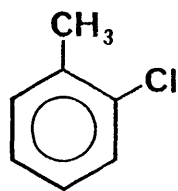
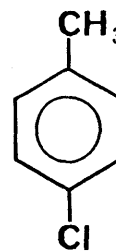


o-クロロトルエン
 p-クロロトルエン
 m-クロロトルエン
 ベンジルクロライド

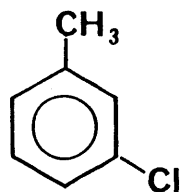
o-クロロトルエン
o-Chlorotoluene



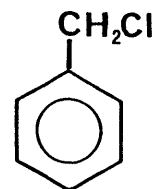
p-クロロトルエン
p-Chlorotoluene



m-クロロトルエン
m-Chlorotoluene



ベンジルクロライド
Benzyl chloride



物質名	分子量	沸点	融点	水への溶解性 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	log Pow
o-Chlorotoluene	126.58	159.0°C	-35.6°C	3.7×10^2	3.42
p-Chlorotoluene	126.58	162.0°C	7.2°C	3.7×10^2	3.33
m-Chlorotoluene	126.58	161.8°C	-48.9°C	—	3.28
Benzyl chloride	126.58	179.3°C	-39.2°C	4.9×10^2	2.30

S 1 分析法

本分析法は、水試料についてはペンタンで抽出し、脱水濃縮後キャピラリーGC/MS (SIM) で測定する。底質試料については、メタノールで抽出し、水を添加してペンタンで分配抽出し、シリカゲルカラムでクリーンアップした後、KD濃縮してGC/MS (SIM) で測定する。

試験法

【試料液の調整】

〔水試料〕 試料1Lを分液ロートにとり、内標準0.2 μ gを添加しペンタン100mlを加え10分間振盪する。静置後ペンタン層を分取した後、水層に再びペンタン100mlを加え同様に操作する。ペンタン層を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水後、常圧で約5mlまで濃縮してヘキサン2mlを添加し、更に濃縮して2mlとする。

〔底質試料〕 試料50gを蓋付き遠沈管にとり、内標準0.2 μ gを添加しメタノール50mlを加え約10分間振盪する。これを3000rpmで約10分間遠心分離し、上澄液を分液ロートにとる。試料には再びメタノール50mlを加え、同様に操作し上澄液を先の分液ロートに合わせる。これに10%食塩水600mlとペンタン100mlを加え10分間振盪する。静置してペンタン層を分取した後、水層に再びペンタン層を加え同様に操作する。ペンタン層を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水し、KD濃縮器で2mlまで濃縮する。これをシリカゲルカラムに移し、ペンタン100mlで溶出した後、再びKD濃縮器で約5mlまで濃縮し、これにヘキサン2mlを加え更に濃縮して2mlとする。

【空試料液の調整】

試料と同量の水を用い、試料液の調整の項にしたがって操作して得た試料液を空試料液とする。

【標準液の調整】

標準品100mgを正確に秤量しヘキサンで100mlとし、これを標準原液(1000 μ g/ml)とする。これを適宜希釈し、クロロトルエンについては0.01~0.10 μ g/ml、ベンジルクロライドについては0.05~0.50 μ g/mlの標準液を調整する。

【内標準液の調整】

4-クロロトルエン-2,3,5,6- d_4 及びベンジル-2,3,4,5,6- d_6 クロライド各100mgを正確に秤量しヘキサンで100mlとし、これを内標準原液(1000 μ g/ml)とする。これをアセトンで希釈し、0.2 μ g/mlの内標準液を調整する。

【測定】

〔GC/MSの検出条件〕

カラム : 0.25mm $\times$ 25m, 膜厚 0.3 μ , OV-1701
カラム温度 : 60 $^{\circ}$ C (1分保持) $\rightarrow$ 120 $^{\circ}$ C (10 $^{\circ}$ C/min)
注入口 : 150 $^{\circ}$ C
イオン化電圧 : 70V イオン化電流 : 300 μ A
キャリアガス : He 注手法 : スプリットレス法

〔検量線〕

標準溶液2 μ lをGC/MSに注入し、そのピーク高により作成する。

〔定量〕

試料液2 μ lをGC/MSに注入し、得られたピーク高を検量線と比較して定量値を求める。

[計算]

$$\text{計算値}(\mu\text{g/ml又は}\mu\text{g/g}) = \text{GC検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終液量}(\text{ml})}{\text{GC注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{ml又はg})}$$

底質試料は水分を測定し、乾燥試料当りに換算する。

[検出限界]

本分析法の検出限界を下記に示す。

		検出限界	
試料	試料量	o,m,及びp-クロロトルエン	ベンジルクロライド
水試料	1 L	0.1 $\mu\text{g/l}$	0.2 $\mu\text{g/l}$
底質試料	50 g	3 $\mu\text{g/kg}$	2 $\mu\text{g/kg}$

[定量限界]

本分析法の定量限界を下記に示す。

		定量限界	
試料	試料量	o,m,及びp-クロロトルエン	ベンジルクロライド
水試料	1 L	0.3 $\mu\text{g/l}$	0.6 $\mu\text{g/l}$

試薬・器具

【試薬】

ペンタン：特級試薬を蒸留する。

メタノール：残留農薬試験用

ヘキサン：残留農薬試験用

無水硫酸ナトリウム：特級試薬を600℃で6時間以上加熱後、デシケーター中で放冷する。

塩化ナトリウム：特級試薬を600℃で6時間以上加熱後、デシケーター中で放冷する。

シリカゲル：ワコーゲルC-200を140℃で4時間活性化した後、デシケーター中で放冷する。

o-クロロトルエン：東京化成製

p-クロロトルエン：東京化成製

m-クロロトルエン：和光純薬製

ベンジルクロライド：東京化成製

4-クロロトルエン-2,3,5,6-d₄(98atom%D)：MSD ISOTOPES製

ベンジル-2,3,4,5,6-d₅クロライド(99.6atom%D)：MSD ISOTOPES製

【器具】

常圧用KD濃縮装置：ペンタンの濃縮に使用する。

注 解

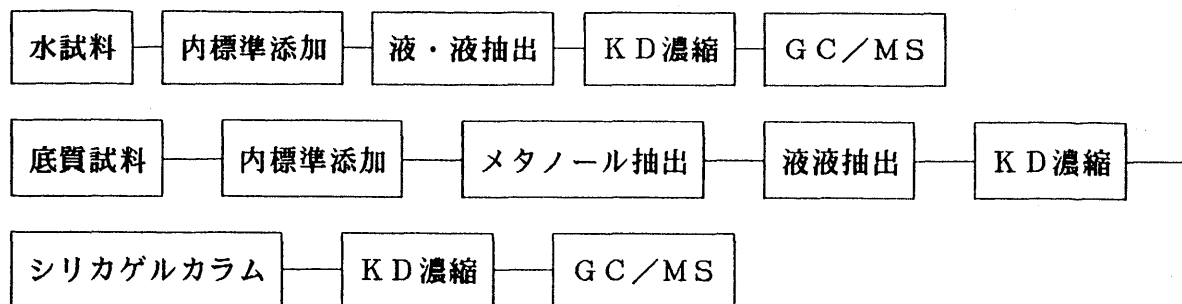
1) ベンジルクロライドは、分解しやすいため、試料採取後できるだけすみやかに分析する必要がある。

2) GCに注入する溶媒は、ペンタンの方がヘキサンよりo,m,p 異性体の分離はよい。しかし、25℃から昇温しなければならないため、分析時間を短縮するため、最後の段階でペンタンからヘキサンに転溶してGCに注入する。

§ 2 解 説

【分 析 法】

【フローチャート】



【分析法の検討】

1. 低濃度回収実験結果 水試料 1 L、底質試料 50 g に標準品を添加し、本分析法にしたがって回収実験を行った。結果を下記に示す。ただし、以下のデータは標準品に対する回収率を検討したもので、内標準は添加していない。

物 質 名	水 質				底 質			
	添加量 (μg)	回収率(%)		検出限界 ($\mu\text{g/l}$)	添加量 (μg)	回収率 (%)	変動率 (%)	検出限界 ($\mu\text{g/kg}$)
o-クロロトルエン	1	87	90	0.071	0.5	58	16	2.9
m-クロロトルエン	1	95	96	0.096	0.5	61	15	2.8
p-クロロトルエン	1	89	89	0.056	0.5	58	16	2.9
ベンジルクロライド	1	109	106	0.184	1.0	58	5.9	2.1

なお実際の分析では、試料に、標準と同一の挙動をする同位体を内標準として添加するため、得られたデータについては上記の回収率により補正する必要はない。

2. 分解性スクリーニング結果 初期濃度が $2\mu\text{g/ml}$ になるように標準物質を添加して実験を行った。初期濃度に対する残存率を示す。

物 質 名	pH	1 時間後 残存率 (%)	5 日後残存率 (%)	
			暗所	明所
o-クロロトルエン	5	96	38	—
	7	98	36	41
	9	96	51	—
m-クロロトルエン	5	96	37	—
	7	98	35	40
	9	97	48	—
p-クロロトルエン	5	96	36	—
	7	99	34	38
	9	96	48	—
ベンジルクロライド	5	92	4	—
	7	91	2	1
	9	81	1	—

3. 水蒸気蒸留の検討

精製水100mlに標準物質100 μ gを添加し水蒸気蒸留を行った。また、底質50gに標準物質100 μ gを添加し、硫酸銅5gおよび水150mlを加え水蒸気蒸留を行った。結果（回収率％）を下記に示す。クロロトルエン類に対する回収率は良好であったが、ベンジルクロライドの回収率が50～60％と低かったので、採用しなかった。

物質名	標準試料	底質試料
o-クロロトルエン	101	105
m-クロロトルエン	98	108
p-クロロトルエン	99	106
ベンジルクロライド	59	53

4. 抽出溶媒の検討

化学物質分析法開発マニュアルに記載された方法にしたがってヘキサン、ペンタン、ジクロロメタンについて抽出効率を検討した。結果（回収率％）を下記に示す。

	ヘキサン	ペンタン	ジクロロメタン
o-クロロトルエン	93	85	89
m-クロロトルエン	95	87	90
p-クロロトルエン	96	86	85
ベンジルクロライド	100	99	80

5. 濃縮損失の検討

化学物質分析法開発マニュアルに記載された方法にしたがってヘキサン、ペンタン、ジクロロメタンについて濃縮損失を検討した。結果（残存率％）を下記に示す。抽出溶媒については、ペンタンのクロロトルエン類に対する抽出率が85～87％とヘキサンの93～96％よりやや低い、ペンタンの方が濃縮損失（ペンタンは常圧、ヘキサンは減圧）が低かったため、ペンタンを採用した。

溶媒	物質名	溶媒量 (ml)			
		100ml	50ml	25ml	10ml
ペンタン	o-クロロトルエン	101	103	107	101
	m-クロロトルエン	102	106	110	100
	p-クロロトルエン	102	106	110	102
	ベンジルクロライド	92	98	95	94
ヘキサン	o-クロロトルエン	84	93	85	96
	m-クロロトルエン	80	91	85	97
	p-クロロトルエン	78	89	83	91
	ベンジルクロライド	78	87	88	85
ジクロロメタン	o-クロロトルエン	101	105	106	97
	m-クロロトルエン	97	106	103	93
	p-クロロトルエン	95	106	101	94
	ベンジルクロライド	97	98	92	102

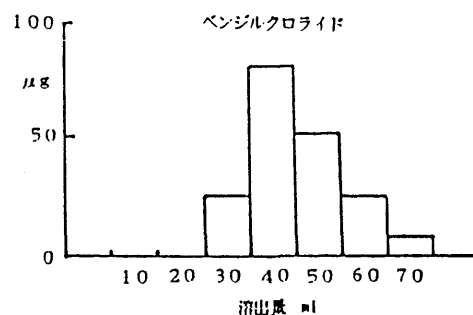
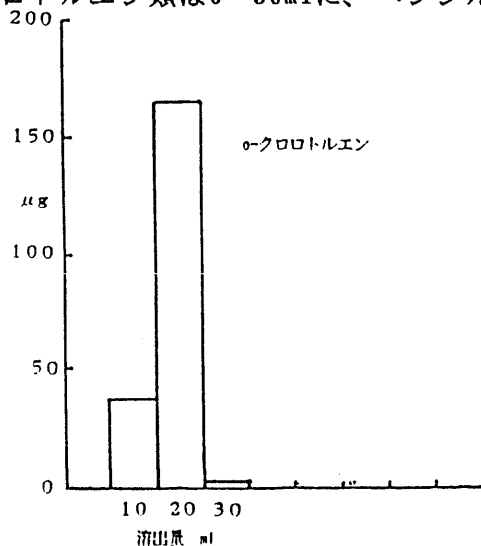
ヘキサン --- K D 減圧

ペンタン、ジクロロメタン --- K D 常圧

各試料共、2mlまで濃縮

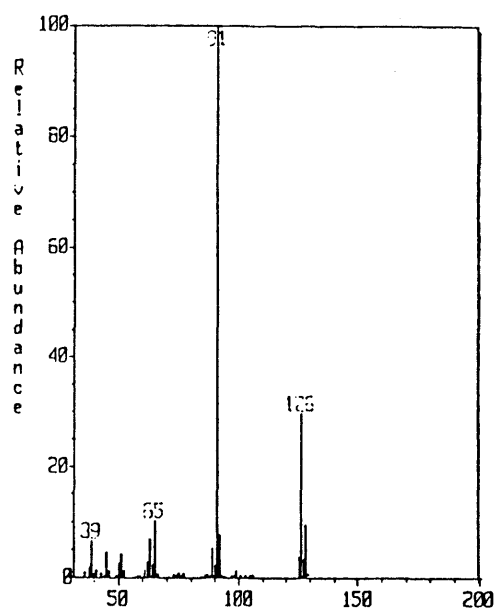
6. シリカゲルカラムクロマトの検討

140℃で4時間活性化したワコーゲルC-200 2.5gを少量のペンタンでスラリー状にし、これを内径1cmのガラスカラムに高さ10cmに充填した。このカラムに標準物質200μgを添加しペンタンで展開、溶出した。下図に示すようにクロロトルエン類は0~30mlに、ベンジルクロライドは、30~70mlに溶出した。

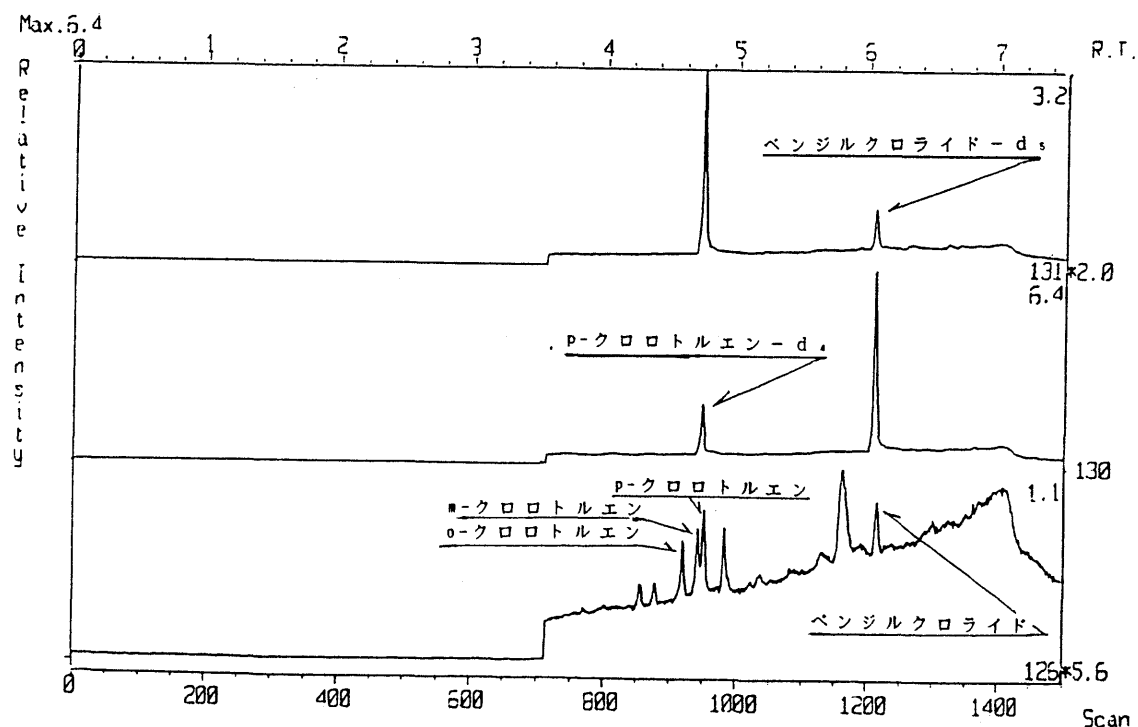


7. キャピラリーカラムの検討 キャピラリーカラムを用いても、o,m,p 異性体の分離が難しく、数種のカラム (Ultra 1, Ultra 2, HP-FFAP, HP-20M, SP-Silica, SP-2331, OV-1701, OV-225) について検討した結果、OV-1701が最も分離がよかった。

8. GC/MSスペクトル
右図にベンジルクロライドのマススペクトルを示す。



9. GC/MS (SIM) クロマトグラム 底質試料に標準品および内標準を添加した GC/MS (SIM) のクロマトグラムを下図に示す。



【評価】

本分析法により、環境試料中に存在する対象物質の定量を行うことができる。
北九州市沿岸の海水及び洞海湾の底質について分析を行ったが、すべて不検出であった。

【担当者】

江口 芳夫、森本 美鈴