

昭和63年度 化学物質分析法開発調査報告書

平成元年 5 月

環境庁 環境保健部 保健調査室

本報告書は昭和63年度環境庁公害防止等調査委託費により、地方公害試験研究機関に委託した化学物質分析法開発調査の報告書を取りまとめたものである。

(注)

1. 目次中の○印は、環境中の微量物質の分析法の開発がなされたことを示す。
2. 目次中の×印は、環境中の微量物質の分析法の開発が困難又は不必要とされたことを示す。
3. 水溶解度，n-オクタノール／水分配係数(Pow)は実測値のみを掲載した。
4. 各分析法の最後尾に分析法開発担当者のコメント等が付されている場合があるので留意されたい。
5. 本報告書において用いられている分析関係の語句のうち、商品名を示すものについては、適当な一般名が見当たらなかったためやむをえず使用するものであり、保健調査室においてその商品の使用を推薦することを意味するものでない。

目 次

I 水質、底質または生物中化学物質に関する分析法

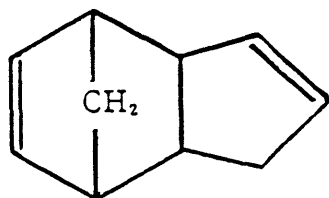
分析法開発 担当自治体名	分析法開発 対象物質名	対象媒体			分析法 掲載頁	水溶解度 掲 載 頁	Pow 掲載頁	
		水質	底質	生物				
札幌市	ジシクロペンタジエン	○	○		1	150	159	
愛知県	フルオランテン	○	○	○	9			
	ピレン	○	○	○				
	ベンゾ(a)アントラセン	○	○	○				
	クリセン	○	○	○				
岡山県	ベンゾ(a)ピレン	○	○	○	19			
	ベンゾ(e)ピレン	○	○	○				
	ベンゾ(b)フルオランテン	○	○	○				151
	ベンゾ(j)フルオランテン	○	○	○				152
	ベンゾ(k)フルオランテン	○	○	○				153
	ベンゾ(ghi)ペリレン	○	○	○				
	ジベンゾ(a, h)アントラセン	○	○	○				
	3-メチルコラントレン	○	○	○				
石川県	1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	○	○		30			
	3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	○	×					
石川県	1, 2, 3-トリブロモプロパン	○	○		40	154	162	
	1, 5-ジブロモペンタン	○	○					
	3-クロロ-1, 2-ジブロモプロパン	○	○					
北九州市	o-クロロトルエン	○	○		48			
	p-クロロトルエン	○	○					
	ベンジルクロリド	○	○					
福岡県	ジクロロナフタレン	○	○		55	155	163	
広島県	テトラブロモビフェニール	○	○		63			
	ヘキサブロモビフェニール	○	○					
	デカブロモビフェニール	○	○					
大阪市	フェニルスズ化合物	○	○		71	156		
	ジフェニルスズ化合物	○	○			157		
大阪府	トリフェニルスズ化合物				80			
	(トリブチルスズ化合物)	○	○					
東京都	1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)				101	158	164	
	-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン	○	○					

Ⅱ 大気中化学物質に関する分析法

分析法開発 担当自治体名	分析法開発 対象物質名	対象媒体 大気	分析法 掲載頁
北九州市	フルオランテン	○	109
	ビレン	○	
	ベンゾ(a)アントラセン	○	
	クリセン	○	
広島県	ベンゾ(a)ビレン	○	115
	ベンゾ(e)ビレン	○	
	ベンゾ(b)フルオランテン	○	
	ベンゾ(j)フルオランテン	○	
	ベンゾ(k)フルオランテン	○	
	ベンゾ(ghi)ペリレン	○	
	ジベンゾ(a, h)アントラセン	○	
	3-メチルコラントレン	○	
大阪府	1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	○	128
	3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	○	
	1, 2, 3-トリブロモプロパン	○	
	1, 5-ジブロモペンタン	○	
	3-クロロ-1, 2-ジブロモプロパン	○	
大阪市	o-クロロトルエン	○	136
	p-クロロトルエン	○	
	ベンジルクロリド	○	
川崎市	テトラブロモビフェニール	○	143
	ヘキサブロモビフェニール	○	
	デカブロモビフェニール	○	

I 水質、底質または生物中化学物質 に関する分析法

ジシクロペンタジエン



分子式： $C_{10}H_{12}$

分子量：132.20

融点： $33.6^{\circ}C$

沸点： $170.0^{\circ}C$

水への溶解度： $21.7 \mu g/ml$

$\log p o w$ ：4.10

§ 1 分 析 法

水質試料は、*n*-ペンタンで抽出後、脱水、濃縮し、シリカゲルカラムによりクリーンアップを行い、GC/MS (MF) で定量する方法である。

底質試料は、メタノール・*n*-ペンタン混合液で抽出後、液液抽出を行い、以下水質試料と同様に操作する。

試 験 法

【試験の前処理】

〔水質〕 試料500mlを1lの分液ロートに取り、塩化ナトリウム50g、*n*-ペンタン50ml（注1）を加え、15分間振とうし、抽出する。静置後（注2）*n*-ペンタン層を分取し、精製水50mlで2回水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧KD濃縮器で約10mlまで濃縮して（注3）さらに窒素ガスで5mlにして前処理液とする。

〔底質〕 試料20gを共栓300mlの三角フラスコに取り、塩化ナトリウム（注4）、メタノール120ml、*n*-ペンタン50mlを加え30分間振とう抽出した後、3000rpmで15分間遠心分離を行う。上澄液をあらかじめ塩化ナトリウム20g、精製水200mlをいれた1lの分液ロートに移し（注5）、5分間振とう抽出する。静置後、*n*-ペンタン層を分取し、精製水50mlで3回水洗を行い、以下水質試料と同様に*n*-ペンタン層を脱水、濃縮して前処理液とする。

【試料液の調整】

水質、底質の各前処理液をシリカゲルカラムに移し、濃縮受器、カラム管壁を2mlの*n*-ペンタンで洗浄後、*n*-ヘキサン26mlを流下させ、最初の10mlは捨て、残りの16mlを分取し、窒素ガスで正確に5mlにして、GC/MS (MF) 試料液とする。

【空試料液の調整】

試料と同量の精製水を用い、【試料の前処理】及び【試料液の調整】と同様に操作を行い、得られたものを空試料液とする。

【標準液の調整】

標準品100mgを精秤し、n-ヘキサンで正確に100mlとして、これを標準原液（約1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）とする。使用時に、添加用はメタノール、検量線用はn-ヘキサンを用いて、それぞれ適宜希釈して使用する。

【測定】

〔GC/MS (MF) の条件〕

カラム：SPB-1（メチルシリコン） 0.53mm×30m，膜厚1.5 μm （注6,7）

カラム温度：50℃（2min保持）→75℃，5℃/min昇温

注入口温度：140℃

注入法：スプリットレス法

キャリアーガス：ヘリウム 0.6 kg/cm^2

セパレータ温度：250℃

イオン源温度：250℃

イオン化電圧：70eV

設定質量数： m/z 66

〔検量線〕

標準液をそれぞれ2 μl GC/MSに注入して得られたピーク面積により作成する。

〔定量〕

試料液2 μl をGC/MSに注入して得られたピーク面積と検量線から定量値を求める。

〔計算〕

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

〔検出限界及び定量限界〕 本分析法に基づく検出限界及び定量限界を下記に示す。（注8）

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	500 ml	0.05 $\mu\text{g}/\text{l}$	0.16 $\mu\text{g}/\text{l}$
底質試料	20 g	0.79 $\mu\text{g}/\text{kg}$	—

試薬・器具

【試薬】

ジシクロペンタジエン：東京化成工業 K. K. 試薬 1 級
 n-ペンタン：試薬特級
 n-ヘキサン：残留農薬試験用
 塩化ナトリウム：特薬特級
 無水硫酸ナトリウム：P C B 分析用
 シリカゲル：メルク製 Kieselgel 60, 70~230mesh を160℃で3時間以上活性化し、30分間放冷して使用する。

【器具】

シリカゲルカラム：クロマト管 (10mm×30cm) にシリカゲル5gをn-ペンタンで湿式充てんし無水硫酸ナトリウム1gを積層したものを使用する。
 ガラス器具：分液ロート、共栓三角フラスコ、遠沈管、減圧K D 濃縮器、クロマト管

~~~~~ 注 解 ~~~~~

- (1) 測定時に、ジシクロペンタジエンの前にn-ペンタン由来の不明ピークが出現するので、45℃以下で蒸留して使用する。
- (2) エマルジョンが生成して、静置しても液層が分離しない場合はエタノールを5ml~10ml加える。
- (3) 10ml以下に濃縮するとジシクロペンタジエンが損失する。
- (4) 底質試料量の水分含量の10%相当の塩化ナトリウムを加える。
- (5) n-ペンタン層と水層の間に浮遊物が生じるので石英ウールでろ過し分液ロートに移す。
- (6) カラムはレギュラーボアのOV-1、SE-52、PEG-20Mでも測定可能である。
- (7) ピークの確認は極性の異なったカラムを使用して行う。
- (8) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」(昭和61年5月29日)により算出した。

	水 質		
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.1	0.2	0.3
応答値 ($\bar{x}$)	2901	5976	9122
標準偏差 (σ_R)	232	430	266
検出力 (D_n)	0.0139	0.0229	0.0127
検出限界 ($\bar{D} \times 3$)	0.049		
定量限界 ($\bar{D} \times 10$)	0.165		

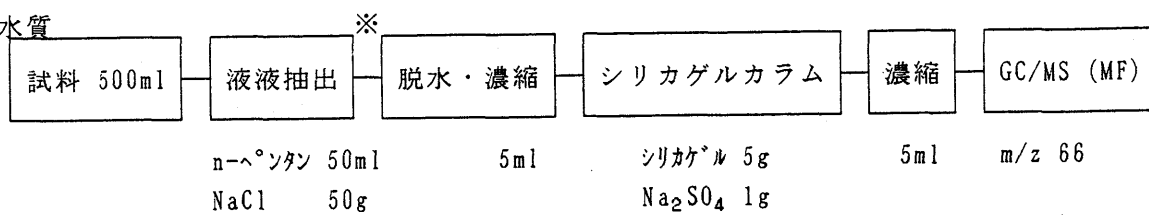
底 質	
検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	1.0
試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
分析値 ($\bar{x}$)	3.39
標準偏差 (S_c)	0.25
検出限界 (DL)	0.79
95%信頼区間	0.51-1.74

§ 2 角 卒 言 説

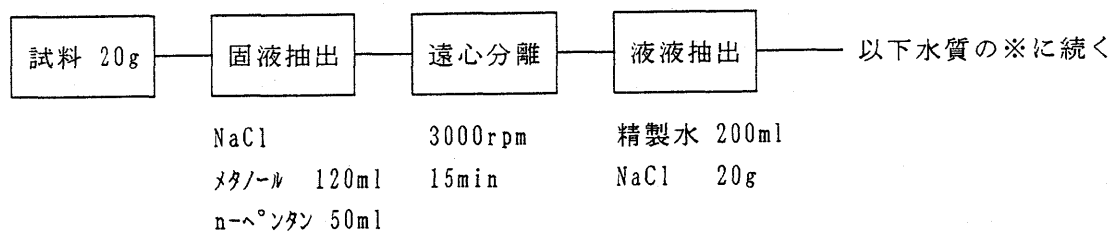
【分析法】

〔フローチャート〕

水質



底質



〔分析法の検討〕

1. 検量線 検量線の例を図1に示す。

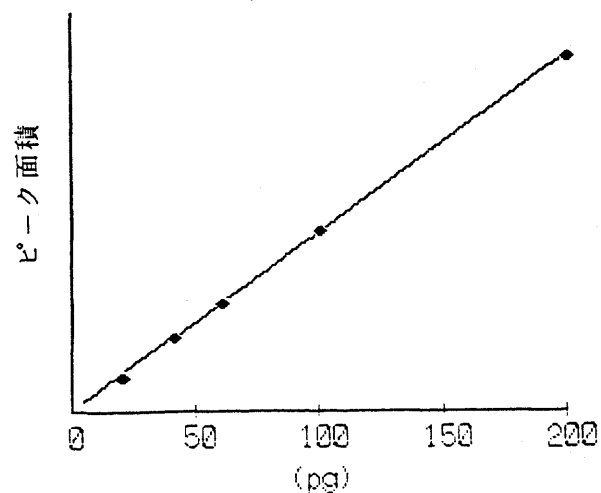


図-1 検量線

2. 低濃度添加回収実験結果

水質試料500ml、底質試料50gに標準物質を添加し、本分析法に従って行った回収実験の結果を下記示す。

試料	添加量 (μg)	試料量	回数	回収率 (%)	C V (%)
精製水	0.05	500ml	4	78.6	6.3
河川水	0.1	500ml	4	80.6	4.9
海水	0.1	500ml	4	77.0	5.7
底質	0.1	20g	7	67.8	7.3

3. 分解性スクリーニング結果

HPLC法により測定した結果を下記に示す。

p H \ 放置時間	初期濃度 ($\mu\text{g/ml}$)	1時間放置後 (%)	5日間放置後	
			暗所 (%)	光照射 (%)
5	2.5	102	98	—
7	2.5	100	99	93
9	2.5	97	99	—

4. 抽出条件の検討

(1) 溶媒抽出法

溶媒抽出は、*n*-ヘキサン、ジクロロメタン、ベンゼン、*n*-ペンタンについて検討した。各溶媒とも1回の抽出で85%以上の抽出率であったが、*n*-ペンタン以外の溶媒ではジシクロペンタジエンの濃縮損失が認められたので、抽出溶媒は*n*-ペンタンとした。

塩析効果について、塩濃度を0、2、5、10、15、20%として*n*-ペンタンで抽出したところ、塩濃度10%以上で抽出率が95%以上となったので、抽出時に試料に対し10%の塩化ナトリウムを添加した。pHの変化による抽出率への影響はなかった。

(2) 蒸留等による抽出法

精製水500mlに標準品200 μg を添加し、単蒸留を行ったところ、最初の50mlで38%留出したが、その後は留出しなかった。またヘキサン5mlを使用し60分~90分間循環式水蒸気蒸留を行ったが回収率は60%~70%と低く、蒸留による抽出方法は採用できなかった。その他XAD樹脂、ODSカラムによる固液抽出についても検討したが、いずれも回収率は70%に満たなかった。

5. クリーンアップの検討

シリカゲル、フロリジル、アルミナによるカラムクロマトについて検討した結果、ジシクロペンタジエンはいずれのカラムにも分配、吸着がほとんどなかった。シリカゲル、アルミナに硝酸銀を0.1%~1%添加し、さらに検討したところ硝酸銀0.1%添加で保持時間は顕著に長くなったが、回収率が90%弱で、再現性も悪かったので、シリカゲル5gを使用することにした。シリカゲルカラムの溶出パターンを図2に示す。

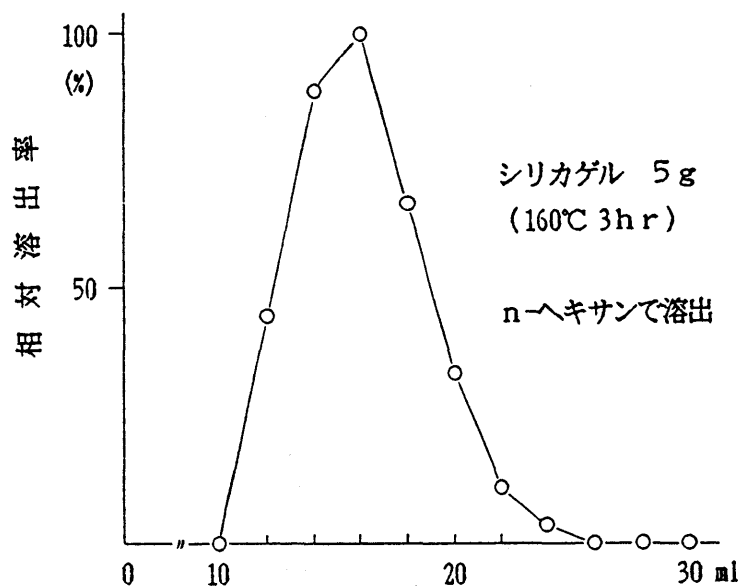


図-2 シリカゲルの溶出パターン

6. GC/MS (MF) 質量数の設定

ジシクロペンタジエンのマスペクトルを図3に示す。マスペクトルからMF測定には m/z 66を使用することにした。 m/z 39はバックグラウンドが高く使用できなかった。

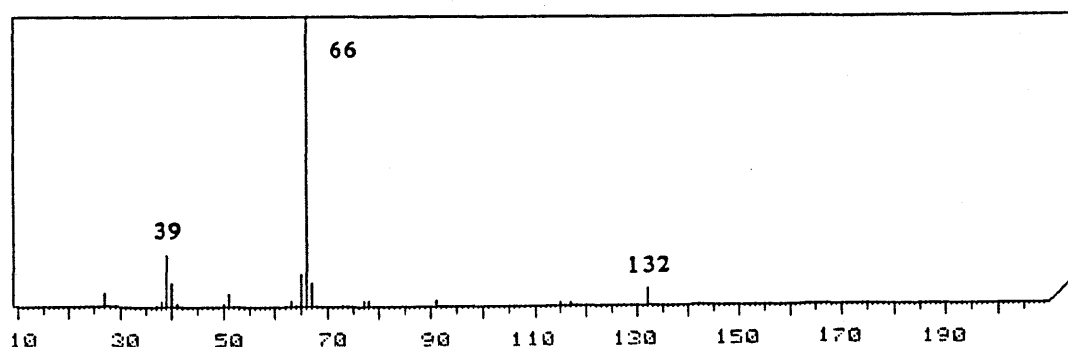
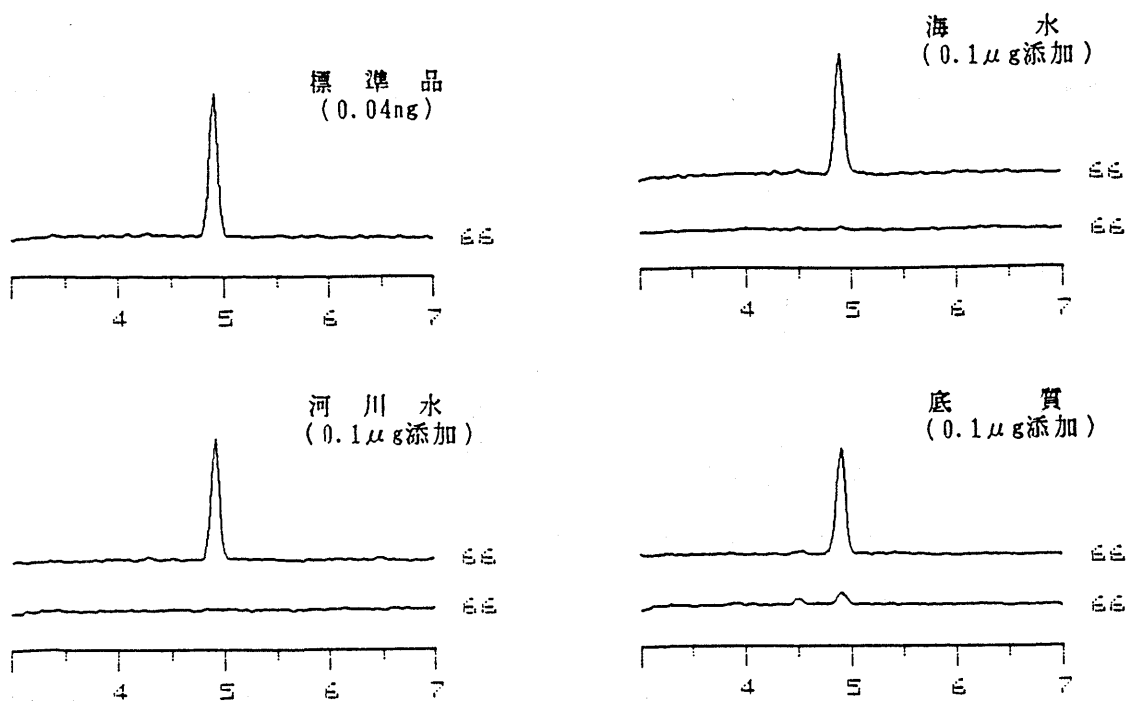


図-3 ジシクロペンタジエンのマスペクトル

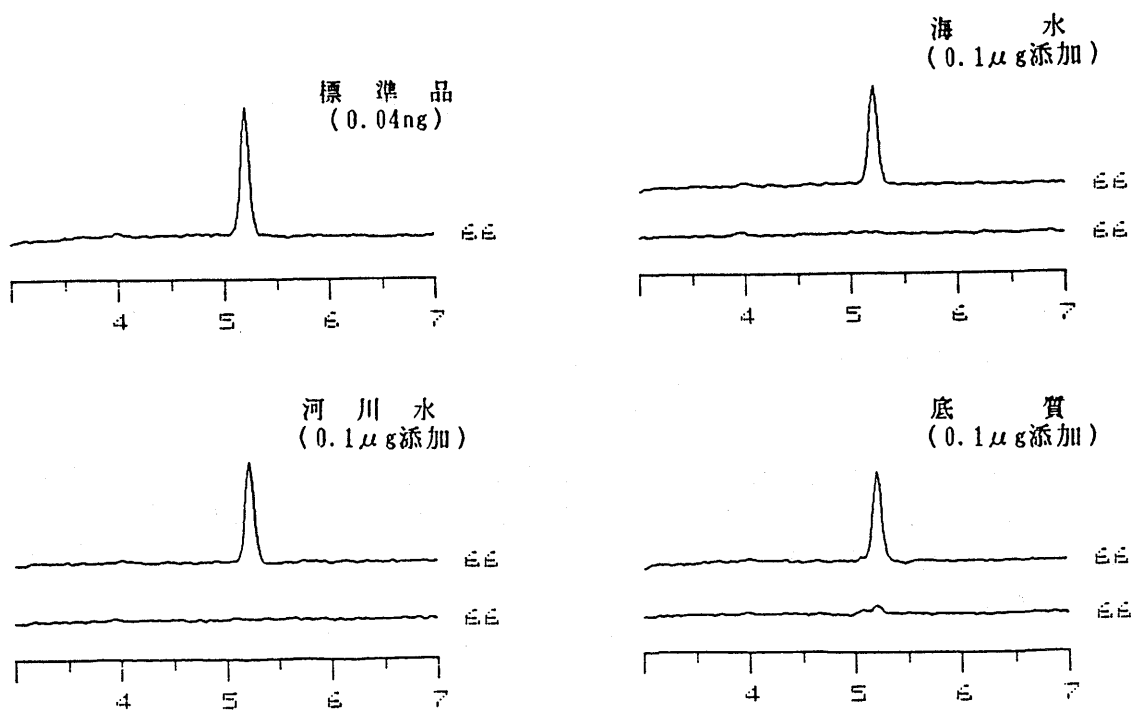
7. クロマトグラム

図4にSPB-1、図5にWAX-10を使用した実試料の代表的なマスフラグメントグラムを示す。標準底質から検出限界以下であるが、ジシクロペンタジエンのピークが認められた。



(上段-添加 下段-無添加)

図-4 実試料のマスフラグメントグラム (SPB-1)



(上段-添加 下段-無添加)

図-5 実試料のマスフラグメントグラム (WAX-10)

8. 標準底質のTIC

図6に標準底質に標準品を25 μ g添加したTICを示す。なを回収率は2回行い70%と79%であった。

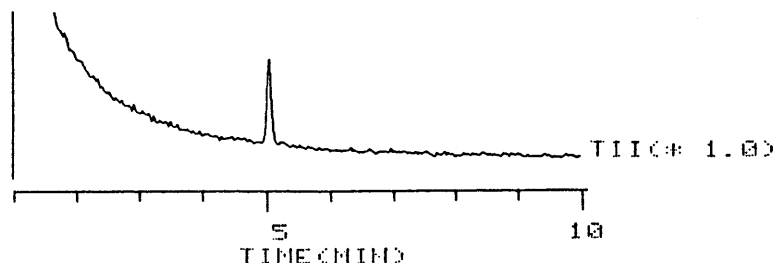


図-6 標準底質のTIC

【評価】

本分析法により、環境中にppbレベルで存在するジシクロペンタジエンの定量を行うことができる。

参考文献

- 1) 環境庁保健調査室編、昭和52年度化学物質分析法開発調査報告書
- 2) 杉本成子、嶋田勝：関税中央分析所報 25,35-41(1985)

担当者 西野 茂幸

解説（追加）

- 1 クリーンアップの展開溶媒について、ペンタンを使用する場合は試薬由来の妨害ピークを除去するため蒸留精製を行い用いるが、ロットにより1回蒸留では十分精製されず、2回蒸留をおこなわなければならない、操作の簡便さを考慮して、妨害のないヘキサンを使用した。
- 2 前処理の溶媒濃縮について、常圧と減圧濃縮の比較検討を行ったところ、常圧では約10%の濃縮損失が認められ、減圧ではほとんど濃縮損失がなかったため、溶媒濃縮は減圧で行った。常圧では減圧濃縮に比べ約2倍の時間がかかり濃縮時間が長くなると損失が大きくなるものと考えられる。
なを、濃縮時の水浴温度は、ペンタンの沸点が36.1℃と低いため30～33℃で行った。
- 3 GC/MSへの注入は、今回スプリットレスで行ったがワイドボアカラムの場合は操作の簡便等からダイレクト注入の方が良いと考えられる。

担当機関名	札幌市衛生研究所	担当者名	西野 茂幸
性状項目	水への溶解度		
化学物質名	ジシクロペンタジエン		
測定法	液体化学物質測定法		
測定結果	21.7 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (20℃)		
測定回数	4 回		

試薬とその純度

東京化成工業 K. K 試薬 1 級

測定条件

分析機器：日 立 6 3 3 - 3 3 型 (F I D)

分析条件

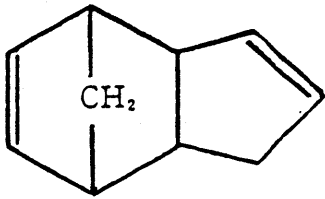
カラム：5 % Thermon 1000

Shimalite(AW-DMCS) 80/100

カラム温度：1 0 0℃ 注入口温度：1 8 0℃

キャリアーガス：4 0 ml / min

構造式



測定法の概要

標準品100mgを共栓付試験管にとり、精製水30mlを加え、所定の方法に従って処理し得られた試験溶液を直接GC-FIDに注入して測定した。

標準溶液の調整

標準品100mgをn-ヘキサンに溶解後、希釈調整して使用した。

測定結果 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

測定回数	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値	22.3	23.5	18.0	22.9	21.7	2.5

担当機関名	札幌市衛生研究所	担当者名	西野 茂幸
性状項目	オクタノール／水分配係数		
化学物質名	ジシクロペンタジエン		
測定法	高速液体クロマトグラフ法 (HPLC法)		
測定結果	log Pow = 4.10 (40℃)		
測定回数	3 回		

試薬とその純度

東京化成工業 K. K 試薬 1 級

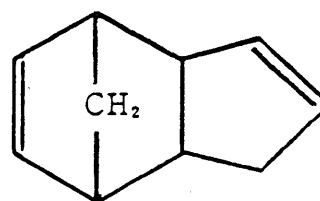
測定条件

分析機器

本 体：ウォーターズ 510 型

検出器：日 立 638-41 型

構造式



分析条件

カラム：Unisil Q C₁₈ (4.0 mm×25 cm)

溶離液：メタノール：水 = 80 : 20

波 長：220 nm

流 速：1.0 ml/min

測定法の概要

目的物質をHPLCに注入し、リテンションタイムを求め、ベンゼン、ブロモベンゼン、ビフェニル、p,p'-DDE、HCBのlog Powとリテンションタイムの関係式からlog Powを求めた。

標準溶液の調整

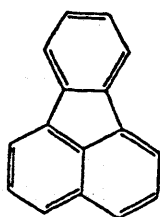
メタノールに溶解して調整した。

測定結果 (log Pow)

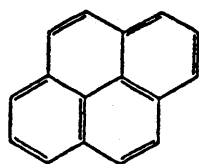
測定回数	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値	4.11	4.10	4.10		4.10	0.006

フルオランテン、ピレン、
ベンゾ（a）アントラセン、クリセン

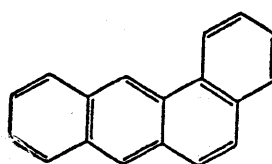
Fluoranthene, Pyrene, Benz(a)anthracene, Chrysene



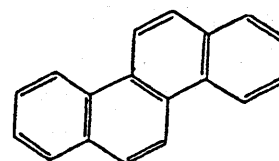
フルオランテン



ピレン



ベンゾ（a）アントラセン



クリセン

	分子式	分子量	融点（℃）	沸点（℃）	溶解度 （水、w/v%	log Pow
フルオランテン	C ₁₆ H ₁₀	202.24	111	375	0.265	4.9
ピレン	C ₁₆ H ₁₀	202.24	156	404	0.14	4.48
ベンゾ（a）アントラセン	C ₁₈ H ₁₂	228.28	162	435	0.012	5.61
クリセン	C ₁₈ H ₁₂	228.28	251	448	0.004	5.76

§ 1 分 析 法

本分析法の概要は以下のとおりである。水質試料は、n-ヘキサンで抽出後、脱水濃縮し、シルカゲルカラムで精製し、濃縮してGC/MSで定量する。底質試料及び生物試料はアルカリ分解後、硫酸ナトリウム溶液に添加し、n-ヘキサンで抽出し、フロリジルカラム及びシルカゲルカラムで精製し、濃縮してGC/MSで定量する。

試 験 法

【 試料の前処理 】

〔 水質試料 〕 試料1 lを2 lの分液ロートにとり、塩化ナトリウム30g（注4）、n-ヘキサン100 ml（注5）を加え、10分間振とうする。静置してn-ヘキサン層を分取したのち、再び水層にn-ヘキサン50mlを加え、同様に操作する。n-ヘキサン層を合わせて、無水硫酸ナトリウムで脱水し、試料処理液とする。

〔底質試料〕 試料20gを200mlのナスフラスコにとり、1 N水酸化カリウム含有エタノール 100ml (注6)を加え、1時間加熱還流する。これを遠沈管に移し、遠心分離する。上澄を4%硫酸ナトリウム溶液400mlを入れた1 lの分液ロートに移し、n-ヘキサン100mlを加え、10分間振とうする。静置してn-ヘキサン層を分取したのち、再び水層にヘキサン50mlを加え、同様に操作する。n-ヘキサン層を合わせて分液ロートにとり、水を加えて数回ヘキサン層を水洗する。その後、n-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、試料処理液とする。

〔生物試料〕 試料20gをと、底質試料と同様に操作して試料処理液をえる。遠心分離の操作は省略してもよい。

【試料液の調製】

〔水質試料〕 試料処理液を40℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し(注7)約1mlにする。これをシルカゲルカラム(注8、9)に移し、少量のn-ヘキサンでカラム管壁を洗浄後、n-ヘキサン50mlを流下させる。この溶出分は捨てる。次にn-ヘキサン：ベンゼン(4：1)60mlを流下させ、これを集め、40℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し、n-ヘキサンで2mlに定容する。

〔底質試料〕 試料処理液を40℃以下の湯浴中でロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し、約1mlにする。これをフロリジルカラム(注10)に移し、少量のn-ヘキサンでカラム管壁を洗浄後、n-ヘキサン80mlを流下させる。これを集め、ロータリーエバポレーターにより減圧濃縮し、約1mlにする。これをシルカゲルカラムに移し、水試料と同様の操作して、試料液をえる。

〔生物試料〕 底質試料と同様の操作して、試料液をえる。

【空試料液の調製】

試料と同量の水を使い、試料の前処理及び試料液の調製の項にしたがって操作してえた試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

フルオランテン、ピレン、ベンゾ(a)アントラセン、クリセンの各50mgを正確にはかりとり、それぞれベンゼンを加えて正確に50mlとし、1000ug/mlの標準原液とする。これを適宜希釈して3~30ng/mlの標準溶液を作製する。

【測定】

〔GC/MSの条件〕

カラム：ウルトラ2 (0.25mm × 25m × 0.52um, 内径 × 長さ × 膜厚)

カラム温度：150℃(2分保持) - 8℃/分 - 250℃(15分保持)

キャリアーガス：ヘリウム (70ml/min)

スプリット比：60:1

温度：注入口 280℃ セパレーター 250℃ イオン化室 250℃

イオン化電圧：70 eV

モニターイオン：202 (フルオランテン、ピレン) 228 (ベンゾ(a)アントラセン、クリセン)

〔検量線〕 標準溶液1ulをGC/MSに注入し、そのピーク高またはピーク面積により作製する。

〔定量〕 試料液1ulをGC/MSに注入し、えられたそのピーク高またはピーク面積を検量線と比較して定量値を求める。

〔計算〕

$$\text{計算値〔ug/mlまたはug/g〕} = \text{GC/MS検出量 (ng)} \times \frac{\text{最終液量 (ml)}}{\text{GC/MS注入量 (ul)}} \times \frac{1}{\text{試料量 (mlまたはg)}}$$

〔 検出限界 〕 本分析法の検出限界を下記に示す。

試料量		検 出 限 界			
		フルオランテン	ピレン	ベンゾ (a) アントラセン	クリセン
水試料	1 l	0.01ng/ml	0.009ng/ml	0.009ng/ml	0.009ng/ml
底質試料	20g	7 ng/g	8 ng/g	9 ng/g	7 ng/g
生物試料	20g	0.5 ng/g	0.7 ng/g	0.5 ng/g	0.5 ng/g

〔 定量限界 〕 本分析法の定量限界を下記に示す。

試料量		定 量 限 界			
		フルオランテン	ピレン	ベンゾ (a) アントラセン	クリセン
水試料	1 l	0.03ng/ml	0.03ng/ml	0.03ng/l	0.03ng/l

試 薬 ・ 器 具

【 試 薬 】

n-ヘキサン、ベンゼン、エタノール、無水硫酸ナトリウム：残留農薬分析用試薬

塩化ナトリウム、水酸化カリウム：試薬特級

シリカゲル：メルク製 Kieselgel 40 (70～230 メッシュ)を130℃で8時間活性化したもの

フロリジル：メルク製 フロリジル (60～100 メッシュ)を130℃で8時間活性化したもの

標準品：市販品特級

【 器 具 】

シリカゲルカラム：シリカゲル8gを内径1cm長さ30cmのカラムにn-ヘキサンで湿式充填したもの

フロリジルカラム：フロリジル3gを内径1cm長さ30cmのカラムにn-ヘキサンで湿式充填したもの

ロータリーエバポレーター：n-ヘキサン、ベンゼンの濃縮に用いる。

遠心分離機：底質試料のアルカリ分解後の固液分離に用いる。

注

解

- 1) ベンゾ (a) アントラセンとクリセンは異性体であり、他にナфтаセン、トリフェニレンも異性体である。これらの物質はマススペクトルがほぼ同じであるため、SIMによる定量の場合でも異なったモニターイオン (m/z) を使用することができず、SIMクロマトグラム上の保持時間の差異によって分離定量するしかない。キャピラリーカラムを使用すると、ベンゾ (a) アントラセンとナфтаセンは分離できたが、クリセンとトリフェニレンは分離できなかった。クリセンはトリフェニレンとの含量で定量する。検量線の傾きはほぼ同じである。
- 2) 分析精度が悪い場合には、内標準 (フルオランテンのd体等) を用いる必要がある。
- 3) これらの物質は蛍光検出器を用いるHPLC法でも同程度の感度で定量できると思われるが、選択性に欠ける。

- 4) 海水では塩化ナトリウムは不要。
- 5) 抽出溶媒はベンゼンでもよいが、シルカゲルカラム処理においてベンゼンの混入により、溶出がはやくなるので用いない。簡易溶解度試験では、n-ヘキサンにフルオランテン、ビレン、ベンゾ(a)アントラセンは1000mg/l以上溶解する。クリセンは約500mg/lしか溶けないが、分析にはさしつかえない。
- 6) 1N水酸化カリウム含有エタノールの調整は、分析法開発マニュアル p134参照。
- 7) ロータリーエバポレーターの濃縮では、乾固後15分以内ならば、損失はなかった。
- 8) シルカゲルは吸着力の弱いものは用いない。メルク製のKieselgel 60では、8gを用いてもビレンがヘキサン約30mlで溶離してくる。
- 9) シルカゲルはメタノールやアセトンで洗浄して用いる。
- 10) 底質のヘキサン抽出液は、黄色をしている場合が多く、シルカゲルカラム処理ではベンゼンヘキサン混液でかなり溶離するので、フロリジルカラムも併用する。この着色物質はアセトニトリル分配処理では除去できない。
- 11) 底質の検出下限値は水試料より推定される値よりもかなり高い値である。これは標準底質に各物質が推定される下限値の数十倍から数百倍含まれており、他に推定される検出下限以下または検出下限付近の値の底質が入手できなかったことに原因する。このため、標準底質より濃度の低い底質を用い、添料を含有量の2~3倍加えて検出下限を求めたので、検出下限が高くなった。推定される検出下限以下または検出下限付近の底質を用いれば、検出下限はもっと低くなると思われる。
- 12) 検出限界及び定量下界は「検出限界等の定め方について」により次のとおり算出した。

水 質						
	フルオランテン			ビレン		
試料濃度 (ug/l)	0.005	0.015	0.030	0.005	0.015	0.030
応答値 (X)	21.2	43.6	96.3	18.9	46.3	101
標準偏差 (σ_R)	3.76	1.97	5.50	1.29	1.96	4.97
検出力 (Dn)	0.0028	0.0021	0.0053	0.0020	0.0020	0.0046
検出限界 (D×3)		0.010			0.0087	
定量限界 (D×10)		0.034			0.029	
不偏分散 (Fd)		7.79			4.19	

	ベンゾ(a)アントラセン			クリセン		
試料濃度 (ug/l)	0.005	0.015	0.030	0.005	0.0015	0.030
応答値 (X)	10.7	24.0	54.6	17.4	25.5	58.1
標準偏差 (σ_R)	1.71	2.17	1.59	2.56	2.22	1.74
検出力 (Dn)	0.0025	0.0043	0.0027	0.0023	0.0041	0.0028
検出限界 (D×3)		0.0096			0.0091	
定量限界 (D×10)		0.032			0.031	
不偏分散 (Fd)		1.86			2.16	

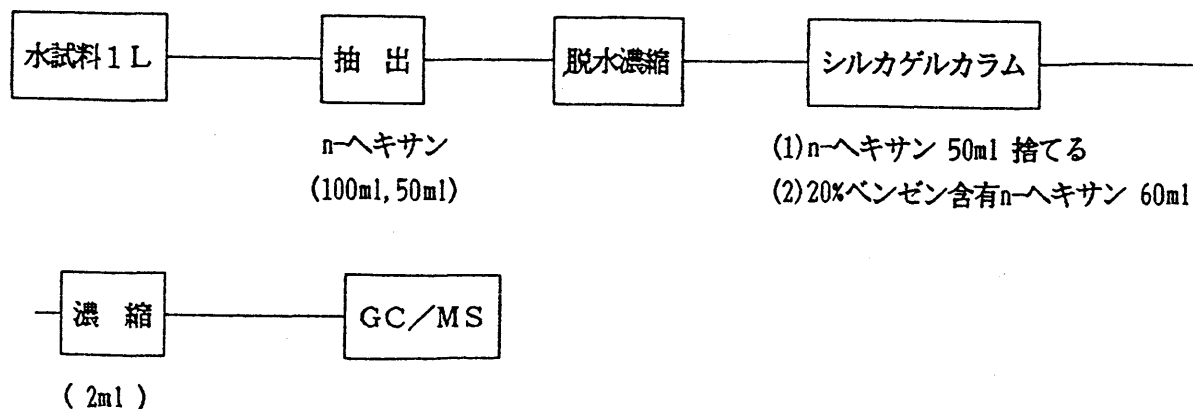
底 質				
	フルオランテン	ビレン	ベンゾ (a) アントラセン	クリセン
試料濃度 (ug/kg)	22.6	21.4	12.2	15.9
添加量 (ng)	1000	1000	500	800
分析値 (X)	68.9	68.2	35.2	55.9
標準偏差 (Sc)	2.07	2.53	2.65	2.09
検出限界 (DL)	6.50	7.96	8.33	6.58
95%信頼区間	4.16-14.3	5.09-17.5	5.33-18.3	4.21-14.4

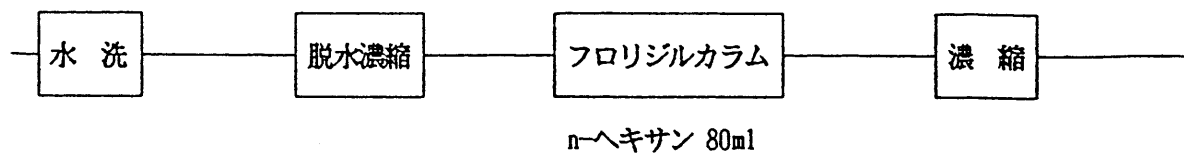
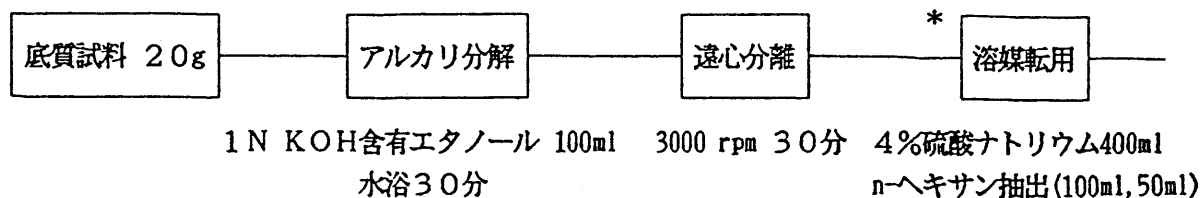
生 物				
	フルオランテン	ビレン	ベンゾ (a) アントラセン	クリセン
検出限界推定値 (ug/kg)	0.5	0.5	0.5	0.5
試料濃度 (ug/kg)	2.0	2.0	2.0	2.0
分析値 (X)	1.62	1.59	1.51	1.44
標準偏差 (Sc)	0.278	0.198	0.161	0.101
検出限界 (DL)	0.848	0.624	0.507	0.319
95%信頼区間	0.542-18.4	0.399-1.37	0.324-1.11	0.204-0.701

§ 2 解 説

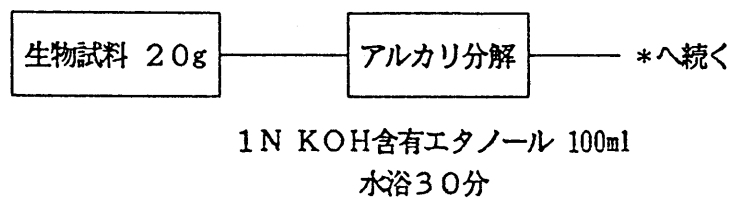
【 分 析 法 】

〔 フローシート 〕





- (1) n-ヘキサン 50ml 捨てる (2ml)
 (2) 20%ベンゼン含有n-ヘキサン 60ml



〔 分析法の検討 〕

- 1 検量線 図1にフルオランテンの代表的検量線を示す。他の物質もほぼ同じ検量線である。

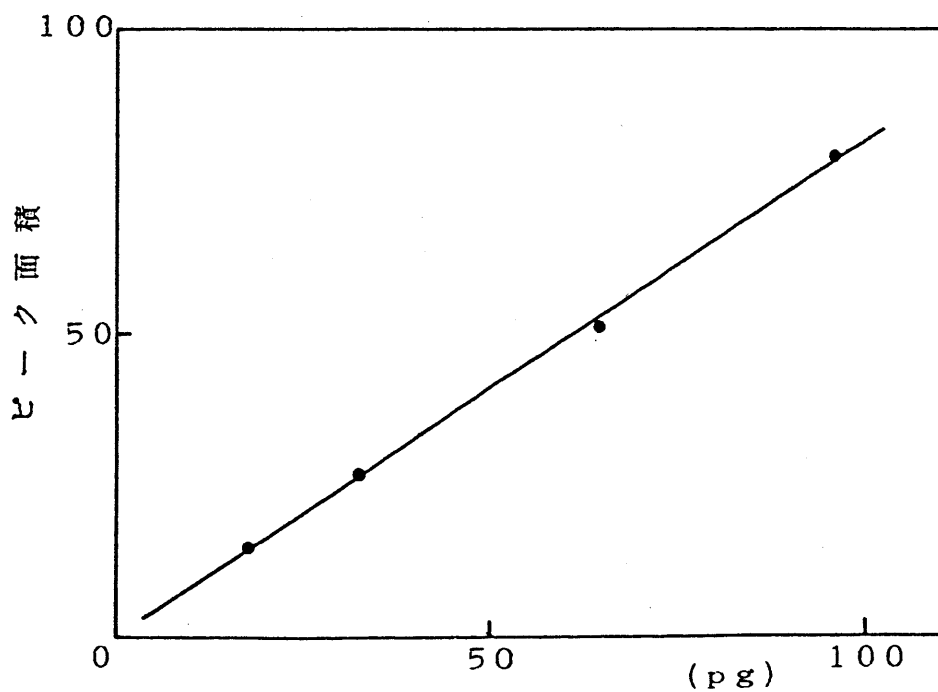


図1 検量線 (フルオランテン)

2 低濃度回収実験結果

試料	試料量	添加料	回 収 率 (%)				()内はC. V. %
			フルオランテン	ピレン	ベンゾ(a)アントラセン	クリセン	
蒸留水	1 L	60	94.2(5.0)	99.3(4.3)	96.2(2.5)	95.0(2.4)	
河川水	1 L	100	96.8(1.7)	85.7(4.4)	95.5(3.7)	94.3(3.0)	
海水	1 L	100	97.3(6.8)	97.2(5.2)	96.8(4.7)	99.6(5.1)	
底質	20g	500-1000	93.8(4.4)	93.7(5.4)	91.2(10.2)	85.4(5.2)	
魚	20g	35	92.5(17.1)	91.1(12.4)	96.4(10.6)	92.4(7.2)	

3 分解性スクリーニング結果

				1時間後	5日後残存率 (%)	
					暗所	明所
フルオランテン	pH	5		105	97	
		7		101	96	72
		9		95	88	
ピレン	pH	5		100	76	
		7		100	86	46
		9		95	91	
ベンゾ(a)アントラセン	pH	5		101	88	
		7		100	96	2.6
		9		98	89	
クリセン	pH	5		98	90	
		7		97	99	89
		9		96	92	

(各物質とも、初期濃度は 0.2mg/l である。)

4 各物質のマススペクトルを図2に示す。

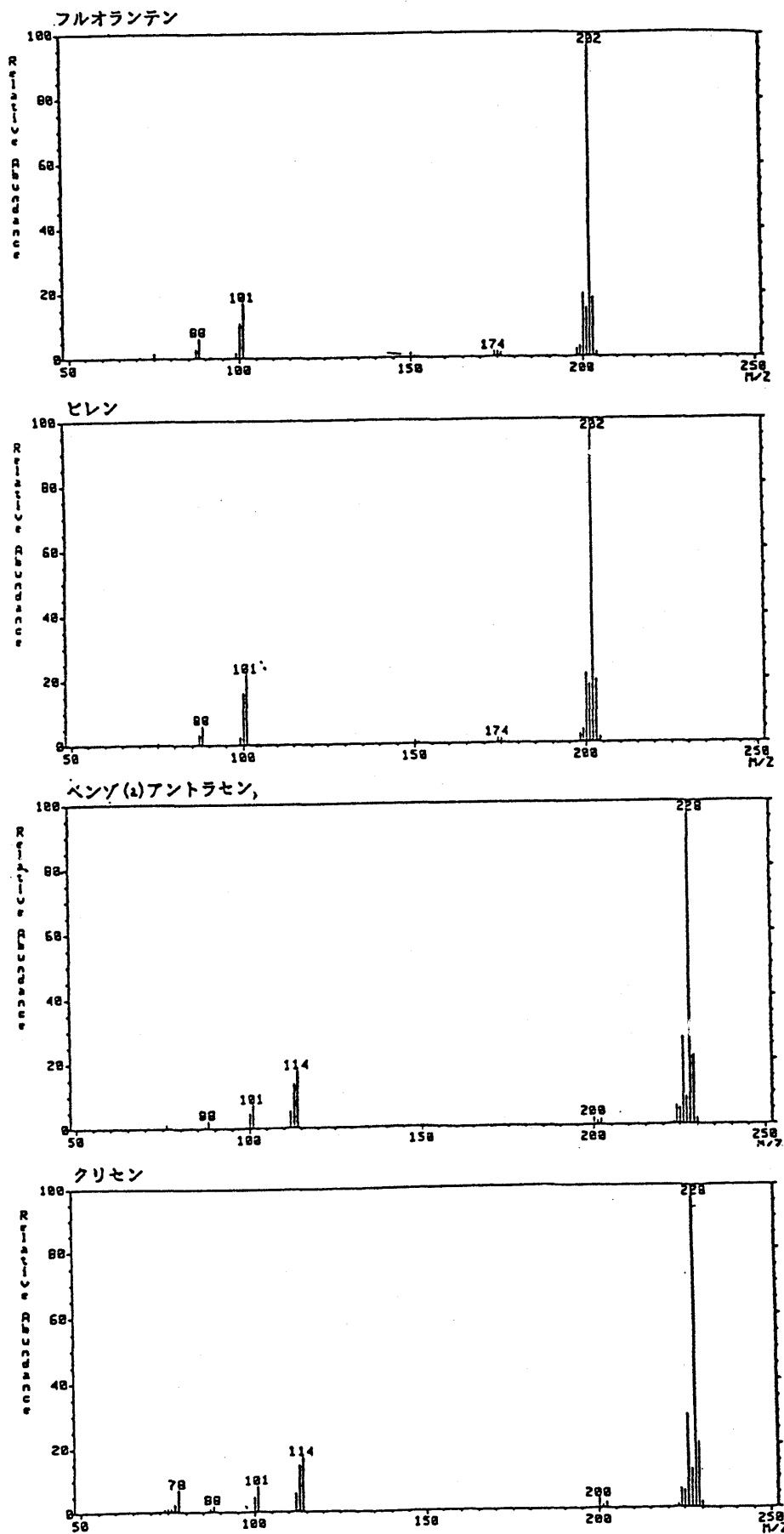


図2 標準物質のマススペクトル

5 図3に代表的なSIMのクロマトグラムを示す。

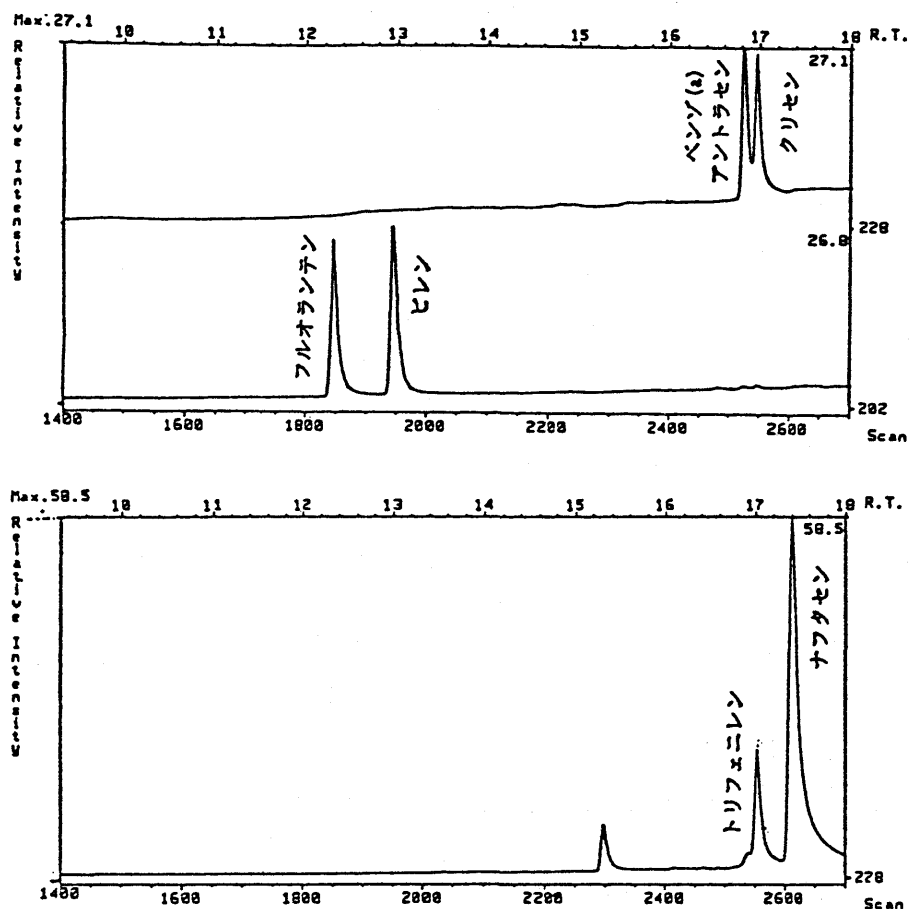
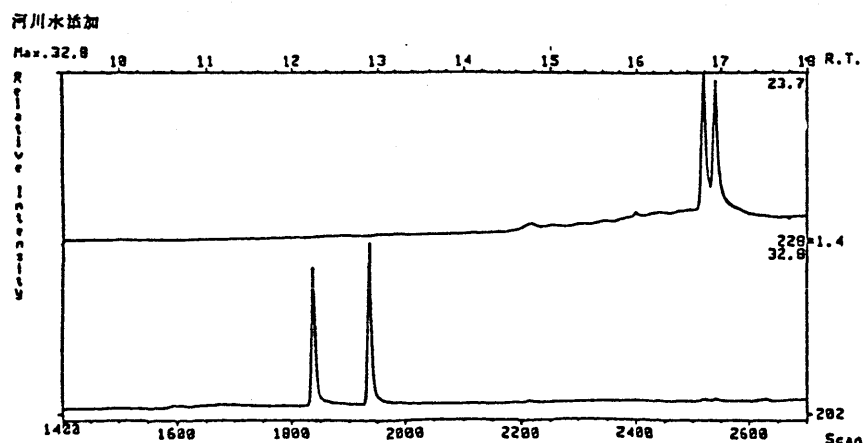


図3 標準品及びその異性対体のSIMクロマトグラム

〔環境試料分析〕

1 実測データ 愛知県内の河川水、海水からはいずれの物質も検出されなかった。標準底質では、フルオランテンが190ng/g、ピレンが210ng/g、ベンゾ(a)アントラセンが65ng/g、クリセン(トリフェニレンと含量) 110ng/g が検出された。

2 クロマトグラム例 河川水、生物試料(魚)の添加試料及び標準底質のクロマトグラムを図5に示す。



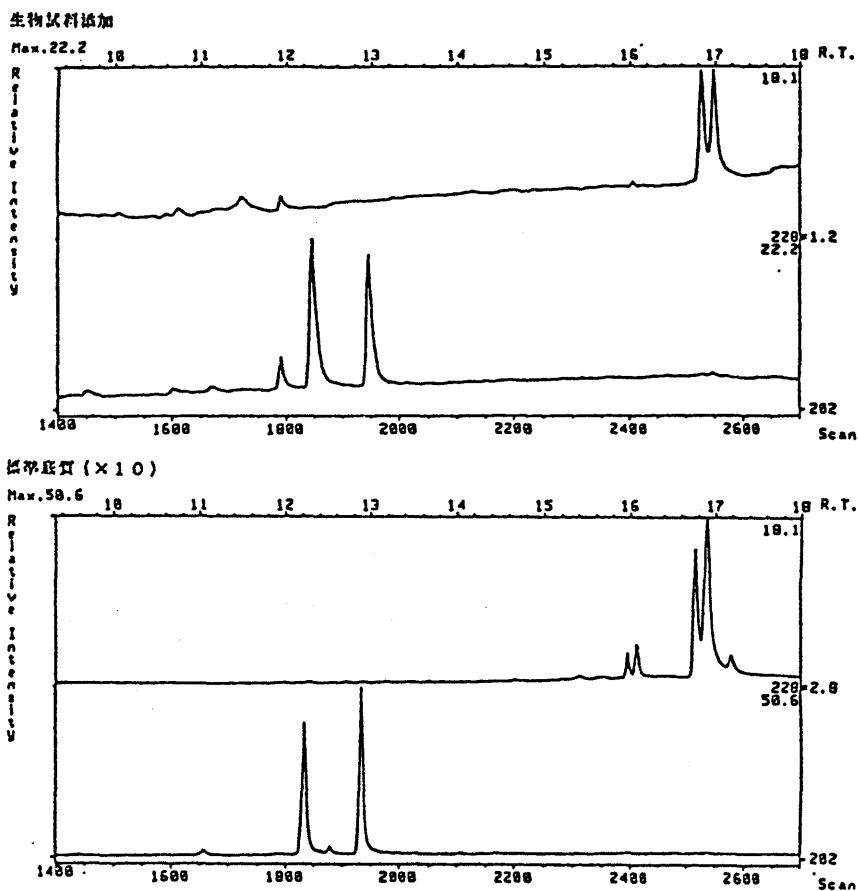


図4 添加試料および標準底質のSIMクロマトグラム

【 評 価 】

この方法により環境中に存在するppbレベルのフルオランテン、ビレン、ベンゾ(a)アントラセン、クリセンの定量を行うことができる。ただし、クリセンはトリフェニレンとの含量として定量される。

参考文献

- 1) 昭和57年度化学物質分析法開発調査報告書 ビレン、クリセン、ベンゾ(a)アントラセン、ジベンゾ(a, h)アントラセン
- 2) 昭和57年度化学物質分析法開発調査報告書 ベンゾ(a)ビレン、ベンゾ(e)ビレン、フルオランテン

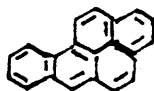
担当者 水野 勝 角脇 伶

ベンゾ (a) ピレン⁽¹⁾, ベンゾ (e) ピレン⁽²⁾, ベンゾ (b) フルオランテン⁽³⁾,
ベンゾ (j) フルオランテン⁽⁴⁾, ベンゾ (k) フルオランテン⁽⁵⁾, ベンゾ (g
h i) ペリレン⁽⁶⁾, ジベンゾ (a, h) アントラセン⁽⁷⁾, 3-メチルコラン
トレン⁽⁸⁾

(1) Benzo (a) Pyrene

別名: 3,4-ベンツピレン
ベンゾ(d e f)クリセン

略称: B(a)P

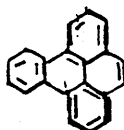


$C_{20}H_{12} = 252.30$
m. p.(℃): 179
b. p.(℃): 311
Sw(ppm): 0.038
LogPow : 6.06

(2) Benzo (e) Pyrene

別名: 1,2-ベンツピレン
4,5-ベンツピレン

略称: B(e)P

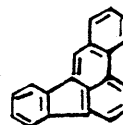


$C_{20}H_{12} = 252.30$
178 ~ 179
—
0.0046
7.07

(3) Benzo (b) fluoranthene

別名: ベンゾ(e)アセフェナントレ
ン

略称: B(b)F

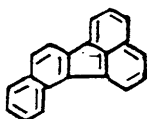


$C_{20}H_{12} = 252.30$
168
—
0.0134
6.57

(4) Benzo (j) fluoranthene

別名: 10,11-ベンゾフルオランテン

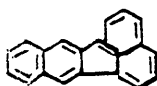
略称: B(j)F



$C_{20}H_{12} = 252.30$
m. p.(℃): 166
b. p.(℃): —
Sw (ppm): 0.025
LogPow : 6.17

(5) Benzo (k) fluoranthene

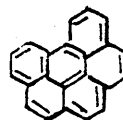
略称: B(k)F



$C_{20}H_{12} = 252.30$
217
480
0.0075
6.84

(6) Benzo (g h i) perylene

略称: B(g h i)P

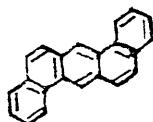


$C_{22}H_{12} = 276.34$
277 ~ 279
500
0.00026
7.10

(7) Dibenz (a, h) anthracene

別名: 1,2,5,6-ジベンゾアントラセン

略称: B(ah)A

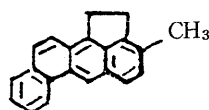


$C_{22}H_{14} = 278.33$
m. p.(℃): 266
b. p.(℃): 524
Sw (ppm): 0.0050
LogPow : 6.77

(8) 3-methylcholanthrene

別名: 20-メチルコラントレン

略称: MC



$C_{21}H_{16} = 268.34$
179.5
280
0.0057
6.97

§ 1. 分 析 法

本分析法は、水質試料の場合が *n*-ヘキサンを用いた液々抽出後、濃縮、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行った後、HPLC または GC-MS (SIM) で定量する方法である。底質・生物質試料では、IN-KOH エタノール溶液でアルカリ分解し、遠心分離、分離液を水で希釈後、*n*-ヘキサンへ溶媒転溶し、水質と同様に濃縮、クリーンアップ後、定量を行うものである。

試 験 法

〔試料の前処理〕(注1)

〔水質試料〕試料 1 *ℓ* を 2 *ℓ* 分液ロートに取り、*n*-ヘキサン 100 *ml* を加え振とう器で 5 分間振とう抽出し、静置して *n*-ヘキサン層を分取する。再び、水層に *n*-ヘキサン 50 *ml* を加えて、同様な抽出操作をくり返す。200 *ml* ビーカーに *n*-ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、300 *ml* ナス型フラスコに入れてロータリーエバポレーターに装着し、50℃ 以下の湯浴中で 5 *ml* まで濃縮し、前処理液とする。

〔底質試料、生物質試料〕試料(湿泥または粉碎魚) 20 *g* を 200 *ml* 褐色ナス型フラスコに取り IN-KOH エタノール溶液 100 *ml* を加え、冷却管を付して、沸騰水中で 1 時間加熱還流する。冷却後、100 *ml* 共栓付遠沈管に取り、4000 *rPm* で遠心分離を行って、上澄液を 1 *ℓ* 分液ロートに予め用意した 4% 硫酸ナトリウム水溶液 400 *ml* に投入し、*n*-ヘキサン 100, 50 *ml* で 2 回、振とう器で 5 分間振とう抽出を行う。*n*-ヘキサン層を合わせ、4% 硫酸ナトリウム水溶液 50 *ml* で 2 回水洗し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、300 *ml* ナス型フラスコに入れてロータリーエバポレーターに装着し、50℃ 以下の湯浴中で 5 *ml* まで濃縮したものを前処理液とする。

〔試料液の調製〕

水質、底質、生物質の各試料の前処理液 5 *ml* をシリカゲルカラム (ϕ 1.0 × 30 *cm* のガラスカラムにシリカゲル 3 *g* を *n*-ヘキサンで湿式充填し、この上に無水硫酸ナトリウムを 2 *cm* の高さに層積して調製) に負荷する(注2)。受器を設置し、液面をカラムヘッド面まで下げてから、更に 300 *ml* ナス型フラスコを少量の *n*-ヘキサンで洗い負荷してから、*n*-ヘキサン 100 *ml* を流しカラムを洗浄する。この *n*-ヘキサン洗浄液 (1 *st.* Fr.) は捨てる(注3)。再び、200 *ml* ナス型フラスコを設置し、液面が断続しないように 15% ベンゼン含有 *n*-ヘキサン 50 *ml* を流して被検物質を溶出させる(注4)。この 2 *nd.* Fr. はロータリーエバポレーターで 5 *ml* まで、次に 10 *ml* 目盛付試験管に移し窒素ガスの吹きつけで正確に 0.5 ~ 1 *ml* とし測定用試料液とする(注5)。

〔空試料液の調製〕

試料と同量の精製水を用い〔試料の前処理〕及び〔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。

〔標準液の調製〕

各標準物質 10 *mg* を正確に秤りとり、それぞれにアセトンを加えて正確に 100 *ml* とし、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準原液とする。標準原液より順次希釈し、HPLC の場合が、B (j) F 測定時には B (j) F、B (b) F、B (k) F の 3 種類を混合した 1, 2, 3, 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の 4 段階濃度、その他の測定では B (e) P の 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ とその他の 7 種類の 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を混合した 4 段階濃度のメタノール溶液を作製する。GC-SIM の場合には、8 種類を混合した 0.5, 1.0, 1.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の 3 段階濃度のアセトン溶液を作製する。

〔測 定〕

(1) HPLC 条件

カラム: Perkin Elmer 社製 PAH

2.6 *mm* × 250 *mm*

ガードカラム: スクレオシル C 18

4.6 *mm* × 33 *mm*

カラム温度: 30℃

移動相: メタノール: 水 = 85 : 15 (注6)

流速: 0.8 *ml/min*

検出器: Ex 365 *nm*, Em 430 *nm* →

(2) GC-MS 条件 (注8)

カラム: ULTRA-2 (5% フェニルメチルシリコン化学結合型, 0.31 *mm* × 50 *m*, 膜圧 0.52 μm)

カラム温度: 50℃ (3 分保持) → 250℃ (25℃/min) → 290℃ (2℃/min) (25 分保持)

注入口温度: 280℃

キャリアガス: He, ヘッド圧 = 1.5 *kPa* (線速度

注入システム: スプリットレス 100 *cm/s*)

B (a) P, B (b) F, B (k) F, イオン化電圧：70 ev
 B (ghi) P, [MC] イオン化電流：310 μ A
 Ex 300 nm, Em 393 nm→
 B (e) P, [B (k) F], B (ah) A, モニターイオン： $m/z \rightarrow$ B (a) P, B (e) P, B (b) F, MC
 Ex 330 nm, Em509 nm→ B (j) F, B (k) F = 252, B (ghi) P = 276, B (ah) A = 278, MC = 268,
 B (j) F, [B (b) F], (P-ターフェニル- d_{14} = 244)
 [B (k) F] (注7) (バリレン- d_{12} = 264)

〔検量線〕HPLCの場合は標準液（４段階の濃度）を20 μ ℓ注入し、各濃度とピーク高（または面積）より検量線を作製する。GC-SIMの場合は標準液（３段階の濃度）1 μ ℓを注入し、各濃度と内部標準物質に対する被検物質のピーク面積比より検量線を作製する。

〔定 量〕HPLCの場合には試料液を20 μ ℓ注入し、得られたピーク高（または面積）から、GC-SIMの場合では1 μ ℓを注入し、得られた内部標準との面積比から検量線により定量する。

〔計 算〕計算値 (μ g/ ml 又は μ g/g) = 検出量 (ng) $\times \frac{\text{最終液量}(ml)}{\text{注 入 量}(\mu\ell)} \times \frac{1}{\text{試料量}(ml\text{又は}g)}$

〔検出限界〕本分析法の検出限界を下記に示す（注9）。

単位： μ g/ ml , μ g/g

	試料量		B(a)P	B(e)P	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(ghi)P	B(ah)A	MC
水質	1ℓ	HPLC	0.00005	0.00002	0.00006	0.0006	0.00004	0.00005	0.00004	0.00004
		GC/MS	0.00006	0.00001	0.00002	0.00002	0.00002	0.00004	0.00006	0.00004
底質・生物質	20g	HPLC	0.001	0.0006	0.0005	0.030	0.002	0.002	0.002	0.002
		GC/MS	0.003	0.0004	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.002

〔定量限界〕本分析法の定量限界を下記に示す（注9）。

単位： μ g/ ml , μ g/g

	試料量		B(a)P	B(e)P	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(ghi)P	B(ah)A	MC
水質	1ℓ	HPLC	0.0002	0.00008	0.0002	0.002	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001
		GC/MS	0.0002	0.00004	0.00007	0.00007	0.00007	0.0002	0.0002	0.0001

試薬・器具

〔試 薬〕

n-ヘキサン、ベンゼン、アセトン、エタノール、無水硫酸ナトリウム：残留農薬分析用試薬、メタノール、蒸留水：HPLC用、シリカゲル：ワコーゲルS-1、KOH：試薬特級、標準品：和光純薬 K 製B (a) P, B (e) P, B (b) F, B (j) F, B (k) F, B (ghi) P, B (ah) A, MC, 内部標準品：P-ターフェニル- d_{14} （注5）

4%Na₂SO₄水溶液：精製水に4%（W/V）となるように無水硫酸ナトリウムを加え、n-ヘキサンで洗浄したもの。

1N-KOHエタノール溶液：KOH 28.1 gを少量の蒸留水に完全に溶かし、エタノールで正確に500 mlとしたもの。

カラム用シリカゲル：シリカゲルS-1を130℃、8時間以上加熱活性化したもの。

〔器 具〕

シリカゲルカラム：カラム用シリカゲル3 gを内径1 cm、長さ30 cmのガラスカラムにn-ヘキサンで湿式充填し、この上層に無水硫酸ナトリウムを約2 cmの高さに層積して調製したもの。

ロータリーエバポレーター（ウオーターバス付）：抽出液の濃縮に用いる。

遠心分離器：底質、生物質の固液抽出時の分離抽出に用いる。

振とう器：液々抽出に用いる。

アルミ箔：カラムクロマトグラフィー中等にカラムを被うのに用いる。

分液ロート（2ℓ，1ℓ），褐色ナス型フラスコ（300ml，200ml），ビーカー（300ml，200ml），共栓付遠沈管（100ml），褐色目盛付試験管（10ml），冷却管，HPLC及びGC-MS（SIM）装置。

注 解

- 1) B(a)P，MC等は，特に水溶液，有機溶媒中でかなり光によって分解されるため，試料液及び標準溶液の保存とカラムクロマト中に遮光しておく必要がある。特にMCは，8種混合アセトン溶液100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を褐色試験管中に6ヶ月保存すると完全に分解した。
- 2) 生物質試料で5mlまで濃縮すると，脂肪酸等析出してくる試料についてはカラムの目詰まりを防ぐため，遠心分離を行い上澄液を次のシリカゲルカラムに負荷する。
- 3) Kieselgelでは，弱すぎるのもっと強い普通のシリカゲルにする必要があるとの指示があった。シリカゲルS-1の1st Fr.はPCBの溶出画分に相当し，洗浄効果が期待できた。
- 4) 予め溶出パターンを確認する必要があるが，15%含有n-ヘキサン50mlで被検8物質が完全に溶出する。
- 5) GC-SIM 測定用試料液には，内部標準物質としてP-ターフェニル-d₁₄のアセトン溶液を1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となるように添加する。P-ターフェニル-d₁₄は，Rt.が被検物質に比べて一番早く，B(a)PとMCの間に分離されるペリレン-d₁₂が内部標準物質として最適と考えられ，入手中である（図8）。内部標準物質10ppmのものを0.1ml加えた。
- 6) 特にベンゾフルオランテンの3異性体の分離不十分な場合は，分離能を向上させるために移動相を20%含水メタノールにする等の必要性がある。移動相はアセトリルよりメタノールで分離がよかった。
- 7) HPLCは，個々の物質が持つ固有な波長に合わせ同時分析するのが妥当と考えられるが，波長自動可変型分光蛍光光度計が装備されていないので，3グループの波長によって定量した。文献で採用されている波長は，B(a)P→Ex=370nm，Em=407nm，B(e)P→Ex=335nm，Em=379nm，B(b)F→Ex=350nm，Em=420nm，B(k)F→Ex=370nm，Em=406nm，B(ghi)P→Ex=385nm，Em=419nm，B(ah)A→Ex=298nm，Em=395nm，MC→Ex=367nm，Em=420nmである。
- 8) Rt.でB(b)F，B(j)F，B(k)Fの順に分離されるが，ベースライン分離は不可能であり，この3物質の総量が，GC-SIMで確認されればHPLCにより分離定量を行う必要がある。
- 9) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」（S63年5月27日）により次のとおり算出した。

B (a) P	水質			底質		生物質	
試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	2.6	2.6	
応答値 (X)	700	1450	2050	試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10	10	
標準偏差 (σR)	40	65	123	分析値 (X)	8.9	9.0	
検出力 (Dn)	0.0091	0.014	0.029	標準偏差 (Sc)	0.33	0.38	
検出限界 (D $\times$ 3)		0.052		検出限界 (DL)	1.04	1.19	
定量限界 (D $\times$ 10)		0.17		95 %信頼区間	0.67-2.3	0.76-2.6	
不偏分散 (Fd)		2.7					

B (e) P	水質			底質		生物質
試料濃度 ($\mu \text{g} / \text{l}$)	0.05	0.10	0.15	検出限界推定値 ($\mu \text{g} / \text{Kg}$)	1.2	1.2
応答値 (X)	1710	3450	4950	試料濃度 ($\mu \text{g} / \text{Kg}$)	5.0	5.0
標準偏差 (σR)	86	190	213	分析値 (X)	4.4	4.4
検出力 (Dn)	0.0040	0.0088	0.010	標準偏差 (Sc)	0.18	0.15
検出限界 ($\text{D} \times 3$)		0.023		検出限界 (DL)	0.57	0.47
定量限界 ($\text{D} \times 10$)		0.077		95 %信頼区間	0.36-1.3	0.30-1.0
不偏分散 (Fd)		3.1				

B (b) F		水質		底質		生物質	
試料濃度 ($\mu\text{g} / \text{l}$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値 ($\mu\text{g} / \text{Kg}$)	3.1	3.1	
応答値 (X)	240	480	710	試料濃度 ($\mu\text{g} / \text{Kg}$)	10	10	
標準偏差 (σR)	14	29	49	分析値 (X)	8.7	8.9	
検出力 (Dn)	0.0093	0.019	0.033	標準偏差 (Sc)	0.44	0.40	
検出限界 (D $\times$ 3)		0.061		検出限界 (DL)	1.4	1.3	
定量限界 (D $\times$ 10)		0.20		9 5 % 信頼区間	0.90-3.1	0.83-2.9	
不偏分散 (Fd)		5.7					

B (j) F	水質			底質		生物質	
試料濃度 ($\mu \text{g} / \text{l}$)	1	2	3	検出限界推定値 ($\mu \text{g} / \text{Kg}$)	29	29	
応答値 (X)	490	1010	1460	試料濃度 ($\mu \text{g} / \text{Kg}$)	150	150	
標準偏差 (σR)	25	61	95	分析値 (X)	128	135	
検出力 (Dn)	0.081	0.19	0.31	標準偏差 (Sc)	10.6	9.5	
検出限界 (D $\times$ 3)		0.58		検出限界 (DL)	33	29	
定量限界 (D $\times$ 10)		1.9		95 % 信頼区間	21-72	19-64	
不偏分散 (Fd)		3.2					

B (k) F	水質			底質		生物質	
試料濃度 (μg/l)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値 (μg/Kg)	1.8	1.8	
応答値 (X)	590	1200	1810	試料濃度 (μg/Kg)	10	10	
標準偏差 (σR)	27	48	63	分析値 (X)	8.8	9.2	
検出力 (Dn)	0.0073	0.012	0.016	標準偏差 (Sc)	0.66	0.62	
検出限界 (D×3)		0.035		検出限界 (DL)	2.1	1.9	
定量限界 (D×10)		0.11		95%信頼区間	1.3-4.6	1.2-4.2	
不偏分散 (Fd)		2.8					

B (g h i) P	水質			底質		生物質	
試料濃度 (μg / l)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値 (μg / Kg)	2.7		2.7
応答値 (X)	210	370	550	試料濃度 (μg / Kg)	10		10
標準偏差 (σR)	11	20	33	分析値 (X)	8.9		9.0
検出力 (Dn)	0.0083	0.017	0.028	標準偏差 (Sc)	0.71		0.59
検出限界 (D×3)		0.053		検出限界 (DL)	2.2		1.9
定量限界 (D×10)		0.17		95 % 信頼区間	1.4-4.8		1.2-4.2
不偏分散 (Fd)		4.2					

B (a h) A	水質			底質		生物質	
試料濃度 ($\mu\text{g} / \text{l}$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値 ($\mu\text{g} / \text{Kg}$)	2.0	2.0	
応答値 (X)	890	1770	2620	試料濃度 ($\mu\text{g} / \text{Kg}$)	10	10	
標準偏差 (σR)	40	89	92	分析値 (X)	8.9	8.8	
検出力 (Dn)	0.0072	0.016	0.016	標準偏差 (Sc)	0.61	0.62	
検出限界 (D $\times$ 3)		0.039		検出限界 (DL)	1.9	1.9	
定量限界 (D $\times$ 10)		0.13		95 % 信頼区間	1.2-4.2	1.2-4.2	
不偏分散 (F d)		1.9					

MC	水質			底質 生物質		
試料濃度 (μg/l)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値 (μg/Kg)	2.1	2.1
応答値 (X)	1120	2030	3020	試料濃度 (μg/Kg)	10	10
標準偏差 (σR)	67	111	106	分析値 (X)	9.0	8.7
検出力 (Dn)	0.0095	0.017	0.016	標準偏差 (Sc)	0.60	0.64
検出限界 (D×3)		0.042		検出限界 (DL)	1.9	2.0
定量限界 (D×10)		0.14		95%信頼区間	1.2-4.2	1.3-4.4
不偏分散 (Fd)		4.1				

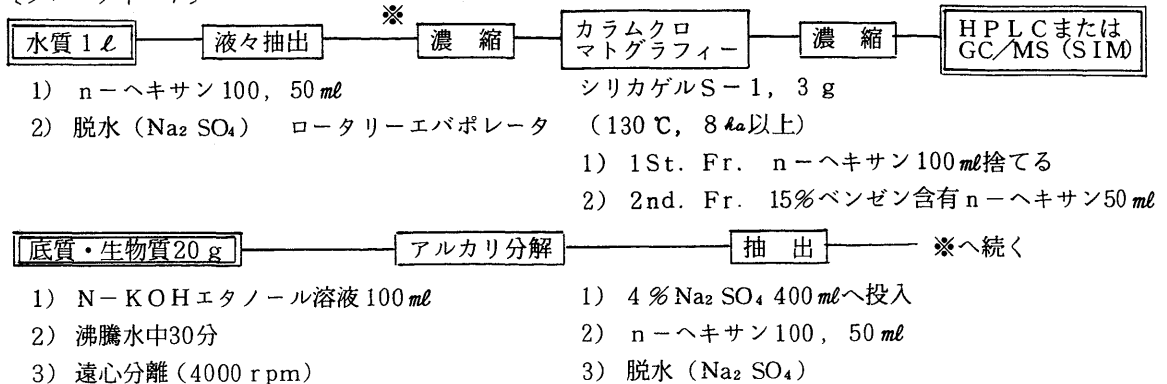
註) HPLCで測定した結果である。

- 10) この波長は妨害を受けやすいと言われているが、B (j) F以外の7物質が同時検出され、測定条件の設定及び試料の状態を確認するのに便利である。

§ 2. 解 説

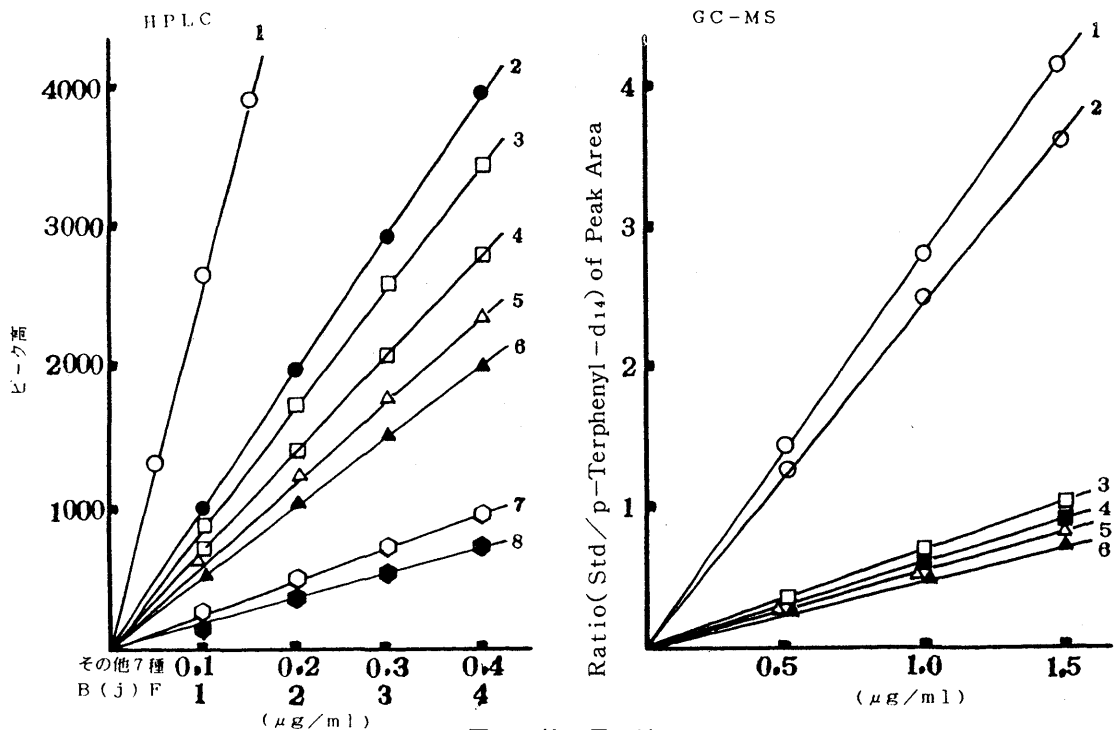
〔分析 法〕

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

1. 検 量 線 図 1 に 代 表 的 検 量 線 を 示 す。



1: B(e)P, 2: MC, 3: B(ah)A, 4: B(a)P, 1: B(e)P, 2: B(b)F+B(j)F+B(k)F,
 5: B(k)F, 6: B(j)F, 7: B(b)F, 8: B(ghi)P, 3: B(ghi)P, 4: MC, 5: B(a)P, 6: B(ah)A

2. 低濃度添加回収実験

試 料	回 収 率 (%), () 内 C. V. (%)							
	B(a)P	B(e)P	B(b)F	B(j)F	B(k)F	B(ghi)P	B(ah)A	MC
河 川 水	92 (4.8)	95 (5.7)	96 (3.8)	92 (4.5)	92 (4.0)	93 (3.4)	92 (4.3)	90 (3.9)
海 水	94 (5.3)	95 (8.5)	93 (4.3)	94 (4.0)	85 (3.5)	95 (2.5)	94 (3.7)	94 (4.2)
底 質	89 (3.7)	88 (4.0)	87 (5.0)	85 (8.3)	88 (7.5)	89 (8.0)	89 (6.8)	90 (6.7)
生 物 質	90 (4.2)	87 (6.2)	89 (4.5)	90 (7.0)	92 (6.7)	90 (6.6)	88 (7.1)	87 (7.4)

被検物質は各試料にアセトン溶液で添加

3. 分解性スクリーニング結果

	P H	初期濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	1時間放置後 の残存率(%)	5日間放置後の残存率(%)	
				暗 所	光 照 射
B (a) P	5	0.1	100	91	—
	7	"	97	88	17
	9	"	98	79	—
B (e) P	5	"	100	99	—
	7	"	100	97	94
	9	"	100	85	—
B (b) F	5	"	97	98	—
	7	"	98	99	76
	9	"	96	98	—
B (j) F	5	"	100	97	—
	7	"	100	100	85
	9	"	100	99	—
B (k) F	5	"	100	98	—
	7	"	100	99	13
	9	"	97	96	—
B (ghi) P	5	"	98	99	—
	7	"	100	98	73
	9	"	96	100	—
B (a h) A	5	"	99	99	—
	7	"	100	100	97
	9	"	100	100	—
M C	5	"	100	100	—
	7	"	100	100	63
	9	"	100	98	—

4. クロマトグラム

HPLCの各波長によるクロマトグラムは図2～5に、また、GC-SIMクロマトグラムでは図6～9に示した。

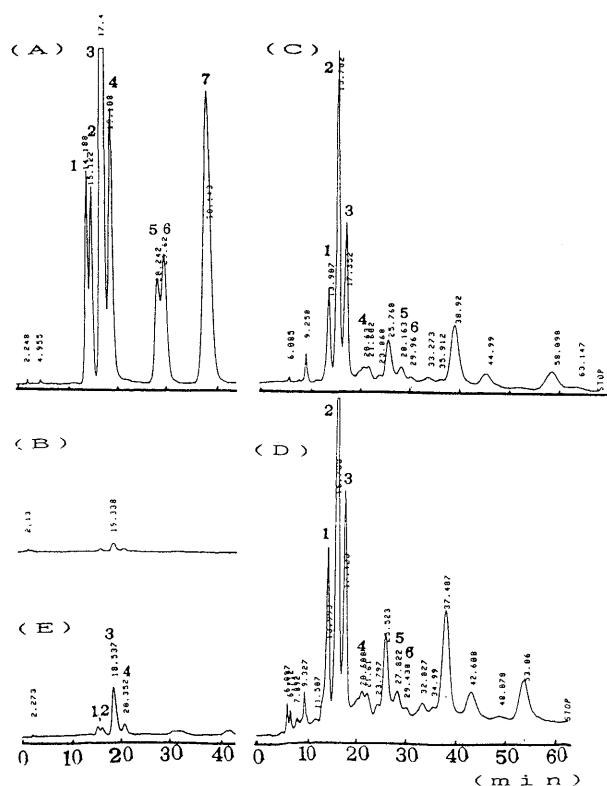


図2. PAHのHPLCクロマトグラム

測定波長：Ex 305nm, Em 430nm (注10)

1：B(e)P, 2：B(b)F, 3：B(k)F

4：B(a)P, 5：B(ah)A, 6：B(ghi)P,

7：MC

(A)：標準品, (B)：海水(水島沖), (C)：底質(水島沖), (D)：標準底質, (E)：生物質(ボラ)

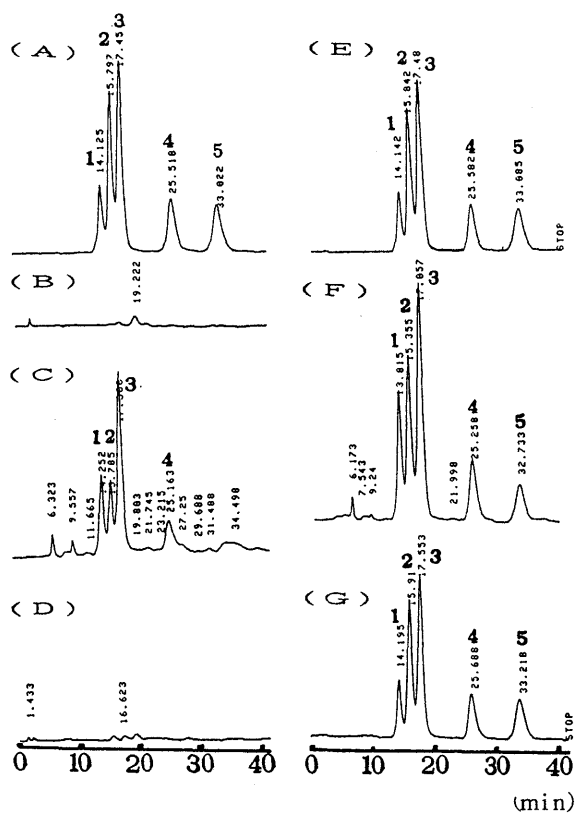


図3. PAHのHPLCクロマトグラム

測定波長: Ex 365 nm, Em 430 nm

1: B (b) F, 2: B (k) F, 3: B (a) P
4: B (ghi) P, 5: MC

(A): 標準品, (B): 海水 (水島沖), (C): 標準底質, (D): 生物質 (ボラ), (E) 海水 + STD, (F): 標準底質 + STD, (G): 生物質 + STD

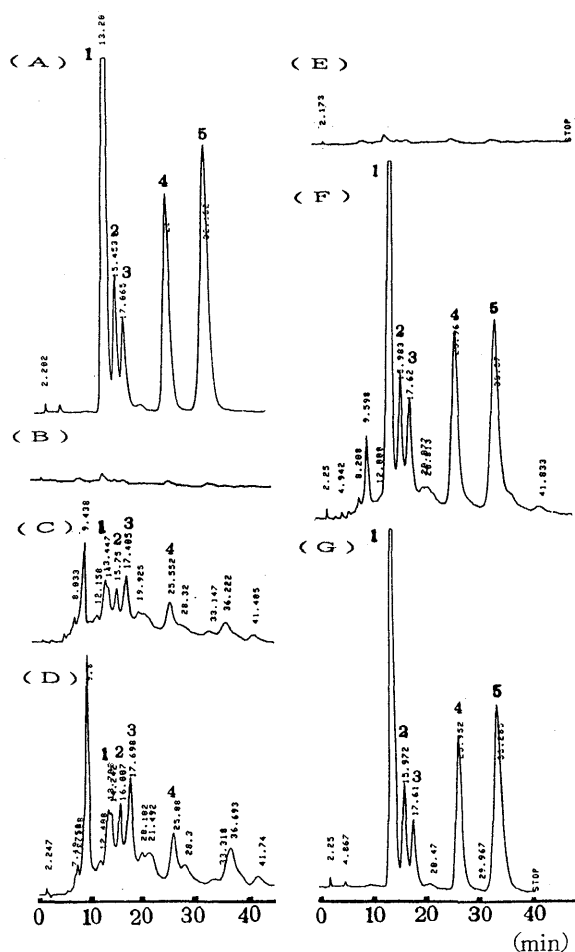


図4. PAHのHPLCクロマトグラム

測定波長: Ex 300 nm, Em 393 nm

1: B (e) P, 2: B (k) F, 3: B (a) P
4: B (gh) A, 5: MC

(A): 標準品, (B): 海水 (水島沖), (C): 標準底質, (D): 底質 (水島沖), (E): 生物質 (ボラ), (F): 標準底質 + STD, (G): 生物質 + STD

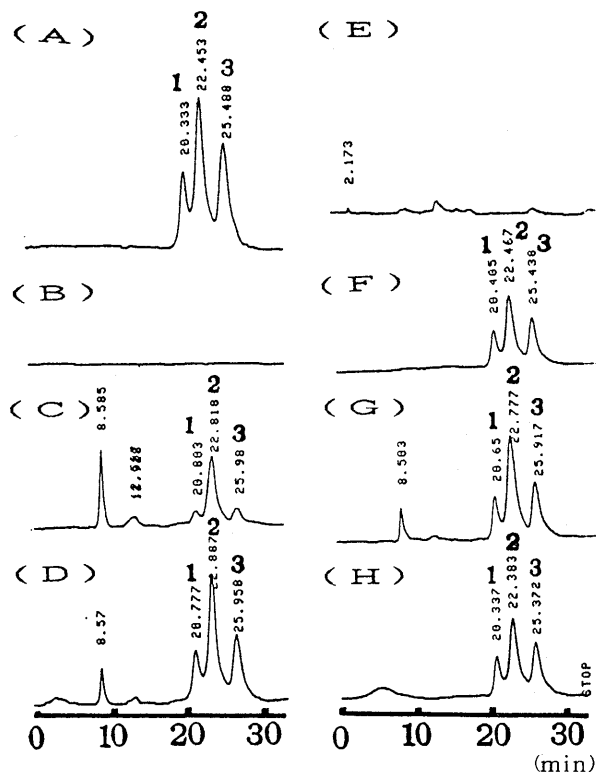


図5. PAHのHPLCクロマトグラム

測定波長: Ex 330nm, Em 509nm

1: B (j) F, 2: B (b) F, 3: B (k) F

(A): 標準品, (B): 海水 (水島沖), (C): 標準底質, (D): 底質 (水島沖), (E): 生物質 (ボラ), (F): 海水 + STD, (G): 標準底質 + STD, (H): 生物質 + STD

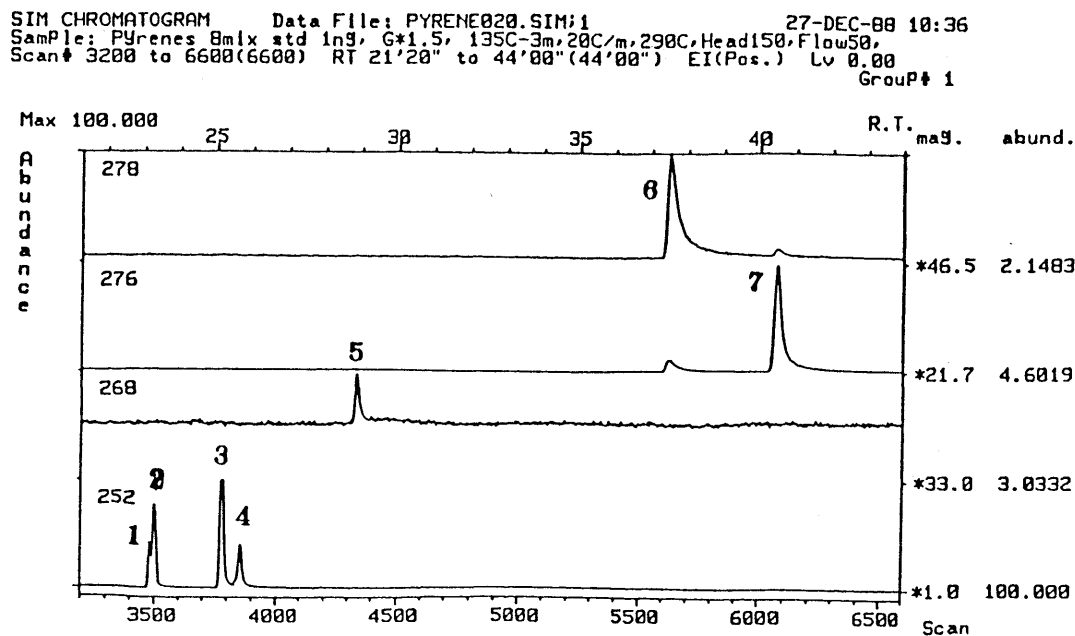


図6. 標準品のGC/SIMクロマトグラム

〔測定条件〕カラム: ULTRA-2, 0.3mm×50m, カラム温度: 135℃ (3min保持) → 290℃ (20℃/min), 注入口温度: 280℃, キャリアガス: He, 40ml/min, イオン化電圧: 70eV

〔ピークNo.〕1: B (j) F, 2: B (b) F, B (k) F, 3: B (e) P, 4: B (a) P, 5: MC, 6: B (ah) A, 7: B (ghi) P

SIM CHROMATOGRAM Data File: PYRENE026.SIM:1 27-DEC-88 16:14
 Sample: Pyrenes Sed. 1ul/0.5ml, G*1.5, 135C-3m, 20C/m, 290C, Head150, Flow50
 Scan# 3200 to 6600(6600) RT 21'20" to 44'00"(44'00") EI(Pos.) Lv 0.00
 Group# 1

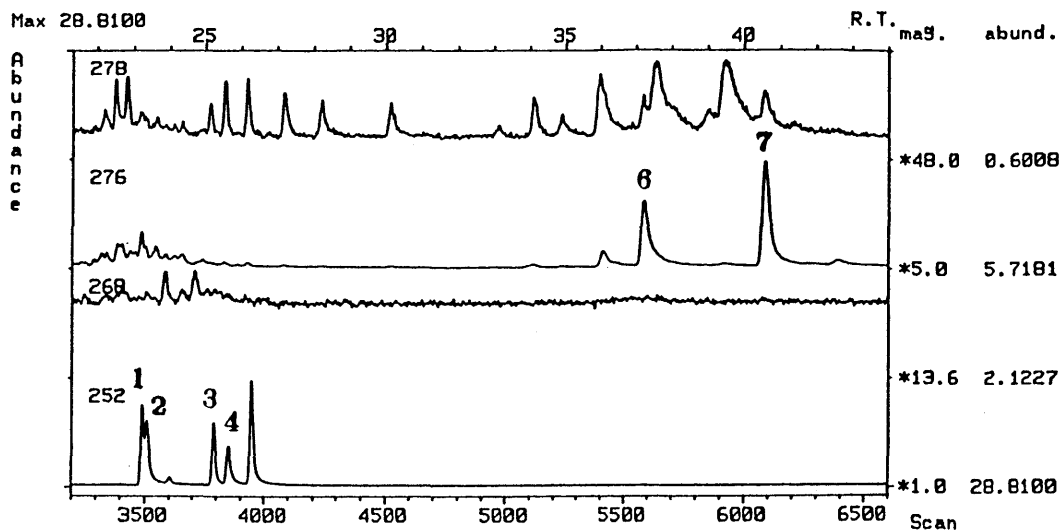


図 7. 海底質のGC/SIMクロマトグラム

[ピークNo.]

1: B (b) F, 2: B (j) F, B (k) F, 3: B (e) P, 4: B (a) P, 6: B (a h) A,
 7: B (g h i) P

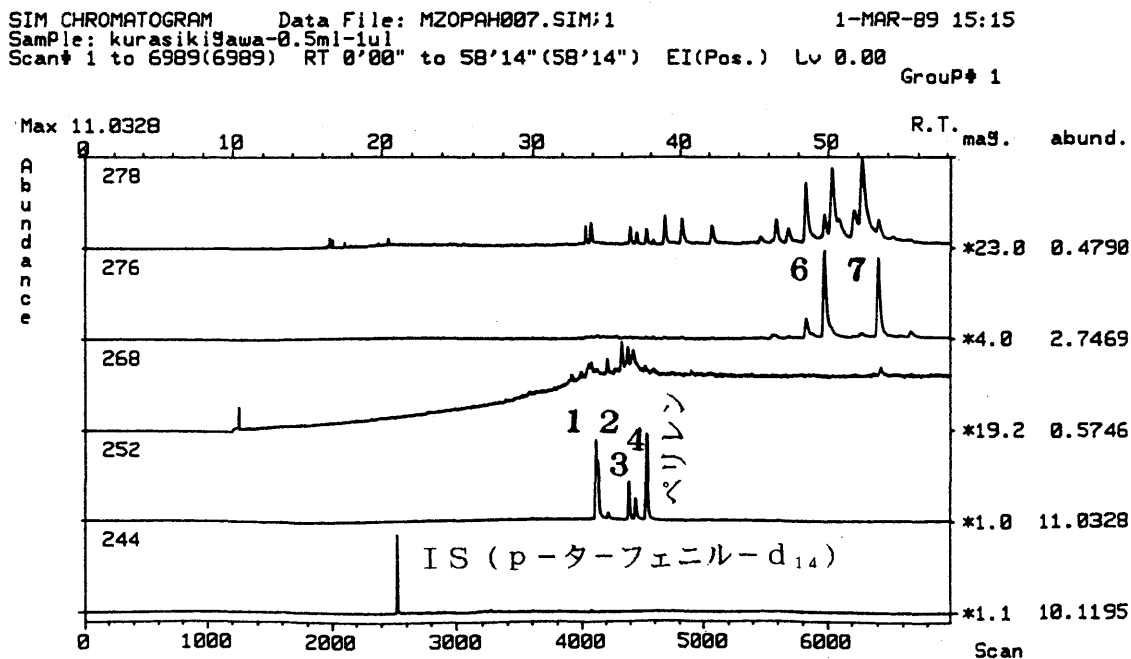


図 8. 河川底質のGC/SIMクロマトグラム

[ピークNo.]

1: B (b) F, 2: B (j) F, B (k) F, 3: B (e) P, 4: B (a) P, 6: B (a h) A,
 7: B (g h i) P

SIM CHROMATOGRAM Data File: PYRENE025.SIM:1 27-DEC-88 15:24
 Sample: Pyrenes Fish 1ul/0.5ml, G*1.5, 135C-3m, 20C/m, 290C, Head150, Flow50
 Scan# 3200 to 6600(6600) RT 21'20" to 44'00"(44'00") EI(Pos.) L0 0.00
 Group# 1

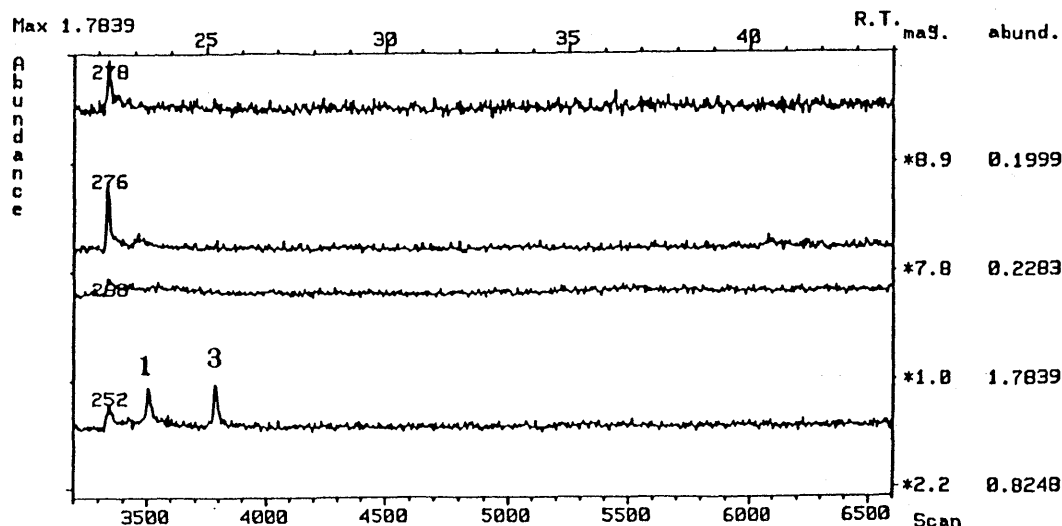


図 9. 生物質 (ボラ) の GC/SIM クロマトグラム

[ピーク No.]

1 : B (b) F, 3 : B (e) P

[環境試料分析]

水島沖の海水、底質、魚 (ボラ) と標準底質の無添加、添加の分析例クロマトグラムを図 2 ~ 9 に示す。底質からは、MC 以外の 7 物質が検出され、ボラではベンゾフルオランテン、B (e) P が僅かに検出された。

[操作上の注意]

B (a) P, MC 等は、水溶液、有機溶媒中でもかなり光によって分解されるため、試料液の保存及びカラムクロマト中にアルミ箔で遮光しておく必要がある。HPLC の条件によっては、分離能を向上させるために移動相を 20% 含水メタノールにする等の必要性がある。

[評 価]

本法により環境試料中 (水質 0.00001 ~ 0.00006 ppm, 底質・生物質 0.0004 ~ 0.003 ppm) のレベルで存在する 8 物質の多環芳香族炭化水素を HPLC と GC-MS の併用により定量でき、十分環境調査に適用できる。

なお、通常は GC-MS (SIM) を用いて定量し、ベンゾフルオランテンが検出された際には HPLC で異性体を分別定量する。

参 考 文 献

- 1) 昭和 57 年度化学物質分析法開発調査報告書 (東京都, 横浜市)
- 2) 昭和 58 年度 " (東京都, 横浜市, 大阪府)
- 3) Musial, C. J. and Uthe, T. F.: J. Assoc. off. Anal. Chem., 71, 363 ~ 368 (1988)
- 4) 松下秀鶴: 環境庁委託業務結果報告書, 大気汚染物質レビュー [多環芳香族炭化水素] (昭和 59 年 11 月)
- 5) Hirotaka Obana, Shinziro Hori and Takashi Kashimoto: Bull. Environm. Contam. Toxicol., 26, 613 ~ 620 (1981)

担当者 荻野泰夫, 岡本泰明, 吉村広

担当機関名 担当者名	岡山県環境保健センター 萩野泰夫、岡本泰明、吉村広
性状項目	水への溶解度
化学物質名	ベンゾ（b）フルオランテン
測定法	固体化学物質測定法, 万全 法(ガスピーズ 法)
測定結果	0.010 $\mu\text{g/ml}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)
測定回数	3 回

試薬とその純度・器具

ベンゾ(b)フルオランテン: 和光純薬工業K.K. 製
n-ヘキサン: 残留農薬分析用
ろ紙: ワットマンGF/F
ガスピーズ: 60~80メッシュ

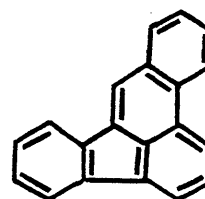
分析条件

分析機器 島津(株) 製 LC-6A 型(HPLC)
分析条件 カラム: Perkin Elmer社製 PAH
2.6mm $\times$ 250mm
カラム 温度: 30 $^{\circ}\text{C}$
移動相: メタノール/ 水=85:15
流速: 0.8ml/min

分析法の概要

検出器: Ex=365nm, Em=430nm
ガスピーズ法によって得られた試料溶液50mlを採り, n-ヘキサン で抽出後, 濃縮しHPLCに注入した。予め作成した検量線より溶解度をもとめた。

構造式



標準溶液の調整

標準物質をメタノールに溶解し、0.1 ~0.4 ppm の溶液を調整した。

空試験溶液の調整

精製水を用いて所定の方法に従って処理し、空試験溶液とした。

測定結果($\mu\text{g/ml}$)

測定回数	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値	0.011	0.0095	0.0095		0.010	0.00087

その他

担当機関名 担当者名	岡山県環境保健センター 荻野泰夫、岡本泰明、吉村広					
性状項目	水への溶解度					
化学物質名	ベンゾ(j)フルオランテン					
測定法	固体化学物質測定法, 万全 法(ガスピーズ 法)					
測定結果	0.050 $\mu\text{g/ml}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)					
測定回数	3 回					

試薬とその純度・器具

ベンゾ(j)フルオランテン: 和光純薬工業K.K. 製
n-ヘキサン: 残留農薬分析用
ろ紙: ワットマンGF/F
ガスピーズ: 60~80メッシュ

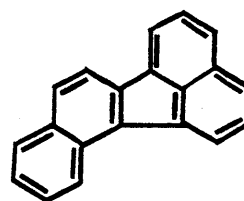
分析条件

分析機器 島津(株) 製 LC-6A 型(HPLC)
分析条件 カラム: Perkin Elmer社製 PAH
2.6mm $\times$ 250mm
カラム温度: 30 $^{\circ}\text{C}$
移動相: メタノール/ 水=85:15
流速: 0.8ml/min

分析法の概要 検出器: Ex=330nm, Em=509nm

ガスピーズ法によって得られた試料溶液50mlを採り, n-ヘキサン で抽出後, 濃縮しHPLCに注入した。予め作成した検量線より溶解度をもとめた。

構造式



標準溶液の調整

標準物質をメタノールに溶解し、1 ~4 ppm の溶液を調整した。

空試験溶液の調整

精製水を用いて所定の方法に従って処理し、空試験溶液とした。

測定結果($\mu\text{g/ml}$)

測定回数	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値	0.047	0.050	0.053		0.050	0.0030

その他

担当機関名 担当者名	岡山県環境保健センター 荻野泰夫、岡本泰明、吉村広
性状項目	水への溶解度
化学物質名	ベンゾ(k)フルオランテン
測定法	固体化学物質測定法, ガス法(ガスピス法)
測定結果	0.0068 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)
測定回数	3回

試薬とその純度・器具

ベンゾ(k)フルオランテン: 和光純薬工業K.K. 製
n-ヘキサン: 残留農薬分析用
ろ紙: ワットマンGF/F
ガスピス: 60~80メッシュ

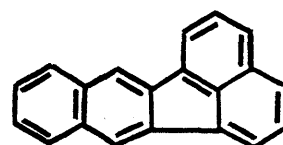
分析条件

分析機器 島津(株) LC-6A 型(HPLC)
分析条件 カラム: Perkin Elmer社製 PAH
2.6mm $\times$ 250mm
カラム温度: 30 $^{\circ}\text{C}$
移動相: メタノール/水=85:15
流速: 0.8ml/min

分析法の概要 検出器: Ex=365nm, Em=430nm

ガスピス法によって得られた試料溶液50mlを採り, n-ヘキサンで抽出後, 濃縮しHPLCに注入した。予め作成した検量線より溶解度をもとめた。

構造式



標準溶液の調整

標準物質をメタノールに溶解し, 0.1 ~ 0.4 PPm の溶液を調整した。

空試験溶液の調整

精製水を用いて所定の方法に従って処理し, 空試験溶液とした。

測定結果($\mu\text{g}/\text{ml}$)

測定回数	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値	0.0071	0.0064	0.0069		0.0068	0.00036

その他

研究機関名 担当者名	岡山県環境保健センター 萩野泰夫、岡本泰明、吉村広
性状項目	オクタノール/ 水 分配係数
化学物質名	ベンゾ(e)ピレン
測定法	フラッシュ振とう法
測定結果	logPow=6.95 (20℃)
測定回数	3回

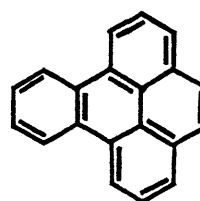
試薬とその純度

ベンゾ(e)ピレン:和光純薬工業K.K.製
n-オクタノール:和光純薬(株)製特級品
n-ヘキサン:残留農薬分析用

分析条件

分析機器 島津(株) LC-6A 型(HPLC)
分析条件 カラム:Perkin Elmer社製 PAH
2.6mm ×250mm
カラム 温度:30℃
移動相:メタノール/ 水=85:15
流速:0.8ml/min
検出器:Ex=365nm, Em=430nm

構造式



分析法の概要

所定方法に従って得られたオクタノール層はn-ヘキサンで希釈して、水層はn-ヘキサンで抽出して、HPLC に注入した。両層中の化学物質の濃度を定量し、その比から分配係数を求めた。

標準溶液の調整

標準物質をメタノール に溶解し、0.05~0.20PPm の溶液を調整した。

測定結果

測定回数	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値	6.87	7.03	6.95		6.95	0.080

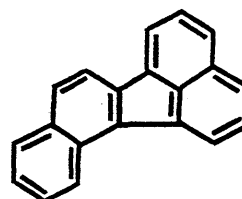
その他

研究機関名 担当者名	岡山県環境保健センター 荻野泰夫、岡本泰明、吉村広					
性状項目	n-オクタノール/水 分配係数					
化学物質名	ベンゾ(j)フルオランテン					
測定法	ワコ振とう法					
測定結果	logPow=6.07 (20℃)					
測定回数	3回					

試薬とその純度

ベンゾ(j)フルオランテン:和光純薬工業K.K.製
n-オクタノール:和光純薬(株)製特級品
n-ヘキサン:残留農薬分析用

構造式



分析条件

分析機器 日本電子製DX303 型(GC-MS/SIM)
分析条件 カラム:DB-1
0.53mm X30m
炉温度:130~290℃(20℃/min)
イオン化電圧:70eV
モニターイオン:m/Z 252

分析法の概要

所定方法に従って得られたn-オクタノール層はn-ヘキサンで希釈して、水層はn-ヘキサンで抽出して、HPLCに注入した。両層中の化学物質の濃度を定量し、その比から分配係数を求めた。特にこの物質はHPLCの感度が悪いのでGC-MSで測定した。

標準溶液の調整

標準物質をn-ヘキサンに溶解し、0.5~1.5 ppmの溶液を調整した。

測定結果

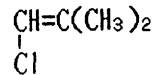
測定回数	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値	6.13	5.87	6.21		6.07	0.17

その他

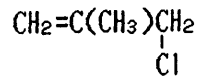
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン
1-Chloro-2-methyl-1-propene

3-クロロ-2-メチル-1-プロペン
3-Chloro-2-methyl-1-propene

1-クロロ-2-メチル-1-プロペン
(別名 Isocrotyl chloride)



3-クロロ-2-メチル-1-プロペン
(別名 Metallyl chloride)



物質名	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	log Pow	水溶解度 (mg/l)	溶解性
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	90.55	-1	68.1	2.33	(108.6)	
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	90.55	-12	71.5	1.89	(276.3)	

()内は推定値

§ 1 分析法

本分析法は、水質、底質試料とも密閉容器中に試料を採取し、窒素ガスあるいはヘリウムガスなどの不活性ガスを試料容器中に導入し、揮発する被検成分を吸着剤に捕集したのち、吸着剤を加熱して脱離した被検成分をキャリアガスとともにGCに導入し、MS (MF) で分析する方法である。

試験法

【試料の前処理等】

水試料、底質試料とも前処理は必要としないが、被検成分の揮散、分解の恐れがあるので試料の保存には十分の注意が必要である。分析は試料採取後速やかに実施することが望ましいが、保存を必要とする場合は、水試料は冷蔵状態で、底質試料は冷凍状態で保存する。

【試料の調製】

水試料は50ml、底質試料は湿泥20g程度を正確に秤量し、120mlのバイアル瓶に採取する(注1)。底質試料には、精製水50mlを添加した後、ゴム栓、アルミキャップで密栓する。

【空試料の調製】

試料と同量の精製水を用い、【試料の調製】の項と同様の操作を行い、空試料とする。

【標準液の調製】

標準物質を各々100mgを別個の容器に秤りとり、メタノールを加えて正確に100mlとし、1000 μ g/mlの標準原液とする。標準原液を各々2ml分取し、混合してメタノールで100mlとし、20 μ g/mlの混合標準液を調製する。これを希釈して0.2 μ g/mlの標準溶液を作成する。

【バージトラップ及び加熱脱離操作】（注2）

試料を封入したバイアル瓶に、先にガス排出用を、次いでバージガス導入用の2本のステンレス細管をゴム栓を貫いて差し込む。バージガス用の管は瓶の底に到達するまで差し込むが、このとき試料が逆流しないようにガスを流した状態で差し込む。200ml/分の流量で5分間通気した後（注3）、バイアル瓶から2本のステンレス管を引き抜き、捕集管の先端部からチューブを外して、速やかにステンレス針を固く装着する。それを、予め200℃以上に加熱してある加熱管を通して、針をGC注入口に貫入する。この時GC内のキャリアガス圧力が下がるので、元の圧力に回復するのを待って（この間に捕集管は内部まで十分に200℃に加熱されている）、キャリアガスの流路を切り替える（注4）。

【操作条件】

通気ガス	ヘリウムガス
通気速度	200 ml/min
通気時間	5 ～10 分間（注5）
試料温度	20℃（注6）
捕集管	内径 5mm、長さ17cmのガラス製導入管（先端にステンレス製注射針が脱着可能なもの）にTENAX-GC(60-80mesh)を0.3g充填したもの

【測定】

【GC/MS測定条件】

使用カラム	20% Silicone DC550/ChromosorbW AW-DMCS(80/100) 3mm .3m ガラスカラム（注7）
カラム槽温度	80℃
注入口温度	150℃
キャリアガス流量	40 ml/min
イオン源温度	210℃
セパレータ温度	200℃
イオン化電圧	70 eV
モニター質量数	m/z 90,92

【検量線】

0.2 μ g/mlに調製した混合標準液の1～5 μ lを、精製水50mlを封入したバイアル瓶に注入し、バージトラップ、加熱脱離でGC/MSに導入し、注入量（ng）とGC/MSのマスフラグメントグラムのパーク面積から検量線を作成する（注8）。

【定量】

試料を分析し、得られたピーク面積を検量線と比較して定量値を求める。

【計算】

$$\text{計算値} (\mu\text{g/ml または } \mu\text{g/g}) = \frac{\text{検出量 (ng)}}{1000} \times \frac{1}{\text{試料量 (ml または g)}}$$

〔検出限界及び定量限界〕

本分析法の検出限界及び定量限界を下記に示す。(注9)

物質名	水質試料50ml		底質試料10g(乾燥重量)
	検出限界値 ($\mu\text{g/l}$)	定量限界値 ($\mu\text{g/l}$)	検出限界値 ($\mu\text{g/kg}$)
1-クロロ-2-メチル-1-プロパン	0.003	0.010	0.015
3-クロロ-2-メチル-1-プロパン	0.003	0.010	—

試 薬 ・ 器 具

【試薬】

メタノール : 残留農薬試験用
 1-クロロ-2-メチル-1-プロパン : アルドリッチ 98%
 3-クロロ-2-メチル-1-プロパン : アルドリッチ 98%
 TENAX GC : 60/80 メッシュ

【器具】

バイアル瓶 : ヘッドスペース用 容量120ml
 パージトラップシステム : 図1参照
 捕集管 : ガラス製 試料捕集管
 加熱導入装置 : 250℃以上加熱可能で温度制御できるもの

注 角 号

- 1) 必ずしもバイアル瓶を用いる必要はなく、手持ちのバージ用容器を用いてもよいが、試料保存容器を兼ねることができる点でバイアル瓶が便利である¹⁾。
- 2) パージトラップ装置は、適宜作成する。組み立てた装置は分析に供する前に、系として安定した回収率が得られることを、精製水50mlに標準物質 0.5ngを添加した試料で確認しておく。装置の1例として、本分析法の検討で使用したパージトラップ装置を図1に示す。捕集管は捕集管先端から被検成分ガスが導入されるように接続し、先端部は加熱脱離時にステンレス針が装着できるよう接続チューブを脱着可能な状態でつなぐ。六方バルブAは、パージトラップ時と加熱脱離時で捕集管(TENAX GC)に通気するガス流路、方向を切り替えるためのものである。四方バルブBはGC/MSに導入するキャリアガスの流路をかえるものである(加熱導入装置に付属している)。水分除去に中空瓶を用いているが、水分が吸着管やバージ経路の途中で結露して測定に障害となる場合、この部分に乾燥剤(過塩素酸マグネシウム等)を充填して水分を除去する。
- 3) 底質試料の場合は、通気時にバイアル瓶に超音波振動を与える²⁾。
- 4) 通常、室温から 200℃まで急速加熱する方法が採られているが、この方法はTENAX GC管内まで熱が移動するのに若干時間がかかるため、直接注入に比べリテンションタイムの遅れやピー

クがブロードになることがある。一方、本分析法の検討で採用した方法は、半閉鎖系にならざるを得ないが、捕集管の後端からキャリアガスが管内の成分を伴って一挙にGC/MSに導入されるので、リテンションタイムの遅れやピークがブロードになることを防ぐことができた。

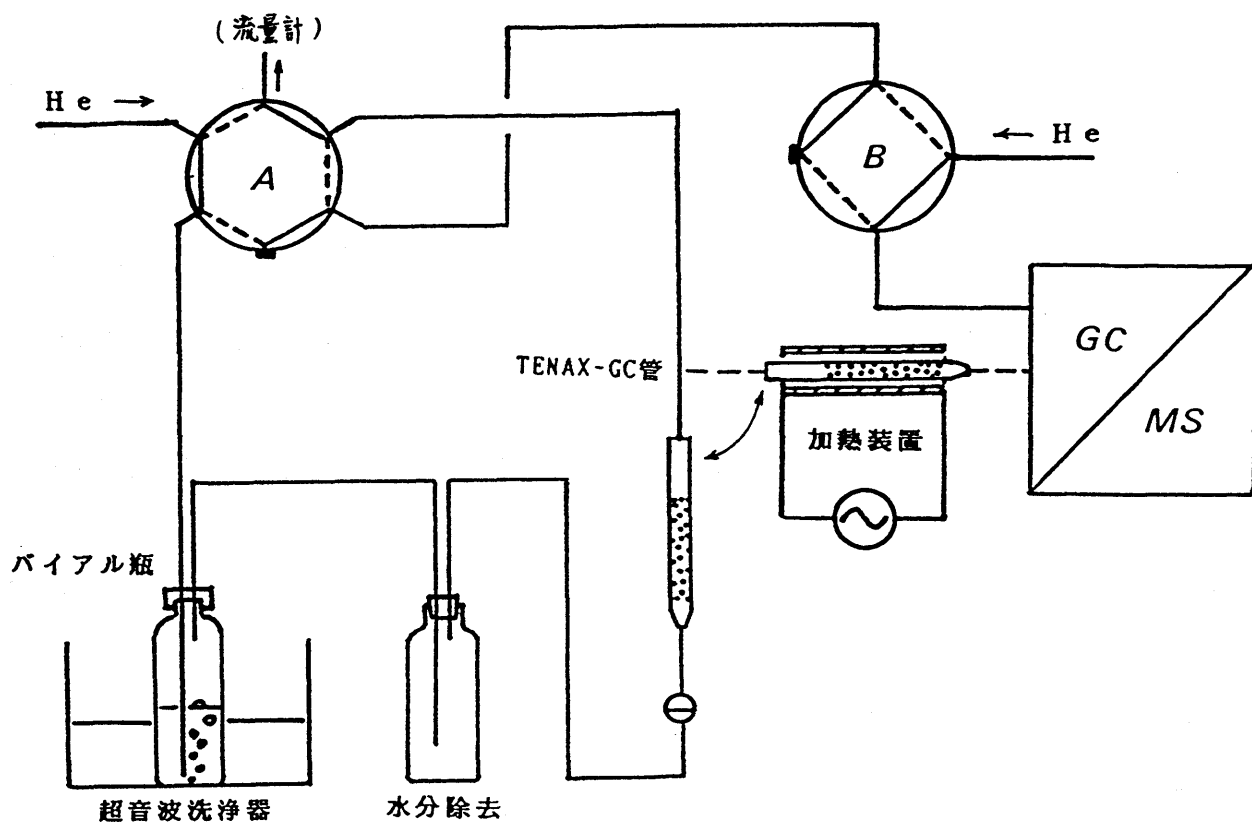


図1 パージトラップ装置の1例

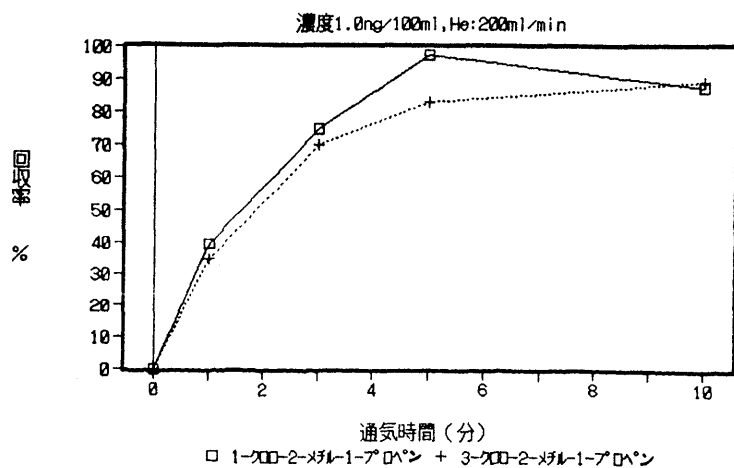


図2 通気時間と回収量の推移

- 5) 1-クロ-2-メチル-1-プロパン及び3-クロ-2-メチル-1-プロパンのTENAX GCに対する破過容量は測定しなかったが、今村ら³⁾の測定によれば、20℃において各々12.2 l, 17.5 l (TENAX GC 0.35g)となっている。この値から推して、本操作条件で破過に到ることはないと思われる。通気量200ml/min で通気時間によるパーティトラップ量の推移を図2に示す。これによれば、5 分以上の通気でパーティの限界に達すると考えられる。
- 6) 温度を上げるとパーティされやすいが、水の蒸気が系の途中で冷やされ系やTENAX-GC管内で水滴となって、分析上の障害になり易い。当該物質は室温で十分パーティされるので加温の必要は特にない。
- 7) 2物質ともマススペクトル上に現れるマスフラグメントが同じであるため、モニター質量数の違いから 2物質を篩分することはできず、分離カラムの分離特性が重要になる。DC550 を用いた場合、標準液の直接注入では 2物質は完全に分離されるが、TENAX-GC管からの加熱導入では 2つのピークが一部重複をする。しかし、3.0ng までは定量上支障はなかった。
- 8) パーティトラップ過程での回収率が 95-100%であれば、GC/MSへ標準液を直接注入して検量線を作成しても良い。この場合注入量は0.1~0.5ngで十分である。
- 9) 検出限界及び定量限界は「化学物質分析法開発マニュアル(案)」-検出限界及び定量限界の算定方法-(昭和62年3月)により算出した。

1-クロ-2-メチル-1-プロパン

水 質				底 質	
添加量(ng)	0.1	0.2	0.5	検出限界推定値(ng)	0.15
応答値(x)	4017	9333	21960	添加量(ng)	0.50
標準偏差(δR)	1111	1424	1544	分析値(x)	0.27
検出力(Dn)	0.044	0.049	0.071	標準偏差(δR)	0.04
検出限界(Dx3)		0.149		検出限界(DL)	0.13
定量限界(Dx10)		0.495		95%信頼区間	0.08-0.29
不偏分散(Fd)		1.93			

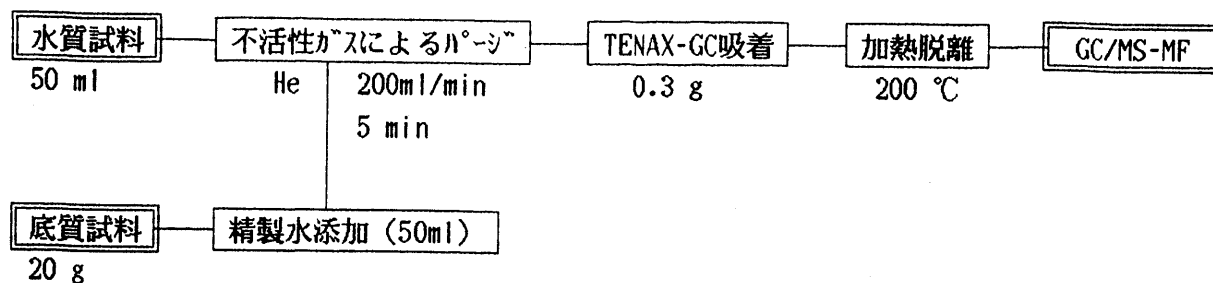
3-クロ-2-メチル-1-プロパン

水 質				底 質	
添加量(ng)	0.1	0.2	0.5	検出限界推定値(ng)	0.13
応答値(x)	2561	6730	15460	添加量(ng)	0.50
標準偏差(δR)	939	671	771	分析値(x)	0.06
検出力(Dn)	0.058	0.032	0.040	標準偏差(δR)	0.02
検出限界(Dx3)		0.130		検出限界(DL)	0.08
定量限界(Dx10)		0.433		95%信頼区間	0.05-0.17
不偏分散(Fd)		1.96			

§ 2 解 説

【分析法】

【フローチャート】



【分析法の検討】

1. 検量線

図3に代表的検量線を示す。

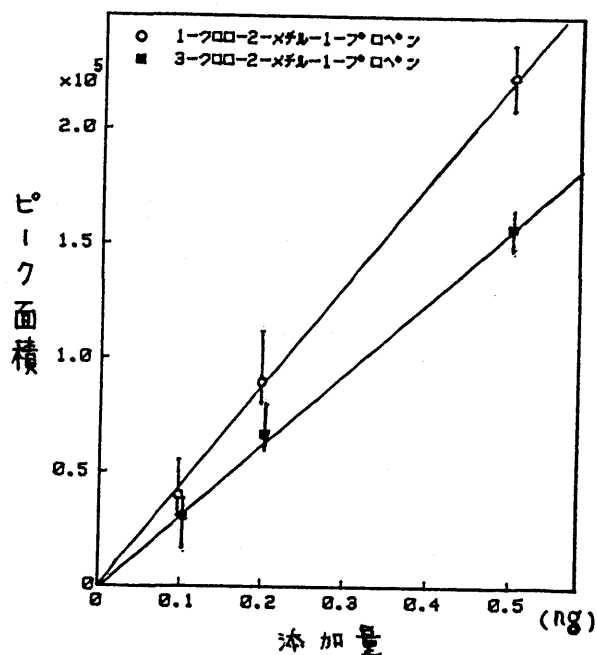


図3 検量線

2. 低濃度添加回収実験結果

試料	試料量	添加量	n	回収率 (C.V.)	
				1-クロロ-2-メチル-1-プロパノール	3-クロロ-2-メチル-1-プロパノール
精製水	50 ml	0.1 ng	4	80 (27.7) %	91 (36.7) %
"	50	0.2	4	92 (15.3)	101 (10.0)
"	50	0.5	4	88 (7.0)	88 (5.0)
河川水	50	0.5	3	74	71
海水	50	0.5	3	75	74
底質	10 g	0.5	7	54 (15.4)	12 (41.2)

3. 分解性スクリーニング結果

残存率(%, 初期濃度 0.002 $\mu\text{g/ml}$)

	1-クロロ-2-メチル-1-プロパレン			3-クロロ-2-メチル-1-プロパレン		
時間 pH	1時間	5日後		1時間	5日後	
		暗所	光照射		暗所	光照射
5	100	43		100	37	
7	100	41	44	100	27	27
9	94	44		75	16	

4. ヘッドスペース法

分解性スクリーニング試験時の簡易測定では、温度20℃における分配係数 ($K_T = C_G / C_L$) は各々0.52~0.57 (1-クロロ-2-メチル-1-プロパレン), 0.32~0.37 (3-クロロ-2-メチル-1-プロパレン) と算出された。このように両物質とも蒸気圧が高いので、ヘッドスペース法の適用も十分考えられる。仮に、水相と気相の体積比が 5:1 のヘッドスペースガス (20℃) を200 μl GC/MSに注入して分析すると、水質の検出下限値は0.0015~0.0020 $\mu\text{g/ml}$ 程度になるとと思われる。

5. 妨害物質

バートラップ法は高沸点物質、難揮発性物質や系外からの汚染が少なく、妨害の少ない分析法であるが、共存する低沸点物質や揮発性物質の妨害を避ける必要がある。この方法では一応MF技法により1次スクリーニングはできるが、目的物質と同じマススペクトルを有する異性体に対しては分離カラムの分離特性に頼るしかない。1-クロロ-2-メチル-1-プロパレンと3-クロロ-2-メチル-1-プロパレンは $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ の示性式を持つ異性体であるが、他にも異性体が数多くあり、これらについてマススペクトルと同一GC分析条件での保持時間を測定し、妨害の可否を調べた。標準品を入手できた異性体は当該物質の他7物質あり、このうち1(3)-クロロ-2-メチル-1-プロパレンと同じマススペクトルを持つものが5物質あった。このなかで1-クロロ-2-メチル-1-プロパレンと保持時間が重なるものはないが、3-クロロ-2-メチル-1-プロパレンは2-クロロ-2-ブテン (trans-, cis-のどちらか不明) とピークが重複した。これについては分離カラムを代えて測定する必要がある。

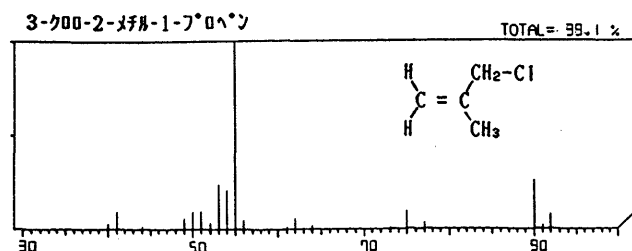


図4-1 標準品のマススペクトル

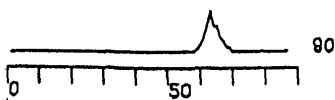
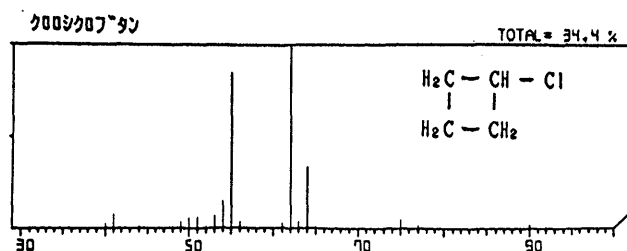
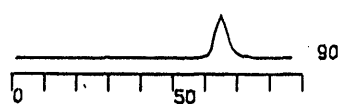
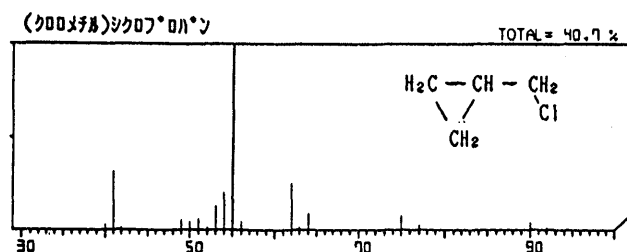
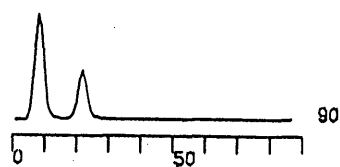
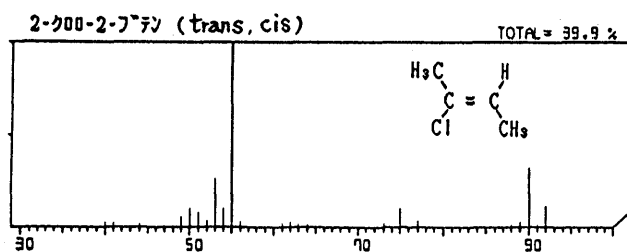
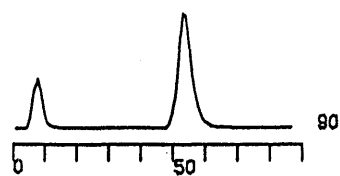
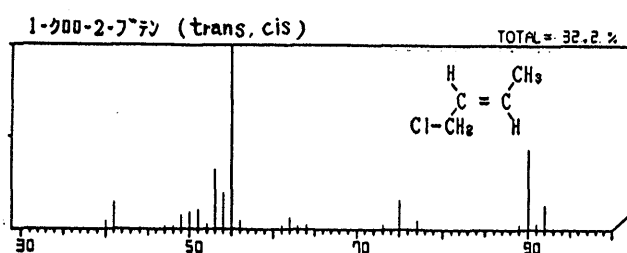
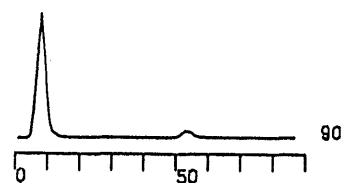
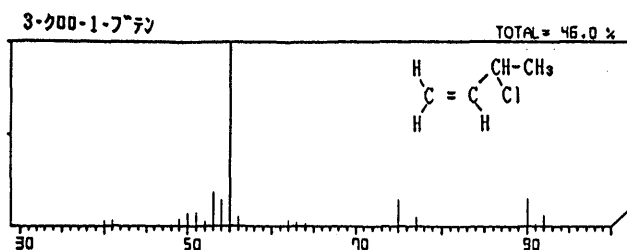
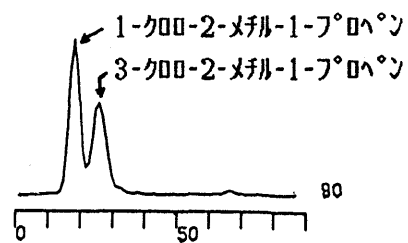
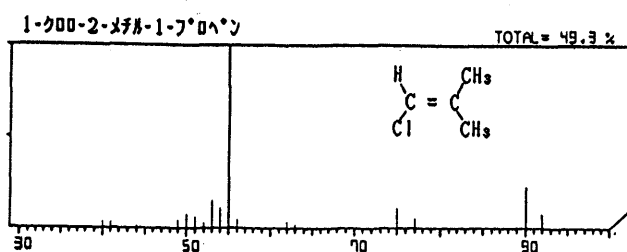


図4-2 異性体のマススペクトルとマスキロマトグラム

【環境試料分析】

1. 実測データ 共通底質（東京湾）を始め、石川県内の河川水（御祓川，環境基準B類型），海水（七尾湾，環境基準B類型）から 2物質とも検出されなかった。
2. クロマトグラム例

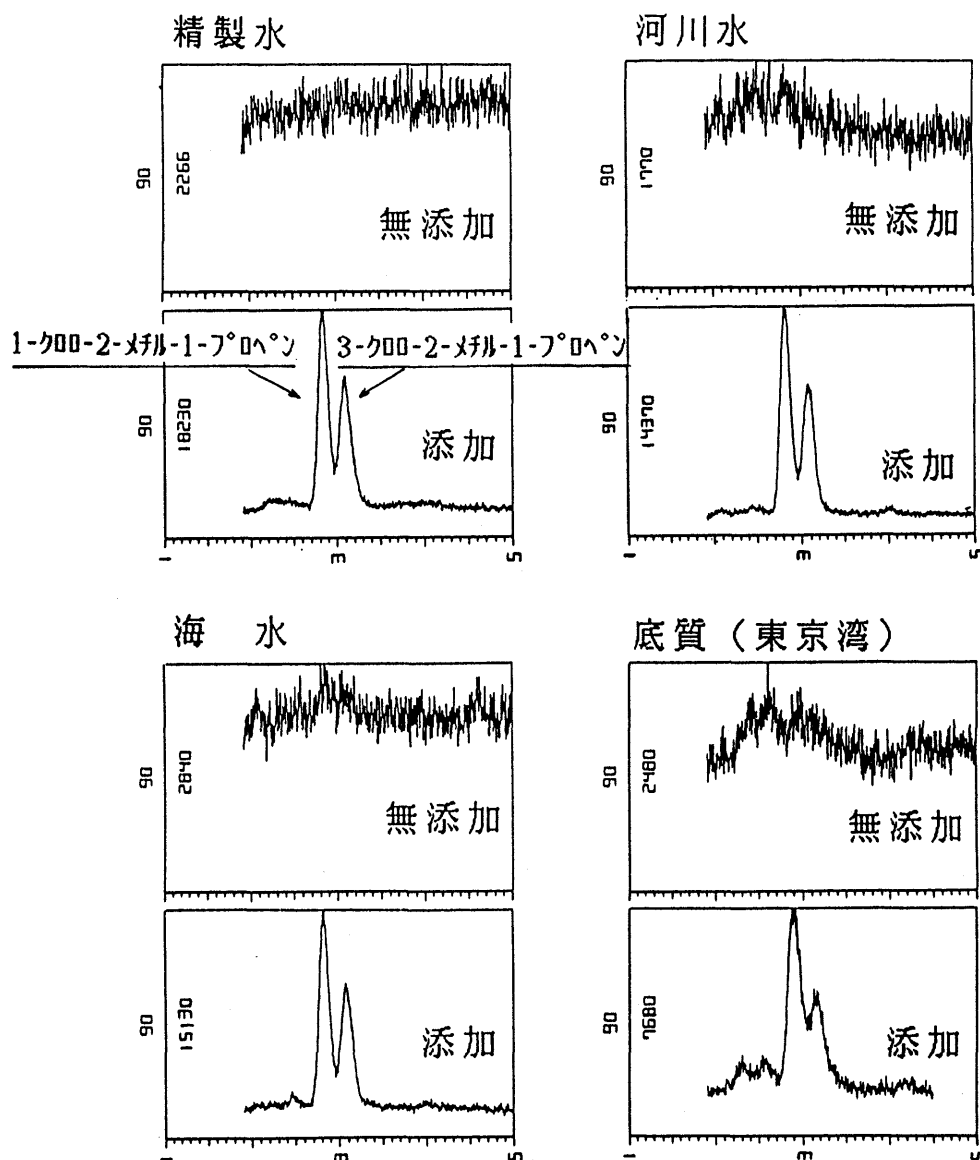


図5 標品および実試料のマスフラグメントグラム

【評価】

この方法により，環境中に存在する1-クロロ-2-メチル-1-プロパノールを，水試料では数ppt，底質試料では数10ppt オーダーで定量することが可能である．3-クロロ-2-メチル-1-プロパノールは，標準試料では水質で数ppt のオーダーで測定可能であるが，2-クロロ-2-ブテンとの分離ができず，実試料の分析において定性上の課題が残る．また，底質中の3-クロロ-2-メチル-1-プロパノールの分析は，回収率が悪い（添加後2～3時間経過で12%前後，24時間経過で 7%前後）．これは分解性スクリーニング試験結果で明らかのように，水中で容易に分解することを考慮すると，底質中においても分解が顕著であるた

めとも思われる。いずれにしろ、本分析法での3-クロロ-2-メチル-1-プロパノールの底質からの検出可能性は少ないと思われる。

参 考 文 献

- 1) 環境庁保健調査室：昭和62年度化学物質分析法開発調査報告書（2,3-ジクロロ-1-プロパン，1-クロロ-2-プロパン，兵庫県立公害研究所），P113-121，（1988）
- 2) 環境庁保健調査室：昭和61年度化学物質分析法開発調査報告書（ベンゼン，トルエン，キシレン，スチレン，etc.，石川県衛生公害研究所），P31-37，（1987）
- 3) 今村 清，奥村為男，浅田真吾：第6回環境科学セミナー講演要旨集（環境庁，大阪府公害監視センター），P15-17，（1989）

担当者 堀 秀朗

1, 2, 3-トリブロモプロパン

1, 2, 3-Tribromopropane

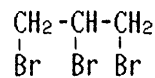
1, 5-ジブロモペンタン

1, 5-Dibromopentane

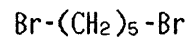
3-クロロ-1, 2-ジブロモプロパン

3-Chloro-1, 2-dibromopropane

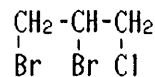
1,2,3-トリブロモプロパン



1,5-ジブロモペンタン



3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン



物質名	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	log Pow	水溶解度 (mg/l)	溶解性
1,2,3-トリブロモプロパン	280.82	12.3	220.0	2.83*	580*	アルコール, エーテル,
1,5-ジブロモペンタン	229.95	-39.5	222.3	3.10	(21.2)	クロロホルム
3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン	236.35		196.0	2.23	1000	に可溶

*は実測値, ()内は推定値, 他は文献値

§ 1 分析法

本分析法は、水試料についてはn-ヘキサンで抽出し、底質試料についてはメタノール抽出後、n-ヘキサンに転溶する。n-ヘキサン抽出液は、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリエバポレータで濃縮した後、フロリジルカラムでクリーンアップし、GC/MS-MFで測定する。

試験法**【試料の前処理】**

【水試料】 試料500mlを1lの分液ロートにとり、塩化ナトリウム20gを添加溶解し(注1)、ヘキサン50mlを加え10分間振とうする。静置して水層を別に用意した1lの分液ロートに移し、ヘキサン層を300ml三角フラスコに分取したのち、水層に再びヘキサン50mlを加え同様に操作する。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを加え、脱水して試料前処理液とする。

【底質試料】 試料10g(注2)を50mlの共栓付き遠心沈澱管(注3)にとり、メタノー

ル25mlを加え、栓をして手で軽く振り、試料をメタノールによく馴染ませた後、振とう器で20分間振とうする。これを3000rpmで5分間遠心分離し、上澄みを5C濾紙で濾過し、300ml分液ロートにうける。沈澱管の残滓に再度メタノールを25ml加え、攪拌棒等でよくほぐしたのち、栓をして同様の操作をし、分液ロートにメタノールを合わせ、濾紙を5ml程度のメタノールで洗浄し、洗液も分液ロートに流し入れる。15%塩化ナトリウム溶液100mlとヘキサン50mlを分液ロートに加え、10分間振とうする。静置して水層を別の分液ロートに移し、ヘキサン層を300ml三角フラスコに分取した後、水層に再びヘキサン50mlを加え同様に操作する。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを加え、脱水する。これを底質の試料前処理液とする。

【試料液の調製】

水質、底質前処理液を200mlナスフラスコに移し、ロータリーエバポレータにより2ml以下に減圧濃縮する（注4）。この全量をバスツールピペットでとり、フロリジルカラム（注5）に負荷し、更にナスフラスコの内壁を1mlのヘキサンで洗い、フロリジルカラムに入れる（2回）。これをヘキサンで展開し、最初の80mlを分取してKD濃縮器で濃縮したのち、5mlに定容し、試料液（水質試料）とする。底質試料は、更に窒素吹き付けで2mlまで濃縮する。

【空試料液の調製】

試料と同量の精製水を用い、【試料の前処理】及び【試料液の調製】の項と同様の操作を行い、空試料液とする。

【標準液の調製】

1, 2, 3-トリブロモプロパン, 1, 5-ジブロモペンタン及び3-クロロ-1, 2-ジブロモプロパンの各々100mgを正確に秤り、それぞれにヘキサンを加えて正確に100mlとし、1000 μ g/mlの標準原液とする。標準原液を各々2ml分取し、混合してヘキサンで100mlとしたものを、20 μ g/mlの混合標準液とする。これを適宜希釈して0.05～0.25 μ g/mlの標準溶液を作成する。

【測定】

【GC/MSの条件】

使用カラム	メガボアカラム	液相	DB-1（メチルシリコン）膜厚	1.5 μ m
		長さ、内径	30m x	0.53mm
キャリアガス流量	8 ml/分			
カラム槽温度	70℃（8分間保持）	—8℃/分昇温—	120℃（注6）	
注入口温度	200℃	セパレータ温度	210℃	
イオン源温度	220℃	イオン化電圧	70 eV	
モニター質量数	201 : 1,2,3-トリブロモプロパン			
	148 : 1,5-ジブロモペンタン			
	157 : 3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン			

【検量線】

混合標準液2 μ lをGC/MSに注入し、注入量とマスフラグメントグラムのピーク高さから検量線を作成する。

【定量】

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

【計算】

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

〔検出限界及び定量限界〕

本分析法の検出限界及び定量限界を下記に示す（注7）。

物質名	水質試料 500ml		底質試料 10g
	水 質		底 質
	検出限界値 ($\mu\text{g/l}$)	定量限界値 ($\mu\text{g/l}$)	検出限界値 ($\mu\text{g/kg}$)
1,2,3-トリブromopropan	0.13	0.42	1.1
1,5-ジブromopentan	0.10	0.33	1.7
3-クロロ-1,2-ジブromopropan	0.12	0.39	1.4

試 薬 ・ 器 具

【試薬】

- 塩化ナトリウム : 特級試薬
 ヘキサン : 残留農薬試験用
 メタノール : 残留農薬試験用
 無水硫酸ナトリウム : 残留農薬試験用
 フロリジル : Floridin社フロリジールP R60~100mesh. 130℃, 15時間以上加熱して活性化したもの
 1, 2, 3-トリブromopropan : 和光純薬 (sym-) 相当
 1, 5-ジブromopentan : 1級
 3-クロロ-1, 2-ジブromopropan : 1級

【器具】

- ロータリーエバポレータ : 溶媒留去に使用
 KD濃縮装置 : 溶媒留去に使用（ロータリーエバポレータでもよい。）
 フロリジルカラム : フロリジル5gを内径1.5cm,長さ15cmのガラスカラムに、ヘキサンで湿式充填し、この上に無水硫酸ナトリウムを約1cmの高さに層積して調製する。

注 解

- 1) 海水試料では、塩化ナトリウムは不要。
- 2) 乾燥重量
- 3) 容量50mlでは小さい場合、適宜大きい容量の遠心沈澱管を用いる。
- 4) 40℃以下で操作する。
- 5) フロリジルカラムクロマトグラフィはGC/MS分析の障害となる高重合物質等の大部分の除去を目的としたもので、着色成分の一部は共に溶出するが、これは分析の障害とはならなかった。従って、妨害の少ないと思われる試料についてはこの操作を省略してもよい。また操作の簡便さを考慮して、セップバック（フロリジル）で代用してもよい。セップバック（フロリジル）による溶出傾向はフロリジルカラムクロマトグラフィと全く同じであり、規模を小さくできる利点がある。この場合、セップバックに負荷する前処理液（ヘキサン溶液）が2mlを超えると、3-クロロ-1,2-ジブromopropan, 1,2,3-トリブromopropanが溶出する恐れがあるので、使用前にセップバックをヘキサン 5ml以上で洗浄し、前処理液負荷時の流出液から採取することが肝要である。1,5-ジブromopentan の溶出にはヘキサン 5ml以上の展開が必要であり、最終液量を2~5mlにする

ことを考えると、15% ジエチルエーテル含有ヘキサン 2mlで溶出させるとよい。所定の最終液量を超過した場合は、緩やかに窒素を吹き付けて定容にする。

- 6) 初期温度70℃で 8分間の保持時間は、当該物質の分析法に関して必須の事項ではなく、2分間で十分分離が可能である。分析法の検討において十分以上の分離を得たかったので、便宜的に 8分間を用いたに過ぎない。
- 7) 検出限界及び定量限界は「化学物質分析法開発マニュアル（案）」－検出限界及び定量限界の算定方法－（昭和62年3月）により算出した。

1,2,3-トリフルオロメタン

水 質				底 質	
試料濃度($\mu\text{g/l}$)	0.2	0.5	1.0	検出限界推定値($\mu\text{g/kg}$)	6.2
応答値(x)	1108	2765	5464	試料濃度($\mu\text{g/kg}$)	50.0
標準偏差(δR)	65.5	120	242	分析値(x)	40.2
検出力(Dn)	0.019	0.035	0.071	標準偏差(δR)	3.4
検出限界(Dx3)		0.124		検出限界(DL)	10.8
定量限界(Dx10)		0.413		95%信頼区間	6.9-23.7
不偏分散(Fd)		14.9			

1,5-ジフルオロベンゼン

水 質				底 質	
試料濃度($\mu\text{g/l}$)	0.2	0.5	1.0	検出限界推定値($\mu\text{g/kg}$)	4.9
応答値(x)	562	1390	2880	試料濃度($\mu\text{g/kg}$)	50.0
標準偏差(δR)	22.5	64.8	86.8	分析値(x)	39.7
検出力(Dn)	0.013	0.037	0.048	標準偏差(δR)	5.4
検出限界(Dx3)		0.098		検出限界(DL)	16.9
定量限界(Dx10)		0.326		95%信頼区間	10.8-37.3
不偏分散(Fd)		14.9			

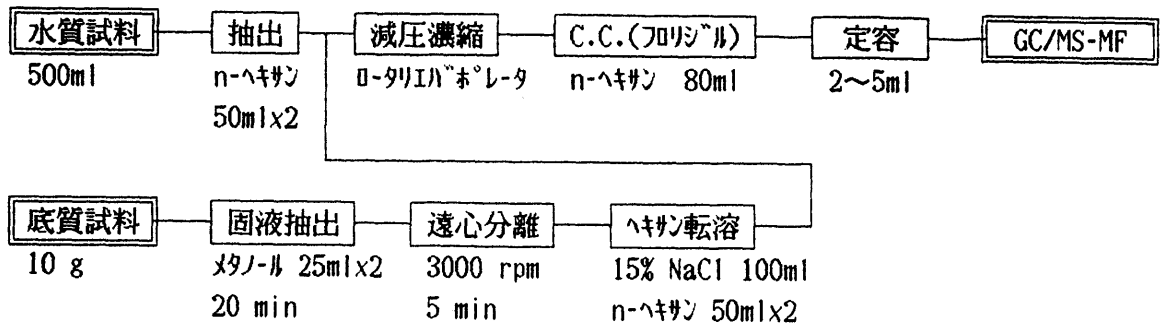
3-クロロ-1,2-ジフルオロメタン

水 質				底 質	
試料濃度($\mu\text{g/l}$)	0.2	0.5	1.0	検出限界推定値($\mu\text{g/kg}$)	5.9
応答値(x)	1550	4118	8155	試料濃度($\mu\text{g/kg}$)	50.0
標準偏差(δR)	84.1	267	246	分析値(x)	38.0
検出力(Dn)	0.017	0.052	0.048	標準偏差(δR)	4.4
検出限界(Dx3)		0.117		検出限界(DL)	13.7
定量限界(Dx10)		0.390		95%信頼区間	8.8-30.2
不偏分散(Fd)		10.1			

§ 2 解 説

【分析法】

【フローチャート】



【分析法の検討】

1. 検量線

図1にMFによる代表的検量線を示す。

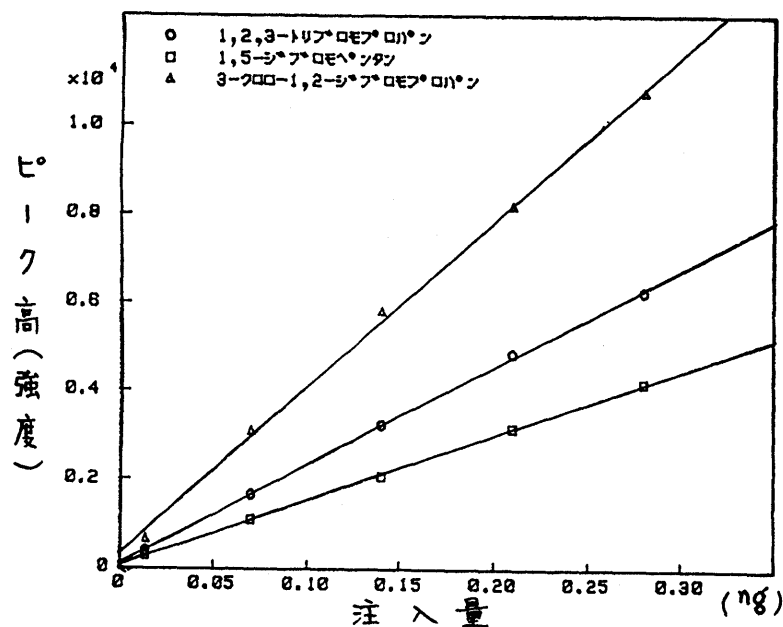


図1 検量線の1例

2. 低濃度添加回収実験結果

試料	試料量	添加量	n	回収率 (C.V.)		
				1,2,3-トリフッモロファン	1,5-ジフッモロファン	3-クロロ-1,2-ジフッモロファン
精製水	500 ml	0.1 μ g	4	92 (5.9) %	91 (4.0) %	78 (5.4) %
"	500	0.25	4	94 (4.3)	92 (4.7)	93 (6.5)
"	500	0.5	4	94 (4.4)	97 (3.0)	96 (3.0)
河川水	500	0.5	2	89	91	88
海水	500	0.5	2	97	100	97
底質	10 g	0.5	7	80 (14.4)	79 (18.7)	76 (13.4)

3. 分解性スクリーニング結果

残存率 (% , 初期濃度 10 μ g/ml)

	1,2,3-トリブ`0E7°0H°ン			1,5-ジブ`0E°ンタン			3-クロ-1,2-ジブ`0E7°0H°ン		
時間	1時間	5日後		1時間	5日後		1時間	5日後	
pH		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射
5	100	100		100	100		100	99	
7	100	97	94	100	97	100	100	90	90
9	97	100		95	94		95	91	

4. クリーンアップ

フロリジルカラムからの溶出パターンを図2に示す。3-クロ-1,2-ジブ`0E7°0H°ン, 1,2,3-トリブ`0E7°0H°ンは同じ溶出パターンを示し、ヘキサン10~40mlの画分で溶出し、1,5-ジブ`0E°ンタン は20~70mlの画分で溶出する。

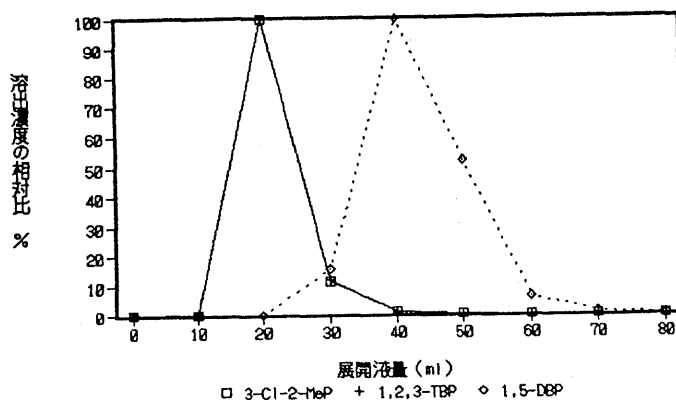


図2 フロリジルカラムからの溶出パターン

5. GCカラムの検討

GCカラムの選択において、DB-1, DB-17 (メガボアカラム, 30m) 及びDC-550 (バックドカラム, 3m) で 3物質の分離度, 保持時間について検討したところ, DB-1が最もよい結果が得られた。DB-17 は1,2,3-トリブ`0E7°0H°ンと1,5-ジブ`0E°ンタンの分離ができず(図3), DC-550は1,5-ジブ`0E°ンタンの保持時間が長く(30分, カラム温度150℃), ピークもブロードであった。

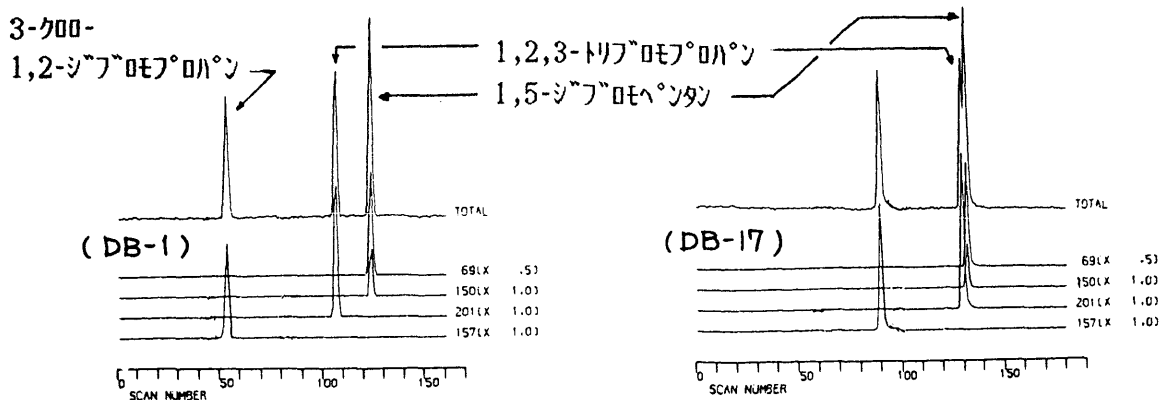


図3 GC分離カラムの相違

6. GC-ECDによる測定

3-クロロ-1,2-ジブフロメフオハ^ンと1,2,3-トリブフロメフオハ^ンはECDの装置検出限界（島津製GC-7AG, 2% OV-1, 3m, 80℃恒温分析）として、0.01~0.02ngであるが、1,5-ジブフロメ^ンタンは1ng程度で十分な感度を得られなかった。

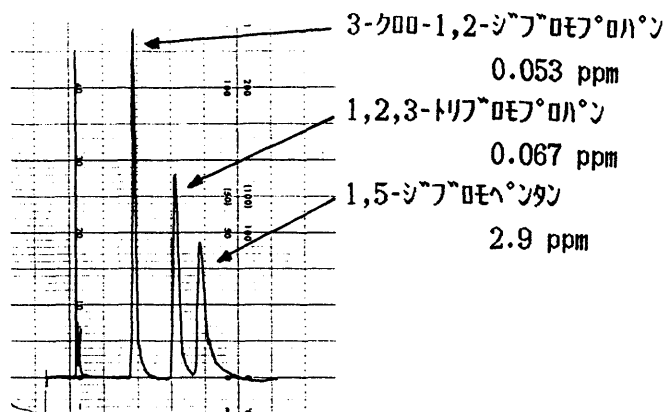


図4 GC-ECDによるガスクロマトグラム

7. マススペクトル

分析対象物質標品のマススペクトルを図5に示す。

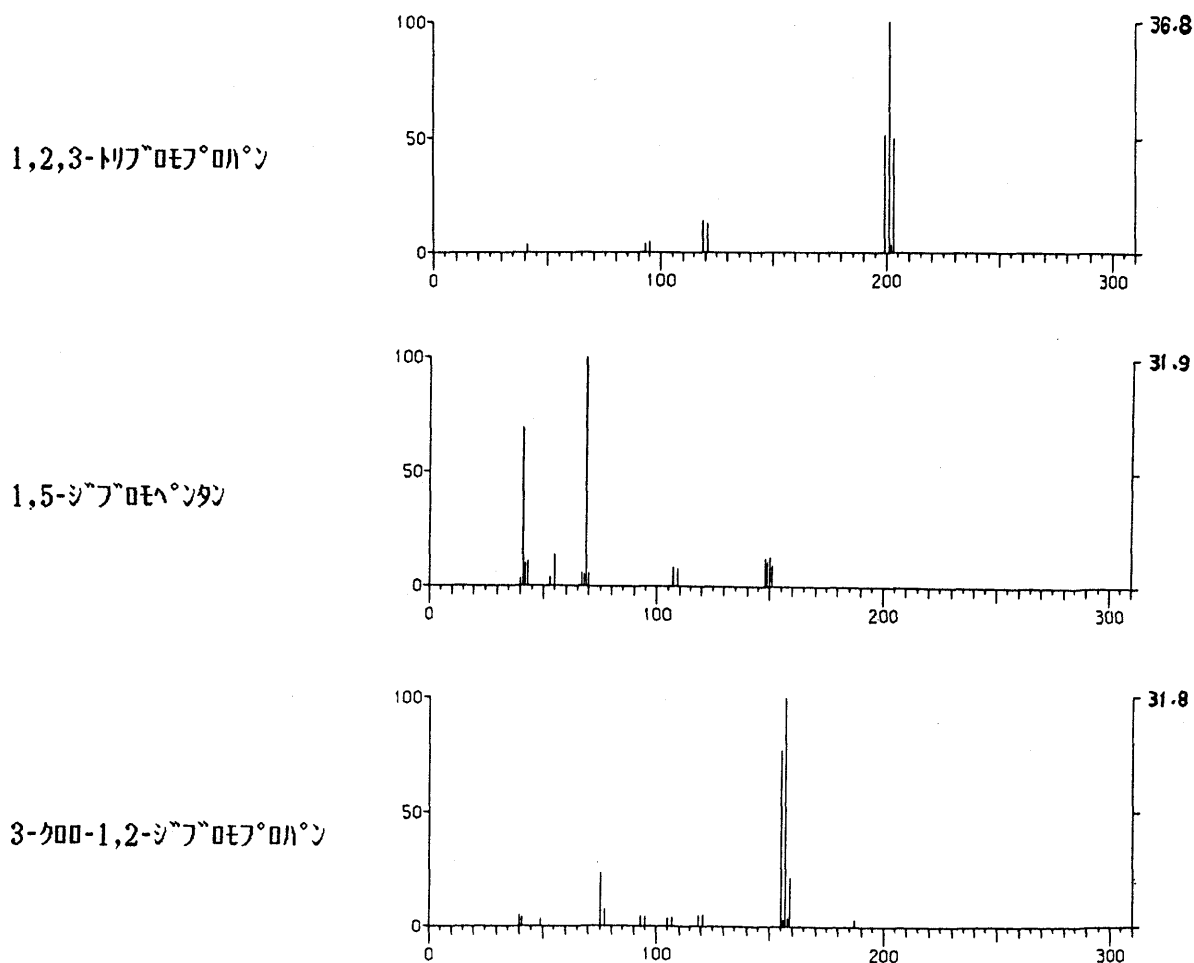


図5 標品のマススペクトル

[環境試料分析]

1. 実測データ 石川県内の河川水（御祓川，環境基準B類型），海水（七尾湾，環境基準B類型）及び共通底質試料について本分析法を適用したところ，いずれについても，1,2,3-トリブromヘンタン，1,5-ジブromヘンタン，及び3-クロロ-1,2-ジブromヘンタンの3物質とも検出限界未満であった。
2. マスフラグメントグラム例（実試料と標準添加試料の分析）

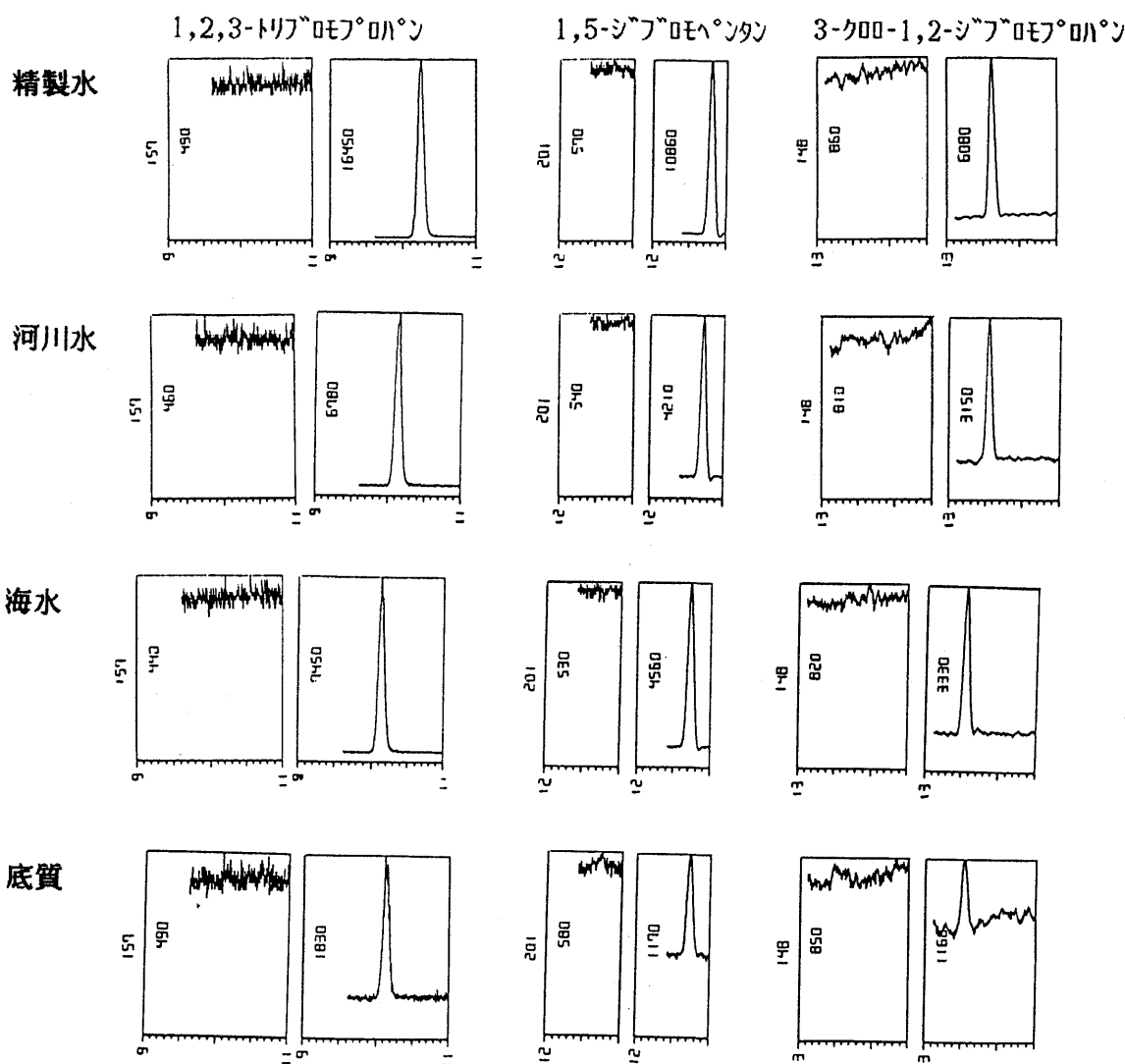


図6 標品および実試料のマスフラグメントグラム

【評価】

この方法により，環境中に存在する1,2,3-トリブromヘンタン，1,5-ジブromヘンタン，及び3-クロロ-1,2-ジブromヘンタンの3物質を水試料では 10^{-1} ppb，底質試料ではppb オーダーで定量することが可能である。

参 考 文 献

- 1) 環境庁：地下水質保全対策調査－調査対象物質情報－（昭和62年度環境庁委託業務結果報告書）昭和63年 3月
- 2) 環境庁保健調査室：昭和57年度分析法開発調査報告書（兵庫県公害研究所，水質，底質）

担当者 堀 秀朗，藤沢 明子，亀井 とし

研究機関名 担当者名	石川県衛生公害研究所 亀井 とし	
性状項目	水への溶解度	
化学物質名	1,2,3-トリブロモプロパン	
測定法	フラスコ法（直接投入法）	
測定結果	580 $\mu\text{g}/\text{ml}$	
測定回数	3回 (20℃)	

試薬とその純度・器具

1,2,3-トリブロモプロパン	和光純薬
水	液体クロマトグラフ用
ヘキサン	残留農薬用

分析条件

分析機器 島津GC-7AG (ECD)

分析条件

カラム: 2%OV-1 Chromosorb w AW DMCS

温度: カラム100℃, 注入口220℃

キャリアガス: N₂ 50ml/min

分析法の概要

50mlの共栓付き遠沈管に標準品1mlと精製水30mlを入れ、激しく攪拌した後、20℃の恒温水槽中に48時間放置した。遠心分離(3000rpm, 10min)後、水層の1mlをヘキサン100mlで抽出し、さらにヘキサンで100倍に希釈したものをGCに注入して分析した。溶解度はあらかじめ作成した検量線より求めた。

標準溶液の調製

標準物質をヘキサンに溶解し、0.02-0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を調製した。

測定結果 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

検体番号	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値 1	614	560	558			
〃 2	624	562	557			
〃 3	620	560	566			
平均値	619	560	560		580	34.0

その他

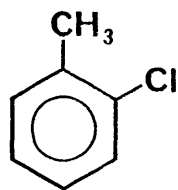
構造式

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$$

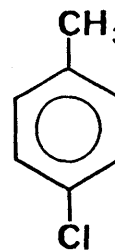
研究機関名 担当者名	石川県衛生公害研究所 亀井とし 堀 秀朗												
性状項目	オクタノール／水分配係数												
化学物質名	1,2,3-トリブロモプロパン												
測定法	高速液体クロマトグラフ法（HPLC法）												
測定結果	log Pow =2.83												
測定回数	3 回												
試薬とその純度 1,2,3-トリブロモプロパン 和光純薬 メタノール 液体クロマトグラフ用 水 2 回 蒸留水 構造式 $\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{Br} \qquad \qquad \text{Br} \end{array}$ 測定条件 分析機器 島津 LC-6A カラム Inertsil ODS 移動相 水／メタノール（20／80） 1ml/min 測定波長 210 nm 測定法の概要 標準6 物質の混合溶液をHPLCに注入し、リテンションタイムを求め、それと標準物質のlog Pow との関係式を得る。この関係式と測定対象物質（1,2,3-トリブロモプロパン）の溶液を先と同一条件下でHPLCに注入し、得られたリテンションタイムから測定対象物質のlog Pow を測定した。 標準溶液の調製 標準溶液と1,2,3-トリブロモプロパンをメタノールに溶解し、それぞれ20ppm の溶液を調製した。 測定結果 <table border="1"> <thead> <tr> <th>検体番号</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>平均値</th><th>標準偏差</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>測定値</td><td>2.832</td><td>2.833</td><td>2.832</td><td>2.832</td><td>0.00042</td></tr> </tbody> </table> その他		検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差	測定値	2.832	2.833	2.832	2.832	0.00042
検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差								
測定値	2.832	2.833	2.832	2.832	0.00042								

〇ークロロトルエン
 Pークロロトルエン
 mークロロトルエン
 ベンジルクロライド

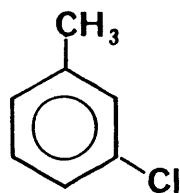
o-クロロトルエン
o-Chlorotoluene



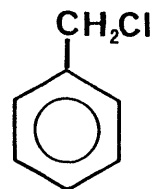
p-クロロトルエン
p-Chlorotoluene



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 $0.2\mu\text{g}$ 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 $0.2\mu\text{g}$ 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($1000\mu\text{g/ml}$)とする。これを適宜希釈し、クロロトルエンについては $0.01\sim 0.10\mu\text{g/ml}$ 、ベンジルクロライドについては $0.05\sim 0.50\mu\text{g/ml}$ 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_5 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($1000\mu\text{g/ml}$)とする。これをアセトンで希釈し、 $0.2\mu\text{g/ml}$ の内標準液を調整する。

【測 定】

〔GC/MSの検出条件〕

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

〔検量線〕

標準溶液 $2\mu\text{l}$ 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 $2\mu\text{l}$ 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 ISOTOPE S製

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

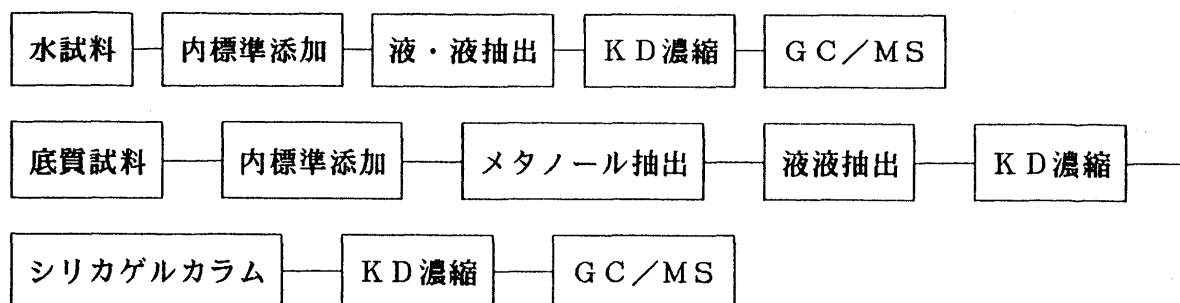
1) ベンジルクロライドは、分解しやすいため、試料採取後できるだけすみやかに分析する必要がある。

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(%) 精製水 海水		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

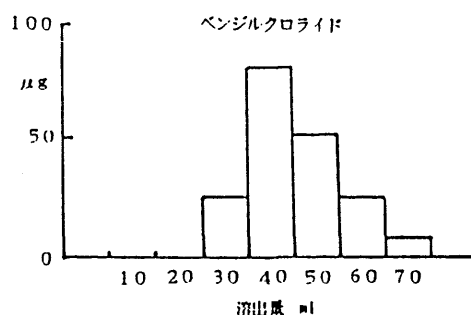
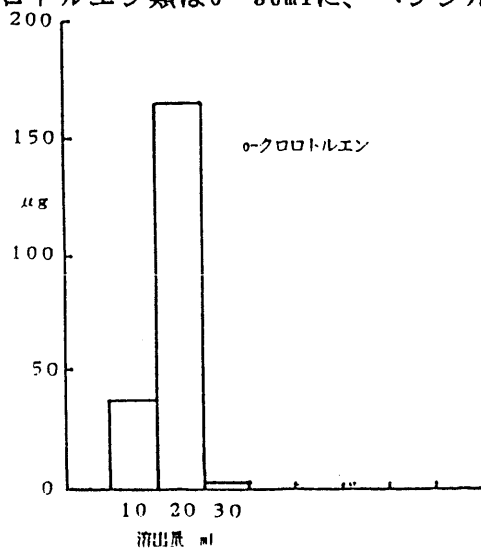
ヘキサン --- K D 減圧

ペンタン、ジクロロメタン --- K D 常圧

各試料共、2mlまで濃縮

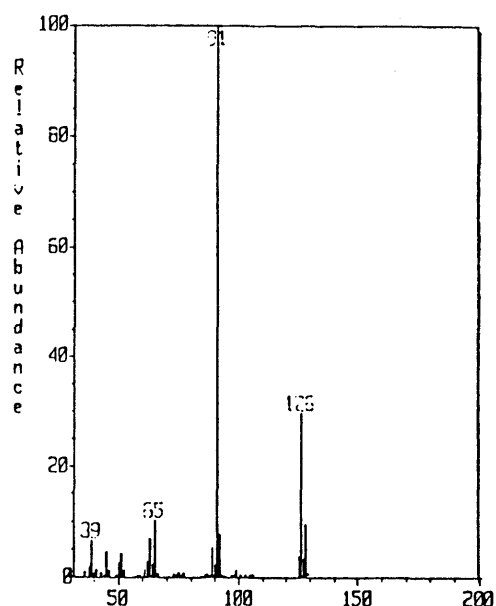
6. シリカゲルカラムクロマトの検討

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。

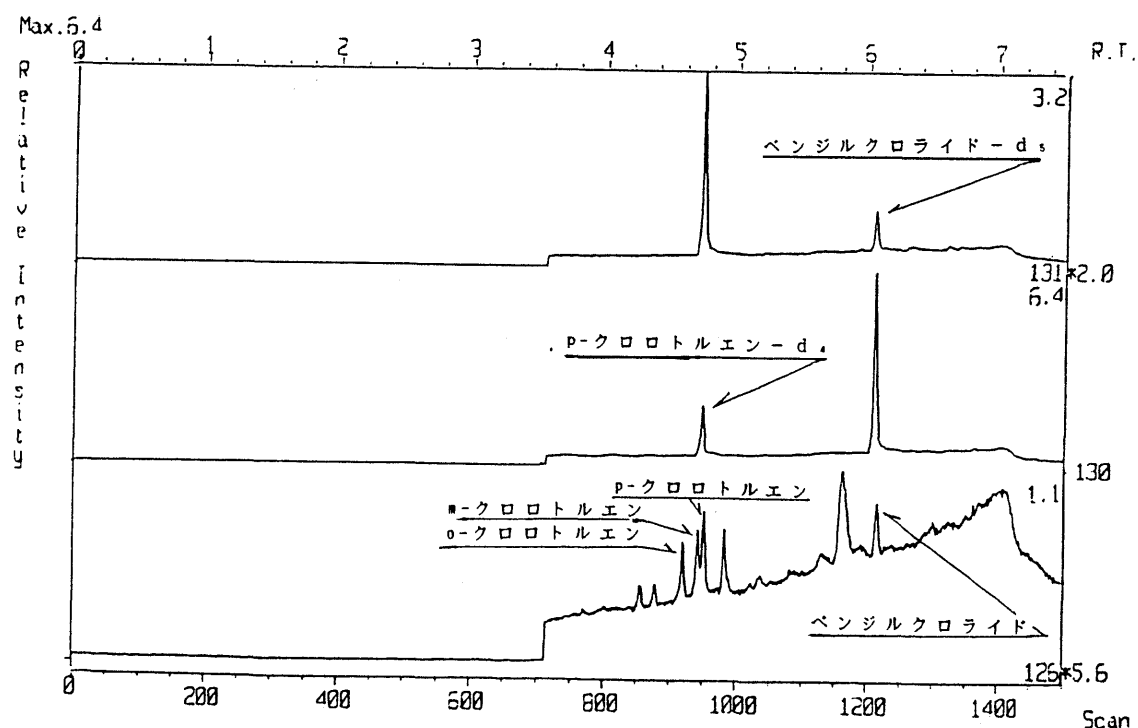


7. キャピラリーカラムの検討 キャピラリーカラムを用いても、o,m,p 異性体の分離が難しく、数種のカラム (Ultra 1, Ultra 2, HP-FFAP, HP-20M, SP-Silica, SP-2331, OV-1701, OV-225) について検討した結果、OV-1701が最も分離がよかった。

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。

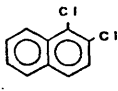
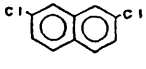


【評価】
本分析法により、環境試料中に存在する対象物質の定量を行うことができる。
北九州市沿岸の海水及び洞海湾の底質について分析を行ったが、すべて不検出であった。

【担当者】
江口 芳夫、森本 美鈴

ジクロロナフタレン

Dichloronaphthalene

対象物質	1,2-ジクロロナフタレン	1,4-ジクロロナフタレン	1,5-ジクロロナフタレン	2,7-ジクロロナフタレン
構 造 式	 <chem>C1=CC=C2C(=C1)C(=C(C2)Cl)Cl</chem>	 <chem>C1=CC=C2C(=C1)C(=C(C2)Cl)Cl</chem>	 <chem>C1=CC=C2C(=C1)C(=C(C2)Cl)Cl</chem>	 <chem>C1=CC=C2C(=C1)C(=C(C2)Cl)Cl</chem>
分 子 量	197.1	197.1	197.1	197.1
沸 点(℃)	295	286(740)	昇華	—
融 点(℃)	37	71-72	106.5-107	115-116
溶解度(μg/ml)	1.93	0.664	0.244	0.33*
log Pow	4.56	4.77	4.74	4.36*

(): mmHg, *: 実測値

§ 1 分 析 法

水質試料については、ヘキサンで攪拌抽出した後GC/MSで定量する。底質試料については、アセトン抽出し、抽出液に蒸留水を加えた後、ヘキサンで攪拌抽出する。抽出液をSEP-PAKシリカカートリッジでクリーンアップした後GC/MSで定量する。

試 験 法

【試料の前処理】

〔水質試料〕 試料500ml(注1)を500mlのメスフラスコ(注2)にとり、ヘキサン2mlを加え、攪拌子及びマグネチックスターラーを用い、10分間攪拌抽出する(注3)。静置し、ヘキサン層を分取後、ヘキサン2mlを加え同様に操作する。ヘキサン層を合わせ、これを試料処理液とする。

〔底質試料〕 試料10gを50mlの共栓付遠沈管に取り、アセトン20mlを加えて5分間超音波抽出した後、10分間振とう抽出する。3000rpmで15分間遠心分離した後、上澄み液を蒸留水400mlを加えた500mlのメスフラスコに移す。更に2回、遠沈管に20mlのアセトンを加え同様に操作する。メスフラスコに蒸留水を加えて500mlとした後、ヘキサン2mlを加え、水質試料と同様に操作する。ヘキサン層を合わせ、試料処理液とする。

【試料液の調製】

〔水質試料〕 試料処理液に窒素を吹き付け2mlに濃縮した後、内部標準のアセナフテン-d₁₀を0.2μg添加し試料液とする。

〔底質試料〕 試料処理液をSEP-PAKシリカカートリッジ(注4)に通し、溶出液を10mlのスピッチ管に取る。更に、ヘキサン5mlで溶出させる。溶出液に窒素を吹き付け2mlに濃縮した後、内部標準のアセナフテン-d₁₀0.2μgを添加し試料液とする。

【空試料液の調製】

水質試料は500mlの蒸留水を用い、底質試料においては50mlのアセトンを用い、【試料

の前処理】及び【試料液の調製】の項にしたがって操作し、得られた試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

1,2-ジクロロナフタレン、1,4-ジクロロナフタレン、1,5-ジクロロナフタレン、2,7-ジクロロナフタレンを各々5mg精秤し、アセトンを加えて正確に10mlとし標準原液とする。標準原液をヘキサンで希釈し、更に内部標準のアセナフテン- d_{10} が $0.10\mu\text{g/ml}$ になるように添加し、 $0.025\sim 0.30\mu\text{g/ml}$ の標準溶液を調製する。

【測定】

〔GC/MS-MFの測定条件〕

注入法：スプリットレス法

カラム：DB-17 0.245mm×30m 膜厚 0.25 μm

カラム温度：60℃(1min)-----160℃(0min)-----190℃(0min)-----230℃(2min)
20℃/min 2℃/min 20℃/min

注入口温度：250℃

キャリアーガス：He(18psi)

イオン化電流：80 μA ，イオンマルチ電圧：1750V

モニターイオン(M/Z)：196 ISTD アセナフテン- d_{10} 164

〔検量線〕標準溶液1 μl をGC/MSに注入し、ジクロロナフタレンのピーク面積と内部標準アセナフテン- d_{10} のピーク面積の比より検量線を作成する。

〔計算〕

$$\text{計算値}(\mu\text{g/ml or g}) = \text{GC/MS 検出濃度}(\mu\text{g/ml}) \times 2(\text{ml}) \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{ml or g})}$$

〔検出限界〕本分析法の検出限界を下記に示す。

試料	試料量	1,2-ジクロロナフタレン	1,4-ジクロロナフタレン	1,5-ジクロロナフタレン	2,7-ジクロロナフタレン
水質	500ml	0.10	0.12	0.12	0.12
底質	10g	3.3	2.9	2.9	3.0

単位： $\mu\text{g/l}$ ， $\mu\text{g/kg}$

〔定量限界〕本分析法の定量限界を下記に示す。

試料	試料量	1,2-ジクロロナフタレン	1,4-ジクロロナフタレン	1,5-ジクロロナフタレン	2,7-ジクロロナフタレン
水質	500ml	0.32	0.39	0.41	0.40

単位： $\mu\text{g/l}$

試薬・器具

【試薬】

アセトン、ヘキサン：残留農薬用

1,2-ジクロロナフタレン：ガスクロ工業（株）

1,4-ジクロロナフタレン：ガスクロ工業（株）

1,5-ジクロロナフタレン：ガスクロ工業（株）

2,7-ジクロロナフタレン：ガスクロ工業（株）

SEP-PAKシリカカートリッジ：ウォータズ製

【器具】

共栓付遠沈管：ガラス製、容量50ml

メスフラスコ：容量500ml

注 解

- 1) エマルジョンが起こり易い水質試料については、あらかじめ50ml程度のアセトンを追加しておくことにより、エマルジョンの生成を抑制することができる。また、エマルジョンが生じた場合には、超音波をかけることによりエマルジョンを破壊することができる。
- 2) メスフラスコの器壁が汚れていると、ヘキサンが器壁に付着し易くなり、この結果抽出効率が低下するので、クロム酸混液等を用いてメスフラスコの器壁を清浄にしておく必要がある。
- 3) 攪拌子は長さ30～35mm、直径7～8mm程度のものを使用する。攪拌子及びメスフラスコの形状により攪拌が困難なことがあるので注意すること。
- 4) SEP-PAKシリカカートリッジは容量5mlのメスピッペトを垂直にたて、その先端に取り付ける。メスピッペトの上端からバスツールピッペトを用いて流入させる。メスピッペトの上端に安全ピッペターを取り付け押し出すように溶出させる。
- 5) 検出限界値及び定量限界値は次の通り算出した

<水質>

	1,2-ジ`クロ`ナフタレン			1,4-ジ`クロ`ナフタレン		
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.10	0.20	0.40	0.10	0.20	0.40
応答値 ($\bar{x}$)	0.175	0.419	1.012	0.169	0.452	1.084
標準偏差 (σR)	0.025	0.056	0.049	0.035	0.069	0.061
検出力 (Dn)	0.023	0.042	0.031	0.033	0.049	0.036
検出限界 ($\bar{D} \times 3$)		0.096			0.118	
定量限界 ($\bar{D} \times 10$)		0.321			0.392	
不偏分散 (Fd)		4.81			3.81	

	1,5-ジ`クロ`ナフタレン			2,7-ジ`クロ`ナフタレン		
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.10	0.20	0.40	0.10	0.20	0.40
応答値 ($\bar{x}$)	0.188	0.489	1.105	0.170	0.437	1.008
標準偏差 (σR)	0.050	0.079	0.050	0.028	0.071	0.064
検出力 (Dn)	0.043	0.051	0.029	0.026	0.052	0.041
検出限界 ($\bar{D} \times 3$)		0.123			0.119	
定量限界 ($\bar{D} \times 10$)		0.410			0.396	
不偏分散 (Fd)		2.44			6.45	

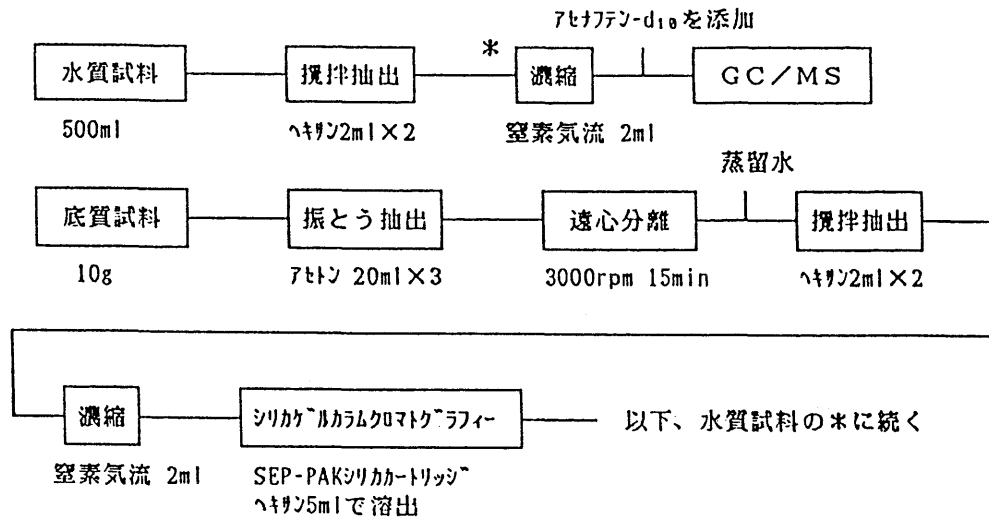
<底質>

	1,2-ジ`クロ`ナフタレン	1,4-ジ`クロ`ナフタレン	1,5-ジ`クロ`ナフタレン	2,7-ジ`クロ`ナフタレン
検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	4.81	5.89	6.14	5.94
試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	20	20	20	20
分析値 ($\bar{x}$)	14.54	13.74	14.42	14.28
標準偏差 (S_c)	1.05	0.915	0.923	0.955
検出限界 (DL)	3.29	2.88	2.90	3.00
95%信頼区間	2.10 - 7.24	1.84 - 6.33	1.86 - 6.38	1.92 - 6.60

§ 2 解 説

【分析法】

〔分析法フローチャート〕



〔分析法の検討〕

1. 検量線 図1に代表的検量線を示す。

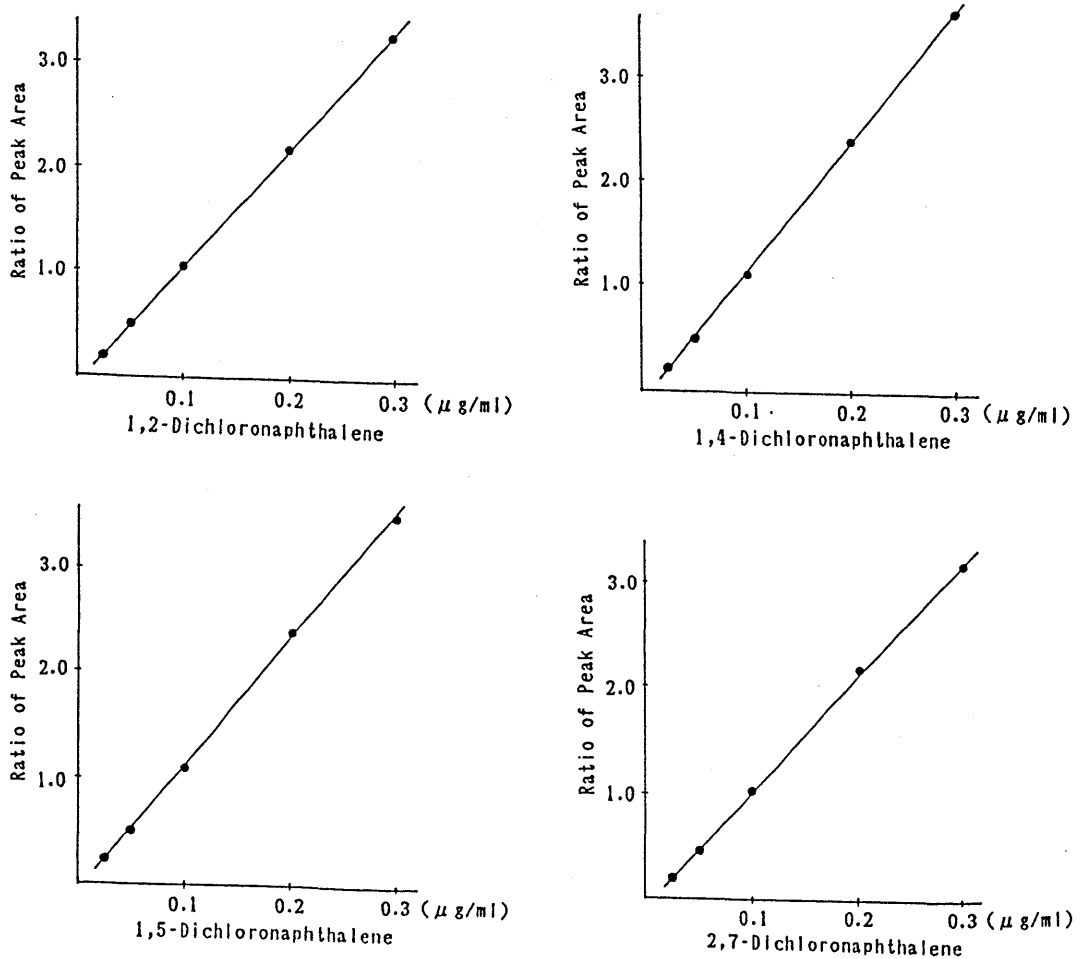


図1 検量線

2. 低濃度添加回収実験結果 水質試料500ml、底質試料10gに標準物質を添加して本分析法に従って回収実験を行い、次の結果を得た。

試料	試料量 (ml)	添加量 (μ g)	回収率(%), ()内は変動率(%)			
			1,2-ジクロロナフタレン	1,4-ジクロロナフタレン	1,5-ジクロロナフタレン	2,7-ジクロロナフタレン
精製水	500	0.05	86.8(14.5)	84.0(21.0)	80.0(26.8)	81.2(16.5)
		0.10	86.8(13.3)	89.8(15.3)	98.6(16.1)	98.0(16.3)
		0.20	95.1(4.9)	98.3(5.6)	99.6(4.6)	98.3(6.4)
河川水	500	0.50	97.2(1.1)	96.1(3.4)	92.9(3.8)	98.1(3.9)
海水	500	0.50	97.7(1.8)	94.4(2.0)	97.7(3.9)	99.4(3.1)
底質	10g	0.20	72.7(7.8)	68.7(7.2)	72.1(6.9)	71.4(7.2)

測定回数：精製水4回、河川水及び海水2回、底質7回

3. 分解性スクリーニング試験結果

(初期濃度 $0.1 \mu\text{g/ml}$ 溶液の残存率 %)

pH	1,2-ジクロロナフタレン			1,4-ジクロロナフタレン			1,5-ジクロロナフタレン			2,7-ジクロロナフタレン		
	1時間	5日間		1時間	5日間		1時間	5日間		1時間	5日間	
		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射
5	99	89	-	98	84	-	100	91	-	95	87	-
7	99	83	82	93	84	84	98	86	88	95	83	83
9	100	89	-	95	83	-	98	88	-	94	84	-

4. アセトン量が抽出率に及ぼす影響 底質試料についてはアセトン抽出を行った後、アセトン抽出物についてヘキサン抽出を行う。このため、水溶液中のアセトン量がヘキサン抽出率に及ぼす影響を調べた。アセトンに0~250ml含む水溶液500mlにジクロロナフタレン $1.0 \mu\text{g/ml}$ のアセトン溶液を1ml添加した後、2mlのヘキサンを加え10分間攪拌抽出を行い、ヘキサン層のジクロロナフタレン濃度をGC-ECDによって定量した。その結果 アセトン0~100mlの範囲での抽出率は96.0~100%であり、抽出率に影響がなかった。

5. クリーンアップの検討 SEP-PAK シリカカートリッジによるクリーンアップを検討した。ヘキサン3mlでは97.3~98.2%、4mlでは99.6%溶出した。なお、ジクロロナフタレンの添加は、 $0.5 \mu\text{g/ml}$ のヘキサン溶液を1ml用いて行った。

6. マスフラグメントグラム 図2に代表的マスフラグメントグラムを示す。

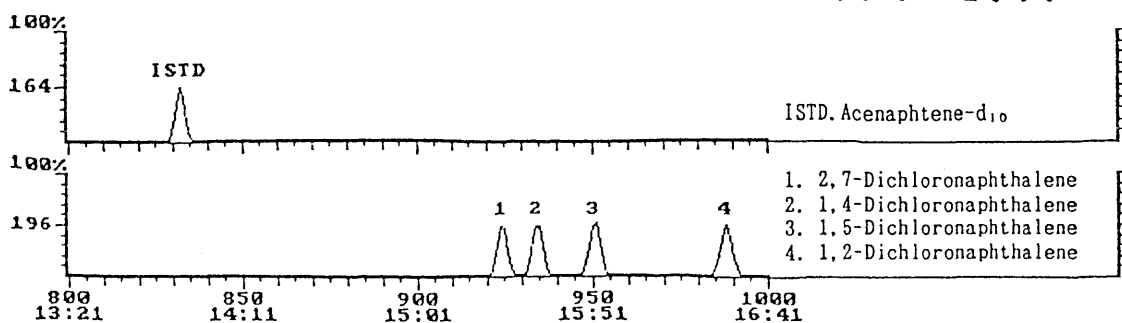


図2 標準品のマスフラグメント

7. マススペクトル 図3に代表的マススペクトルを示す。

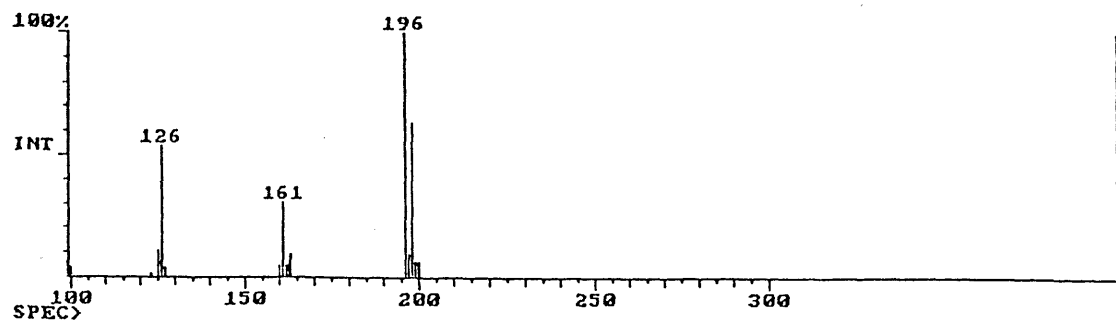


図3 1,2-ジクロロナフタレンのマススペクトル

〔環境試料分析〕

福岡県内の河川水、海水及び東京湾底質について分析を行ったが、いずれの試料からも検出されなかった。図4～図7に環境試料のマスフラグメントグラムを示す。

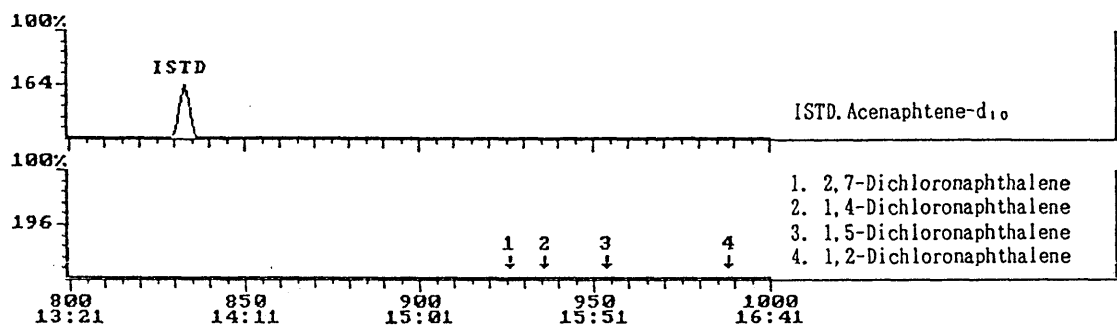


図4 海水試料のマスフラグメントグラム

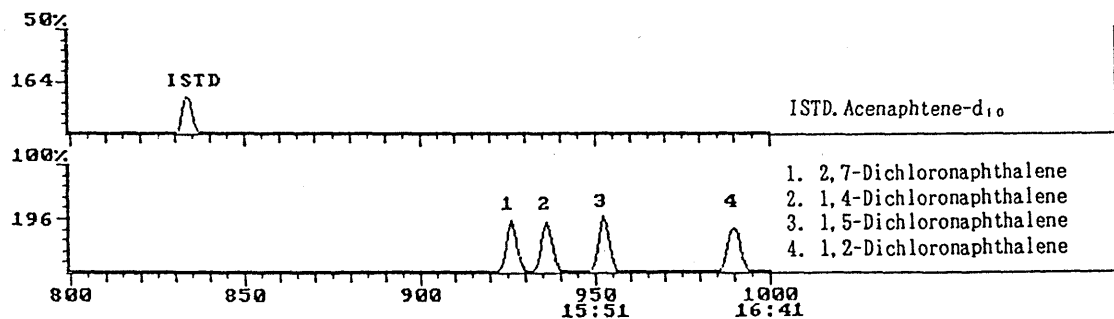


図5 標準品添加海水試料のマスフラグメントグラム

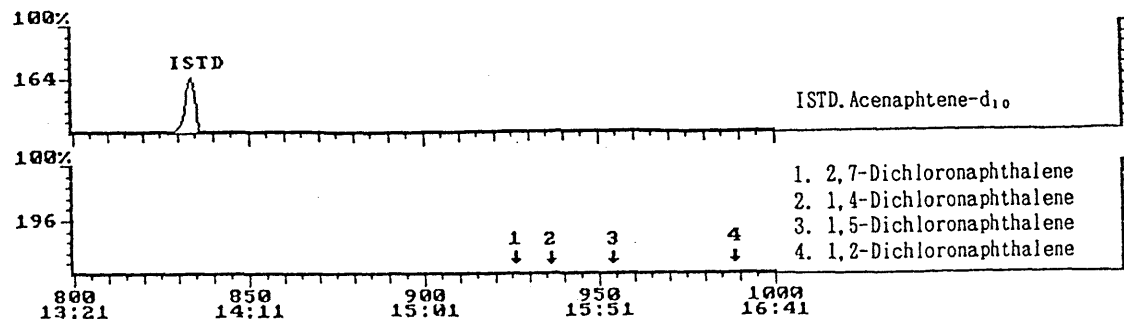


図6 底質のマスフラグメントグラム

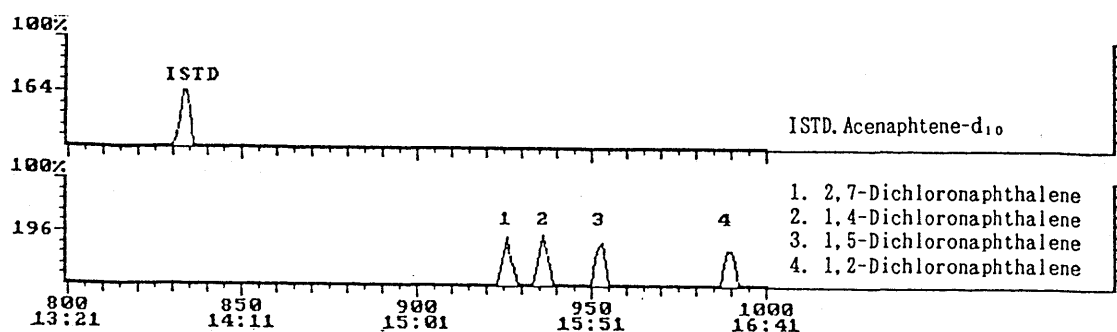


図7 標準品添加底質試料のマスフラグメントグラム

〔化学工業製品分析〕

図8 に Halowax 1000、また図9 に Halowax 1031 のマスフラグメントグラムを示す。

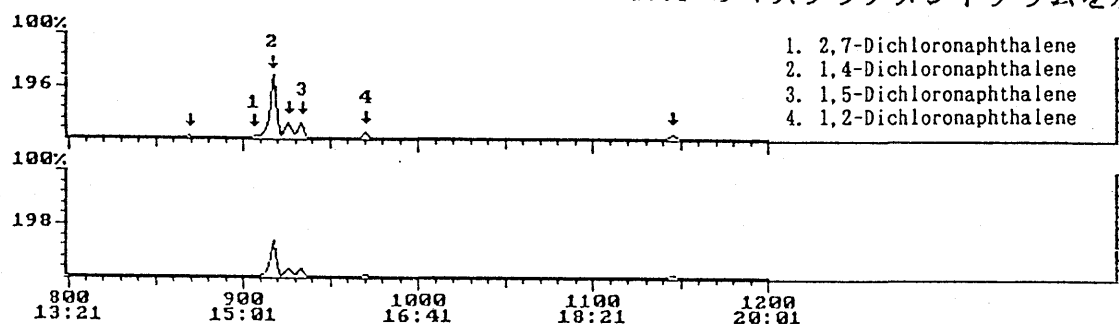


図8 Halowax 1000 のマスフラグメントグラム

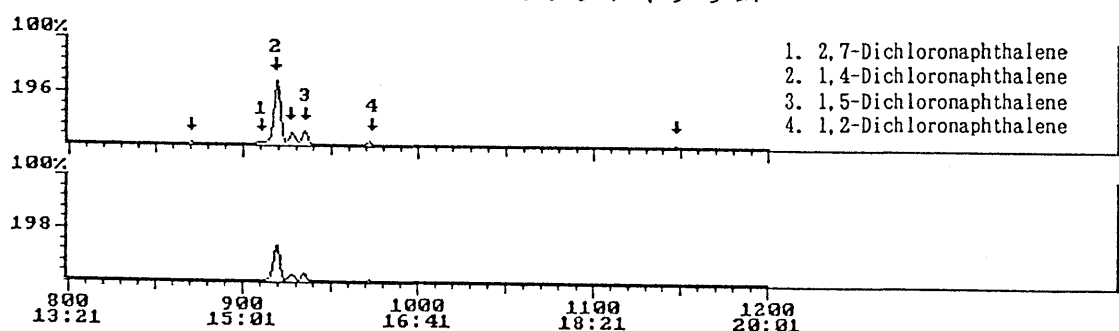


図9 Halowax 1031 のマスフラグメントグラム

【評価】

本分析法により環境中に存在するジクロロナフタレンをppbレベルで測定することが可能である。

参考文献

- 1) 児玉剛則, 全国公害研会誌, 2,9 (1977)
- 2) 皆川興栄, 滝沢行雄, 戸田芳徳, 北嶋哲彦, 公害と対策, 12,300 (1976)
- 3) 皆川興栄, 滝沢行雄, 戸田芳徳, 北嶋哲彦, 公害と対策, 12,783 (1976)
- 4) 松枝隆彦, 黒川陽一, 大崎靖彦, 水処理技術, 29,299 (1988)

担当者 桜木 建治

§ 攪拌抽出法の解説

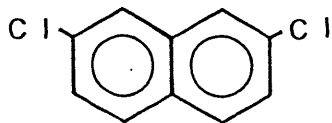
ジクロロナフタレンのような水に難溶性の物質の抽出は、抽出率と分配係数の関係から水試料量／溶媒量の比を大きくしても高い抽出率が理論的には期待できる。しかし、従来から汎用されている振とう抽出法では、実用上この比を余り大きくすることができない。

今回採用した、攪拌抽出法は上端が細いメスフラスコを抽出容器とすることにより、少量の溶媒でも抽出できるように工夫された抽出法である。抽出操作に攪拌抽出法を採用することにより分析上①溶媒量が少ないため不要な妨害物質の抽出量も少なく、抽出後の操作が容易になる。②濃縮操作時の蒸発等による損失が起こりにくい等の利点がある。

メスフラスコの器壁の洗浄については、注解2)にクロム酸混液等と表現しているように、器壁が清浄になる洗浄方法であれば良い。

次に、攪拌抽出操作では、注解3)に示した大きさの攪拌子を使う必要がある。これよりも攪拌子が大きくても小さくても攪拌が旨く行かない。回転速度はヘキサンが全体に細かく分散するように速度を調整する。エアーを引き込むほど回転速度を早くする必要はない、返ってエマルジョンが出来易くなる。

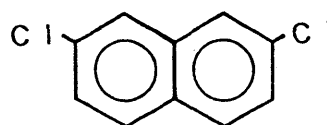
メスフラスコの器壁にヘキサンが付着した場合は、片手でメスフラスコの首を支えメスフラスコの底を強く回転させることにより除去することができる。

研究機関名 担 当 者 名	福岡県衛生公害センター 桜木 建治																																								
性 状 項 目	水への溶解度																																								
化学物質名	2,7-ジクロロナフタレン																																								
測 定 法	ガラスビーズ法																																								
測 定 結 果	0.33 μ g/ml (20 $^{\circ}$ C)																																								
測 定 回 数	3 回																																								
試薬とその純度 ガスクロ工業 (株) 95-99% 分析条件 分析機器 島津 (株) GC-7A (ECD) 分析条件 カラム : 3% OV-1 Gas Chrom Q 80/100 mesh 2.6mm i.d. $\times$ 2m 温 度 : カラム 185 $^{\circ}$ C, 注入口及び検出器 210 $^{\circ}$ C 流 速 : 25ml/min 分析法の概要 ガラスビーズ法によって得られた試料溶液 2mlをとり、ヘキサン 4ml で抽出後、ヘキサン層をガスクロマトグラフに注入した。あらかじめ 作成した検量線より溶解度を求めた。 標準溶液の調製 標準物質をヘキサンに溶解し、0.05-0.20 ppmの溶液を調製した。				構造式 																																					
測 定 結 果 (μ g/ml) <table border="1"> <thead> <tr> <th>検体番号</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>4</th><th>平均値</th><th>標準偏差</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>測定値 1</td><td>0.330</td><td>0.338</td><td>0.338</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>2</td><td>0.322</td><td>0.322</td><td>0.326</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>3</td><td>0.326</td><td>0.328</td><td>0.323</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr> <td>平 均 値</td><td>0.326</td><td>0.329</td><td>0.329</td><td></td><td>0.328</td><td>0.002</td></tr> </tbody> </table>							検体番号	1	2	3	4	平均値	標準偏差	測定値 1	0.330	0.338	0.338				2	0.322	0.322	0.326				3	0.326	0.328	0.323				平 均 値	0.326	0.329	0.329		0.328	0.002
検体番号	1	2	3	4	平均値	標準偏差																																			
測定値 1	0.330	0.338	0.338																																						
2	0.322	0.322	0.326																																						
3	0.326	0.328	0.323																																						
平 均 値	0.326	0.329	0.329		0.328	0.002																																			
その他																																									

研究機関名 担当者名	福岡県衛生公害センター 桜木 建治
性状項目	n-オクタノール／水分配係数
化学物質名	2,7-ジクロロナフタレン
測定法	高速液体クロマトグラフ法（HPLC法）
測定結果	4.36
測定回数	9

試薬とその純度
 ガスクロ工業（株）95-99%
 分析条件
 分析機器
 島津（株）LC-4A
 分析条件
 カラム：NUCLESIL C18
 4.0x250mm
 溶離液：20%含水メタノール
 流速：0.6ml/min
 測定波長：265nm

構造式



測定法の概要
 化学物質分析法開発マニュアル（案）昭和62年3月に記載された
 HPLC法に準じて測定した。

標準溶液の調製

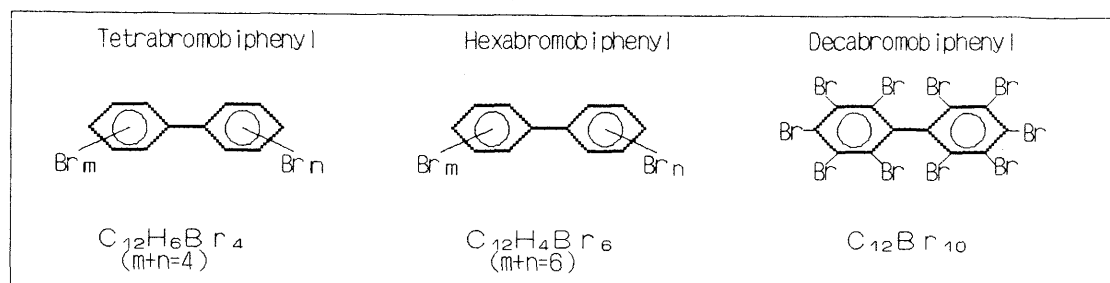
ブロモベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン
 各25ppmの混合メタノール溶液を調製した。

測定結果（logPow）

検体番号	1	2	3	4	平均値	標準偏差
測定値1	4.363	4.358	4.358			
2	4.362	4.358	4.355			
3	4.359	4.360	4.354		4.359	0.003
平均値	—	—	—			

その他

テトラブロモビフェニル ヘキサブロモビフェニル デカブロモビフェニル



分子量 : 469.8

627.6

943.2

log Pow : 6.28 及び 6.58

7.24 及び 7.63

7.97

用 途 : プラスチック、繊維などの難燃化剤

§ 1 分 析 法

本分析法は水試料についてはヘキサン抽出後、底質についてはアセトン抽出後ヘキサンに転溶した後、また、生物試料は無水硫酸ナトリウムと共に磨砕した後ヘキサンで抽出し、硫酸含浸シリカゲルで脂肪を除去した後、それぞれシリカゲルカラムクロマトグラフィを行い、GC/MS(MF)にて定量する方法である。

試 験 法

【試料の前処理】

〔水質試料〕 試料1Lを2L容の分液漏斗にとり、ヘキサン100mlを加え、10分間振とうする。静置後水層をすて、精製水50mlでヘキサン層を2回洗った後、あらかじめ無水硫酸ナトリウムをしいた漏斗を通してヘキサンを脱水し、常圧KD濃縮器に受ける。沸石を加え、3~5mlになるまで濃縮し、試料処理液とする。(注1)(注2)

〔底質試料〕 底質試料20g程度(湿重量)を100ml容の栓付きガラス製遠心分離管にはかり取り、アセトン50mlを加えて、30分間振とう抽出する。2500rpmで20分間遠心分離を行った後、上澄みを、あらかじめ水400ml、ヘキサン100mlを入れた1L容の分液漏斗に移す。(注3) さらに遠心分離管の底質にアセトン50mlを加え、同様に30分間振とう抽出を行い、遠心分離後その上澄みを分液漏斗に移す。次に分液漏斗を1分間激しく振とうしてプロモビフェニル類をヘキサン層に転溶させる。静置後、水層を捨て、以下水質試料と同様に、ヘキサン層を水洗後、脱水、濃縮を行い、これを試料処理液とする。

〔生物試料〕 均一にした試料の10gを乳鉢にとり、無水硫酸ナトリウム約30gを徐々に加えながら磨砕する。完全に白色の粉末状になったら、100mlのガラス製遠心分離管に移し、ヘキサン50mlを加えて30分間振とう抽出した後、2500rpmで20分間遠心分離し、上澄みを分取する。さらに再度ヘキサン50mlを加えて30分間振とう抽出を繰り返し、遠心分離して上澄みを分取し、先の上澄み液と合わせ試料処理液とする。

【試料液の調製】

〔水質試料〕 KD濃縮受器の試料処理液をあらかじめ用意したシリカゲルカラムクロマト管に静かに入れる。受器は約1mlのヘキサンで2回洗い、洗液をカラムクロマト管に加える。クロマト管のコックを調節して液面をカラムベッドまで流下させる。液面が下がった後カラムのガラス壁をヘキサン約1mlで洗い、液面をカラムベッドまで下げる。この操作を2回繰り返し、最後にカラムの上3~5cmの高さにヘキサンを加え、カラムに150mlのヘキサンの入った分液漏斗を付し、1秒1滴の流速で展開する。カラム

からの流出液は最初の10mlを捨て、その後の140mlを回収し、KD濃縮して2mlにし、試料液とする。（注4）（注5）

〔底質試料〕 〔水質試料〕の項と同様にシリカゲルカラムクリーンアップを行い試料液を得る。

〔生物試料〕 試料処理液を分液ポートに入れ、あらかじめ用意した40%硫酸を含ませたシリカゲルカラム管に接続し、1秒1滴の流速で通過させ、KD濃縮器の受器に受ける。試料液をすべて通した後、分液ポートを5mlのヘキサンで2回洗いカラム管に加え、さらに30mlのヘキサンを分液ポートに入れ、カラムに通し受器に受ける。流出液をKD濃縮し、次に〔水質試料〕の項と同様にシリカゲルカラムクリーンアップし試料液を得る。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用いて【試料の前処理】及び【試料液の調製】の項と同様の操作を行って得られる液を空試験液とする。

【標準溶液の調製】

提供されたテトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニルの100 μ g/mlのベンゼン溶液を標準原液とし、これをベンゼンで順次希釈して0.01 μ g/mlの溶液まで作成する。

【測定】

GC/MSを使うセレクトイット・イオン・モニタリング（SIM）法により定量する。（注6）（注7）

〔GC/MS条件例〕

カラム : メチルシリコンキャピラリカラム DB-1 内径0.33mm X 長さ15m 膜厚0.1 μ m

カラム温度 : 初期温度150℃、毎分20℃で300℃まで昇温する

イオン源温度 : 260℃

イオン化エネルギー : 70eV

キャリアガス : ヘリウム 0.25kg/cm²

モニタイオン : テトラブロモビフェニル 470

ヘキサブロモビフェニル 628

デカブロモビフェニル 624（注8）

〔検量線〕 標準液1～5 μ lをGC/MSに注入し、そのピーク高さ、あるいは面積により検量線を作成する。

〔定量〕 試料液3 μ lをGC/MSに注入し、得られたピーク高さ、あるいは面積をもとにあらかじめ作成した検量線から絶対検量線法により定量値を求める。

〔計算〕 水質試料の場合は（1）、底質試料の場合は（2）、生物試料の場合は（3）によって計算する。

$$\text{濃度}(\mu\text{g/ml}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終試料液量}(\text{ml})}{\text{GC/MS注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{ml})} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \text{濃度}(\mu\text{g/g-dry}) = & \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終試料液量}(\text{ml})}{\text{GC/MS注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{g})} \times \\ & \frac{100}{100 - \text{水分含量}(\%)} \quad (2) \end{aligned}$$

$$\text{濃度}(\mu\text{g/g-wet}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終試料液量}(\text{ml})}{\text{GC/MS注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{g})} \quad (3)$$

〔検出限界及び定量限界〕 本分析法に基づく検出限界及び定量限界を次に示す。(注9)

水質試料 (μg/ml)				
	試料量	検出限界	定量限界	
テトラブロモビフェニル	1 L	0.000004	0.000012	
ヘキサブロモビフェニル	1 L	0.000006	0.000018	
デカブロモビフェニル	1 L	0.00005	0.00016	

底質試料及び生物試料				
	底質試料(μg/g-wet)		生物試料(μg/g-wet)	
	試料量	検出限界	試料量	検出限界
テトラブロモビフェニル	20 g	0.0005	10 g	0.001
ヘキサブロモビフェニル	20 g	0.001	10 g	0.002
デカブロモビフェニル	20 g	0.005	10 g	0.01

試 薬 ・ 器 具

【試 薬】

テトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル標準品：大阪府公害監視センターより100ppmのベンゼン溶液として提供されたもの。

ヘキサン、アセトン：残留農薬試験用

無水硫酸ナトリウム：PCBフタル酸エステル用

40%硫酸含浸シリカゲル：メルク社製、Kieselgel 60を130℃で1夜（16時間）活性化し、放冷したものに濃硫酸を重量比で40%加えてよくかくはんし、1日以上静置したもの。

シリカゲル：和光純薬工業株式会社製、ワコーゲルS1を130℃で1夜（16時間）活性化したものをデシケータ中で30分間放冷して用いる。

精製水：イオン交換水を全ガラス製蒸留器で蒸留したもの。

【器 具】

40%硫酸含浸シリカゲル：内径10mm、長さ30cmのガラスカラムに40%濃硫酸含浸シリカゲルを4gヘキサンで湿式充填したもの。

シリカゲルカラム：内径10mm、長さ30cmのガラスカラムにワコーゲルS1を1.5gヘキサンで湿式充填したもの。

分液漏斗、遠心分離管、常圧K0濃縮装置、乳鉢、カラム管、その他のガラス器具は使用時にアセトン及びヘキサンで洗浄した後、ドライヤーで乾燥して用いる。

注 解

- 1) 振とうによりエマルジョンが生じた場合、10%塩化カルシウム溶液を1ml程度加えることによって消失することが多い。
- 2) ヘキサンが完全に分離して、水層が透明になるまで静置する。
- 3) 遠心分離管の栓をとり、アルミ фольドで覆って遠心分離するとよい。ガラス栓のまま遠心分離すると、栓がとれなくなることがある。

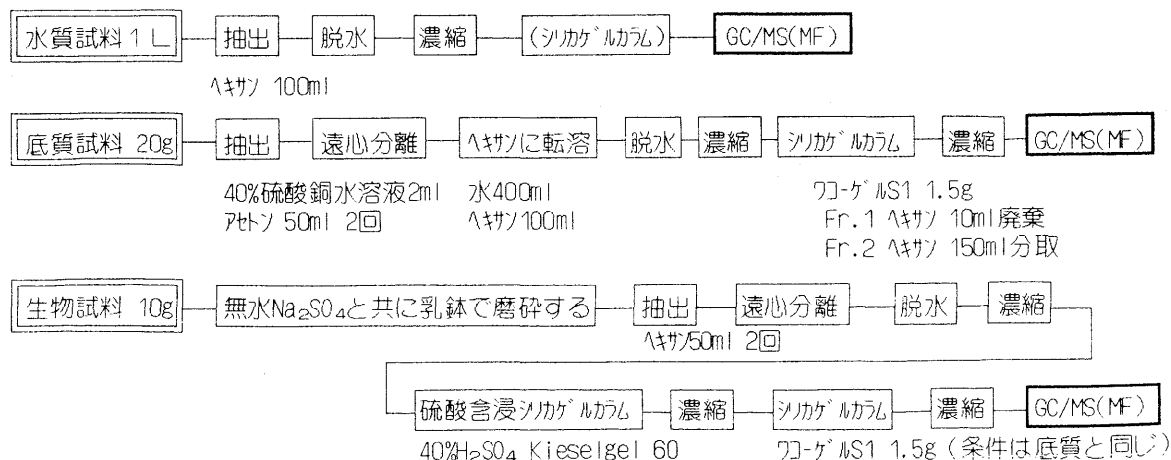
- 4) 比較的澄澄な水質試料、及び硫酸含浸シリカゲルを通した後の生物試料ではワコーゲルS 1によるシリカゲルカラムクロマトグラフィーを省略することができる場合もある。
- 5) このヘキサン量はシリカゲルのロットによって多少異なるので、あらかじめ溶出試験を行う必要がある。底質の場合は先端に妨害物が溶出するので、なるべく多く前捨てをする方がよい。
- 6) 感度的にはGC-ECDでも分析可能であるが、この場合テトラブロモビフェニルとデカブロモビフェニルを同時に分析するには急激な昇温分析を行う必要があり、ベースラインのドリフトと感度変化が大きくなる。GCの条件を化合物毎にそれぞれ別に設定して分けて測定するべきである。
- 7) 大阪府公害監視センターから提供されたテトラブロモビフェニルは示した条件では近接した2本のピークになる。定量は2本のピークの面積値の和で行う。異性体によるピークが認められる場合には、ダイオキシンの場合と同様に、イオン化効率はいずれも同じと仮定して定量する。今回の標準は異性体の主成分であるため、これ以外にも存在する可能性がある。
- 8) 測定に用いるモニタリングイオンはテトラブロモビフェニルとヘキサブロモビフェニルについてはそれぞれ470、628の分子イオンピークを用いているが、デカブロモビフェニルについては分子イオンから臭素原子が4個とれた624を使っている。GC/MSの設定質量範囲と安定性が充分であればデカブロモビフェニルについても分子イオンピーク943をモニタリングしてもよい。
- 9) 分析限界は指定法により次のとおり算出した。

	テトラブロモビフェニル			ヘキサブロモビフェニル			デカブロモビフェニル		
試料濃度($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.02	0.03	0.02	0.04	0.06	0.1	0.2	0.3
応答値($\bar{x}$)	6.58	10.82	13.67	3.45	6.44	8.59	0.741	1.62	2.30
標準偏差(σ_R)	0.276	0.517	0.324	0.117	0.189	0.214	0.838	0.0703	0.0732
検出力(D_n)	0.000668	0.00150	0.00113	0.00108	0.00186	0.00237	0.0180	0.0138	0.0152
検出限界($\bar{D} \times 3$)		0.00333			0.00531			0.0470	
定量限界($\bar{D} \times 10$)		0.0111			0.0177			0.157	
不偏分散(F_d)		3.51			3.33			1.43	

§ 2 解 説

【分 析 法】

(フローチャート)

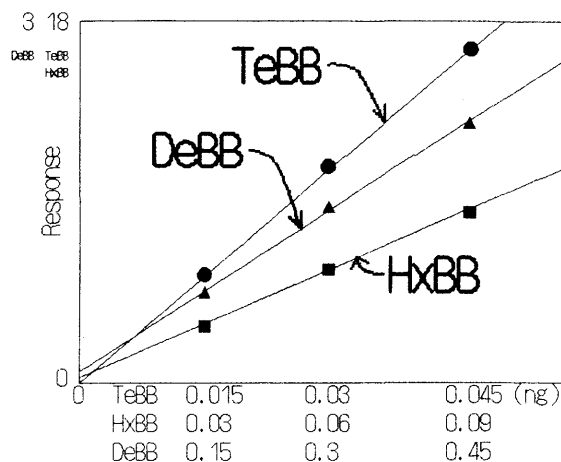


〔分析法の検討〕

1. 検量線

GC/MS (SIM) におけるテトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニルの検量線の一例を図1に示す。

図1 ブロモビフェニルの検量線



2. 低濃度添加回収実験

指定法による回収率は次の通り。

試料	添加量*	試行回数	回収率 (RSD) [%]		
			テトラブロモビフェニル	ヘキサブロモビフェニル	デカブロモビフェニル
精製水	20 ng	4	95 (2.4)	94 (2.5)	76 (3.2)
河川水	20 ng	4	94 (3.9)	89 (3.6)	79 (3.5)
海水	20 ng	3	99 (3.1)	90 (2.9)	86 (4.2)
底質	20 ng	7	84 (8.7)	89 (9.2)	81 (10.6)
魚類	20 ng	3	88 (7.8)	75 (6.5)	71 (8.7)

* 添加量：ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニルはテトラブロモビフェニルのそれぞれ2倍、10倍を添加した。

3. 分解性スクリーニング

提供された標準溶液の量が少ないので実施できなかったが1981年に神奈川県が行ったポリブロモビフェニル（臭素数8～10個の同族体、異性体の混合物）の分解性スクリーニングでは、右表に示すようにまったく分解は認められていない。（初期濃度は0.02mg/L）

PBBの残存率 (%)			
pH	1時間後	5日後	
		暗所	明所
5	100	103	102
7	100	100	104
9	100	105	108

4. クロマトグラム例

図2に標準品混合物のTICクロマトグラムを示す。テトラブロモビフェニルは2本のピークからなる。不純物としてヘキサブロモビフェニルが少量ふくまれている。

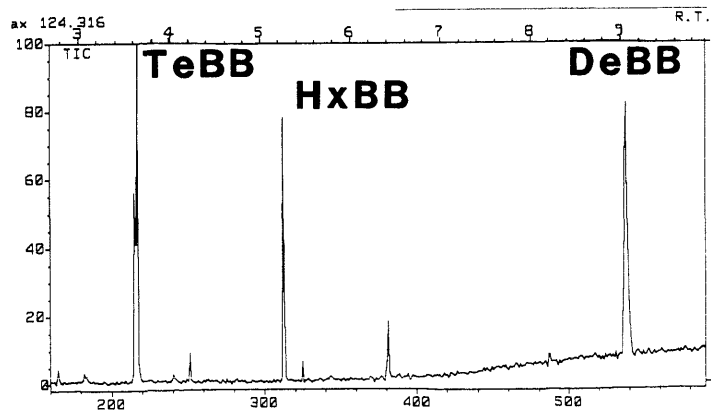


図2 ポリブロモビフェニルのTICクロマトグラム

6. クリーンアップの検討

6. 1 Sep-pakによるクリーンアップ 図3にSep-pak SILICAの溶離曲線を示す。いずれのブロモビフェニルも先端に溶出するが、底質の着色成分は溶離してこない。ただし、先端にSIMにおいて感度をもつ妨害物質が溶出してくる。

6. 2 ワコーゲルス1によるクリーンアップ 図4にワコーゲルス1の溶離曲線を示す。先端にSIMに

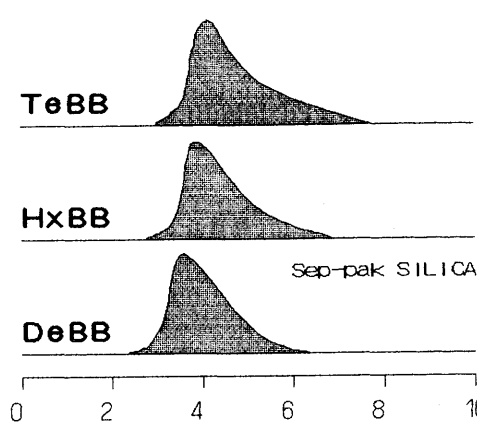


図3 Sep-Pakからの溶離曲線

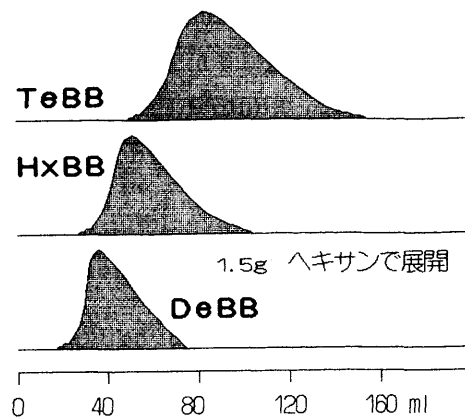


図4 W-Ge MS1からの溶離曲線

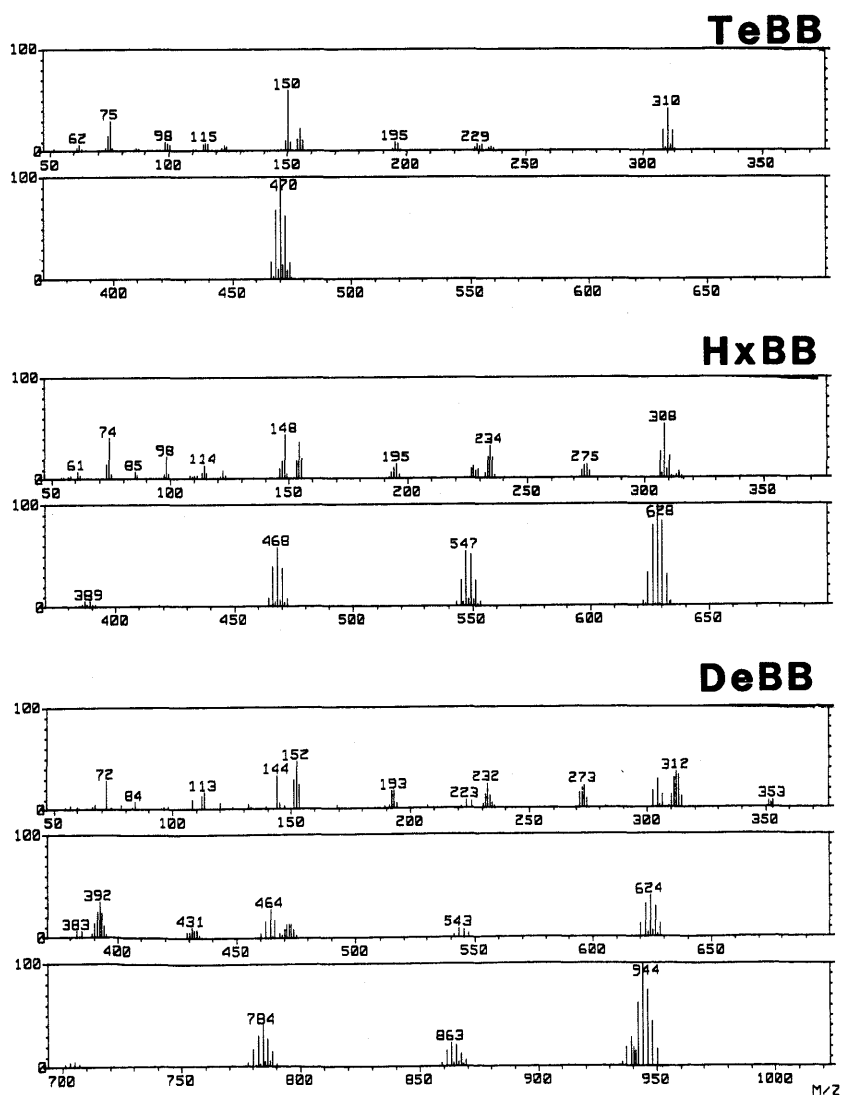


図5 ブロモフェニルのマススペクトル

おける妨害物が溶出する。テトラブロモビフェニルが150ml近くまで尾を引く。

6. 3 発煙硫酸によるクリーンアップ ブロモビフェニルはいずれも発煙硫酸に安定なので妨害があるようなら発煙硫酸処理が可能である。ただし、シリカゲルカラムの先端に溶出するSIMへの妨害物は発煙硫酸処理では除くことができない。

7. GC/MSスペクトル

ブロモビフェニルのMSスペクトルを図5に示す。いずれも分子イオンがベースピークになっている。臭素の同位体により、クラスターイオンが多く出現し、それぞれイオンの絶対強度が弱くなっている。

〔環境試料分析〕

1. 実測データ 広島市内の河川水

広島湾海水及び共通底質について本分析法を適用したところ、いずれの検体においてもポリブロモビフェニルは検出されなかった。図6にボラにポリブロモビフェニルを添加したもののSIMクロマトグラムを、図7にシリカゲルカラムにかける前のポリブロモビフェニル添加底質の試料液のSIMクロマトグラムを示した。

1979年に報告されたアメリカEPAの報告によると、魚類、土壌、植物など98環境試料のうち84%の検体からヘキサブロモビフェニルが0.2ppb～50ppmの範囲で検出されている。

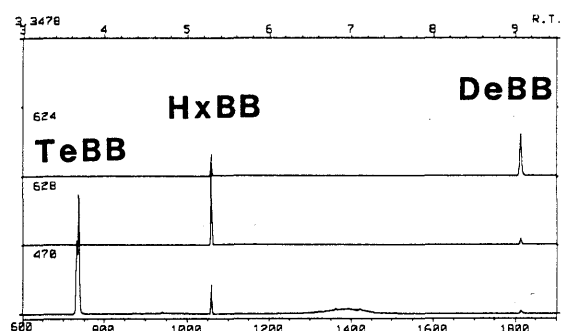


図6 添加ボラ試料のSIMクロマトグラム

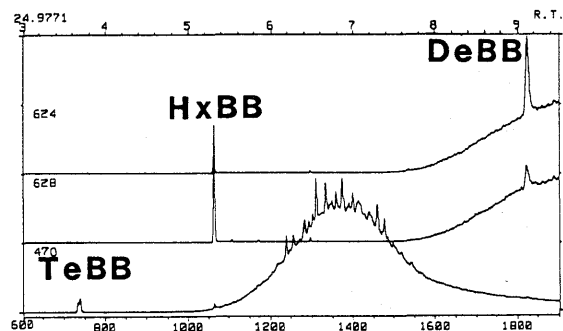


図7 添加底質試料のSIMクロマトグラム

【評価】

本分析法により環境中にppt～ppbレベルで存在するヘキサブロモビフェニル、テトラブロモビフェニル、デカブロモビフェニルの定量を行うことができる。

参考文献

杉山英俊，神奈川県公害センター，化学物質分析法開発調査報告書，環境庁保健調査室p40(1981)
EPA/560/13-79/001, Analysis for polybrominated biphenyls(PBBs) in environmental samples(1979).

担当者 岡本 拓 ・ 高田久美代

テトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル分析法開発調査報告書のコメントに対する、開発担当者の回答

1. GCへの試料注入法について。

我々は今回の対象物質が高沸点であることから、ムービングニードルタイプのソルベントカット注入法を用いて検討を行なった。この方法の利点は、カラムの初期温度を高く設定できることと、注入量を10 μ L程度まで増やすことができることである。しかし、この注入法が使えない場合でも、通常のスプリットレス注入で問題なく定量可能である。その際、通常は溶媒効果をねらってカラムの初期温度を溶媒の沸点程度に低く設定するが、今回の対象物質は高沸点であるので、初期温度は150°Cでよい。

2. DeBBの分子量が図5において943ではなく、944になっているが、これはマスペクトルの表示の際に補正をかけているためである。低分解能マスの場合、整数マスで表現した方がわかりやすいため、Brの平均分子量80として、DeBBの分子量が944になるようにシステムを設定してある。実際にはDeBBのベースピークは同位体の比率から943.1732と計算される。また、同様にHxBBは627.5352、TeBBは469.7163となる。したがって、DeBBの分子量を整数マスで表示する場合943とするべきであろう。しかし、実際には分解能1000以下の低分解能でSIM測定を行っており、今回のように臭素化合物だけを測定するときにはマスペクトロメータの目盛りを臭素化合物用に修正して整数で取り扱えるようにした方が都合がよいと思われる。

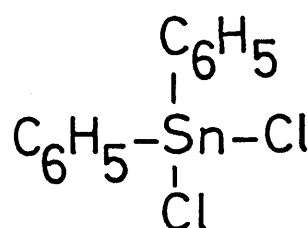
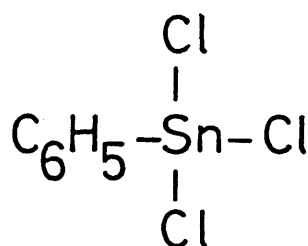
3. [環境試料分析]の1. 実測データの頂の図7はカラムクリーンアップを実施する前の添加底質試料のSIMクロマトグラムである。 m/z 470に現われているブロードなピークはおそらく炭化水素の類と思われる、実際には図に示すように定量をほとんど妨害しない。この妨害物質はシカゲルカラムクロマトでは最初に溶出してくるので、その部分を廃棄すれば妨害をある程度除去することができる。

フェニルスズ化合物 ジフェニルスズ化合物

大阪市立環境科学研究所

モノフェニルスズトリクロライド、
Monophenyltin Trichloride
別名 塩化フェニルスズ

ジフェニルスズジクロライド
Diphenyltin Dichloride
塩化ジフェニルスズ



分子式	分子量	融 点 (°C)	溶解度 (水 $\mu\text{g}/\text{mL}$)	logPow
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	302	—	>10mg/mL	0.831 ¹⁾
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SnCl}_2$	344	333	11.5	1.014 ¹⁾

§ 1 分 析 法

水試料は、0.05%トロポロン含有酢酸エチルで抽出後、KD濃縮を経て水素化ホウ素ナトリウムで水素化しGC/FPDで定量する。底質試料および生物試料は、0.05%トロポロン含有1N塩酸メタノール/酢酸エチル(1/1)で抽出後、酢酸エチル/ヘキサン(3/2)で再抽出を行い、エタノールに溶媒置換後、陽イオン交換樹脂によるクリーンアップを行う。対象物質は、1N塩酸・メタノールで溶出後、0.05%トロポロン含有酢酸エチル/ヘキサン(3/2)で再抽出し、水素化後、GC/FPDで定量する。

試 験 法

【試料の前処理】

〔水試料〕 試料1Lを2L容の分液ロートに採り、塩化ナトリウム100g、1N塩酸10mL、0.05%トロポロン含有酢酸エチル100mLを加え、10分間振とうする。静置後、有機層を分取し、新たに水層に0.05%トロポロン含有酢酸エチル30mLを加え、10分間振とうする。静置後(注1)、有機層を先の有機層と合わせる。ヘキサン50mLを加え溶出する水層を除去後、KD濃縮(注2)により約5mLとする。

〔底質試料〕 試料10gを200mLの三角フラスコに採り、0.05%トロポロン含有1N塩酸・メタノール/酢酸エチル(1/1)70mLを加え30分間振とうする。遠心分離により液層を分取し、10%塩化ナトリウ

ム水溶液70mLを加え、酢酸エチル／ヘキサン（3／2）25mLで2回、10分間振とうすることにより抽出する（注1）。抽出液は、ロータリーエバポレーターを用いて、約0.5mLまで濃縮（注3）した後、エタノールを加えて10mLとする。

〔生物試料〕試料10gを用い、ホモジナイズ後、0.05％トロポロン含有1N塩酸・メタノール／酢酸エチル（1／1）を70mL加え30分間振とうする。その後、底質試料と同様の操作を行い、抽出液とする。

〔試料液の調製〕

〔水試料〕抽出液に2.5％水素化ホウ素ナトリウム－エタノール溶液5mLを加え（注4）、30分放置し水素化する。放置後、水15mLを加えて5分間振とうし、上層に浮かぶ有機層を取り出し、新たに水層にヘキサン2mLを加えて抽出する。抽出液を合わせて、窒素気流下で、0.1mLまで濃縮し、GC注入用試料とする（注5）。ただし、試料中の対象物質の含量によっては窒素気流下での濃縮は必要ないが、試料溶液の液量を測定しておかなければならない。

〔底質試料〕抽出液を陽イオン交換樹脂（注6）に通す。エタノール20mLでカラム内を洗浄し1N塩酸・メタノール15mLで溶出する。溶出液に10％塩化ナトリウム水溶液90mLを加え、0.05％トロポロン含有酢酸エチル／ヘキサン（3／2）5mLで2回抽出する。有機層を合わせて2.5％水素化ホウ素ナトリウム－エタノール溶液5mLを加え（注4）、30分間放置することにより水素化する。放置後、蒸留水15mLを加え、5分間振とうし有機層を分取する。さらに、ヘキサン2mLで抽出する。抽出液量を合わせて2.5mL定容として、試料溶液とする。

〔生物試料〕底質試料と同様の操作を行い、試料溶液とする。

〔空試料液の調製〕

試料と同量の蒸留水を用い、試料の前処理および試料溶液の調製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。

〔標準液の調製〕

モノフェニルスズトリクロライド75mg、ジフェニルスズジクロライド75mgを正確に秤り採り、酢酸エチル／エタノール（1／1）に溶解し25mLとしてモノフェニルスズトリクロライド、ジフェニルスズジクロライドの3000μg/mLの標準原液を調整する。この標準原液から1mL取り出し、混合してエタノールで200倍希釈し、これをモノフェニルスズトリクロライド15μg/mL、ジフェニルスズジクロライド15μg/mLを含む標準混合溶液とする。標準混合溶液を0.2～1.0mLの範囲で段階的に測り、10％塩化ナトリウム水溶液15mLに溶かし、0.05％トロポロン含有酢酸エチル／ヘキサン（3／2）2.5mLで2回抽出する。抽出液に2.5％水素化ホウ素ナトリウム－エタノール溶液5mLを加え、30分放置して水素化する。水素化完了後、蒸留水15mLを加え5分間振とうして分離する有機層を取り出す。さらに、水層にヘキサン2mLを加え抽出する。この抽出液を合わせて5mL定容として標準液とする。標準液中の濃度は、モノフェニルスズトリクロライド、ジフェニルスズジクロライドの0.6～3.0μg/mLとなる。

〔測定〕

〔GC-FPDの条件〕

カラム管 : フェーズドシリカカラム（0.53mmφ×15m）
充填剤 : 液相 メチルシリコン
カラム温度 : 60℃（0分）－260℃（3分） 20℃/分
注入口法 : オンカラム方式
検出器 : FPD（フィルター 600nm）
キャリアーガス : 窒素 9mL/分

〔検量線〕標準溶液2 μ Lをガスクロマトグラフに注入し、その得られたピーク高により作成する。

〔定 量〕試料液2 μ Lをガスクロマトグラフに注入し、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〕

$$\text{計算値} \left[\begin{array}{l} \mu\text{g/mL} \\ \text{または} \\ \mu\text{g/g} \end{array} \right] = \text{GCの検出量 (ng)} \times \frac{\text{最終液量 (mL)}}{\text{GC注入量} (\mu\text{L})} \times \frac{1}{\text{試料量 (mLまたはg)}}$$

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〕本分析法の検出限界を下記に示す²⁾。

モノフェニルスズトリクロライド

	試 料 量	検 出 限 界
水 試 料	1 L	0.008 μ g/L
底 質 試 料	10 g	0.08 μ g/Kg
生 物 試 料	10 g	0.11 μ g/Kg

ジフェニルスズジクロライド

	試 料 量	検 出 限 界
水 試 料	1 L	0.048 μ g/L
底 質 試 料	10 g	0.30 μ g/Kg
生 物 試 料	10 g	0.80 μ g/Kg

〔定量限界〕本分析法の定量限界を下記に示す²⁾。

モノフェニルスズトリクロライド

	試 料 量	定 量 限 界
水 試 料	1 L	0.025 μ g/L
底 質 試 料	10 g	0.3 μ g/kg
生 物 試 料	10 g	0.4 μ g/kg

ジフェニルスズトリクロライド

	試料量	定量限界
水試料	1 L	0.160 $\mu\text{g/L}$
底質試料	10 g	1.0 $\mu\text{g/kg}$
生物試料	10 g	2.7 $\mu\text{g/kg}$

試薬・器具

〔試薬〕

酢酸エチル：残留農薬試験用

ヘキサン：残留農薬試験用

エタノール：残留農薬試験用

メタノール：残留農薬試験用

塩化ナトリウム：特級試薬

トロポロン：Aldrich Chemical Company, Inc.

水素化ホウ素ナトリウム：石津製薬製 特級

陽イオン交換樹脂：アンバーライトCG-120

モノフェニルスズトリクロライド：Aldrich Chemical Company, Inc.

ジフェニルスズジクロライド：Aldrich Chemical Company, Inc.

〔器具〕

ロータリーエボレータ：ヘキサン、酢酸エチル混合溶媒を濃縮するのに使用する。

常圧用KD濃縮装置：ヘキサン、酢酸エチル混合溶媒を濃縮するのに使用する。

注射筒：カートリッジカラムの溶媒受けに用いる。

振とう器：抽出に用いる。

注 解

- 1) 2回目の静置は、水層が透明になるまで放置しておく。
 - 2) 常圧で行い、湯浴上の温度は100℃以下にする。
 - 3) 湯浴上の温度を40℃以下にして、溶媒を乾固させないように注意する。
 - 4) 2.5%水素化ホウ素ナトリウム-エタノール溶液を加えるとき発泡するので、スポイドを用い1滴ずつゆっくり滴下する。
 - 5) 窒素は高純度用を用い、流速5 mL/分以下で吹き付ける。有機層を分取、濃縮後、1日以内にGCに注入すること。水素化物が分解し消失する恐れがある。
 - 6) 陽イオン交換樹脂は使用の前に1 N塩酸水溶液10 mLで活性化する。次に、水30 mLを流し溶出液が中性になるのを確認する。最後に、エタノール20 mLを流し洗浄する。また、カラムはカートリッジカラムを用いる(図1)。
- 陽イオン交換樹脂は、アンバーライトCG-120またはTOYOPAK IC-SP Mを用いる。
- 7) 検出限界および定量限界は「検出限界等の定め方について」(昭和60年6月4日)により次のように算出した。

水 質

モノフェニルスズトリクロライド

試料濃度($\mu\text{g/L}$)	0.06	0.12	0.18
応答値 ($\times 10^4 \mu\text{A}$)	1.2	2.8	4.5
標準偏差(σ_R)	0.026	0.031	0.053
検出力(Dn)	0.0021	0.0021	0.0034
検出限界($D \times 3$)		0.008	
定量限界($D \times 10$)		0.025	
不偏分散(Fd)		3.83	

ジフェニルスズジクロライド

試料濃度($\mu\text{g/L}$)	0.06	0.12	0.18
応答値 ($\times 10^4 \mu\text{A}$)	2.0	4.6	9.8
標準偏差(σ_R)	0.126	0.135	0.133
検出力(Dn)	0.010	0.019	0.019
検出限界($D \times 3$)		0.048	
定量限界($D \times 10$)		0.16	
不偏分散(Fd)		3.60	

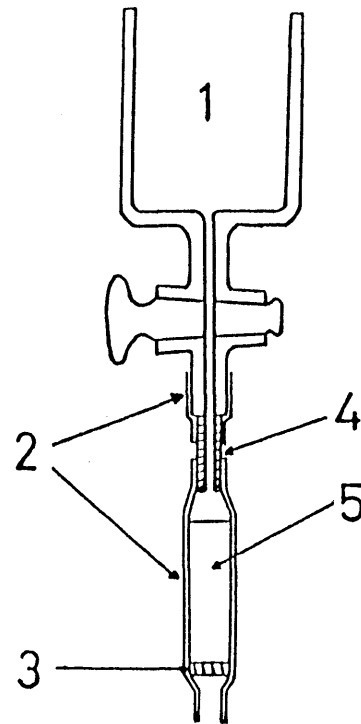


図1 カートリッジカラムの概略図

- 1: シリンジ 2: 熱収縮テフロンチューブ
(7.6mm i.d.)
3: グラスフェイルター 4: ガラスチューブ
5: 陽イオン交換樹脂

底 質

モノフェニルスズトリクロライド

検出限界推定値	($\mu\text{g/kg}$)	0.08
試料濃度	($\mu\text{g/kg}$)	0.8
分析値	(x)	0.44
標準偏差	(Sc)	0.026
検出限界	(DL)	0.082
95%信頼区間		0.052-0.180

ジフェニルスズジクロライド

検出限界推定値	($\mu\text{g/kg}$)	0.48
試料濃度	($\mu\text{g/kg}$)	4.8
分析値	(x)	3.17
標準偏差	(Sc)	0.095
検出限界	(DL)	0.299
95%信頼区間		0.191-0.659

生 物

モノフェニルスズトリクロライド

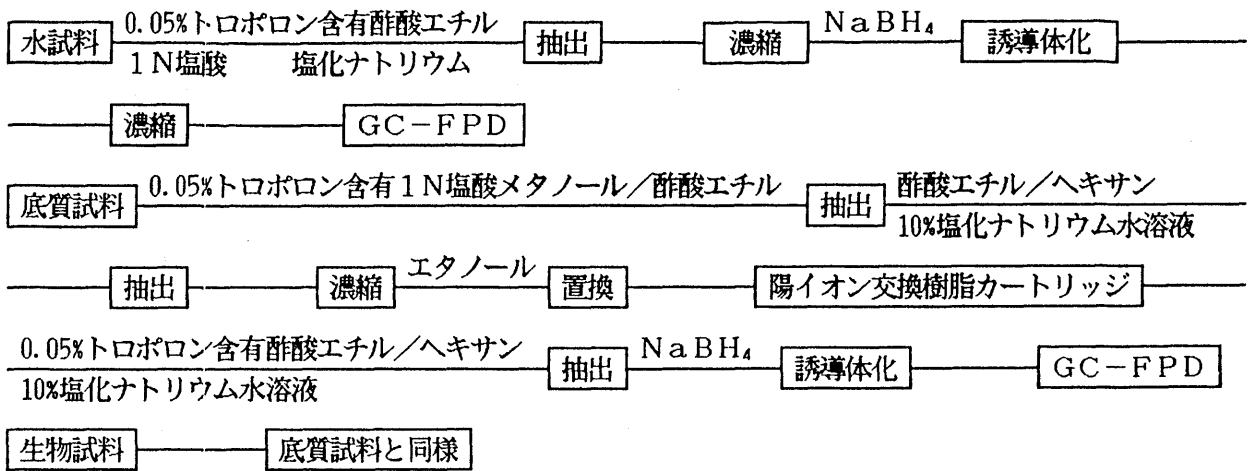
検出限界推定値	($\mu\text{g/kg}$)	0.08
試料濃度	($\mu\text{g/kg}$)	0.8
分析値	(x)	0.52
標準偏差	(Sc)	0.036
検出限界	(DL)	0.113
95%信頼区間		0.072-0.249

ジフェニルスズジクロライド

検出限界推定値	($\mu\text{g/kg}$)	0.48
試料濃度	($\mu\text{g/kg}$)	4.8
分析値	(x)	3.17
標準偏差	(Sc)	0.254
検出限界	(DL)	0.798
95%信頼区間		0.511-1.756

【分析法】

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

1. 検量線 図2に代表的検量線を示す。

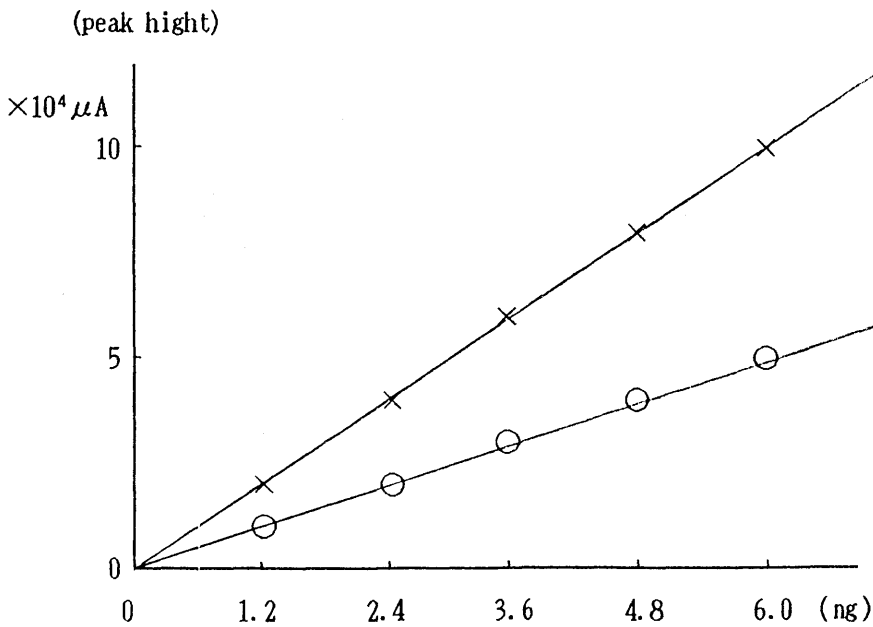


図2 検 量 線

○ モノフェニルスズトリクロライド
× ジフェニルスズジクロライド

2. 低濃度添加回収実験結果 水1Lにモノフェニルスズトリクロライドとジフェニルスズジクロライドをそれぞれ0.1 μ g、底質あるいは生物試料10gにモノフェニルスズトリクロライドとジフェニルスズジクロライドをそれぞれ2 μ g添加し、試料を同様に操作して回収率を求めた。結果を下記に示す。

試料	添加量 (μ g)	モノフェニルスズトリクロライド		ジフェニルスズジクロライド	
		回収率 (%)	変動係数 (%)	回収率 (%)	変動係数 (%)
蒸留水	0.1	91	8.0	81	7.0
河川水	0.1	99	8.0	91	8.0
海水	0.1	104	3.0	86	6.0
底質	2.0	55	6.0	66	3.0
魚	2.0	65	7.0	66	8.0

3. 分解性スクリーニング結果

pH	放置時間	モノフェニルスズトリクロライド			ジフェニルスズジクロライド		
		1時間後(%)	5日後残存率(%)		1時間後(%)	5日後残存率(%)	
			暗所	光照射		暗所	光照射
5		99	98	—	101	81	—
7		104	100	99	102	95	98
9		107	101	—	105	90	—

4. クロマトグラム 図3に代表的なクロマトグラムを示す。

〔環境試料分析〕

1. 実測データ 大阪市内の河川水、海水について分析を行った。これら試料からはモノフェニルスズトリクロライドおよびジフェニルスズジクロライド共に検出されなかった。
2. クロマトグラム例 海水への添加回収実験結果の際のクロマトグラムを図4に示す。

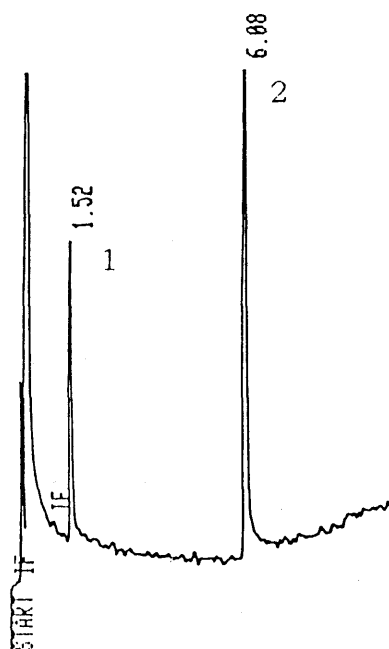


図3 標準品のガスクロマトグラム
1. モノフェニルスズトリクロライド
2. ジフェニルスズジクロライド

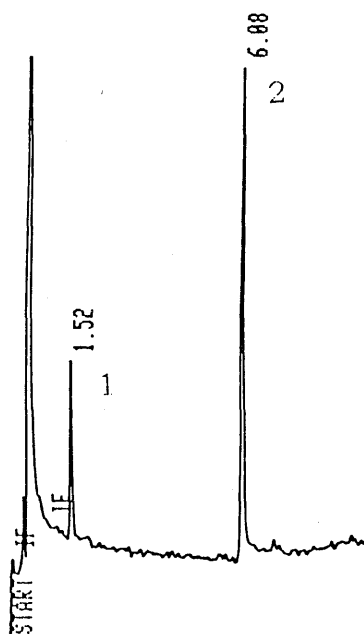


図4 海水試料中からの添加回収実験
1. モノフェニルスズトリクロライド
2. ジフェニルスズジクロライド

〔操作上の注意〕フェニルスズおよびジフェニルスズ化合物はガラスの壁面に吸着する可能性がある。したがって、採水後、1日以内に分析することが望ましい。また、採水ビンは1 L容を用い、試料水を分液ロートに移しかえた後は、1 N塩酸メタノール10 mLで洗浄し、洗浄水を試料水に加える。

【評価】

この方法により、水中にng/Lで存在するモノフェニルスズおよびジフェニルスズ化合物の定量を行うことができる。さらに、トリフェニルスズ化合物や、ブチルスズ化合物の同時定量も可能となるであろう。しかし、底質および生物試料からの回収率が50-60%と低い。回収率を高めるのは今後の課題である。

参考文献

- 1) Taizo Tsuda, Hiroshi Nakanishi, Shigeru Aoki and Junko Takebayashi: Wat. Res., 21 (8), 949-953, 1987.
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室: 化学物質分析法開発マニュアル、pp186-191 (昭和58年)。

担当者 張野宏也 福島実 小田國雄

研究機関名 担当者名	大阪市立環境科学研究所 張野宏也 福島実 小田國雄	
性状項目	水への溶解度	
化学物質名	モノフェニルスズトリクロライド	
測定法	フラスコ法	
測定結果	>10mg/mL	
測定回数	1回	
試薬とその純度 純度97%以上の物を用いた。 分 析 条 件 分 析 機 器 Hewlett Packard 社製 HP 5890 A (FPD) 分 析 条 件 カラム : 溶融シリカカラム 液相メチルシリコン (膜厚 1.5μm) 温度 : カラム 60℃ (0分) - 260℃ (3分) 20℃/分 注入方法: オンカラム方式 流速 : 9mL/分 窒素 分析法の概要 共栓付三角フラスコに水30mLに測定対象物質1mgを入れ、60分間振とうする。2層に分離しないときは、さらに、測定対象物質1mgを加え60分間振とうする。溶解する場合はこれを繰り返す。2層に分離したら、20℃の恒温槽で48時間静置する。次に、3000rpmで遠心分離を10分間行う水層を分取し分析を行う。 標準溶液の調製 標準物質をエタノールに溶解し、15mg/L濃度の溶液を調製する。0.2-1mLを取り0.05トロボロン含有酢酸エチル/ヘキサンで抽出、水素化を経て標準溶液とした。		構造式 $ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{Sn} - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $

研究機関名 担当者名	大阪市立環境科学研究所 張野宏也 福島実 小田國雄
性状項目	水への溶解度
化学物質名	ジフェニルスズジクロライド
測定法	フラスコ法
測定結果	11.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$
測定回数	3回

試薬とその純度

純度97%以上の試薬を用いた。

分 析 条 件

分 析 機 器

Hewlett Packard 社製 HP 5890 A (FPD)

分 析 条 件

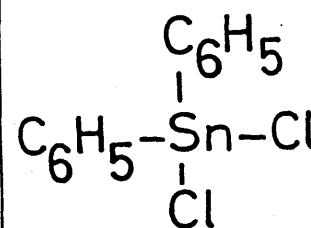
カラム : 溶融シリカカラム 液相メチルシリコン (膜厚 1.5 μm)

温度 : カラム 60°C (0分) - 260°C (3分) 20°C/分

注入方法: オンカラム方式

流速 : 9 mL/分 窒素

構造式



分析法の概要

共栓付三角フラスコに水100 mLを測定対象物質100 mgを入れ、50°Cに30分間保った後、直ちに振とう機で5分間攪はんした。残留粒子を認めたので、溶液の入った三角フラスコを20°Cの恒温水槽中に48時間静置した後、溶液をピペットで採取してガラス繊維製フィルターを用いてろ過し、ろ液を分析した。

標準溶液の調製

標準物質をエタノールに溶解し、15 mg/L濃度の溶液を調製する。0.2 - 1 mLを取り0.05%トリクロロメタン含有酢酸エチル/ヘキサンで抽出、水素化を経て標準溶液とした。

測 定 結 果 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差
測 定 値 1	11.76	10.96	11.90		
2	11.90	11.02	12.30		
3	11.30	10.80	11.83		
平 均 値	11.65	10.93	12.01	11.5	0.550

トリブチルスズ及びトリフェニルスズ化合物の 定量法

構造式

トリブチルスズ化合物 : $(C_4H_9)_3Sn^+X^-$

トリフェニルスズ化合物 : $(C_6H_5)_3Sn^+X^-$

〔分析法概略〕

本分析法は、塩酸酸性とした水質試料から有機スズ化合物を酢酸エチルで抽出した後、陰イオン及び陽イオン交換樹脂を充填したカートリッジで処理する。陽イオン交換樹脂に吸着した有機スズ化合物は塩酸・メタノールで溶離し、ヘキサン／シクロヘキサンで抽出した後濃縮し、グリニャール試薬でアルキル化¹⁾してGC-FPDで分析する方法である。底質試料及び生物試料については、塩酸・メタノール／酢酸エチル混合溶媒で抽出した後ヘキサン／酢酸エチルで再抽出、濃縮した後水質試料と同じ操作を行う。

〔分析試料の保存方法〕

有機スズ化合物は保存容器に吸着され易いことから、以下に示す方法で試料の採取及び保存を行ない、できるだけ速やかに【試料の前処理】に示した方法で処理を行うこと。

水質試料：試料採取用の容器は、合成洗剤で良く洗浄した後、1N塩酸メタノール、水の順に洗浄したガラスビン(11)を使用する。この容器に試料水(11)を採取し、冷暗所(4℃以下)で保存する。

底質試料：湿泥を遠心分離して脱水し、水質試料と同じ方法で洗浄した広口ガラスビンに入れて密栓し、-10℃以下で保存する。

生物試料：ホモジナイズした試料を水質試料と同じ方法で洗浄した広口ガラスビンに入れて密栓し、-10℃以下で保存する。

〔試料の前処理〕

〔水質試料²⁾〕 水質試料を保存していた容器から試料水(11)を分液漏斗(21)に入れ、容器を1N塩酸メタノール100mlで2回洗浄³⁾し、洗液も分液漏斗に入れる。この分液漏斗に塩酸20ml及び塩化ナトリウム100gを加え、酢酸エチル150ml⁴⁾で10分間振り混ぜて抽出し、抽出液を別の分液漏斗(300ml)に入れ、更に酢酸エチル30mlで抽出操作を繰り返す。抽出液を合せ⁵⁾、ヘキサン200ml⁶⁾を加えて20分間放置した後析出した水

層を捨て、無水硫酸ナトリウムで脱水した後^{7, 8)} 茄子型フラスコに入れ、トラップを装備したロータリーエバポレーター（40℃以下）で約0.5ml程度に濃縮、更に乾固しないように注意しながら、窒素ガス気流中で溶媒を揮散させる。トラップを少量のエタノールで洗浄、残渣はエタノールに溶かして先の洗液と合せ、10ml定容とした後イオン交換樹脂によるカートリッジ処理用試料⁹⁾とする。

【底質試料¹⁰⁾】 湿泥10gに1N塩酸・メタノール／酢酸エチル混合溶液(1:1, v/v)70 mlを加えて30分間振り混ぜ¹¹⁾、No.5Aの汙紙で吸引汙過し、残渣を少量の1N塩酸・メタノール／酢酸エチル混合溶液で洗浄し、洗液も汉過する。汉液を分液漏斗に入れ、汉液と同容量の10%塩化ナトリウム溶液を加え、酢酸エチル／ヘキサン(3:2, v/v)25mlで2回抽出し、抽出液を別の分液漏斗に入れる。抽出液にヘキサン200ml⁸⁾を加えて振り混ぜ、20分間放置した後、析出した水層を捨て、無水硫酸ナトリウムで脱水^{7, 8)}し、以後【水質試料】と同様に処理する。

【生物試料¹⁰⁾】 試料10gに1N塩酸・メタノール／酢酸エチル混合溶液(1:1, v/v)70 mlを加えて5分間ホモジナイズ¹²⁾し、No.5Aの汉紙で吸引汉過し、残渣を少量の1N塩酸・メタノール／酢酸エチル混合溶液で洗浄し、洗液も汉過する。汉液を分液漏斗に入れ、汉液と同容量の10%塩化ナトリウム溶液を加え、酢酸エチル／ヘキサン(3:2, v/v)25mlで2回抽出し、抽出液を別の分液漏斗に入れる。抽出液にヘキサン200ml⁸⁾を加えて振り混ぜ、20分間放置した後、析出した水層を捨て、無水硫酸ナトリウムで脱水^{7, 8)}し、以後【水質試料】と同様に処理する。

【試験溶液の調製¹³⁾】

試料の抽出エタノール溶液5～10mlを直列に接続したカートリッジA, Bに通し（流速は自然落下、1～2ml/min程度）、有機スズ化合物を陽イオン交換樹脂（カートリッジB）に吸着¹⁴⁾させる。更に、接続した状態のカートリッジA, Bにエタノール20 mlを通して樹脂に吸着した妨害有機物を溶離させこの溶離液は捨てる。カートリッジA, Bを取り外し、カートリッジBに1N塩酸メタノール15mlを通し（流速は自然落下、1～2ml/min程度）で有機スズ化合物を溶離させ、溶離液に10%塩化ナトリウム溶液15 mlを加え、ヘキサン／シクロヘキサン(1:1, v/v)2.5mlで2回有機スズ化合物を抽出¹⁵⁾する。抽出液を25ml共栓付き試験官に入れ、窒素ガス気流中で約1mlに濃縮する。この濃縮試料にプロピルマグネシウムブロマイド(2ml)のTHF溶液約1mlを加えて振り混ぜ、40℃の水浴中で30分間放置する¹⁶⁾。反応溶液に1N硫酸10mlを徐々に加えて過剰のグリニャール試薬を分解し、メタノール10ml¹⁷⁾、内部標準物質としてヘキシルトリブチルスズ¹⁸⁾を添加した後、生成物をヘキサン2.5mlで2回抽出する。この抽出液を合せ、水質試料のような低濃度の試料については窒素ガス気流中で約0.1～1mlに濃縮し、GC用試験溶液¹⁹⁾とする。

【空試験溶液の調製】

試料と同量の水を用い、【試料の前処理】及び【試験溶液の調製】と同様に操作して空試験溶液とする。

【標準溶液の調製】

塩化トリフェニルスズ75mg、塩化トリブチルスズ25mgを精秤し、酢酸エチル／エタノール(1:1, v/v)²⁰⁾に溶かして25ml定容とし塩化トリフェニルスズ3000mg/l及び塩化トリブチルスズ1000mg/l濃度の標準混合原液を調製する。標準混合原液をエタノールで希釈し、塩化トリフェニルスズ150mg/l及び塩化トリブチルスズ50mg/l濃度の標準混合溶液を調製する。この標準混合溶液1mlを1N塩酸メタノール15mlに溶かし、10%塩化ナトリウム溶液15mlを加えてヘキサン／シクロヘキサン(1:1, v/v)5mlで2回抽出し、抽出液をヘキサンで10ml定容とする。抽出液の0.1~1ml (塩化トリフェニルスズ1.5~15 μ g、塩化トリブチルスズ0.5~5 μ gに相当する。)を段階的に分取し、プロピルマグネシウムブロマイド(2 π l)のTHF溶液約1mlを加えて振り混ぜ、40℃の水浴中で30分間放置する。反応溶液に1N硫酸10mlを加えて過剰のグリニャール試薬を分解し、メタノール10mlを加えた後、内部標準物質としてヘキシルトリブチルスズ1.5 μ gを添加し、生成したプロピルトリブチルスズ及びプロピルトリフェニルスズをヘキサン2.5mlで2回抽出、抽出液を合せて5ml定容とし標準溶液とする。

【測定】

【GCの条件】

装置：フレイムホトメトリック検出器及びキャピラリーが装備できるガスクロマトグラフを使用する。

検出器²¹⁾：フレイムホトメトリック検出器 (有機スズ用フィルター付)

カラム：Ultra-1(Crosslinked methylsilicone gum, 0.32mm i.d. x 25m, df=0.52 μ m) (メチルシリコンあるいはフェニルシリコン系の化学結合型の液相を使用する)、カラム温度：80℃(2min)~(8℃/min)~250℃、キャリアーガス：ヘリウムガス(2~2.5ml/min)、検出器温度：260℃、試料注入口温度：260℃、スプリット比：1/4(試料注入量：5 μ l)又はスプリットレス(試料注入量：2 μ l)で分析する。

【検出器条件】

水素ガス流量：100~120ml/min、 空気流量：50~60ml/min

【検量線】

塩化トリフェニルスズ及び塩化トリブチルスズ0.1~3mg/l濃度の標準試験溶液を調製、標準試験溶液 2~5 μ lをGCに注入し、ピーク高²²⁾で検量線を作成する。

【定量】

試験溶液 2~5 μ lをGCに注入し、ピーク高²²⁾で定量する。なお、トリフェニルスズ化合物は塩化物に換算して定量し、トリブチルスズ化合物はTBTOに換算(補正係数0.916)して定量する。

【定量限界】

水質試料：1lの試料を分析し、0.1mlに濃縮した場合、

トリフェニルスズ化合物(塩化物換算)=0.005 μ g/l、

トリブチルスズ化合物(TBTO換算)=0.003 μ g/l

底質及び生物試料：10gの試料を分析した場合、

トリフェニルスズ化合物 (塩化物換算) = $0.0005 \mu\text{g/g}$ 、

トリブチルスズ化合物 (TBTO換算) = $0.0003 \mu\text{g/g}$

試薬・器具

【試薬】

エタノール、メタノール及びヘキサン等の有機溶剤は残留農薬試験用、シクロヘキサン及び塩酸は精密分析用を使用し、その他の試薬類は特級試薬を使用する。

プロピルマグネシウムブロマイド：市販の2molテトラヒドロフラン(THF)溶液を使用する。

ヘキシルマグネシウムブロマイド：市販の2molエーテル溶液を使用する。

陰イオン交換樹脂²³⁾：陰イオン交換樹脂(例えば三菱化成MCI GEL CA08P(75~150 μ)50mlに水50ml及び硫酸ヒドラジン0.5gを加えて保存したものを使用する。

陽イオン交換樹脂：Amberlite CG-120(100~200mesh)のようにエタノールなどの溶媒に溶けない陽イオン交換樹脂を使用する。

【器具】

カートリッジA²⁴⁾：PTFE熱収縮チューブ(7.6mm i.d. x 7cm)の一端にガラスフィルター(8mm ϕ 、ポアサイズ 50μ)をセットし、既報(参考文献 5 参照)の方法でチューブを収縮させてフィルターを固定する。もう一方の先端はフィルターをつけずにチューブを収縮させて陰イオン交換樹脂充填用のカートリッジを作製する。水に懸濁させた陰イオン交換樹脂をパスツールピペットを用いて、作製したカートリッジに充填(約2cm)する。樹脂を充填したカートリッジは、コネクターでシリンジに接続し、0.2N水酸化ナトリウム10ml、水20ml、エタノール20mlの順に洗浄して使用²⁵⁾する。なお、一度分析に使用したカートリッジAは、陰イオン交換樹脂を再充填して使用する。

カートリッジB²⁴⁾：上記の方法で調製したカートリッジに、水に懸濁させた陽イオン交換樹脂を約2cm充填し、1N塩酸10ml、水20ml、エタノール20mlの順に洗浄して使用²⁵⁾する。一度使用したカートリッジBは、1N塩酸・メタノール20ml、水20ml、エタノール20mlの順に洗浄して再使用する。図-1に試料精製用カートリッジの概略図を示す。

その他：分液漏斗(2l、300ml、100ml)、25ml共栓付試験管(1ml単位が目盛付)、パスツールピペット

【分析法注解】

(1) アルキル化の他に、水素化して試験溶液を調製してもよい。

調製方法については【試験溶液の調製】において、窒素ガス気流中で濃縮した試料に2.5%水素化ホウ素ナトリウムのエタノール溶液7mlを加えて20分間放置する。反応溶液に水7mlを加え、内部標準物質としてヘキシルトリブチルスズを添加した後、生成した水素化トリブチルスズ及び水素化トリフェニルスズをヘキサン2mlで2回抽出する。低濃度の試料については、抽出液を窒素ガス気流中で約

0.1~1mlに濃縮し、GC用試験溶液とする。

標準溶液は、【標準溶液の調製】で調製したヘキサン／シクロヘキサン抽出液0.2~3mlに2.5%水素化ホウ素ナトリウムのエタノール溶液7mlを加え、上記の方法で水素化、内部標準物質としてヘキシルトリブチルスズを添加して標準試料とする。なお、有機スズ化合物を質量スペクトルで同定する場合は、水素化物として試験溶液を調製した方がよい。

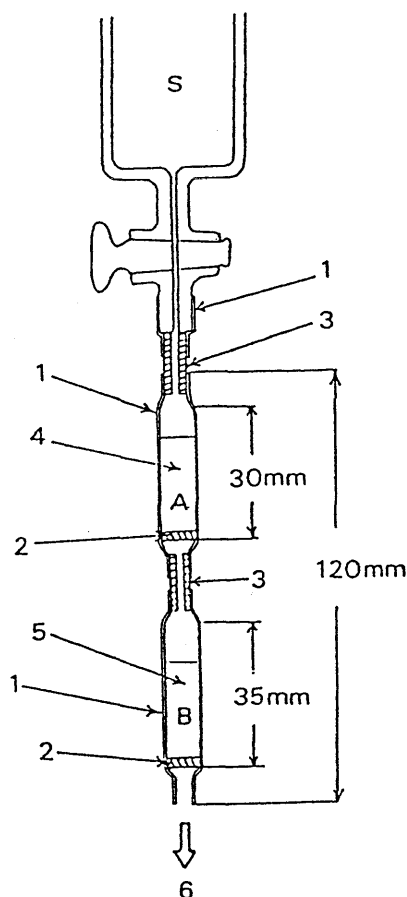


図-1 試料精製用カートリッジの構成図

A：カートリッジA(7.6mm i.d. x 5.5cm)、B：カートリッジB(7.6mm i.d. x 5.5cm)、S：シリンジ

(1)PTFE熱収縮チューブ(7.6mm i.d.)、(2)ガラスフィルター(50 μ)、
(3)ガラスチューブ(5mm x 2cm)、(4)陰イオン交換樹脂、(5)陽イオン交換樹脂
、(6)試料を溶離させる方向

- (2) 浮遊物質の少ない水質試料であれば抽出溶媒にジクロロメタンを使用してもよい。
- (3) 容器に吸着されている有機スズ化合物を完全に洗浄する。
- (4) 酢酸エチルは水に良く溶けるので、振り混ぜて静置した際に酢酸エチル層が50ml以上残るように酢酸エチルを加えて抽出する。
- (5) 多量のエマルションが生成された場合には、抽出液をNo.5Aの濾紙で吸引濾過し、残渣を少量(10~20ml)の1N塩酸メタノール／酢酸エチル溶液で洗浄し、洗液と濾

液を合せて分液漏斗に入れる。これに10%塩化ナトリウム溶液20mlを加えて振り混ぜ、分離した水層を更にヘキサン50mlで抽出して先の酢酸エチル抽出液と合わせる。

- (6) ヘキサンを加えるのは酢酸エチルに混入した水を除去するためである。
- (7) 脱水が完全でない場合には添加するヘキサン量を増やすか、無水塩化カルシウムで脱水してもよい。
- (8) 脱水に使用した無水硫酸ナトリウム及び分液漏斗等の洗浄にはヘキサンを使用すること。
- (9) 抽出試料のエタノール溶液は冷暗所で保存すれば長期間安定である。
- (10) アルカリ分解した後抽出してもよい。操作方法は以下に示す。

分液漏斗に試料10g、2N水酸化カリウムエタノール溶液50mlを加えて30分間室温で振り混ぜる。次に塩酸20ml、10%塩化ナトリウム溶液50mlを加え、ヘキサン／酢酸エチル(1:1, v/v)50ml、30mlで2回抽出する。ヘキサン200mlを加えて脱水し、以後水質試料と同様に処理する。
- (11) 底質が均一に分散するように注意する。均一にならない場合には、1N塩酸メタノール／酢酸エチル溶液70mlを加えてホモジナイズしてもよい。
- (12) 細かく裁断され、分散させた試料であれば底質試料とおなじように分液漏斗で振り混ぜながら抽出してもよい。
- (13) トリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物濃度が20ng/l以上で、妨害有機物の少ない水質試料であればイオン交換樹脂カートリッジによる試料の精製を省略してもよい。その場合には以下に示す方法で試験溶液を調製する。

試料のエタノール溶液に塩酸3ml、10%塩化ナトリウム溶液17mlを加え、ヘキサン／シクロヘキサン(1:1, v/v)2.5mlで2回抽出し、【試験溶液の調製】における”抽出液を25ml共栓付き試験官に入れ、窒素ガス気流中——”以下の操作を行い、試験溶液を調製する。
- (14) 有機スズ化合物は陽イオン交換樹脂にはイオン交換反応で吸着されるが、陰イオン交換樹脂にはイオン交換反応では吸着されない。
- (15) 抽出溶媒にジクロロメタンを使用すればジアルキルスズ化合物の抽出も可能である。操作は以下に示す。

1N塩酸メタノール溶液を分液漏斗に入れ、10%塩化ナトリウム溶液30mlを加え、ジクロロメタン7mlで2回有機スズ化合物を抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、窒素ガス気流中でジクロロメタンを揮散させる。残留物をヘキサン1mlに溶かし、以下、グリニャール試薬でアルキル化して分析する。

- (16)ヘキシル化以外に、ペンチルマグネシウムブロマイドを用いてペンチル化してもよい。
- (17)メタノールを加えるのは、多量のTHFがヘキサン抽出液中に混入するのを防ぐためである。
- (18)内部標準物質には、メチルトリブチルスズ、テトラブチルスズ等を使用しても良い。合成法はそれぞれのグリニヤール試薬を使用すれば、ヘキシルトリブチルスズと同じ。
- (19)試験溶液は冷暗所に保存すれば、1月以上安定である。
- (20)高濃度のトリフェニルスズ化合物はエタノールに難溶であり、エタノールと酢酸エチルとの混合溶媒を使用する。
- (21)GC/MSの選択イオン検出法(SIM)で定量してもよい。しかし、有機錫化合物をグリニヤール試薬でアルキル化すると、試験溶液中にグリニヤール試薬の分解生成物が多量に混入する。これらの分解物はFPDでは影響しないが、GC/MSでは妨害となる。GC/MS-SIMで定量する場合は、選択イオンに注意すること。
- (22)有機スズ化合物のピークはテーリング(参考文献2参照)するため、ピーク高で定量した方がよい。
- (23)陰イオン交換樹脂によっては、トリフェニルスズ化合物が定量的に回収できないものがある。必ず、標準試料をエタノール5mlに添加し、この試料を用いてカートリッジの回収実験を行い、トリフェニルスズ化合物のエタノールによる溶離パターンを求め、回収率が90%以上得られる樹脂を使用すること。
- (24)エタノール等の有機溶剤に溶けない樹脂を充填した市販のカートリッジ、例えばTOYOPACK IC-SP M及びTOYOPACK DEAE M等を使用してもよい。しかし、樹脂のイオン交換容量が不十分な場合があるので、あらかじめ、水を用いた添加回収実験を行い、トリフェニルスズ及びトリブチルスズ化合物の回収率が80~90%以上得られることを確認しておくこと。
- (25)カートリッジ内に気泡が入らないように注意すること。

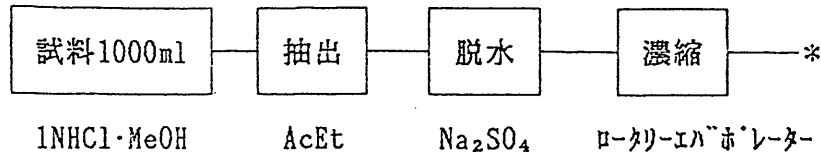
§ 2 解説

【分析法】

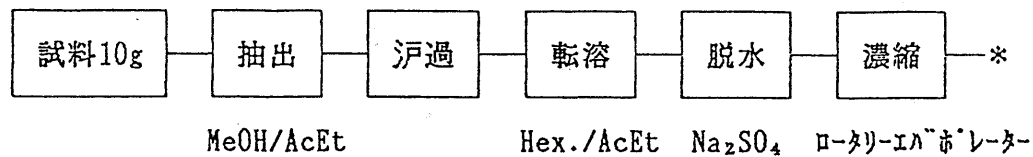
【分析法フローチャート】

抽出操作

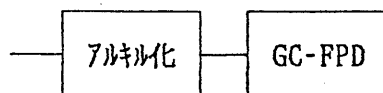
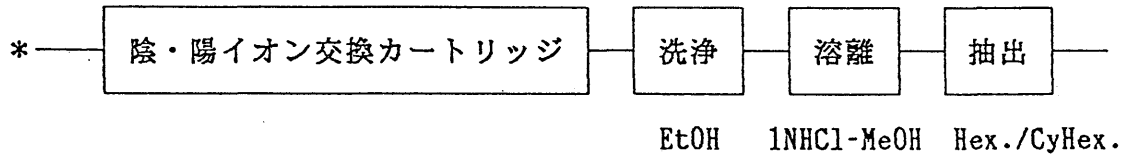
【水質試料】



【底質・生物試料】



分離精製



ケリニール試薬

*ケリニール試薬：プロピルマグネシウムブロマイド（2モル、THF溶液）

【分析法の検討】

(1) 検量線

図-2に代表的な検量線を示し、標準試料のガスクロマトグラム例を図-3に示した。

(2) 添加回収実験結果

海水試料の添加回収実験結果を表-1に、底質試料は表-2、生物試料については表-3に示した。

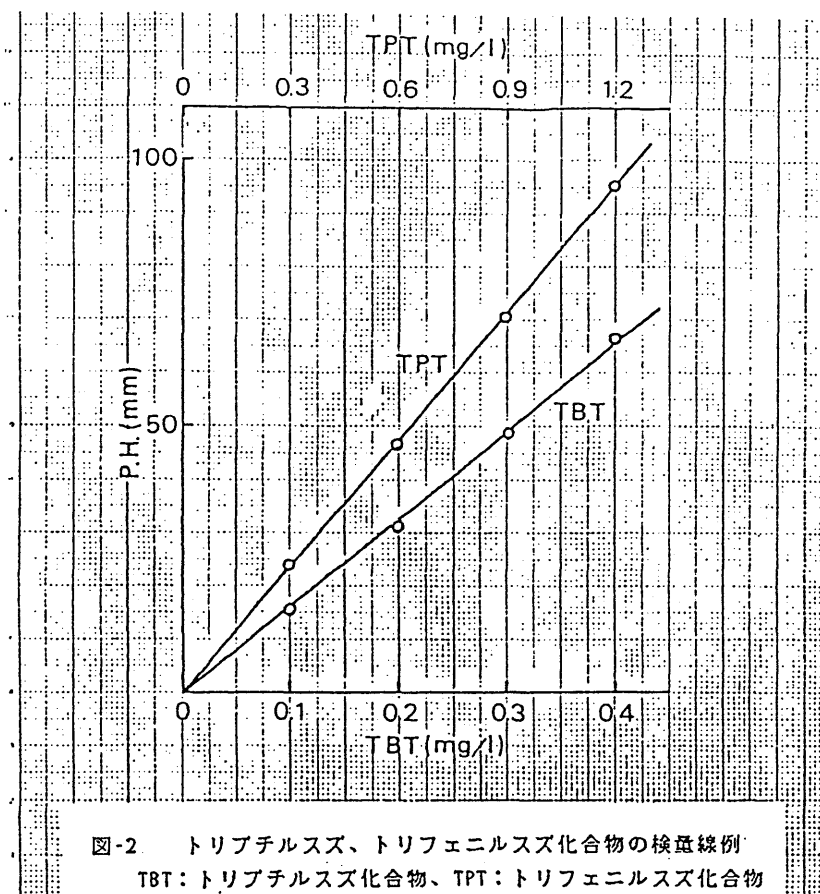


図-2 トリブチルスズ、トリフェニルスズ化合物の検量線例
TBT：トリブチルスズ化合物、TPT：トリフェニルスズ化合物

表-1 水質試料の添加回収実験結果

物質名	添加量 (μg)	測定値 (μg)	回収率 (%)	RSD
TBT	0	0.146	-	-
TBT	0.500	0.619 ± 0.0243	94.6	5.4
TPT	0	0.056	-	-
TPT	1.500	1.244 ± 0.0834	79.2	8.9

*試料水は1lを分析し、n=4、TBT：トリブチルスズ化合物（塩化物換算）、
TPT：トリフェニルスズ化合物（塩化物換算）

表-2 底質試料の添加回収実験結果

物質名	添加量 (μg)	測定値 (μg)	回収率 (%)	RSD
TBT	0	0.495	-	-
TBT	2.00	2.518 ± 0.126	101.2	6.2
TPT	0	0.046	-	-
TPT	6.00	3.738 ± 0.260	61.6	7.0

*5gの標準底質試料を分析し、n=5、TBT：トリブチルスズ化合物（塩化物換算）
TPT：トリフェニルスズ化合物（塩化物換算）

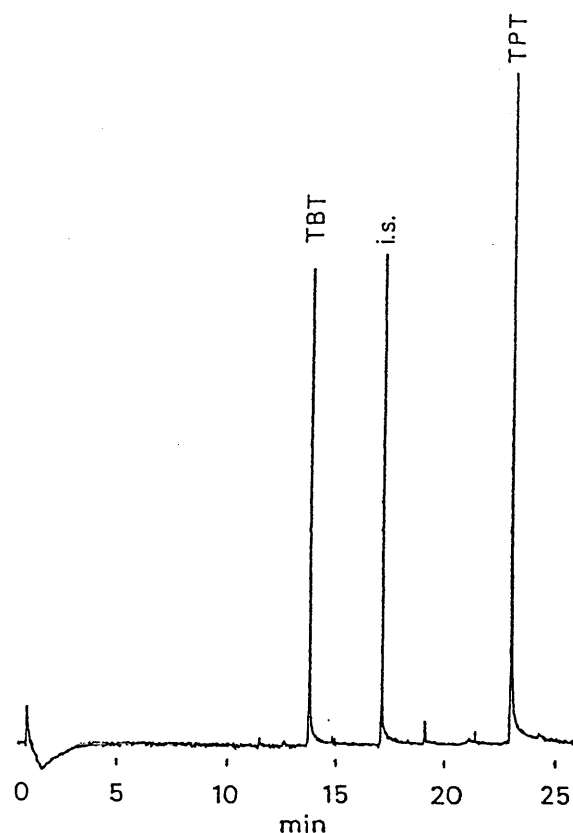


図-3 標準物質のクロマトグラム例

TBT: トリブチルスズ化合物($0.3 \mu\text{g/ml}$)、

i.s.: 内部標準物質(ヘキシルトリブチルスズ、 $0.3 \mu\text{g/ml}$)

TPT: トリフェニルスズ化合物($0.9 \mu\text{g/ml}$)

表-3 魚肉試料による添加回収実験結果

物質名	添加量(μg)	測定値(μg)	回収率(%)	RSD(%)
TBT	0	1.02	-	-
TBT	5	5.57 ± 0.31	90.8	6.8
TPT	0	6.6	-	-
TPT	15	19.11 ± 1.53	83.4	12.1

* 3gの試料を分析し、n=5、SD:標準偏差、RSD:相対標準偏差

TBT:トリブチルスズ化合物(塩化物換算)、TPT:トリフェニルスズ化合物(塩化物換算)

(3)抽出方法の検討

① 水質試料の抽出溶媒として、ジクロロメタン及び酢酸エチルについて検討した。ジクロロメタンによるトリブチルスズ化合物(TBT)の添加回収実験結果は定量的であったが、浮遊物質の多い実試料ではトリフェニルスズ化合物(TPT)の抽出効率は低下

する傾向にあった。酢酸エチルでは、TBTは94%程度であったが、TPTでは70～80%とジクロロメタンよりも良好な結果が得られた。そこで、本報告では抽出溶媒は酢酸エチルを使用することにした。しかし、浮遊物質の少ない試料では良好な結果が得られたことから、このような試料ではジクロロメタンを使用してもよいことにした。ジクロロメタンを使用すると濃縮操作によるTBTの損失が少なくなる。

② 各種溶媒に対するTPTの溶解度は以下の順であった。

酢酸エチル>ジクロロメタン>エチルエーテル、エタノール、ベンゼン、シクロヘキサン、ヘキサン

③ 標準試料やイオン交換樹脂で精製した試料についてはヘキサンでもTPTは定量的に抽出できた。しかし、本報告では、精製試料はシクロヘキサン／ヘキサンの混合溶媒を抽出溶媒として使用することにした。

シクロヘキサン／ヘキサン混合溶媒の代りにジクロロメタンを使用すれば、ジアルキルスズ化合物の抽出及び定量も可能である。

④ 表-4にTBTの保存容器による影響について示したが、水質試料を保存するとかなりの有機スズ化合物が容器へ吸着される。表-4の結果を考慮し、水質試料はガラスビンで保存し、全量分析することにした。

表-4 有機スズ化合物濃度の保存容器による影響

試料	試料No.	保存容器	TBT添加濃度 ($\mu\text{g/l}$)	TBT ($\mu\text{g/l}$)	TPT ($\mu\text{g/l}$)
海水	T-8	ガラス	0	0.080	0.015
海水	T-8	ポリビン	0	0.048	0.015
人工海水	A	ガラス	0.20	0.20	-
人工海水	A	ポリビン	0.50	0.31	-

*容器は全て1N塩酸メタノールで洗浄して分析した

底質試料では、TPTの回収率が約60%と良好な結果は得られなかった。この点についてはアルカリ分解などの抽出操作を含めて更に検討する必要がある。

⑥ 魚肉試料を以下に示す方法で抽出し、その抽出効率を比較し表-5に示した。

A: 試料5gを共栓付遠沈管に採り、水10ml、塩酸2ml、ヘキサン／エチルエーテル(3:2, v/v)20mlを加えて3分間振り混ぜ、2500rpmで5分間遠心分離し、上澄みの抽出溶媒をパスツールピペットで分取した。更に、遠沈管にヘキサン／エチルエーテル(3:2, v/v)20mlを加えて振り混ぜ、同様の抽出操作を3回繰り返した。抽出液を合せ、ロータリーエバポレーター(40℃以下)で濃縮、エタノールに溶かして10mlとし、以下、【試験溶液の調製】と同様に操作してTBT及びTPTを定量した。【参考文献 9 参照】

B: 試料5gを共栓付遠沈管に採り、メタノール20ml、塩酸2ml、ヘキサン20mlを加

えて3分間振り混ぜ、2500rpmで5分間遠心分離し、上澄みの抽出溶媒をパスツールピペットで分取した。更に、遠沈管にヘキサン20mlを加えて振り混ぜ、同様の抽出操作を行い、抽出液を合せてロータリーエバポレーター(40℃以下)で濃縮、エタノールに溶かして10mlとし、以下、【試験溶液の調製】と同様に操作してTBT及びTPTを定量した。[参考文献 10 参照]

C: 試料5gを小さく裁断し、以下、本法の底質試料と同じ方法で分析してTBT及びTPTを定量した。

表-5 各種抽出溶媒によるTBT、TPT抽出効率の比較

抽出方法	精製方法	TBT($\mu\text{g/g}$)	TPT($\mu\text{g/g}$)
A	陰・陽イオン交換樹脂	0.054	0.39
B	陰・陽イオン交換樹脂	0.19	1.0
C	陰・陽イオン交換樹脂	0.30	1.9

*それぞれホモジナイズした魚肉試料5gを分析した

表-5より、本法によるメタノール／酢酸エチル抽出法で最も良好な結果が得られた。なお、B法で良好な抽出効率を得られなかったのは、参考文献のようにホモジナイズしながら抽出しなかったためと考えられる。

(4) GCクロマトグラム

代表的な水質、底質及び生物試料のクロマトグラム例を図-4～6に示した。

なお、図-5の底質試料のクロマトグラムにおいて、TBT、TPT以外にシクロヘキシルスズ及びオクチルスズ化合物が検出されているが、これらの有機スズ化合物はまだGC/MSでは同定していない。今後の検討課題である。

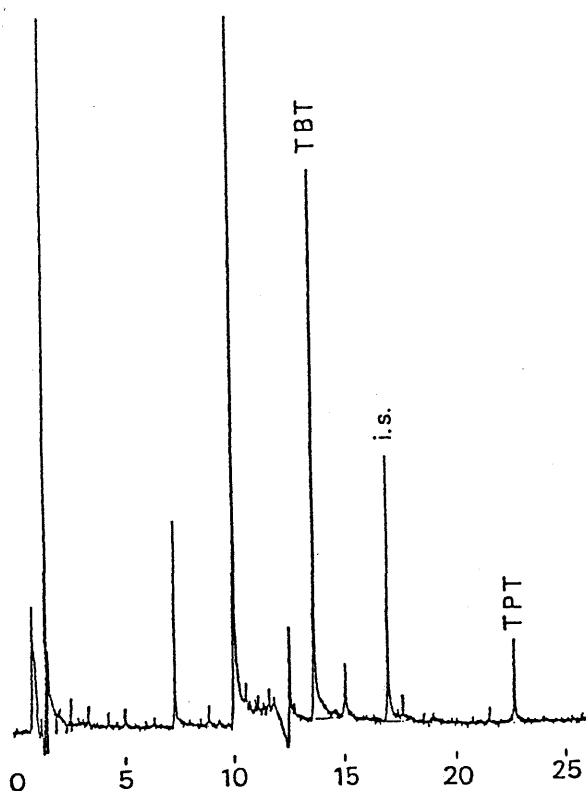


図-4 水質試料のクロマトグラム例

TBT：トリブチルスズ化合物、i.s.：内部標準物質
TPT：トリフェニルスズ化合物

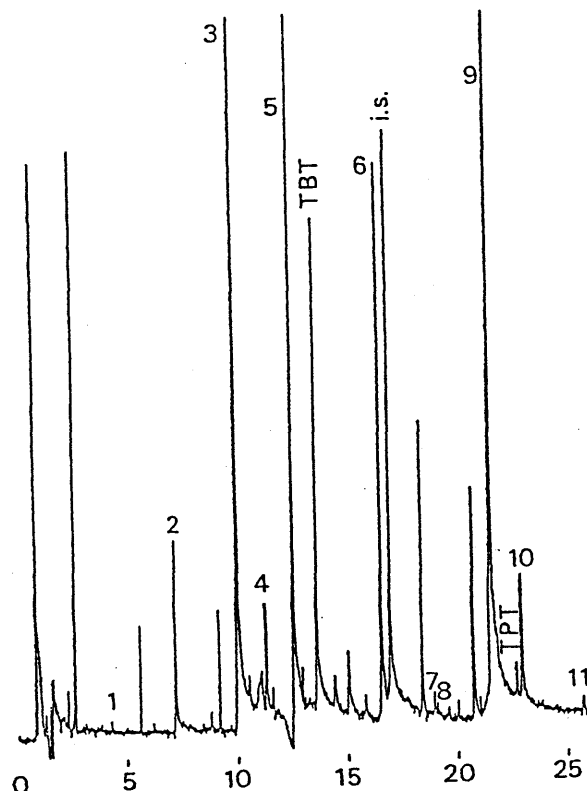


図-5 底質試料のクロマトグラム例

TBT：トリブチルスズ化合物 i.s.：内部標準物質
TPT：トリフェニルスズ化合物
(1)ジメチルスズ化合物、(2)モノメチルスズ化合物、
(3)テトラプロピルスズ、(4)モノブチルスズ化合物、
(5)ジブチルスズ化合物、(6)モノオクチルスズ化合物、
(7)ジフェニルスズ化合物、(8)ジシクロヘキシルスズ化合物、
(9)ジオクチルスズ化合物、(10)トリシクロヘキシルスズ化合物、
(11)トリオクチルスズ化合物

(5) TBT、TPTの同定法

グリニャール試薬で有機スズ化合物をアルキル化すると、試薬からの多量の分解生成物が妨害し、TBT、TPTを質量スペクトルで同定することは困難で、同定は選択イオン検出法(SIM)で行う。選択イオンは、図-7に示したマススペクトルを参考に、以下のイオンを使用する。なお、水質試料(海水)及び標準底質のSIMクロマトグラム例を図-8～9に示す。

プロピルトリブチルスズ : m/z 291, 277, 179

プロピルトリフェニルスズ : m/z 350, 348

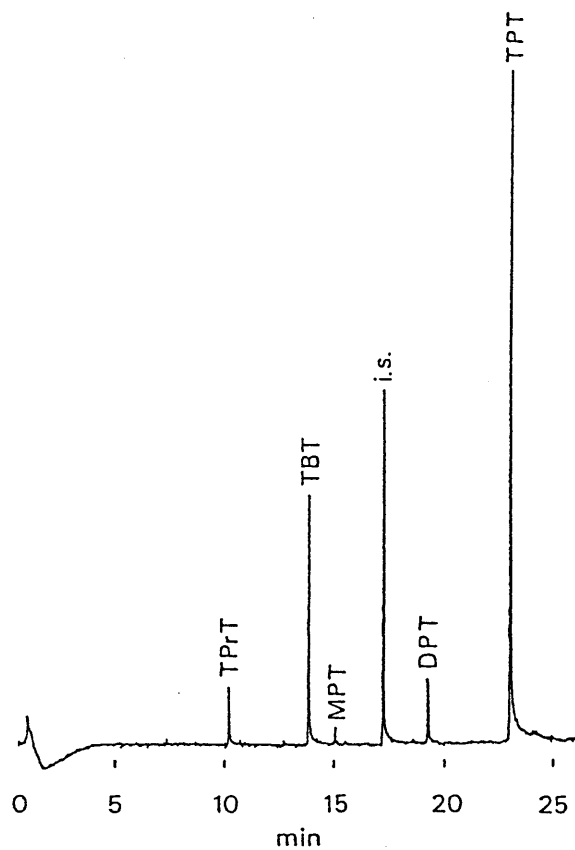


図-6 魚肉試料のクロマトグラム例

TBT: トリブチルスズ化合物、MPT: モノフェニルスズ化合物、
i.s.: 内部標準物質、DPT: ジフェニルスズ化合物、
TPT: トリフェニルスズ化合物

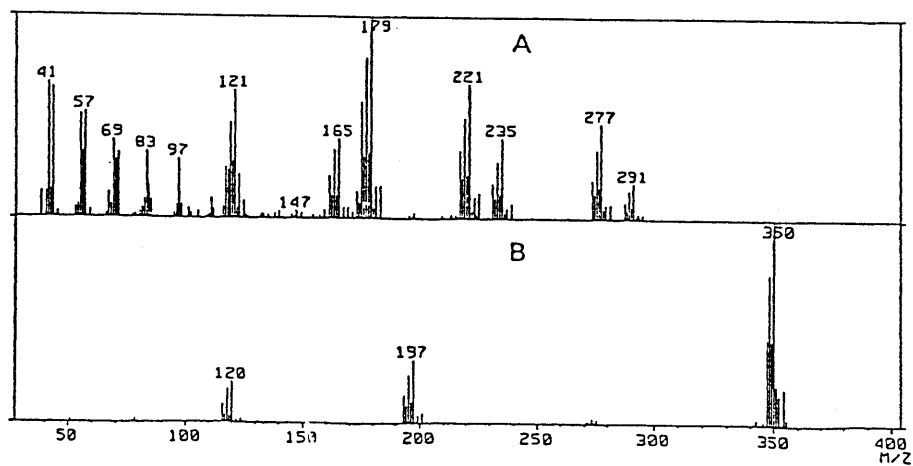


図-7 プロピルトリブチルスズ、プロピルトリフェニルスズの質量スペクトル例

A: プロピルトリブチルスズ、B: プロピルトリフェニルスズ

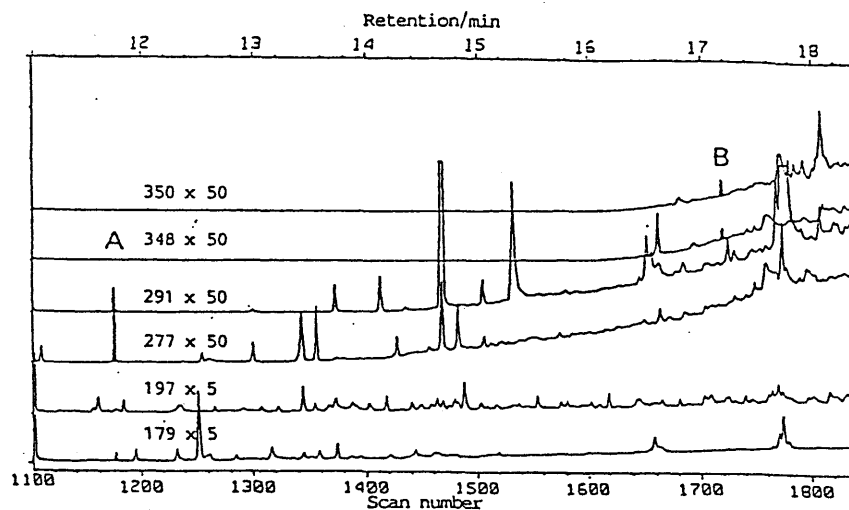


図-8 水質試料のSIMクロマトグラム例

A : プロピルトリブチルスズ、B : プロピルトリフェニルスズ

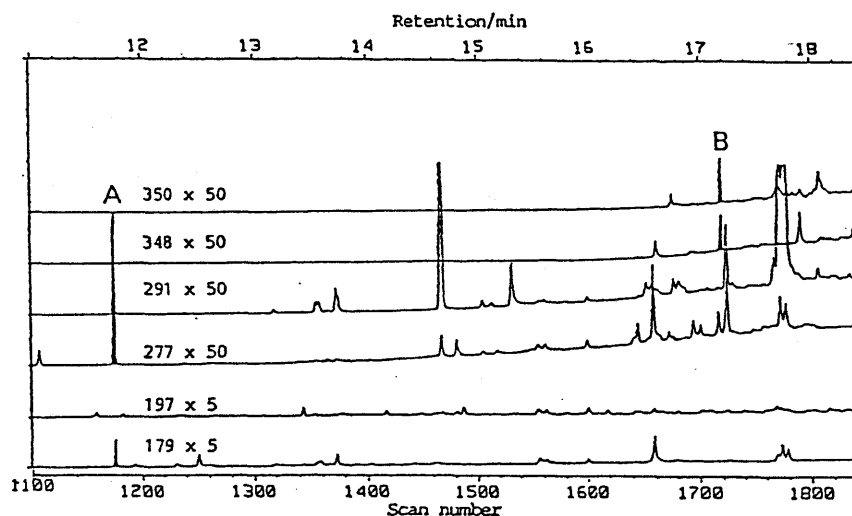


図-9 底質試料のSIMクロマトグラム例

A : プロピルトリブチルスズ、B : プロピルトリフェニルスズ

(6) TBT、TPTを水素化物として分析すると質量スペクトルによる同定が可能である。標準試料及び魚肉から検出されたTBT、TPTの質量スペクトル例を図-10～11に示した。

(7) 陽イオン交換樹脂だけで試料を精製しても、トリフェニルスズ化合物が溶離される付近の妨害生体成分は完全に除去できなかったが、本法の陰・陽イオン交換樹脂による精製法を応用するとこれらの妨害成分を選択的に除去できた。図-12に魚肉試料のGC/MSクロマトグラム例を示した。

(8) アルキルスズ化合物のFPD検出器における放射光特性

テトラブチルスズの放射光の分布を図-13に示す（参考文献 8 参照）。

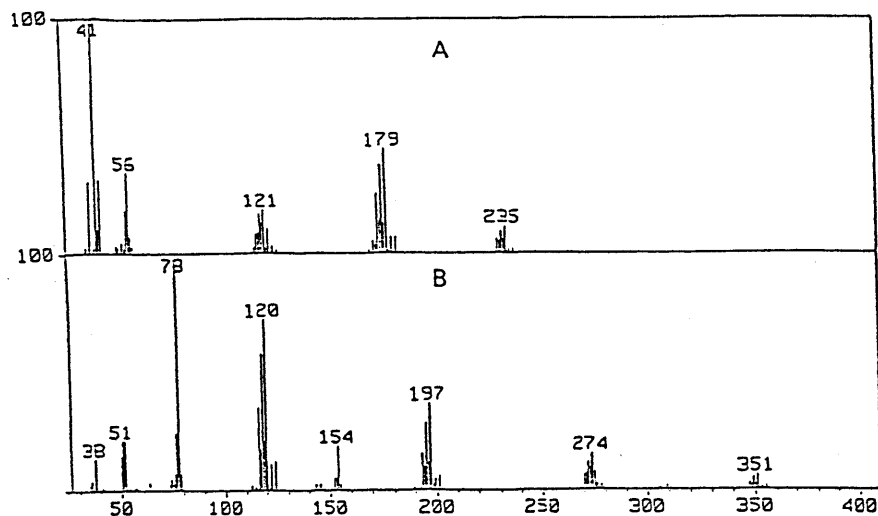


図-10 水素化トリブチルスズ、水素化トリフェニルスズの質量スペクトル例

A : 水素化トリブチルスズ、B : 水素化トリフェニルスズ

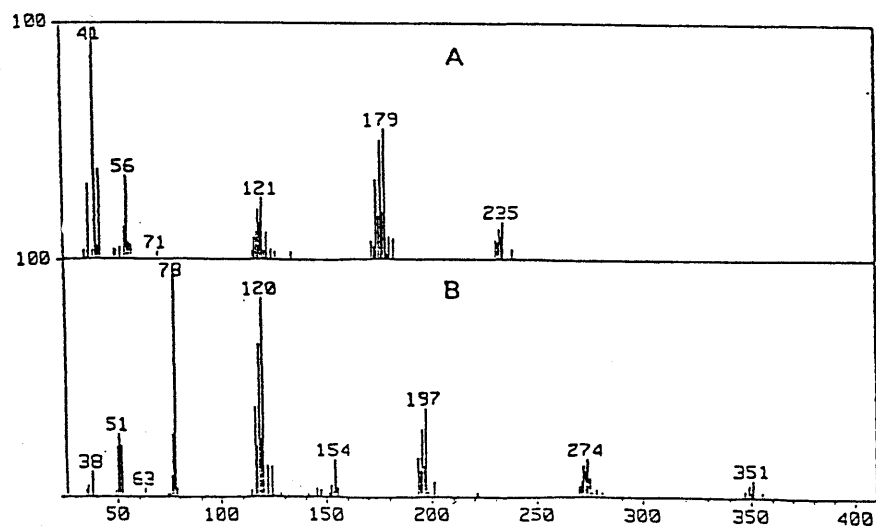


図-11 魚肉試料から検出されたトリブチルスズ、トリフェニルスズ化合物の質量スペクトル例

A : 水素化トリブチルスズ、B : 水素化トリフェニルスズ

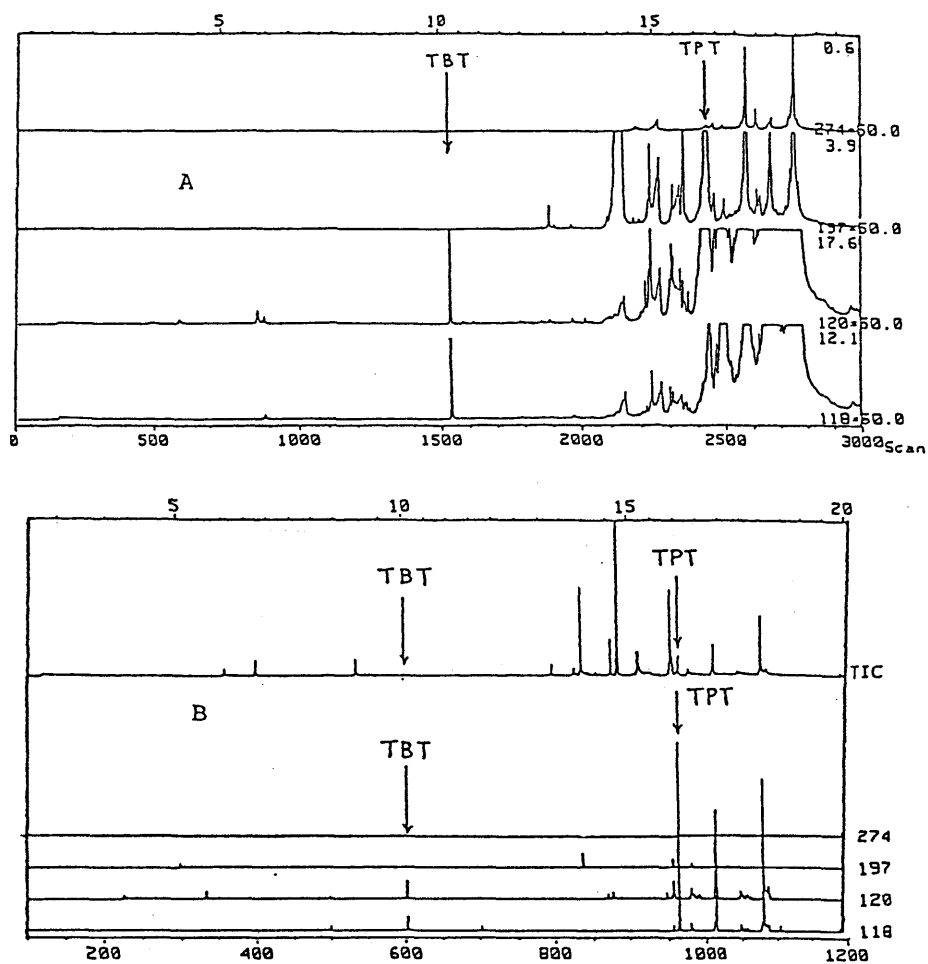


図-12 陽イオン交換樹脂、陰・陽イオン交換樹脂による試料精製の比較

A : 陽イオン交換樹脂で精製した試料のクロマトグラム (GC/MS)

B : 陰・陽イオン交換樹脂で精製した試料のクロマトグラム (GC/MS)

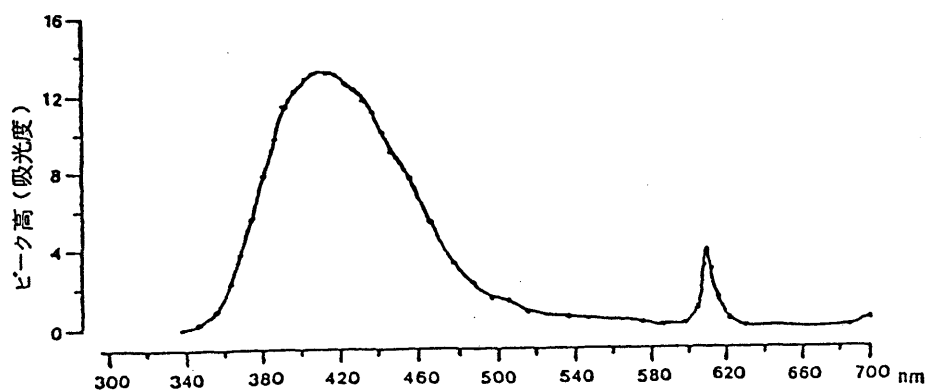


図-13 テトラブチルスズの放射光の分布図

(8) 評価

本法で水質、底質及び生物試料中におけるppt及びppbレベルのトリブチル、トリフェニルスズ化合物の同時定量が可能である。

担当者名

高見勝重、小林 啓、奥村為男、中本雅雄

参考文献

- (1) 環境庁環境保健部保健調査室編: "昭和62年度分析法開発調査報告書" (1988).
- (2) 高見勝重、奥村為男、山崎裕康、中本雅雄: 分析化学、37, 117(1988).
- (3) 高見勝重、奥村為男、杉前昭好、中本雅雄: 分析化学、36, 143(1987).
- (4) C.L.Matthias, J.M.Bellama, G.J.Olson, F.E.Brinckman: Environ. Sci. Technol., 20, 609(1986).
- (5) 環境庁環境保健部保健調査室: "昭和59年度化学物質分析法開発調査報告書", p.169(1985).
- (6) K.Takami, H.Yamamoto, T.Okumura, A.Sugimae and M.Nakamoto: Analytical Sciencis, 3, 63(1987).
- (7) 高見勝重、奥村為男、山崎裕康、中本雅雄: 分析化学、37, 449(1988).
- (8) 環境庁環境保健部保健調査室編"キャピラリーカラムGC(GC/MS)使用法指針", p.79(1988).
- (9) 竹内正博、水石和子、山野辺秀夫、渡辺四男也: 分析化学、36, 138(1987).
- (10) 森崎澄江、瀧 祐一、長田 忠: 第24回全国衛生化学技術協議会講演集、p.98 (1987).

有機スズ化合物の分析法に関する 変更点のコメント

1. [試料の前処理] 乾固しないように注意しながら、窒素ガス気流中で溶媒を揮散させる [p70、3行] 操作について。

茄子型フラスコで0.5ml程度に濃縮しても、エバポレーターから取外すとかなりの量の溶媒が凝縮する。

本操作は、この溶媒を窒素ガスで揮散させるのが目的である。従って、0.5ml程度の溶媒がフラスコ内に残るように注意すること。ある程度の溶媒が残っていればTBTやTPTはほとんど揮散しないが、乾固させると揮散する。

2. [試験溶液の調整] 従来、水を加えて抽出していたものを、10%塩化ナトリウム溶液を加えて抽出するように変更した点 [p70、下12行] について。

水層と溶媒層の分離を良くし、抽出効率を改善するためである。

3. [試験溶液の調整] アルキル化を40℃の水浴中で30分間と明記 [p70、下8行] した。

グリニャール試薬と混合するだけで有機スズ化合物はアルキル化されるが、化合物によっては、反応条件は異なる。報告書に示した条件であればTBT、TPTともほぼ定量的にアルキル化される。

4. [測定] [GCの条件] スプリット、スプリットレス両方が併記 [p71、下15行] されている。

報告書に記載したキャピラリーを使用すれば、スプリット、スプリットレスどちらでも分析できることを確認しています。

5. 注解(1) 質量スペクトルで同定する場合は、水素化物として試験溶液を調製 [p73、5行] した方がよい。

アルキル化すると、試料に含まれる種々の有機物などとグリニャール試薬が反応

し、また試薬の分解過程で多量の分解物が生成されることからTBT、TPTをスペクトルで同定することは困難な場合がある。特に、低濃度試料においてこの傾向は顕著である。しかし、水素化では、アルキル化のような妨害有機物はほとんど生成されないことから、質量スペクトルによる同定が可能である。従って、有機スズ化合物を同定する場合には、水素化物として試験溶液を調製し質量スペクトルで同定するか、アルキル化物を選択イオン検出法で同定する。

6. 注解(12) "細かく裁断され" [p74、17行]とは具体的にどの程度の大きさか。

魚介類試料をホモジナイザーで細かく裁断しても、塊状になり溶媒で均一に分散させることは困難な場合が多い。特に、細かく裁断し、凍結させた魚介類試料の場合にはこの傾向は顕著である。

少量のメタノールや水を加えてホモジナイザーで裁断した試料では塊状になることはなく、このような試料については分液漏斗で抽出しても良い。

抽出効率を良くするためには、試料の細胞をも破碎して抽出するのが理想的であるが、これまでのところアルカリ分解法などを応用しても測定値に顕著な差は認められていない。

本分析法では、吸引濾過することから、試料は1mm以下に裁断され、抽出溶媒中で良く分散されていれば抽出効率に問題はないと考えられる。

7. 表-5 において、良好な抽出効率を得られなかった方法 [p80、下2行]は B法ではなく、A法ではないか。

本文の通り、B法である。

B法の抽出溶媒では、参考文献によれば、ホモジナイズしながら抽出することになっている。文献の通りに抽出すれば抽出効率はもっと良くなると考えられます。

A法は参考文献の通りに処理したもので、抽出効率が悪く、抽出方法としては問題がある。ホモジナイズしながら抽出しても、改善は望めないと思われる。

8. その他

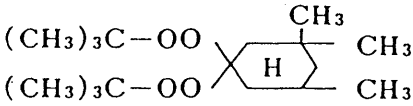
〔分析操作における注意事項〕

報告書には明記していないが、特にTPTは不安定で、強塩酸酸性の溶液及び溶媒中では徐々に分解（脱フェニル化）される。従って、強塩酸酸性状態で試料を長期間保存しないように注意すること。

〔試料の前処理〕、〔試験溶液の調製〕などの操作はできるだけ速やかに行うこと。

1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサン

1,1-bis(t-butylperoxy) 3,3,5-trimethylcyclohexane

構造式		比重	d_{20}^{20}	0.9105	d_{30}^{30}	0.9035
		屈折率	n_D^{20}	1.4381		
		粘度(cps)	20℃	22.6	30℃	15.7
		蒸気圧	4.3 mmHg / 83℃			
		引火点(℃)	57~58			
		溶解性	ケトン、アルコール、エステル、炭化水素に可溶 水、グリセリンに不溶			
分子式	$C_{17}H_{34}O_4$	1分半減期温度	148℃			
分子量	302	10時間半減期温度	90℃			

§ 1. 分 析 法

本分析法は、水試料についてはn-ヘキサンによる抽出後、濃縮し、GC/MS(SIM)で定量する方法である。底質及び生物試料については、アセトンで抽出し、水で希釈後n-ヘキサンに転溶し濃縮する。次に、底質はシリカゲルカラムクロマトグラフィー、生物はフロリジルカラムクロマトグラフィー(乾式)を行った後シリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い、それぞれ濃縮後水試料と同様にGC/MS(SIM)定量を行う方法である。

試験法

〔試料の前処理〕

〔水質試料〕

試料1ℓを分液ロートにとり、n-ヘキサン100mlずつで2回、10分間振とう抽出する。(注1) n-ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター(30℃の湯浴中、以下同様)で約5mlに濃縮し、前処理液とする。

〔底質試料〕

試料20gを100ml共栓付遠沈管にとり、アセトン50mlを加え10分間振とう抽出後、3000rpmで遠心分離を行いアセトン層を分取する。再び、残さにアセトン50mlを加えて同様な抽出操作を行う。アセトン層を5%硫酸ナトリウム水溶液500mlの入った分液ロートにとり、n-ヘキサン100mlずつで2回、10分間振とう抽出を行う。n-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、前処理液とする。

〔生物試料〕

粉碎した試料20gを100ml共栓付遠沈管にとりアセトン50mlを加えホモジナイズした後、3000rpmで遠心分離を行いアセトン層を分取する。再び、残さにアセトン50mlを加えて同様な抽出操作を行う。以下、底質試料と同様な処理を行う。

〔試料液の調製〕

〔水質試料〕

試料前処理液のn-ヘキサン約5mlに窒素ガスを吹きつけて1mlとしたものを測定用試料液とする。

〔底質試料〕

試料前処理液のn-ヘキサン約5mlに窒素ガスを吹きつけて少量に濃縮し、無水硫酸ナトリウム2gを層積したシリカゲルカラム（1.0φ×30cmのカラムにシリカゲル3gをn-ヘキサンで湿式充填したもの）にのせ、容器は少量のn-ヘキサンで洗い、洗液はカラムに加える。初めにn-ヘキサン50mlをカラムに流し、この液は捨てる。次に、5%エーテル含有n-ヘキサン50mlを流し、この液をロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、窒素ガスを吹きつけて1mlとしたものを測定用試料液とする。

〔生物試料〕

試料前処理液のn-ヘキサン約5mlに窒素ガスを吹きつけて少量に濃縮し、無水硫酸ナトリウム2gを層積したフロリジルカラム（1.5φ×30cmのカラムにフロリジル20gを乾式充填したもの）（注2）にのせ、容器は少量のn-ヘキサンで洗い、洗液はカラムに加える。カラム上部に加えたn-ヘキサンがフロリジルに浸透し乾いたら（注3）、5%エーテル含有n-ヘキサン100mlを流す。（注4）この液をロータリーエバポレーターで約5mlに濃縮し、窒素ガスを吹きつけて少量に濃縮する。以下、底質試料と同様にシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い測定用試料液とする。

〔空試料液の調製〕

試料と同量の水を用い、試料の前処理及び試料の調製の項にしたがって操作し得られた試料液を空試料液とする。

〔標準液の調製〕

1,1-ビス（t-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン50mgを正確にはかりとり、n-ヘキサンを加えて50mlとし、1000μg/mlの標準原液とする。これを希釈して0.1～1.0μg/mlの標準溶液とする。

〔測定〕

〔GC/MS（SIM）の条件〕

充填剤：ヒュズドシリカカラム DB-1 0.25mm×15m（膜厚0.1μm）

カラム温度：50℃（1分保持）～120℃（5分保持）毎分10℃昇温

注入口温度：120℃（注5）

インターフェイス温度：120℃（注6）

キャリアーガス圧力：5psi

モニタリングイオン： m/z 73、83

イオン化電圧：70eV

〔検量線〕

標準溶液1μlをGC/MSに注入し、そのピーク面積により作成する。

〔定量〕

試料液1μlをGC/MSに注入し、得られたピーク面積を検量線と比較して定量値を求める。

〔計算〕

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

〔検出限界及び定量限界〕（注7）

試料	試料量	検出限界	定量限界
水質	1ℓ	0.10 μg/ℓ	0.34 μg/ℓ
底質	20g	5.73 μg/Kg	-----
生物	20g	7.10 μg/Kg	-----

試薬・器具

〔試 薬〕

n-ヘキサン、アセトン、エチルエーテル：残留農薬分析用試薬

無水硫酸ナトリウム：PCB・フタル酸エステル試験用

フロリジル：Floridin社製フロリジル 60～80メッシュ（130℃1夜活性化）

シリカゲル：和光純薬 ワコーゲルC-200（130℃1夜活性化）

標準品：三建化工株式会社製（純度95%）

〔器 具〕

ロータリーエバポレーター、ホモジナイザー、遠心分離機、振とう器

注 解

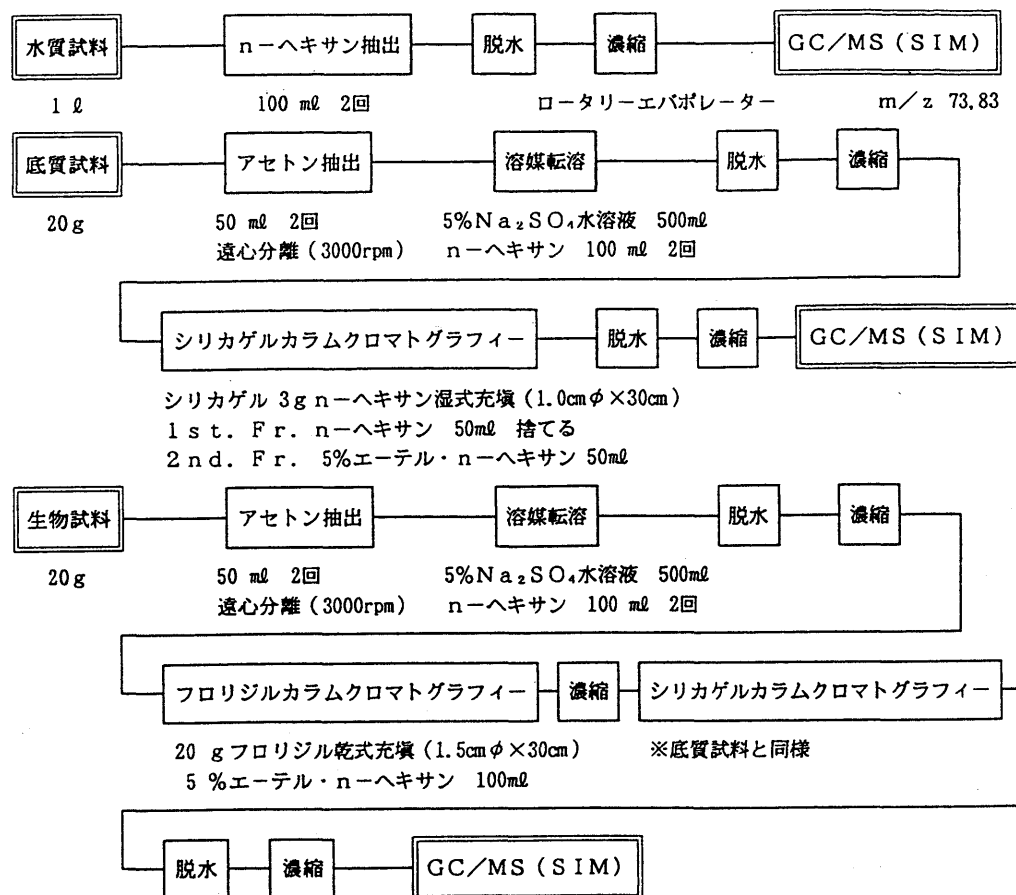
- 1) n-ヘキサンの1回の回収率は、98%以上であった。
- 2) 同量のシリカゲルより、脱脂効率が良かった。その他の脱脂操作を試みたが、アセトニトリル分配は効率が悪く、硫酸処理では分解した。
- 3) 窒素ガスで乾燥させなくても結果は良好であった。
- 4) フロリジルカラムクロマトグラフィーで脂肪分はかなり除かれたが、さらにクリーンアップが必要と思われた。
- 5) 注入口温度は、80～150℃の範囲で特に熱分解は見られなかった。ピークがシャープになり、再現性が良い120℃を採用した。
- 6) 標準物質は熱により分解するため、可能な限りインターフェースの温度を低くすることが望ましい。本分析法では、ピークが出てくる120℃を上限とした。
- 7) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方」（昭和63年5月27日）により算出した。

				水	質
試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0.1	0.2	0.4		
応答値 ($\bar{X}$)	218829	472681	953960		
標準偏差 (δR)	26772	50125	71136		
検出力 (D_n)	0.0195	0.0337	0.0337		
検出限界 ($\bar{D} \times 3$)		0.10			
定量限界 ($\bar{D} \times 10$)		0.34			
不偏分散 (F_d)		7.06			

		底 質	生 物
検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10	10	
試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	50	50	
分析値 ($\bar{X}$)	41.8	35.9	
標準偏差 (δR)	1.8	2.3	
検出限界 (DL)	5.73	7.1	
95%信頼区間	3.57～12.6	4.54～15.6	

〔分 析 法〕

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

- 1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサンとその類似物質 2 種類のマススペクトルを図 1 に示す。

3 物質とも m/z 73, 57 { $(\text{CH}_3)_3\text{CO}-$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ と推定 } のフラグメントを持つ。また、各物質のマススペクトルを 20 倍に拡大すると、分子量 M から 89 をひいたフラグメントが観察される。これは $(\text{CH}_3)_3\text{COO}-$ の解裂と推定した。1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサンは、 m/z 83 (イオン強度は m/z 73 の 12%) のフラグメントを持つ。これは、イオン源で分解して生じた 3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンのフラグメント (m/z 55, 69, 125, 140, 141 も同様) に由来すると推定した。

2. 検量線 図 2 に検量線を示す。

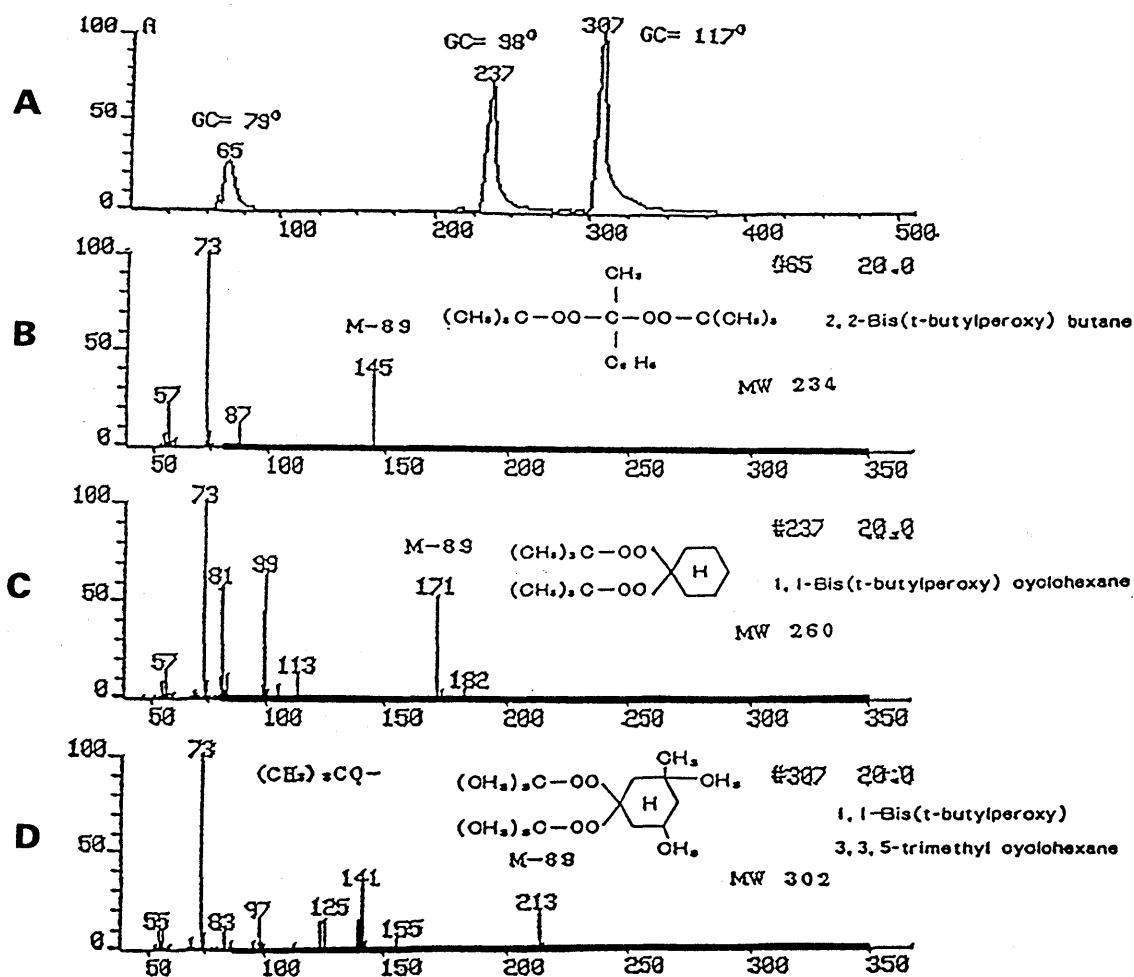


図1 GC/MSにより得られた有機過酸化パーオキシケタールのマススペクトル
 A) 有機過酸化パーオキシケタールのトータルイオンクロマトグラム (m/z 50~400)
 B) 2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンのマススペクトル
 C) 1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンのマススペクトル
 D) 1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのマススペクトル

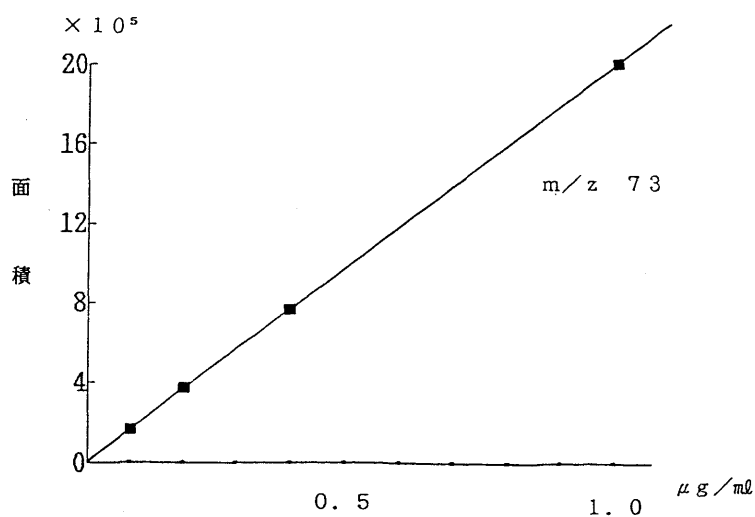


図2 1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンの検量線
 (m/z 73のピーク面積により作成)

3. 低濃度添加回収実験

添加回収実験の結果を示す。

試 料	添加量	n	回収率 (%)	変動係数 (%)
精 製 水	0.1 μg	4	78.8	12.2
	0.2 μg	4	82.9	10.6
	0.4 μg	4	84.3	7.5
海 水	1.0 μg	2	85.6	---
底 質	0.5 μg	7	83.6	4.4
生 物	1.0 μg	7	72.0	6.2

4. 分解性スクリーニング

初期濃度が 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となるように標準品を添加して試験を行った。初期濃度に対する残存率 (%) を示す。

1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサン			
放置時間 pH	1 時間後 残 存 率	5 日 後 残 存 率 (暗 所)	(光 照 射)
5	99.9	94.0	---
7	100.0	100.1	96.7
9	100.0	96.3	---

5. シリカゲルカラムよりの溶出曲線

シリカゲルカラムクロマトグラフィーの結果を図 3 に示す。

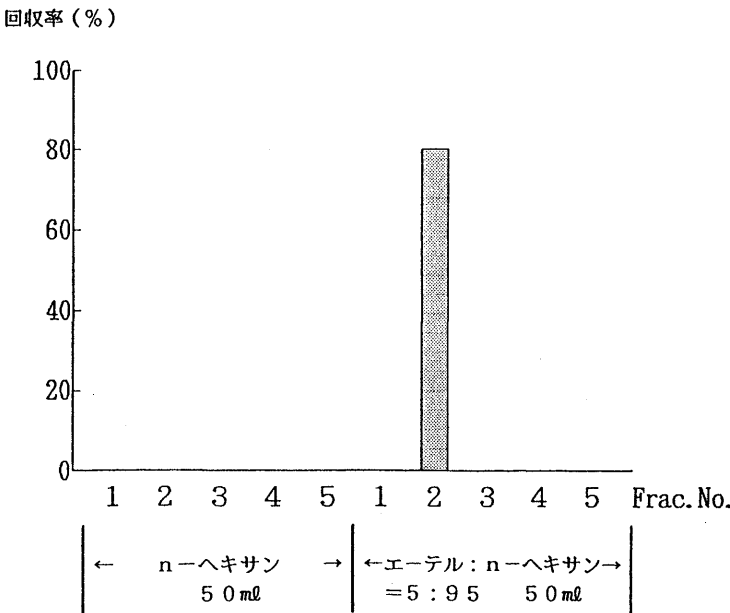


図 3 1,1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのシリカゲルカラムクロマトグラフィー

6. クロマトグラム

図4にA) 海水試料、B) 海水試料+標準品、C) 標準底質、D) 標準底質+標準品、E) 生物試料(スズキ)、F) 生物試料(スズキ)+標準品のイオンクロマトグラムを図4に示す。

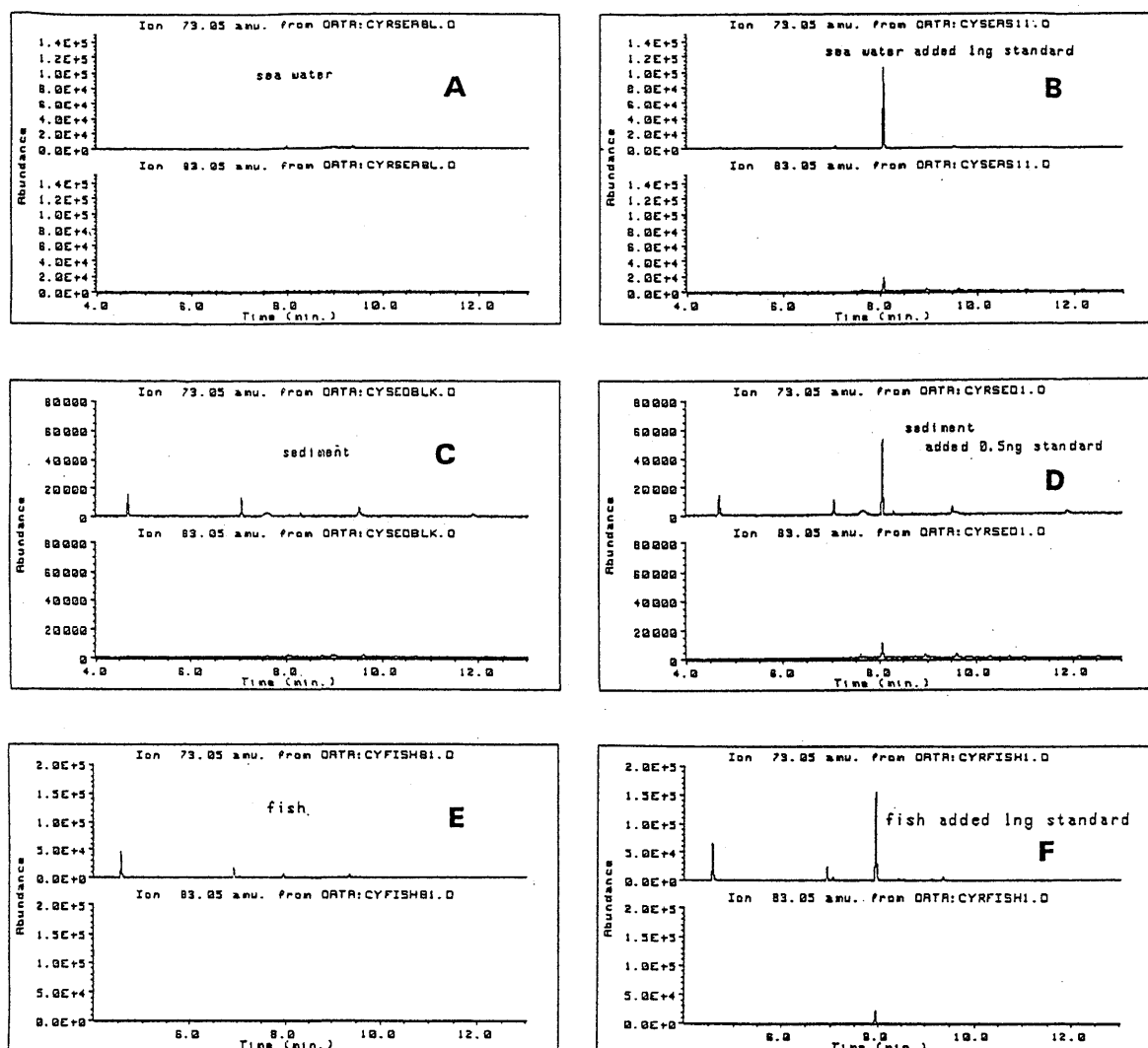


図4 試料のイオンクロマトグラム

A) 海水試料 B) 海水試料+標準品(1ng) C) 標準底質 D) 標準底質+標準品(0.5ng)
E) 生物試料(スズキ) F) 生物試料(スズキ)+標準品(1ng)

〔環境試料分析〕

環境試料について本分析法を適用したところ、海水、標準底質及び生物(スズキ)のいずれも検出限界以下であった。

〔評価〕

本分析法により環境中のppbレベルの1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを定量することができる。

参 考 文 献

- 1) 日本油脂(株)カタログ NoOP-13
- 2) 三建化工(株)カタログ

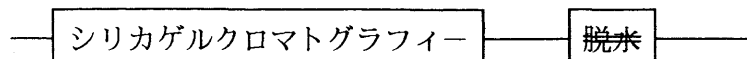
〔担 当 者〕

大橋則雄、岡本 寛、高橋 巖、中川順一、土屋悦輝、笹野英雄

訂正

§2. 解説〔分析法〕〔フローチャート〕

底質及び生物試料におけるシリカゲルクロマトグラフィーの後の脱水操作を削除



コメントに対する回答

1. §1. 分析法 試験法〔測定〕
GCの注入方式 スプリットレス（パージオフタイム1分）
キャリアーガス ヘリウム
2. 内部標準法については検討していないが、低濃度領域における回収率の変動係数が約10%と高いため内部標準法を用いれば精度の向上が期待できる。

研究機関名 担当者名	東京都立衛生研究所 大橋則雄
性状項目	水への溶解度
化学物質名	1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン
測定法	フラスコ法 (直接投入法)
測定結果	1.91 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (20 $^{\circ}\text{C}$)
測定回数	3 回

試薬とその純度

三建化工株式会社製 (95%) をそのまま使用した。

分析条件

分析機器

HP 5970B

分析条件

カラム: DB-1 0.25mm $\times$ 15m

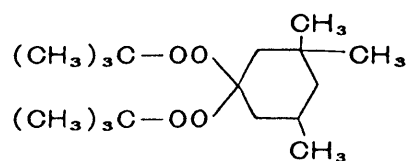
温度: 注入口及びインターフェイス温度 120 $^{\circ}\text{C}$

カラム温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (1min) $\sim$ 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim$ 120 $^{\circ}\text{C}$ (5min)

流速: 5 psi ヘリウムガス

モニターイオン: m/z 73, 83

構造式



分析法の概要

直接投入法によって得られた試料溶液 2 ml を採り、n-ヘキサンから 2 ml で抽出後、n-ヘキサン層を GC/MS に注入した。同様の操作であらかじめ作成した検量線より溶解度を求めた。

標準溶液の調製

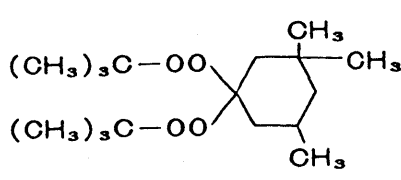
標準物質を n-ヘキサンに溶解し、0.2 $\sim$ 3 ppm の溶液を調製した。

空試験溶液の調製

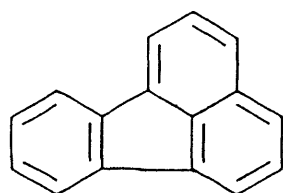
精製水を用いて所定の方法に従って処理し、空試験溶液とした。

測定結果 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値 1	1.49	1.86	2.23		
〃 2	1.67	1.88	2.45		
〃 3	1.48	1.91	2.24		
平均値	1.54	1.88	2.31	1.91	0.32

研究機関名 担当者名	東京都立衛生研究所 大橋則雄																
性状項目	オクタノール／水分配係数																
化学物質名	1,1-ビス（ｔ-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン																
測定法	高速液体クロマトグラフ法（HPLC法）																
測定結果	log Pow=6.15																
測定回数	3 回																
試薬とその純度 三建化工株式会社製（95%）をそのまま使用した。 分析条件 分析機器 島津 LC-5A 昭和電工 Shodex RE-51 分析条件 カラム：Unisil Q C₁₈ 10 μm 4.6×300mm 溶離液：メタノール：水（80：20） 流速：1.3 ml/min 分析法の概要 目的物質の保持時間を求め、標準物質の分配係数と保持時間の関係から目的物質の分配係数を求めた。 標準溶液の調製 標準物質をメタノールに溶解し、500 μg/mlの溶液を調製した。 測定結果 <table border="1"> <thead> <tr> <th>検体番号</th><th>1</th><th>2</th><th>3</th><th>平均値</th><th>標準偏差</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>測定値</td><td>6.15</td><td>6.15</td><td>6.16</td><td>6.15</td><td>0.0058</td></tr> </tbody> </table>			検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差	測定値	6.15	6.15	6.16	6.15	0.0058	構造式 		
検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差												
測定値	6.15	6.15	6.16	6.15	0.0058												

フルオランテン、ピレン、ベンゾ (a) アントラセン、クリセン



フルオランテン

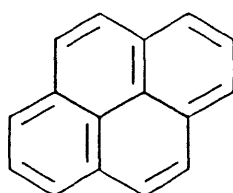
Fluoranthene

$C_{16}H_{10}$

分子量 202

融点 111 °C

沸点 382 °C



ピレン

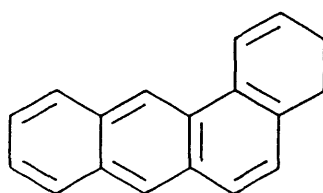
Pyrene

$C_{16}H_{10}$

分子量 202

融点 156 °C

沸点 404 °C



ベンゾ (a) アントラセン

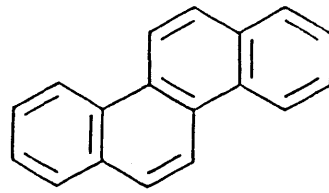
Benz(a)anthracene

$C_{18}H_{12}$

分子量 228

融点 158-159 °C

沸点 昇華性



クリセン

Chrysene

$C_{18}H_{12}$

分子量 228

融点 254 °C

沸点 448 °C

§ 1 分析法要旨

大気試料は、上部にガラス繊維口紙、下部にAmberlite XAD-4 樹脂を装着した、ハイボリウムエアースンプラーで、24時間、吸引捕集する。捕集した試料は、それぞれ、超音波抽出、KD濃縮操作を行い、SEP-PAK シリカで、クリーンアップした後、内部標準としてフルオランテン d-10 を用い、GC/MS により定量する。

§ 2 分析法

【XAD樹脂の洗浄】

市販のAmberlite XAD-4 樹脂を20-40 メッシュに揃えた後、流水で臭気が無くなるまで洗浄後、メタノール、ジクロロメタンを用い、ソックスレー抽出器で、洗浄を行う。尚、洗浄液は適時50-100倍濃縮したものについてキャピラリーGCで分析を行い、妨害ピークが無くなった時点で、洗浄を終了する。尚、XAD-4 樹脂は破壊されるとブランクが生ずるので、洗浄の際、ガラス棒等で攪拌しないことが望ましい。

【SEP-PAK シリカ】

SEP-PAK シリカはエーテルで洗浄し、真空デシケーター中で減圧乾燥して、使用する。

【試料の採取】

ハイボリウムエアースンプラーで行う。図1に示す様に、口紙ホルダーの下に内径9 cm、高さ7 cmのねじ込み式の円筒を装着しその中に 100 メッシュの網を取り付けた円筒の容器を入れ、XAD-4 樹脂を40 g 充填する¹⁾²⁾。尚、これらの部品はすべて、ステンレス製の物を使用した。試料は1 m³/min で 24時間、吸引捕集するがハイボリウムの性能によっては捕集時の圧損のため、吸引流速が大きく出来ないものもあるが、捕集速度は700 l - 1 m³/min に設定する。その際、吸引流速の校正曲線を作成する。

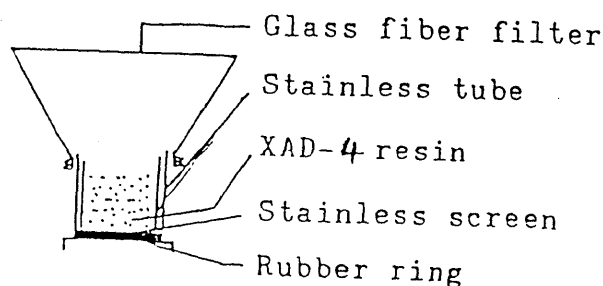


図 1 捕集装置

【試料の抽出】

フィルターは半分を抽出に使用する。まず、周辺をカットして、採取面の大きさを揃えた後、正確に半分に切断する。それを、更に細かく切り、容量200 mlの共栓付三角フラスコに入れ、ジクロロメタン150 mlを加えて、30分間、超音波抽出を行う。抽出液を、デカンテーションで濾過した後、再度、ジクロロメタンを100 ml加えて30分間、超音波抽出する。抽出液を減圧濾過し、前の濾液と合わせ、KD濃縮を行う。5 ml程度まで、濃縮が進んだ後、ヘキサンを30 ml加え、更に、2 ml程度まで濃縮する。濃縮液を、SEP-PAK シリカに注入した後、ベンゼン2mlで、目的化合物を溶出させる。この試料溶液に、内部標準としてフルオランテン d-10 ($10 \mu\text{g/ml}$) を、 $100 \mu\text{l}$ 加えて、GC/MS分析を行う。XAD-4 樹脂に関しても、同様に処理する。

【標準溶液の調製】

フルオランテン、ピレン、ベンゾ (a) アントラセン、クリセンの試薬を各50 mg精秤し、ベンゼン50 mlに溶解し、標準溶液とする。この際、これらの試薬は、ベンゼンに対して溶解性が低く混合した状態では溶けないのでそれぞれ、別個に、溶液を調製する。この標準溶液を適宜混合希釈して使用する。フルオランテン d-10も同様にしてベンゼンを使用して、調製する。

【測定方法】

(1) GC/MSの条件

カラム	: HP-Ultra2 Fused Silica Capillary Column : $0.32 \text{ mm} \times 25 \text{ m}$
注入方法	: スプリットレス方式 (パージ時間 0.6分)
カラム温度	: $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (1分保持) - ($30^{\circ}\text{C}/\text{分昇温}$) - $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - ($10^{\circ}\text{C}/\text{分昇温}$) - $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (7分保持)
注入口温度	: $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$
セパレーター温度	: $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$
イオン源温度	: $260 \text{ }^{\circ}\text{C}$
イオン化電流	: $300 \mu\text{A}$
イオン化電圧	: 70 eV
モニターイオン	: 202 (フルオランテン、ピレン) 228 (ベンゾ (a) アントラセン、クリセン) 212 (フルオランテン d-10)

(2) 検量線

$0.5 \mu\text{g}$ - $4 \mu\text{g/ml}$ に調製した標準溶液、各1 mlにフルオランテン d-10 ($10 \mu\text{g/ml}$) を $100 \mu\text{l}$ 加えたものを、 $2 \mu\text{l}$ 、GC/MSに注入し、内部標準に対する注入量のピーク面積の比から検量線を作成する。

(3) 定量

試験液 $2 \mu\text{l}$ をGC/MSに注入し、得られたピーク面積を検量線と比較して定量値を求める。

(4) 濃度の算出

試料空気中の各化合物の濃度 C (ng/m^3) は次式より算出する。粉塵試料の場合は抽出に口紙を半分しか使用しないので、 C を 2 倍にする。

$$C (\text{ng}/\text{m}^3) = W (\text{ng}) \times \frac{273 \times t (^\circ\text{C})}{V (\text{m}^3) \times (273 + 20)} \times \frac{760}{P (\text{mmHg})}$$

W : 内部標準法で求めた非測定物質総量

t : 平均気温

V : 空気捕集量

P : 平均気圧

(5) 定量限界

尚、検出限界は S/N 比 5 としてフルオランテン、ピレンは 0.05ng、ベンゾ (a) アントラセン、クリセンは 0.1ng である。

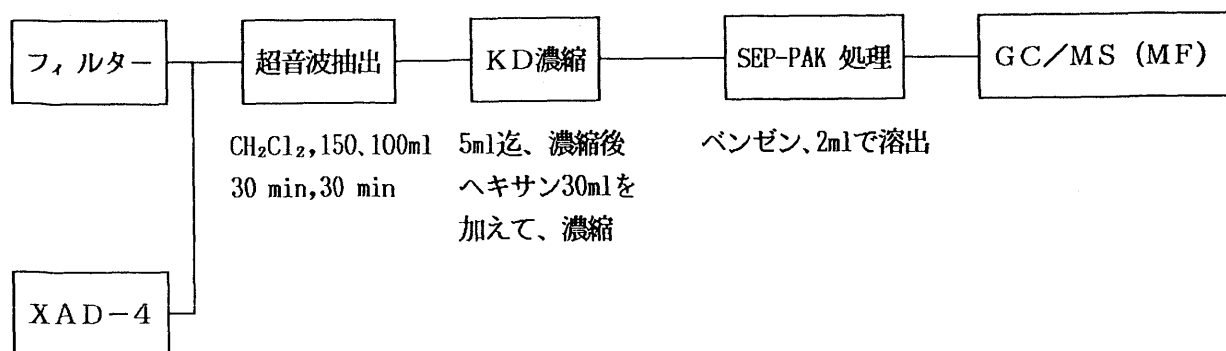
§ 3 試薬と器具

フルオランテン	: Aldrich社製
ピレン	: Aldrich社製
ベンゾ (a) アントラセン	: Aldrich社製
クリセン	: Aldrich社製
フルオランテンd-10	: ICN-KOR ISOTOPES社製
ヘキサン	: 特級試薬を蒸留したものを使用する
ジクロロメタン	: 残留農薬試験用試薬
Sep-pak silica	: Waters Associates社製
ガラス繊維口紙	: 500℃で2時間、加熱処理して使用する

§ 4 解 説

【分析法】

<フローチャート>



【添加回収実験】

標準試料を 100 μg 口紙に添加し、約 1 m^3/min の流速で 24 時間、環境大気を吸引し、口紙及び XAD-4 樹脂に捕集された試料を分析することにより、回収率を求めた。その結果を、表 1 に示す。フルオランテン、ピレンの殆どが、口紙を通過して XAD 樹脂に、トラップされるのに対して、ベンゾ (a) アントラセン、

クリセンは口紙上に残存することがわかった。

表 1 添加回収実験結果 (%) (n=4)

化 合 物	回収率 (樹脂)	回収率 (口紙)	合計値
フルオランテン	96.0 ± 3.2	3.1 ± 2.4	99.4
ピレン	83.0 ± 3.9	3.4 ± 2.5	86.4
ベンゾ (a) アントラセン	8.9 ± 4.1	73.1 ± 8.3	82.0
クリセン	3.6 ± 2.1	96.2 ± 8.4	99.8

【サンプリング装置】

本実験では、ステンレス製の捕集装置を製作し、ハイボリウムエアーサンプラーと組み合わせて使用したが、この装置の利点は試料の大量捕集が可能なことである。しかし、ハイボリウム自体が携帯性には欠けており、サンプリング地点が限定される短所もあり、装置製作に関しては、対象化合物の大気中の濃度レベル及び吸引ポンプの性能を考慮して、装置を製作することが望ましい。

【吸着剤】

ガス状の多環芳香族の吸着剤としては一般的にXAD-2樹脂が使用されているが、本実験ではXAD-4を使用した。4は2に比べ、表面積が3倍近くあり、吸着能も優れているからである³⁾。

【破過について】

多環芳香族の大気中での存在形態は気象、或いは発生源によって変動があるが、一般的には、粒子に吸着した状態とガス状態の混合状態であると考えられる。文献⁽¹⁾⁽⁵⁾によっては、フルオランテン、ピレン及びクリセンではほぼ、50%が、又、昇華性のあるベンゾ (a) アントラセンでは2/3がガス状態で検出されたとの報告例もある。そのため、口紙を通過するガス状の化合物を効率良く捕集する必要がある。そこで、サンプリング装置のXAD-4樹脂の容器を2段にわけ、上部に30g、下部に20g、樹脂を充填し回収実験を行った。その結果、下部から、痕跡量の対象化合物が検出されたが、表1の結果に見られるように回収率は良好であり、30gの樹脂量で十分な捕集が行われるものと思われたが、安全性を考慮して、樹脂量は40gとした。

【前処理】

大気試料の分析では、一般的に、前処理としてフラクション分けが行われるが、本実験では検出器としてMSを使用することから、分離よりも、クリーンアップを目的として試料の処理を行った。そこで、簡便な前処理剤であるSEP-PAKTMを使用し、溶離条件を検討した。ヘキサンで試料をチャージし、ベンゼンで溶出させたのは溶離液にベンゼンよりも極性の弱いもの、例えばヘキサン-ベンゼン混合溶液等を使用すると、溶離液の量が増え再度、濃縮する必要性が生ずるためである。又、ベンゼンによる溶出は2 mlで充分であった。

【検量線】

図2に各化合物の検量線を示す。

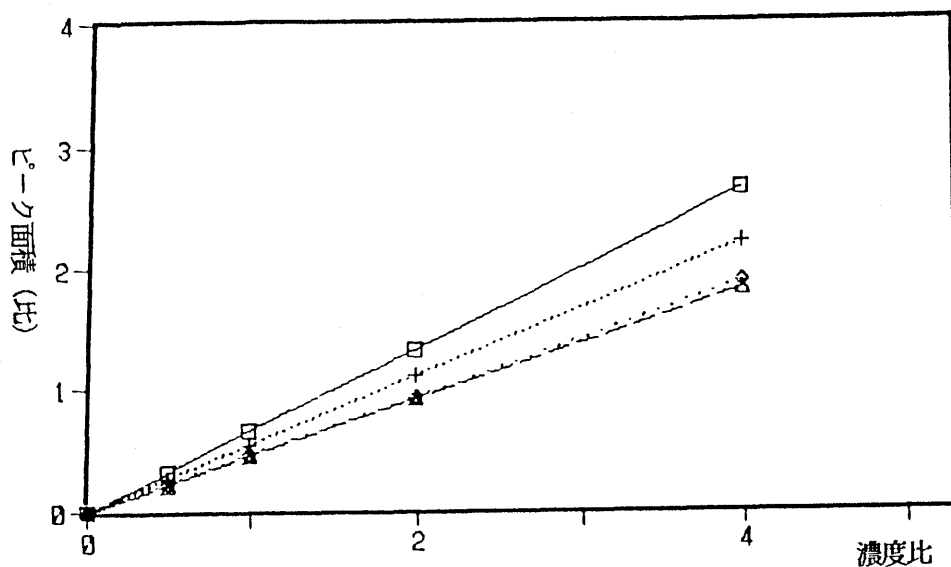


図 2 検量線

□ フルオランテン + ピレン ◇ ベンゾ (a) アントラセン Δ クリセン

【分析操作上特に留意すべき事項】

洗浄したXAD-4樹脂は褐色ビンに入れ、デシケーター中に保存する。また、採取後、口紙及びXAD-4樹脂はアルミ箔に包んで、遮光し冷暗所に保存する。

【環境大気の実験例】

本研究所屋上で大気試料を約 1400 m³、吸引捕集した試料の分析例を図3及び4に示す。また、各化合物の濃度を表2に示した。これらの化合物はガス状物質として0.3-3.2 ng/ m³、また、粉塵より2.5-5.5 ng/ m³検出された。

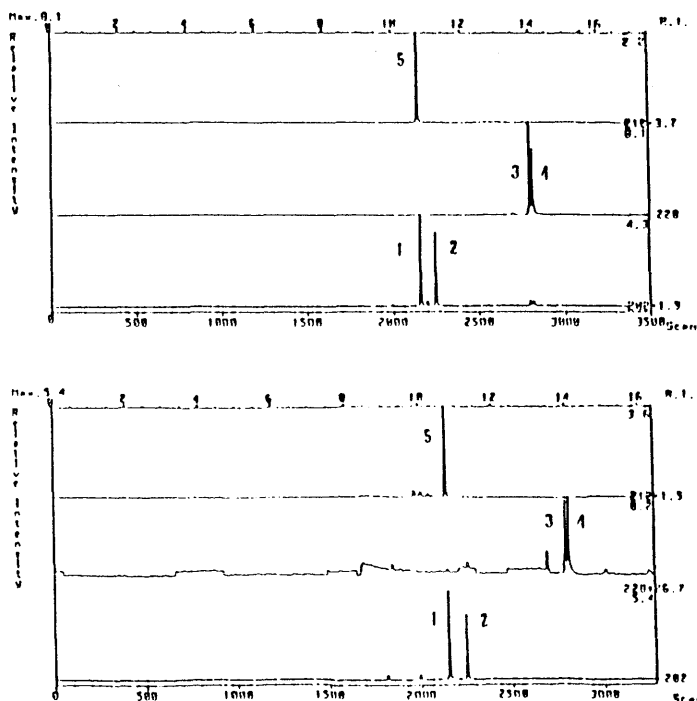


図 1 大気試料の分析例

上図: 粉塵試料 下図: ガス状試料

1: フルオランテン 2: ピレン 3: ベンゾ (a) アントラセン
4: クリセン 5: フルオランテンd-10

表 2 大気中の多環芳香族の濃度 (ng/m³)

化合物	フィルター	樹脂	合計値
フルオランテン	2.7	3.2	5.9
ピレン	2.5	2.7	5.2
ベンゾ(a)アントラセン	5.5	0.9	6.4
クリセン	4.0	0.3	4.3

【考察】

本分析法は既存の分析法を更に簡便化したものであるが、これは、濃縮時における試料の損失をなるべく避けることを目的としたためである。本分析法で、他の多環芳香族の同時分析は可能であると思われる。しかし、クリセンに関しては、異性体であるトリフェニレンとピークが重なり、キャピラリーカラムでの分離は現在のところ不可能である。この分析法に関しては、液クロを利用した方法が報告されている。実環境試料の分析結果であるが、粉塵中から検出されたこれらの化合物の濃度を評価すると、昭和60年度における北九州市の濃度レベルは年平均で約2ng⁶⁾であり、かなり高い値といえる。しかし、冬季においては、化石燃料の燃焼にともなって、濃度レベルは増加する傾向がある。例えば、60年度のデータによると、12月には1-4ng検出されており、妥当な結果であるといえる。このように、冬季においては異常値が検出される可能性もあり、試料の採取時期を検討しておく必要があると考えられる。

【評価】

本分析法を用いることで大気中の多環芳香族類をpgオーダーで分析可能である。

【参考文献】

- 1) 原口公子、山下俊郎、重森伸康、大気汚染学会誌、20(6)、407(1985)。
- 2) 末田新太郎、山下俊郎、重森伸康、大気汚染学会誌、20(4)、261(1985)。
- 3) R.Sydor,D.J.Pietrzyk,Anal.Chem.,50(13),1842(1978)。
- 4) R.M.Riggin,et al,22,403(1988)。
- 5) P.Masclet,et al,22,639(1988)。
- 6) 北九州市環境衛生研究所所報、第13号、37(1985)。

(担当者 山下俊郎、井上芳雄、原口公子)

ベンゾ(a)ピレン, ベンゾ(e)ピレン, ベンゾ(b)フルオランテン, ベンゾ(j)
フルオランテン, ベンゾ(k)フルオランテン, ベンゾ(ghi)ペリレン,
ジベンゾ(a, h)アントラセン, 3-メチルコラントレン

[1] ベンゾ(a)ピレン

Benzo(a)pyrene

別名: 3,4-ベンゾピレン

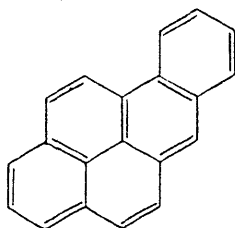
分子式: $C_{20}H_{12}$

分子量: 252.32

融点(°C): 179.9-180.3

沸点(°C): 311.0

蒸気圧(mmHg): 5×10^{-9}



[2] ベンゾ(e)ピレン

Benzo(e)pyrene

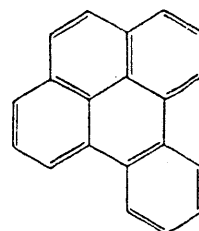
別名: 4,5-ベンゾピレン

分子式: $C_{20}H_{12}$

分子量: 252.32

融点(°C): 178-179

沸点(°C): 493



[3] ベンゾ(b)フルオランテン

Benzo(b)fluoranthene

別名: ベンゾ(e)アテフィナンテン

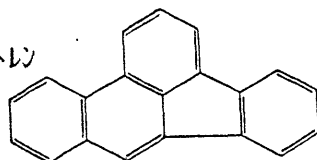
分子式: $C_{20}H_{12}$

分子量: 252.32

融点(°C): 167-168

沸点(°C): 480-481

蒸気圧(mmHg): 1×10^{-8}



[4] ベンゾ(j)フルオランテン

Benzo(j)fluoranthene

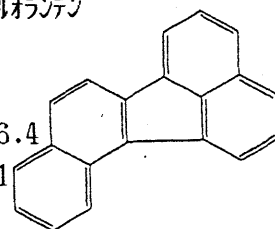
別名: 10,11-ベンゾフルオランテン

分子式: $C_{20}H_{12}$

分子量: 252.32

融点(°C): 166-166.4

沸点(°C): 480-481



[5] ベンゾ(k)フルオランテン

Benzo(k)fluoranthene

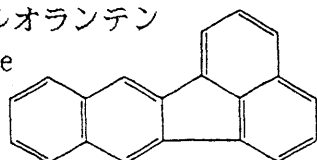
分子式: $C_{20}H_{12}$

分子量: 252.32

融点(°C): 217-217.4

沸点(°C): 480

蒸気圧(mmHg): 9.59×10^{-11}



[6] ベンゾ(ghi)ペリレン

Benzo(ghi)perylene

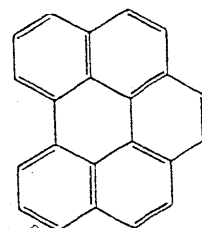
分子式: $C_{22}H_{12}$

分子量: 276.34

融点(°C): 277-278.5

沸点(°C): 500

蒸気圧(mmHg): 8.06×10^{-6}



[7] ジベンゾ(a, h)アントラセン

Dibenz(a,h)anthracene

別名: 1,2,5,6-ジベンゾアントラセン

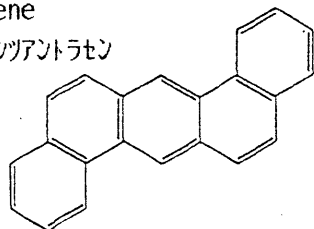
分子式: $C_{22}H_{14}$

分子量: 278.35

融点(°C): 266.5

沸点(°C): 524

蒸気圧(mmHg): 1×10^{-10}



[8] 3-メチルコラントレン

3-methylcholanthrene

別名: 20-メチルコラントレン

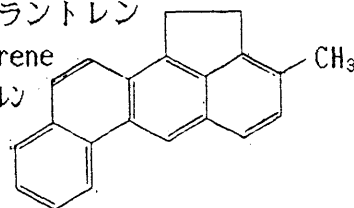
分子式: $C_{21}H_{16}$

分子量: 268.36

融点(°C): 179-180

沸点(°C): 280

蒸気圧(mmHg): 3.9×10^{-3}



分 析 法 要 旨

4.7mmφ石英ろ紙を装着したエアサンプラーにより大気試料を吸引し捕集する。この試料を、有機溶媒を用いて超音波抽出し、SEP-PAKシリカカートリッジによりクリーンアップを行った後、濃縮し、キャピラリーカラムを用いたGC/MS (SIM) で目的とする多環芳香族炭化水素 (PAH) を分離・定量する。(ベンゾフルオランテンの3異性体については、1化学種として扱う。)

分 析 法

【試料捕集装置】

石英ろ紙を4.7mmφのベルトポンチで打ち抜いた後、電気炉中で600℃×4時間加熱処理する。処理済みのろ紙は、デシケータ中に保存する。

図1のように4.7mmφ石英ろ紙(注1)をろ紙ホルダーに装着する。(注2)

(注1) 本法では、ろ紙の前処理及びフィールドでの測定の利便性を考え、4.7mmφのろ紙を使用した。ろ紙のブランク値をチェックすれば、ハイボリュームエアサンプラー(HV)の使用もできる。

(注2) ろ紙はアルミ箔で密封して持ち運び、測定現地でろ紙ホルダーに装着する。

【試料捕集法】

図2のように、ろ紙を取り付けたろ紙ホルダーに吸引ポンプ及びガスメーターを接続し、30~40 L/minの流量で、12~24時間通気して大気試料を採取する。

なお、捕集面に直射日光が当たらないように注意する。

採取後のろ紙は、アルミ箔で密封して持ち帰る。

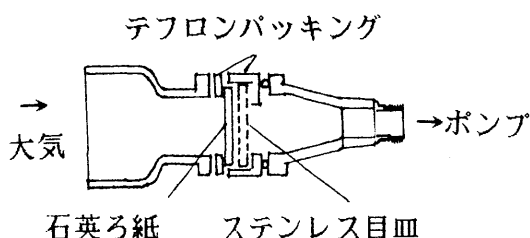


図1 ろ紙ホルダー

【試料の調製】

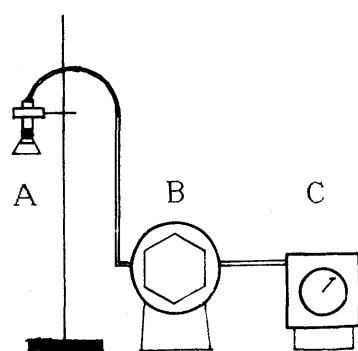
(1) 抽出

細かく裁断したろ紙(注3)を遠沈管に入れ、エタノール1mLを加えた後、ベンゼン3mLを加え、20分間超音波抽出を行う。超音波抽出後直ちに遠心分離(3000rpm×15min)を行ってから、上澄液を次の操作に用いる。

(注3) 4.7mmφ石英ろ紙で捕集した場合は、全量使用する。

(2) クリーンアップ及び濃縮

抽出液2mLを、あらかじめn-ヘキサン：ベンゼン(9：1v/v)で洗浄しておいたSEP-PAKシリカカートリッジに注入する。n-ヘキサン：ベンゼン



A: ろ紙ホルダー、B: ポンプ
C: ガスメーター

図2 試料捕集装置

(9:1v/v) 20mLで溶出する。溶出液は、常圧下でK・D濃縮器により2mL程度まで濃縮した後、さらに窒素ガスの吹き付けにより、0.5mLまで濃縮する。

【標準液の調整】

ベンゾ(a)ピレン等の対象PAH8物質をそれぞれ、約5mgとって秤量し、ベンゼンに溶解し25mLとした溶液を標準原液として使用する。

【測定方法】

(1) 分析条件

[GC] (GC装置) Hewlett Packard 5890
(分離カラム) Ultra #2 0.32mm I.D×25m,
膜厚0.17μm
(昇温条件) ①60℃(1min保持)
②60-160℃(25℃/min)
③160-250℃(15℃/min)
④250-270℃(2℃/min)
(注入口温度) 200℃
(キャリアガス) He 2.6mL/min(線速度×内径)
(試料注入方法) スプリットレス
[MS] (MS装置) Finnigan Mat Incos 50
(イオン化法) EI(70eV)
(イオン源温度) 180℃
(モニターm/z) 252, 264(注4), 268, 276, 278

(注4) 内部標準として用いるベリレン-d12のm/z

(2) 検量線

10ng/mL~500ng/mLの濃度に調整した標準液1μLをGCに注入し、MS(SIM)により分析し、注入量とピーク面積から検量線を作成する。

ベンゾフルオランテンの3つの異性体はまとめてひとつのピークとして扱う。

内部標準として重水素化したベリレンを用いる。

(3) 定量

試料溶液を、マイクロシリンジに1μL取り、スプリットレスで注入し、GC/MS(SIM)により分析する。

マスフラグメントグラムから、ベンゾ(a)ピレン等対象PAHに相当する保持時間を示すピーク面積を読み取り、検量線から各PAHの量W(pg)を求める。

(4) 濃度の算出方法

大気試料中のベンゾ(a)ピレン等の濃度C(ng/m³)は次式から算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = W \times \frac{1000 \times (273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{760}{P} \times \frac{v_a}{v_b} \times \frac{v_c}{I}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (pg)

t : 試料捕集時の平均気温 (°C)

V : 大気試料量 (L)

P : 試料捕集時の気圧 (mmHg)

v_a : 抽出液量 (mL) 4 mL

v_b : 抽出液量のうちクリーンアップ以降の操作に使用した液量 (mL) 2 mL

v_c : 濃縮した液量 (mL) 0.5 mL

I : GC注入量 (μL) 1 μL

(5) 検出限界

本分析法による検出限界を表1に示す。なお、検出限界値は、次式によった。

$$D = t \times \frac{\sigma_R}{\sqrt{n}} \times \frac{dC}{dR}$$

検出限界値 = D × 3

D : 検出力

C : 注入量

R : 応答値

t : 信頼度95%のt分布の値

σ_R : 応答値の標準偏差

n : 測定回数

表1 検出限界

P A H	検出限界
ベンゾ (a) ピレン	26 pg
ベンゾ (e) ピレン	14
ベンゾフルオランテン	19
ベンゾ (g, h, i) ペリレン	31
ジベンツ (a, h) アントラセン	53
3-メチルコラントレン	24

(n = 4)

試薬・器具

【試薬等】

ベンゾ (a) ピレン : 和光純薬工業 (株)

ベンゾ (e) ピレン : ガスクロ工業 (株)

ベンゾ (b) フルオランテン : RK Chemical Co.

ベンゾ (j) フルオランテン : RK Chemical Co.

ベンゾ (k) フルオランテン : RK Chemical Co.

ベンゾ (g h i) ペリレン: Aldrich Chemical Company, Inc.
 ジベンツ (a, h) アントラセン: 和光純薬工業 (株)
 3-メチルコラントレン: 和光純薬工業 (株)
 ベンゼン: 残留農薬試験用 (ベンゼン 1000)
 エタノール: 残留農薬試験用 (エタノール 1000)
 n-ヘキサン: 残留農薬試験用 (n-ヘキサン 1000)
 石英ろ紙: Watman Ltd. QM-A (8×10 inch)

【器具】

ろ紙ホルダー: ガラスまたはステンレス製 (テフロンパッキング)

角 平 説

【添加回収実験】

石英ろ紙にPAHを1物質当り0.5 μg添加し^(*), 室内空気を吸引した^(*)後, 本法により測定したときの回収率を表2に示す. これを見ると, 通気していないものの回収率は約90%以上であるが, 通気量の増大に伴い回収率が低下している. 特に, ベンゾ (a) ピレン及び3-メチルコラントレンに著しい.

高純度窒素ガスを20 L/minの通気速度で3.0 m³通気した場合のベンゾ (a) ピレン, 3-メチルコラントレンの回収率を測定した. また, 対照として室内空気を同様に3 m³通気し測定した. この結果を表3に示す. 窒素ガスを通気した場合, 回収率は80%以上であるのに対し, 空気を通気した場合は, 50%程度の回収率であるにすぎなかった.

(*) 標準液 (PAH 1物質当り1 mg/L) をホールピペットを用いて0.5 mL添加した.

(*) 添加回収用ろ紙の前部にろ紙を取り付け, 空気中の浮遊粉じんをカットしている.

表2 通気量の違いによるろ紙からのPAHの回収率

通気量	ベンゾ (a) ピレン	ベンゾ (e) ピレン	ベンゾフルオランテン	ベンゾ (g h i) ペリレン	ジベンツ (a h) アントラセン	3-メチルコラントレン
0.0 m ³	95.0% (5.2%)	96.0% (3.1%)	93.5% (12.0%)	91.0% (2.0%)	92.0% (11.9%)	78.0% (11.7%)
9.7 m ³	24.8	92.6	83.5	86.6	88.9	12.6
17.3 m ³	26.3	91.2	81.1	95.7	97.2	13.5
39.5 m ³	20.4	87.5	73.8	95.5	97.5	8.5

() 内の数値は, 変動係数 (n = 3) を示す.

表3 通気するガスの違いによるろ紙からの
PAHの回収率

通気するガスの種類	PAH	ベンゾ(a)ピレン	3-メチルコラン トレン
空気(室内)	回収率	51.2%	46.3%
	変動係数	9.5%	4.0%
窒素ガス	回収率	85.5%	80.2%
	変動係数	2.5%	3.1%

通気量：3.0m³，n=3

【検量線】

図3に検量線の例を示す。

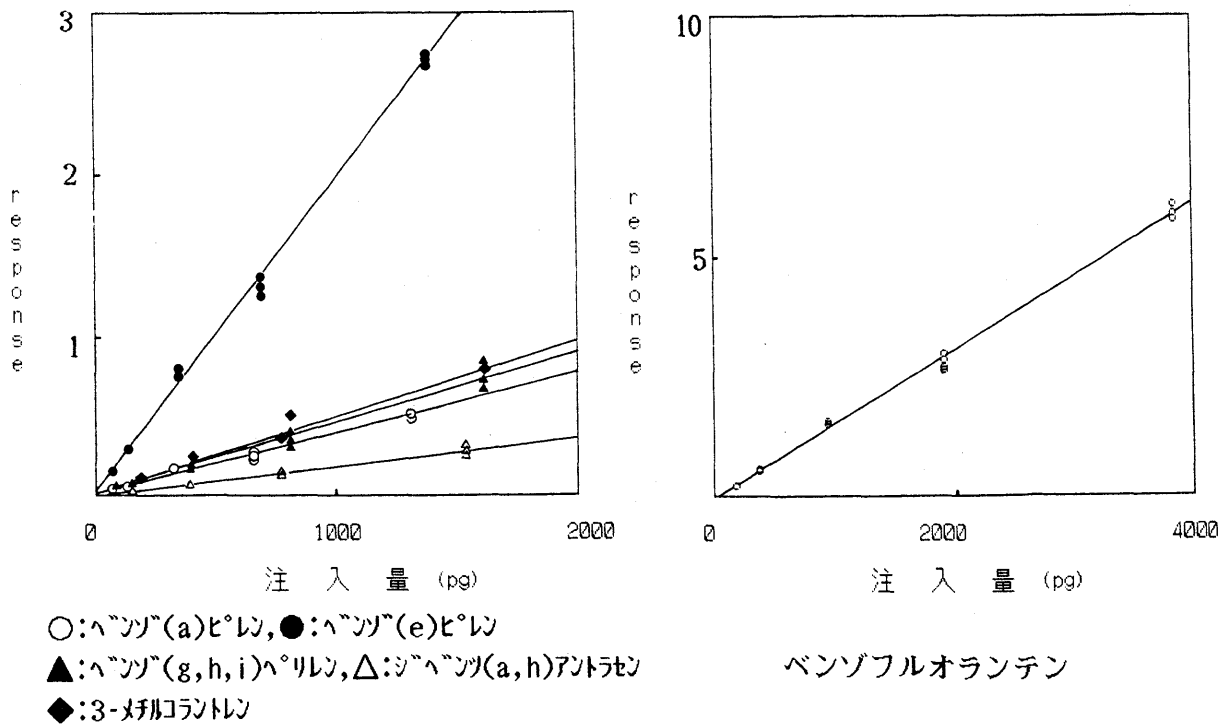


図3 検量線

【マスクロマトグラム及びマススペクトル】

図4にマスクロマトグラム及び図5（1）～（8）にマススペクトルを示す。

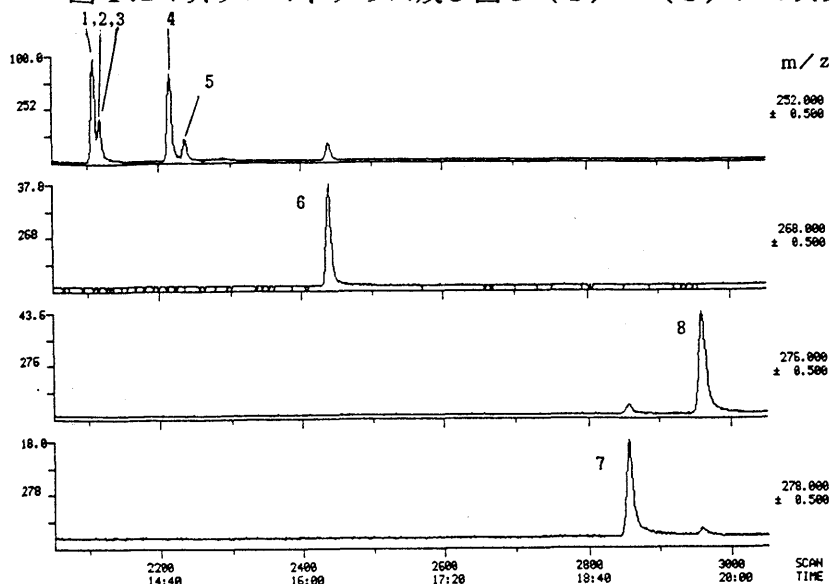


図4 マスクロマトグラム

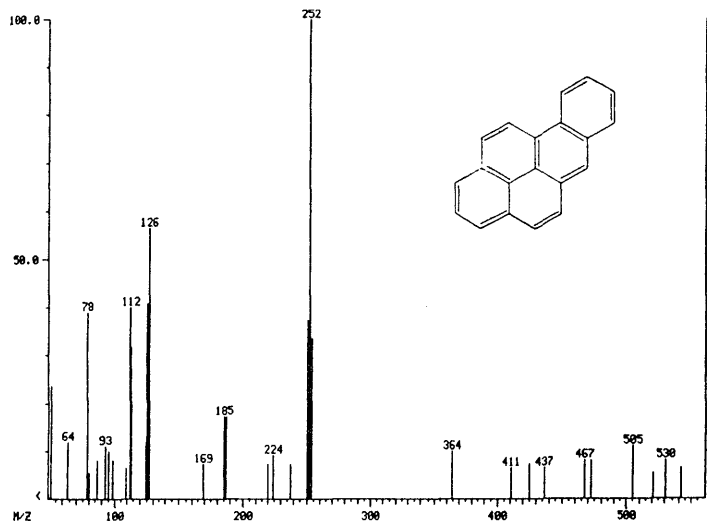


図5（1） マススペクトル
（ベンゾ（a）ピレン）

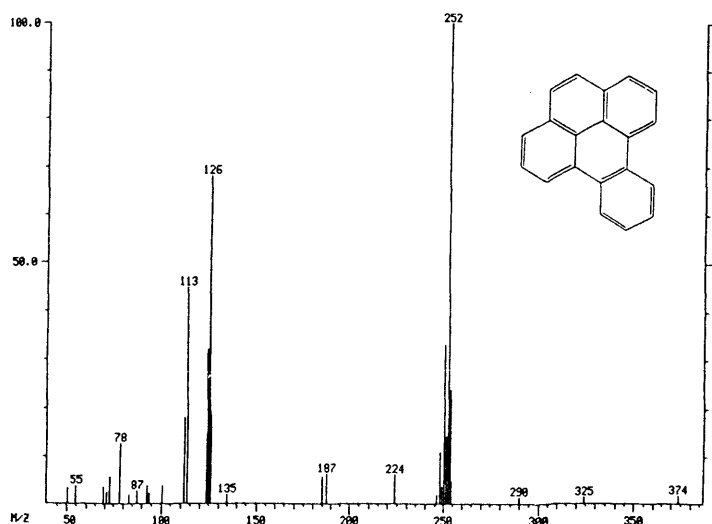


図5（2） マススペクトル
（ベンゾ（e）ピレン）

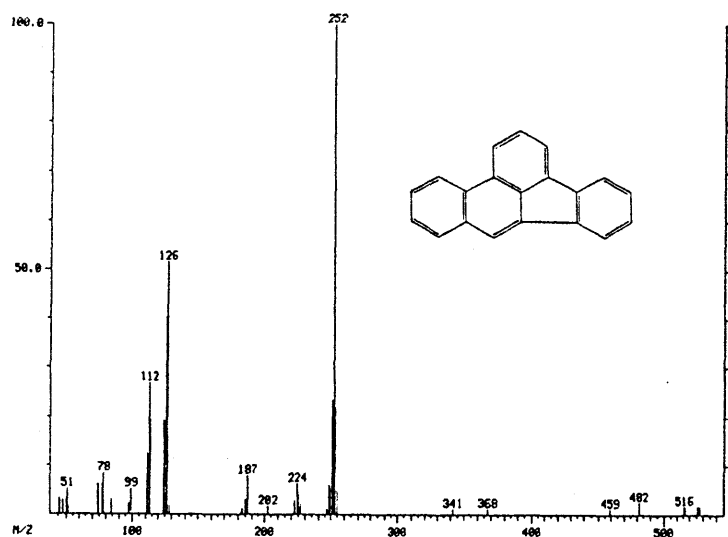


図5(3) マススペクトル
(ベンゾ(b)フルオランテン)

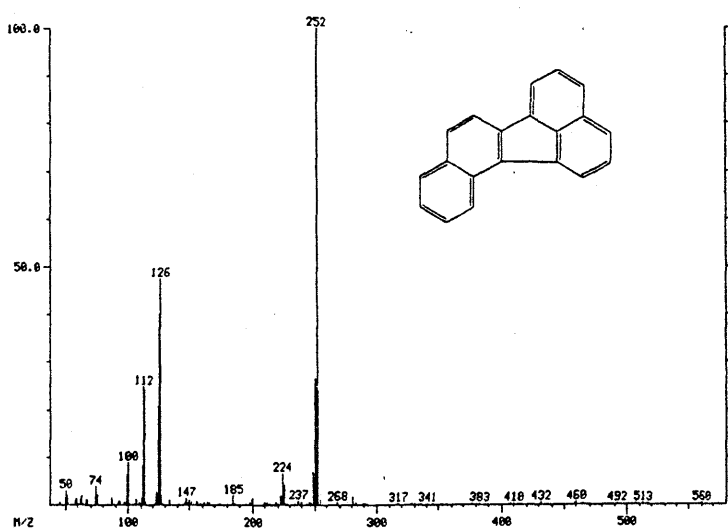


図5(4) マススペクトル
(ベンゾ(j)フルオランテン)

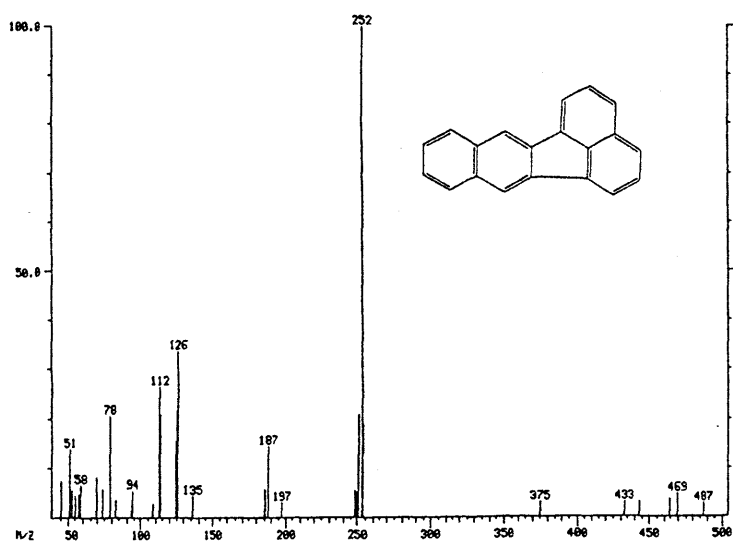


図5(5) マススペクトル
(ベンゾ(k)フルオランテン)

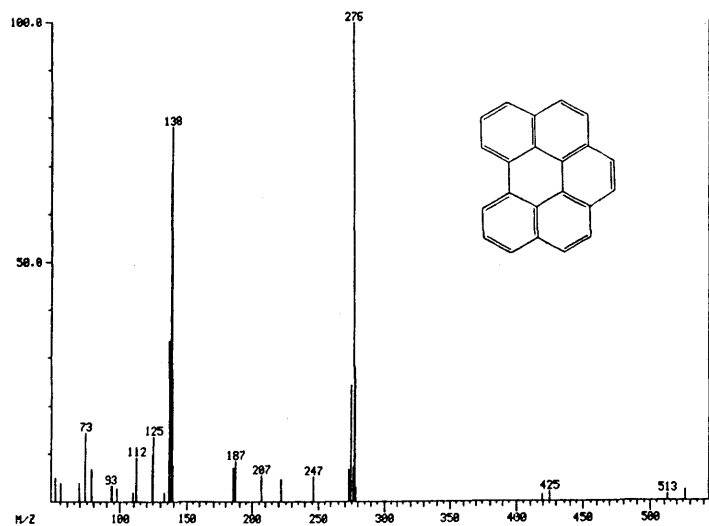


図5(6) マススペクトル
(ベンゾ(g, h, i)ペリレン)

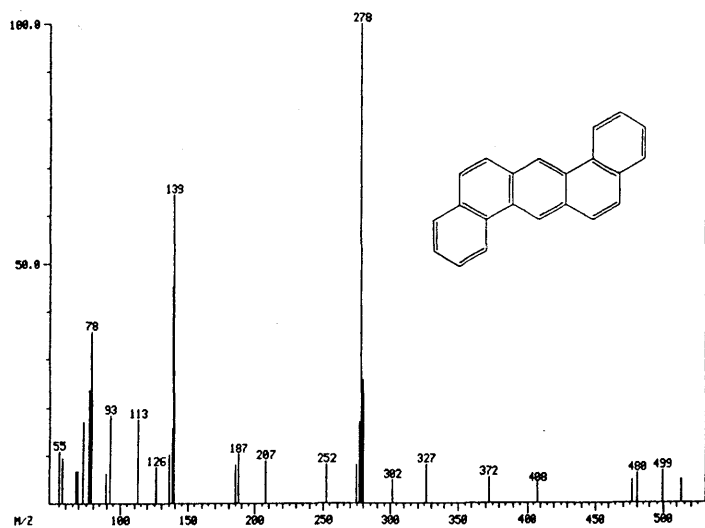


図5(7) マススペクトル
(ジベンツ(a, h)アントラセン)

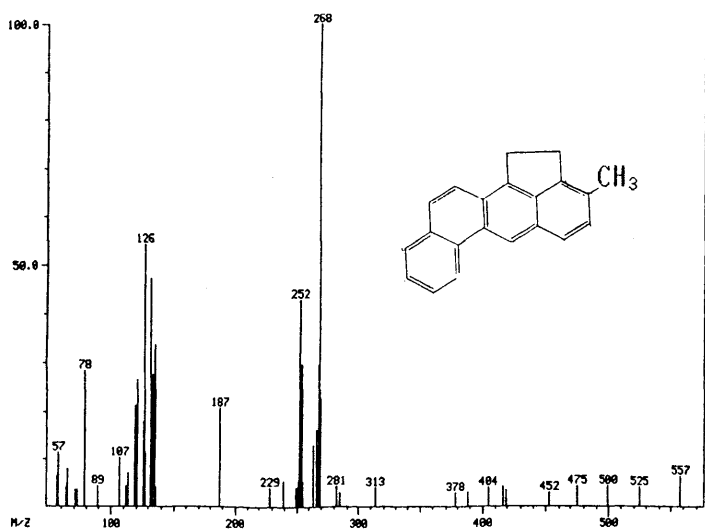


図5(8) マススペクトル
(3-メチルコラントレン)

【ベンゾフルオランテンの異性体の分離】

【キャピラリーGC】

キャピラリーカラムを用いたGCにおいてもベンゾフルオランテン3異性体（ベンゾ（b）フルオランテン，ベンゾ（j）フルオランテン，ベンゾ（k）フルオランテン）の分離は十分でない。また，特徴的なフラグメントもない。しかし，次の昇温条件ならばショルダーがかなりはっきり現れるため，図6のとおり定性的な確認を行うことができる。

（分離カラム） 本法に同じ

（昇温条件）

①60℃（1min保持）

②60-160℃（25℃/min）

③160-210℃（15℃/min）

④210℃（15min保持）

⑤210-270℃（2℃/min）

（注入口温度） 本法に同じ

（キャリアガス） 本法に同じ

（試料注入方法） 本法に同じ

（モニターm/z） 252

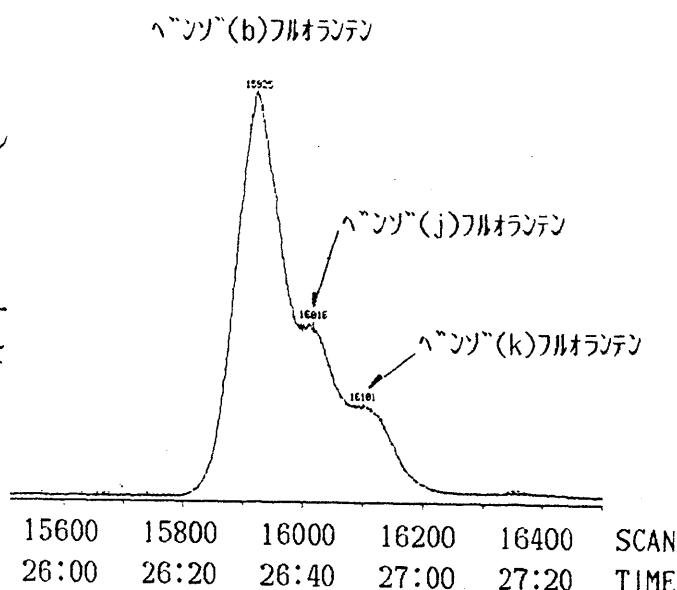


図6 ベンゾフルオランテン3異性体のマスクロマトグラム

【HPLC-蛍光光度法】

次の条件で標準溶液をHPLCに注入し，検出器に分光蛍光光度計を用いて得られたクロマトグラムが図7である。

（HPLC装置）

①本体：日本分光 TRIROTAR

②検出器：島津 RF-530

（分離カラム）

Shim-pack CLC-ODS

（6mmφ×150mm）室温（24℃）

（移動相）

メタノール-水（85：15 v/v）

（流速） 1mL/min

（測定波長）

EX 330nm, EM 509nm

1:ベンゾ(j)フルオランテン

2:ベンゾ(b)フルオランテン

3:ベンゾ(k)フルオランテン

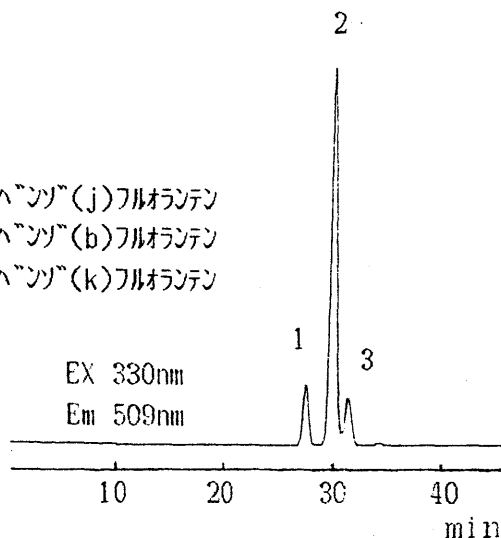


図7 ベンゾフルオランテン3異性体のHPLCクロマトグラム

ベンゾフルオランテンの分離は完全ではないが，分離カラム，移動相の種類等を検討すれば3異性体の分離は可能である。

【環境試料分析例】

環境試料の分析例を図8に示す。

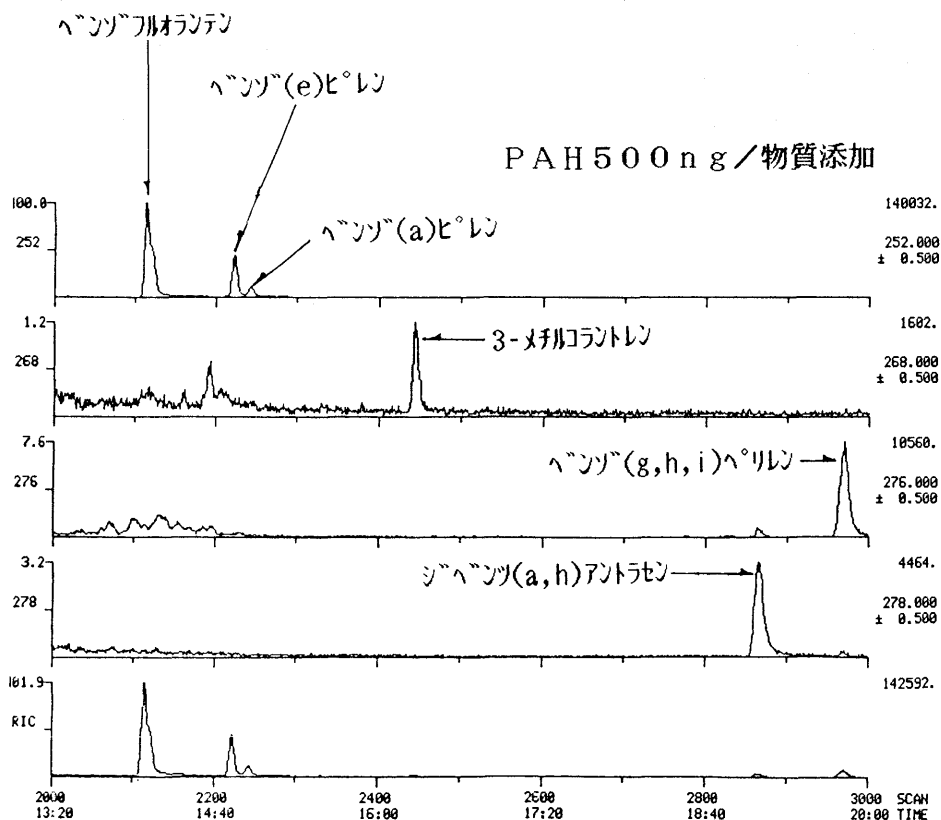
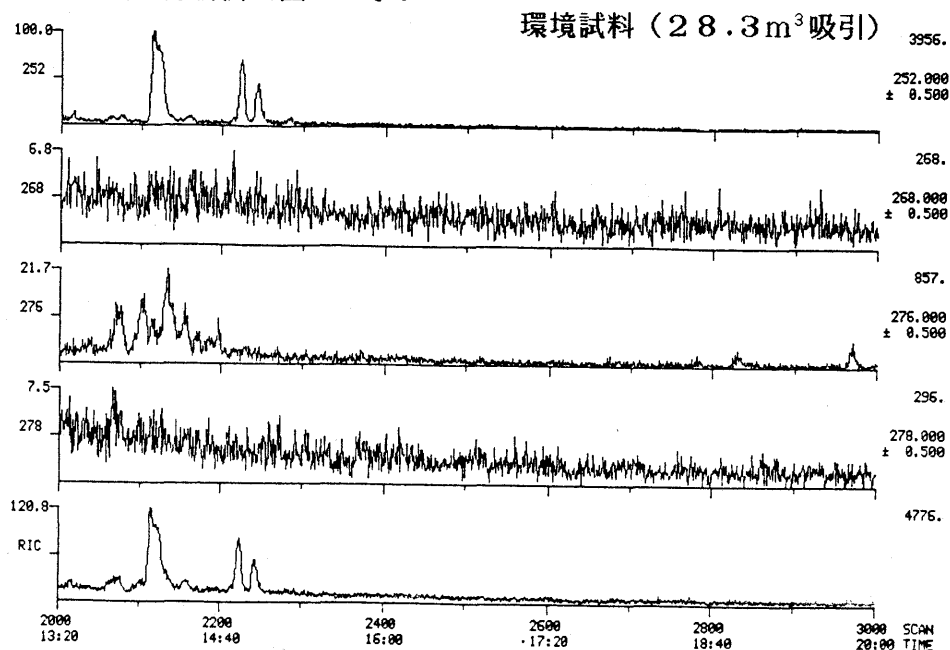


図8 環境試料の分析例

【操作上の留意事項】

PAHは、光分解するので、サンプリング、分析等において遮光に留意する。

【考察】

ろ紙からのPAHの抽出については、ソックスレー抽出、超音波抽出、真空昇華抽出の方法等があるが、後藤ら¹⁾の報告から、抽出時間、操作及び抽出効率の優れている超音波抽出法を採用した。

クリーンアップについては、SEP-PAKシリカカートリッジが、簡便かつ十分効果のあるものであったため採用した。

キャピラリーGC/MS (SIM) は、ベンゾフルオランテンを除きPAHをよく分離し、分析時間も短く(約20分)、妨害が少ないため同定も異性体を除けば容易である。これらの理由から、分離・同定・定量法に採用した。

ベンゾフルオランテンについては、前記のとおりキャピラリーGC/MSでも、十分分離せず当面1種類の化学種として扱わざるをえない。HPLCでは分離は可能であるが次の点について十分検討していないため、HPLCについては参考にとどめることとした。

①カラムオープン有していない場合、室温の変化により保持時間がずれることがあり、加温ができないため分析時間が長くなる場合があること。

②ベンゾ(j)フルオランテンの蛍光強度がかなり弱いこと。

ベンゾ(a)ピレン及び3-メチルコラントレンは、前記のとおり空気の通気により回収率の大幅な低下がみられる。これに対し、高純度窒素を通気した場合には回収率の低下は余り見られない。したがって、通気した場合のベンゾ(a)ピレン及び3-メチルコラントレンの回収率の低下の原因は、揮散によるよりも化学反応による変質の可能性が高いと考えられる。

参考文献

1) 後藤純雄, 河合昭宏, 米川徹, 松下秀鶴: 大気汚染学会誌, 17, 53 (1982)

担当者氏名 万力 悟, 高垣 和子, 伊藤 俊

大気中化学物質分析法開発調査報告書に係るコメントに対する開発担当者の回答

〔抽出溶媒はジクロロメタンを用いた方がよい〕

エタノール・ベンゼン溶液を抽出溶媒に用いたのは、ろ紙中の水分の影響でベンゼンだけでは抽出効率が低下することを懸念したものである。またこの溶媒は比較的抽出効率が高いとの報告¹⁾もある。実際にこの溶媒を用いることによる不都合が特に生じていなかったため報告書に記載したが、溶媒中に水が含まれてしまうという欠点も確かにあり、この点からは抽出溶媒としてジクロロメタンを用いる方が良いものと考えられる。

〔SEP-PAKシリカカートリッジは、wetで使用した方がよい。〕

報告書中に明確に記載していないが、カートリッジはwetの状態で使用している。そこで、このことを明示するため報告書の「分析法【試料の調製】(2)」を次のように修正する。

SEP-PAKシリカカートリッジをn-ヘキサン：ベンゼン(9：1v/v)で洗浄する。カートリッジがwetな状態で抽出液2mLを注入する。n-ヘキサン：ベンゼン(9：1v/v)で溶出する。溶出液は、常圧下でK・D濃縮器により2mL程度まで濃縮した後、さらに窒素ガスの吹き付けにより0.5mLまで濃縮する。

〔解説 表2の通気量の増加に伴うPAHの回収率の低下は異常であり、通気時の酸化性ガスの共存の有無等を確認する必要がある。〕

活性炭で処理した空気を用いて添加回収実験を行った場合、通気してもベンゾ(a)ピレンの回収率は低下していないとの報告がある²⁾ことから酸素が直接の原因ではないと考えられるが、これまでのところ他の酸化性ガスについて確認できていない。

〔図6の昇温条件は本法と同じにすべきである。〕

ベンゾフルオランテン3異性体の分離について種々の昇温条件で検討してみたが、いずれも十分な分離はできなかった。図6の昇温条件は、このうちもっともよく分離されたもので各異性体のピークの重なり具合を明示するために表記したものである。ただし、この昇温条件では分析時間40分程度を要する。本法の昇温条件では、分析時間は半分程度であるが、ショルダーが図6に比べはっきり現れない。ベンゾフルオランテン3異性体を一つにして取り扱うのならば本法の昇温条件で十分である。

〔環境試料からの検出の有無〕

図8の環境試料の分析例では、検出されたPAHはベンゾ(a)ピレン 2 ng/m^3 、ベンゾ(e)ピレン 1 ng/m^3 、ベンゾフルオランテン 2 ng/m^3 、ベンゾ(ghi)ペリレン 1 ng/m^3 であり、ジベンツ(a, h)アントラセン及び3-メチルコラントレンは検出されなかった。

〔文献〕

¹⁾ 坂本和彦，溝口次夫：環境技術，15[9]，699(1986)

²⁾ 山崎裕康，桑田一弘，宮本弘子：分析化学，27，317(1978)

1-クロロ-2-メチル-1-プロペン
 1-Chloro-2-methyl-1-propene
 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCl}$

3-クロロ-2-メチル-1-プロペン
 3-Chloro-2-methyl-1-propene
 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン
 3-Chloro-1,2-dibromopropane
 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

1,5-ジブロモペンタン
 1,5-Dibromopentane
 $\text{CH}_2\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2\text{Br}$

1,2,3-トリブロモプロパン
 1,2,3-Tribromopropane
 $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

物質名	分子式	分子量	沸点 (bp)°C	融点 (mp)°C	溶解性・その他
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$	90.55	68.1		
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$	90.55	71-72		殺虫剤、薰蒸剤、合成 中間体
3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}$	236.36	196		水に難溶。イソプロパ ノール、ジクロロプロ パンに混和
1,5-ジブロモペンタン	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$	229.94	223	-39.4	水に不溶。エタノール、 エーテルに易溶
1,2,3-トリブロモプロパン	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$	280.78	220	16.5	水に不溶。アルコール、 エーテル、クロロホル ムに可溶 殺線虫剤

分析法要旨

大気試料を捕集管 (Tenax GC (0.13g)+Carbopack B (0.52g) 充填) に捕集する。捕集した試料は加熱脱着し、キャピラリー管に再濃縮した後、メガボアキャピラリーカラムで分析する。

分 析 法

【試料捕集法】

捕集管をエアースンプラーに接続し、Tenax GC 側より通気することにより捕集する。採気量は0.5ℓ/min、20分間で全量10ℓとする。

【試料導入法】

再濃縮用キャピラリー管を液体酸素浴で冷却する。図1のように捕集管を連結した後、キャリアーガスを通じる(注1)。捕集管をフラッシュサンプラー(島津製 FLS-1型)を用いて250°Cで10分間加熱保持することにより(注2)、キャピラリー管に試料を再濃縮する。液体酸素浴を取り外して昇温分析することにより、GC/MS分析する。

(注1) キャリヤーガスの流れの方向は試料採取時とは逆方向となる。

(注2) 加熱炉の温度は250°Cに設定する。加熱開始後、炉の温度は約1分で設定温度に達するが設定温度に達してから、10分間保持する。炉の温度は最高300°C程度まで上昇する。

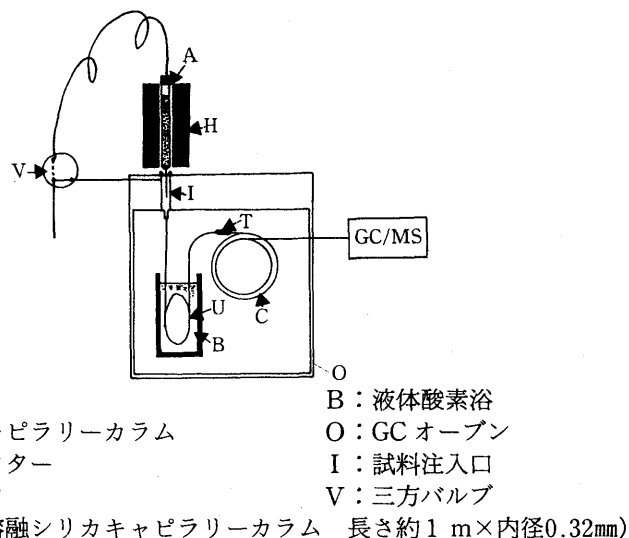


図 1 試料導入法

【捕集管の調製】

試料捕集管 (長さ17.5cm×内径 5 mm, パイレックスガラス, 島津製) に Tenax GC (0.13g)、石英ウール (少量)、Carbopack B (0.52g) の順に充填し、両端に石英ウールをつめる。窒素気流中250°Cで 6 時間程度エージングした後、使用する。

捕集管の一端にシリコンゴムセパタムを、他端に注射針 (横穴式) (注 3) を取付け、さらに注射針の穴はシリコンゴムセパタムに差込んで密栓する。調製した捕集管は、使用前に窒素気流中250°Cで10分間程度エージングする。

(注 3) シール用バルカテープを施し、注射針を取付けること。

【標準液の調製】

各標準物質の既知量を取り、メタノールで希釈して各々約10,000ppmの標準原液を調製する。適宜混合希釈し、0.01~10ppmの標準液を調製する。

【試料の保存】

試料を採取した捕集管は【捕集管の調製】に準じて密栓し、栓付試験管に入れ冷暗所に保存する。

【測定方法】

1. 分析条件

検 出 法: GC/MS による SIM 法

カ ラ ム: DB624 30m×0.53mm i. d., 3.0μm (膜厚)

カ ラ ム 温 度: 38°C (3 min), 38–120°C (5°C/min)

イオン源温度: 250°C

イオン化電圧: 70eV

イオン化電流: 300μA

セパレータ温度: 250°C

注 入 口 温 度: 70°C

キャリアーガス: He 20ml/min

設 定 質 量 数: 1-クロロ-2-メチル-1-プロペン m/z 90,92

3-クロロ-2-メチル-1-プロペン m/z 90,92

3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン m/z 155,157

1,2,3-トリブロモプロパン m/z 201,203

1,5-ジブロモペンタン m/z 148,150

2. 検 量 線

各濃度の標準液 1 μ l をマイクロシリンジ (注 4) に取り、直線 GC/MS に導入し分析する。注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

(注 4) マイクロシリンジはハミルトン製 7000 シリーズタイプのような針先計量型を用いる。

3. 定 量

試料を採取した捕集管を【試料導入法】に準じて分析し、ピーク面積を求め、検量線に照らして成分濃度 (ng) を求める。

4. 濃度の算出

〔3. 定量〕で求めた成分濃度 (ng) から、採気時の気温、気圧及び試料空気捕集量を考慮し、20°C 1 気圧に換算した ng/m³あるいは ng/l で算出する。

5. 検 出 限 界

大気試料採取量を 10 l とした場合の検出限界を表 4 に示す。検出限界は各標準物質で設定した質量数の内、感度の低い質量数の検量線が直線性を示す濃度範囲における最低濃度とした。

試 薬 ・ 器 具

【試 薬】

メタノール：残留農薬試験用

捕集用充填剤：Tenax GC, 60-80 mesh

Carbopack B, 60-80 mesh (スベルコ製)

過塩素酸マグネシウム：和光純薬特級を粉碎し、30~60mesh にシービングしたもの

【器 具】

捕 集 管：長さ 17.5cm×内径 5 mm、パイレックスガラス (島津製)

加熱装置：フラッシュサンプラー (FLS-1 型、島津製)

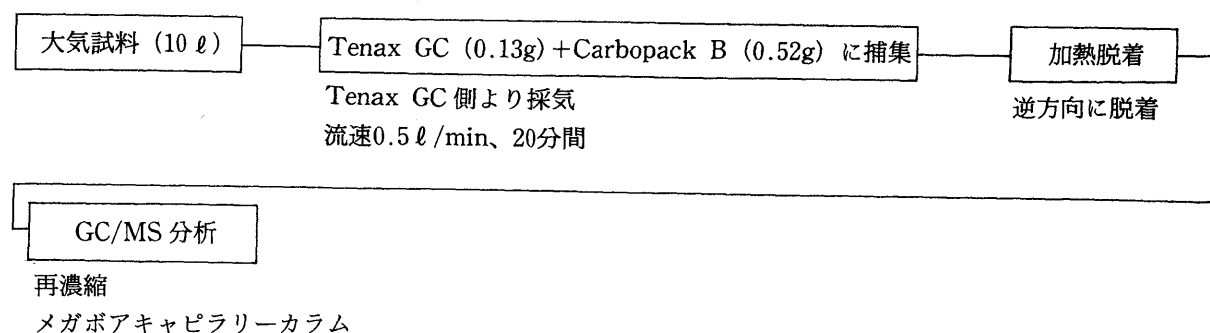
再濃縮管：溶融シリカキャピラリーカラム 長さ約 1 m×内径 0.32mm (注 5)

(注 5) 液相無し、あるいは液相が架橋・表面結合型のもの (市販品であれば、どのような種類の液相を用いてもよい)。

解 説

【分 析 法】

1. 分析法フローチャート



2. 破 過 容 量

ガスクロマトグラフ法における保持容量の温度依存性に基づく外挿法により求めた破過容量 (50%破過点) を表 1~3 に示した。

表1 破過容量 (Tenax GC) ¹⁾

物 質 名	0°C(ℓ)	10°C(ℓ)	20°C(ℓ)	30°C(ℓ)
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	71.3	28.5	12.2	5.5
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	108	42.1	17.5	7.7
3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン	85.8×10 ³	24.8×10 ³	7.82×10 ³	2.66×10 ³
1,2,3-トリブロモプロパン	273 ×10 ³	74.8×10 ³	22.4×10 ³	7.27×10 ³
1,5-ジブロモペンタン	961 ×10 ³	237 ×10 ³	64.3×10 ³	19.0×10 ³

1) Tenax GC (0.35g), 60-80mesh 充填長さ12cm

表2 破過容量 (Carbopack B) ²⁾

物 質 名	0°C(ℓ)	10°C(ℓ)	20°C(ℓ)	30°C(ℓ)
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	482	193	82.3	37.1
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	164	70.3	32.0	15.3
3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン	}	250°C程度で溶出可能		
1,2,3-トリブロモプロパン				
1,5-ジブロモペンタン				

2) Carbopack B (0.54g), 60-80mesh 充填長さ8cm

表3 破過容量 (Tenax GC+Carbopack B) ³⁾

物 質 名	0°C(ℓ)	10°C(ℓ)	20°C(ℓ)	30°C(ℓ)
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	352	146	64.3	29.9
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	144	63.3	29.4	14.3
3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン	—	—	—	—
1,2,3-トリブロモプロパン	—	—	—	—
1,5-ジブロモペンタン	—	—	—	—

3) Tenax GC (0.13g)+Carbopack B (0.52g) 充填長さ12cm

尚、使用した吸着管の材質及び形状は以下の通りである。

吸着管：SUS 316，外径 1/4 インチ（内径 4 mm）×長さ15cm

両端にレデューシングユニオン 1/4 インチ×1/8 インチを接続

以上の結果より、Tenax GC 及び Carbopack B との2層捕集管を用い、試料捕集量は10ℓとした。

3. 添加回収実験

標準液（1 ppm）1μlをマイクロシリンジ（注4）を用いて、過塩素酸マグネシウム（Mg(ClO₄)₂）管（ガラス管に過塩素酸マグネシウムを約1ml充填し、両端を石英ウールで止めたもの）の石英ウール部分に添加し、捕集管の Tenax GC 側をこれに接続した。過塩素酸マグネシウム管をドライヤーで暖めながら He 200ml/min の流速で20分間捕集管に添加し、【試料導入法】に準じて分析することにより回収率を検討した。回収率は直接導入法（〔2. 検量線〕の項参照）によって得られたピーク面積値を基準とした。これら5物質の回収率はいずれも83%以上であった。高沸点物質ほど回収率の低下が認められたが、これは溶媒除去の過程で過塩素酸マグネシウムに捕捉されることも原因の一つと思われる。

表4 添加回収率及び検出限界

物 質 名	添加量 (ng)	回収率(変動係数) (%) ⁵⁾	回収率(3日後) (%)	検出限界 (ng/ℓ) ⁴⁾
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	1.0	100 (1.8)	100	0.005
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	1.0	104 (2.7)	102	0.005
3-クロロ-1,2-ジブロモプロパン	1.0	95.3 (4.5)	97.7	0.005
1,2,3-トリブロモプロパン	1.0	82.5 (4.2)	86.6	0.005
1,5-ジブロモペンタン	1.0	89.6 (8.2)	97.2	0.01

4) 採気量10ℓとして換算、5) n=4~5

4. 標準物質のマススペクトル及びSIMクロマトグラム

標準物質のマススペクトル及びSIMクロマトグラムを図2及び3に示す。

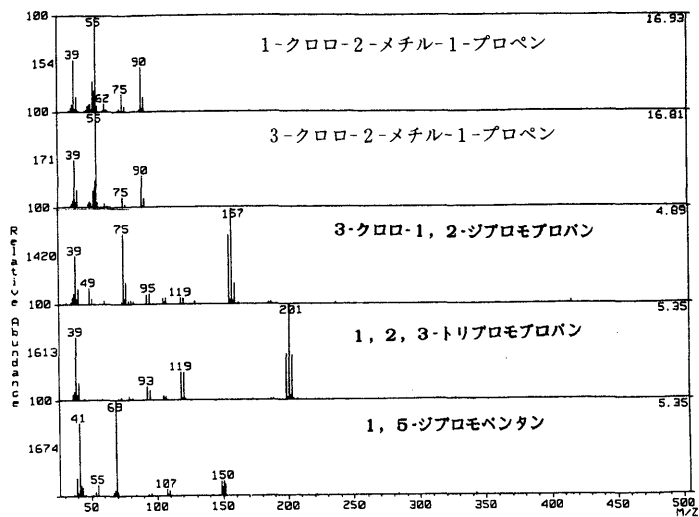


図2 標準物質のマススペクトル

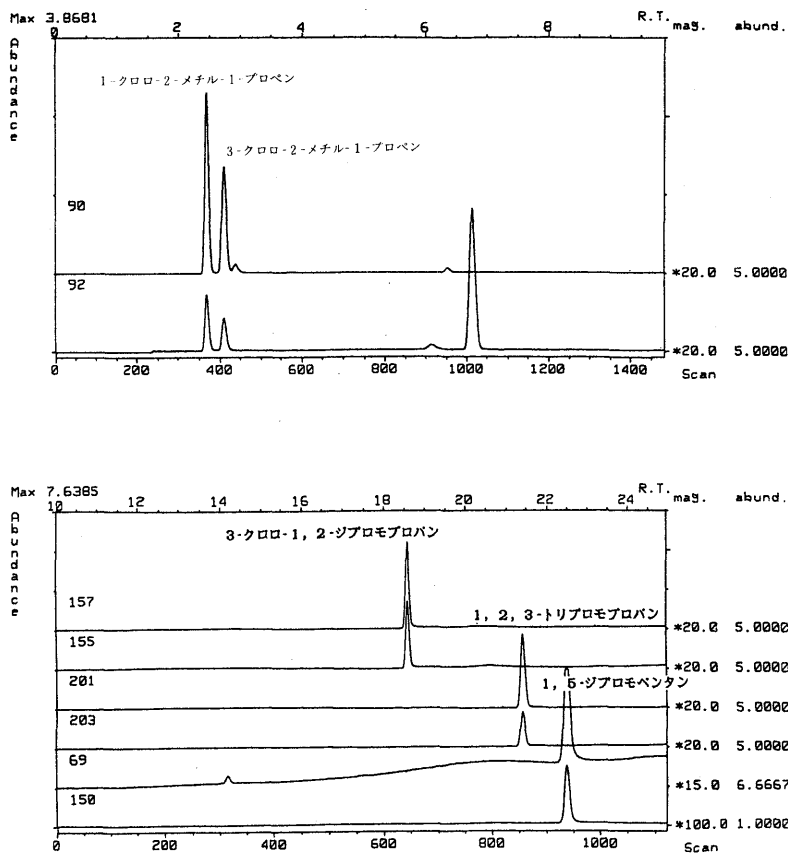


図3 標準物質のSIMクロマトグラム

標準物質濃度: 各 1 ppm

注 入 量: 1 μ l

5. 検量線

標準物質の検量線を図4に示す。

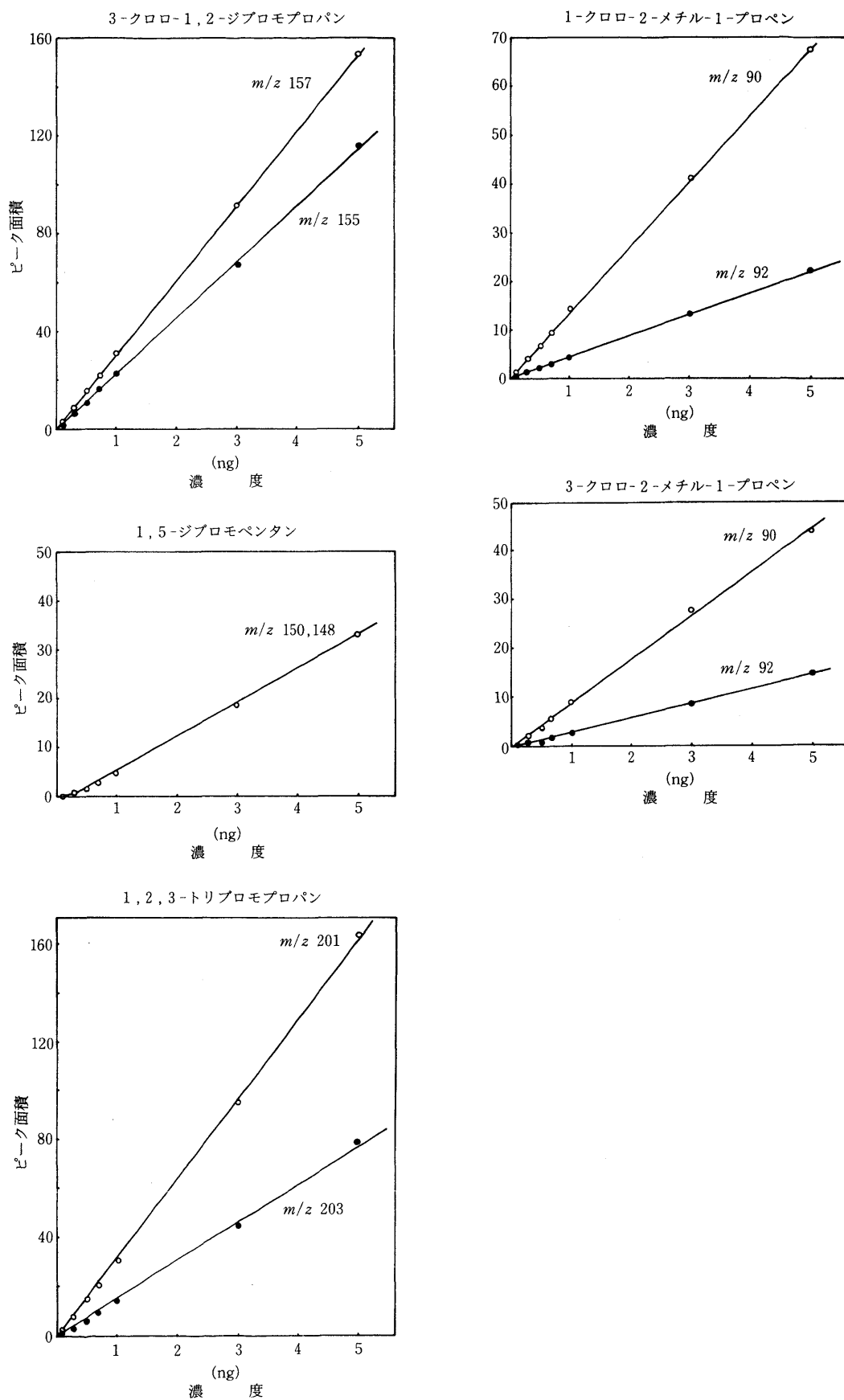


図4 検量線

6. 試料の保存

〔3. 添加回収実験〕に準じて標準液（1 ppm、1 μ l）を添加し、【試料の保存】に準じて冷蔵庫内に3日間保存した捕集管について同様に回収率を求めた。結果を表4（添加回収率及び検出限界）に示す。

捕集管に採取されたこれらの物質はこの様な方法で保存できるが、保存中にバックグラウンドと思われるピーク強度の増加傾向が認められたので、採取後は速やかに分析に供することが望ましい。

【分析上特に留意すべき事項】

標準液の調製には溶媒としてメタノールを使用する。

捕集管の加熱脱着時、注射針が外れることがあるので、接続の際には特に注意を払うこと。

標準試料注入量及び添加量の精度をあげるためハミルトン製7000シリーズタイプのような針先計量型マイクロシリンジを使用する。

【実試料の分析例】

都市大気試料の分析例を図5に示す。これら5物質とも都市大気中には検出されなかった。

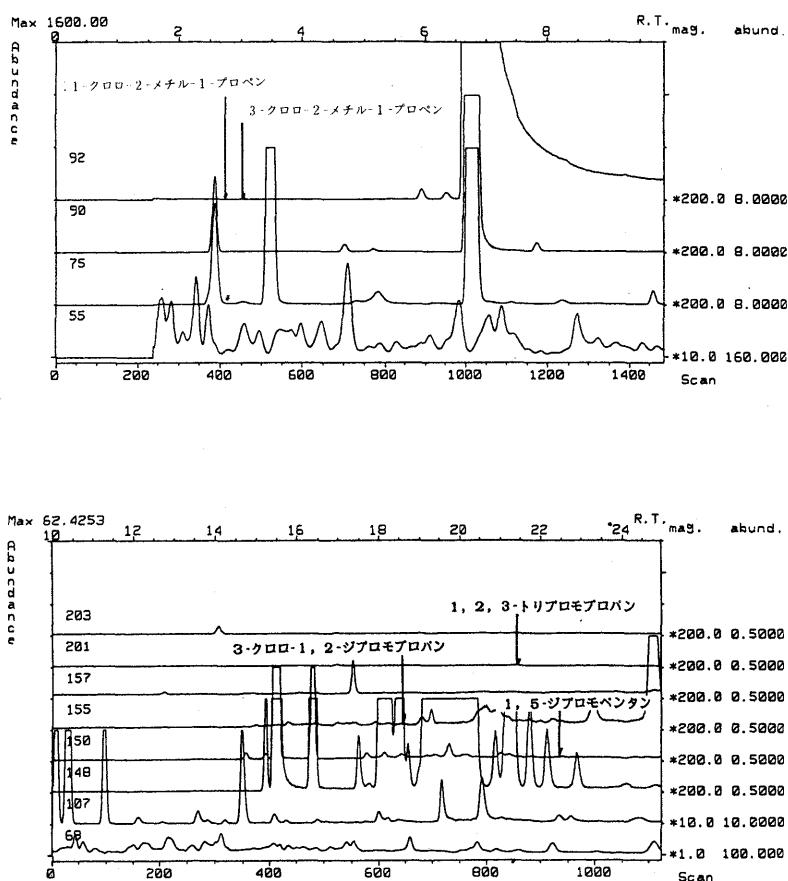


図5 都市大気の実測例

昭和63年12月21日 11:55~12:15

大阪府公害監視センター屋上にて採取 (10 l)

流速0.5 l/min, 20分間

考 察

- 1) 2層の吸着剤を捕集管とし、またメガボアキャピラリーカラムを用いることによって、これら5物質を一斉分析できることが分かった。破過容量実験結果からはこれら5物質を2群に分け、各群に適した捕集剤を選定し、個別に分析することも可能である。
- 2) 分離カラムとして下記2種類のメガボアキャピラリーカラムについて検討した。
 - イ) DBWAX 30m $\times$ 0.53mm i.d. (膜厚1.0 μ m)

ロ) DB624 30m×0.53mm i. d. (膜厚3.0μm)

このうちロ)のカラムの分離が良好であり、溶媒として用いたメタノールとこれら標準物質との分離も可能であった。

- 3) 試料捕集用吸着剤として Tenax GC 及び Carbowack B の他 Chromosorb 101 及び Carbowieve S-II について、同様に保持容量の温度依存性に基づく外挿法により破過容量 (50%破過点) を求めた。表 5 に結果を示す。Chromosorb 101 も Tenax GC と同様な破過容量を示したが、この吸着剤は加熱脱着時にブランクピークが出現することが知られているので使用しなかった。また、Carbowieve S-II (吸着管: Carbowieve S-II (0.2 g), 60-80mesh 充填長さ 2 cm) はカラム温度 200°C 程度ではこれら 5 物質とも容易に溶出しなかったため、採用しなかった。

以上の検討結果より捕集管は Tenax GC (0.13g) + Carbowack B (0.52g) の二層の吸着管とし、破過容量の小さい 3-クロロ-2-メチル-1-プロペン (破過容量 14.3ℓ、30°C) を基準に、試料採取量を 10ℓ とした。

表 5 破過容量 (Chromosorb) ⁶⁾

物 質 名	0°C (ℓ)	10°C (ℓ)	20°C (ℓ)	30°C (ℓ)
1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	54.8	24.6	11.7	5.8
3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	69.2	30.7	14.4	7.1
3-クロロ-1, 2-ジプロモプロパン	26.4×10^3	9.17×10^3	3.43×10^3	1.37×10^3
1, 2, 3-トリプロモプロパン	84.3×10^3	27.7×10^3	9.85×10^3	3.74×10^3
1, 5-ジプロモペンタン	195×10^3	60.0×10^3	20.0×10^3	7.19×10^3

6) Chromosorb 101 (0.65g), 80-100mesh 充填長さ 12cm
吸着管の材質・形状は [2, 破過容量] と同じ。

- 4) 添加回収実験では、標準試料の調製に使用した溶媒が再濃縮の際目づまりの原因となるため、過塩素酸マグネシウム ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$) に通じて溶媒 (メタノール) を除去する方法を用いた。この過程で沸点の高い 3 物質は多少残留することが認められた。
- 5) 1, 5-ジプロモペンタンは設定質量数 m/z 69 が感度上では優れているが、妨害が多く実試料では使用できなかった。また、1-クロロ-2-メチル-1-プロペン及び 3-クロロ-2-メチル-1-プロペンは標準試料注入時と実試料分析時の保持時間では後者の場合少し遅れる傾向あること、 m/z 90 だけの設定質量では妨害ピークが認められるため、 m/z 90, 92 の両質量数をモニターする必要がある。
- 6) カラムを低温で長時間保持すると、注入口シリコンゴムからの溶出物がカラム先端にたまりこれが昇温分析の際妨害となるので、分析前にカラム温度を 180°C でエージングしておく必要がある。

参 考 文 献

類似化合物の分析方法

K. J. Krost, E. D. Pellizzari, S. G. Waburn and S. A. Hubbard, Anal. Chem., **54**, 810 (1982).

3-クロロ-1, 2-ジプロモプロパンの分析方法

J. B. Mann, J. J. Freal, H. F. Enos and J. X. Danauskas, J. Environ. Sci. Health, B15(5), 519 (1980).

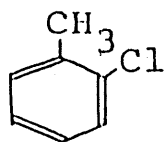
担 当 者 氏 名

今村 清・奥村為男・浅田真吾

o-クロロトルエン p-クロロトルエン ベンジルクロリド

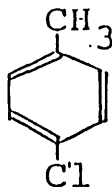
大阪市立環境科学研究所

o-クロロトルエン



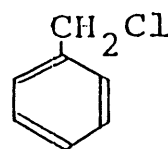
分子量 126.58
m. p. -35.6℃
b. p. 158.97℃

p-クロロトルエン



分子量 126.58
m. p. 7.2℃
b. p. 161.99℃

ベンジルクロリド



分子量 126.58
m. p. -39.2℃
b. p. 179℃

分析法要旨

大気試料をTENAX-TAを充填したガラス製捕集管に吸着捕集する。この試料をTCT（サーマルデソープション）法によりGC/MSに導入してMFで測定する

分析法

【試料捕集管及び試料捕集法】

内径3mm、長さ160mmのガラス管に充分空焼きした60/80メッシュのTENAX-TA(もしくはTENAX-GC)0.1gを充填し、GC/MS(MF)によつてブランクチェックを行なった後、この捕集管に0.5L/minの流量で大気を15L吸引する。

【脱着操作】

試料は表1に示した条件でTCT法により分析カラムに導入する。

【標準液の調製】

o-クロロトルエン、p-クロロトルエン、ベンジルクロリド各2mlをヘキサンに溶解し、100mlとした溶液を標準原液として使用する。この標準原液を適宜、段階的に希釈して標準溶液を調製し使用する。

表1. TCT法の条件

予備冷却	:3min
脱着時間	:8min
脱着温度	:250℃
インジェクション時間	:3min
インジェクション温度	:250℃
キャピラリートラップ	:0.53mmID CP-SIL5CB (df=1.5um)
トラップ温度	:-130℃

【測定方法】

(1) GC/MSの検出条件

GCカラム	: 30m * 0.32mm, df=0.25μ, DB-WAX
GCオープン温度	: 32℃ (2分保持) - (10℃/min) - 220℃
インジェクション温度	: 220℃
キャリアーガス流量	: 定圧 0.75kg/cm ²
セパレーター温度	: 250℃
イオン源温度	: 250℃
イオン化電圧	: 70eV
モニタリングイオン	: 89, 90, 91, 126, 127, 128

(2) 検量線

各濃度の標準液 1μlをマイクロシリンジにとり捕集管に注入する。純化したN₂ガスで2,3分展開する。注入量とピーク面積とから検量線を作成する。

(3) 定量

試料捕集管から加熱脱着した成分のマスフラグメントグラムのピーク面積と検量線から測定値を求め次式から濃度Cを算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = \frac{W}{V} \times \frac{1000 \times (273 + t)}{273 + 20} \quad (1 \text{ 気圧})$$

W: 検量線から求めた測定値 (ng)

V: 大気採気量 (L)

t: 大気の平均気温 (℃)

(4) 検出限界

試料採取量を15Lとした場合の検出限界はo-クロロトルエン, p-クロロトルエンでは, $0.07\text{ng}/\text{m}^3$ でありベンジルクロリドでは $0.14\text{ng}/\text{m}^3$ である.

角 澤 言 兌

[分析法の検討]

(1) 保持容量測定結果と添加回収率

捕集管をGCのカラムとした時の当該物質の保持容量と温度の関係を利用して求めた20℃, 25℃, 30℃の保持容量の推定値を表2に示す.

当該物質を捕集管に各0.65ng添加し精製したボンベ空気-zeroUを15Lを通した後回収率を測定した. 結果を表3に示す. 回収率は全てほぼ100%である.

表2. 保持容量の推定値 (吸着剤TENAX TA, 単位:L)

温度	保持容量		
	20℃	25℃	30℃
o-クロロトルエン	500	300	190
p-クロロトルエン	520	310	190
ベンジルクロリド	910	550	340

表3. 添加回収率 (単位:% N= 4)

	回収率	変動係数
o-クロロトルエン	105	4.5
p-クロロトルエン	98	4.5
ベンジルクロリド	100	2.8

(2) 検量線

図1に検量線の一例を示す

(3) マススペクトル

図2にo-クロロトルエン, p-クロロトルエン, ベンジルクロリドのマススペクトルを示す.

(4) マスフラグメントグラム

図3, 図4に標準試料と大気試料のマスフラグメントグラムを示す. この分析条件ではm-クロロトルエンはp-クロロトルエンの直前に溶出するが完全には分離しない. 図4の大気試料ではo-クロロトルエン (m/z: 126のNo6) の濃度が $45\text{ng}/\text{m}^3$ でp-クロロトルエン (m/z: 126のNo7) の濃度が $21\text{ng}/\text{m}^3$ であったがベンジルクロリドは検出されなかった.

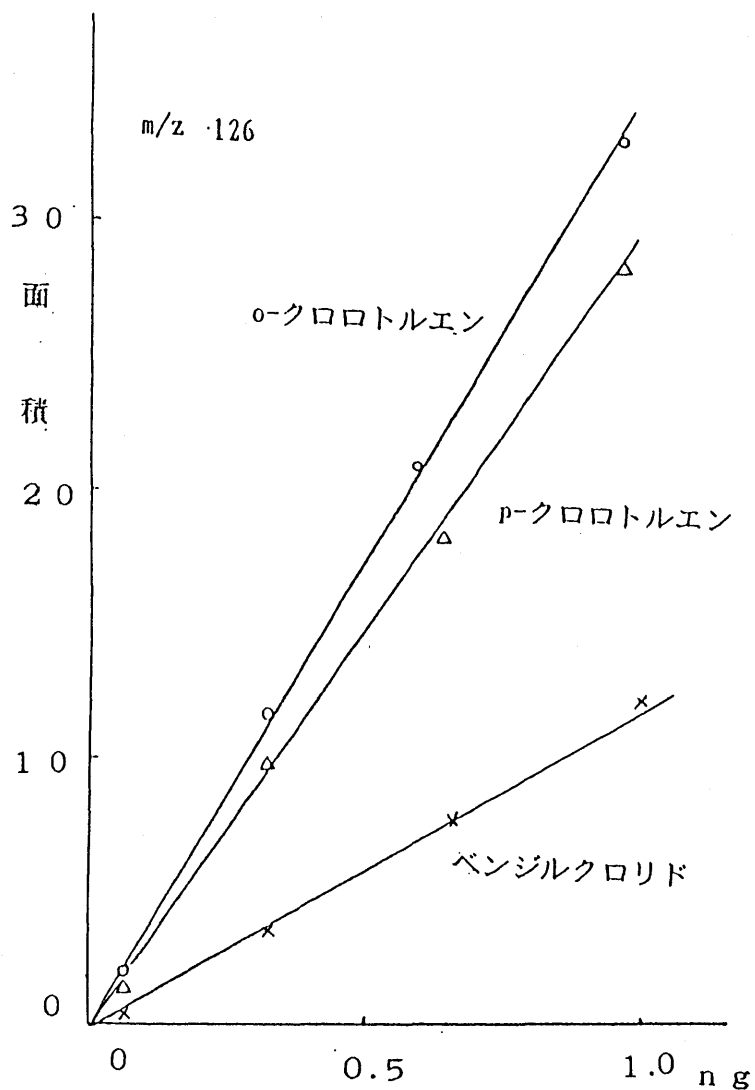


図1 検量線

【 操作上の留意事項 】

大気試料サンプリング前の試料捕集管の空焼きは充分に行うこと．また可能なら使用する捕集管を捕集前にGC/MSによりブランクチェックすること．

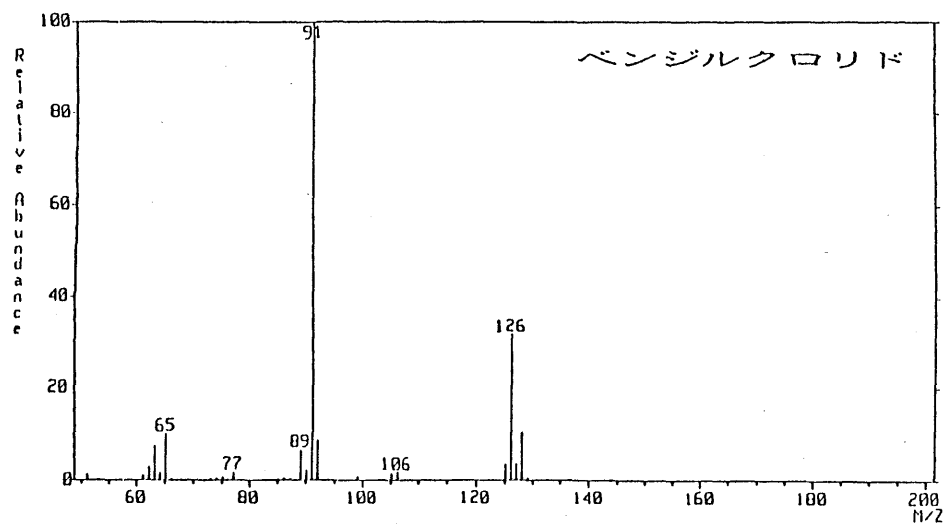
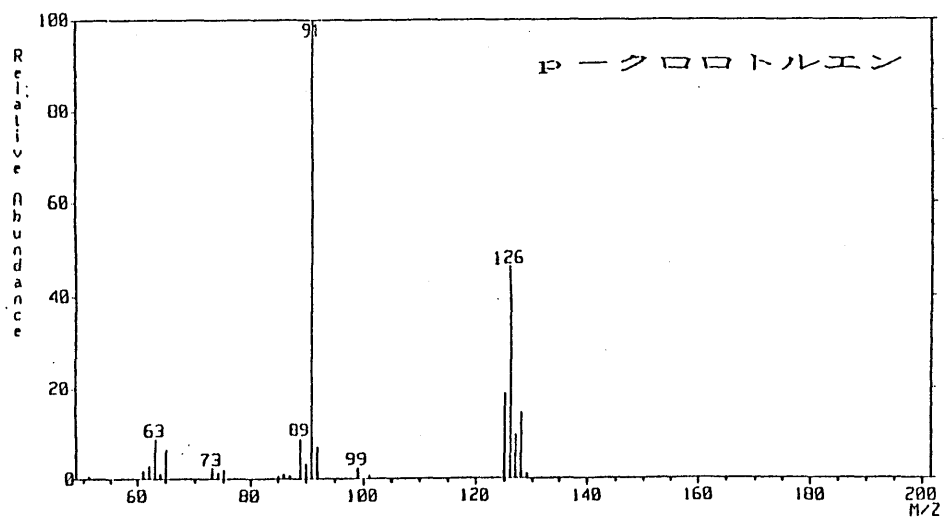
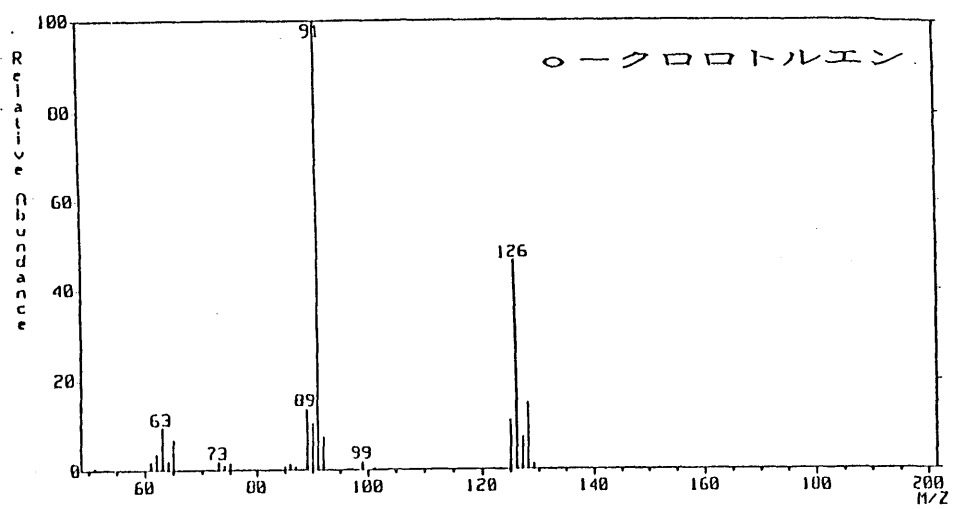


図 2 マススペクトル

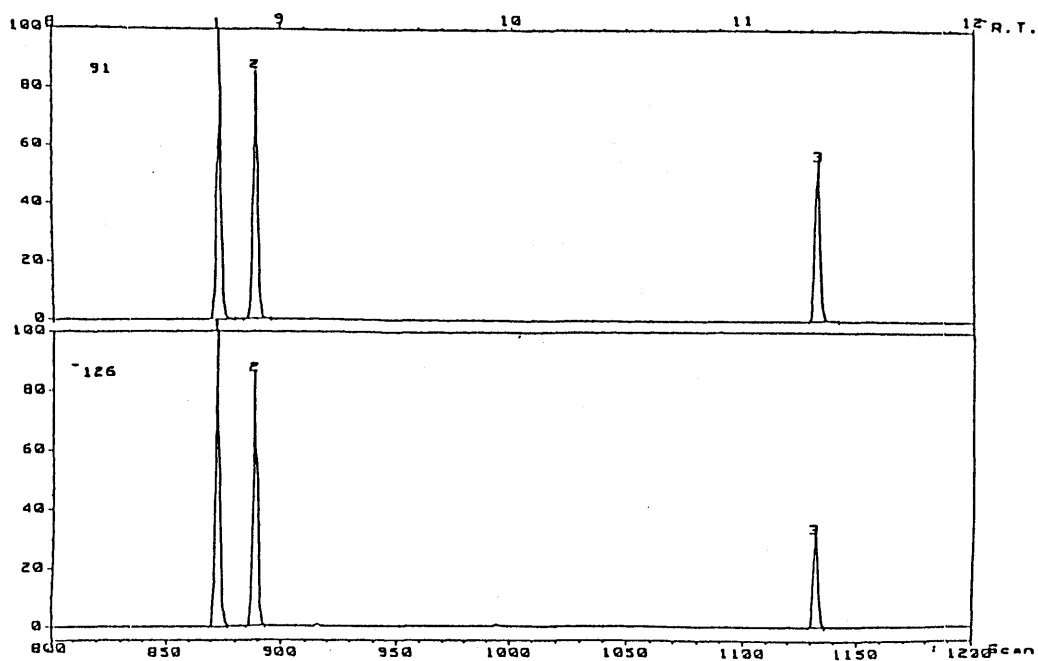


図 3. 標準試料のマスフラグメントグラム
 1: o-クロロトルエン 2: p-クロロトルエン
 3: ベンジルクロリド

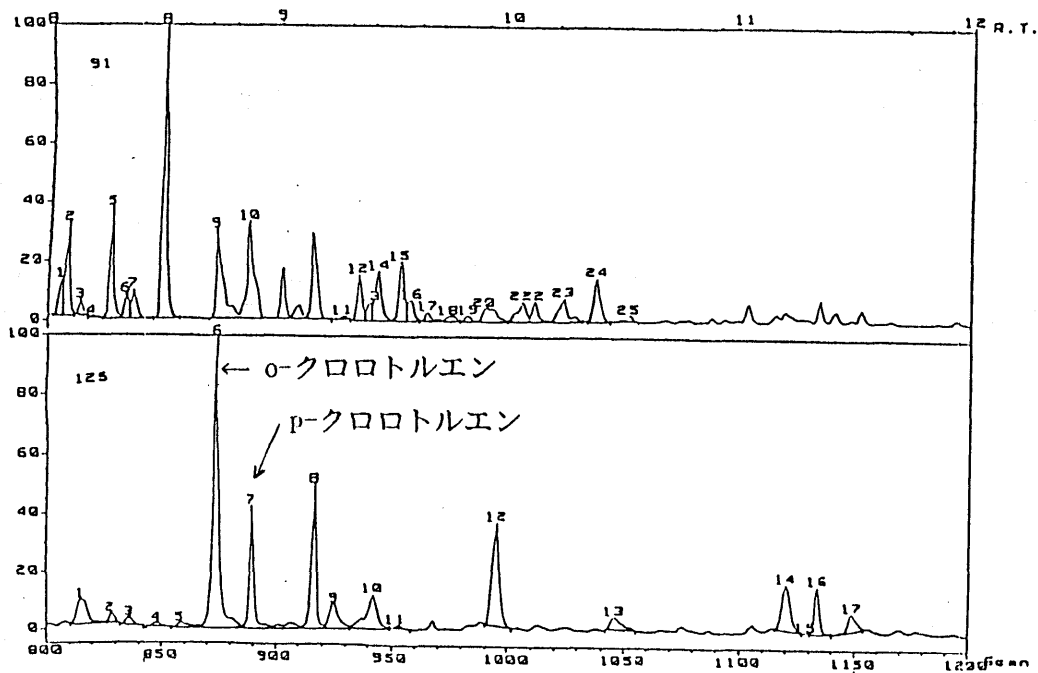
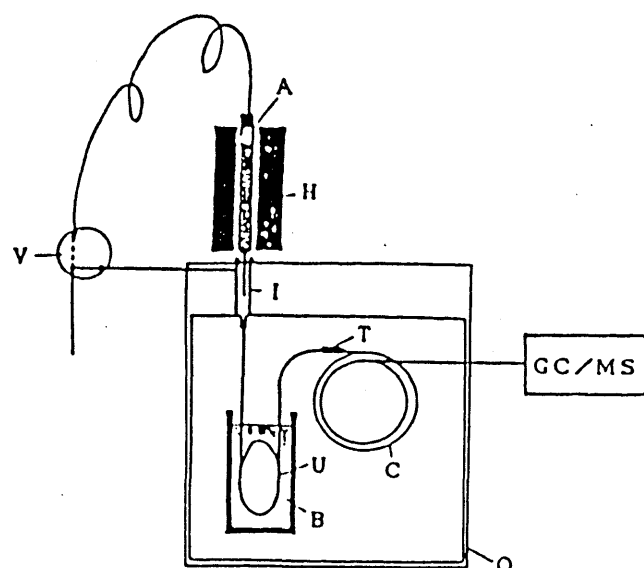


図 4. 大気試料のマスフラグメントグラム



- | | |
|---|-----------|
| A: 捕集管 | B: 液体酸浴 |
| C: メガボアキャピラリーカラム | O: GCオープン |
| T: カラムコネクター | I: 試料注入口 |
| H: 加熱ブロック | V: 三方バルブ |
| U: 再濃縮管 (熔融シリカキャピラリーカラム 長さ約 1m X 内径 0.32mm) | |

図5 試料導入法

(今村 清他: 第6回環境科学セミナー
講演要旨集 p 15)

【考察】

環境大気中には多くの揮発性有機化合物が存在し、当該3物質のフラグメントイオン m/z :89, 90, 91, 126, 127, 128は一般的に多くの化合物から生ずるためキャピラリーカラムでの高分離分析が必要である。今回、TCTインジェクター(CHROMPACK社製)を用いて捕集管から加熱脱着した成分のフォーカシングを行った後、キャピラリーカラムに導入して分析した。TCTを使用できない自治体については、再現性のあるデータを得るにはかなりの熟練度が必要と思われるが、図5のような試料導入法によっても分析が可能であろう。

当該物質の環境大気中の濃度は低く使用するモニタリングイオンがありふれているので共存する化合物の影響がないことを検討する必要があり次の点を確認する。

(1) 保持時間が標準物質のそれと合致する。

(2) 全ての m/z でピークがあるかどうか確認する。ただし低濃度の場合には相対強度の小さい m/z 89, 90では確認しにくい場合も生ずる。

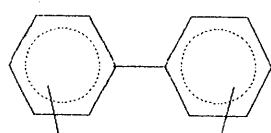
(3) m/z 比、特に m/z 126, 127, 128の各比が標準のそれに近いこと。

なお顕著に共存化合物の影響がある場合は膜厚の大きなカラムを用いて分離分析を行う。

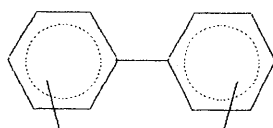
【担当者氏名】

神浦俊一、瓦家敏男、小田国雄

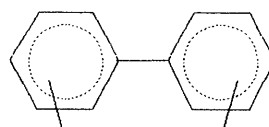
テトラブロモビフェニル, ヘキサブロモビフェニル,
Tetrabromobiphenyl Hexabromobiphenyl
デカブロモビフェニル
Decabromobiphenyl



$\text{Br}_x \quad \text{Br}_y$
 $x + y = 4$
テトラブロモ
ビフェニル
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4$
M.W.: 470



$\text{Br}_x \quad \text{Br}_y$
 $x + y = 6$
ヘキサブロモ
ビフェニル
 $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6$
M.W.: 628

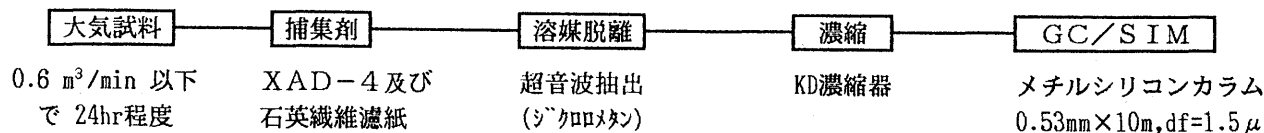


$\text{Br}_x \quad \text{Br}_y$
 $x = y = 5$
デカブロモ
ビフェニル
 $\text{C}_{12}\text{Br}_{10}$
M.W.: 944

分析法要旨

ハイボリュームエアサンプラーを用いて石英繊維濾紙とスチレン・ジビニルベンゼンポリマー (XAD-4) に空気を吸引し、空気中のポリブロモビフェニル (PBB) を捕集する。捕集剤はジクロロメタンに浸し、被検成分を超音波抽出する。これを濃縮後、GC/SIMにより測定する。

【分析法フローチャート】



分析法

【試料捕集剤】

石英繊維濾紙は、あらかじめ650°Cで6時間以上加熱処理したものを使用する。

XAD-4樹脂は、大きさが40メッシュ以上20メッシュ以下のものを用い、24時間以上流水(水道水)中で洗浄し、その後ソクスレー抽出器を用いてメタノール、ジクロロメタンで8時間づつそれぞれ3回洗浄する。このとき、最後に使用したソクスレー抽出器のフラスコ内のジクロロメタン抽出液を濃縮してGC/MSに導入し、目的とする成分の測定に支障のないことを確認したのち、清浄な窒素気流中で乾燥し気密性の高いガラス容器に入れ、その容器ごとシリカゲルを入れたガラスデシケータ中に保存する。もし必要があればさらに上記の洗浄操作を繰り返す。

【試料捕集法】

図1に示すように、ハイボリュームエアサンプラーのブローアと濾紙ホルダーの中間に、100~300メッシュ程度の網をつけたステンレス製円筒(内径5~9cm程度)¹⁾を装着し、これにXAD-4樹脂40gを充

填する。濾紙ホルダーには前記の加熱処理した石英繊維濾紙を付け、この装置で試料空気を $0.6\text{ m}^3/\text{min}$ 以下の速度で24時間程度吸引する。試料を捕集した石英繊維濾紙及びXAD-4樹脂は気密性の高いガラス容器に入れ、分析時まで保存する。

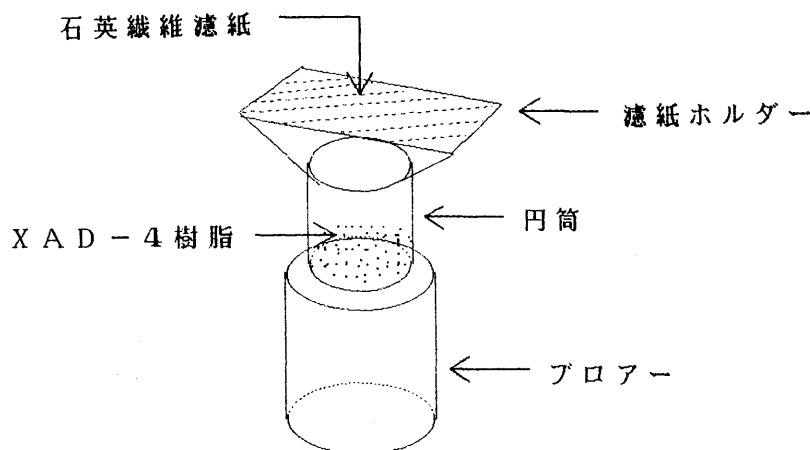


図1 ブロモビフェニル類の捕集装置

【試料の前処理】

試料を捕集した石英繊維濾紙及びXAD-4樹脂を、それぞれ300mlのビーカーに移し、残留農薬試験用ジクロロメタン150mlを加え、30分間超音波抽出を行う。抽出液は清浄な石英ウールを通して濾過し、石英繊維濾紙及びXAD-4樹脂はもとのビーカーに移し、150mlのジクロロメタンを加えて再び超音波抽出する。抽出液を合わせてKD濃縮器で5ml程度まで濃縮し、内標準物質を一定量²⁾加え、清浄な窒素雰囲気中で1ml程度まで濃縮し、試料溶液とする。

【空試料液の調製】

試料を捕集していない捕集剤（石英繊維濾紙及びXAD-4樹脂）について、『試料の前処理』の項と同様の操作を行い空試料液とする。

【標準液の調製】

市販の標準試薬はないので、供与されたテトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニルの標準原液をジクロロメタンで適宜希釈し、 $0.2\sim 2\text{ ng}/\mu\text{l}$ 程度の範囲で数種類の濃度の標準溶液を調製する。このとき、それぞれの標準液に内標準物質²⁾を一定量添加する。

【測定方法】

(1) 分析条件

GCカラム：Methylsilicone または 5% Phenyl methylsilicone、内径 0.53mm 長さ 10m 膜厚 $1\sim 1.5\mu\text{m}$

カラム温度： $100^\circ\text{C} - (20^\circ\text{C}/\text{min}) - 300^\circ\text{C}$ (5~10min保持)

注入方法：ダイレクト注入、注入口温度 280°C

キャリアーガス：ヘリウム、 $25\text{ ml}/\text{min}$

セパレータ温度： 290°C

イオン化電圧： 70 eV

モニターイオン： $470, 628, 624$, (内標準 $552, 290$)^{3, 4)}

(2) 検量線

0.2~2 ng/μl で段階的に調製した標準液を一定量 (2 μl 以下) GC/MS に導入し、得られた SIM のクロマトグラムから検量線を作成する。

(3) 測定操作

試料溶液及び空試料液を一定量 (2 μl 以下) GC/MS に導入し、SIM により測定する。

(4) 濃度の算出方法

空気中のテトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニルの濃度 C (ng/m³) は次式から計算する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = W \times \frac{273+t}{V \times (273+20)} \times \frac{760}{P}$$

W : 内標準法により求めた試料溶液に含まれる被測定物質総量 (ng)

t : 試料捕集時の平均気温 (°C)

V : 空気捕集量 (m³)

P : 試料捕集時の平均気圧 (mmHg)

(5) 検出限界

テトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニルの定量下限を0.3ng、空気捕集量を1000m³とすると、検出限界濃度はおよそ0.3ng/m³である。

【注意事項】

- 1). 内径はできる限り大きいものが良いが、5 cm 程度のものを用いる場合は、XAD-4 樹脂量を14 g 程度とし、8 時間毎に交換する。
- 2). 内標準物質としては、¹³C-HCB 及びヘキサブロモベンゼンを検討した。¹³C-HCB は環境中の存在量は無視できるが、被検物質と沸点、分子量などがかなり異なる。一方、ヘキサブロモベンゼンは、環境中に微量に存在するが、物性上は内標準に適している。そこでとくに支障のない場合は、ヘキサブロモベンゼンのベンゼン溶液 (100ng/μl) を調製し、これを内標準として試料溶液及び標準溶液に50 μl ずつ添加する。また、¹³C-HCB を用いる場合は、10ng/μl 程度のベンゼンまたはトルエン溶液を調製し、試料溶液にそれぞれ50 μl 添加する。
- 3). モニターイオンのM/Z は整数値で示してあるが、被検成分及び内標準物質はBr やCl の数が多いため、実際のイオンは低質量側にシフトしている。
- 4). 内標準物質のモニターイオンは、ヘキサブロモベンゼンを用いるときはM/Z = 552, ¹³C-HCB を用いるときはM/Z = 290 である。

角 解

説 明

【破過容量測定結果】

被検物質は揮発性が低いため、破過容量を測定することは困難である。そこで、石英繊維濾紙にテトラブロモビフェニル、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニルをそれぞれ0.5~1 μg 添加し、これに活性炭フィルタを通した清浄な空気を一定量通気し、捕集剤に残留する被検物質の回収率を求め、通気量の目安とした。なおこの実験は、濾紙の面積及びXAD-4 樹脂の量を縮小し、面速を実測条件より1~3割程度速くし、気

温 35° C で行った。その結果を表 1 に示す。

表 1. 捕集剤の通気量とプロモビフェニル類の添加回収率 [%] (XAD-4 量を 40 g としたときの換算値)

	通	気	量	[m ³]
	130	1000	1500	1700
C ₁₂ H ₆ Br ₄	90	91	93	107
C ₁₂ H ₄ Br ₆	107	91	93	98
C ₁₂ Br ₁₀	110	90	94	90

* 気温 35° C

【添加回収実験結果】

気温 35° C で、『破過容量』の項と同様に濾紙の面積及び XAD-4 樹脂の量を縮小し、面速を実測条件より 1~3 割程度速くして、プロモビフェニル類 0.5~1 μg を添加し、実測時に換算して 1250 m³ の清浄空気を通じた。このときの回収率及び相対標準偏差を表 2 に示す。

表 2. 通気量 1250 m³ におけるプロモビフェニル類の添加回収率

	回収率の平均値 [%]	相対標準偏差 [%]	試料数
C ₁₂ H ₆ Br ₄	97	4.5	5
C ₁₂ H ₄ Br ₆	102	9.7	5
C ₁₂ Br ₁₀	95	9.0	5

* 気温 35° C, XAD-4 充填量 40 g, 通気速度 0.7 m³

【検量線】

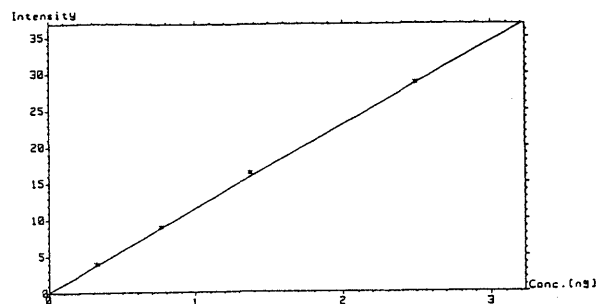
プロモビフェニル類の検量線の一例を図 2 に示す。

【操作上の注意事項】

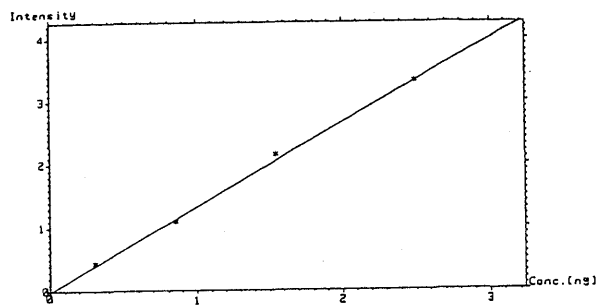
- (1) プロモビフェニル類は不揮発性であるため、GC の注入口、セパレータなどに吸着するおそれがある。とく注入口での吸着は大きく、スプリットレス注入では注入口内のキャリアーガスの速度が遅いため、デカブプロモビフェニルの大部分が吸着する。したがって、注入口でのキャリアーガスの速度が速く、カラムへの吸着の少ない大口径で薄膜のオープンチューブラーカラムによる分析方法を採用した。しかし、大口径のオープンチューブラーカラムであっても、キャリアーガスの速度は通常より十分に多くとる必要があり、25ml/min 以上の流量が望ましい。
- (2) プロモビフェニルの分析は、0.2~0.3mm の口径のキャピラリーカラムを用いたオンカラム注入法を検討したが、ヒューズドシリカ針をカラムに挿入するとダックビルセプタムからキャリアーガスとともに試料の一部が漏洩することが明らかになった。漏洩する量は相対的に揮発性の高い成分ほど多く、標準試料による繰り返し注入で相対標準偏差は十数パーセントであった。
- (3) オンカラム注入により再現性の良い結果を得るには、キャピラリーカラムの先端に短い大口径カラムを付け、ステンレス針とディスク型セプタムを使用すればよい。ただし、カラムの継目は空気がリークしやすいので、ガラスコネクタとヒューズドシリカチューブの間はポリイミド樹脂で接着する必要がある。

(4) 試料溶液はとくにクリーンアップしなくとも、プロモビフェニル類の測定に支障はないが、分析を終了したら、注入口ライナー及びカラムはアセトンで洗浄する。

(1)



(3)



(2)

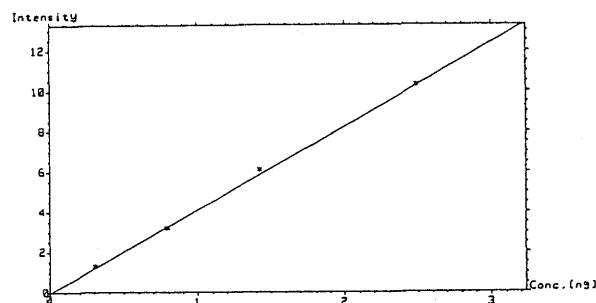


図2 プロモビフェニル類の検量線

(1)テトラプロモビフェニル、(2)ヘキサプロモビフェニル、(3)デカプロモビフェニル

【環境中の実試料分析例】

図3にプロモビフェニル類の標準品のクロマトグラムを、また、図4及び図5に約500m³の空気を採取したそれぞれ石英繊維濾紙とXAD-4樹脂の抽出液のクロマトグラムを示す。提供された標準品のうち、テトラプロモビフェニル及びヘキサプロモビフェニルには異性体を含む不純物がある。そのため、図3の(4)のピークの後

ろに数本のピークが現れ、またカラム及び分析条件によっては標準品のクロマトグラムが、図3の(3)のピークが2つに分かれたりする場合がある。

図3～5のGCの分析条件は以下のとおりである。

カラム : DB-5 (0.53mm*12m, df=1.5 μ m)
 カラム温度 : 100 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C (5min保持)
 キャリヤーガス: ヘリウム, 25.5ml/min
 注入口温度 : 280 $^{\circ}$ C

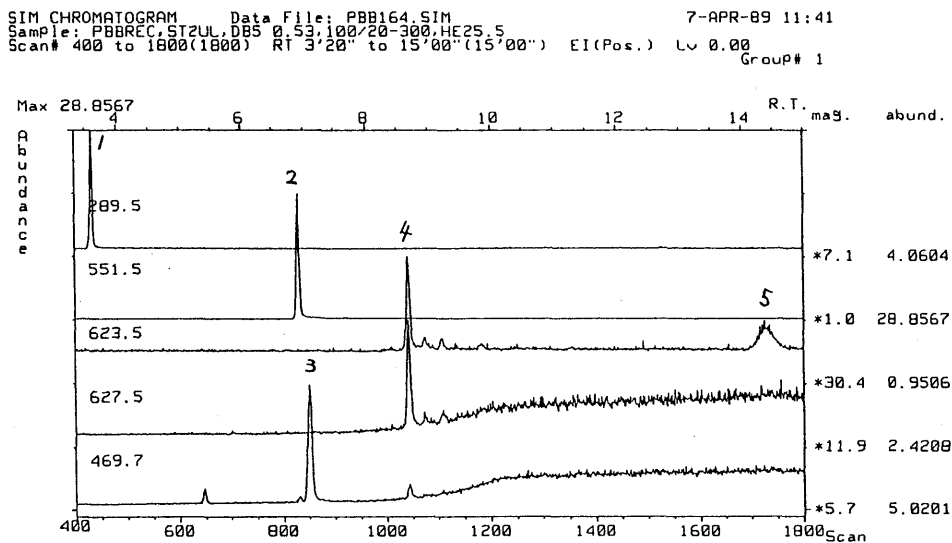


図3 プロモビフェニル類のSIMクロマトグラム

(1) $^{13}\text{C}_6^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}^+$. $[\text{M}^+]$, (2) $\text{C}_6^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3^+$. $[\text{M}^+]$, (3) $\text{C}_{12}\text{H}_6^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2^+$. $[\text{M}^+]$,
 (4) $\text{C}_{12}\text{H}_4^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3^+$. $[\text{M}^+]$, (5) $\text{C}_{12}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3^+$. $[(\text{M}-\text{Br}_4)^+]$

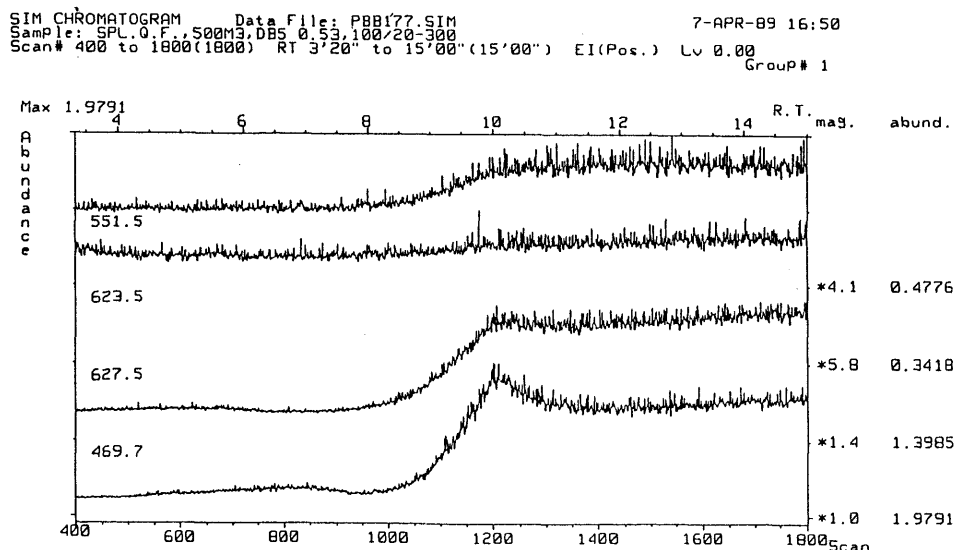


図4 都市大気500m³を通じた石英繊維濾紙抽出液のクロマトグラム

SIM CHROMATOGRAM Data File: PBB176.SIM 7-APR-89 16:28
 Sample: SPL.XAD4,500M3,DB5 0.53,100/20-300
 Scan# 400 to 1800(1800) RT 3'20" to 15'00"(15'00") EI(Pos.) Lv 0.00 Group# 1

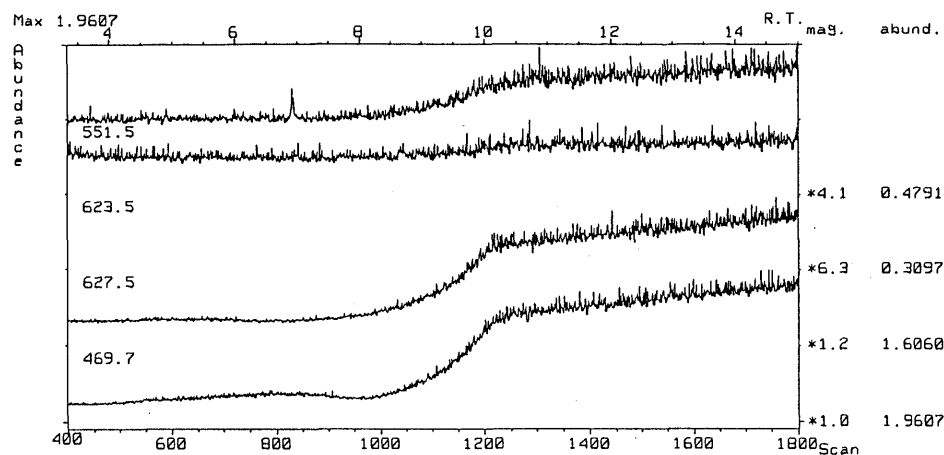


図5 都市大気500m³を通じたXAD-4樹脂抽出液のクロマトグラム

[担当者氏名]

鈴木 茂, 永野 敏, 佐藤 静雄

索引

		分 析 法		物理化学的性状	
		水質・底質・生物	大気	水溶解度	Pow
ア行	塩化ジフェニルスズ	71		157	
	塩化フェニルスズ	71		156	
カ行	クリセン	9	109		
	3-クロロ-1, 2-ジブロモプロパン	40	128		
	o-クロロトルエン	48	136		
	p-クロロトルエン	48	136		
	m-クロロトルエン	48	136		
	1-クロロ-2-メチル-1-プロペン	30	128		
	3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	30	128		
サ行	ジクロロナフタレン	55		155	163
	ジシクロペンタジェン	1		150	159
	ジフェニルスズ化合物	71		157	
	1, 5-ジブロモペンタン	40	128		
	ジベンゾ(a, h)アントラセン	19	115		
タ行	デカブロモビフェニール	63	143		
	テトラブロモビフェニール	63	143		
	トリフェニルスズ化合物	80			
	トリブチルスズ化合物	80			
	1, 2, 3-トリブロモプロパン	40	128	154	162
ハ行	1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン	101		158	164
	ビレン	9	109		
	フェニルスズ化合物	71		156	
	フルオランテン	9	109		
	ヘキサブロモビフェニール	63	143		
	ベンジルクロリド	48	136		
	ベンゾ(a)アントラセン	9	109		
	ベンゾ(a)ピレン	19	115		
	ベンゾ(e)ピレン	19	115		160
	3, 4-ベンゾピレン	19	115		
	4, 5-ベンゾピレン	19	115		160
	ベンゾ(b)フルオランテン	19	115	151	
	ベンゾ(j)フルオランテン	19	115	152	161
	ベンゾ(k)フルオランテン	19	115	153	
	ベンゾ(ghi)ペリレン	19	115		
マ行	3-メチルコラントレン	19	115		