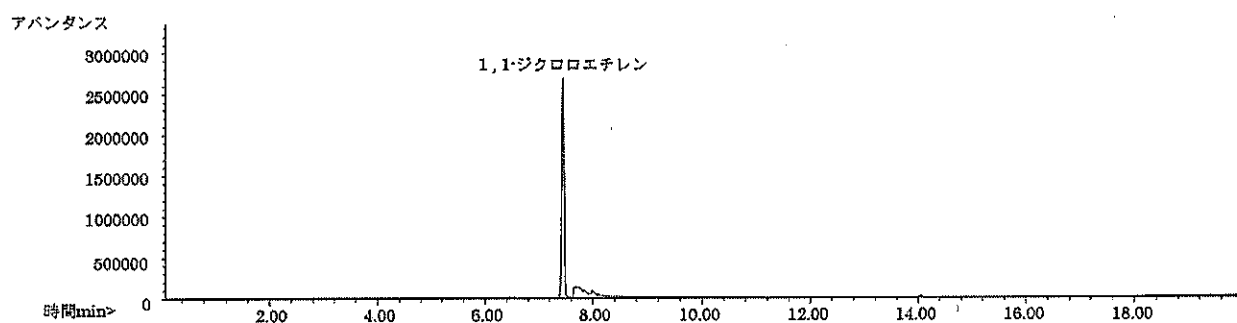


図1 1,1-ジクロロエチレン (9.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) のクロマトグラム

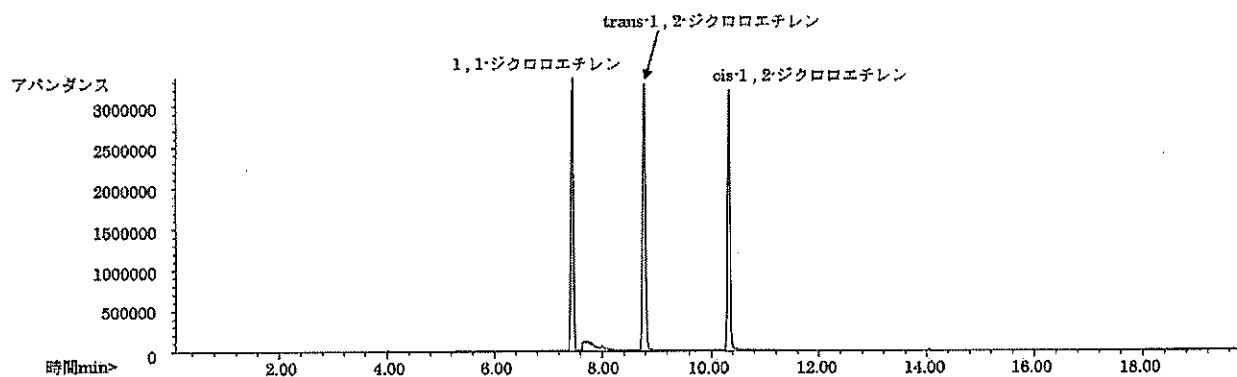


図2 ジクロロエチレン異性体のクロマトグラム

## 8. 検量線

1,1-ジクロロエチレンを二硫化炭素で希釈し、0.242~484 µg/mL の標準系列を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、0.242 µg/mL~4.84 µg/mL、2.42 µg/mL~24.2 µg/mL の範囲で良好な直線性が得られたが (図3、図4)、24.2 µg/mL を超えると直線性が悪くなった (図5)。気中濃度 1/1000E~1/10E 相当の範囲で直線性が得られた。試料の抽出液の液濃度が 24.2 µg/mL(気中濃度 1/10E 相当)を超える場合、試料の抽出液を二硫化炭素で希釈し、測定することとした。また、内部標準の使用、スプリット比を上げるなど、直線性の範囲について再度検討していきたい。

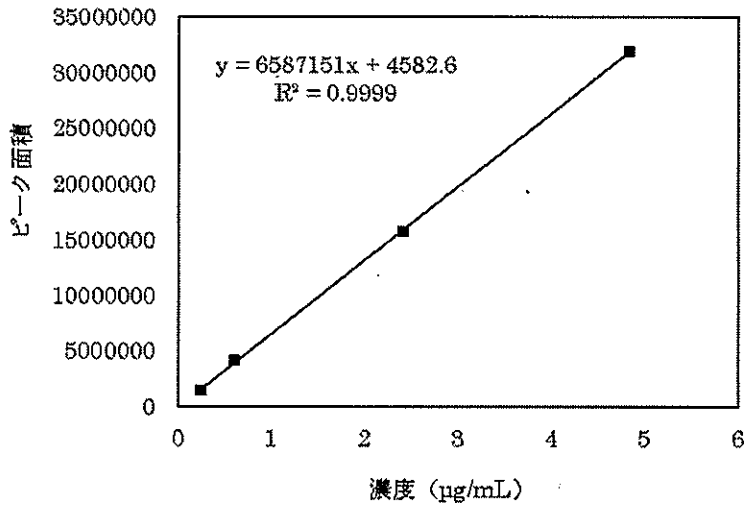


図3 1,1-ジクロロエチレンの検量線 (0.242 µg/mL~4.84 µg/mL)

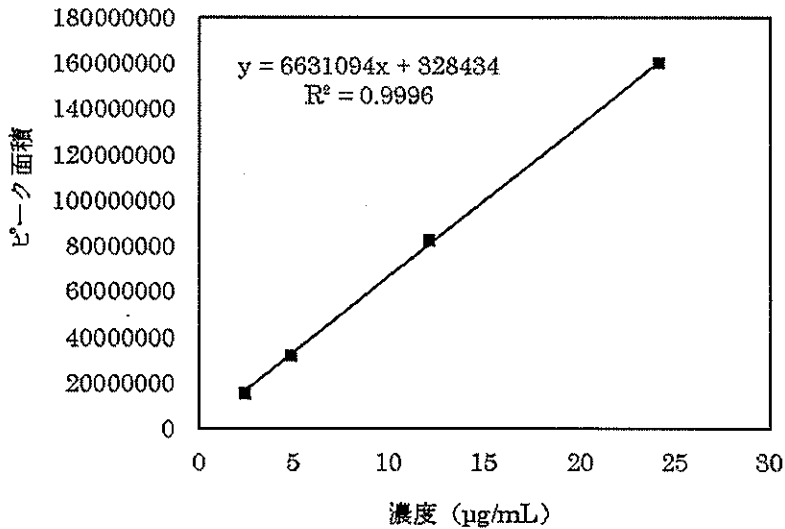


図4 1,1-ジクロロエチレンの検量線 (2.42 µg/mL~24.2 µg/mL)

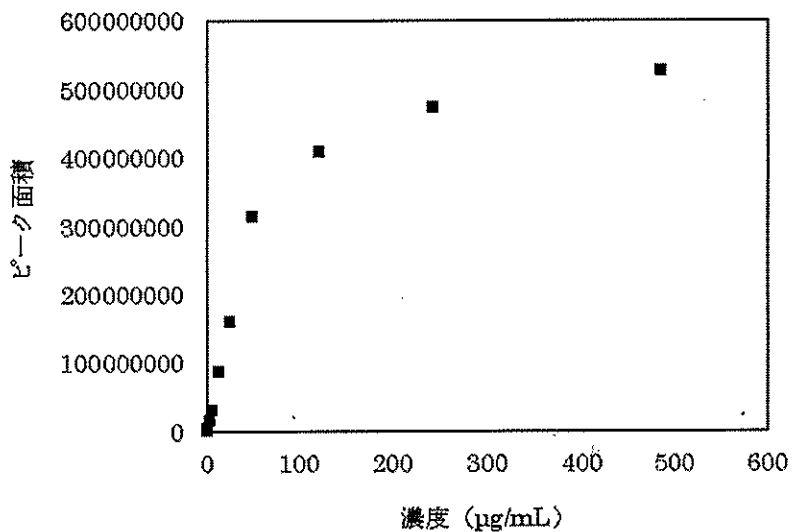


図5 1,1-ジクロロエチレンの検量線 (0.242 µg/mL~484 µg/mL)

#### 9. 検出下限および定量下限

検量線標準溶液の最低濃度 0.242 µg/mL (0.1 L/min で 240 分採気した場合；気中濃度 5 ppm TLV-TWA の 1/1000 に相当) を 5 サンプル分析し、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。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD}/a \qquad \text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}/a$$

a は検量線の傾き

検出下限および定量下限を表7に示す。その結果、定量下限値より求められる気中濃度は 24 L 採気で 0.0035 ppm となり、TLV-TWA : 5 ppm の 1/1000 以下となった。また、作業環境測定において、A測定、B測定の採気時間を 10 分間とすると全採気量は 1L (0.1 L/min×10 min) となるが、この場合の定量下限は、0.086 ppm となり、1/50E 以下であることから、作業環境測定への応用も可能と考えられる。

表7 検出・定量下限

	検出下限値 (3SD)	定量下限値 (10SD)
溶液濃度 (µg/mL)	0.050	0.17
24 L 採気時の気中濃度 (ppm) *	0.0011	0.0035

\*2 mL 脱着としたとき



## 10. まとめ

暫定二次評価値 (E) の 2 倍の濃度領域において破過試験を検証した結果、後段から 1, 1-ジクロロエチレンは検出されず、前段の回収量は添加量の 94 % であり、240 分間通気させても後段への破過は生じなかった。GC/MS の測定条件において、異性体の分離を確認した。脱着率は、95.7 ~ 98.5 % と良好な結果が得られた。今後、検量線の直線性、通気試験、保存性の検討を実施する予定である。

## 11. 検討機関



## 12. 参考文献

- 1) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).  
Method No.1015, Issue2, Vinylidene Chloride in air. NIOSH manual of analytical methods, fourth edition. Cincinnati (OH): NIOSH; 1994.
- 2) U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Method No. 19, Vinylidene Chloride; Sampling and analytical methods. Salt Lake City (UT): OSHA; 1980.

以上

