

大学実験室の作業環境測定の精度管理の試み ～有機溶剤の固体捕集・ガスクロマトグラフ測定法について～

柏木保人

筑波大学組織・人事部環境安全管理室
〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

概要

大学実験室における有機溶剤についての作業環境測定精度管理のために、大学実験室で取り扱われている多品種の有機溶剤の混合標準ガスの調製法を検討した。調製した有機溶剤の混合標準ガスを用いて、活性炭吸着/二硫化炭素溶出/ガスクロマトグラフ(GC)測定を行い、有機溶剤の回収率を求め、測定操作を評価した。

1. はじめに

平成16年度から国立大学法人化に伴い労働安全衛生法の適用を受け、有機溶剤(第一種、第二種)を、日常的に、または定期的に取り扱う実験室には有機溶剤中毒予防規則に基づき、局所排気装置、プッシュプル換気装置又は密閉装置の設置、六ヶ月に一度の作業環境測定などが義務づけられている。一般的に、大学の実験室は、産業界の製造現場及び取り扱い現場とはかなり異質である。つまり、教育研究の現場においては、人的な流動性、取り扱い物の質的及び量的な変動性が著しい特徴が挙げられる。また、有機溶剤等の取扱いの有害業務は、年度ごとに、また季節的にも変動している。このような教育研究現場の特殊な作業環境における気体中の有機溶剤濃度の定量を、学内の作業環境測定士が行うにあたり、測定精度、つまり、その正確さ及び精密さを確保するために、大学実験室の実状に即した測定操作の基本的な検討を行った。具体的には、大学実験室では、少量・多品種の有機溶剤が同時に取り扱われているために、複雑な組成の混合有機溶剤の測定となる場合が多い。そこで、事前に混合有機溶剤の活性炭・シリカゲルへの固体捕集挙動を確認できる方法を確立しておくことは測定精度管理のために重要である。本報告では、市販のミゼットインピンジャーを標準ガス発生管として用い、混合有機溶剤の標準ガスの調製方法を検討した。そして、有機溶剤の混合標準ガスについての活性炭吸着捕集挙動を調べた。

2. 作業環境測定の概要説明

2.1 関係法令

労働安全衛生法第65条第1項に「事業者は、有害な業務を行う屋内作業場その他の作業場で政令で定めるものについて、厚生労働省令で定めるところにより、必要な作業環境測定を行い、その結果を記録しておかなければならない。」とあり、労働安全衛生法施行令第21条に粉じん、特定化学物質、有機溶

剤などに関する10種類の作業場について作業環境測定義務を規定している。測定の実施に当たっては、労働安全衛生法第65条第2項に、厚生労働大臣の定める作業環境測定基準に従って行うことを規定している。また、作業環境測定法第3条の規定により、10種類の作業場所のうち、粉じん、放射性物質、特定化学物質、鉛、有機溶剤の各々に関する5種類の指定作業場所については、作業環境測定士または作業環境測定機関に測定させる義務を規定している。

2.2 測定デザイン・サンプリング

作業環境管理の対象として、有害物質の分布状況、作業者の行動範囲から単位作業場が確定される。その単位作業場についてA測定(空気中の有害物質濃度の空間的及び時間的な変動の平均的な状態を把握する測定)とB測定(有害物質の発散源近くの作業者が最大の暴露を受けると考えられる場所と時間で行う測定)が行われる。A測定の測定点は、原則として、単位作業場内に引ける6m以下の等間隔の縦線と横線の交点である。測定点数は一つの単位作業場について5点以上を設定しなければならない。A及びB測定の各測定点において、床上0.5~1.5mの呼吸域の空気を10分以上かけて所定量採取する必要がある。

3. 実験方法

3.1 試薬及び装置

活性炭吸着管:柴田科学製標準活性炭管(前層:100mg活性炭,後層:50mg活性炭)。ガスクロマトグラフ:ジーエルサイエンス製GC-4000ガスクロマトグラフ(FID)。極性カラム:液相PEG20M(10%)、Chromosorb W(AW-DMCS処理、60/80メッシュ)、2m×3mmφ。無極性カラム:G-100カラム(液相OV-1、膜厚2.0μm、40m×1.2mmφ)。

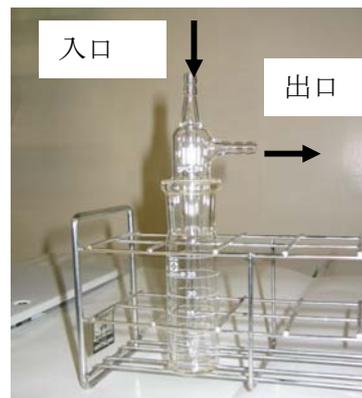


図1. ミゼットインピンジャー

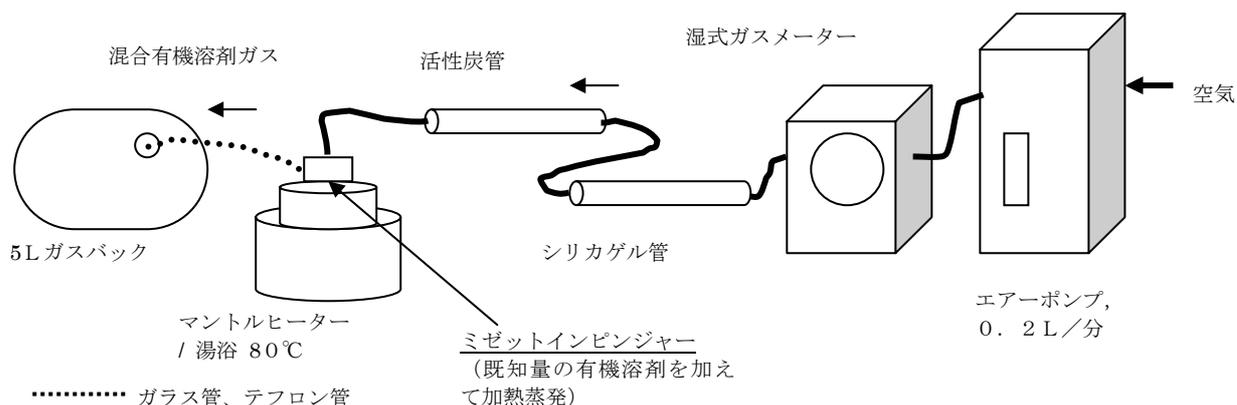


図 2. 有機溶剤の混合標準ガス調製の説明

ジーエルサイエンス製オートインジェクター (ASI-240) を用いて測定試料 1.0 μ l を注入した。ミニポンプ: 柴田科学製 MP- Σ 30 を用いて空気を採取した。ガスバック: 5 L テドラーバックを使用した。湿式ガスメーター: シナガワ製 W-NK-0.5A。エアープンプ: ジャーレルアッシュ製還元気化水銀原子吸光用 (ADB2)。試薬は、すべて特級品または同等品を用いた。

3.2 有機溶剤の混合標準ガスの調製方法

3.2.1 有機溶剤の標準ガス調製の器具構成

図 1 に示した市販のミゼットインピンジャー、湿式ガスメーター、エアープンプ、活性炭管、シリカゲル管、マントルヒーターで加温した湯浴 (80 $^{\circ}$ C)、5 L ガスバック、ガラス管、テフロン管を図 2 のように連結し、有機溶剤の混合標準ガスを調製した。

3.2.2 混合有機溶剤標準ガスの調製手順

① 氷浴に漬けて冷却したミゼットインピンジャーの分岐管のガス入り口の管内に 10、50、または 100 μ l のマイクロシリンジを用いて所定量の各有機溶剤を正確に入れる。

② ミゼットインピンジャーの分岐管のガス入り口側に清浄空気の送気チューブ、分岐管のガス出口側にテフロン管及びガラス管で 5 L ガスバックに連結する。

③ エアープンプで 0.2 L/分の流速で清浄空気をガスバックに送気開始し、直ちにミゼットインピンジャーを 80 $^{\circ}$ C の湯浴に漬けて、加熱する。

④ 20 分間後に清浄空気の送気を停止し、湿式ガスメーターの目盛から送気空気量を読み取り、添加した有機溶剂量から調製した各有機溶剤ガス濃度を計算する。

⑤ ガスバック内の混合有機溶剤ガスが室温になり、均一になるまで密栓して静置する。

⑥ 次に、調製した混合有機溶剤の標準ガスをガスタイトシリンジを用いて所定量分取し、既知量の清浄空気を入れたガスバックに注入口から注入し、混合標準ガスを希釈してから、使用に供する。

3.3 有機溶剤の保持時間の確認

有機溶剤中毒予防規則が規定する第一種有機溶剤は 7 物質、第二種有機溶剤は 40 物質である。平成 17 年度に実施した筑波大学での有機溶剤取り扱い調査では有機溶剤 20 物質が取り扱われていた。そこで、強極性液相カラムと無極性カラムを使って、これらの 20 物質の有機溶剤の各々のカラムでの保持時間を測定した。

3.4 有機溶剤の作業環境測定操作

単位作業場内の測定点で、所定量の空気を活性炭管を通して 10 分間ミニポンプで吸引して、有機溶剤を吸着捕集する。活性炭管のガラス管を割って、活性炭を取り出し、5 ml バイアル瓶に移し入れる。次に、2.0 ml 二硫化炭素を入れてテフロン膜セプタム付のキャップで密栓し、振とう機で 2 時間振り混ぜ、有機溶剤を溶離する。溶離液約 1 ml をオートインジェクター用のバイアル瓶に移し入れて、試料液 1.0 μ l を FID-ガスクロマトグラフ測定に供する。濃度の定量は、溶離溶媒の二硫化炭素にマイクロシリンジで各々の有機溶剤を添加して、測定濃度範囲の標準液を調製し、検量線法で行った。

4. 結果及び考察

4.1 各有機溶剤の GC 保持時間

筑波大学の実験室で取り扱われている有機溶剤 (特定化学物質のベンゼンを含む。) のガスクロマトグラムにおける分離ピークの保持時間を測定し、各有機溶剤の分離挙動を調べた。その結果を、表 1 に示した。いくつかの成分のピークが重なっており、無極性カラム (G-100) と極性カラム (PEG 20M) を併用して測定することが必要であると分かった。

4.2 高濃度混合有機溶剤の活性炭吸着挙動

活性炭の気相吸着平衡は、単一成分のガスの場合と複数成分のガスの場合を比べた時に、吸着挙動が変化することが知られている。この吸着実験では、高濃度のトルエン (飽和蒸気濃度の 1/7~1/14 濃度)、

クロロホルム (飽和蒸気濃度の 1/50~1/100 濃度) の二成分系の混合標準ガスを使って、作業環境測定に日常的に使用される活性炭管の前層 (100 mg) と後層 (50 mg) への吸着捕集の回収率を求めた。その結果、採取空気量、流速が過大の場合には、トルエンが優先的に吸着され、クロロホルムは吸着妨害を受けることがわかった。しかし、採取空気量、流速を半分にすると高濃度のトルエン、クロロホルムが活性炭管に定量的に捕集された (表 2)。

表 1. 有機溶剤の GC 保持時間

G-100 カラム		PEG 20M カラム	
40-85°C(3分), 85°C一定		40-100°C(3分), 100°C一定	
ピーク成分	min	ピーク成分	min
メタノール	2.18	エチルエーテル	1.2
アセトン	2.47	ヘキサン	1.2
イソプロピルアルコール	2.51	CS ₂	1.7
エチルエーテル	2.53	アセトン	2.37
ジクロロメタン	2.62	テトラヒドロフラン	2.9
CS ₂	2.72	酢酸エチル	3.09
メチルエチルケトン	2.98	メタノール	3.32
2-ブタノール	3.04	メチルエチルケトン	3.32
ヘキサン	3.14	ジクロロメタン	3.55
酢酸エチル	3.14	イソプロピルアルコール	3.57
テトラヒドロフラン	3.29	ベンゼン	3.76
クロロホルム	3.35	トリクロロエチレン	4.34
1-ブタノール	3.53	クロロホルム	4.68
ベンゼン	3.58	2-ブタノール	4.71
トリクロロエチレン	3.95	トルエン	5.20
DMF	4.72	酢酸ブチル	5.59
トルエン	4.89	1-ブタノール	6.73
酢酸ブチル	5.6	p-キシレン	6.94
クロロベンゼン	6.46	o-キシレン	7.99
p-キシレン	7.11	クロロベンゼン	8.97
o-キシレン	7.78	DMF	14.27

表 2. 高濃度混合標準ガスの吸着挙 (CS₂, 1.5 ml)

混合溶剤標準ガス I		混合溶剤標準ガス II	
トルエン	クロロホルム	トルエン	クロロホルム
5000ppm	5000ppm	2500ppm	2500ppm
採取量 2.63 L (0.2L/min)		採取量 1.00 L (0.1L/min)	
前層回収率 63.0 %	前層回収率 8.6 %	前層回収率 76 %	前層回収率 92 %
後層回収率 19.0 %	後層回収率 23.7 %	後層回収率 0 %	後層回収率 0 %
全回収率 82.0 %	全回収率 32.3 %	全回収率 76 %	全回収率 92 %
実測濃度 4100 ppm	実測濃度 1600 ppm	実測濃度 1900 ppm	実測濃度 2300 ppm

トルエン、クロロホルムの飽和蒸気圧は、各々 28 mmHg、195 mmHg である。これらを体積百万分率 (ppm) で示すと、各々 3.68×10^4 ppm、 2.57×10^5 ppm に相当する。トルエンの管理濃度は 50 ppm、クロロ

ホルムの管理濃度は 10 ppm に定められていることから、トルエン、クロロホルムの飽和蒸気濃度は、それぞれ管理濃度の 736 倍、25700 倍になっていると推計できる。このように、開放系での、有機溶剤の加温等による蒸気発生は極めて危険である。

4.3 低濃度混合有機溶剤の活性炭捕集/CS₂ 溶離/ガスクロマトグラフ測定

4.3.1 二成分混合標準ガスの測定

5 L ガスバックに調製したクロロホルム、P-キシレンの低濃度混合有機溶剤標準ガスを、0.4 L/分の流速で活性炭管を通して吸引して有機溶剤を捕集し、回収率を求めた。その結果を表 3 に示した。

表 3. 二成分の低濃度混合有機溶剤ガスの回収率

混合溶剤標準ガス III		混合溶剤標準ガス IV	
クロロホルム	p-キシレン	クロロホルム	p-キシレン
19.6 ppm	9.80 ppm	19.7 ppm	9.74 ppm
採取量 3.8 L		採取量 4 L	
実測濃度 16.9 ppm	実測濃度 7.51 ppm	実測濃度 21.1 ppm	実測濃度 7.72 ppm
回収率 86.2%	回収率 76.6%	回収率 107%	回収率 79.3%

4.3.2 五成分混合有機溶剤標準ガスの測定

ヘキサン、アセトン、酢酸エチル、ジクロロメタン、クロロホルムの 5 成分の混合有機溶剤標準ガスを同じ濃度となるように、五つの 5 L ガスバックに調製して、各々のガスバック内の標準ガス成分を活性炭管に捕集定量し、各成分の回収率を求めた。その結果を、表 4 に示した。また、図 3 にガスクロマトグラムを示した。

同じ濃度になるように混合標準ガスの調製を試みたところ、希釈清浄空気量を一定にすることができなかつたので、標準ガス濃度にばらつきが生じた。

しかし、五つの標準ガスの各成分の平均濃度は 9.78 ± 0.04 ppm (R.S.D. 0.44%) であり、各成分の回収率のばらつきを評価するにあたり、ほぼ一定として扱っても良いと考えられる。

この有機溶剤 5 成分は、ある実験室で頻繁に使用されている組み合わせである。図 3 に示したように、各成分の分離性は、かなり良好である。アセトン以外の 4 成分の平均回収率は、概ね 90% 近傍であり、良好であった。有機溶剤の固体捕集法では、活性炭に吸着捕集した有機溶剤は、二硫化炭素で溶離する方法を用いることが多い。しかし、二硫化炭素による脱着率は、極性の大きな有機溶媒については低下することが知られている。アセトンは、親水性の極性溶媒であることから、アセトンのみが、回収率 67.5% と低くなつたと考えられる。また、五つのガスバック内の混合標準ガス成分の各回収率のばらつきも小さく、測定 of 精密さも良好であった。

4.4 混合有機溶剤の評価法

仮に、単位作業場内で、5成分の有機溶剤を取扱っている場合に、ある測定点における、各成分の実測濃度が c1、c2、c3、c4、c5、また、各成分の管理濃

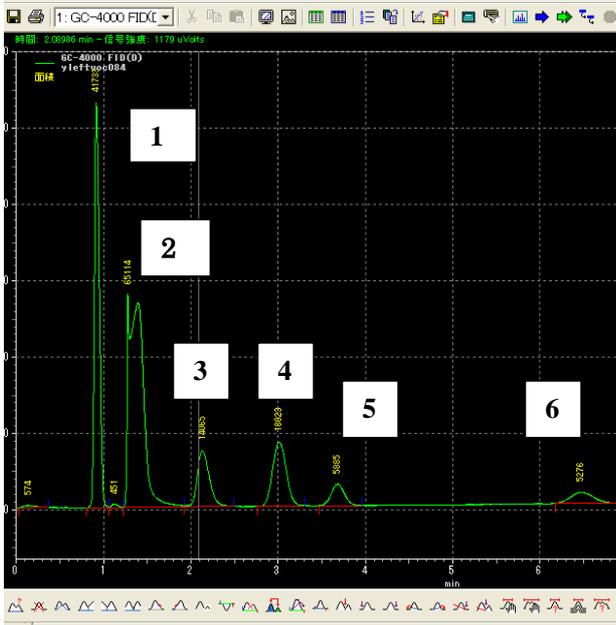


図 3. 五成分混合有機溶剤標準ガスのクロマトグラム

1: ヘキサン、2: 二硫化炭素、3: アセトン
4: 酢酸エチル、5: ジクロロメタン、6: クロロホルム
液相: PEG 20M 10%, オブソ温度 55°C (一定)

度が E1、E2、E3、E4、E5 とすると、各成分の実測濃度と各々の管理濃度との比の総和

$C = c1/E1 + c2/E2 + c3/E3 + c4/E4 + c5/E5$
を計算する。そして、この値を、その測定点での混

合有機溶剤の総合的な濃度値とし、作業環境評価計算が行われることになっている。したがって、混合有機溶剤についての管理濃度は 1 になる。

例えば、ある測定点でのクロロホルム、エチルエーテルの実測濃度が、各々 10 ppm であった場合には、各実測濃度と各々の管理濃度の比の総和の換算値

$$C = 10/10 + 10/400 = 1 + 0.025 = 1.025$$

が、この測定点の混合有機溶剤の総合的な濃度になり、管理濃度を超過していることになる。この場合、同じ実測濃度でも、エチルエーテルの測定点での濃度への寄与は 0.025 となり、非常に小さくなる。このように、作業環境の評価への各有機溶剤成分の寄与は、その成分の管理濃度の値によって大きく影響を受ける。この場合を、人の臭気感覚で考えると、同じ実測濃度でも、クロロホルムはエチルエーテルに比べて無臭に近く、評価計算と逆転して感じるようになるであろう。この場合には、管理濃度を超過していることから、測定点にリスクがあると指摘できるが、クロロホルムが存在せずに、エチルエーテルだけであったとすると、臭気をかなり感じるにもかかわらず、低いリスク評価になってしまうと考えられる。

表 5 には、平成 18 年度の有機溶剤の取り扱い調査に基づき、筑波大学で取り扱われている有機溶剤を列挙し、これらの性状と管理濃度も示した。有害性の大きい第一種有機溶剤の管理濃度は、低い濃度に決められているので、注意が必要である。

ただし、ベンゼンは有機溶媒であるが、特定化学物質であり、混合有機溶剤のように、実測濃度と管理濃度との比を用いない、実測濃度で評価される。また、ベンゼンの管理濃度は、発ガン性等の有害性により、1 ppm (質量濃度 3.2 mg/m³) と厳しい値である。取り扱いに注意が必要である。

4.5 作業環境の評価計算方法の概要

作業環境評価基準 (厚生労働省告示第 192 号、平成 13 年 4 月 27 日改正) の第 2 条、第 3 条に、測定結果

表 4. 五成分の低濃度有機溶剤標準ガスの回収率

標準ガス	各成分の調製濃度 ppm	ヘキサン		アセトン		酢酸エチル		ジクロロメタン		クロロホルム	
		実測濃度 ppm	回収率、%								
V	9.72	8.46	87.0	6.53	67.2	8.92	91.8	9.08	93.4	10.3	105.4
VI	9.78	8.15	83.3	6.74	68.9	8.75	89.5	8.24	84.3	11.4	116.4
VII	9.79	8.46	86.4	6.74	68.8	8.58	87.6	8.76	89.5	10.7	109.3
VIII	9.84	8.77	89.1	6.99	71.0	9.22	93.7	8.76	89.0	10.7	108.7
IX	9.77	8.15	83.4	6.02	61.6	8.44	86.4	8.76	89.7	10.5	107.5
平均回収率、%			85.8		67.5		91.8		89.2		109.5
回収率の標準偏差			2.48		3.56		3.45		3.24		4.2
相対標準偏差、%			2.9		5.3		3.8		3.6		3.8

の評価法、計算式が規定されている。ここでは、作業環境測定結果を受け取った時に、その結果を理解して、作業環境測定の実施を、実験室のリスクアセスメントとして有効に活用するために、作業環境評価法の概要説明を加える。

一日間 A 測定の実測濃度 (又は混合有機溶剤の換算値) C は、対数にして、標準偏差 $\log \sigma$ 1、平均値 $\log M$ を計算する。そして、経験的に分かっている日間変動を考慮して、図 4 右の正規分布の標準偏差 $\log \sigma$ を、 $\log^2 \sigma = \log^2 \sigma 1 + 0.084$ により計算する。

濃度分布の上限 5% に相当する濃度が、第一評価値 EA1 になるので、図 4 右の正規分布に示すように、

$$\log EA1 = \log M + 1.645 \times \log \sigma$$

の上式で、第一評価値 EA1 が求まる。

この第一評価値 EA1 (上限 5% の濃度) が、管理濃度 E に等しい時を、第一管理水準といい、この時に成り立つ式

$$\log E = \log M + 1.645 \times \log \sigma$$

で描ける曲線が、図 5 の第一管理水準の曲線になる。作業環境が良好な評価の「第一管理区分」とは、第一評価値 EA1 が、管理濃度 E 未満の状況を言う。つまり、

$$\log EA1 < \log E$$

が成り立つ図 5 の左端の領域内に、その測定結果 (σ, M) で決まる点が入る。

図 4 左に示したように、対数正規分布形の有害物質濃度の算術平均値が、第二評価値 EA2 になる。数学的に、対数正規分布の算術平均 [C] は、

$$\ln [C] = \ln M + 1/2 \times \ln^2 \sigma$$

で求まる。そして、第二評価値 EA2 が管理濃度に等しい時を、第二管理水準と言う、つまり、

$$[C] (= EA2) = E \text{ である。}$$

従って、第二管理水準では、

$$\ln E = \ln M + 1/2 \times \ln^2 \sigma \text{ となる。}$$

常用対数で書き表すと、

$$\log E = \log M + 1.151 \times \log^2 \sigma$$

であり、この式で図 5 の右の曲線が描ける。作業環境が、最も悪い評価の「第三管理区分」は、第二評価値が、管理濃度を超えている状況を言う。つまり、

$$\log EA2 > \log E = \log M + 1.151 \times \log^2 \sigma$$

で示される図 5 の右端の領域内に、その測定結果 (σ, M) で決まる点が入る。最後に、良好でない要改善作業場の第二管理区分は、

$$\log EA2 \leq \log E \leq \log EA1$$

で示される図 5 の真ん中の領域内に入る点 (σ, M) で示される。

表 5. 筑波大学で取り扱われている有機溶剤の性状と管理濃度

有機溶剤名称	密度	分子量	沸点℃	飽和蒸気圧 mmHg	管理濃度 ppm
クロロホルム	1.48	119.4	61	195	10
トリクロロエチレン	1.476	131.4	87	74.3	25
クロロベンゼン	1.106	112.6	132	11.8	10
DMF	0.945	73.1	153	3.7	10
1-フタール	0.808	74.1	117	6.47	25
ヘキサン	0.655	86.2	69	151	40
トルエン	0.862	92.1	111	28	50
p-キシレン	0.857	106.2	138	8.7	50
o-キシレン	0.876	106.2	144	6.6	50
ジクロロメタン	1.307	84.9	40	436	50
2-フタール	0.803	74.1	100	17.6	100
酢酸ブチル	0.876	116.2	127	81.3	150
メタノール	0.786	32	65	125	200
イソプロピルアルコール	0.781	60.1	82	43.4	200
メチルエチルケトン	0.798	72.1	80	90.5	200
酢酸エチル	0.891	88.1	77	96.9	200
テトラヒドロフラン	0.881	72.1	67	182	200
エチルエーテル	0.708	74.1	35	535	400
アセトン	0.785	58.1	56	230	500
ベンゼン	0.879	78.11	80.1	95.2	1

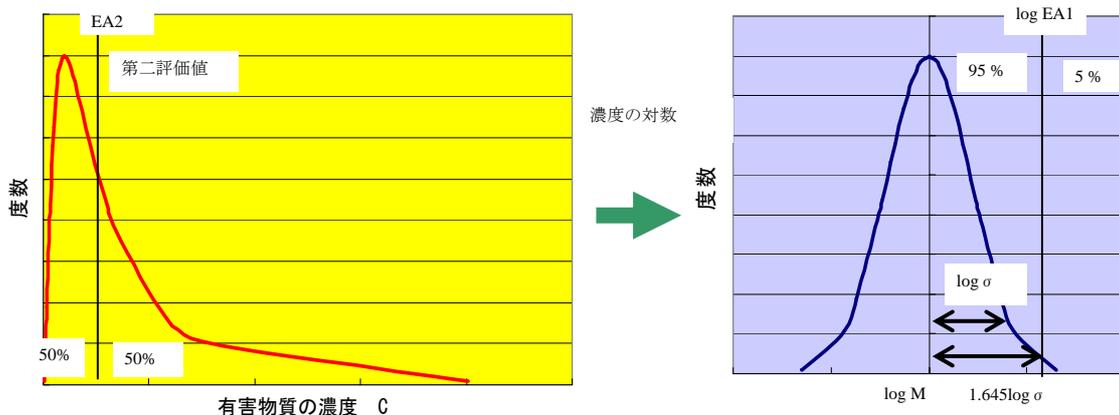


図 4. 単位作業場内の有害物質の濃度分布(対数正規分布型†)

C: 有害物質濃度, M: 幾何平均, σ : 幾何標準偏差, EA1: 第一評価値, EA2: 第二評価値

†: 単位作業場内における有害物質の濃度分布は、時間的にも空間的にも左図のグラフのように低濃度側に偏った形になることが多い。そして、有害物質濃度を対数変換した値の分布は右図のグラフのような正規分布型に近くなる。

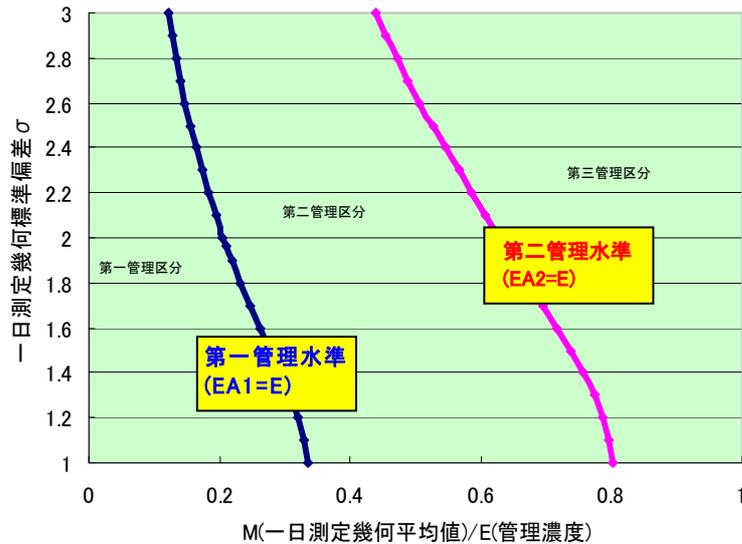


図 5. 管理区分と管理水準^{††}(一日間の A 測定)

M、 σ 、EA1、EA2：図 4 と同じ。E：管理濃度。

第一管理水準： $\log E = \log M + 1.645 \times \log \sigma$ で描ける曲線、第一管理と第二管理の境界。

第二管理水準： $\log E = \log M + 1.151 \times \log^2 \sigma$ で描ける曲線、第二管理と第三管理の境界。

††：品質管理の手法と同じように、作業場における気体中有害物質濃度の測定結果から求まる(σ 、M)を点で示して、管理水準との隔たりの程度から、直感的に、作業環境の良否を判断することができる。

参考文献

- [1] 厚生労働省安全衛生部環境改善室編：作業環境測定ガイドブック 5，有機溶剤関係，日本作業環境測定協会（平成 10 年 6 月）。
- [2] 厚生労働省安全衛生部環境改善室編：労働衛生管理とデザイン・サンプリングの実務，日本作業環境測定協会（平成 15 年 4 月）。
- [3] 松村芳美，活性炭による有機、無機化合物の気相吸着，表面，29 (1991) 76。
- [4] 深堀すみ江，多田治，菅井勤，環境中の有機溶剤蒸気の測定－活性炭管法における回収率についての実験的研究－，労働科学，3 (1987) T21。