

1-ブタノール, 2-メチル-2-プロパノール, 1-プロパノール, 2-プロペン-1-オール
2-クロロエタノール, 2-プロペン-1-オール, 2-ブタノール, 2-プロパノール

【対象物質及び構造式】

- | | | |
|---|--|--|
| (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
1-ブタノール | (2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
2-メチル-2-プロパノール
(tert-ブタノール) | (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
1-プロパノール |
| (4) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$
2-プロペン-1-オール
(アリルアルコール) | (5) $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{Cl}$
2-クロロエタノール
(エチレンクロロヒドリン) | (6) $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$
2-プロペン-1-オール |
| (7) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
2-ブタノール | (8) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-プロパノール | |

【物性値】

物質名	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度 (mg/l)	蒸気圧 (mmHg)
(1)	74.12	-89.5	118	7.8wt%(20°C)	18.6(40°C)
(2)	74.12	25.6	82.4	可 溶	30.6(20°C)
(3)	60.09	-126	97.4	可 溶	40(36.4°C)
(4)	58.08	-129	96.9	可 溶	17.3(20°C)
(5)	80.52	-67.0	129	可 溶	4.9(20°C)
(6)	56.06	51.8	114	可 溶	11.6(20°C)
(7)	74.12	-114	99.5	12.5wt%(20°C)	31(32.2°C)
(8)	60.09	-89.5	82.4	可 溶	59(30°C)

§ 1 分 析 法

水質試料は、内標準物質 (1-ブタノール- d_9) を加え、炭酸カルシウムを飽和量添加する。次に、SPME (Solid Phase Micro Extraction) ホリクリートタイプ で分配抽出を行い、GC/MS-SIM で定量する。
底質試料は、内標準物質及び精製水を加えて超音波抽出後、遠心分離により水層を回収し、以下水質試料と同様に処理する。

試 験 法

【試料の採取及び保存】

環境庁「化学物質環境調査における試料採取に当たっての留意事項」に従う。前処理操作は試料採取後、速やかに行う。

【試料の前処理及び調整】

【水 質】試料 20ml をセプト付バイアル瓶に取り、内標準物質として 1-ブタノール- d_9 ($10 \mu\text{g/ml}$) 50 μl 及び炭酸カリウム（注 1） 22g を添加して、スターで十分混合溶解する。次に SPME ポリアクリレート型固相ファイバーをバイアル瓶に差し込み、試料中に固相ファイバーを露出させてスターで攪はんしながら 40 分間分配抽出を行う。抽出後、バイアル瓶から固相ファイバーを抜き精製水で軽く洗浄後（注 2）、速やかに GC/MS に導入する。

【底 質】試料 5g を 50ml 共栓付遠沈管に取り、内標準溶液 50 μl 及び精製水 10ml を加え 10 分間超音波抽出をする。抽出後 2500rpm で 10 分間遠心分離を行い、水層を分取する。残さに精製水 10ml を加え、同様の操作を繰り返す。抽出液を合わせ Sep-PakC18（注 3）に通水した後、水質試料と同様に SPME で抽出、測定する。

【空試料液の調整】

水質及び底質試料は 20ml の精製水を用い、内標準溶液及び炭酸カリウムを添加して【試料の前処理及び調整】の項に従って操作し、得られた試料を空試料液とする。

【標準液の調整】

対象物質は全て液体であるため、表 1 に示すように各物質の比重から重量を計算して分取、精製水で全量を 100ml として 1000 $\mu\text{g/ml}$ 標準原液の調整をする。次に表 2 に示すように標準原液を分取し、全量を 100ml として混合標準液を調整した。

内標準溶液は、1-ブタノール- d_9 100mg を精秤し、精製水で 100ml として 1000 $\mu\text{g/ml}$ 標準原液を調整し、100 倍希釈して 10 $\mu\text{g/ml}$ 溶液を調整する。

表 1 対象物質の比重及び分取量（標準原液の調整）

物 質 名	比重	分取 (μL)	全 量	濃 度
1-プロパノール	0.7993	125	100ml	1000 $\mu\text{g/ml}$
2-プロパノール	0.7863	127		
1-ブタノール	0.8095	124		
2-ブタノール	0.8069	124		
2-メチル-2-プロパノール	0.7858	127		
2-プロペン-1-オール	0.8540	117		
2-プロピン-1-オール	0.9480	105		
2-クロロエタノール	1.197	84		

表 2 混合標準液の調整 (注 4)

物 質 名	分取(μ L)	全 量	濃 度(μ g/ml)
1-プロパノール	46	100ml	0.46
2-プロパノール	140		1.40
1-ブタノール	32		0.32
2-ブタノール	15		0.15
2-メチル-2-プロパノール	13		0.13

【測 定】

GC/MS 測定条件

機 種 (例) GC : HP5890 MS : 日本電子 DX303

[GC 条件]

カラム : (例) J&W 製 DB-WAX (50m $\times$ 0.32mm i.d $\times$ 1.0 μ m) (注 5)カラム温度 : 35 $^{\circ}$ C (2min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 150 $^{\circ}$ C (5min)注入口温度 : 250 $^{\circ}$ C

注入方法 : スプリットレス (2 分後パージ)

キャリアガス : He 30ml/min (カラムヘッド圧 60kPa)

[MS 条件]

イオン化法 : EI イオン化エネルギー : 70eV

イオン化電流 : 300 μ A イオン源温度 : 200 $^{\circ}$ C イオンマルチ : 1.3kV

[モニターイオン]

1-Propanol:60(59, 42, 31), 2-Propanol:45(59, 31), 1-Butanol:56(57, 43),

2-Butanol:31(59, 45), t-Butanol:59(60, 41), Allyl alcohol:57(58),

2-Propyn-1-ol:55(39), 2-Chloroethanol:31(80),

1-Butanol-d₉:64(46)

() は、確認用イオン。

【検量線】

精製水に混合標準液の 0~1ml を段階的に添加、全量を 20ml とし、内標準溶液 (10 μ g/ml) を 50 μ l 添加したものを水質分析法に従って SPME で抽出し、GC/MS で測定する。標準物質と内標準とのピーク面積比から検量線を作成する。

【定 量】

水質試料 : 得られたピーク面積と内標準物質のピーク面積比から検量線により濃度を求める。

底質試料 : 検量線より得られた検出量から次式により計算する。

【計 算】

底質計算値 (μ g/g $\cdot$ wet) = 検出量 (μ g) $\times$ 1 / 試料量 (5g $\cdot$ wet)

【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表3に示す。

表3 検出限界及び定量限界

対象物質	水質検出限界	水質定量限界	底質検出限界
1-プロパノール	2.3	7.7	21.5
2-プロパノール	7.1	24	83.7
1-ブタノール	1.6	5.3	36.0
2-ブタノール	0.77	2.6	6.90
2-メチル-2-プロパノール	0.66	2.2	14.3
2-プロペノール-1-オール	>50	—	—
2-プロピノール-1-オール	>50	—	—
2-クロロエタノール	>50	—	—

水質試料：μg/L

底質試料：μg/kg·wet

試薬・器具

【試薬】

1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、2-プロペノール-1-オール、2-プロピノール-1-オール、2-クロロエタノール：試薬特級

1-ブタノール-d₉：CIL製

炭酸カリウム：試薬特級を600℃で8時間以上加熱処理したもの。

精製水： Milli-Q 水を活性炭（Active Carbon Beads M:GLサイエンス）に通水させたもの。

但し、市販のミネラルウォーター等を測定し対象物質が検出されなければ使用可能である。

精製水用活性炭：Active Carbon Beads Mを150℃で減圧乾燥を3時間行い、活性炭通水した精製水中に保存する。

【器具】

[SPME（固相マイクロ抽出）ファイバー]

スペルコ製、85 μm ポリアクリレートタイプを使用。測定前にGC注入口に差し込んでヘリウムを流しながら300℃、5時間以上エージングする（空注入して妨害がでなくなるまでエージングすることが望ましい）。

[SPMEについて]

SPME法は固相抽出法の一つで、シリコンのニードル先端に抽出固相をコーティングした器具を用いる。先端の固相部分を水中に浸け対象物質を抽出し、抽出した固相をGC注入口に差し込み、対象物質の測定を行う。

抽出時の注意点としては、

- スターターで気泡が起きない程度の速度で撹はんする。
- バイアル瓶のヘッドスペース部分はできる限り小さくする。
- ファイバーだけを試料に浸漬し、プランジャーは浸けないようにする。

注 解

- (1) 炭酸カリウムは潮解性があり、水溶液は強アルカリ溶液 (pH>11) となるため取り扱いに注意する。
- (2) ファイバー及びフランジヤーに炭酸カリウムが付着し、測定上妨害となったり、ファイバー損傷の原因となるため、ビーカーに入れた精製水で軽く洗い流すとよい。フランジヤーに残った水滴は軽く振るか、キリッブで拭き取ってから GC/MS に導入する。
- (3) Sep-PakC18 に通水させなくてもそれほど影響は受けない。通水させる場合は、メタノール 5ml、精製水 10ml で洗浄して調整する。
- (4) 2-プロペノン-1-オール、2-プロピノン-1-オール、2-クロロエタノールは検出限界が 50ppb 以上と高かったため省略した。
- (5) カラムは膜厚が 1.0 μm であればワイドボアカラムでも測定可能。

表 4 検出限界の定め方 (算出表)

1-プロパノール	水 質			底 質	
試料濃度 ($\mu\text{g/L}$)	15	10	5	検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	9.068
応答値 (X)	0.1957	0.1538	0.0834	試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	40
標準偏差 (σR)	0.0016	0.0090	0.0108	分析値 (X)	30.40
検出力 (Dn)	0.3079	0.9281	1.0309	標準偏差 (σR)	6.849
検出限界 (D*3)		2.2669		検出限界 (DL)	21.53
定量限界 (D*10)		7.5563		95%信頼区間	13.78~47.36
不偏分散 (Fd)		0.95			

2-プロパノール	水 質			底 質	
試料濃度 ($\mu\text{g/L}$)	15	10	5	検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	28.42
応答値 (X)	0.1020	0.0647	0.0346	試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	140
標準偏差 (σR)	0.0141	0.0090	0.0070	分析値 (X)	145.7
検出力 (Dn)	3.2952	2.2050	1.6041	標準偏差 (σR)	26.65
検出限界 (D*3)		7.1043		検出限界 (DL)	83.77
定量限界 (D*10)		23.681		95%信頼区間	53.61~184.3
不偏分散 (Fd)		4.08			

1-ブタノール	水 質			底 質	
試料濃度 ($\mu\text{g/L}$)	3	2	1	検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	6.303
応答値 (X)	0.0993	0.0474	0.0266	試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	40
標準偏差 (σR)	0.0156	0.0069	0.0060	分析値 (X)	42.19
検出力 (Dn)	0.7540	0.4642	0.3575	標準偏差 (σR)	11.47
検出限界 (D*3)		1.5757		検出限界 (DL)	36.06
定量限界 (D*10)		5.2523		95%信頼区間	23.08~79.32
不偏分散 (Fd)		9.10			

2-ブタノール	水 質			底 質	
試料濃度 (μ g/L)	3	2	1	検出限界推定値 (μ g/kg)	3.082
応答値 (X)	0.0222	0.0153	0.0077	試料濃度 (μ g/kg)	20
標準偏差 (σ R)	0.0016	0.0010	0.0011	分析値 (X)	17.14
検出力 (D n)	0.3347	0.2168	0.2190	標準偏差 (σ R)	2.196
検出限界 (D * 3)		0.7705		検出限界 (D L)	6.901
定量限界 (D * 10)		2.5683		95%信頼区間	4.416~15.18
不偏分散 (F d)		2.17			

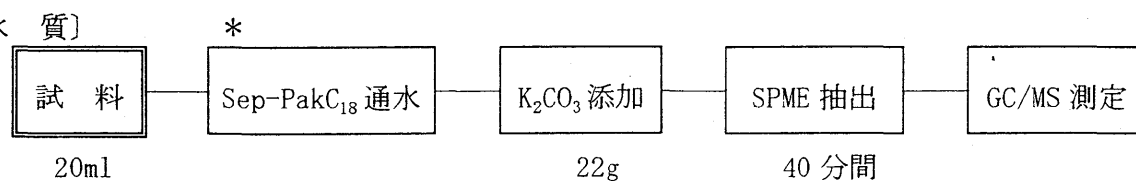
2-メチル-2-プロパノール	水 質			底 質	
試料濃度 (μ g/L)	3	2	1	検出限界推定値 (μ g/kg)	2.622
応答値 (X)	0.0313	0.0260	0.0129	試料濃度 (μ g/kg)	20
標準偏差 (σ R)	0.0013	0.2071	0.2435	分析値 (X)	19.371
検出力 (D n)		0.2185		標準偏差 (σ R)	4.556
検出限界 (D * 3)		0.6556		検出限界 (D L)	14.32
定量限界 (D * 10)		2.1850		95%信頼区間	9.164~31.50
不偏分散 (F d)		2.14			

§ 2 解 説

【分析法】

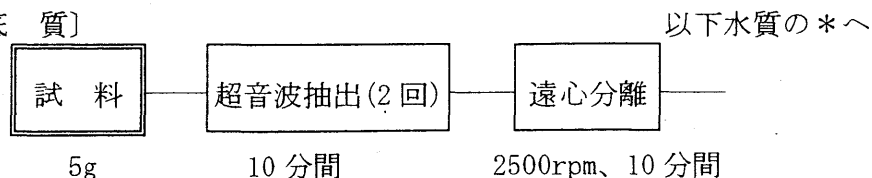
[フローチャート]

[水 質]



内標準(1-Butanol-d₉:0.5 μ g)

[底 質]



内標準(1-Butanol-d₉:0.5 μ g)

精製水 10ml

[分析法の検討]

1 検量線

図1-1～1-5に代表的な検量線を示す。

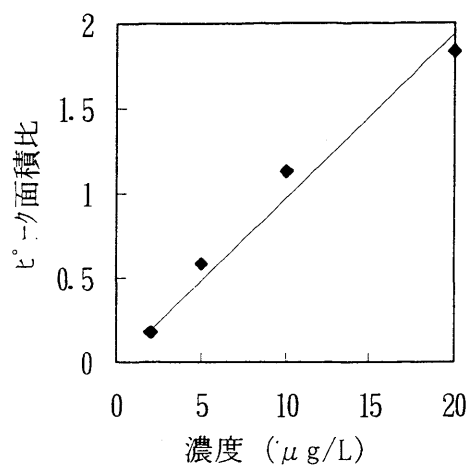


図1-1 2-メチル-2-プロパノール

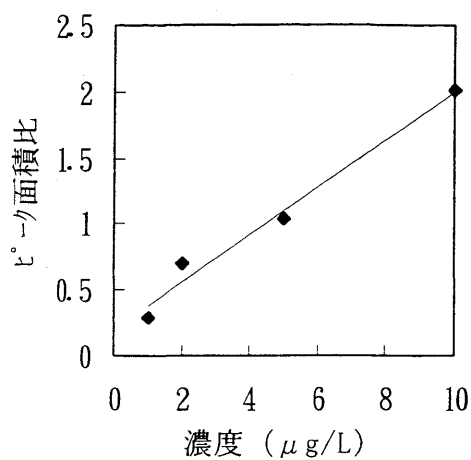


図1-2 2-プロパノール

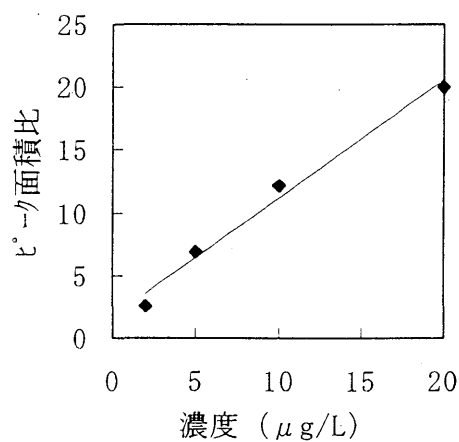


図1-3 2-プロパノール

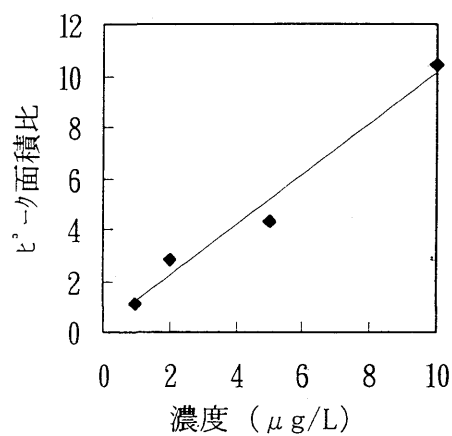


図1-4 1-プロパノール

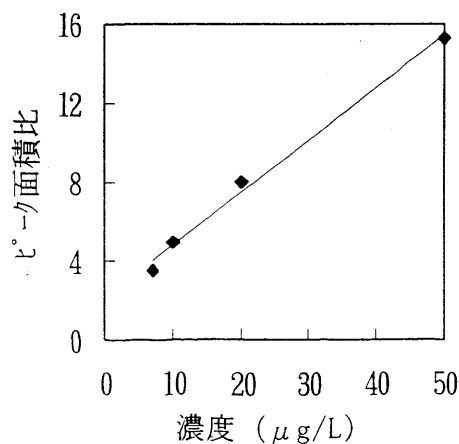


図1-5 1-プロパノール

2 抽出時間の検討

対象物質の試料と SPファイバーとの分配（抽出）平衡に要する時間の検討を行った。図 2 に示すように、試料中に 40 分間ファイバーを露出させることで抽出平衡に達した。

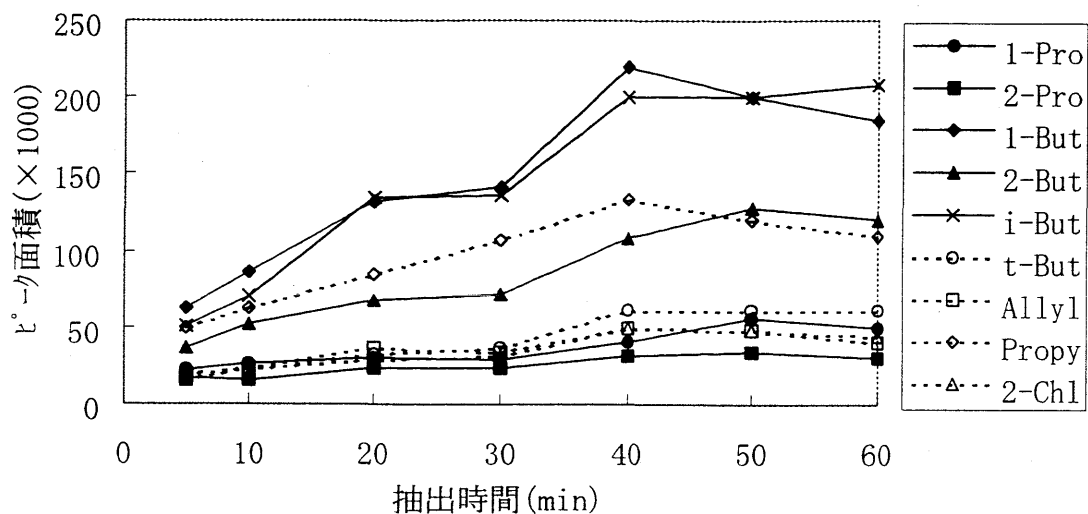


図 2 抽出時間とピーク面積との関係

3 ガスクロマトグラフ注入口温度の検討

SPME 法は加熱脱着により試料を注入するため、注入口温度が検出感度に影響すると考えられる。そこで、150～300℃の範囲で注入口温度を変えて対象物質のピーク面積を比較した。図 3 に示すように、250℃以上でピーク面積が最大となった。

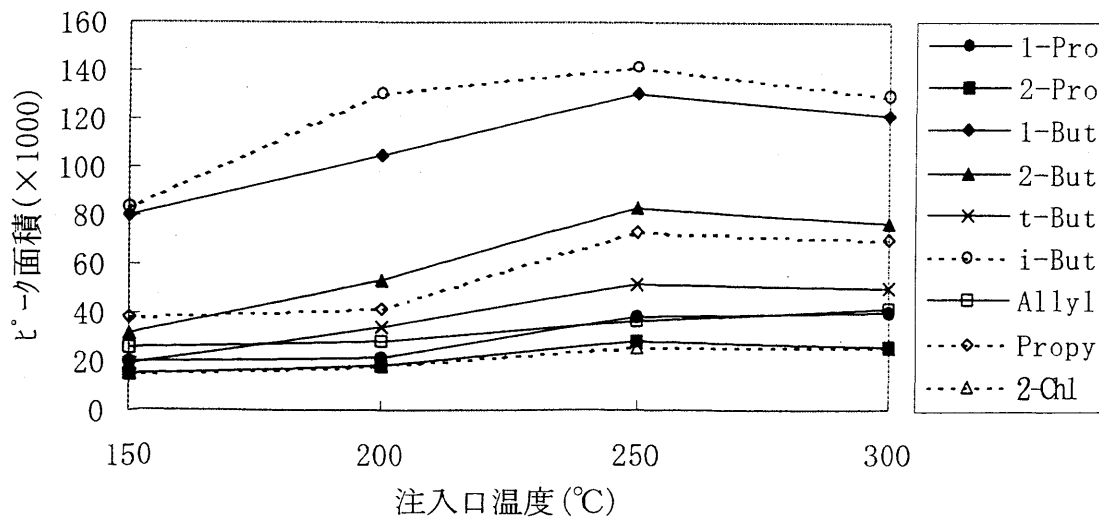


図 3 GC 注入口温度のピーク面積に及ぼす影響

4 脱着時間の検討

注入口温度 250℃における最適脱着時間を検討した。結果を図4に示す。2分間以上で一定のピーク面積が得られた。

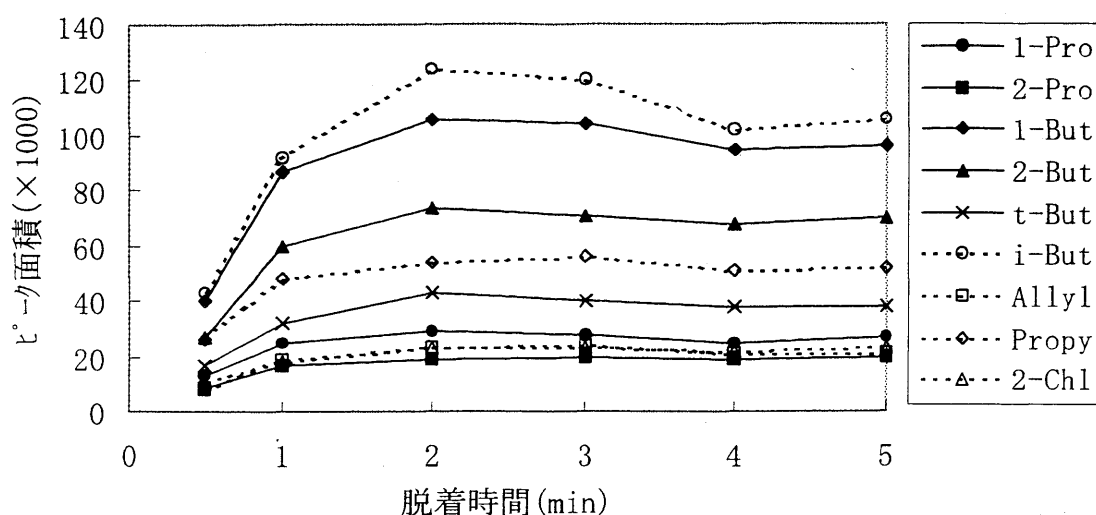


図4 脱着時間のピーク面積に及ぼす影響

5 塩析剤の検討

最初は、塩析剤として塩化ナトリウムを飽和量添加して検討した。しかし、対象物質の水溶解度が非常に高いため固相ファイバーへの抽出率が極端に悪く、検出限界は0.1 μg/ml以上の高い値となった。そこで、抽出率を上げるため塩化ナトリウムに代わる塩析剤について検討した。結果を表5に示す。塩析剤を炭酸カリウムとすることで抽出率が最高で80倍も向上した。

表5 塩析剤（塩化ナトリウムと炭酸カリウム）によるピーク面積の比較

対象物質	飽和塩化ナトリウム	飽和炭酸カリウム	ピーク面積比
1-プロパノール	18500	704000	38
2-プロパノール	11300	434000	38
1-ブタノール	25100	1950000	77
2-ブタノール	40000	3240000	82
i-ブタノール	90400	4550000	50
t-ブタノール	92900	4530000	49
アリルアルコール	24300	214000	8.8
2-プロペン-1-オール	39400	77600	2.0
2-プロピン-1-オール	23500	61500	2.6

試料濃度 5 mg/L で検討。数値は GC-FID でのピーク面積値。

$$[\text{ピーク面積比}] = [\text{飽和 } K_2CO_3] / [\text{飽和 } NaCl]$$

6 低濃度添加回収実験結果

低濃度での添加回収実験結果を表6に示す。水質試料については、対象物質によって差があるものの、ほぼ良好な回収率を示した。底質試料は各物質とも多少ばらついた結果となった。

表6 低濃度添加回収実験結果

試料	試料量	1-プロパノール			2-プロパノール			1-ブタノール		
		添加量	回収率	RSD	添加量	回収率	RSD	添加量	回収率	RSD
精製水	20ml	0.1	100	12.9	0.1	90.0	19.0	0.02	80.0	22.5
		0.2	92.3	5.8	0.2	84.1	13.9	0.04	94.9	14.6
		0.3	97.9	1.3	0.3	88.4	13.8	0.06	99.3	15.8
河川水	20ml	0.4	95.2	10.5	1.4	86.9	5.6	0.4	95.6	10.3
海水	20ml	0.4	89.5	5.6	1.4	90.3	8.9	0.4	92.2	9.8
底質	5g	0.2	76.0	22.5	0.7	104	18.3	0.2	105	27.2

試料	試料量	2-ブタノール			2-メチル-2-プロパノール		
		添加量	回収率	RSD	添加量	回収率	RSD
精製水	20ml	0.02	99.8	13.8	0.02	90.1	15.3
		0.04	99.4	6.8	0.04	91.1	6.5
		0.06	96.3	7.0	0.06	104	4.3
河川水	20ml	0.2	84.3	12.3	0.2	98.5	11.3
海水	20ml	0.2	95.3	5.6	0.2	95.2	8.8
底質	5g	0.1	85.7	12.8	0.1	96.9	23.5

添加量： μ g、回収率：％、RSD：相対標準偏差、％

測定回数：精製水、河川水、海水 4回、底質 7回

但し、SPME法での回収率とは、精製水に対するレスポンスのことである。

7 分解性スクリーニング試験結果

マニュアルに従って測定した分解性スクリーニング試験結果を表7に示す。対象物質の分解性は認められなかった。

表7 分解性スクリーニング試験結果

時間 pH	1-ブタノール			2-メチル-2-プロパノール			1-プロパノール		
	1時間	5日後		1時間	5日後		1時間	5日後	
		暗所	光照射		暗所	光照射		暗所	光照射
5	105	100		102	100		100	98	
7	99	100	97	102	96	100	94	90	100
9	102	96		97	99		90	93	

	2-プロパノール			2-ブタノール			2-プロパノール		
時間		5 日後			5 日後			5 日後	
pH	1 時間	暗 所	光照射	1 時間	暗 所	光照射	1 時間	暗 所	光照射
5	99	102		102	96		100	98	
7	100	100	101	95	100	98	98	99	100
9	100	98		96	98		96	97	

	2-ブタノール			2-プロパノール		
時間		5 日後			5 日後	
pH	1 時間	暗 所	光照射	1 時間	暗 所	光照射
5	95	99		100	95	
7	99	100	99	100	98	99
9	101	101		105	101	

試料濃度：5 μ g/ml

8 対象物質のマススペクトル

対象となった8物質及び1-ブタノール-d₉のマススペクトルを図5-1～5-9に示す。

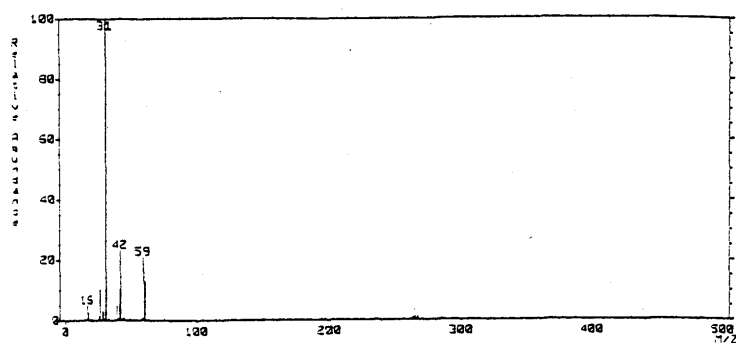


図 5-1 1-ブタノール

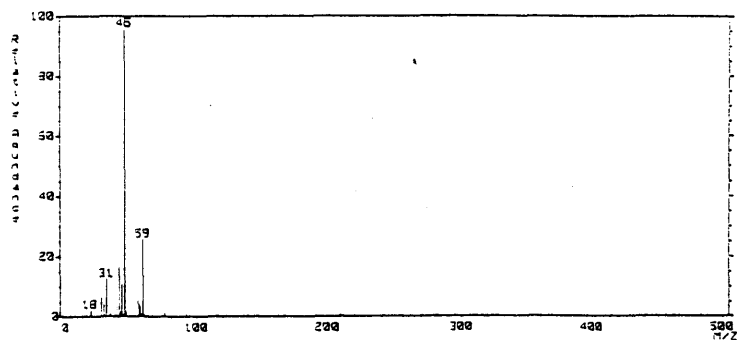


図 5-2 2-ブタノール

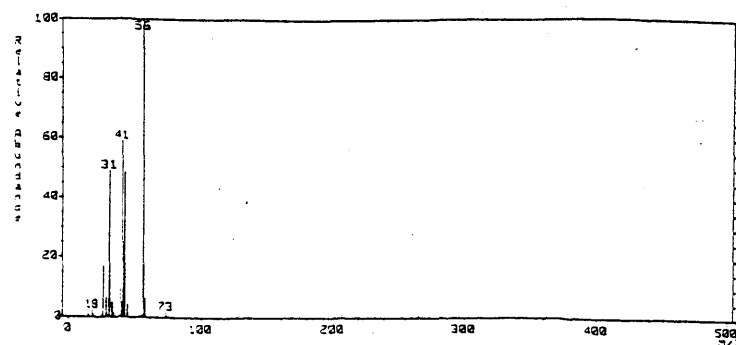


図 5-3 1-ブタノール

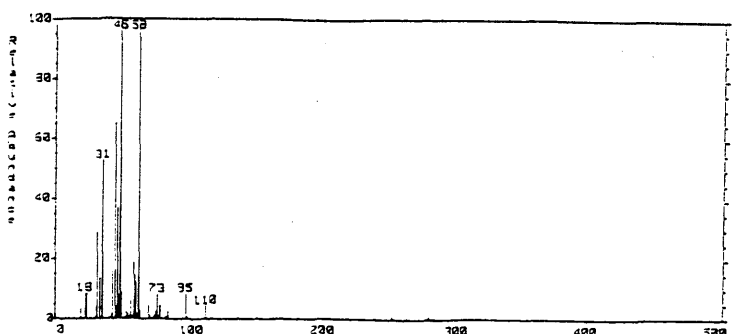
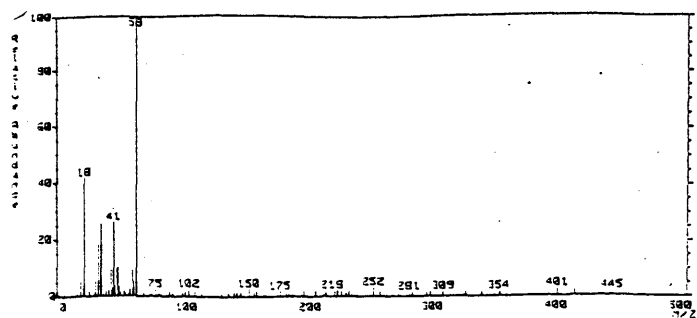
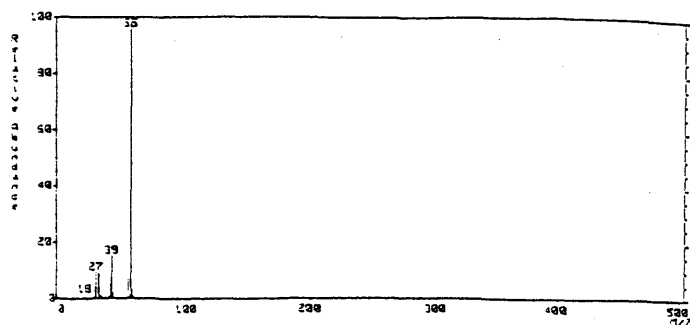


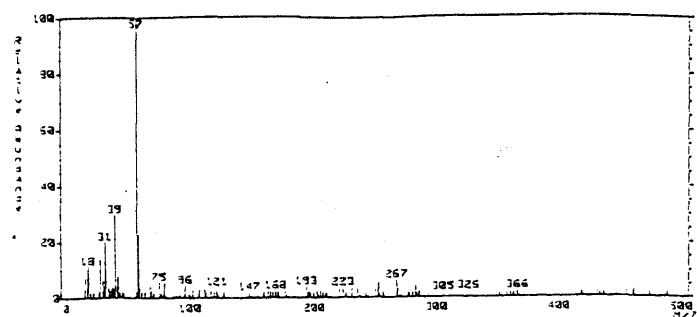
図 5-4 2-ブタノール



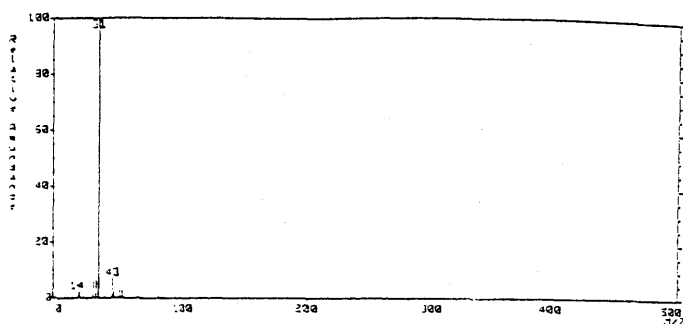
☒ 5-5 2-メチル-2-フェニルプロpan-1-オール



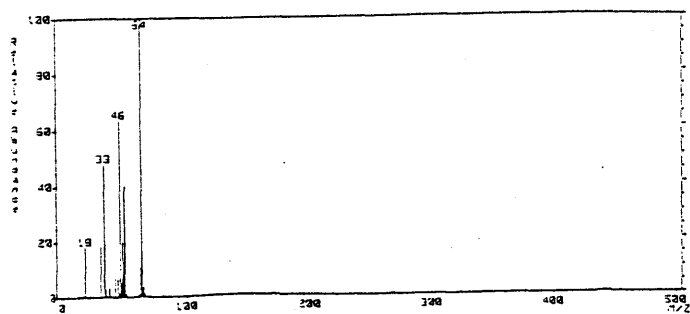
☒ 5-6 2-フェニルプロpan-1-オール



☒ 5-7 2-フェニルプロpan-1-オール



☒ 5-8 2-クロロプロpan-1-オール



☒ 5-9 1-フェニルプロpan-1-d₂

9 分析例クロマトグラム

標準液の SIMクロマトグラムを図 6-1 に、河川水の分析例を図 6-2、6-3 に、海水の分析例を図 6-4、6-5 に、底質（東京湾共通底質）の分析例を図 6-6、6-7 に示す。クロマト上で多少の妨害が認められるが十分測定可能である。

[添加量]

1-7°ロパノール：0.2 μ g、2-7°ロパノール：0.7 μ g、1-7°タノール：0.2 μ g、2-7°タノール：0.1 μ g、
t-7°タノール：0.1 μ g（精製水、河川水、底質とも同一量添加）

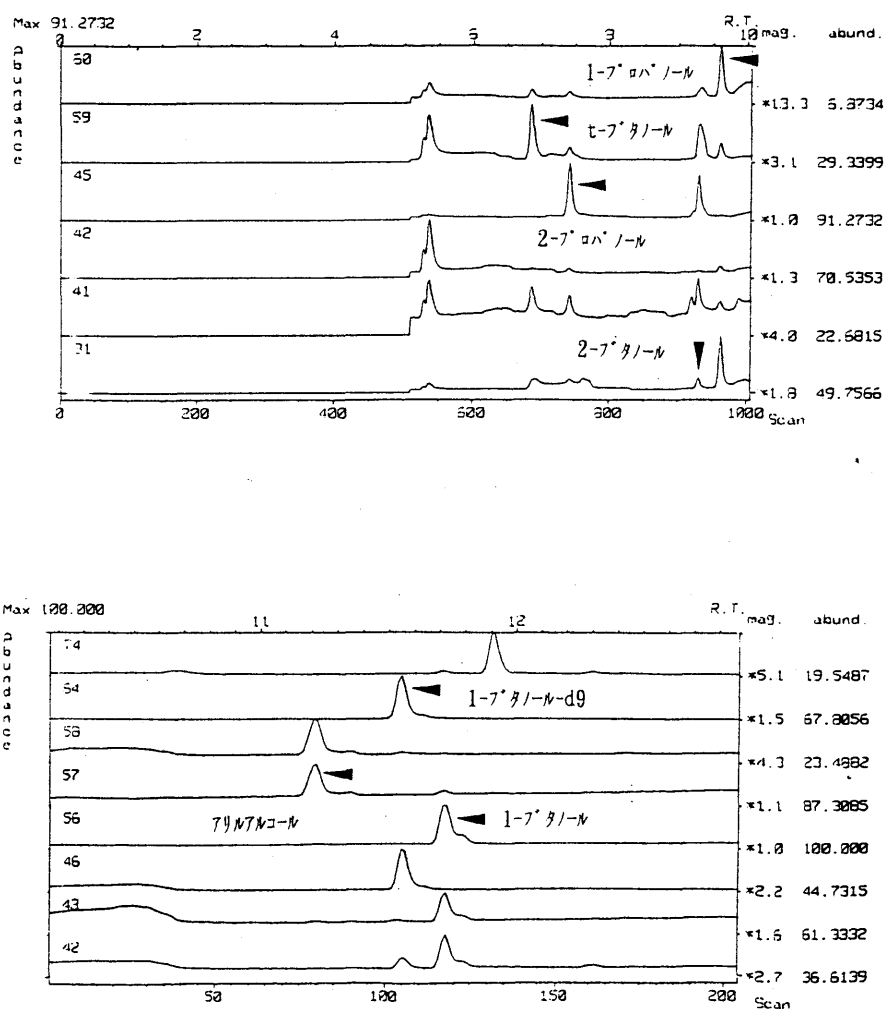


図 6-1 標準溶液の SIMクロマトグラム

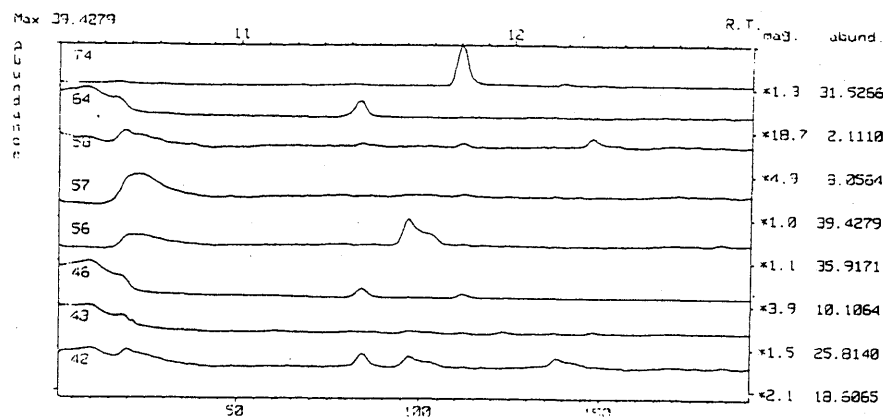
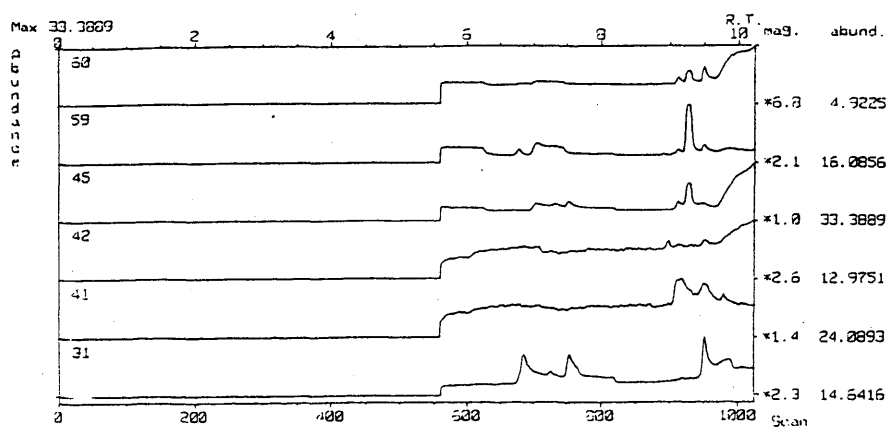


図 6-2 河川水（無添加）の SIMクロマトグラム

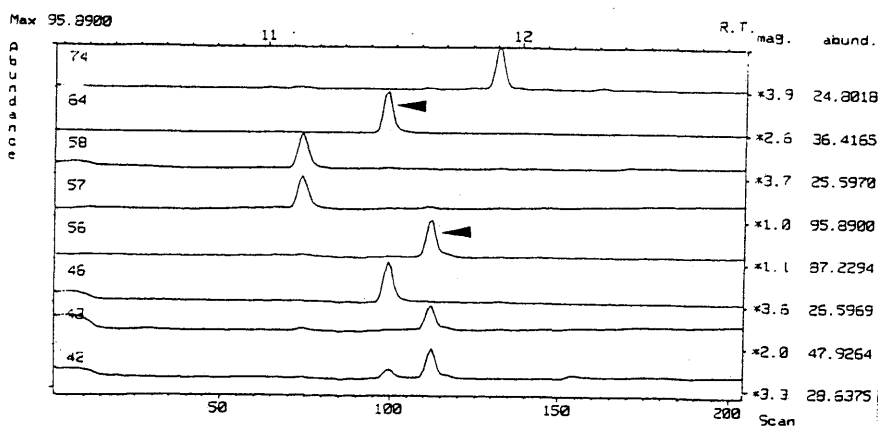
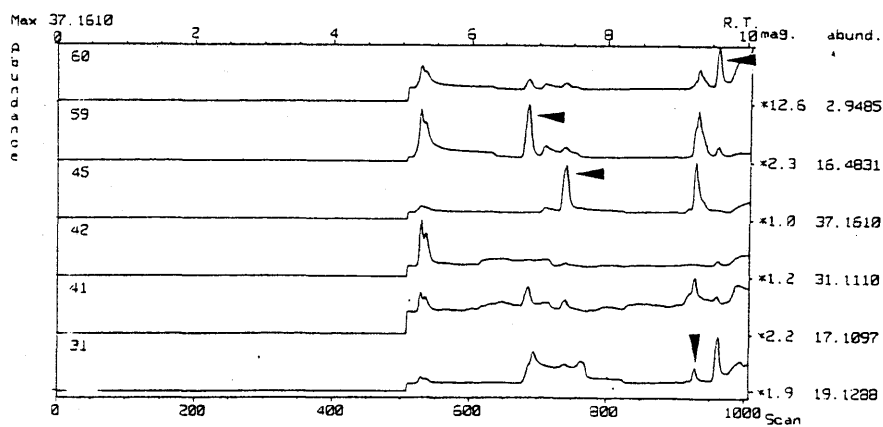


図 6-3 河川水（添加）の SIMクロマトグラム

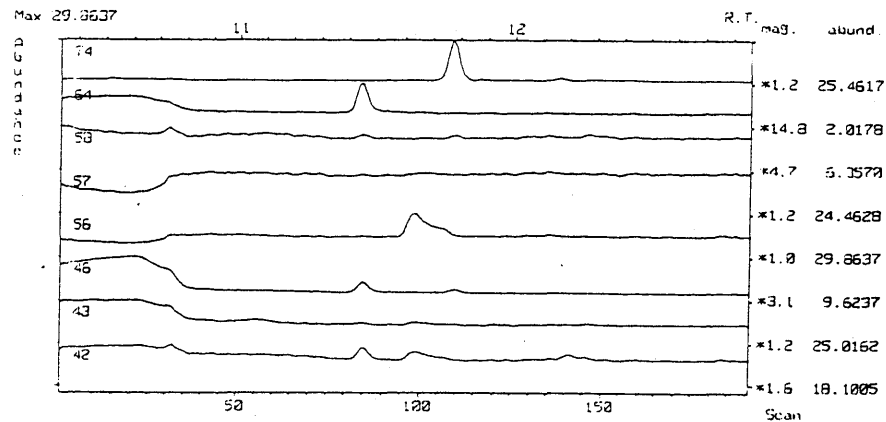
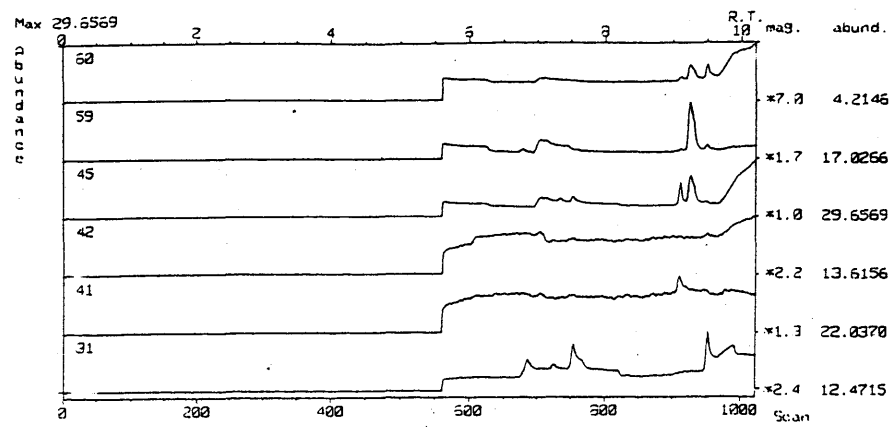


図 6-4 海水（無添加）の SIMクロマトグラム

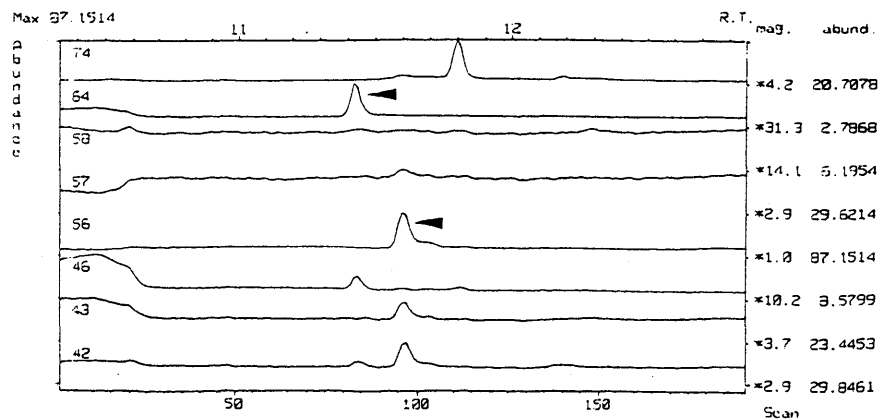
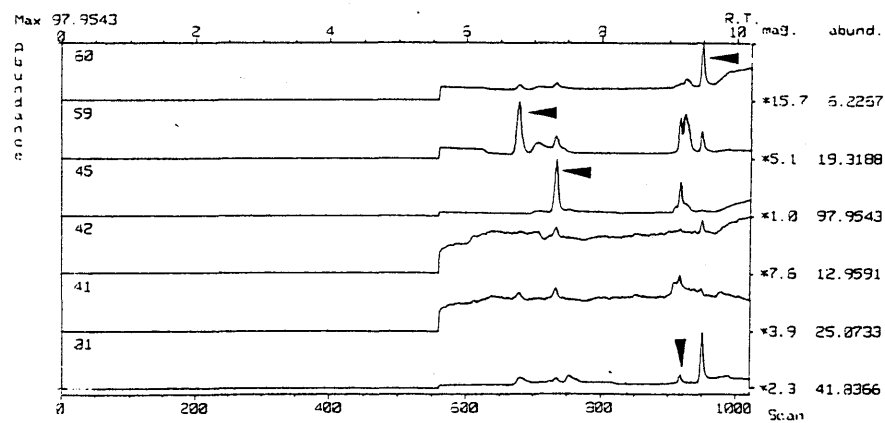


図 6-5 海水（添加）の SIMクロマトグラム

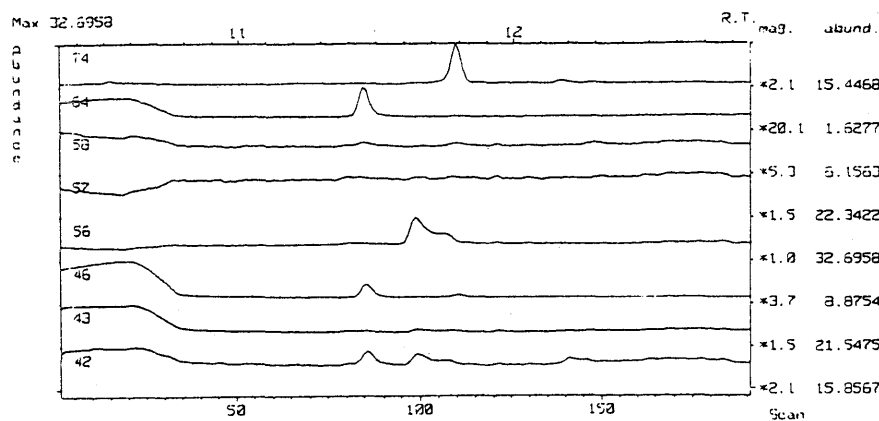
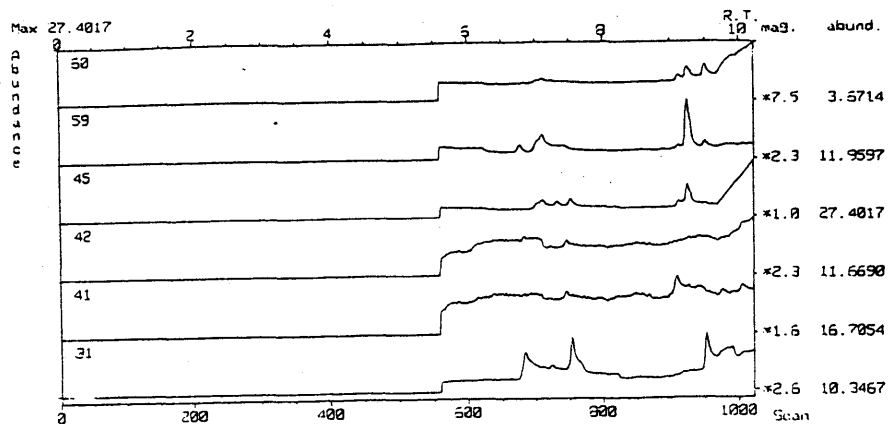


図 6-6 底質（無添加）の SIMクロマトグラム

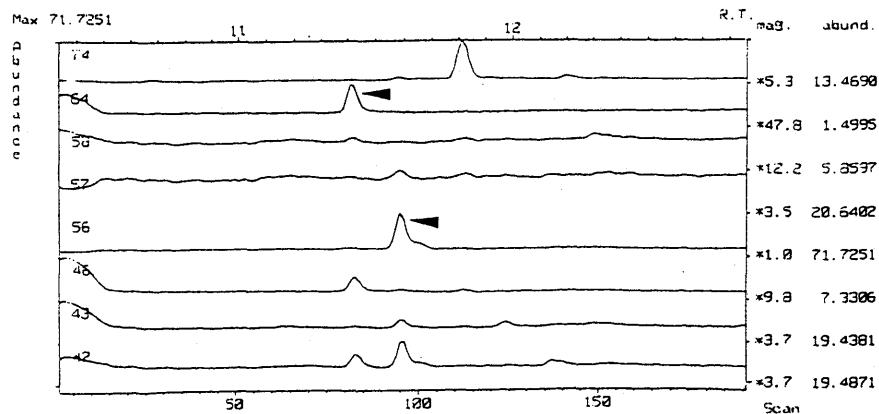
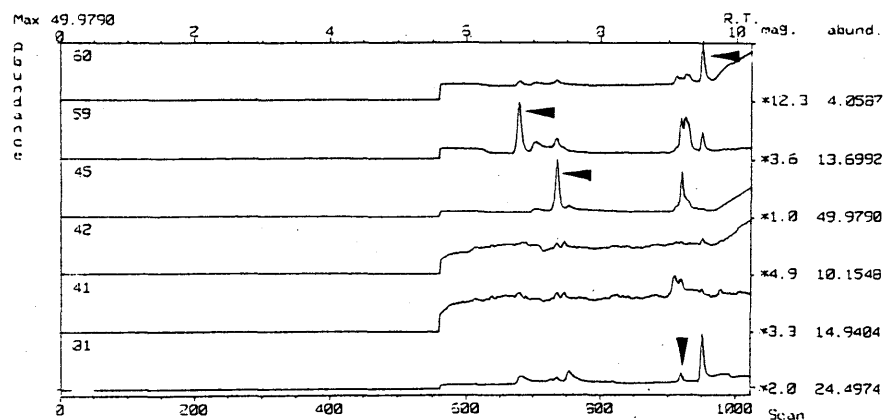


図 6-7 底質（添加）の SIMクロマトグラム

10 実試料の分析

本分析法により北九州地域の河川水、海水及び東京湾共通底質について分析を行ったが、いずれの試料も検出限度未満だった。

【評 価】

本分析法により、環境中に ppbレベルで存在する水溶性アルコール類の定量を簡便に行うことができる。

参考文献

- 1) Kiwao Kadokami, Gas Chromatography/Mass Spectrometric Determination of Traces of Hydrophilic and Volatile Organic Compounds in Water after Preconcentration with Activated Carbon, ANALYTICAL SCIENCES, VOL. 6(1990)
- 2) Karen D. Buchhoiz and Janusz Pawliszyn, Determination of Phenols by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatographic Analysis, Environ. Sci. Technol. 27, 2844-2848 (1993)
- 3) Karen D. Buchhoiz and Janusz Pawliszyn, Optimization of Solid-Phase Microextraction Conditions for Determination of Phenols, Analytical Chemistry, Vol. 66, No. 1, 160-167 (1994)

担当者 佐藤健司 門上希和夫

物質名	分析法フローシート	備考
1-ブタノール 2-メチル-2-プロパノール 1-プロパノール 2-プロパン-1-オール 2-クロエタノール 2-プロパン-1-オール 2-ブタノール 2-プロパノール	〔水質〕 <pre> graph LR A[試料:20ml] --> B[Sep-PakC₁₈通水] B --> C[K₂CO₃添加] C --> D[GC/MS測定] E[SPME抽出] --> D </pre> 〔底質〕 <pre> graph LR F[試料:5g] --> G[超音波抽出] G --> H[遠心分離] H --> I[GC/MS測定] </pre>	GC/MS-SIM カラム：DB-WAX カラム長：50m カラム径：0.32mm 膜厚：1 μm 検出限界 水質 1-ブタノール 1.6 μg/L 2-メチル-2-プロパノール 0.66 μg/L 1-プロパノール 2.3 μg/L 2-ブタノール 0.77 μg/L 2-プロパノール 7.1 μg/L 底質 1-ブタノール 5.3 μg/kg 2-メチル-2-プロパノール 2.2 μg/kg 1-プロパノール 7.7 μg/kg 2-ブタノール 2.6 μg/kg 2-プロパノール 24 μg/kg