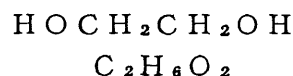


1, 2-エタンジオール

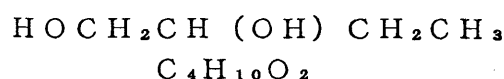
1, 2-ブタンジオール

2-メチル-2, 4-ペンタンジオール

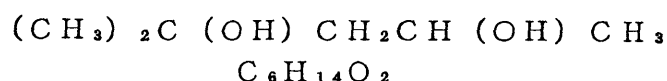
- ① 1, 2-エタンジオール
(エチレングリコール)



- ② 1, 2-ブタンジオール
(1, 2-ブチレングリコール)



- ③ 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール
(ヘキシレングリコール)



物 質	分子量	沸 点	融 点	Log Pow	水溶解度	溶解性
①	62.07	197.6℃	-13℃	-1.69	117000mg/l	水, アルコール
②	90.12	192℃	—	-0.53	>10mg/l	
③	118.17	198℃	-50℃	-0.28	27680mg/l	

§ 1 分 析 法

水質試料は、ジクロロメタン・ヘキサン洗浄後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、フェニルホウ酸により誘導体化し、ヘキサンで抽出を行い、脱水、濃縮後、GC/MS (SIM) で定量する。

底質試料は、水で抽出し、遠心分離を行い、ジクロロメタン・ヘキサンで洗浄した後、水質試料と同様に操作する。

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あたっての留意事項」に従い、前処理操作は試料採取後、速やかに行う。

【試料の前処理】

〔水質試料〕 試料500mlをガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、1lの分液ロートにとり、ジクロロメタン・ヘキサン(1:1)溶液100mlで1回、5分間振とう洗浄した後、水溶液を1lのフラスコに移し、60℃のウォータースバス中でロータリーエバポレーターにより80ml程度まで濃縮し(注1)、精製水でフラスコ内を洗い、100mlに定容する。この濃縮液を500mlの分液ロートに移し、塩化ナトリウム30g(海水では15g)、0.5%フェニルホウ酸溶液10mlを加え、3分間激しく振とうして誘導体化を行う(注2)。反応後、ヘキサン100mlで2回、各5分間振とう抽出を行い、抽出液を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水し、300mlのフラスコに受け、試料前処理液とする。(注3)

〔底質試料〕 試料20gを300mlの共栓付三角フラスコに取り、精製水100mlを加え、10分間振とう抽出した後、250mlの遠沈管に移し、3000rpmで20分間遠心分離を行い、抽出液を分取する。この抽出液をガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、ろ液を500mlの分液ロートに移した後、ジクロロメタン・ヘキサン洗浄する。以下〔水質試料〕と同様の操作を行い、試料前処理液とする。

【試料液の調製】

各試料の前処理液をロータリーエバポレーター（ウォーターバス 40℃）で5ml程度まで濃縮後、5mlの濃縮受器に移し内部標準物質のアセナフテン-d₁₀（1.0 μg/ml，ヘキサン溶液）を正確に0.5ml加え、窒素ガスを吹きつけ5mlに定容して、測定試料液とする。

【空試料液の調製】

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

【標準液の調製】

標準品100mgを精秤して，精製水に溶解し正確に100mlとし，1000 μg/mlの標準原液とする。標準原液を精製水で順次希釈し，1.0 μg/mlの標準溶液を調整する。この標準溶液の0～2.0mlを段階的に取り，精製水で100mlに定容する。（注4）500mlの分液ロートに移し，塩化ナトリウム30g，0.5%フェニルホウ酸溶液10mlを加え，3分間激しく振とうして誘導体化を行う。ヘキサン100mlで2回，各5分間振とう抽出を行い，抽出液を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水し，300mlのフラスコに受け，【試料液の調整】と同様の操作を行い，各標準液とする。

【測定】

〔GC/MS条件〕

使用機種

GC：Hewlett-Packard社製 5890II

MS：日本電子（株）製 Automass 50

カラム：DB-17 0.25mm×15m 膜厚0.25 μm（J&W社製）

カラム温度：60℃（1分間）——10℃/min——200℃（3分間）

注入口温度：250℃

注入方法：スプリットレス（パージオフ時間 1分）

キャリアーガス：He 線速度 30cm/sec at 60℃（ヘッド圧 50kPa）

イオン化法：EI

イオン化電圧：70V

インターフェース温度：250℃

イオン源温度：220℃

モニター質量数：エチレングリコール誘導体

m/z 148, 118

1,2-ブチレングリコール誘導体

m/z 147, 176

ヘキシレングリコール誘導体

m/z 189, 204

アセナフテン-d₁₀

m/z 164（内部標準物質）

〔検量線〕

標準液2 μlをとり，GC/MSに注入し，標準物質と内部標準物質のピーク面積比から検量線を作成する。（注4）

〔定量〕

試料液2 μlをGC/MSに注入し，得られたクロマトグラムのピーク面積と内部標準物質のピーク面積の比から検量線により定量値を求める。

〔計算〕

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

〔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5）

1,2-エチレングリコール

測定不能

1,2-ブチレングリコール

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5 0 0 ml	0.1 6 $\mu\text{g}/\text{l}$	0.5 6 $\mu\text{g}/\text{l}$
底質試料	2 0 g	2.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$	

ヘキシレングリコール

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5 0 0 ml	0.1 7 $\mu\text{g}/\text{l}$	0.5 7 $\mu\text{g}/\text{l}$
底質試料	2 0 g	2.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$	

試薬・器具

【試薬】

フェニルホウ酸（ジヒドロキシフェニルボラン）：A l d r i c h 社製
 ジクロロメタン，ヘキサン，アセトン：残留農薬試験用
 無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用を600℃で一夜加熱処理したもの。
 塩化ナトリウム：試薬特級を600℃で一夜加熱処理したもの。
 アセナフテン- d_{10} ：M S D I S T O P E S 社製
 精製水：M i l l i - Q S P 超純水装置（M i l l i p o r e 社製）で精製したもの。

【器具】

ロータリーエバポレーター，ウォーターバス：試料，抽出液の濃縮に用いる。
 振とう器：試料の抽出，液液抽出等に用いる。
 遠心分離機：抽出液の分離に用いる。
 ガラス繊維ろ紙：アドバンテック社製 G S 2 5 を精製水で洗浄して用いる。
 分液ロート（11,500ml），共栓付三角フラスコ（300ml），フラスコ（11,300ml），
 遠沈管（250ml），濃縮受器（5ml）

これらの器具は，アセトンで十分洗浄し，乾燥後使用する。

注 解

- 濃縮が50ml以下になると，ヘキシレングリコールの回収率が低下する。
- この時にヘキサンを加えて，誘導体化反応と溶媒抽出を同時に行うと，1,2-ブチレングリコールが抽出されない。
- 誘導体化物は安定なので，一週間程度の後，GC/MS測定しても定量に影響はない。
- 誘導体化物は標準品無添加からも検出されるので，標準品無添加を加えた検量線を作成する。
- 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」（平成3年5月29日）により算出した。

1,2-ブチレングリコール

	水 質		
試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0.40	0.80	1.20
応答値 ($\bar{x}$)	0.3590	0.6982	1.0797
標準偏差 (σR)	0.0219	0.0255	0.0475
検出力 (D_n)	0.0389	0.0465	0.0840
検出限界 ($D \times 3$)		0.1695	
定量限界 ($D \times 10$)		0.5650	
不偏分散 ($F d$)		4.69	

底 質	
検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	25
分析値 ($\bar{x}$)	19.3
標準偏差 (S_c)	0.74
検出限界 (DL)	2.33
95%信頼区間	1.49—5.12

ヘキシレングリコール

水 質			
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.40	0.80	1.20
応答値 ($\bar{x}$)	0.4307	0.7700	1.1162
標準偏差 (σ_R)	0.0379	0.0229	0.0458
検出力 (D_n)	0.0560	0.0380	0.0784
検出限界 ($D \times 3$)		0.1725	
定量限界 ($D \times 10$)		0.5751	
不偏分散 (F_d)		3.98	

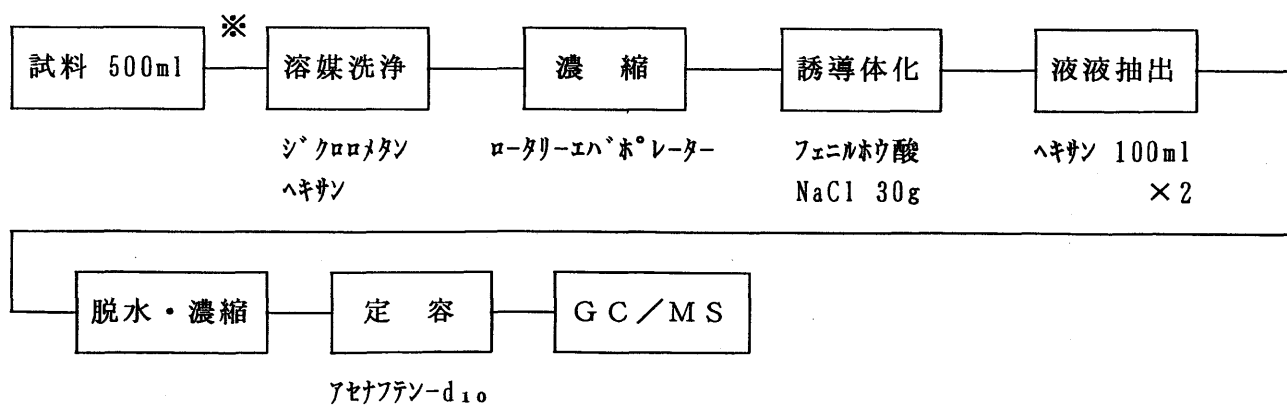
底 質	
検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	25
分析値 ($\bar{x}$)	18.2
標準偏差 (S_c)	0.67
検出限界 (DL)	2.11
95%信頼区間	1.35—4.64

§ 2 解 説

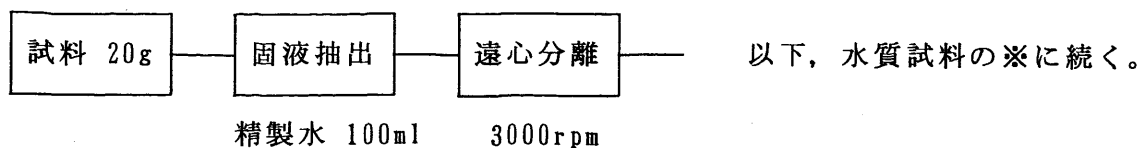
【分析法】

〔フローチャート〕

(水質試料)



(底質試料)



〔分析法の検討〕

1. 試料の濃縮・抽出・誘導体化の検討

エチレングリコール (EG), ヘキシレングリコール (HG), ジエチレングリコール (DE

G) , 1,2-ブチレングリコール (1,2-BG) は、いずれも水に易溶であり、液液抽出はできない。液固抽出も活性炭にHGは大部分、DEGは若干吸着されたが、他の2物質はほとんど吸着されなかった。水蒸気蒸留では、HGのみが回収できた。

誘導化物は、表-1のように生成した。

表-1 誘導体の検討

	EG	HG	DEG	1,2-BG
トリフルオロアシル化 (TFAA)	○	×	○	○
ヘptaフルオロアシル化 (HFBA)	×	×	×	×
ペンタフルオロベンゾイル化 (PFBC)	×	×	×	×
トリメチルシリル化 (BSTFA)	×	×	○	×
環状フェニルホウ酸エステル化 (PB)	○	○	×	○
環状ブチルホウ酸エステル化 (BB)	×	○	×	○

このことから、EG, 1,2-BG, HGは、水溶液中でフェニルホウ酸エステル化を行い、DEGは、活性炭に吸着させ、溶媒転用した後、トリフルオロアシル化することとした。

2. EG-フェニルホウ酸誘導体のブランクについて

図-1にEG, 1,2-BG, HGの標準品の誘導体のマスクロマトグラムを示す。図-2に空試料液のマスクロマトグラムを示す。EGのピークと同一の保持時間に現れたピークのマススペクトルは、標準品のマススペクトルは同一のものであった。これは、ppbオーダーの分析に影響を及ぼすレベルである。

フェニルホウ酸中の不純物と考え、フェニルホウ酸を熱水で3回再結晶し、精製しても変わらない。また、Aldrich社製以外の東京化成、和光純薬製のフェニルホウ酸を使用してみたが、EGが検出される。容器ブランクやその他の試薬からの汚染でもなかった。

また、カラムや注入口でフェニルホウ酸がEG-フェニルホウ酸誘導体となっていることも考えられるので、フェニルホウ酸の除去を検討してみたが、Sep-Pakのフロリジルやジオールならびに陰イオン交換樹脂でも、フェニルホウ酸は除去できなかった。

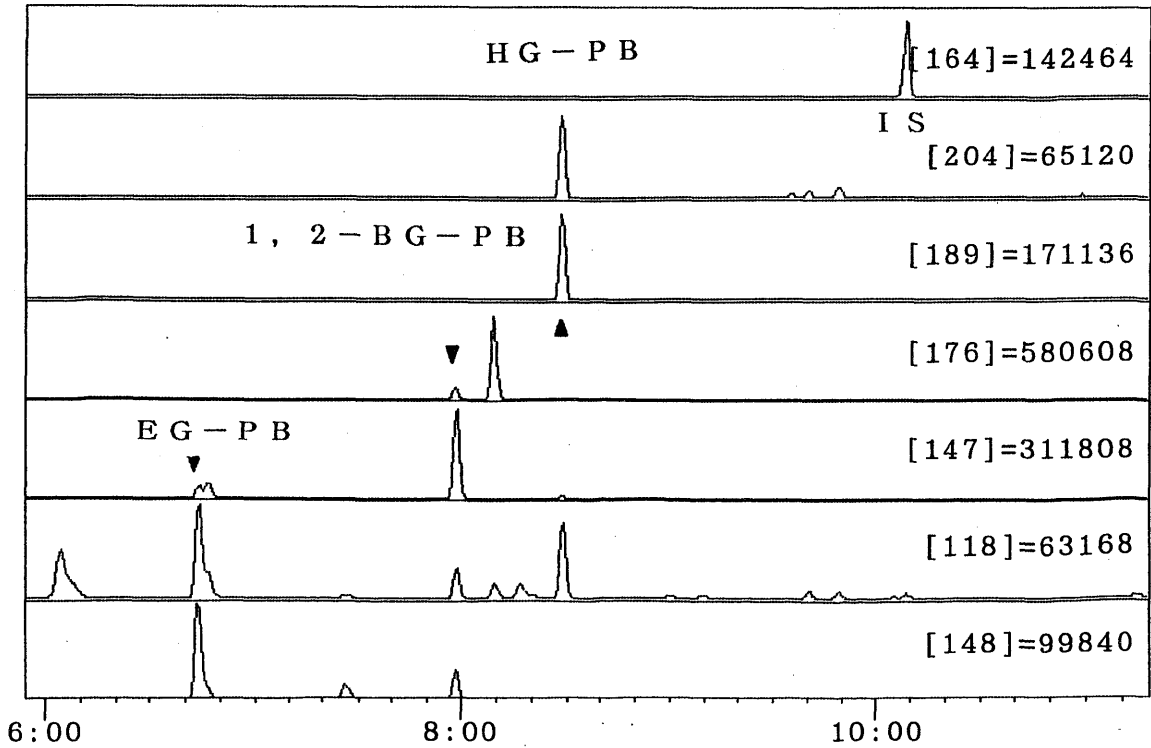


図-1 標準品のマスクロマトグラム

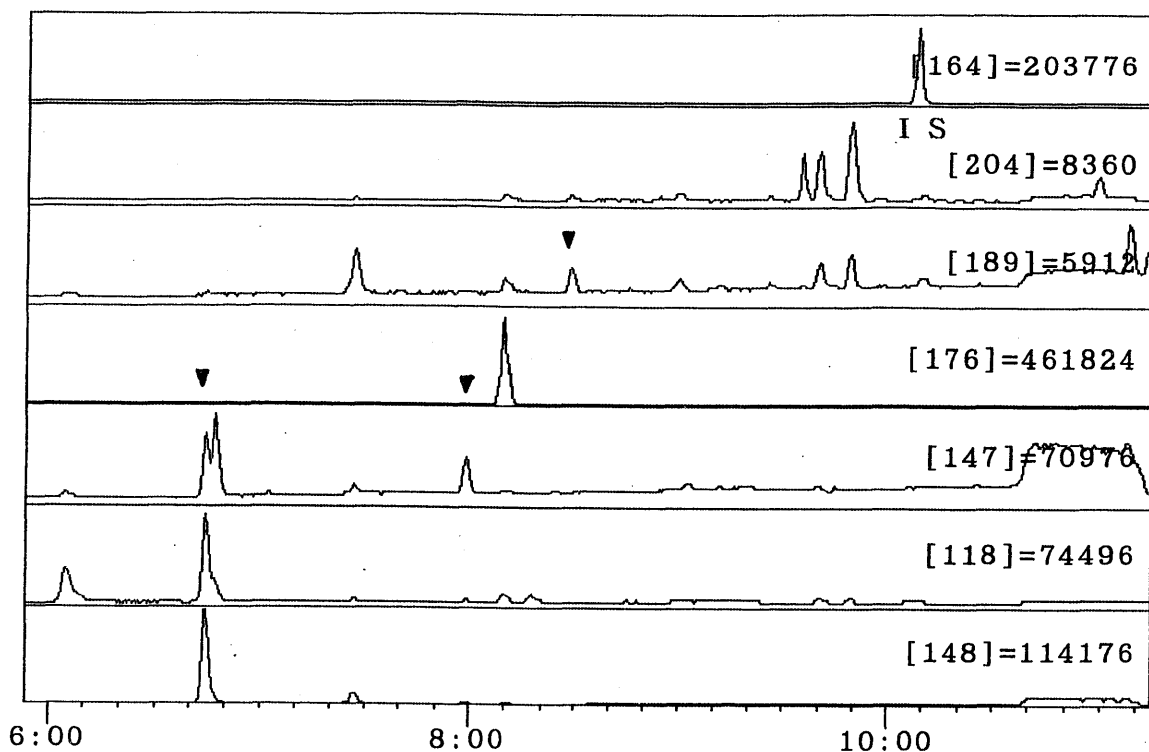


図-2 空試料液のマスククロマトグラム

3. フェニルホウ酸誘導体化の検討

・誘導体化試薬の添加量

精製水を用いて前処理を行い添加するフェニルホウ酸濃度を検討した結果を図-3に示す。HGはいずれでも変わらないが、1,2-BGが0.5%で最大になる。また、0.5%を10ml加えたものと15ml加えたものとはピーク高さは変わらない。このことから、試料水100mlに対して0.5%フェニルホウ酸溶液を10ml加えることとした。

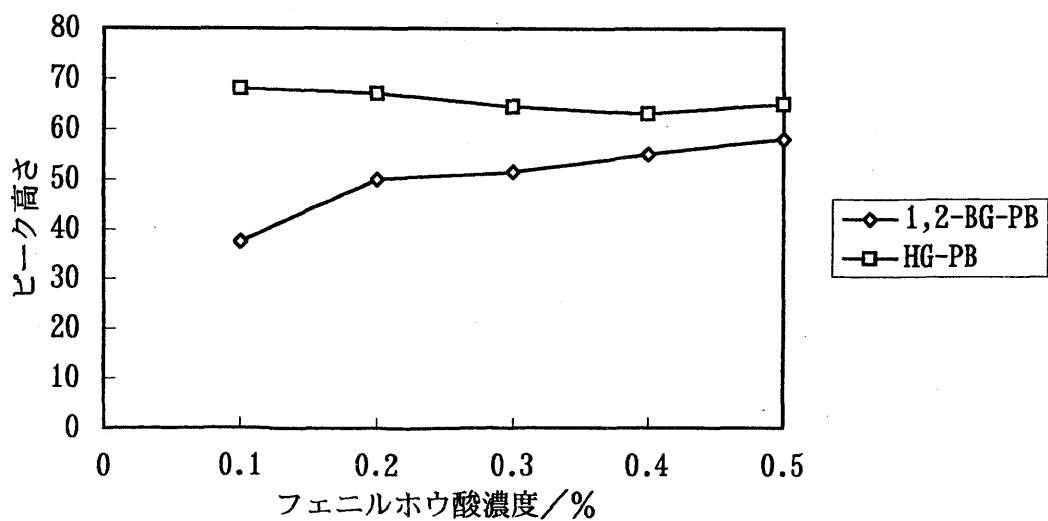


図-3 フェニルホウ酸濃度の検討

・液液抽出時の条件

精製水を用いて前処理を行いヘキサンによる液液抽出時における塩の量と溶媒の量を検討した結果を表-2に示す。この結果より液液抽出時には塩化ナトリウムを30gとし、ヘキサン100ml使用した。

表-2 液液抽出時における塩析効果

ヘキサン／ml	50		100	
塩化ナトリウム／g	15	30	15	30
1,2-BG	1.50	2.56	2.00	3.20
HG	2.86	2.86	2.86	3.10

内部標準物質との面積比

・Dean Stark還流

HGで70%回収されるが、1,2-BGは回収されない。

4. 検量線

1,2-BGのフェニルホウ酸誘導体(BG-PB)とHGのフェニルホウ酸誘導体(HG-PB)の検量線の例を図-4に示す。

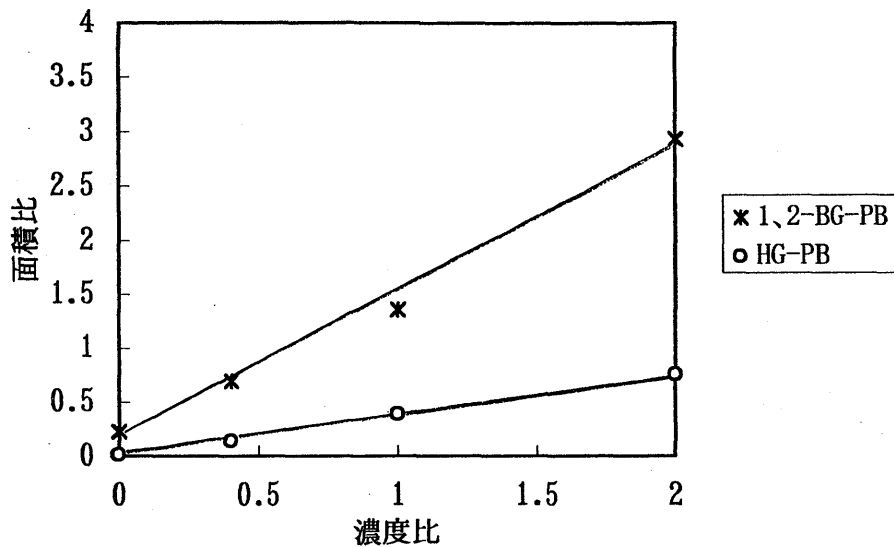


図-4 1,2-BG-PB誘導体, HG-PB誘導体の検量線

5. 低濃度添加回収試験結果

水質試料500ml, 底質試料20gに標準品を添加し, 本分析法に従って行った添加回収試験の結果を下記に示す。

1,2-BG

試料	添加量(μg)	試料量	回数	回収率(%)	C.V.(%)
精製川水 精製川水 精製川水 精製川水 精製川水 精製川水	0.2	500ml	4	89.7	6.1
	0.4	"	4	87.2	3.6
	0.6	"	4	89.9	4.4
	0.5	"	3	81.2	4.3
	0.5	"	3	73.1	4.9
	0.5	20g	7	77.4	3.8

HG

試料	添加量(μg)	試料量	回数	回収率(%)	C.V.(%)
精製川水 精製川水 精製川水 精製川水 精製川水 精製川水	0.2	500ml	4	107.5	8.8
	0.4	"	4	96.2	2.9
	0.6	"	4	92.5	4.1
	0.5	"	3	81.0	9.4
	0.5	"	3	80.2	2.4
	0.5	20g	7	73.0	3.6

6. マススペクトル及び質量数の設定

EG-PB誘導体のマススペクトルを図-5に示す。分子イオンピークは m/z 148である。このマススペクトルは、EGを添加しない場合に生じるピークと同一である。

1,2-BG-PB誘導体のマススペクトルを図-6に示す。分子イオンピークは m/z 176であるが、イオン強度が弱く、 m/z 147を定量用質量数とし、 m/z 176を確認用質量数とした。

HG-PB誘導体のマススペクトルを図-7に示す。分子イオンピークは m/z 204である。 m/z 189を定量用質量数とし、 m/z 204を確認用質量数とした。

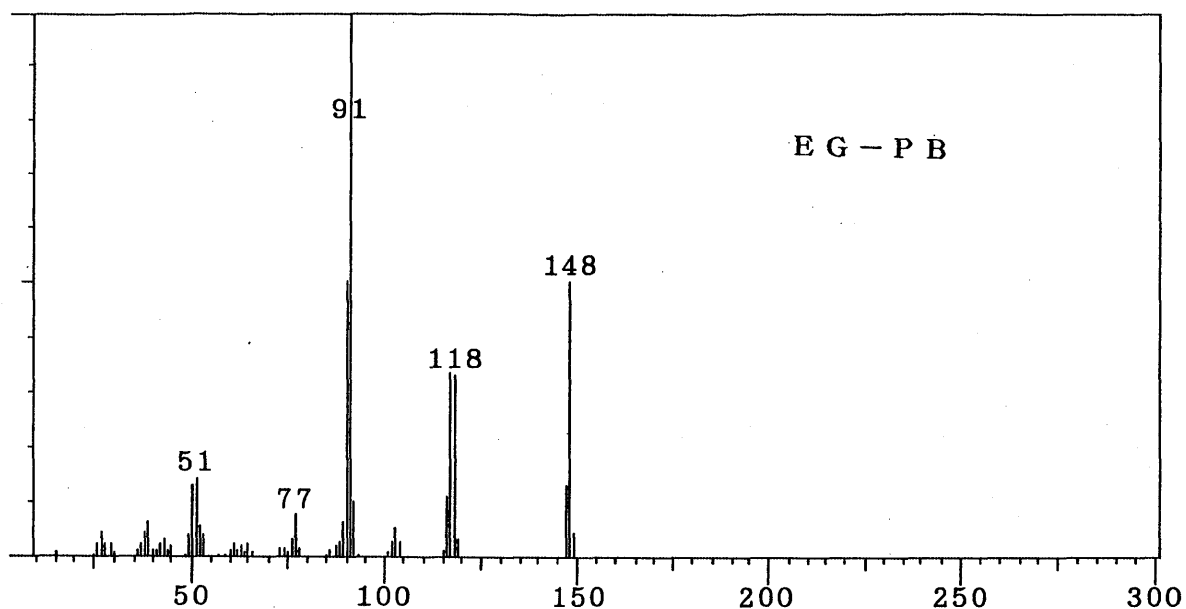


図-5 EG-PB体のマススペクトル

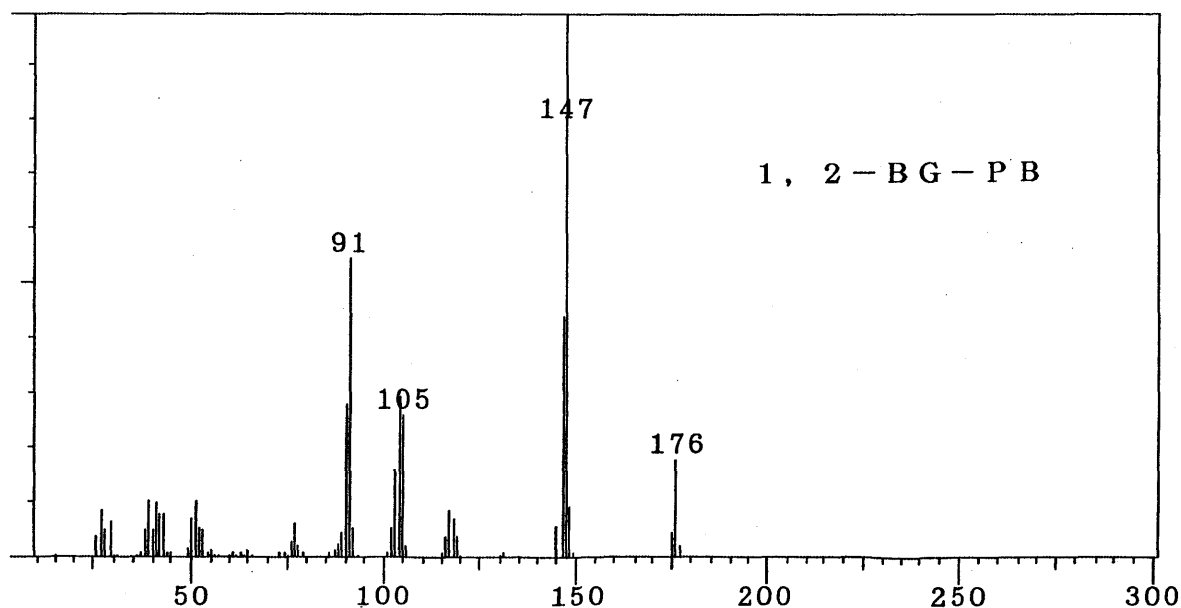


図-6 1,2-BG-PB体のマススペクトル

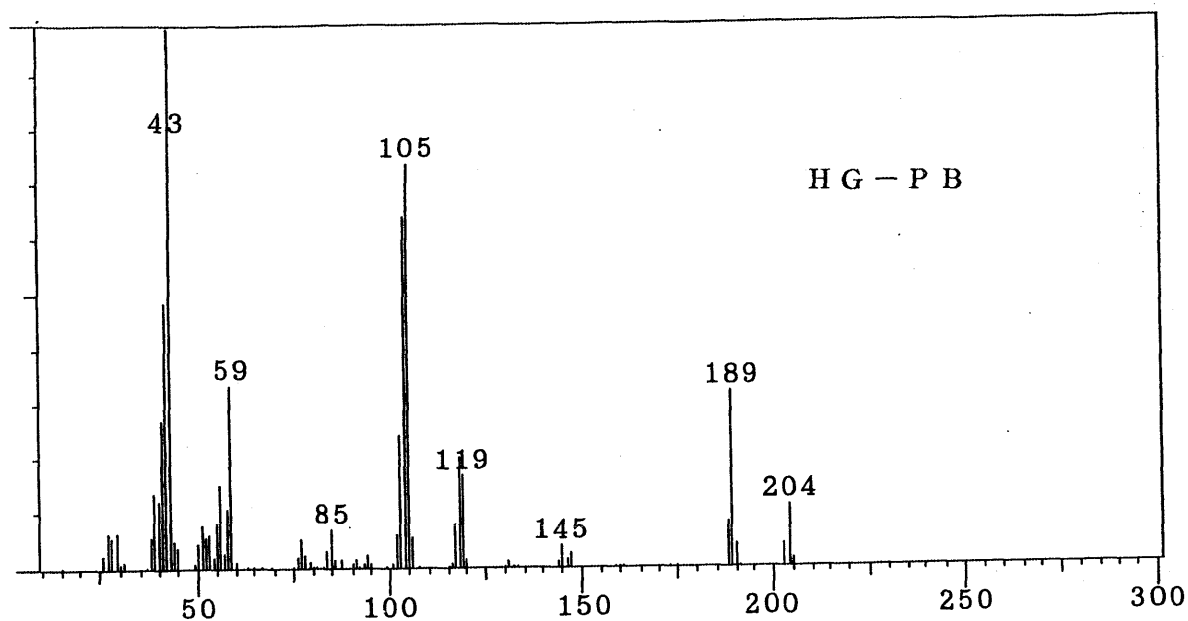


図-7 HG-PB体のマススペクトル

7. クロマトグラム

図-8, 9, 10に環境試料(河川水, 海水, 底質)のマスクロマトグラムを示す。HGが河川水中から検出された。

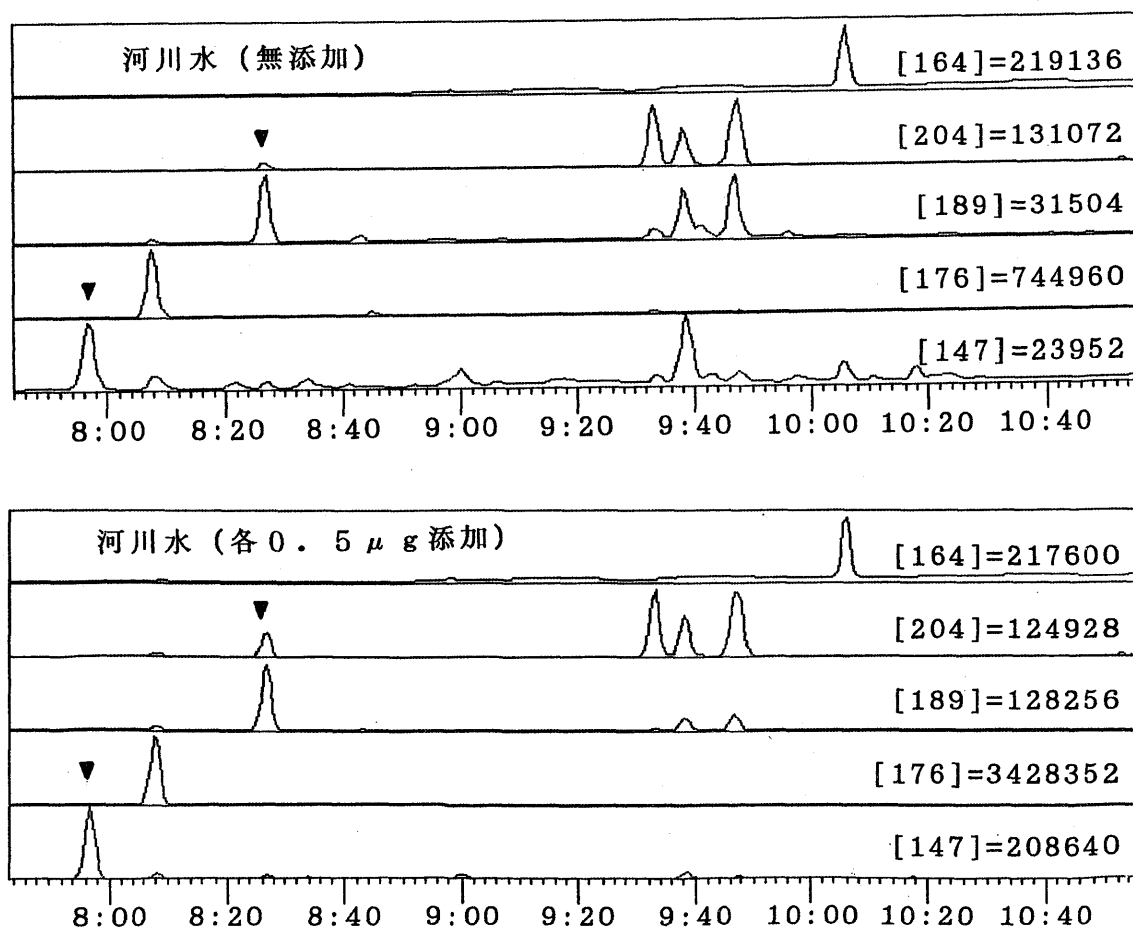


図-8 河川水のマスクロマトグラム

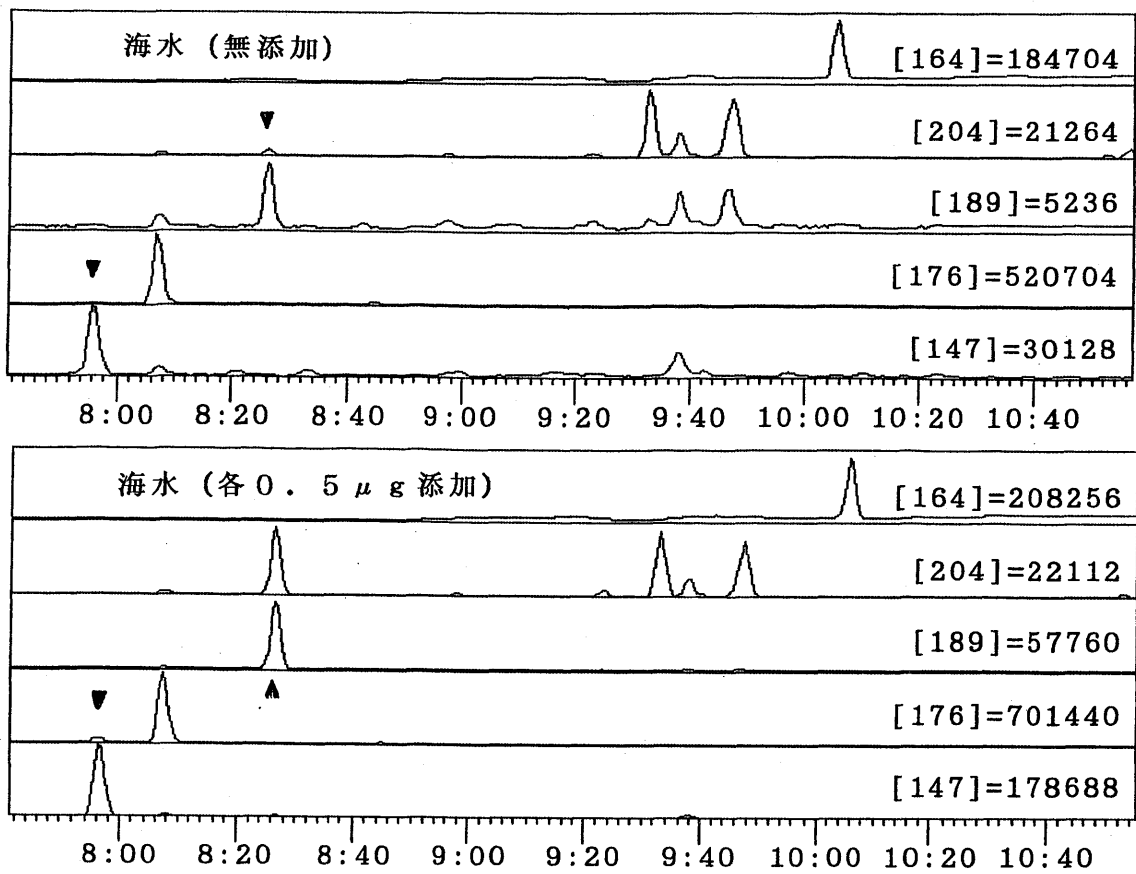


図-9 海水のマスキロマトグラム

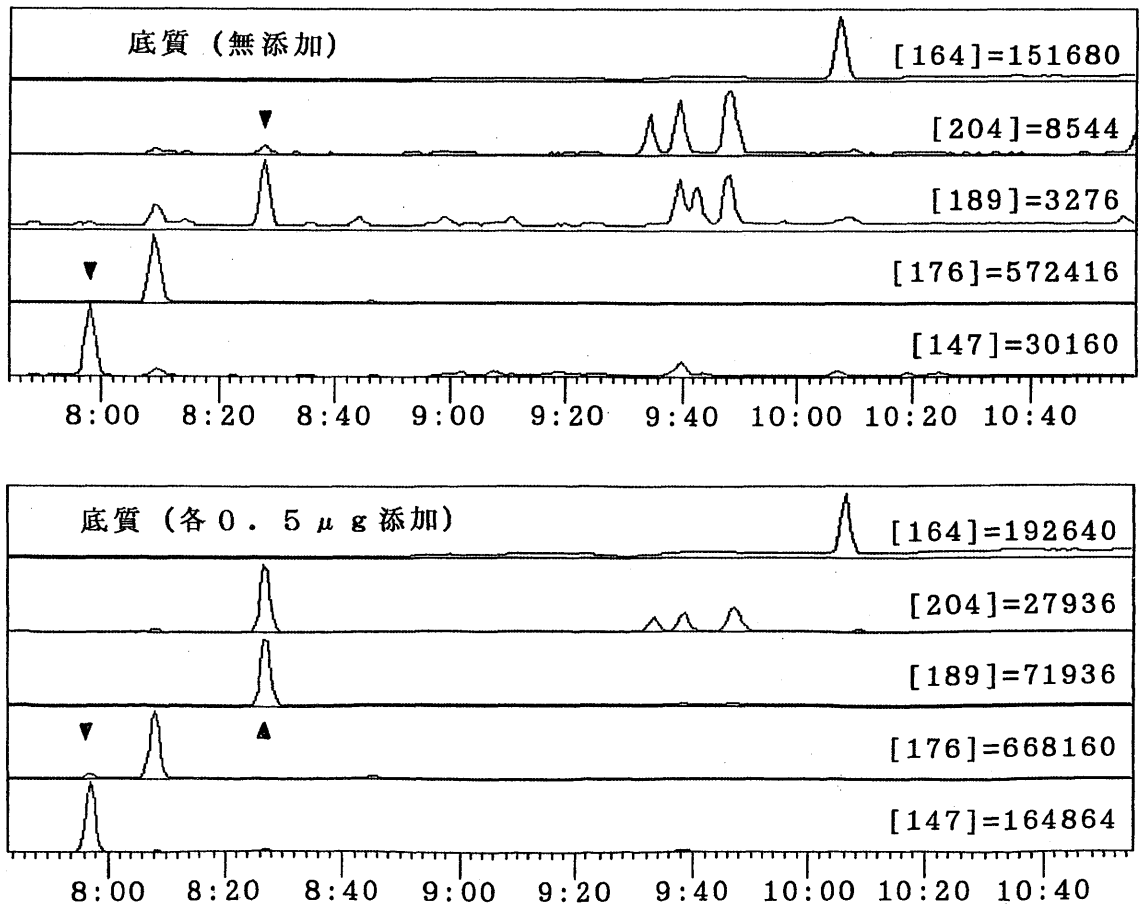


図-10 底質のマスキロマトグラム

8. 分解性スクリーニング試験結果

GC/FIDで測定した結果、これら3物質は蒸留水中では、pH、光に関係なく、ほとんど分解は認められなかった。

表－3 EG, 1,2-BG, HGの分解性スクリーニング

		1,2-エチレン ^グ リコール		1,2-ブ ^チ レン ^グ リコール			ヘキシレン ^グ リコール		
p H	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	101	94	——	98	92	——	101	90	——
7	102	96	96	101	98	95	97	98	90
9	100	93	——	102	100	——	99	96	——

初期濃度：25μg/ml

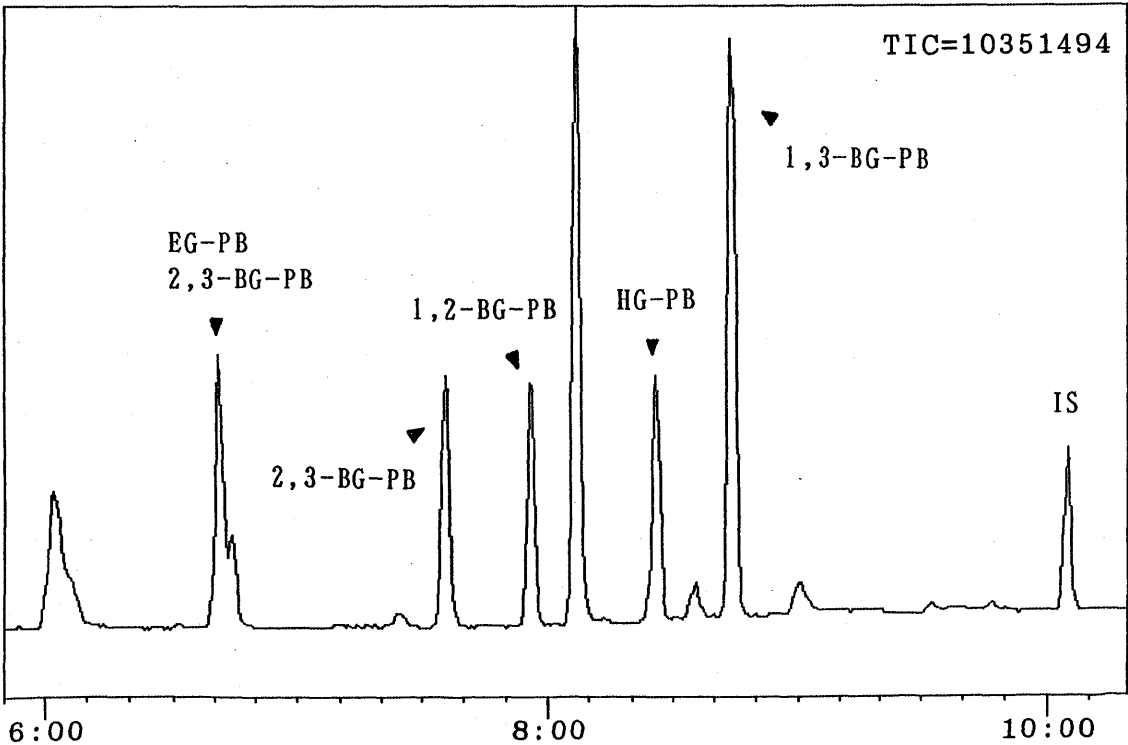
単位：%

9. SPME (Solid Phase Micro Extraction) の検討

ファイバーとして0.85μmポリアクリレートタイプを使用し、1,2-EG, 1,2-BG, HG, DEG混合試料にK₂CO₃を添加して回収試験を行ったが、回収率は低かった。

10. BGの異性体

BGには、1,2-の他に1,3- 1,4- 2,3- の異性体があるが、このフェニルホウ酸誘導体化で、1,3-と2,3-は、誘導体を生成する。マスクロマトグラムとマススペクトルは次の通りで、2,3-にはピークが2本生じる。



図－11 BGの異性体のクロマトグラム

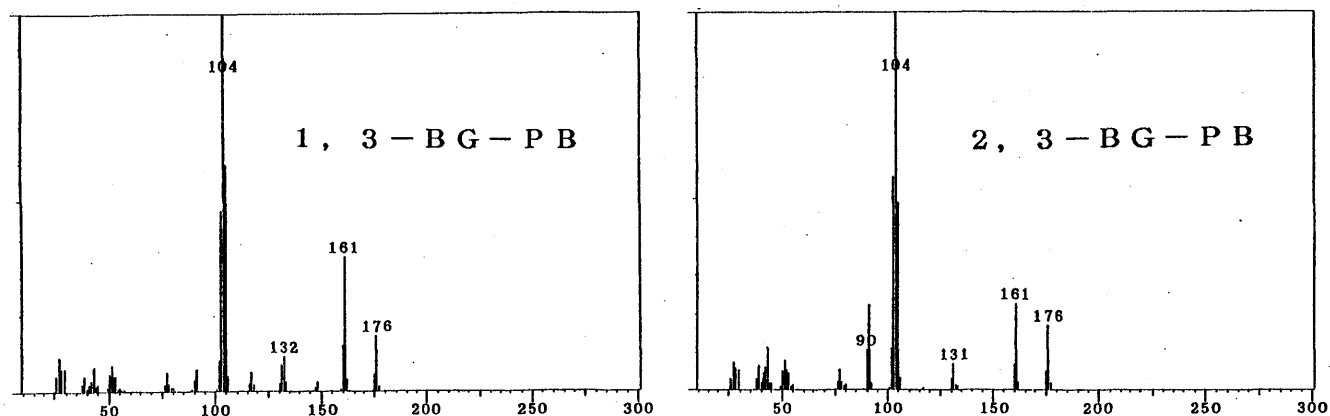


図-12 BGの異性体のマススペクトル

【評価】

本分析法により、環境中に存在する1,2-BGとHGをppbレベルで測定することが可能である。なお、EGについては、ブランクが高いため、ppbレベルの分析はできない。

参考文献

化学物質分析法開発調査報告書総覧（上巻） p.1052-1063（昭和60年度三重県）

担当者 西野茂幸 小田達也

《分析試料の送付方法》

1. 試料の前処理を行わない場合

〔水質試料〕

アセトンで十分洗浄し、乾燥させたガラス瓶に試料を採取し、ヘッドスペースが残らないようにし梱包して送付する。

〔底質試料〕

アセトンで十分洗浄し、乾燥させたガラス瓶に試料を入れ、ドライアイスで冷却した状態で梱包して送付する。

2. 試料の前処理を行う場合

〔水質及び底質試料〕

分析法に示した【試料の前処理】及び【試料液の調整】の要領に従って得られたヘキサン溶液をアンプルまたはバイアル瓶に密封して送付する。

物質名	分析法フローチャート	備考
1,2-ブタンジオール 2-メチル-2,4-ペンタンジオール	(水質) <pre> graph LR A[試料 500ml] -- ※ --> B[溶媒洗浄] B --> C[濃縮] C --> D[誘導体化 フェニル酢酸] D --> E[GC/MS (SIM)] E --> F[液液抽出 ヘキサン] F --> G[GC/MS (SIM)] </pre> (底質) <pre> graph LR H[試料 20g] --> I[抽出 水] I --> J[遠心分離] J --> K[以下、水質試料の※に続く。] </pre> (札幌市)	GC/MS-SIM カラム: DB-17 カラム長: 15m カラム径: 0.25mm 膜厚: 0.25μm 検出限界 1,2-ブタンジオール 水質: 0.16 μg/l 底質: 2.3 μg/kg 2-メチル-2,4-ペンタンジオール 水質: 0.17 μg/l 底質: 2.1 μg/kg

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	1, 2-ブタンジオール				
測定法	フラスコ振とう法				
測定結果	log Pow = -0.53				
測定回数	3 回				
試薬とその純度 1, 2-ブタンジオール 試薬特級 和光純薬工業 (株)		構造式 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$			
測定条件 分析機器 GC: HP 5890II (FID) カラム: HP-17 10m×0.53mm×2.0μm 注入口温度: 200℃ カラム温度: 80℃ 検出器温度: 280℃ キャリヤーガス: He 10ml/min					
測定法の概要 指定の方法により、フラスコで4時間振とう後、40分間遠心分離を行い、水層をGCへ注入し、濃度を測定した。					
標準溶液の調整 標準物質をオクタノールに溶解し、1000μg/mlの溶液を調整した。					
測定結果 (log Pow)					
測定回数	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	-0.54	-0.50	-0.56	-0.53	0.03