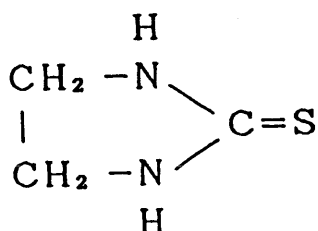


2-イミダゾリン-2-チオール



分子式：C₃H₆N₂S

分子量：102.17

融点：203-204℃

水に対する溶解度：20×10³ μg/ml (30℃)

logPow：< 1

用途：塩素含有ゴム用加硫促進剤¹⁾

§ 1 分析法

水質試料についてはそのまま、底質試料についてはメタノール-水を加え抽出し、抽出液をn-ヘキサンを用いて洗浄する。ロータリーエバポレーターで濃縮後、液固抽出し、HPLC-UV で定量する²⁾。

試験法

【試料の採取および保存】

環境庁「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。

【試料液の調製】

[水質試料] 試料 200mlを 500ml容分液ロートにとり、L-システイン塩酸塩³⁾ 2g、ふっ化カリウム⁴⁾ 10g及びn-ヘキサン 100mlを加え10分間振とう洗浄する。静置後水層を分取し、ロータリーエバポレーターを用い、40℃以下で10ml程度⁵⁾まで減圧濃縮⁶⁾し、10%水酸化ナトリウム溶液 5mlを加え⁷⁾、Extrelut 20 カラムに負荷する⁸⁾。30分間放置後、ジクロロメタン 100mlで溶出し、溶出液をロータリーエバポレーターを用い、40℃以下で 5ml程度まで減圧濃縮する⁶⁾。濃縮液を10ml容の試験管に移し、窒素気流下で乾固し、メタノール-水(5:95 V/V) 2mlに溶解し、試料液とする。

〔底質試料〕試料 50gを200ml 遠沈管に採取し、L-シスチン塩酸塩³⁾ 2g、ふっ化カリウム⁴⁾ 10g及びメタノール-水(3:1 V/V)100mlを加え10分間振とう抽出する。

2,500rpmで10分間遠心分離を行い、上澄液を分取する。残さにはメタノール-水(3:1) 100mlを加え、同様な操作を行い、抽出液を合わせてロータリーエバポレーターを用い、40℃以下で50ml程度まで減圧濃縮をする。濃縮液を500ml容分液ロートに移し、蒸留水 100ml、メタノール50ml⁹⁾及びn-ヘキサン 100mlを加え10分間振とう洗浄する。以下、水質と同様の操作を行い、得られたものを試料液とする。

【空試料液の調製】

〔水質試料〕精製水200ml について、水質試料の【試料液の調製】と同様の操作をして得られたものを空試料液とする。

〔底質試料〕精製水 50ml について、底質試料の【試料液の調製】と同様の操作をして得られたものを空試料液とする。

【標準液の調製】

2-イミダゾリン-2-チオールの標準品 100mgを精密にはかりとり、メタノール-水(5:95)を加え 100mlとし、標準原液とする。この標準原液をメタノール-水(5:95)を用いて適宜希釈し、0.01, 0.025, 0.05 μ g/mlの標準溶液を調製する。

【測定】

(HPLC操作条件)

機 種: Shimadzu LC-6AD

検 出 器: Shimadzu SPD-6A

カ ラ ム: YMC-PACK AM-312 S-5 120A (ODS)¹⁰⁾ ϕ 6mm $\times$ 150mm

溶 離 液: メタノール-水 (5:95)

流 量: 1.0ml /min

波 長: 240nm

温 度: 40℃

(検量線) 各標準液20 μ lをHPLCに注入し、縦軸にピーク高さまたは面積、横軸に重量をとり、検量線を作成する。

(定量) 試料液20 μ lをHPLCに注入し、得られたピーク高さまたは面積から、検出量を求め、次式により濃度を算出する。

(計算)

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

(検出限界) 本分析法に基づく検出限界¹⁰⁾を下記に示す。

		検出限界	定量限界
水	質	0.067 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.22 $\mu\text{g}/\text{L}$
底	質	0.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$	—

試薬および器具

【試薬】

2-イミダゾリン-2-チオール：関東化学（株）製

n-ヘキサン：PCB 分析用

メタノール：残留農薬試験用

ジクロロメタン：残留農薬試験用

水酸化ナトリウム：特級

システイン塩酸塩：特級

ふっ化カリウム：特級

蒸留水

Extrelut 20 : Merck 社製

【器具】

遠心分離機

ロータリーエバポレーター

- 1) 2-イミダゾリン-2-チオールはエチレンビスジチオカルバマート系殺菌剤の分解物でもある。エチレンビスジチオカルバマート系殺菌剤にはマンゼブ、マンネブ、ジネブなどがあり、エチレンビスジチオカルバミン酸の分子が二価の金属を仲介として多数連なった化合物である。酸素と水の作用で、エチレンビスジチオカルバミン酸は酸化され2-イミダゾリン-2-チオール等に分解する。
- 2) S-ベンジル化後、N-トリフルオロアセチル化で誘導化し、キャピラリー GC/MS法で測定する方法も検討したが、標準溶液の濃度が 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以下の低濃度ではGCカラムに一部吸着が認められ、再現性のある結果が得られなかった。一方、HPLC-UV法では 0.01 $\mu\text{g}/\text{ml}$ から1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で検量線に直線性が認められ、再現性のある結果が得られた。
- 3) 酸化防止剤として添加する。L-システイン塩酸塩を加えない場合、特に低濃度で回収率が悪くなる。
- 4) 共存する塩の影響を除き、抽出効率を良くするために添加する。
- 5) 10% 水酸化ナトリウム 5mlを加えた後のExtrelut20の負荷量が20mlを越えない量まで濃縮する。
- 6) 減圧濃縮で乾固すると回収率が大きく減少するため、乾固しないよう気をつける。
- 7) 負荷する溶液の液性が中性や酸性である場合はほとんど回収されない。
- 8) 2-イミダゾリン-2-チオールは水溶性であることから、溶媒抽出が困難のため、液固抽出を行う。
- 9) 夾雑物をヘキサン層に移行させる。エマルジョンが生成しやすいので、メタノールの含有量を調製（約 25%）する必要がある。
- 10) 本カラムの炭素量は約 17%である。

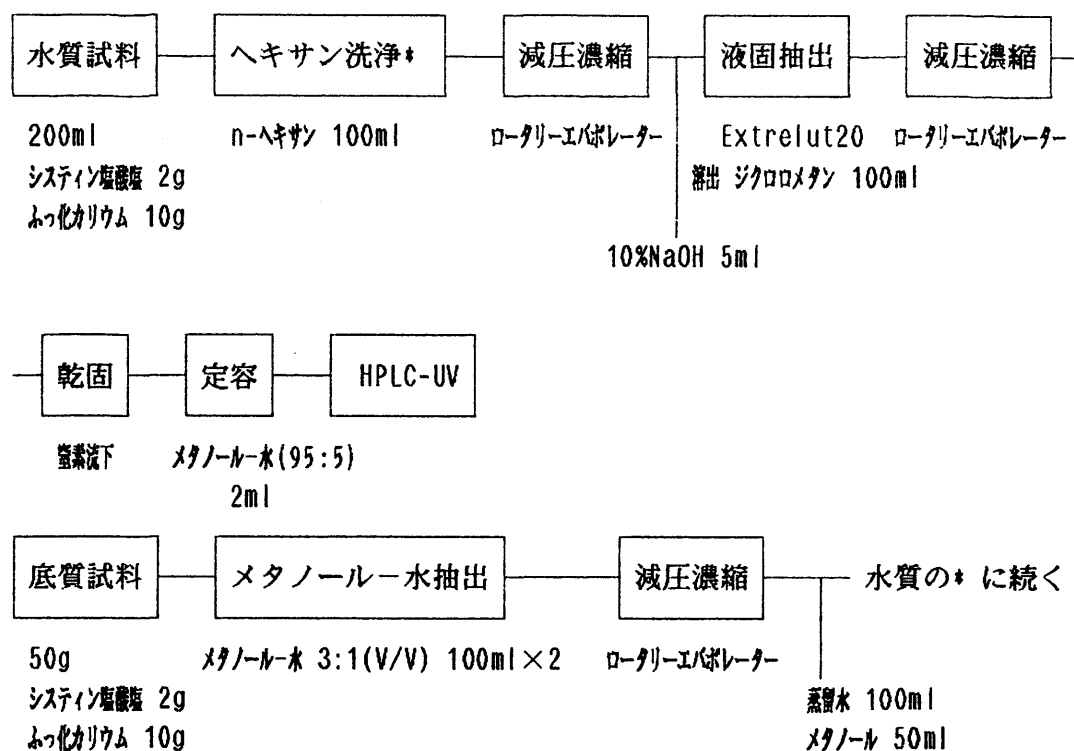
- 10) 検出限界および定量限界は「検出限界等の定め方について」（平成元年 5月29日）より算出した。

	水 質		
試料濃度 (μg/L)	0.1	0.2	0.3
応答値 (x)	97.75	194.7	280.2
標準偏差 (σR)	11.32	7.327	21.29
検出力 (Dn)	0.01842	0.01197	0.03626
検出限界 (D×3)		0.06665	
定量限界 (D×10)		0.2221	

	底 質
検出限界推定値 (μg/kg)	0.27
試料濃度 (μg/kg)	1.40
分析値 (μg/kg)	1.04
標準偏差 (Sc)	0.1002
検出限界 (DL, μg/kg)	0.3148
95% 信頼区間 (μg/kg)	0.201-0.693

§ 2 解 説

[フローチャート]



[分析法の検討]

1. 検量線

検量線の例を図-1 に示す。

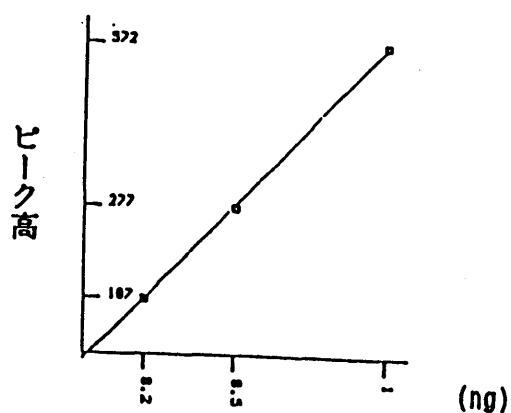


図-1 検量線の一例

2. 添加回収実験結果

水質試料 200mlおよび底質試料 50gに標準溶液を添加し、本分析法に従って行った回収実験の結果を表-1 に示す。

表-1 回収実験結果

試 料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	200ml	0.2	3	91	6.1
海 水	200ml	0.2	3	71	9.4
底 質	50g	0.07	7	74	7.1

3. 分解性スクリーニング試験結果

分解性スクリーニング試験の結果を表-2 に示す。

表-2 分解性スクリーニング試験結果

p H	初期濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	1時間後の残存率 (%)	5日後の残存率(%)	
			暗 所	光照射
5	5	99	98	—
7	5	101	97	96
9	5	101	99	—

4. 吸収スペクトルおよびモル吸光係数の測定

濃度：5 μ g/ml，溶媒：メタノール-水（5:95）

240nm でのモル吸光係数=1.17 $\times 10^4$

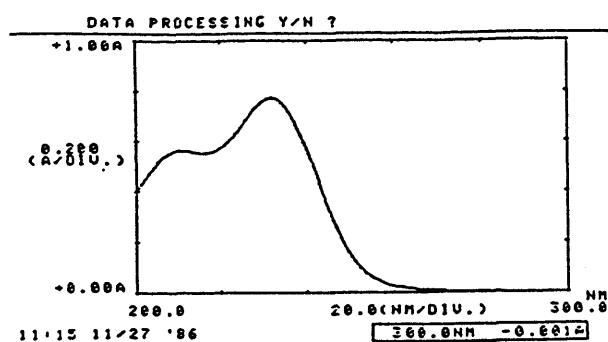


図-2 吸収スペクトル

5. 濃縮及び乾固操作における損失について

ロータリーエバポレーター（40℃）を用いて減圧濃縮したときの残存率を表-3 に示す。

表-3 濃縮による残存率

溶 媒	添 加 量 (μ g)	濃 縮 量 (ml)	残 存 率 (%)
水 200ml	10	2	84
	1	2	83
	1	0	48
ジクロロメタン 100ml	20	0	99
	1	0	55
	20	0*	97
	1	0*	77

* 2 ～3ml 程度まで減圧濃縮後窒素気流下で溶媒乾固

6. 抽出時におけるL-シスチン塩酸塩，ふっ化カリウム添加の影響

水質試料100ml にL-シスチン塩酸塩及びふっ化カリウムの添加の有無による回収率の差を調べた結果を表-4 に示す。

表-4 抽出時における添加物の影響

添加量 (μ g)	シスチン塩酸塩 (g)	ふっ化カリウム (g)	回収率 (%)
0.5	—	—	40
0.5	2	—	81
0.5	—	10	64
1	2	10	82

7. クロマトグラム

標準品および実試料のクロマトグラムを図-3 ～6 に示した。

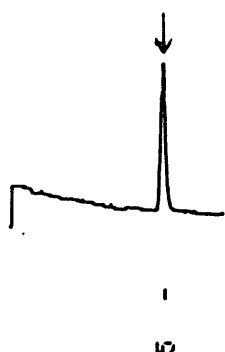


図-3 標準品



図-4 河川水

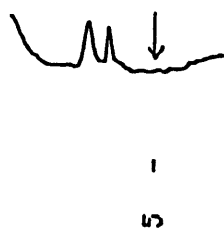


図-5 海水

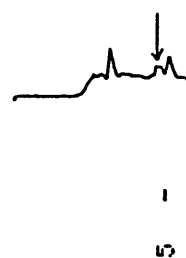


図-6 底質