

メチル=3, 3-ジメチル-4-ペンテノアート 3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン
 o-3-tert-ブチルフェニル=クロロチオフォルメート

兵庫県立公害研究所

メチル=3, 3-ジメチル-4-ペンテノアート

Methyl 3,3-dimethyl-4-pentenoate

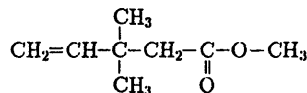
分子式 $C_8H_{14}O_2$

分子量 142.20

水溶解度 1400 mg/ℓ

蒸気圧 6.4 mmHg

log-Pow 2.75



3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン

3-Chloro-4-fluoronitrobenzene

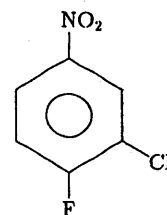
分子式 $C_6H_3FClNO_2$

分子量 175.55

水溶解度 71 mg/ℓ

蒸気圧 17 mmHg

log-Pow 2.41



o-3-tert-ブチルフェニル=クロロチオフォルメート

o-3-tert-butylphenyl chlorothioformate

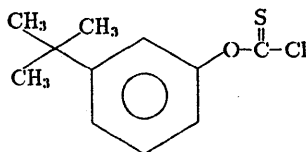
分子式 $C_{11}H_{13}ClOS$

分子量 228.64

水溶解度

蒸気圧

log-Pow 3.26



分 析 法 要 旨

大気試料の捕集にはポリスチレンゲルを充填したカートリッジを利用し、大気試料 500~1000ℓをエアースンプラーで通気後 n-ヘキサン 3~5 mlで溶出し、濃縮した後GC/MS (SIM) で分析する。

分 析 法

【試料捕集管】

捕集管にはポリスチレンゲルを充填したカートリッジ (セバク プラス PS-1、充填剤量 265mg、表面積600 m²/g、粒子径25μm、日本ミドリミッド) をアセトン5mlで洗い、超高純度窒素ガスを通気して乾燥させたものを使用する。

【試料捕集法】

捕集管を図1に示すように流量計と吸引ポンプに接続し、アルミホイルで包んで遮光してから、0.5 ℓ/min. 程度の流速で大気試料を500 ~ 1000ℓ吸引捕集する。捕集後すぐに溶出できない場合は捕集管の前後を閉じるか、1個づつ小さな密封容器に入れて冷暗所で保存する。

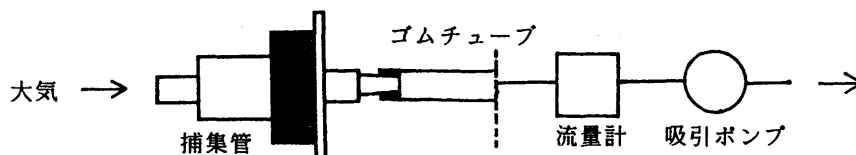


図1 試料捕集管とその接続方法

【溶出および濃縮方法】

針をはずしたガラス製の注射器にn-ヘキサンを入れ、この先に捕集管を取り付け、ゆっくり押しつけながら3～5ml溶出させる。これに内部標準としてヘキサクロベンゼン(13-C)を50ng加え、窒素ガスをゆっくり吹きつけながら0.5mlに濃縮する。これ以上濃縮するとメチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノートが溶媒とともに気化して回収率が悪くなる恐れがある。溶出後すぐにGC/MSで分析できない場合は冷暗所で保存する。

【標準液の調整】

メチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノート、3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン および o-3-tert-ブチルフェニル=クロロフォルメート をそれぞれ100mg精秤し、n-ヘキサン100mlをそれぞれに加えて1000mg/ℓの標準原液を調整する。各々の標準原液を1mlづつ混合し、n-ヘキサンで100mlとしたものを混合標準原液とする。これを順次希釈して0.2～0.02mg/ℓの混合標準液を調整する。これらの標準液は冷暗所で保管する。

【測定方法】

(1) 分析条件	分析機器	: GC/MS
	検出法	: SIM法
	キャリアーガス	: He
	使用カラム	: ウルトラ2 (HP社) (25 m× 0.20 mm i.d. ×0.33 μm)またはこれに相当するもの
	カラム温度	: 50℃ (3 min.)-- 20℃/min.-- 200℃ (7 min.)
	注入口温度	: 200℃
	注入方法	: スプリットレス (パージまでの時間 1分)
	カラムヘッド圧	: 15 psi
	イオン源温度	: 250℃
	イオン化電圧	: 70eV
	モニターイオン	: ① メチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノート 110,111 ② 3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン 129,175 ③ o-3-tert-ブチルフェニル=クロロフォルメート 213,215 ④ ヘキサクロベンゼン(13-C) 290

(2) 検量線

内部標準物質の濃度が0.1mg/ℓ、標準物質が0.02～0.2mg/ℓになるように調整した混合標準液2μℓをGCに注入し、SIMにより分析し、注入量とピーク面積とから検量線を作成する。

(3) 測定操作

試料溶液をGC/MSに2μℓ注入し、各物質と内部標準のピーク面積の比を検量線と比較して検出量を求める。

(4) 濃度の算出方法

大気中の各物質の濃度は次式により算出する。

$$C = W \times \frac{\ell_2}{\ell_1} \times \frac{1}{1000} \times \frac{1000}{V} \times \frac{273+t}{273+20} \times \frac{760}{P}$$

C	: 大気中の各物質の濃度	(ng /m ³)	V	: 捕集大気量	(ℓ)
W	: 検量線から求めた検出量	(pg)	t	: 平均気温	(℃)
ℓ ₁	: GC/MSへの注入量	(μℓ)	P	: 平均気圧	(mmHg)
ℓ ₂	: 最終濃縮試料溶液の量	(μℓ)			

(5) 検出限界

S/N=3とした場合の検出限界は表1のとおりである。

表1 検出限界

対象物質	メチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノアート	3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン	o-3-tert-ブチルフェニル=クロロオ フォルメート
検出限界 (ng/m³)	1.0	0.3	1.0

解 説

【破過について】

捕集管 (PS-1) を2つ連結し、1段目に対象3物質をそれぞれ1μg添加し、約0.5ℓ/min.の速度で大気を1000ℓ通気した後、それぞれの捕集管から溶出させた試料を分析したところ、2段目の試料からは対象の3物質はいずれも検出されず、1段目の捕集管で十分捕集できることが確認できた。

【添加回収実験結果】

捕集管を2つ連結し、2段目に対象の3物質をそれぞれ500ng添加し、大気を500～1000ℓ通気した後、溶出した試料を分析する添加回収実験を行った。結果は表2に示す。

表2 添加回収実験結果

対象物質	メチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノアート	3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン	o-3-tert-ブチルフェニル=クロロオ フォルメート
回収率 (%)	97.8	96.0	43.0
変動係数 (%)	5.3	2.6	25.9

(注) 実験回数は5回

【検量線】

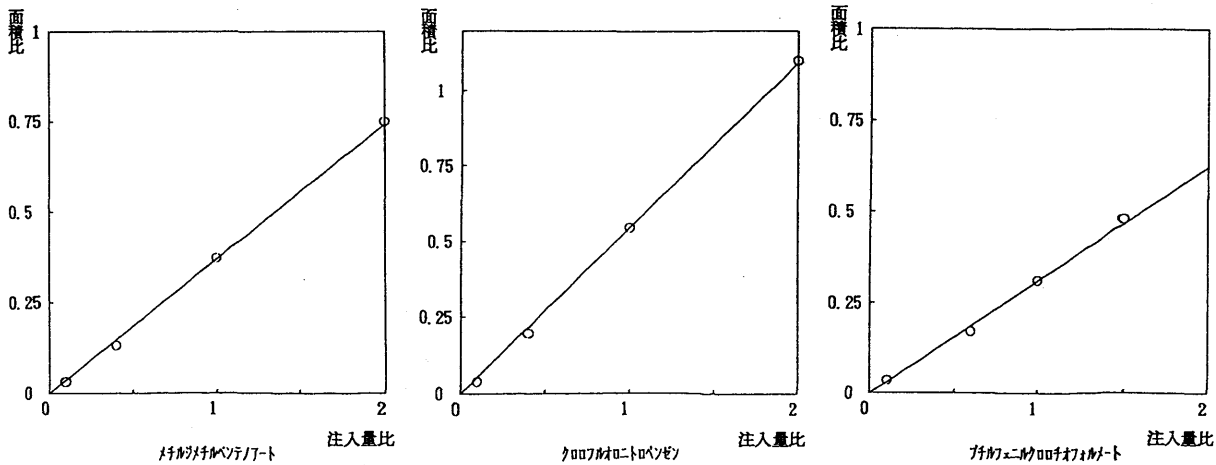


図2 検量線の一例

【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を図3に、SIMクロマトグラムを図4に示す。

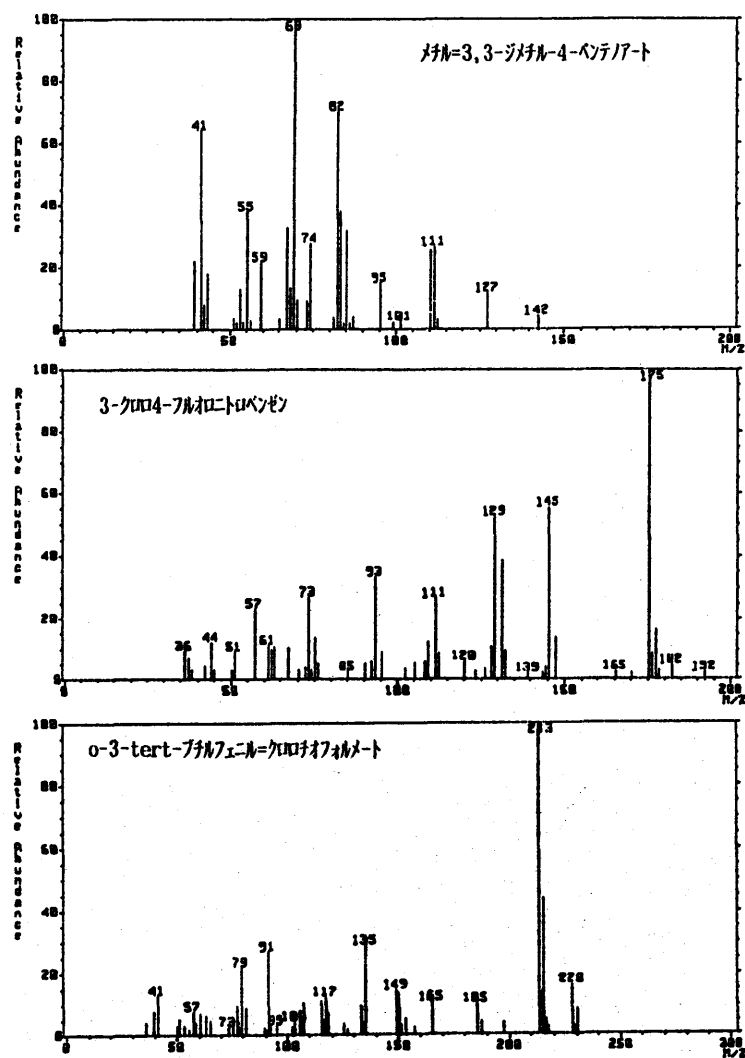


図3 標準各物質のマススペクトル

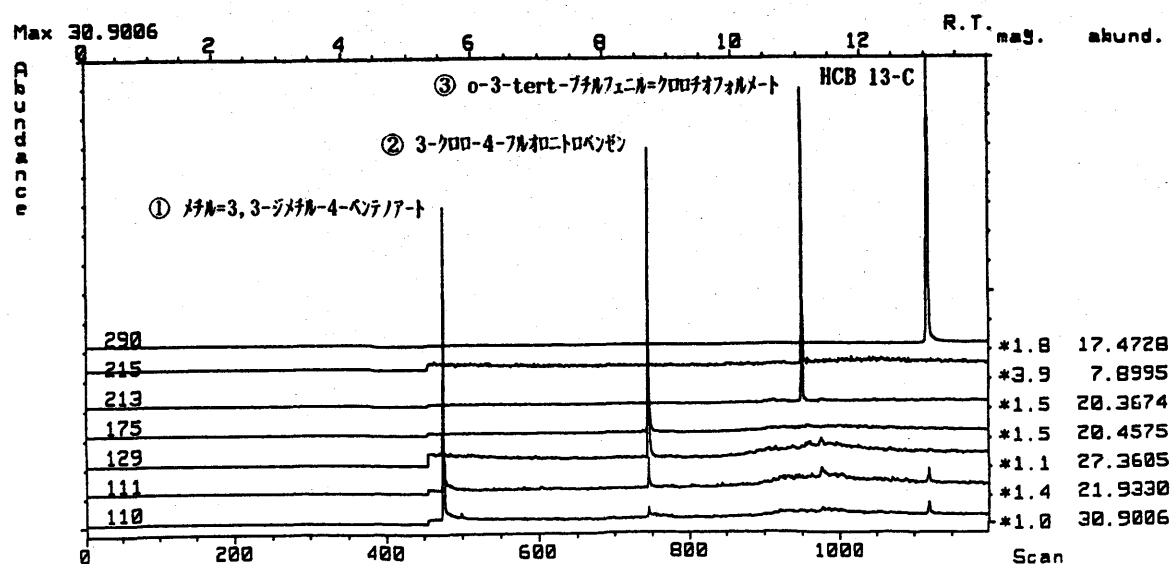


図4 標準各物質と内部標準のSIMマスキュロマトグラム

【温度、湿度の影響】

0～35℃の範囲で添加回収実験を行ったが（添加量各500ng）、温度による回収率の差は認められなかった。また雨天の日にカートリッジをあらかじめ湿らせておいてから標準物質を添加したり、通気途中に水を添加（0.1mℓ）したりして水分の影響を調べたが、回収率に影響は認められなかった。

【試料の分解性】

分析対象の標準3物質と内部標準物質の混合n-ヘキサン溶液（0.1mg/ℓ）を、透明のバイアル瓶に入れて、南側の部屋の窓際に放置し、定期的に分析して内部標準との比を調べたところ、o-3-tert-ブチルフェニル=クロチオールメートは夏場では1日で、冬場では半月で約1/2に減少した。しかしメチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノートと3-クロロ-4-フルオロトロペンはこの間に変化はなかった。o-3-tert-ブチルフェニル=クロチオールメートは光等の影響で分解するものと考えられる。

【捕集した試料の保存】

捕集管に捕集した試料は、すぐに溶出して分析することが望ましい。しかしすぐに溶出できない場合は、捕集管を1個ずつ小さな密封容器に入れて冷暗所で保存する。また溶出した試料を保存する場合は、内部標準を加えておいて冷暗所に保存する。

【各種溶剤による回収率】

捕集管からの対象3物質の溶出には、n-ヘキサン以外にも酢酸エチルやベンゼン等も可能であるが、これらの溶剤を使うと実試料の場合はメチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノートのモニターイオンの110,111の妨害が多くなり、回収率が高くなる恐れがある。n-ヘキサンは対象3物質をじゅうぶん溶出させることができ、実試料の場合の妨害が他の溶剤より少ないので、溶出溶剤として最も適している。

【環境試料の分析例】

研究所（神戸市内）の建物内と、屋外で大気を1000ℓ採取して分析してみたが、これまでの分析では、対象の3物質は検出されなかった。図5に屋外で採取した試料のマスキロマトグラムを示すが、この試料中には対象物質は検出されなかった。

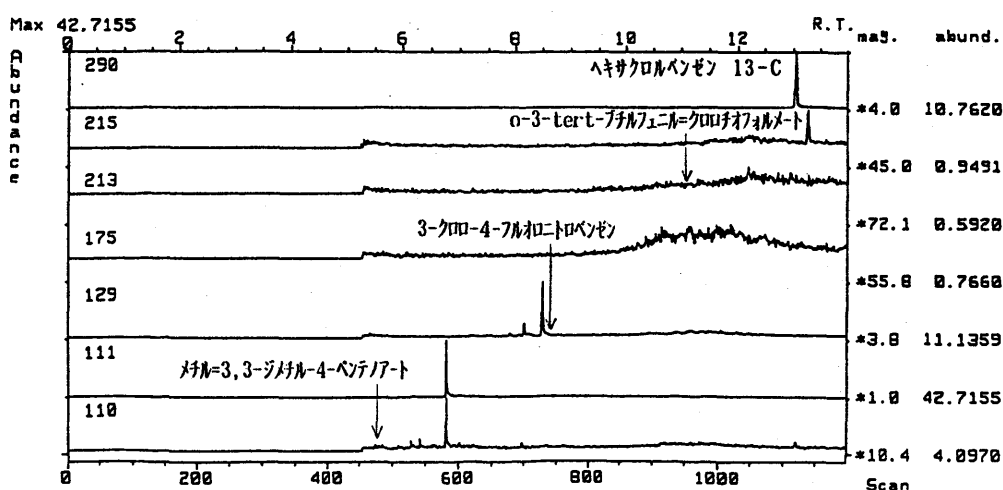


図5 環境試料のSIMクロマトグラム

【考察】

表2に示すo-3-tert-ブチルフェニル=クロチオールメートの回収率は低くなっているが、通気直後に溶出して分析した場合は90%近くの回収率が得られることもあった。したがって回収率が低くなっている原因は、今回使用した充填剤

の捕集能力の問題ではなく、捕集中や分析作業中の分解のためと考えられる。このように *o*-3-tert-ブチルフェニルクロロホルメート は不安定な物質なので、環境中に存在する可能性は少ないと考えられる。

メチル=3,3-ジメチル-4-ペンテノート は安定な物質であるが、実際の大気を捕集した場合、どのモニターイオンを使用しても妨害が多い。

3-クロロ-4-フルオロベンゼンは安定であり、感度も高いので、3対象物質の中では最も分析しやすい。

【参考文献】

- 1) 環境庁保健調査室：平成2年度化学物質分析法開発調査報告書（1991）p. 230～236
藤森一男，沖 典男，中野 武，辻 正彦（兵庫県立公害研究所）

（担当者氏名） 山本研三、藤森一男、中野 武、辻 正彦