

2-ブロモプロパン、1-クロロブタン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン

【対象物質および構造式】

- ① 2-ブロモプロパン $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$
(2-Bromopropane)
- ② 1-クロロブタン $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
(1-Chlorobutane)
- ③ 3, 4-ジクロロ-1-ブテン $\text{CH}_2=\text{CH-CHCl-CH}_2\text{Cl}$
(3,4-Dichloro-1-butene)
- ④ その他
クロロベンゼン、スチレン、1-メチルエテニルベンゼン、
2, 4-ジクロロトルエン、塩化ビニル（水質試料のみ）

【物性】

物質名	2-ブロモプロパン	1-クロロブタン	3, 4-ジクロロ-1-ブテン
分子量	122.99	92.57	125.00
比重	1.3097(20/4℃)	0.8875(20/4℃)	1.153(25/4℃)
融点(℃)	-89	-123.1	-61
沸点(℃)	59.38	78.5	118.6
水溶解度(g/100ml)	0.318(20℃)	0.08~0.11(20℃)	0.042(20℃)
log Pow	2.14	2.39	

§ 1 分析法

1 分析法要旨

水質試料は、直接P & Tバイアル瓶に採取し、内標準液（p-ブロモフルオロベンゼン）を添加した後、P & T-GC/MS（SIM）で測定する。

底質試料は、メタノールで抽出後、メタノール抽出液1mlをP & Tバイアル瓶に分取しブランク水を加えて満水する。以下、水質試料と同様に操作して測定する。

2 試験方法

【試料の採取および保存】

水質試料は、サンプリング地点において直接P & Tバイアル瓶¹⁾に採取する²⁾。

試料の取り扱いについては、環境庁「化学物質環境調査試料採取要領」に従う。

【試料の前処理および調製】

〔水質試料〕

採取した水質試料に、p-ブロモフルオロベンゼン内標準液(20mg/l)を5 μ l添加して密栓し、これを検液とする。分析は試料採取後直ちに行う。

〔底質試料〕

試料5gをネジ口遠心分離管(50ml、テフロンライナー付)に採り、あらかじめ3000rpmで10分間遠心分離を行なったのち間隙水を除き、残留した固形物にメタノール10mlを加えて10分間超音波抽出する。抽出後3000rpmで10分間遠心分離³⁾を行い、メタノール層を共栓付き試験管(25ml)に分取する。再度メタノール10mlを加え同様の操作を繰り返し、メタノール層を合わせた後、メタノールを加えて25ml定容とする。次に、予めブランク水⁴⁾約40mlを入れたP&Tバイアル瓶にメタノール抽出液1mlとp-ブロモフルオロベンゼン内標準液(20mg/l)5 μ lを添加した後、ブランク水を加えて満水にして密栓し、これを検液とする。

前処理は試料採取後直ちに行う。

【空試料液の調製】

試料と同量のブランク水を用い【試料の前処理および調製】と同様に操作を行い、得られたものを空試料液とする。

【標準溶液の調製】

〔標準液〕

予めメタノール約40mlを入れたメスフラスコ(50ml)に、各対象標準物質50mgを比重換算して、その容量をマイクロピペットを用いて正確に加えた後、メタノールで50ml定容とし、1000mg/lの標準原液を調製する。

混合標準液は、メスフラスコ(50ml)に各標準原液5mlを取り、メタノールで50ml定容とし、100mg/l標準液を調製する。次に、100mg/l標準液をメタノールで希釈して2、20、50mg/lの各濃度の標準液を調製する。

〔内標準液〕

予めメタノール約40mlを入れたメスフラスコ(50ml)に、p-ブロモフルオロベンゼン(SG=1.593)10mgを比重換算して、その容量をマイクロピペットを用いて正確に加え、メタノールで50ml定容とし、200mg/l標準原液とする。次に、予めメタノール約40ml入れたメスフラスコ(50ml)に標準原液5mlを取り、メタノールで50ml定容とし、20mg/l標準液とする。

〔標準検液の調製〕

水質試料の標準検液は、予めブランク水を約40ml入れたP&Tバイアル瓶に、2、20、50、100mg/l標準液10 μ lとp-ブロモフルオロベンゼン内標準液(20mg/l)を5 μ lを加えた後、ブランク水を用いて満水にして密栓し、標準検液とする。

底質試料の標準検液は、予めブランク水を約40ml入れたP&Tバイアル瓶にメタノール1mlを加えた後、以下水質試料の標準検液と同様に操作して調製する。

【測定】

[P & Tの測定条件]

機種 : (例) TEKUMAER LSC-2000

Purge : 10 min at room temp Dry purge : 4 min

Cryo cooldown : -150°C Desorb : 2 min at 220°C

Inject : 3 min at 220°C Bake : 20 min at 260°C

[GC/MSの測定条件]

機種 : 四重極MS (例) J E O L - Automass 5 0 型

カラム : (例) VOCOL (SUPELCO) 60m×0.32mm i.d.×3 μm

(GC条件)

Init. temp. : 40°C Init. time : 5 min

Rate : 7.0 °C/min Final temp. : 230°C

Final time : 5 min Injec. temp. : 180°C

Carrier gas flow : 1.0 ml/min (He)

(MS条件)

Emission current : 300 μA Ionization energy : -70eV

Detection gain : -0.6kV Source temp. : 210°C

Interface temp. : 230°C

[モニターイオン：測定用（確認用）]

①2-ブロモプロパン : 43(122, 41) ②1-クロロブタン : 56(41, 43)

③3,4-ジクロロ-1-ブテン : 75(89, 53) ④p-ブロモフルオロベンゼン : 174(95, 75)

*クロロベンゼン : 112(77)

*スチレン : 104(78)

*1-メチルエチルベンゼン : 118(103)

*2,4-ジクロロトルエン : 125(160)

*塩化ビニル : 62(64)

[検量線]

標準検液 5 ml を P & T 装置に注入して GC/MS 測定し、パーセント絶対量 (ng) と標準物質と内標準物質のピーク面積比との関係から検量線を作成する。

[定量]

検液 5 ml を P & T 装置に注入して GC/MS 測定し、得られたクロマトグラムの対象物質と内標準物質のピーク面積比を求め、検量線から定量する。

[計算]

[水質]

$$\text{計算値 } (\mu\text{g/l}) = \frac{\text{検出量 (ng)}}{\text{パーセント容量 (ml)}}$$

[底質]

$$\text{計算値 } (\mu\text{g/Kg}\cdot\text{wet}) = \frac{\text{検出量 (ng)}}{\text{試料量 (g)}} \times \frac{2.5\text{ ml}}{1\text{ ml}} \times \frac{\text{バイアル容量 (ml)}}{\text{パーセント容量 (ml)}}$$

[検出限界および定量限界]

本分析法の検出限界および定量限界を下記に示す⁵⁾。

	水質検出限界	水質定量限界	底質検出限界
試料量	5 ml	5 ml	5 g
2-ブロモプロパン	3.1 ng/l	10 ng/l	6.7 μ g/Kg·wet
1-クロロブタン	3.0 ng/l	10 ng/l	6.8 μ g/Kg·wet
3, 4-ジクロロ-1-ブテン	3.3 ng/l	11 ng/l	3.3 μ g/Kg·wet

試薬・器具

【試薬】

2-ブロモプロパン、1-クロロブタン、3, 4-ジクロロ-1-ブテン、

p-ブロモフルオロベンゼン：試薬特級以上で純度の高い試薬

メタノール：測定対象物質を含まない試薬（検討は残留農薬試験用を使用した）

【器具】

試料採取容器：水質試料はP & Tバイアル瓶、底質試料は広口のガラス製又はテフロン製容器を用いる。洗浄は超音波洗浄の後、メタノール洗浄を行い、120℃で2時間乾燥の後、放冷し密栓した容器を用いる。

超音波洗浄器：底質試料からの抽出に用いる。

遠心分離器：底質試料の抽出液の分離に用いる。

注 解

- 1) P & T用バイアル瓶はテクマー社の場合、43ml前後で多少の差があるので、使用前に容量を確認の上、差が大きいバイアル瓶は除いて使用することが望ましい。
- 2) 水質試料の採取本数は、バイアル瓶に予備も含めて2～3本とする。
- 3) 底質試料の抽出液の分離に用いる遠心分離器は、定温（約15度）に保てる機器が望ましい。
- 4) ブランク水は、精製水をガスコンロを用い約半量になるまで煮沸し、ヘリウムガスを通気しながら放冷して使用した。市販のVOC用ブランクを用いる場合は、分析対象物質が検出されないことを確認して使用する。
- 5) 検出限界および定量限界は「検出限界および定量限界の算定方法」により次の通り求めた。

水質試料の定量限界および検出限界の算出について

添加濃度	検出力				平均	検出 限界	定量 限界	F d
	40	30	20	10				
塩化ビニル	0.46	0.73	1.26	1.09	0.88	2.7	8.8	2.8
2-ブロモプロパン	0.85	2.00	0.54	0.74	1.03	3.1	10	3.7
1-クロロブタン	0.92	1.65	0.83	0.62	1.00	3.0	10	2.7
3, 4-ジクロロ-1-ブテン	1.04	1.95	0.93	0.51	1.11	3.3	11	3.8
クロロベンゼン	0.66	1.52	0.50	0.43	0.77	2.3	7.7	3.5
スチレン	0.48	1.86	3.39	2.58	2.08	6.2	21	7.1
1-メチルエチルベンゼン	1.41	2.09	0.41	0.77	1.17	3.5	12	5.1
2, 4-ジクロロトルエン	1.50	1.34	0.34	0.79	0.99	3.0	10	4.5

$$F(3, 3, 0.05) = 9.28 > Fd : F(3, 4, 0.05) = 6.59 > Fd$$

単位：ng/l

底質試料の定量限界および検出限界の算出について

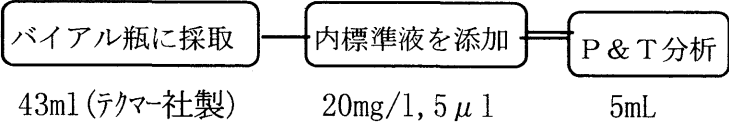
	底質	底質 +200ng	回収量	回収率	標準偏差	検出限界	LCL _{DL}	UCL _{DL}
単位	ng	ng	ng	%	ng	ng/g	ng/g	ng/g
塩化ビニル	0	126	126	63	46.6	29	19	64
2-ブロモプロパン	0	177	177	88	10.6	6.7	4.3	15
1-クロロブタン	1	179	178	89	10.8	6.8	4.3	15
3,4-ジクロ-1-ブテン	0	176	176	88	5.3	3.3	2.1	7.3
クロロベンゼン	15	182	167	84	9.5	5.9	3.8	13
スチレン	1	159	158	79	5.0	3.1	2.0	6.9
1-メチルエチルベンゼン	0	160	160	80	3.5	2.2	1.4	4.9
2,4-ジクロトルエン	0	165	165	82	5.9	3.7	2.4	8.1

上記のデータは、標準底質 5g に各標準液 200ng を添加して 7 回測定した結果から求めた。底質試料の塩化ビニルについては、メタノールとピークが重なるため、開発した一斉分析法では分析できない。

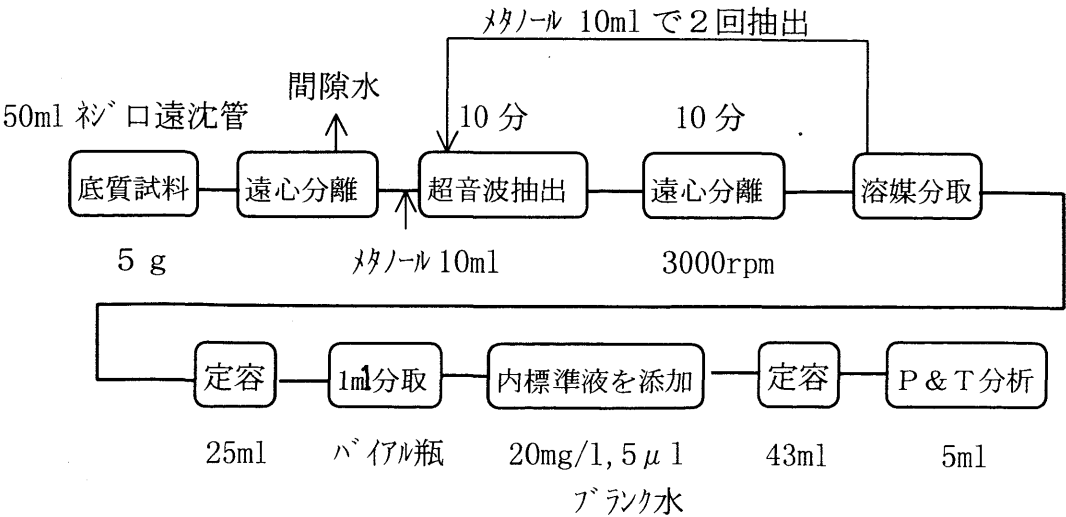
§ 2 解 説

【分析法フローチャート】

《水質》



《底質》



【分析法の検討】

一斉分析可能な物質についての検討を行ったので、その結果も併記する。

1 低濃度添加回収実験結果

環境水の標準添加実験における回収率および相対標準偏差

	20 μ g/l (n=2)		40 ng/l (n=4)	
	河川	海	河川	海
塩化ビニル	94	90	97 (3.6)	88 (3.6)
2-ブロモフロバノ	91	86	93 (1.7)	91 (5.1)
1-クロロブタン	93	90	97 (2.7)	98 (3.1)
3,4-ジクロロ-1-ブテン	95	95	95 (3.9)	96 (2.7)
クロロベンゼン	95	96	100 (2.9)	104 (2.6)
スチレン	100	103	87 (2.4)	93 (3.2)
1-メチルエチルベンゼン	102	102	90 (2.9)	93 (3.6)
2,4-ジクロロトルエン	99	96	94 (3.6)	97 (3.8)

() 内の数値は相対標準偏差

2 分解性スクリーニング試験結果

2-ブロモフロバノ

pH	初期濃度 (μ g/l)	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
5	20	99	42	—
7	20	99	43	41
9	20	96	36	—

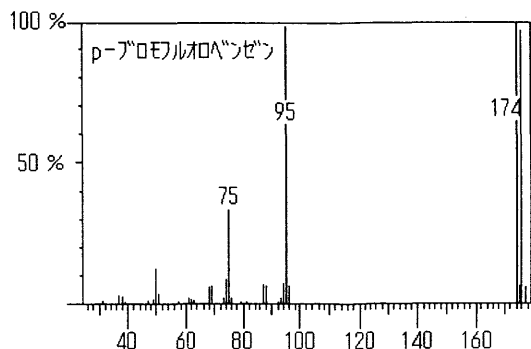
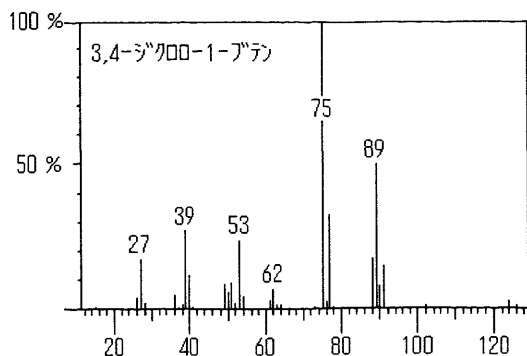
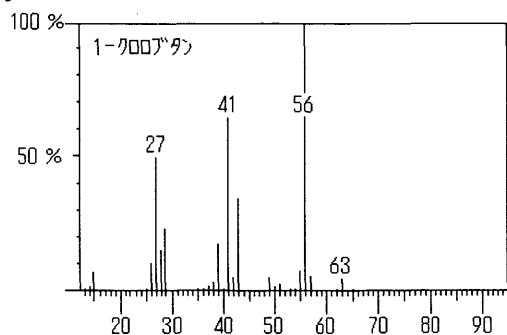
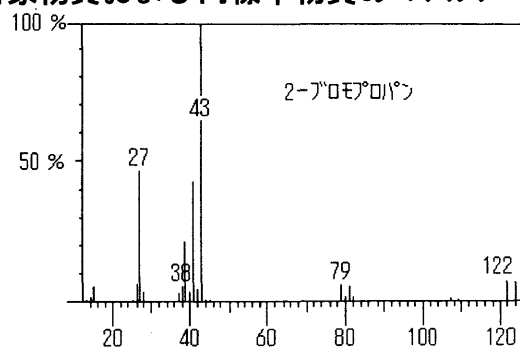
1-クロロブタン

pH	初期濃度 (μ g/l)	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
5	20	98	89	—
7	20	100	93	91
9	20	95	80	—

3,4-ジクロロ-1-ブテン

pH	初期濃度 (μ g/l)	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
5	20	98	95	—
7	20	100	97	95
9	20	96	84	—

3 対象物質および内標準物質のマススペクトル

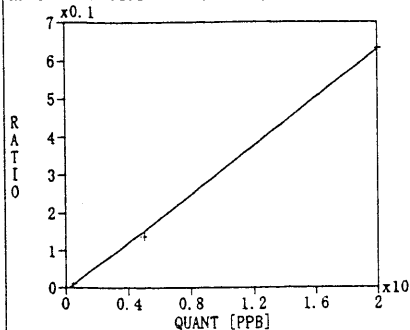


4 検量線

Calibration Curve Report for File : NEWANSIM

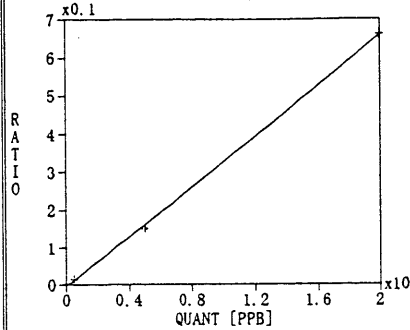
97/05/04 09:57:50

Compound Name : Vinyl chloride
Q Ion (M/Z) : 62
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03182521 * Quantity - 0.00747364995



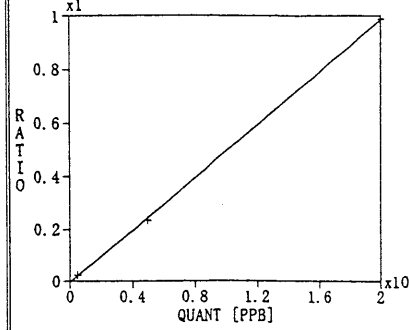
FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	0.632498435	20.1090	0.55
97012408	5	0.137468745	4.5543	-8.91
97012410	0.5	0.011557965	0.5980	19.60
97012421	0	0.000123046	0.2387	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				9.69
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.999473

Compound Name : 2-Bromo propane
Q Ion (M/Z) : 43
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03311979 * Quantity - 0.00518393635



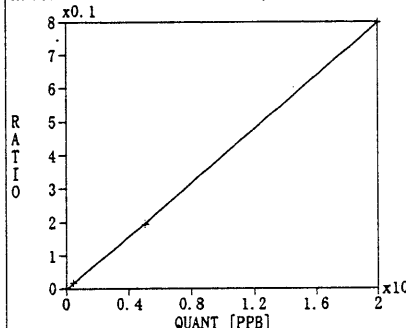
FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	0.659896412	20.0811	0.41
97012408	5	0.149439285	4.6686	-6.63
97012410	0.5	0.013753429	0.5718	14.36
97012421	0	0.000729838	0.1786	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				7.13
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.9997081

Compound Name : 1-Chloro butane
Q Ion (M/Z) : 56
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.04958003 * Quantity - 0.00553811352



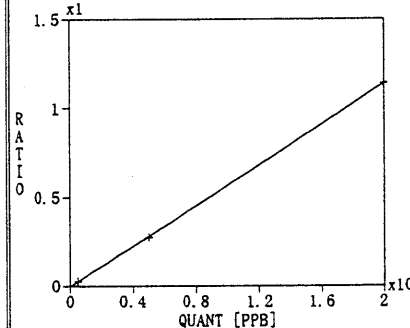
FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	0.988558522	20.0503	0.25
97012408	5	0.232193994	4.7949	-4.10
97012410	0.5	0.021093155	0.5371	7.42
97012421	0	0.000292707	0.1176	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				3.92
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.9998862

Compound Name : 3,4-Dichloro-1-buten
Q Ion (M/Z) : 75
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03996916 * Quantity - 0.00302115554



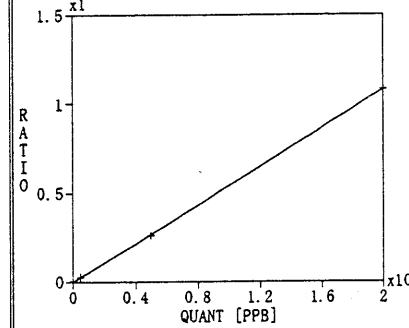
FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	0.797319984	20.0240	0.12
97012408	5	0.193024828	4.9049	-1.90
97012410	0.5	0.016644570	0.4920	-1.60
97012421	0	0.000139593	0.0791	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				1.21
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.9999697

Compound Name : Chloro benzene
Q Ion (M/Z) : 112
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.0568089 * Quantity - 0.00331687243



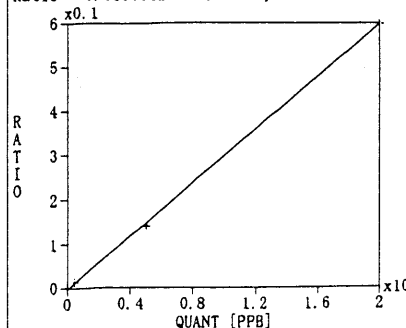
FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	1.134500105	20.0289	0.14
97012408	5	0.274102788	4.8834	-2.33
97012410	0.5	0.025774334	0.5121	2.42
97012421	0	0.000982157	0.0757	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				1.63
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.9999614

Compound Name : Styrene
Q Ion (M/Z) : 104
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.05387285 * Quantity - 0.0027603229



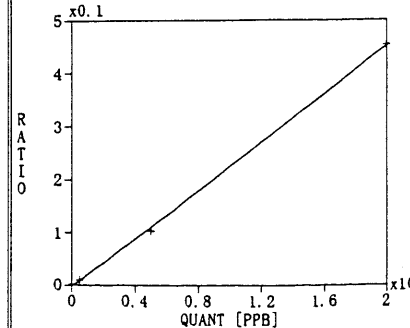
FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	1.076346779	20.0306	0.15
97012408	5	0.259964318	4.8768	-2.46
97012410	0.5	0.024571972	0.5073	1.46
97012421	0	0.001833430	0.0853	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				1.36
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.9999554

Compound Name : 1-Methylethenyl benz
Q Ion (M/Z) : 118
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03000427 * Quantity - 0.00337953173



FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	0.598488638	20.0594	0.30
97012408	5	0.139371242	4.7577	-4.85
97012410	0.5	0.013017848	0.5465	9.30
97012421	0	0.000713038	0.1364	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				4.81
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.999842

Compound Name : 2,4-Dichloro toluene
Q Ion (M/Z) : 125
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.02265058 * Quantity - 0.00288449954



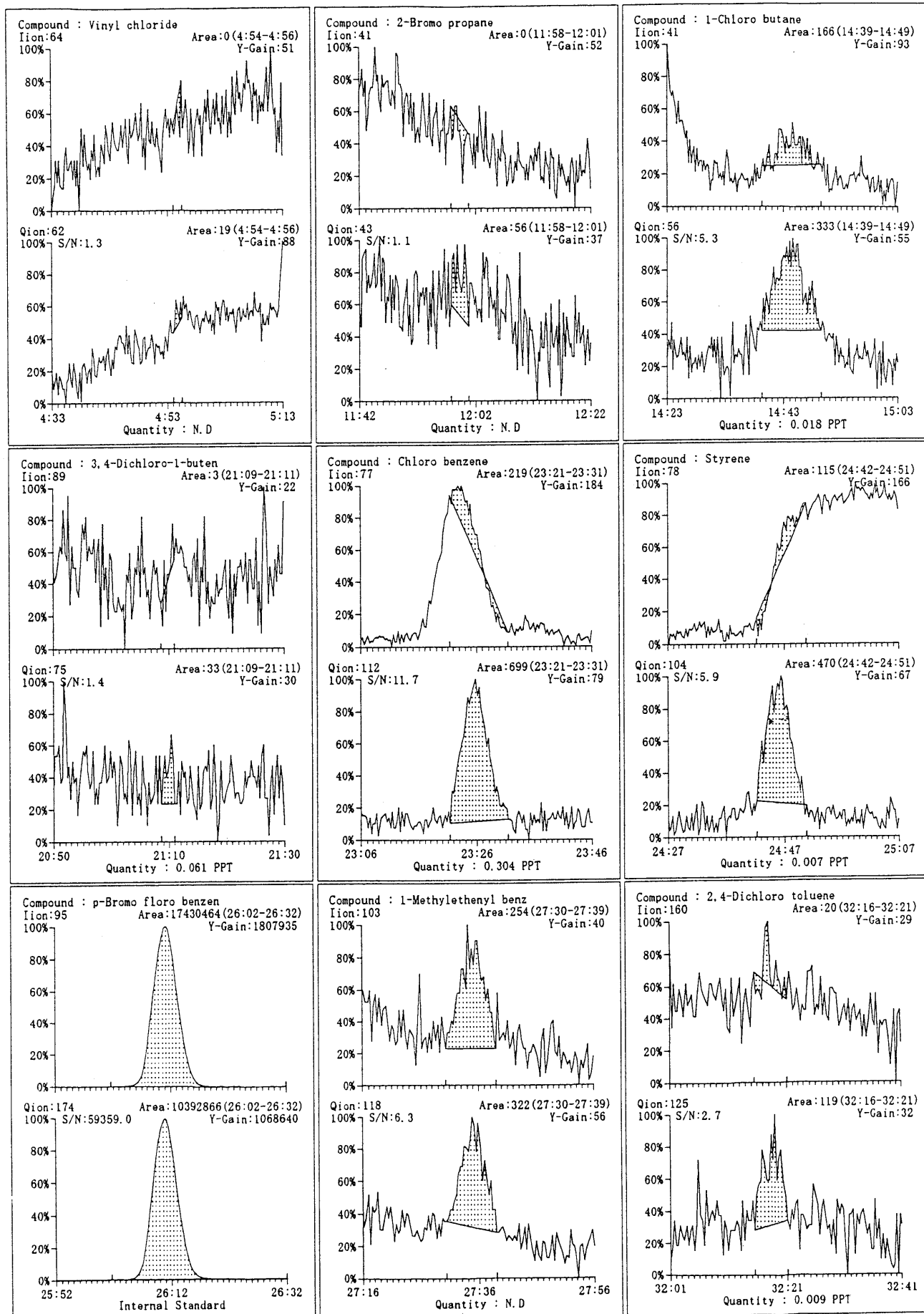
FILENAME	QUANTITY	RATIO[Q/IS]	CALC-QNT	DEV
97012404	20	0.451959252	20.0809	0.40
97012408	5	0.102882144	4.6695	-6.61
97012410	0.5	0.010013638	0.5694	13.88
97012421	0	0.001196648	0.1802	
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL]				6.96
CORRELATIVE COEFFICIENT				0.9997088

5 分析例

[河川水 (無添加) のクロマトグラム]

Ion Chromatogram Report for File : NEWASIM8
 Filename : 97022116 Title : River

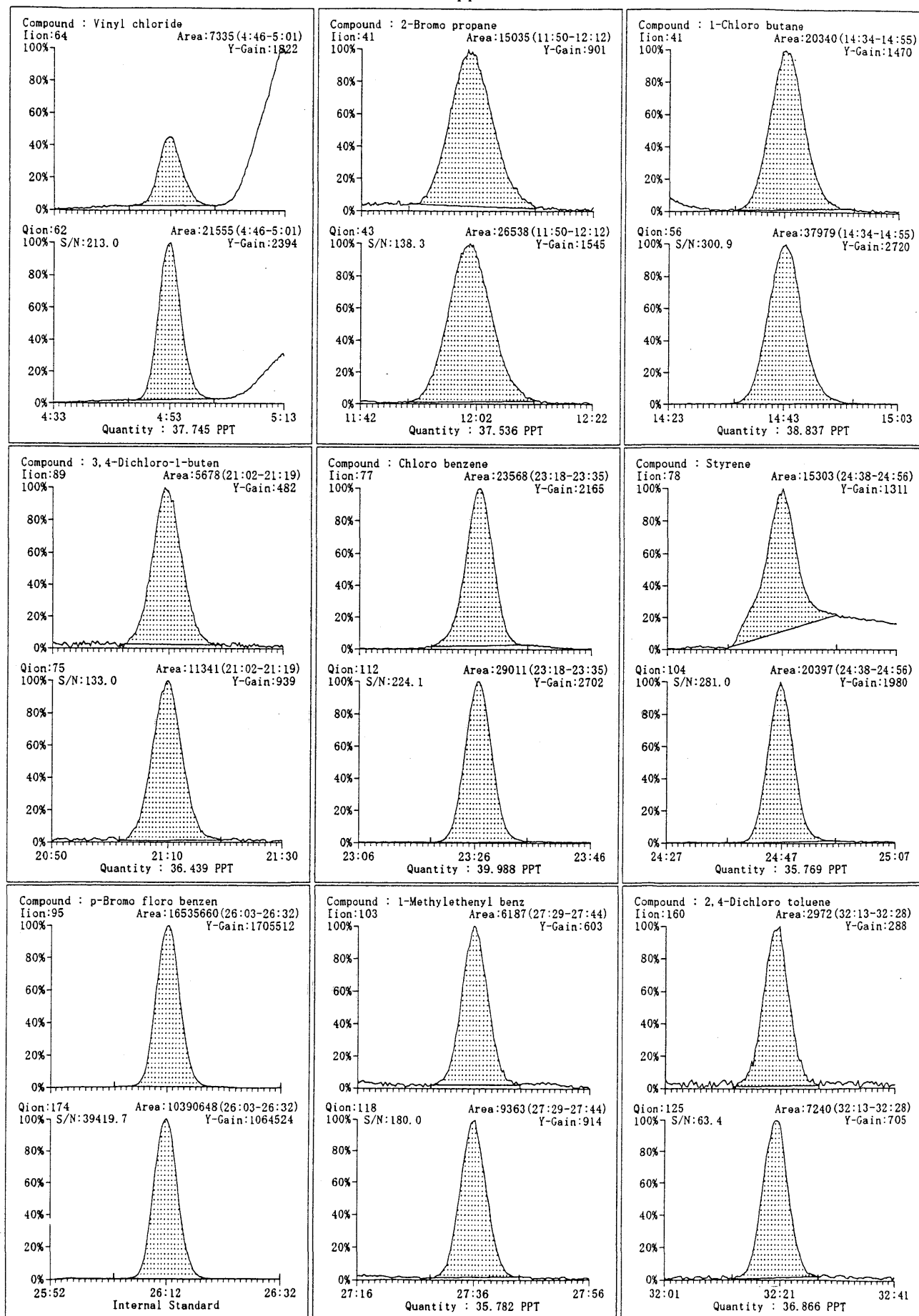
97/05/04 10:21:27



[河川水+標準 40 ng/l 添加のクロマトグラム]

Ion Chromatogram Report for File : NEWASIM8
 Filename : 97022107 Title : River+40 ppt

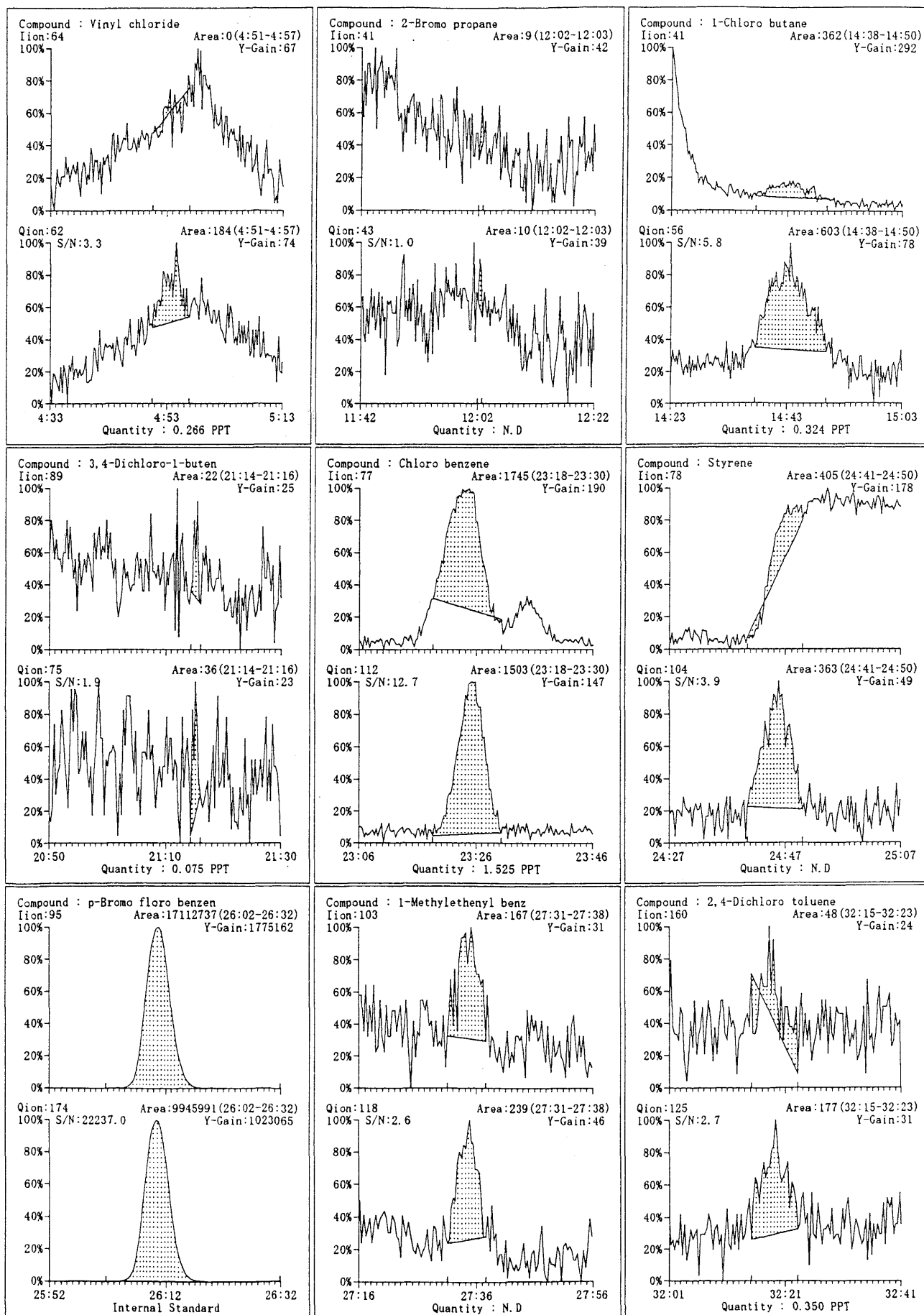
97/05/04 10:21:27



[海水（無添加）のクロマトグラム]

Ion Chromatogram Report for File : NEWASIM8
 Filename : 97022119 Title : Sea

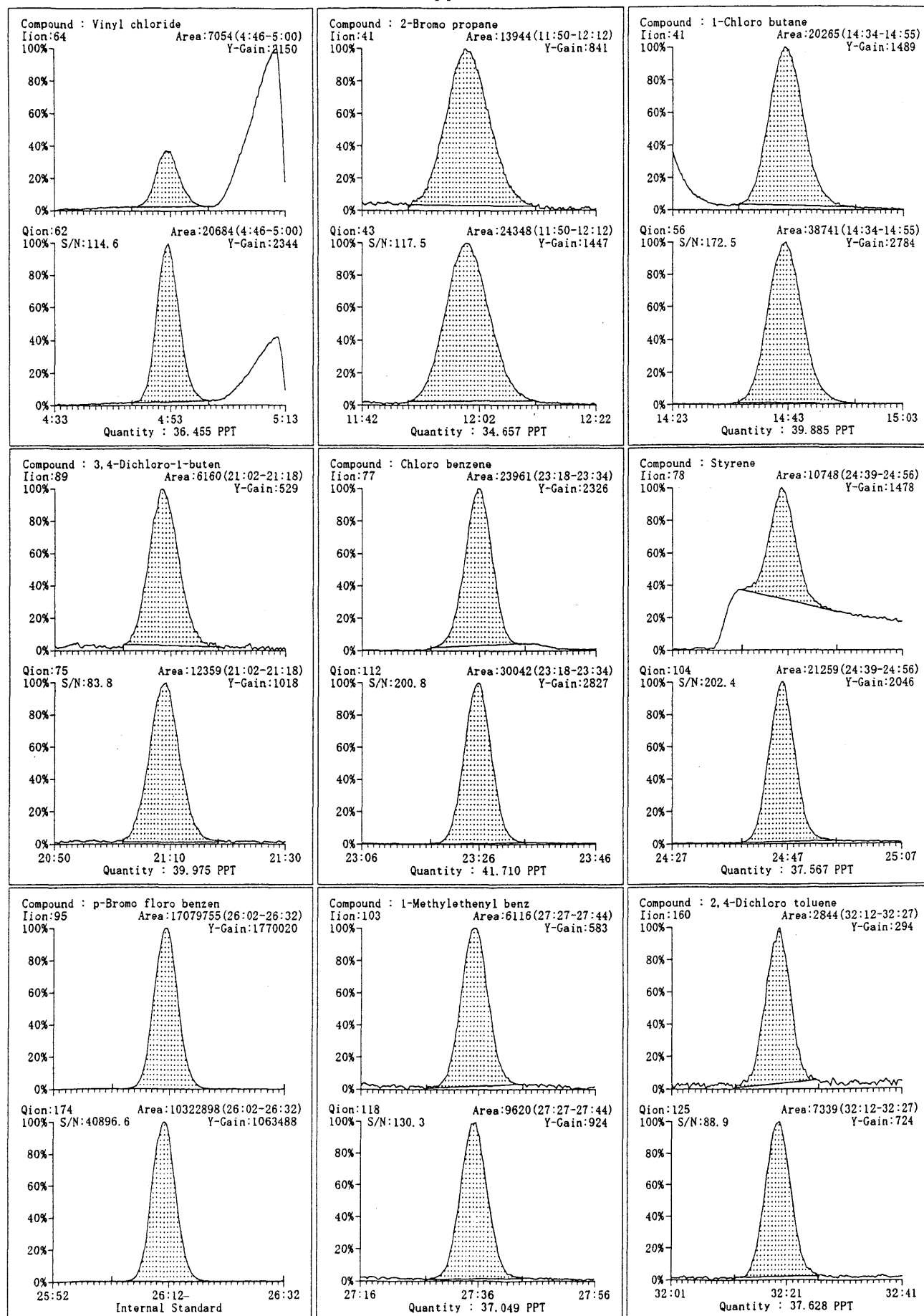
97/05/04 10:21:27



[海水+標準 40 ng/l 添加のクロマトグラム]

Ion Chromatogram Report for File : NEWASIM8
 Filename : 97022111 Title : Sea+40 ppt

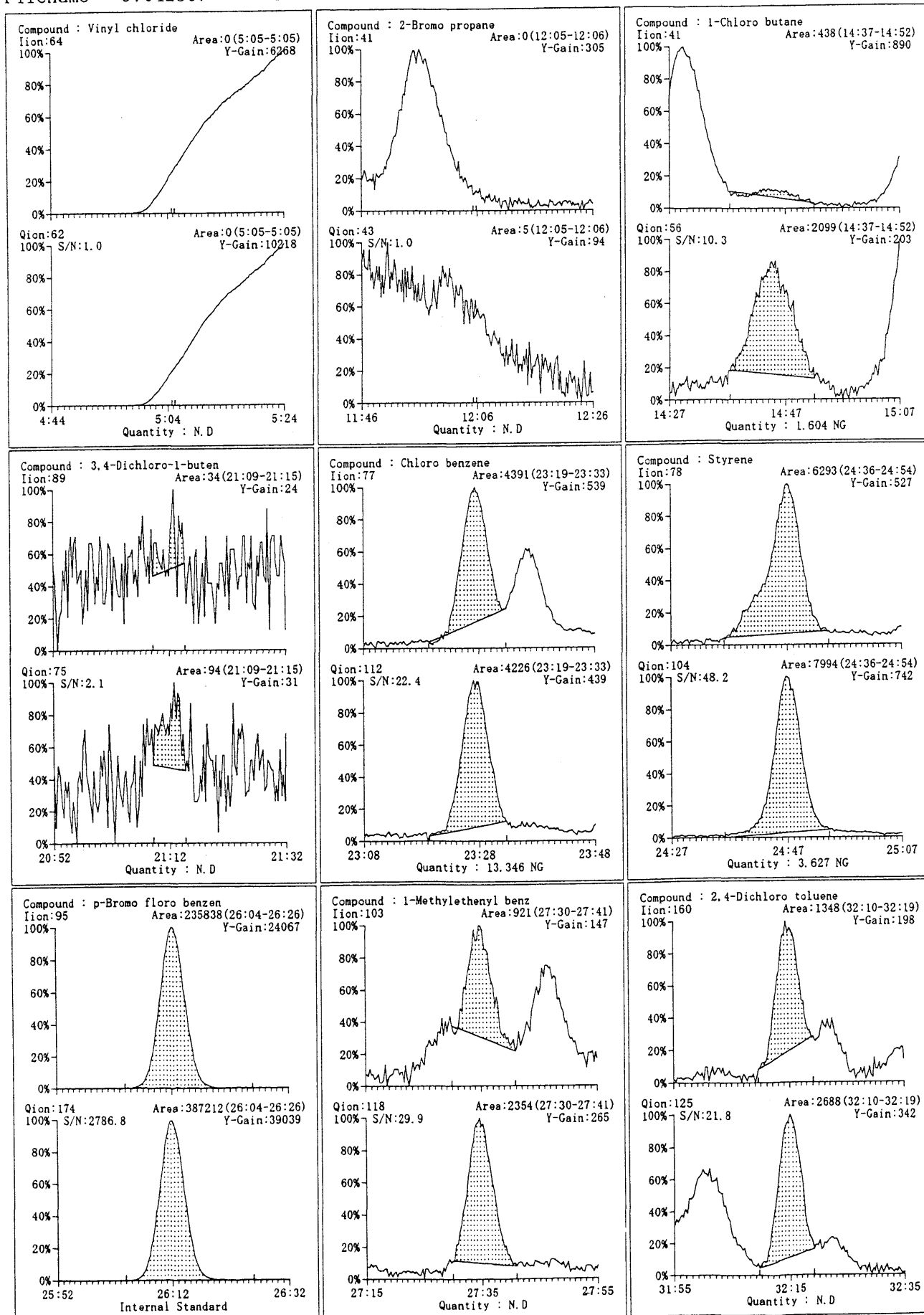
97/05/04 10:21:27



[標準底質の(無添加)のクロマトグラム]

Ion Chromatogram Report for File : NEWSI143
 Filename : 97042307 Title : MUD

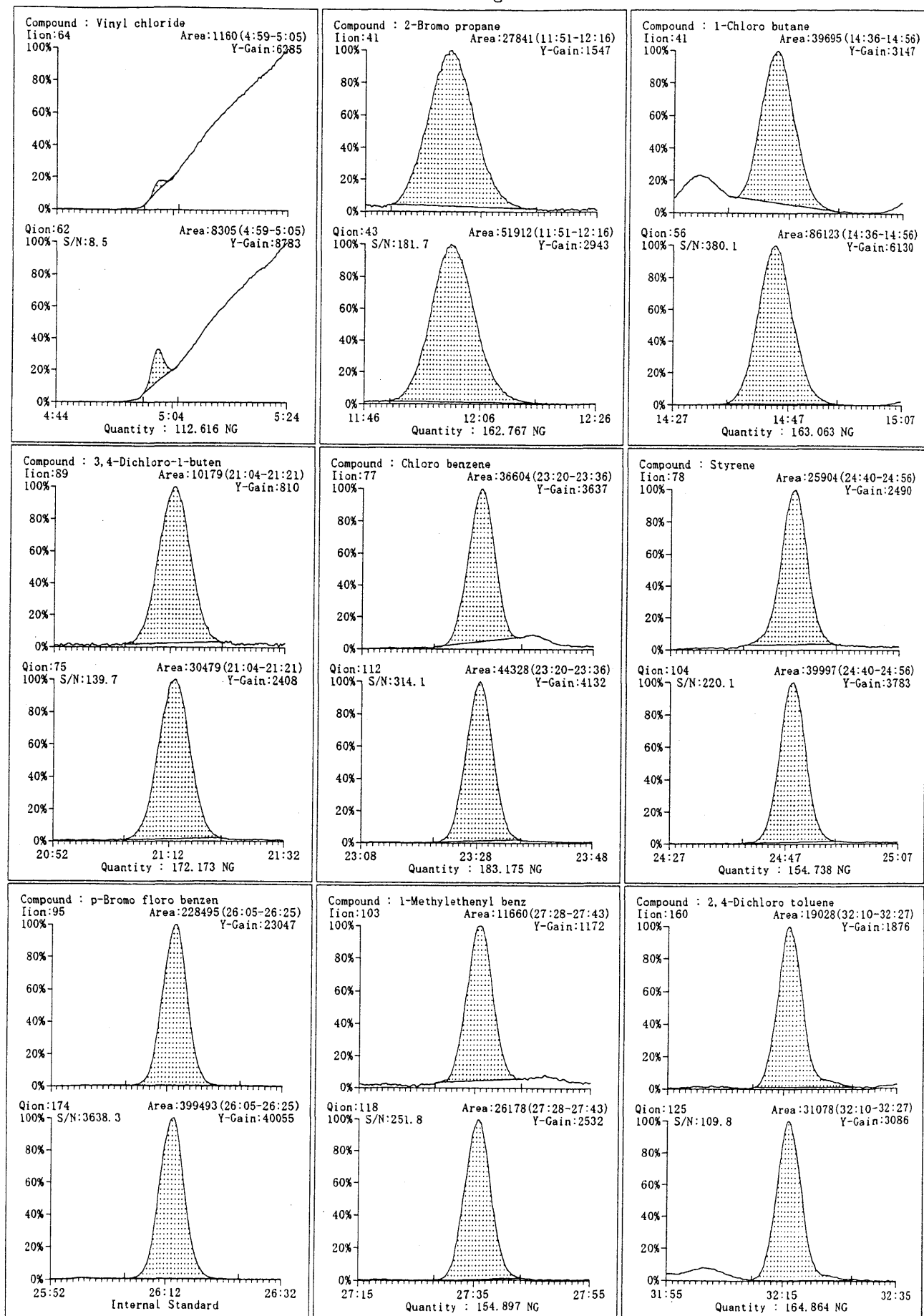
97/05/04 10:43:10



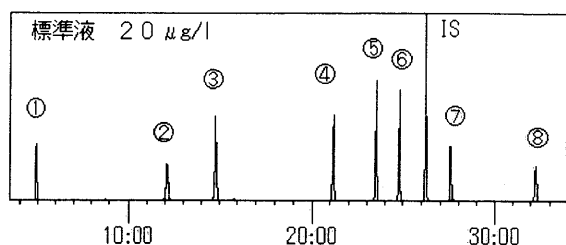
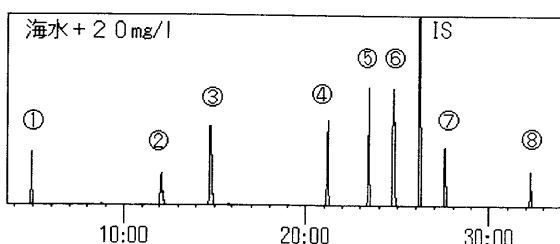
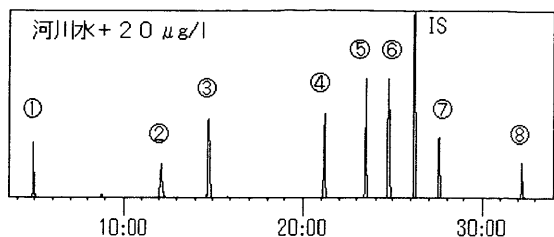
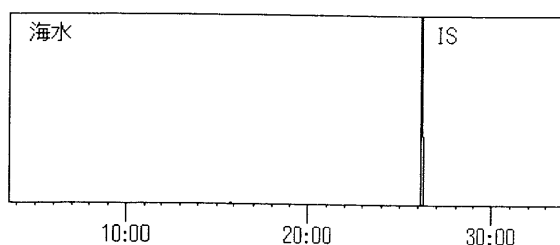
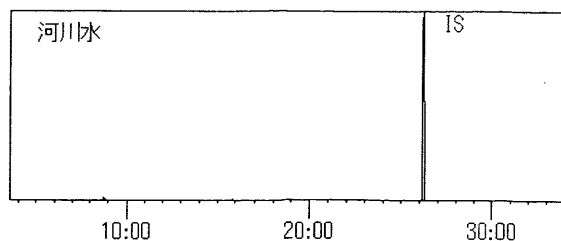
[標準底質+標準200 ng 添加のクロマトグラム]

Ion Chromatogram Report for File : NEWSI143
 Filename : 97042328 Title : MUD+Std 200ng

97/05/04 10:43:10



【環境水のトータルイオンクロマトグラム】



- (物質名)
- | | |
|-------------------|-------------------|
| ①: 塩化ビニル | ⑤: クロロベンゼン |
| ②: 2-ブロモプロパン | ⑥: スチレン |
| ③: 1-クロロブタン | ⑦: 1-メチルエチルベンゼン |
| ④: 3,4-ジクロロ-1-ブテン | ⑧: 2,4-ジクロロトルエン |
| | IS: p-ブロモフルオロベンゼン |

【評価】

本分析法により環境試料中に存在する2-ブロモプロパン、1-クロロブタン、3,4-ジクロロ-1-ブテン、クロロベンゼン、スチレン、1-メチルエチルベンゼンおよび2,4-ジクロロトルエンをPPBレベルで測定することが可能である。また、標準底質を分析した結果、7物質共に検出限界値以下であった。

塩化ビニルの測定は、水質試料については可能であるが、底質試料ではメタノールとピークが重なるため困難である。

担 当：北九州市環境科学研究所
 住 所：〒804 北九州市戸畑区新池1-2-1
 電 話：093-882-0333
 FAX：093-871-2535
 担当者：野村義夫、門上希和夫

2 – Bromopropane, 1 – Chlorobutane and 3,4– Dichloro– 1– butene

Summary

2– Bromopropane, 1– Chlorobutane and 3,4– Dichloro– 1– butene are volatile organic compounds, and applied a Purge & Trap Method shown on next page.

Water samples are taken in the Purge & Trap vials directly and added p– bromofluorobenzene as internal standard, and analyzed by P&T– GC/MS– SIM.

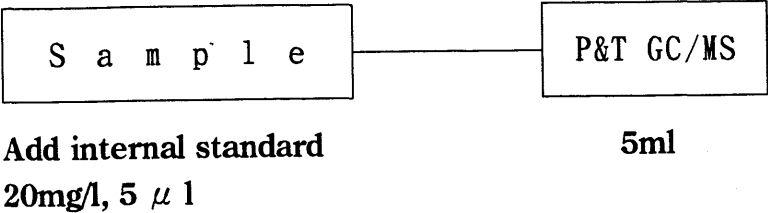
Sediment samples are extracted with methanol. One ml of methanol extract is taken in the Purge & Trap vials, and filled blank water.

The subsequent procedure is the same as water samples.

2 – Bromopropane, 1 – Chlorobutane and 3,4– Dichloro– 1– butene

Flowchart

Water samples



Sediment samples

