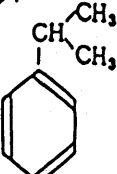
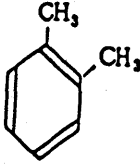
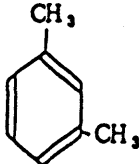


ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, イソプロピルベンゼン
(クメン)

o-キシレン, m-キシレン, p-キシレン, スチレン.

				
物質名	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	Isopropylbenzene (Cumene)
分子式	C_6H_6	C_7H_8	C_8H_{10}	C_9H_{12}
分子量	78.11	92.13	106.16	120.19
融点(°C)	5.5	-95	-95.01	-96.9
沸点(°C)	80.1	110.6	136.25	152 ~ 153
				
物質名	o-Xylene	m-Xylene	p-Xylene	Styrene
分子式	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_{10}	C_8H_8
分子量	106.16	106.16	106.16	104.14
融点(°C)	-25	-47.4	13 ~ 14	-30.6
沸点(°C)	144	139.3	137 ~ 138	145 ~ 146

§ 1. 分 析 法

本分析法は、半閉鎖系の装置を用いて、水試料は、試料をバジびんに入れ、ストリッピングーTENAX-GC法により目的成分を捕集し、GC/MS-MFにより定量する。底質試料は精製水、生物試料は精製水及び無水硫酸ナトリウムを加え、以下水試料と同様に操作する。

試 験 法

【試料の前処理】(注1)

【水試料】

試料200mlを300ml容量のバジびん(図1)に入れ、内部標準液(C_6D_6 n-ペンタン溶液5ng/ μ l)10 μ lを添加し、バジびんを60℃に保ちながらモレキュラーシーブ及び液体酸素浴(注2)で精製したHeガスを200ml/minで20分間通気する。ドレインで水分を除去したのち、TENAX-GC管(TENAX-GC 0.2g入)に常温吸着させる(注3)。

高濃度汚染の試料水を測定する場合は、100ml又は200ml容量のバジびんを用いる。

【底質試料】

図1に示すバジ、トラップ装置の200ml容量のバジびんに精製水100mlを入れ恒温槽付超音波洗浄器で60℃に保ち超音波振動を与えながら、モレキュラーシーブ及び液体酸素浴で精製したHeガスを200ml/minで20分間通気する(この際、バジガスはTENAX-GC管を通さない)。

次に、Heガスを通気しながらバジびんを氷水中に入れ、十分に冷やす。バジびんへの通気を止め、凍結保存してあった底質試料20gに内部標準液10 μ lを添加し、バジびんに入れる。その後、バジびんを再び恒温槽付超音波洗浄器に入れ60℃に保ち、超音波振動を与えながら200ml/minで20分間通気し、ドレインで水分を除去して目的成分をTENAX-GC管(TENAX-GC 0.2g入)に常温吸着させる。

【生物試料】

バジびんに精製水75ml及び無水硫酸ナトリウム3g(注4)を入れ、恒温槽付超音波洗浄器で60℃に保ち超音波振動を与えながらモレキュラーシーブ及び液体酸素浴で精製したHeガスを200ml/minで20分間通気する(この際、バジガスはTENAX-GC管を通さない)。その後、凍結保存してあった生物試料(魚肉)10gに内部標準液10 μ lを添加し、以下底質試料と同様の操作を行う。

【空試料液の調製】

試料と同量の精製水（水試料の場合は200ml、底質試料では100ml、また生物試料では75mlと無水硫酸ナトリウム3g）をバフジビンに入れ、内部標準液を添加した後、【試料の前処理】と同様の操作を行う。この操作は3回繰返し、3回の平均値を各物質のブランク値とする。

【標準液の調製】

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、o、m、p-キシレン、スチレンの各物質1gを正確にはかり取り、n-ペンタンを加えて100mlにメスアップし、8物質の混合標準原液とする。原液をn-ペンタンで適宜希釈し、各物質が5μg/mlの濃度となる標準液を調製する。

内部標準液C₆D₆（ベンゼン-d₆）は、1gをはかり取り、n-ペンタンで100mlにメスアップし、これを適宜希釈して10μg/mlとする。

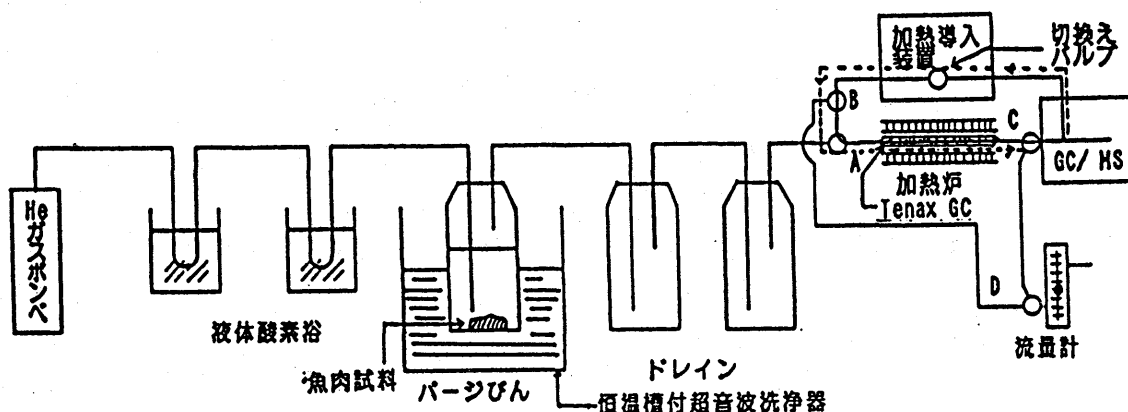


図 1 装置図

【測定】

（GC/MSによる測定）

【試料の前処理】でTENAX-GC管に目的物質を常温吸着した後、三方コック（注5）A、B、Cをキャリアガスが点線の方向に流れる様に切替える。次に、加熱導入装置のキャリアガス切替コックをBypass→Analysisにし、加熱炉のスイッチをONにする。約1分間で200℃まで加熱し、GC/MSに導入する（図-1）（注6）。

（測定条件）

（GC/MS-MF条件）

充てん剤：5%Benton34+5%DIDP on Celite545 60/80メッシュ
 カラム：2.0mm×3m（ガラスカラム）
 カラム温度：70℃（2分間）→110℃
 5℃/min

注入口 温度：170℃

セパレータ温度：200℃

イオン源 温度：250℃

キャリアガス：He 20ml/min

イオン化 電圧：40eV

トラップ 電流：60μA

（モニターイオン）

ベンゼン：m/z 78、トルエン、エチルベンゼン、o、m、p-キシレン：m/z 91、スチレン：m/z 104

イソプロピルベンゼン：m/z 105、C₆D₆：84

(検量線)

(GC/MSによる測定)と同様の操作でTENAX-GC管に標準液1~5 μ lと内部標準液5 μ lをおののの注入し、注入量(絶対量)と得られた標準物質のピーク高(Hs)及び内部標準物質のピーク高(Hi.s)の比から検量線を作成する。

(定量)

得られたピーク高の比(Hs/Hi.s)より検量線から絶対量を求め、前述の空試験液のブランク値を差引き定量値を求める。

(計算)

$$\text{定量値 (ng/g 又は ng/ml)} = \frac{a - b}{c}$$

a: 試料の検出量 (ng)
b: 精製水からの検出量 (ng)
c: 試料量 (ml, g)

底質試料は水分を補正し、乾燥試料あたりに換算する。

(検出限界値) 本分析法に基づく検出限界値 (ng/ml, ng/g) を下記に示す(注8)。

試料量 (試料量)	ベンゼン	トルエン	エチル ベンゼン	イソプロピ ルベンゼン	o-キシレン	m-キシレン	p-キシレン	スチレン
水試料 (200ml)	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.03
底質試料 (20g)	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.3
生物試料 (10g)	2	3	1.0	0.3	0.4	0.7	0.8	0.5

(定量限界値) 本分析法に基づく定量限界値 (ng/ml) を下記に示す。

試料量 (試料量)	ベンゼン	トルエン	エチル ベンゼン	イソプロピ ルベンゼン	o-キシレン	m-キシレン	p-キシレン	スチレン
水試料(200ml)	0.04	0.07	0.06	0.09	0.08	0.05	0.04	0.09

試 薬 . 器 具

【試 薬】

ベンゼン	: 99% 純度 アンプル入 ガスクロ工業
トルエン	: "
エチルベンゼン	: "
イソプロピルベンゼン	: "
o-キシレン	: "
m-キシレン	: "
p-キシレン	: "
スチレン	: "
ベンゼン-d ₆ 体	: 100% 純度 和光純薬
無水硫酸ナトリウム	: 特級試薬
TENAX-GC	: 60~80mesh
n-ペンタン	: 特級試薬
Heガス	: 高純度Heガス (99.99% 以上)
モレキュラーシーブ5A	: 60~80mesh

【器 具】

バツびん	: 容量200 ml ガス洗淨びん
三方コック	: テフロン製
テフロンチューブ	: 内径2 mm × 外径3 mm 四弗化パイプ
TENAX-GC管	: 内径5 mm × 長さ18cm (島津製作所製)
マイクロシリンジ	: 10 μ l
テフロンびん	: 30ml 容量ふた付サンプルびん
恒温槽付超音波洗淨器	: 恒温60℃, 発振周波数45kHz
加熱導入装置	: FLS-3 (島津製作所製)

--- 注 解 ---

1) 試料採取及び保存

水試料の採取はバイアルびん（容量200ml程度）に気泡が入らないように直接採取する。採取後、速やかにセブタム（テフロンコーティングをほどこしたもの）及びアルミシールにより密栓する。

底質試料は採取後、約20gを、また、生物試料については採取後、魚肉の可食部を三枚におろして細かく切刻み、約10gずつをそれぞれフタ付テフロンびんに入れる。

採取した試料は原則として速やかに分析に供するが、試料の保存が必要な場合は水試料は冷蔵所に、底質及び魚試料は冷凍庫に保存する。

2) 液体酸素浴は2個用いる。

3) 常温吸着に用いるTENAX-GC管は使用直前に250℃で2hr程度空焼きを行い、ブランクとしてクロマトグラム上にピークが認められないものを使用する。

4) 無水硫酸ナトリウムは使用前に250℃で3hr程度焼いたものを使用する。

5) 三方コックはテフロン製で気密性のあるものを用いる。

6) TENAX-GC管が充分に冷えてから次の分析を行う。

7) 充てん剤についてはPEG20M、TCEP等を用いて検討したが、キシレンの異性体の分離の良いBENTON34+DIDPを用いた。

8) 各物質の検出限界値の算出式

水質・底質試料については昭和59年度の分析法開発調査結果を引用した。

魚試料については、同一濃度での計7回の分析値を用いて次式より検出限界を算出した。

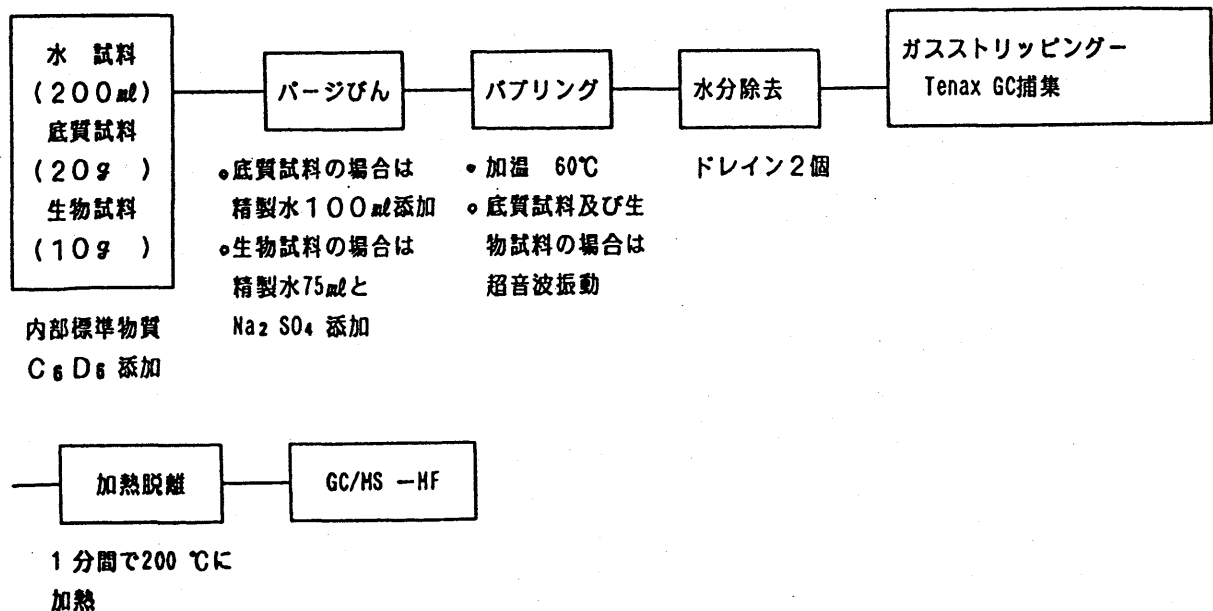
$$\text{検出限界値 (DL)} = t(n-1, 0.02) S_c \quad \text{単位 (ng/g)}$$

物 質	添加濃度	検出濃度	標準偏差	検出限界
ベンゼン	5.0	2.3	0.51	1.6
トルエン	"	2.3	0.81	2.6
エチルベンゼン	"	2.6	0.31	1.0
イソプロピルベンゼン	"	2.3	0.09	0.3
o-キシレン	"	2.5	0.14	0.4
m-キシレン	"	2.6	0.23	0.7
p-キシレン	"	2.4	0.24	0.8
スチレン	"	2.6	0.17	0.5

§ 2. 解 説

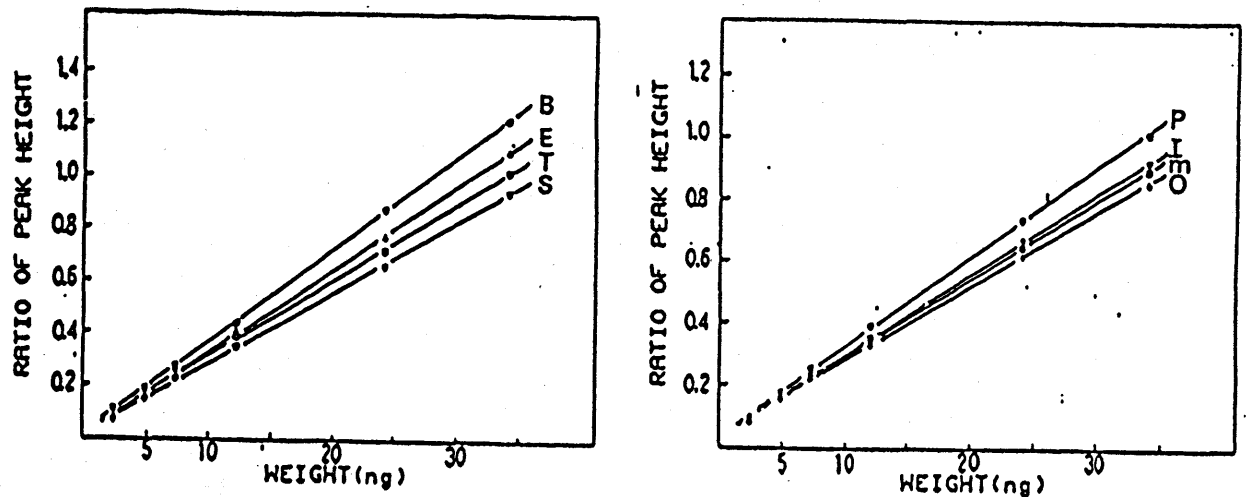
【分析法】

（フローチャート）



(分析法の検討)

1. 検量線 図-2に各物質の検量線を示す。



B:ベンゼン, T:トルエン, E:エチルベンゼン, I:イソプロピルベンゼン, o:o-キシレン, m:m-キシレン, p:p-キシレン, S:スチレン

図 2 検 量 線

2. 低濃度添加回収実験

- (1) 水質試料及び底質試料については、昭和59年度の分析法開発調査結果より引用した。添加量は水質試料の場合は水200mlにベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、o、m、p-キシレン、スチレンの各物質40ng、底質試料も河川底質20gに水質試料の場合と同様の40ngである。
- (2) 生物試料については、魚肉試料10gにベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、o、p、m-キシレン、スチレンの各物質50ngを添加し、昭和61年度に開発した方法により、GC/MSに導入し、回収率を求めた。

試 料	試料量	回 収 率 (%)							
		() 内 C. V. %							
		ベンゼン	トルエン	エチル ベンゼン	イソプロピ ルベンゼン	o- キシレン	m- キシレン	p- キシレン	スチレン
精製水	200 ml	93.9 (4.2)	91.1 (5.2)	92.8 (3.3)	88.6 (4.0)	86.0 (1.0)	90.6 (4.3)	83.5 (6.8)	88.4 (3.8)
河川水	200 ml	82.5 (4.3)	73.9 (9.5)	92.9 (4.9)	91.1 (11.6)	95.5 (7.4)	80.2 (10.4)	88.2 (9.6)	90.5 (6.9)
海 水	200 ml	78.2 (5.6)	73.8 (3.2)	86.7 (4.3)	98.0 (4.6)	79.7 (8.4)	79.7 (8.2)	84.9 (5.9)	79.6 (9.8)
底 質	20 g	67.5 (6.9)	70.9 (4.2)	86.4 (1.7)	90.0 (4.8)	83.8 (5.3)	83.6 (3.8)	91.7 (2.3)	87.0 (8.9)
魚 肉	10 g	48.3 (22.1)	53.3 (16.0)	51.5 (12.1)	47.5 (5.7)	50.6 (5.4)	51.1 (9.0)	48.2 (9.9)	51.3 (6.6)

3. 分解性スクリーニング結果

残存率(%)

時間 pH	ベンゼン			トルエン			エチルベンゼン			イソプロピルベンゼン		
	1時間	5日後		1時間	5日後		1時間	5日後		1時間	5日後	
		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射
5	101.7	85.8	—	104.1	90.0	—	67.4	50.7	—	99.6	52.6	—
7	100.6	83.4	89.2	101.4	86.2	91.8	94.8	53.4	63.7	100.1	58.6	41.1
9	95.9	92.7	—	95.4	88.9	—	90.0	80.4	—	87.1	51.1	—

時間 pH	o-キシレン			m-キシレン			p-キシレン			スチレン		
	1時間	5日後		1時間	5日後		1時間	5日後		1時間	5日後	
		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射
5	70.0	53.9	—	69.6	51.6	—	66.0	48.9	—	96.1	53.2	—
7	94.7	54.5	64.5	93.5	51.7	62.1	94.1	51.0	61.4	103.3	59.4	48.6
9	91.5	82.4	—	89.9	79.5	—	89.9	78.9	—	92.4	55.2	—

4. 精製水のブランクについて

精製水 7.5 ml と無水硫酸ナトリウム 3 g 及び内部標準液をバジびんに入れ、【空試験液の調製】と同様の操作を3回繰返し、下記のデータを得た。

今回の実験では精製水よりベンゼン 16.5 ng, トルエン 26.6 ng が検出された。

物質名	応答値					計算値 (ng)
	50 ng 添加	ブランク ①	ブランク ②	ブランク ③	平均値	
ベンゼン	162160	20800	23313	23821	22645	16.5
トルエン	180900	39784	48700	33401	40628	26.6
エチルベンゼン	202445	6700	10900	8787	8796	5.1
イソプロピルベンゼン	244045	—	—	—	—	—
o-キシレン	185520	5000	3014	7400	5138	3.3
m-キシレン	180335	7200	11400	9283	9294	6.1
p-キシレン	195940	6900	7988	6984	7291	4.4
スチレン	137880	—	—	—	—	—
ベンゼン-d 体	331070	139200	134905	145672	139926	

但し—は不検出をしめす。

5. 試料の保存について

魚肉試料(アユ)に各物質を50 ng 添加して冷凍庫に保存し、1日後、3日後、5日後に分析を行い、回収率を求めた。その経時変化を図3に示した。

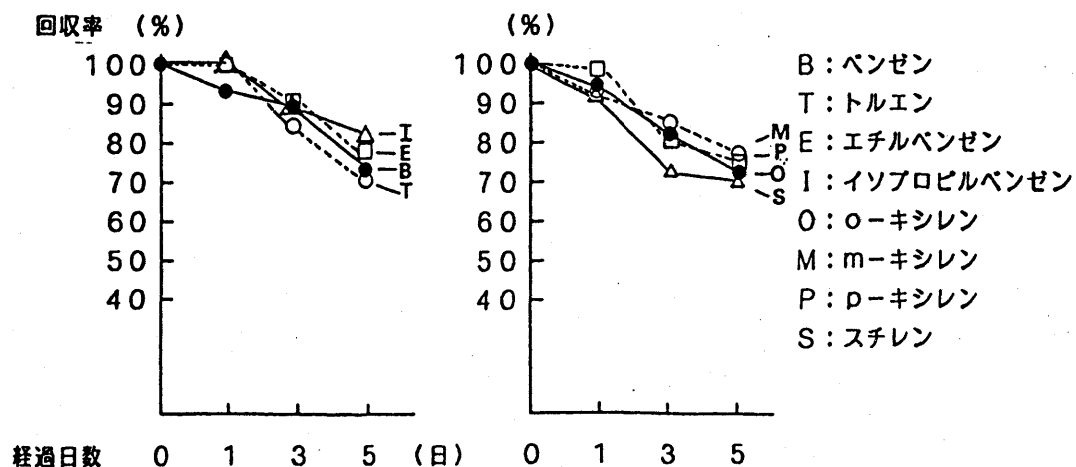


図 3 経時変化

スチレンを除いて、各物質とも3日後までの回収率が80%以上であるが、5日後になると70%台になることを確認した。

6. クロマトグラム

標準品、実試料添加回収実験及び実試料（アユ）のマスフラグメントグラムを図4、5、6に示す。

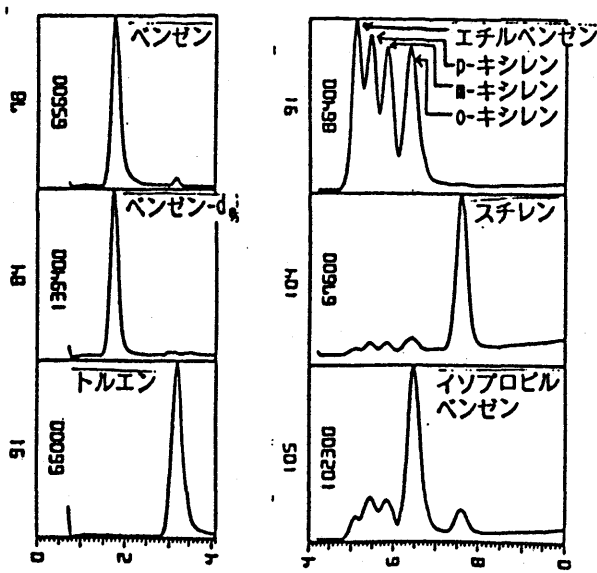


図4 標準物質のマスフラグメントグラム

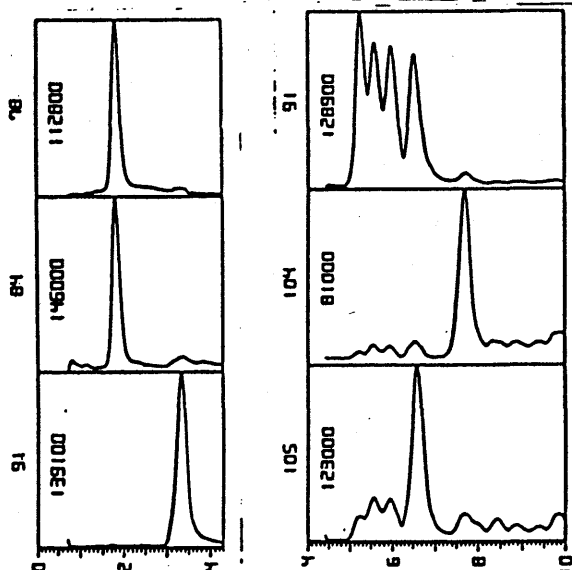


図5 実試料添加回収実験のマスフラグメントグラム
(試料：アユ)

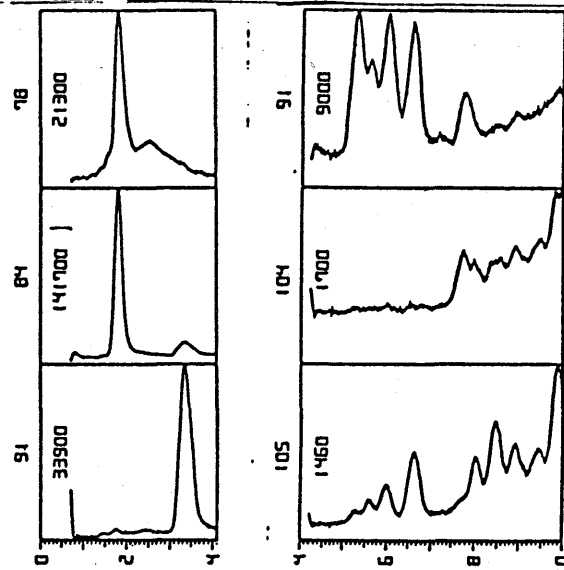


図6 実試料のマスフラグメントグラム（アユ）

【評価】

本分析法においては、半閉鎖系の装置を用いて、できるだけ室内汚染を受けない様に工夫したが、試料をバージビンに入れる段階で汚染を受け易いのでブランクテストを充分に行う必要がある。

担当者 石田喜朗、道下博之、矢鋪満雄

参考文献

化学物質分析法開発調査報告書（昭和59年度）

J. Agric. Food Chem. 1983, 31, 1057-1060