

平成 8 年度 化学物質分析法開発調査報告書

平成 9 年 6 月

環境庁 環境保健部 環境安全課

本報告書は、平成8年度環境庁公害防止等調査委託費により、地方公害試験研究機関に委託した化学物質分析法開発調査の報告書を取りまとめたものである。

(注)

1. 目次中の○印は、環境中の微量物質の分析法の開発がなされたことを示す。
2. 目次中の×印は、環境中の微量物質の分析法の開発が困難とされたことを示す。
3. n-オクタノール／水分配係数 (log Pow)、水溶解度は実測値のみ掲載した。
4. 各分析法の冒頭、最後尾等に分析法開発担当者のコメント等が付されている場合があるので留意されたい。
5. 本報告書において用いられている分析関係語句のうち、商品名を示すものについては、適当な一般名が見当らなかったためやむをえず使用しているものであり、環境庁環境安全課においてその商品の使用を推薦することを意味するものではない。
6. 本報告書に記載する分析法は、環境庁環境安全課が関係地方公共団体等の協力を得て実施している化学物質環境安全性総点検調査等に使用するため開発されたものであるため、個々の化学物質について当該分析法が最良ではない場合もあり得ることを了解されたい。

目 次

I. 水質、底質又は生物中化学物質に関する分析法

開発担当 自治体名	対 象 物 質 名	対象媒体			記載頁	(①:logPow ②:水溶解度)	
		水質	底質	生物			
札幌市	クロロベンゼン	○	○		1		
	スチレン	○	○				
	1-メチルエチニルベンゼン	○	○				②203
	2, 4-ジクロロトルエン	○	○				②204
	(パーティジ&トラップ法及び固相抽出 (SPME) 法の2方法掲載)						
長野県	塩化ビニル	○	○		19		
	(ヘッドスペース法及びパーティジ&トラップ法の2方法掲載)						
北九州市	2-ブロモプロパン	○	○		42		
	1-クロロブタン	○	○				
	3, 4-ジクロロ-1-ブテン	○	○				
大阪府	p-tert-ブチルフェノール	○	○		58	①199	②205
	ノニルフェノール	○	○			①199	②206
	6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール	○	×			①199	②207
岡山県	4, 4'-ジブロモビフェニル	○	○	○	78		
大阪市	テトラフェニルスズ	○	○	○	113	①201	②208
愛知県	ペンタエリスリトール	○	○		128		

Ⅱ. 大気中化学物質に関する分析法

開発担当 自治体名	対 象 物 質 名	対象媒体 大気	記載頁	(①:logPow ②:水溶解度)
神奈川県	N, N-ジメチルホルムアミド ピリジン	○ ○	145	
川崎市	臭化エチル 塩化ビニル 1, 2-ジブロモエタン 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	○ ○ ○ ○ ○ ○	151	
大阪市	アニリン	○	159	
兵庫県	P C B	○	167	

化学物質環境調査試料採取要領（水系・大気系）

水 系	195
大気系	198

Ⅰ． 水 質、 底 質 及 び 生 物 中 化 学 物 質 に 関 する 分 析 法

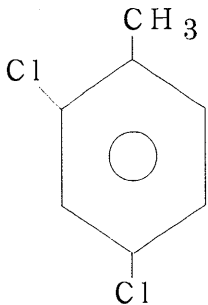
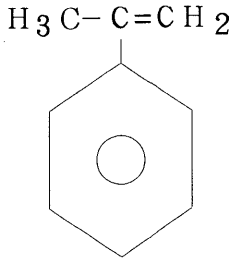
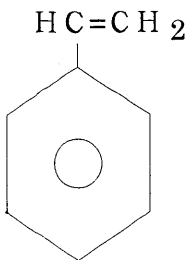
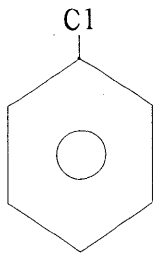
クロロベンゼン

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

[対象物質名及び構造式]



クロロベンゼン

スチレン

1-メチルエテニルベンゼン
(α -メチルスチレン)

2,4-ジクロロトルエン

[物性]

項目	単位	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
分子量		112.56	104.16	118.19	161.03
融点	°C	-45.6	-30.63	-23.21	-13.5
沸点	°C	132(760torr)	145.2(760torr)	165.4(760torr)	196.5(760torr)
logPow		2.65	2.95	3.36	4.21
水溶解度	mg/L	420(20°C)	286(25°C)	84(20°C)	16(20°C)
蒸気圧	mmHg	11.75(25°C)	6.056(25°C)	2.50(25)	
生産量	トン	26765	2031272	25000	700
用途		染料中間体等	ポリスチレン樹脂等	有機薬品	医薬品中間体等

§ 1 分 析 法

水質試料は、ページ&トラップを行い、GC/MS-SIMで測定する。
底質試料は、単蒸留を行った後、水質試料と同様に測定する。
また、SPME(Solid Phase Micro-Extraction)法でも測定可能である。

試 験 法

【試料の採取及び保存】

環境庁「化学物質環境調査試料採取要領」に従い、前処理は試料採取後、速やかに行う。

【試料の前処理及び調製】

〔水質試料〕 試料5mlをシリンジにとり、内部標準物質として0.25 μ g/mlのp-ブロモフルオロベンゼンを2 μ l加え、ページ管に注入し、ページさせる。これをTenax管にトラップした後、加熱脱着し、GC/MS(SIM)で測定する。

〔底質試料〕 試料2gをフラスコにとり、蒸留水200mlを添加し、蒸留を行う。(注1) 受け器には、精製水20mlを入れ30ml程度蒸留し、50mlにメスアップする。(注2) この時受け器は氷冷する。この試料を水試料と同様に測定する。(注3)

【空試料液の調製】

試料と同じ量の精製水等を用い、【試料の前処理及び調製】と同様に操作を行う。

【標準液の調製】

〔検量線作成用標準液〕

スチレンについては、 $1\mu\text{g}/\mu\text{l}$ 溶液を 1ml をとり、アセトンで正確に 100ml とし $10\mu\text{g}/\text{ml}$ とする。他の物質は $1,000\text{mg}$ を精秤して、アセトンに溶解し正確に 100ml とし、 $10,000\mu\text{g}/\text{ml}$ とする。これをアセトンで希釈し、 $10\mu\text{g}/\text{ml}$ とする。これらの標準溶液の $0.5\sim 10\text{ml}$ を段階的に取り、アセトンで 100ml に定容する。

〔内部標準液〕

$1\text{mg}/\text{ml}$ のp-ブロモフルオロベンゼン溶液を 1ml をとり、アセトンで正確に 100ml とし、 $10\mu\text{g}/\text{ml}$ の内部標準物質原液とする。この原液をアセトンで希釈し、 $0.25\mu\text{g}/\text{ml}$ の内部標準液を調整する。

【測定】

(1) Purge & Trap条件

使用機種: Tekmar LSC-2000

吸着管: Tenax (注4)

Standby: 38°C

Purge: 4min

Dry Purge: 4min

Desorb: 6min at 180°C

Bake: 8min at 230°C

Cryo Cooldown: Not (注5)

Transfer Line: 0.53mm

(2) GC/MS条件

使用機種: MS AUTOMASS 50

GC HP 5890 II

使用カラム: VOCOL $0.25\text{mm}\times 30\text{m}$, 膜厚 $1.5\mu\text{m}$

カラム温度: 40°C (1min) $\rightarrow 10^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 220^{\circ}\text{C}$ (1min)

キャリアガス: ヘリウム

インターフェース温度: 250°C イオン源温度: 220°C

イオン化電圧: 70V イオン化電流: $300\mu\text{A}$

モニター質量数: m/z	クロロベンゼン	112 (定量), 114 (確認)
	スチレン	104 (定量), 102 (確認)
	2,4-ジクロロトルエン	125 (定量), 160 (確認)
	1-メチルエテニルベンゼン	118 (定量), 117 (確認)
	p-ブロモフルオロベンゼン	174

〔検量線〕

精製水 5ml に標準液 $2\mu\text{l}$ および内部標準液 $2\mu\text{l}$ を加えパージさせ、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。

〔定量〕

試料 5ml に内部標準液 $2\mu\text{l}$ を加えパージさせ、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〕

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

〔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6)

クロロベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5 m l	0.0105 μ g / l	0.0350 μ g / l
底質試料	2 g	1.11 μ g / k g	—

スチレン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5 m l	0.0097 μ g / l	0.0326 μ g / l
底質試料	2 g	1.02 μ g / k g	—

1-メチルエテニルベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5 m l	0.0104 μ g / l	0.0348 μ g / l
底質試料	2 g	1.25 μ g / k g	—

2,4-ジクロロトルエン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5 m l	0.0087 μ g / l	0.0291 μ g / l
底質試料	2 g	1.76 μ g / k g	—

試薬・器具

【試薬】

クロロベンゼン：和光純薬 試薬特級

スチレン：和光純薬 悪臭物質試験 (GC) 用 1 μ g / μ l

1-メチルエテニルベンゼン (α -メチルスチレン)：和光純薬 試薬特級

2,4-ジクロロトルエン：和光純薬 試薬特級

p-ブロモフルオロベンゼン：和光純薬 1mg/ml

アセトン：残留農薬測定用

精製水：Milli-Q SP超純水装置 (Millipore製) で精製したものを500ml蒸留し、留分を50ml程度出した残分を冷却し使用する

沸石

【器具】

5mlシリンジ, 10 μ lシリンジ

500mlフラスコ, 共栓付50mlメスシリンダ

蒸留用具

これらのガラス器具は、精製水で十分洗浄後使用する。

注 解

- (1)消泡剤の中にはスチレンの妨害ピークを含むものがあるので使用しない。
- (2)受けとして、メタノールを使用した方が回収率が良いが、メタノールの中にスチレンの妨害ピークを含むものがあるので、精製水で受けることとした。
- (3)スチレン等は精製水では揮発しやすいので、蒸留後速やかにGC/MS測定を行う。
- (4)吸着管はTenaxの他にBTEXTRAPでもよい。
- (5)液体窒素を用いたクライオフォーカスを行った場合、比較的低沸点のクロロベンゼンとスチレンのピーク形状が良化する。
- (6)検出限界及び定量限界は「検出限界の定め方について」(平成3年5月29日)により算出した。

クロロベンゼン

	水 質			底 質	
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.020	0.040	0.060	検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
応答値 (X)	0.0270	0.0411	0.0608	試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
標準偏差 (σ)	0.0016	0.0026	0.0029	分析値 (X)	3.06
検出力 (D_n)	0.0019	0.0040	0.0045	標準偏差 (S_c)	0.355
検出限界 (D_{x3})		0.0105		検出限界 (DL)	1.11
定量限界 (D_{x10})		0.0350		95%信頼区間	0.71-2.45
不偏分散 (F_d)		3.16			

スチレン

水 質				底 質	
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.020	0.040	0.060	検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
応答値 (X)	0.0284	0.0416	0.0592	試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
標準偏差 (σ)	0.0009	0.0014	0.0040	分析値 (X)	2.93
検出力 (D_n)	0.0010	0.0021	0.0065	標準偏差 (S_c)	0.325
検出限界 (D_{x3})		0.0097		検出限界 (DL)	1.02
定量限界 (D_{x10})		0.0326		95%信頼区間	0.65-2.24
不偏分散 (F_d)		17.4			

1-メチルエテニルベンゼン

水 質				底 質	
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.020	0.040	0.060	檢出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
応答値 (X)	0.0247	0.0410	0.0631	試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
標準偏差 (σ)	0.0022	0.0009	0.0040	分析値 (X)	3.01
検出力 (D_n)	0.0028	0.0014	0.0061	標準偏差 (S_c)	0.400
検出限界 (D_{x3})		0.0104		検出限界 (DL)	1.25
定量限界 (D_{x10})		0.0348		95%信頼区間	0.80-2.76
不偏分散 (F_d)		19.4			

2,4-ジクロロトルエン

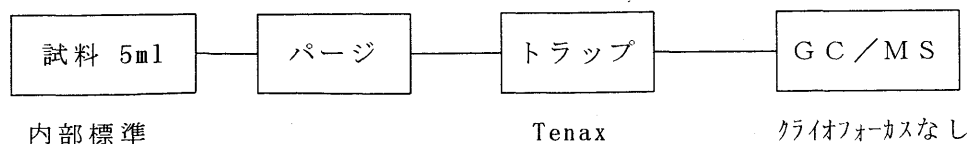
水 質				底 質	
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.020	0.040	0.060	検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
応答値 (X)	0.0236	0.0408	0.0649	試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	5.0
標準偏差 (σ)	0.0009	0.0013	0.0036	分析値 (X)	4.86
検出力 (D_n)	0.0012	0.0021	0.0053	標準偏差 (S_c)	0.561
検出限界 (D_{x3})		0.0087		検出限界 (DL)	1.76
定量限界 (D_{x10})		0.0291		95%信頼区間	1.12-3.87
不偏分散 (F_d)		14.2			

§ 2 解 説

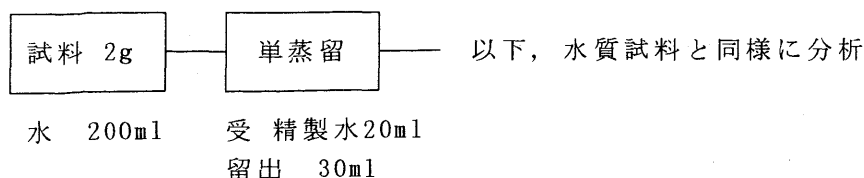
【分析法】

〔フローチャート〕

(水質試料)



(底質試料)



【分析法の検討】

1. 檢量線

検量線の一例を図1に示す。

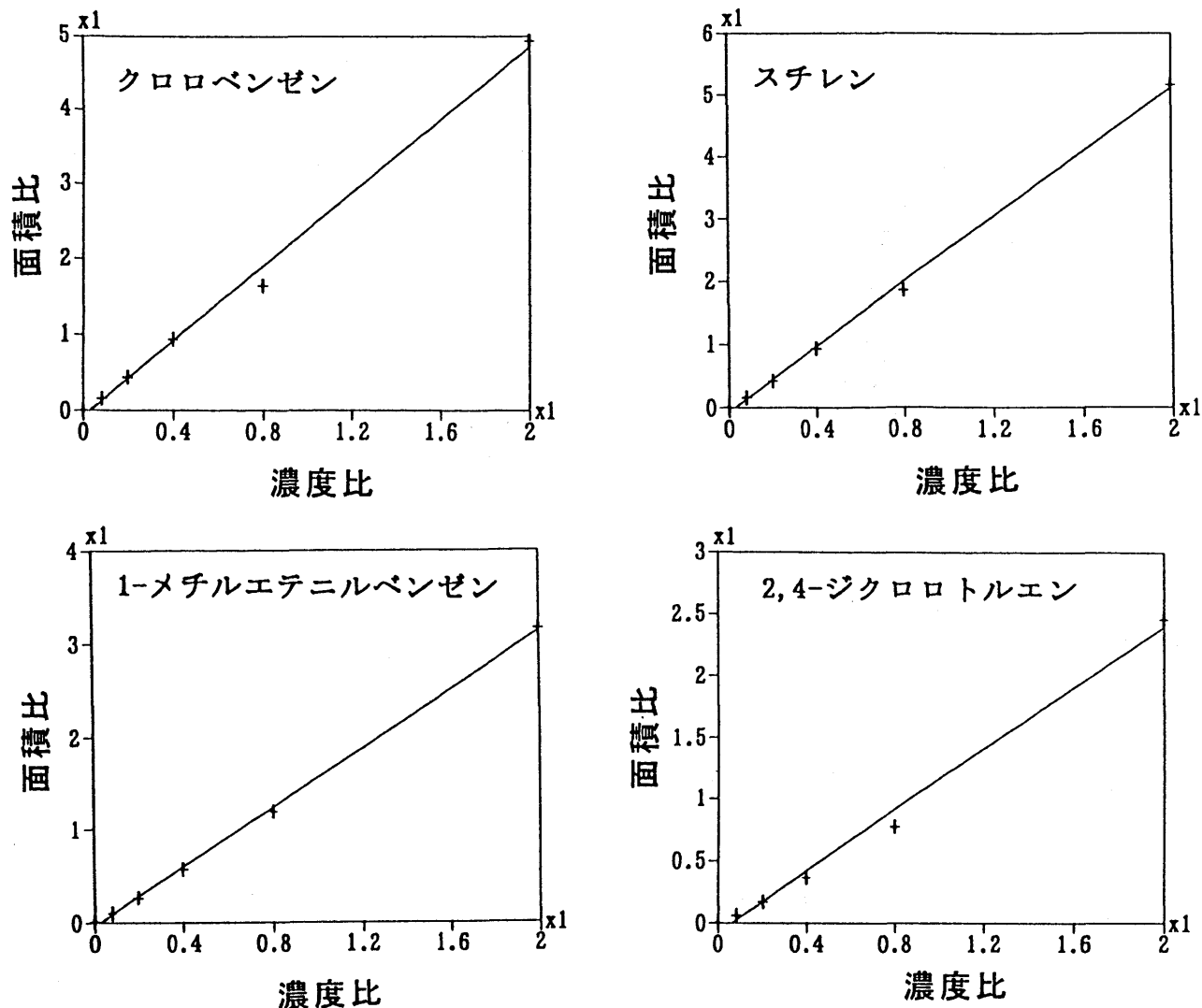


図1 検量線

2. 試料の濃縮・抽出法の検討

・水質試料において、これら4物質は液液抽出（ヘキサン）、固相抽出（PS-2, ENVI-CARB）などの方法で抽出可能である。しかし、図2に示したように、揮発性が高いために、抽出操作を行っても、溶媒を濃縮する際に揮散する恐れがある。そのため、ページ&トラップとSPMEで検討を行い、ページ&トラップで測定することにした。なお、最後にSPMEの検討結果を示した。

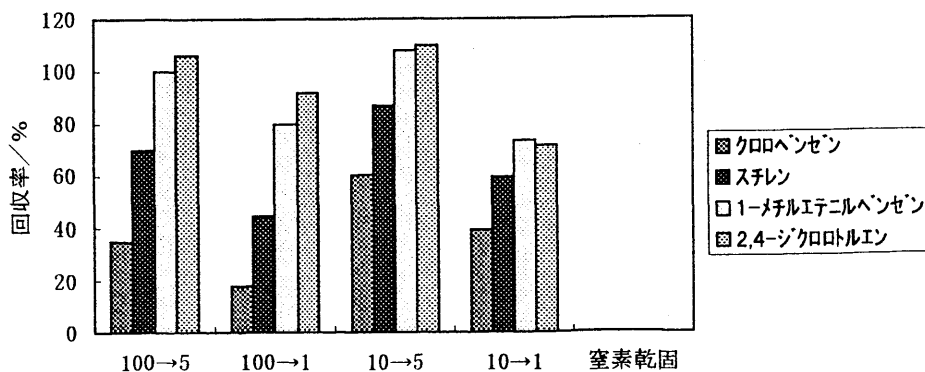


図2 濃縮損失（“100→5”は、標準物質を加えたヘキサン100mlを5mlにロータリーエバポレータで濃縮したことを示す）

・底質については、単蒸留を行い、ページ&トラップすることとした。図3は、精製水250mlに標準品を添加して単蒸留を行い、流出液20mlごとの回収率を示したものである。最初の20mlで流出

は完了する。蒸留時間を長くするとスチレン等が揮散してしまう恐れがあるので、約30mlで蒸留を終了することとした。

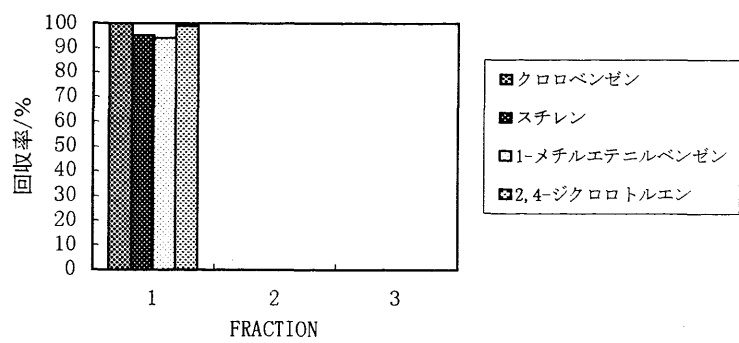


図3 蒸留量と回収率の関係 (20mlごと)

3. 低濃度添加回収試験結果

水質試料5.0ml，底質試料2.0g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。

クロロベンゼン

試料	試料量	添加量(μg)	回数	回収率(%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	135	6.0
	5.0ml	0.0002	4	102	6.3
	5.0ml	0.0003	4	101	4.7
河川水	5.0ml	0.0004	3	99	9.4
海水	5.0ml	0.0004	3	97	4.5
底質	2.0g	0.0100	7	61	11.6

スチレン

試料	試料量	添加量(μg)	回数	回収率(%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	142	3.4
	5.0ml	0.0002	4	104	3.4
	5.0ml	0.0003	4	98	6.8
河川水	5.0ml	0.0004	3	89	5.4
海水	5.0ml	0.0004	3	89	3.1
底質	2.0g	0.0100	7	58	11.0

1-メチルエチニルベンゼン

試料	試料量	添加量(μg)	回数	回収率(%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	123	9.0
	5.0ml	0.0002	4	104	2.2
	5.0ml	0.0003	4	105	6.4
河川水	5.0ml	0.0004	3	83	10.0
海水	5.0ml	0.0004	3	93	4.7
底質	2.0g	0.0100	7	60	13.3

2,4-ジクロロトルエン

試料	試料量	添加量(μg)	回数	回収率(%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	118	4.0
	5.0ml	0.0002	4	102	3.3
	5.0ml	0.0003	4	108	5.5
河川水	5.0ml	0.0004	3	95	4.4
海水	5.0ml	0.0004	3	97	10.5
底質	2.0g	0.0100	7	97	11.5

4. 分解性スクリーニング試験結果

濃度はそれぞれ50 μg/l。ヘキサン抽出後，GC/MS測定した。

クロロベンゼン

p H	1 時間	5 日間	
		暗 所	明 所
5	9 0	6 9	—
7	9 5	6 9	7 5
9	9 3	8 4	—

1-メチルエテニルベンゼン

p H	1 時間	5 日間	
		暗 所	明 所
5	8 6	7 0	—
7	9 0	6 7	6 9
9	9 1	8 3	—

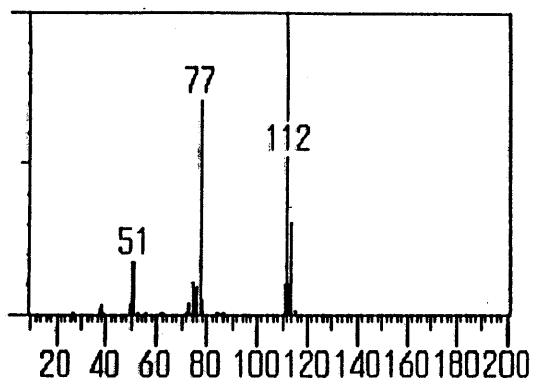
スチレン

p H	1 時間	5 日間	
		暗 所	明 所
5	8 9	7 1	—
7	9 3	6 8	7 4
9	9 1	8 5	—

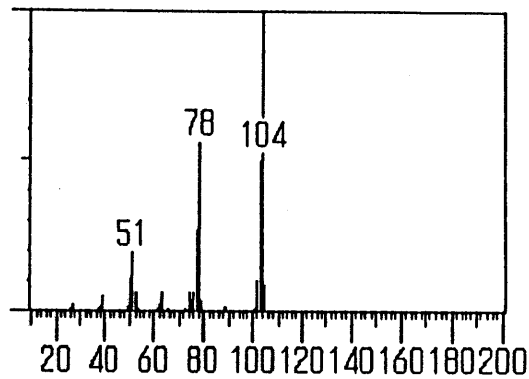
2,4-ジクロロトルエン

p H	1 時間	5 日間	
		暗 所	明 所
5	8 7	7 1	—
7	8 9	6 9	7 5
9	9 2	8 7	—

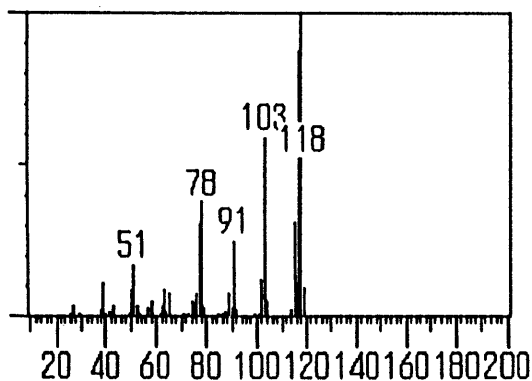
5. マススペクトル及び質量数の設定
4物質のマススペクトルを図4に示す。



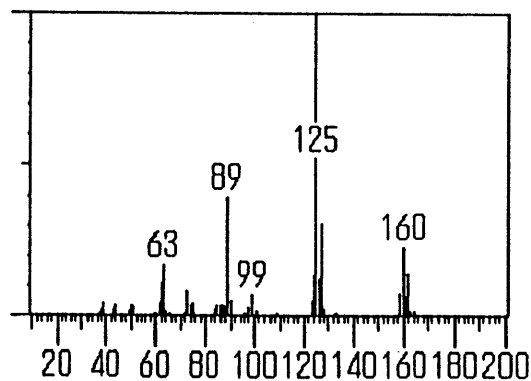
クロロベンゼン



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

図4 標準物質のマススペクトル

6. クロマトグラム

図5に標準品のマスクロマトグラム, 図6, 7, 8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。

1-メチルエテニルベンゼンと物性の近そうな異性体シス-β-メチルエテニルベンゼンとトランス-β-メチルベンゼンについても添加して測定した。この2つは1-メチルエテニルベンゼンとマススペクトルが若干異なる。

2,4-ジクロロトルエンについては, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 2,3-ジクロロトルエンも添加して測定した。これらはピーク位置に近いものもある。マススペクトルはいずれも2,4-ジクロロトルエン

によく似ている。

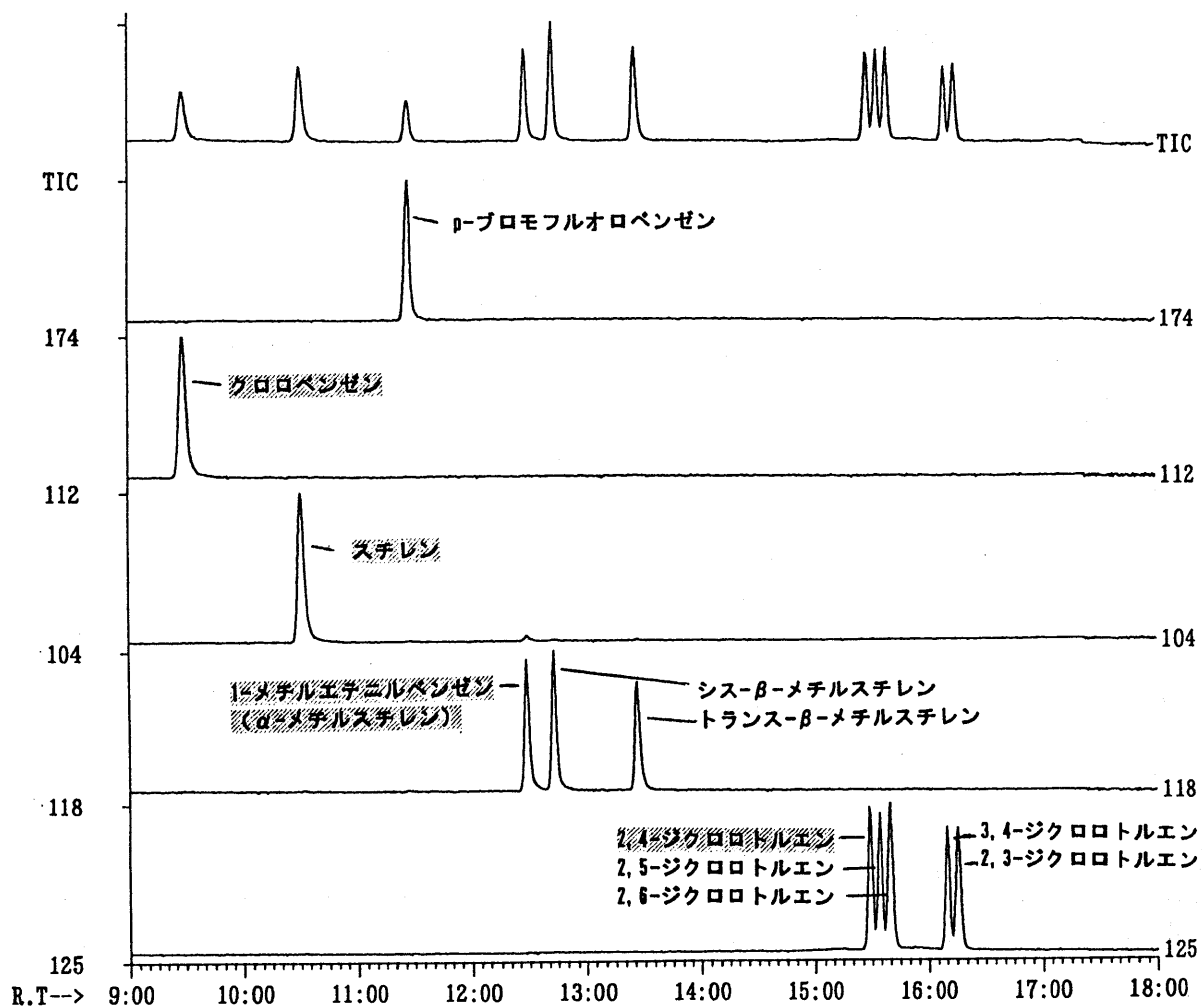


図 5 標準品のマスクロマトグラム

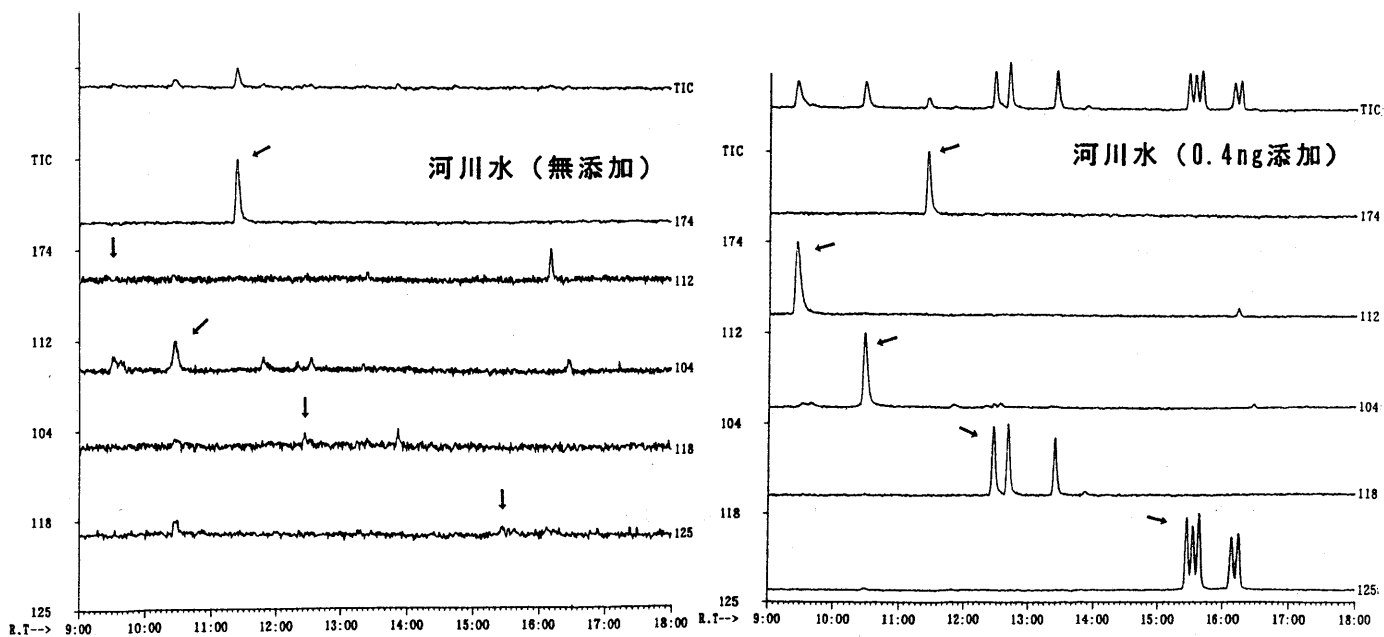


図 6 河川水のマスクロマトグラム

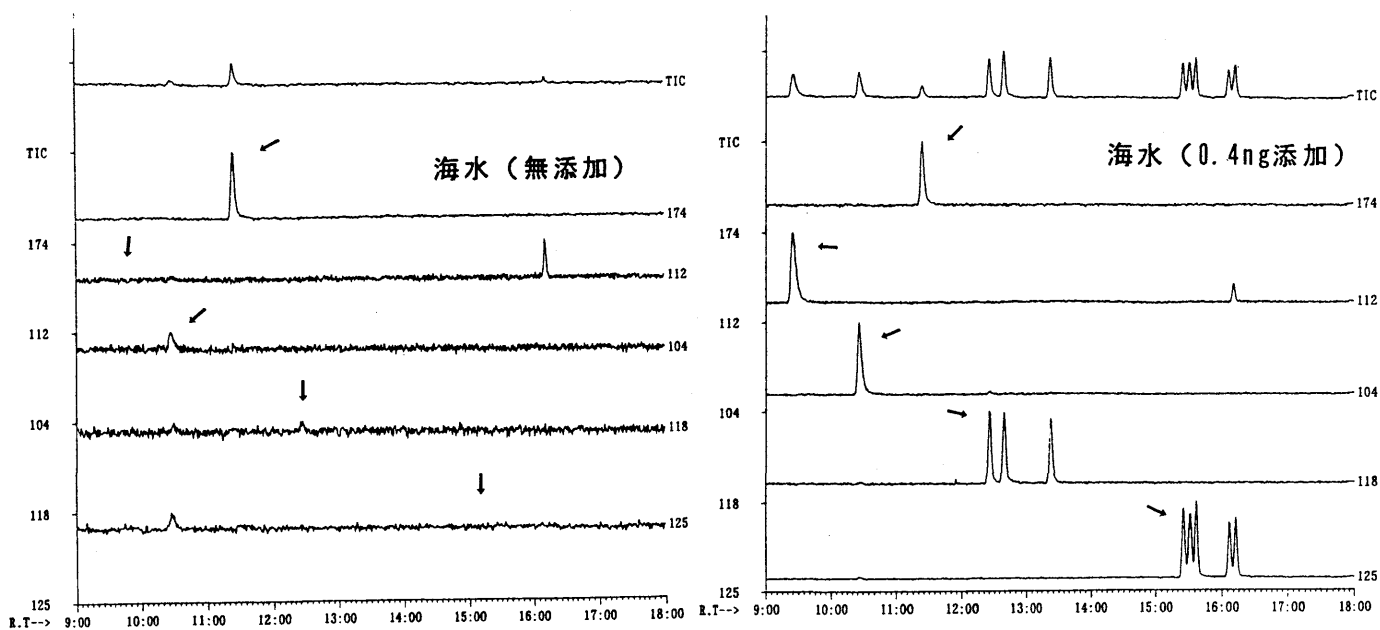


図 7 海水のマスキロマトグラム

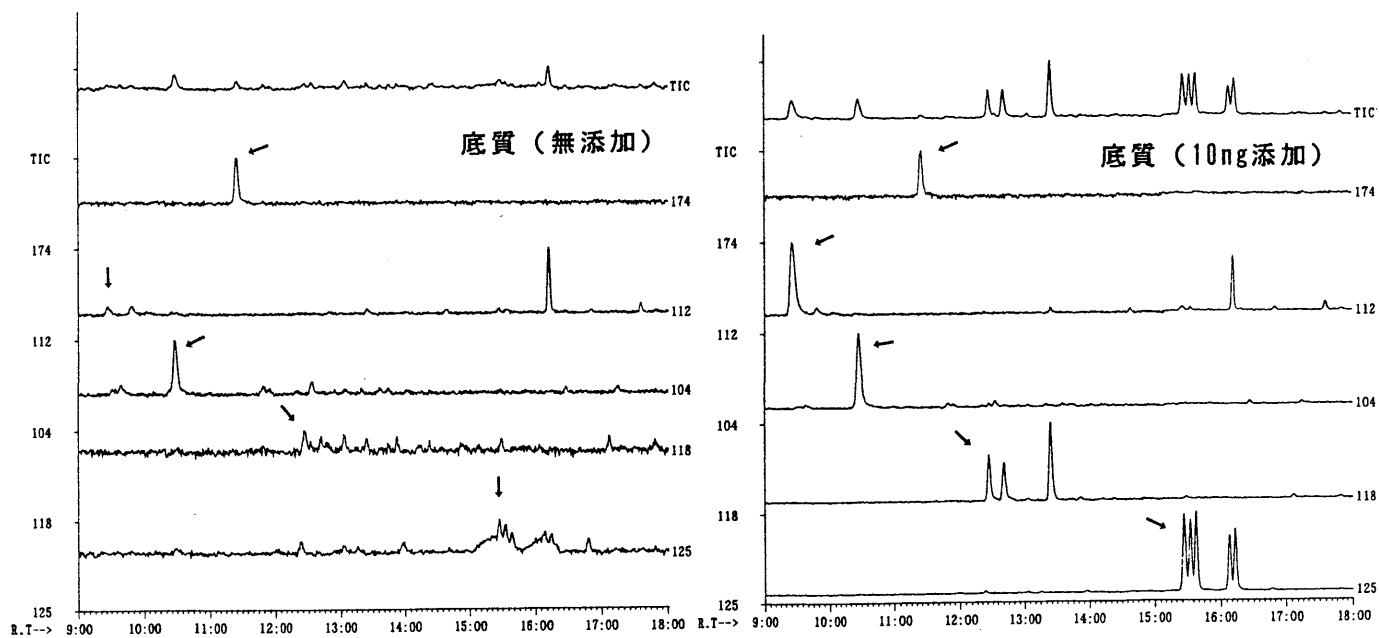


図 8 共通底質のマスキロマトグラム

SPME法による測定

§ 1 分 析 法

【試料の前処理及び調製】

〔水質試料〕 試料4mlをバイアルビンにとり、内部標準物質として2.5 μ g/mlのp-ブロモフルオロベンゼンを4 μ lおよび炭酸カリウム5gを添加してかくはん子を入れ密栓し、手で振り混合する。次に100 μ mポリジメチルシロキサン型SPMEファイバーをバイアルビンに差し込み、固相ファイバーをヘッドスペース部に露出させ、スターラーで気泡が起きない程度に攪拌しながら10分間室温で分配抽出を行う。抽出後、速やかにGC/MSに導入する。（注1）

〔底質試料〕 パージ&トラップ法と同様に蒸留し、水質試料と同様にSPMEで測定する。

【空試料液の調製】

試料と同じ量の精製水等を用い、【試料の前処理及び調製】と同様に操作を行う。

【標準液の調製】

〔検量線作成用標準液〕 パージ&トラップ法と同様に作成する。

〔内部標準液〕 1mg/mlのp-ブロモフルオロベンゼン溶液をアセトンで希釈して2.5 μ g/mlの標準溶液を調整する。

【測定】

GC/MS条件

使用機種:MS AUTOMASS 50

GC HP 5890 II

使用カラム:VOCOL 0.25mm $\times$ 30m, 膜厚1.5 μ m

カラム温度:40 $^{\circ}$ C (2min) - 10 $^{\circ}$ C/min - 220 $^{\circ}$ C (1min)

キャリアガス:ヘリウム

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)

インターフェース温度:250 $^{\circ}$ C イオン源温度:220 $^{\circ}$ C

イオン化電圧:70V イオン化電流:300 μ A

モニター質量数:m/z	クロロベンゼン	112 (定量), 114 (確認)
	スチレン	104 (定量), 102 (確認)
	2,4-ジクロロトルエン	125 (定量), 160 (確認)
	1-メチルエチニルベンゼン	118 (定量), 117 (確認)
	p-ブロモフルオロベンゼン	174

〔検量線〕

精製水4mlに標準液4 μ l, 内部標準液4 μ lおよび炭酸カリウム5gを加えSPME抽出後, 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。

〔定量〕

精製水4mlに内部標準物質標準液4 μ lおよび炭酸カリウム5gを加えSPME抽出後, 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2）

クロロベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4 ml	0.268 μ g / l	0.893 μ g / l
底質試料	2 g	1.78 μ g / kg	—

スチレン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4 m l	0.157 μ g / l	0.525 μ g / l
底質試料	2 g	1.62 μ g / k g	—

1-メチルエテニルベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4 m l	0.236 μ g / l	0.788 μ g / l
底質試料	2 g	1.17 μ g / k g	—

2,4-ジクロロトルエン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4 m l	0.363 μ g / l	1.21 μ g / l
底質試料	2 g	0.697 μ g / k g	—

試薬・器具

【試薬】

炭酸カリウム：600℃で5時間以上加熱処理

【器具】

SPMEファイバー：100 μ mポリジメチルシロキサン（注3）

SPMEホルダー

バイアルビン：7ml，セプタム付

スターラー，攪拌子

他は試薬，器具ともにパージ&トラップと同一のものを使用（5mlシリンジを除く）

注 解

①注入後，20分程度注入口に刺したままにしておくと，次の分析へのコンタミが少なくなる。

②検出限界及び定量限界は「検出限界の定め方について」（平成3年5月29日）により算出した。

クロロベンゼン（SPME）

水 質				底 質	
試料濃度 (μ g/l)	0.50	1.00	2.00	検出限界推定値 (μ g/kg)	5.0
応答値 (X)	0.542	1.010	2.006	試料濃度 (μ g/kg)	5.0
標準偏差 (σ)	0.037	0.053	0.082	分析値 (X)	2.79
検出力 (Dn)	0.054	0.083	0.130	標準偏差 (Sc)	0.569
検出限界 (Dx3)		0.268		検出限界 (DL)	1.78
定量限界 (Dx10)		0.893		95%信頼区間	1.14-3.93
不偏分散 (Fd)		4.91			

スチレン（SPME）

水 質				底 質	
試料濃度 (μ g/l)	0.50	1.00	2.00	検出限界推定値 (μ g/kg)	5.0
応答値 (X)	0.513	0.982	1.931	試料濃度 (μ g/kg)	5.0
標準偏差 (σ)	0.047	0.009	0.042	分析値 (X)	2.86
検出力 (Dn)	0.073	0.015	0.069	標準偏差 (Sc)	0.517
検出限界 (Dx3)		0.157		検出限界 (DL)	1.62
定量限界 (Dx10)		0.525		95%信頼区間	1.03-3.57
不偏分散 (Fd)		27.2			

1-メチルエテニルベンゼン（SPME）

水 質				底 質	
試料濃度 (μ g/l)	0.50	1.00	2.00	検出限界推定値 (μ g/kg)	5.0
応答値 (X)	0.501	1.061	2.125	試料濃度 (μ g/kg)	5.0
標準偏差 (σ)	0.031	0.031	0.094	分析値 (X)	2.79
検出力 (Dn)	0.049	0.047	0.140	標準偏差 (Sc)	0.374
検出限界 (Dx3)		0.236		検出限界 (DL)	1.17
定量限界 (Dx10)		0.788		95%信頼区間	0.75-2.58
不偏分散 (Fd)		9.19			

2,4-ジクロロトルエン (SPME)

	水 質			底 質	
試料濃度 (μ g/l)	0.50	1.00	2.00	検出限界推定値 (μ g/kg)	5.0
応答値 (X)	0.463	1.096	2.162	試料濃度 (μ g/kg)	5.0
標準偏差 (σ)	0.053	0.079	0.108	分析値 (X)	3.74
検出力 (Dn)	0.090	0.114	0.158	標準偏差 (Sc)	0.222
検出限界 (Dx3)		0.363		検出限界 (DL)	0.697
定量限界 (Dx10)		1.211		95%信頼区間	0.44-1.53
不偏分散 (Fd)		4.15			

(3)測定前にヘリウムを流した注入口で250℃1時間エージングを行う

§ 2 解 説

【分析法】

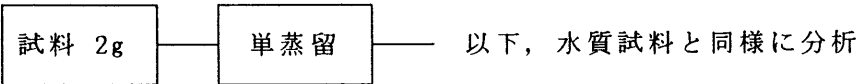
〔フローチャート〕

(水質試料)



内部標準 10分間
炭酸カリウム 5g

(底質試料)



水 200ml 受 精 製 水 20ml
留 出 30ml

〔分析法の検討〕

1. 検量線

検量線の一例を図9に示す。

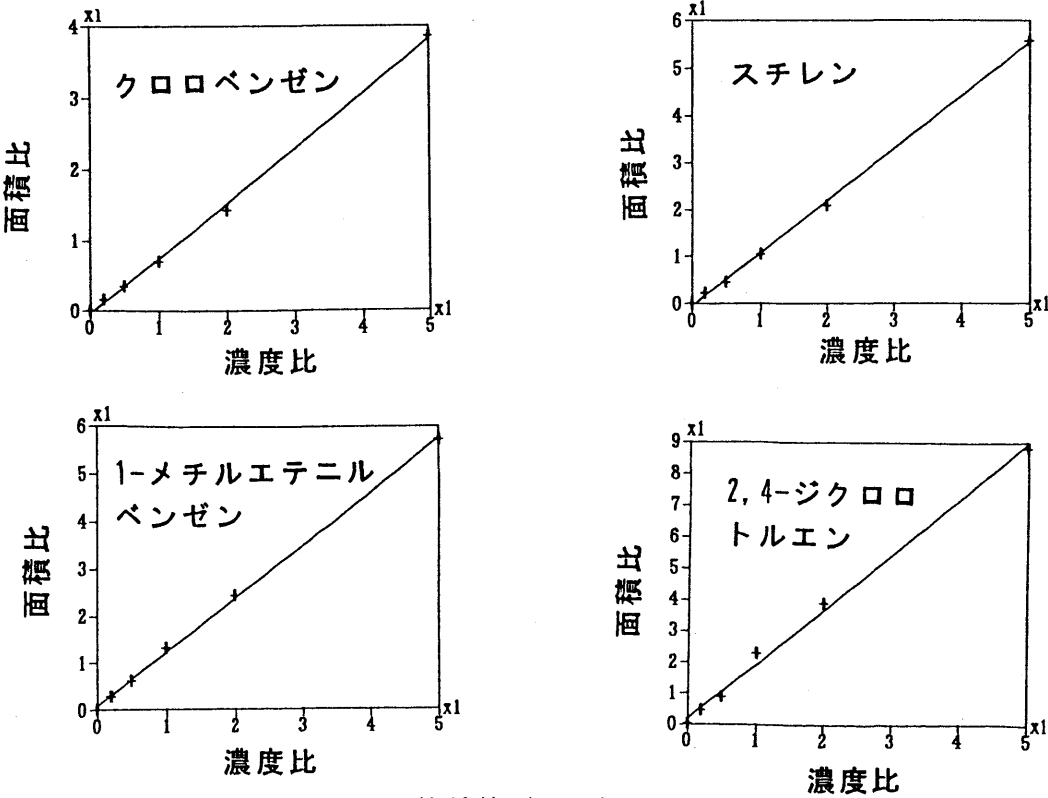


図 9 検量線 (SPME)

2. SPMEファイバー固定相（液相）の検討

100 μm ポリジメチルシロキサン（PDMS）の他に85 μm ポリアクリレート（PA）、65 μm Carbowax / ジビニルベンゼン（DVB）、65 μm ポリジメチルシロキサン / ジビニルベンゼンでも測定可能である。

図10にこれらのファイバーと100 μm ポリジメチルシロキサンとのピーク面積と比べた結果を示す。特に65 μm Carbowax / ジビニルベンゼンと65 μm ポリジメチルシロキサン / ジビニルベンゼンは、比較的低沸点のクロロベンゼン、スチレンおよび内部標準物質のp-ブロモフルオロベンゼンの回収率を向上させる。

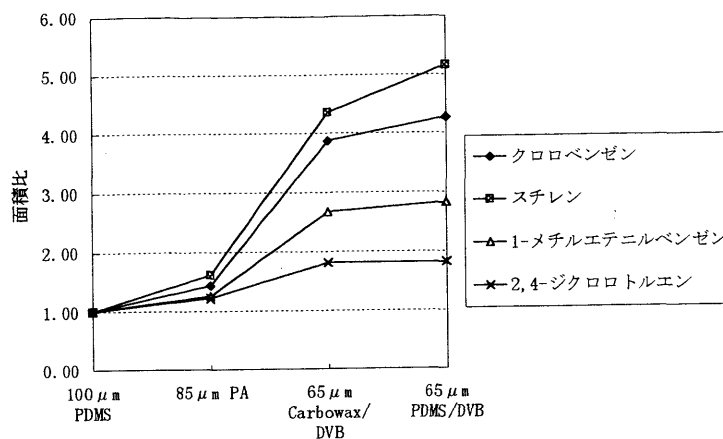


図 1 0 SPMEファイバー固定相（液相）の検討

3. SPME抽出の検討

図11にSPME抽出の検討結果を示す。7mlバイアルに炭酸カリウムを加えない場合、各5 $\mu\text{g}/\text{l}$ の溶液を5ml、炭酸カリウムを4g添加した場合各5 $\mu\text{g}/\text{l}$ を4ml加え40分SPME抽出を行った。

液相に浸漬し、炭酸カリウムを加えなかった場合のピーク面積と比べると、ヘッドスペースで、炭酸カリウムを加えたものの方が約2~7倍大きくなった。

また、塩化ナトリウム（飽和量）を加えても炭酸カリウムの方がピーク面積が大きかった。

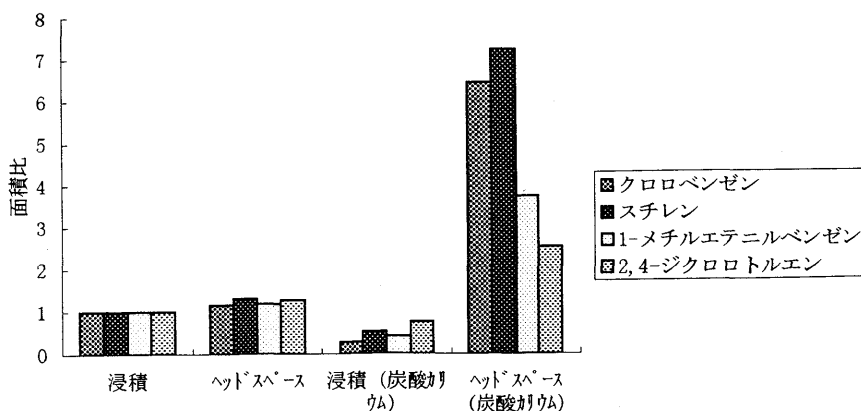


図 1 1 SPMEの検討

4. 抽出時間の検討

図12に抽出時間10分間と比べた結果を示す。10分位でほぼ一定となる。

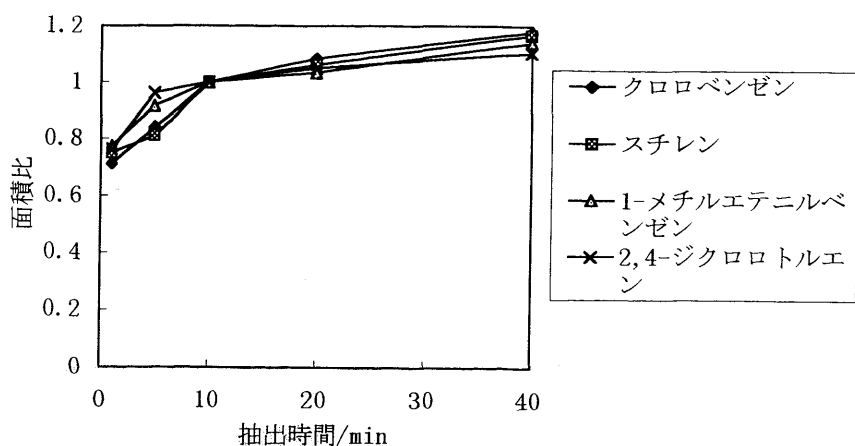


図 1 2 抽出時間の検討

5. 底質の直接SPME抽出の検討

底質を直接バイアルビンに入れ、精製水と炭酸カリウムを加え、SPME抽出を行ったが、回収率が低かった。

6. 低濃度添加回収試験結果

クロロベンゼン (SPME)

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C. V. (%)
精製水	4.0ml	0.002	4	108	6.8
	4.0ml	0.004	4	101	5.2
	4.0ml	0.008	4	100	4.0
河川水	4.0ml	0.004	3	97	2.4
海水	4.0ml	0.004	3	98	6.0
底質	2.0g	0.010	7	55	20.4

スチレン (SPME)

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C. V. (%)
精製水	4.0ml	0.002	4	102	9.1
	4.0ml	0.004	4	98	0.9
	4.0ml	0.008	4	96	2.1
河川水	4.0ml	0.004	3	97	1.4
海水	4.0ml	0.004	3	92	5.7
底質	2.0g	0.010	7	57	18.1

1-メチルエテニルベンゼン (SPME)

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C. V. (%)
精製水	4.0ml	0.002	4	100	6.2
	4.0ml	0.004	4	106	2.9
	4.0ml	0.008	4	106	4.4
河川水	4.0ml	0.004	3	95	3.1
海水	4.0ml	0.004	3	88	2.5
底質	2.0g	0.010	7	55	13.3

2,4-ジクロロトルエン (SPME)

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C. V. (%)
精製水	4.0ml	0.002	4	92	11.3
	4.0ml	0.004	4	109	7.2
	4.0ml	0.008	4	108	4.9
河川水	4.0ml	0.004	3	93	3.4
海水	4.0ml	0.004	3	85	3.4
底質	2.0g	0.010	7	74	5.9

7. マスクロマトグラム

図 13 に標準品のマスクロマトグラム、図 14 に環境試料のマスクロマトグラムを示す。

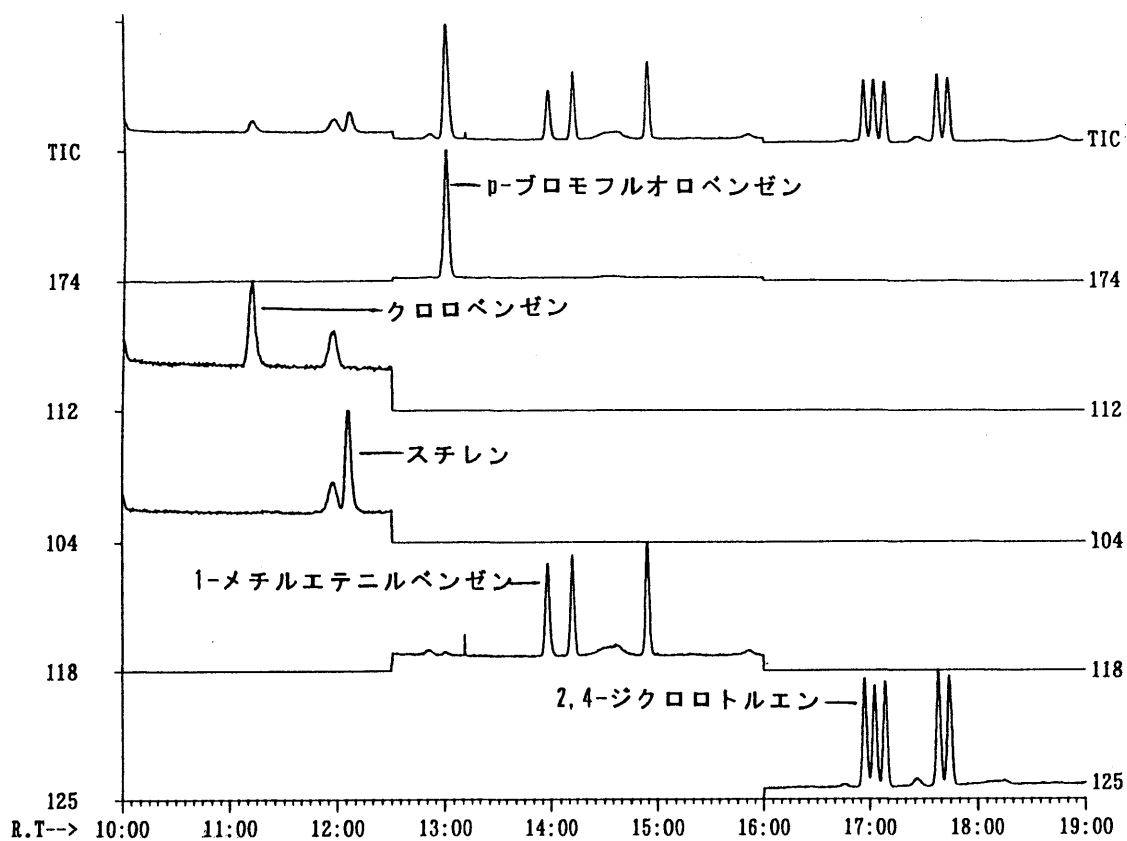


図 1 3 標準品のマスクロマトグラム (SPME)

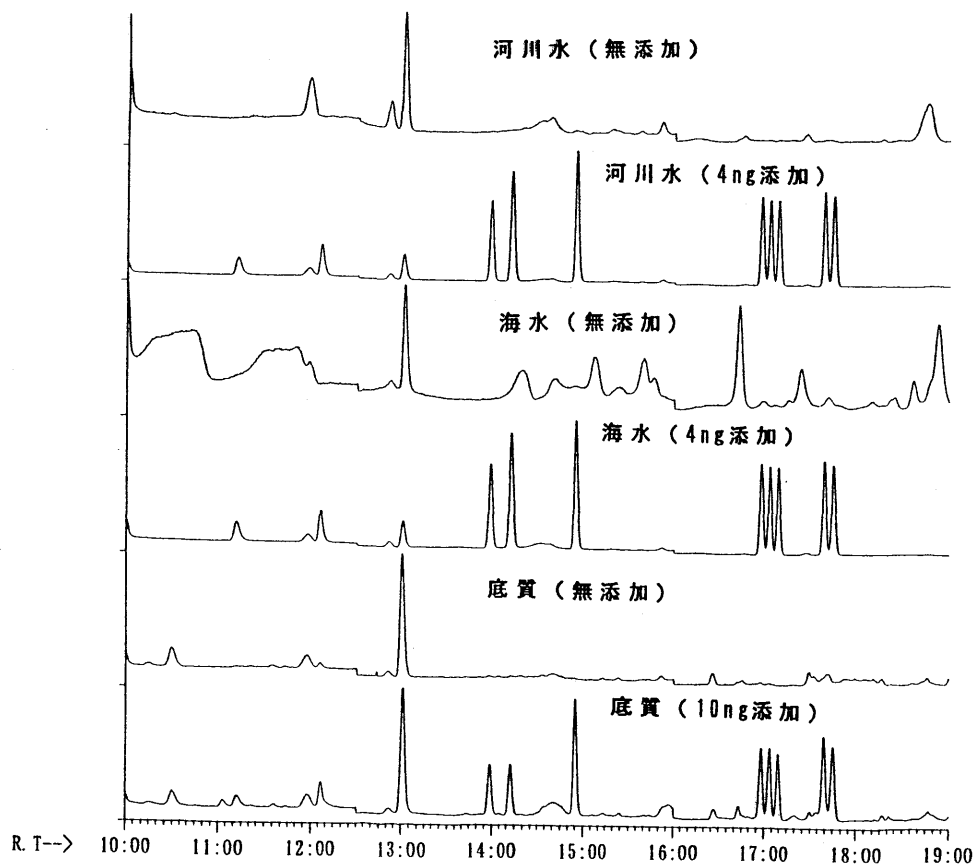


図 1 4 環境試料のマスクロマトグラム (SPME)

【評価】

ページ&トラップ法，SPME法いずれの分析法によっても，環境中に存在するクロロベンゼン，スチレン，1-メチルエテニルベンゼン，2,4-ジクロロトルエンをppbレベルで測定することが可能である。

《分析試料の送付方法》

〔水質試料〕

アセトンで十分洗浄し，乾燥させたガラスビン（D Oビンが最適）に試料を採取し，ヘッドスペースが残らないようにし冷蔵して送付する。

〔底質試料〕

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

連絡先

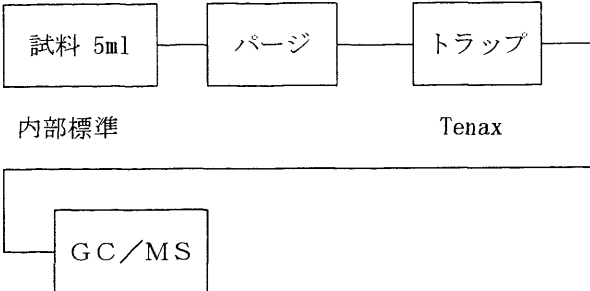
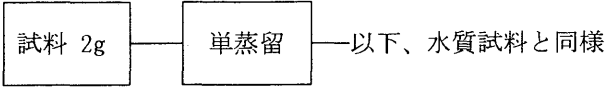
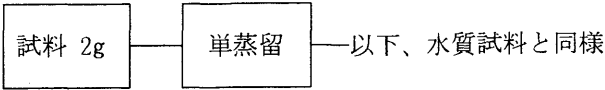
札幌市衛生研究所環境科学課

小田，西野

Tel 011-841-9596

Fax 011-841-7073

電子メール KGF03657@niftyserve.or.jp

物質名	分析法フローチャート	備考
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	パージ&トラップ (水質試料)  内部標準 Tenax GC/MS グイオフォガスなし (底質試料)  水 200ml 受 精製水20ml 留出 30ml SPME (水質試料)  内部標準 10分間 K₂CO₃ 5g (底質試料)  水 200ml 受 精製水20ml 留出 30ml (札幌市)	GC/MS-SIM カラム: VOCOL カラム長: 30m カラム径: 0.25mm 膜 厚: 1.5 μm 検出限界 パージ&トラップ クロロベンゼン 水質: 0.0105 μg/l 底質: 1.11 μg/kg スチレン 水質: 0.0097 μg/l 底質: 1.02 μg/kg 1-メチルエテニルベンゼン 水質: 0.0104 μg/l 底質: 1.25 μg/kg 2,4-ジクロロトルエン 水質: 0.0087 μg/l 底質: 1.76 μg/kg SPME クロロベンゼン 水質: 0.268 μg/l 底質: 1.78 μg/kg スチレン 水質: 0.157 μg/l 底質: 1.62 μg/kg 1-メチルエテニルベンゼン 水質: 0.236 μg/l 底質: 1.17 μg/kg 2,4-ジクロロトルエン 水質: 0.363 μg/l 底質: 0.697 μg/kg

Chlorobenzene, Styrene, 1-Methylethenylbenzene, 2,4-Dichlorotoluene

Purge & trap method

Water samples were determined by using purge & trap/GC/MS method.

Sediment samples were distilled. The subsequent procedure was the same as water samples.

SPME(Solid Phase Micro-Extraction) method

Water samples were determined by using SPME/GC/MS method.

Sediment samples were distilled. The subsequent procedure was the same as water samples.

Name	Flow chart of analytical methods	Notes
Chlorobenzene Styrene 1-Methylethenylbenzene 2,4-Dichlorotoluene	Purge & trap method Water Sample 5ml * → Purge → Trap → GC/MS Internal standard Tenax Sediment Sample 2g → Distillation → continued on * Water 200ml 30ml SPME method Water Sample 4ml * → SPME → GC/MS Internal standard 10min K₂CO₃ 5g Sediment Sample 2g → Distillation → continued on * Water 200ml 30ml (Sapporo city)	GC/MS-SIM Column: VOCOL 0.25mmIDx30mx1.5 μ m Detection limit Purge & trap Chlorobenzene Water:0.0105 μ g/l Sediment:1.11 μ g/kg Styrene Water:0.0097 μ g/l Sediment:1.02 μ g/kg 1-Methylethenylbenzene Water:0.0104 μ g/l Sediment:1.25 μ g/kg 2,4-Dichlorotoluene Water:0.0087 μ g/l Sediment:1.76 μ g/kg SPME Chlorobenzene Water:0.268 μ g/l Sediment:1.78 μ g/kg Styrene Water:0.157 μ g/l Sediment:1.62 μ g/kg 1-Methylethenylbenzene Water:0.236 μ g/l Sediment:1.17 μ g/kg 2,4-Dichlorotoluene Water:0.363 μ g/l Sediment:0.697 μ g/kg

担当機関名	札幌市衛生研究所	担当者名	小田, 西野
性状項目	水への溶解度		
化学物質名	1-メチルエテニルベンゼン		
測定法	水への液体化学物質の溶解度測定（分析法開発マニュアル）による方法		
測定結果	84.6 mg/l (20℃)		
測定回数	3回		

試薬
和光純薬工業製の試薬特級（ α -メチルスチレン）98%を使用した。

測定条件
分析機器 ポンプ 日立 L-6000
検出器 日立 UVモニター 638型
分析条件
カラム：Mightysil RP-18 150-4.6(5 μ m)
カラム温度：40℃
移動相：80%メタノール
流速：1ml/min
測定波長：210nm

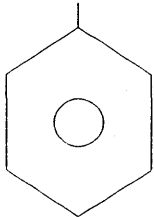
測定法の概要
共栓付遠心分離管に対象物質1mlと蒸留水30mlを入れ、60分間振とう後、20℃で48時間静置した。3000rpmで10分間遠心分離後、試料溶液の水相（下層）5 μ lをHPLC法で分析した。

標準溶液の調整
標準物質をアセトンに溶解し、10と100 μ g/mlの溶液を調整した。

測定結果 (mg/l)

測定回数	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	86.0	83.3	84.5	84.6	1.35

構造式

$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$$


担当機関名	札幌市衛生研究所	担当者名	小田, 西野
性状項目	水への溶解度		
化学物質名	2,4-ジクロロトルエン		
測定法	水への液体化学物質の溶解度測定（分析法開発マニュアル）による方法		
測定結果	16.8 mg/l (20℃)		
測定回数	3回		

試薬

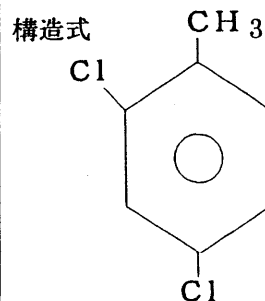
和光純薬工業製の試薬特級99%を使用した。

測定条件

分析機器 ポンプ 日立 L-6000
検出器 日立 UVモニター 638型

分析条件

カラム：Mightysil RP-18 150-4.6(5μm)
カラム温度：40℃
移動相：80%メタノール
流速：1ml/min
測定波長：210nm



測定法の概要

共栓付遠心分離管に対象物質1mlと蒸留水30mlを入れ，60分間振とう後，20℃で48時間静置した。3000rpmで10分間遠心分離後，試料溶液の水相（上層）5μlをHPLC法で分析した。

標準溶液の調整

標準物質をアセトンに溶解し，10と100μg/mlの溶液を調整した。

測定結果 (mg/l)

測定回数	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	16.5	16.8	17.0	16.8	0.25

塩 化 ビ ニ ル

Vinyl chloride

構造式	分子式	C_2H_3Cl
$H_2C=CH$	分子量	62.50
	融点 (°C)	-159.7
Cl	沸点 (°C)	-13.9
	蒸気圧 (mmHg)	2662.1
	水溶解度 (mg/l)	1100
	log Pow	1.38
	用途	合成樹脂原料
	生産量 (t, H5)	2, 288, 239

A. ヘッドスペース法

§ 1. 分 析 法

水質試料はサロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）を添加後、ヘッドスペース法を用いて GC/MS-SIM で定量する。底質試料はサロゲート化合物を添加後、メタノールで抽出し、その一部をヘッドスペース法を用い、GC/MS-SIM で定量する。

別法として、ページ&トラップ法による分析法を後述する。

試 験 法

【試料の採取および保存】

〔水質試料〕試料の採取時期と採水部位は「化学物質環境調査試料採取要領」のとおりであり、採水後直ちにねじ口付ガラス瓶、ヘッドスペース用バイアル瓶などの気密性が高いガラス製試料容器に泡立えないように移し入れ、気泡が残らないように満水して密栓する。試料瓶は逆さま（口が下向き）の状態でクーラーボックス等の運搬箱に入れて持ち帰り、可能な限り速やか（2，3 日以内）に分析する。

運搬あるいは保存中においては、試料水体积の変動がコンタミネーションの原因になることが考えられるので、氷冷あるいは冷蔵保存等を行わず、また日光の直射等もさける。

〔底質試料〕エクマンページ等で採取した底質は、採泥器内で水切りを行い、小石、貝類、動植物片など目視できる固形物を含まないよう混和して、速やかにガラス瓶に移し入れ空隙が残らないよう密封する。運搬と保存は水質試料と同じであるが、長期保存（2，3 週間）の場合は冷蔵する。

試料は、篩に通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない所定量を分析および含水率測定に供する。なお、遠心分離などによる脱水は行わない。

乾燥重量当たりの塩化ビニルの測定値を算出するために、分析試料の採取時に、その試

料状態での水分含量を求める。すなわち、遠心分離などによる脱水は行わないで、表層水を捨てた底質について105～110℃で2時間程度乾燥し、含水率を求めることになる。

なお、泥分率と強熱減量は「化学物質環境調査試料採取要領」のとおり処理して求める。

【試料の前処理】

〔水質試料〕 塩化ナトリウム15g（海水は10g）を入れた65mlバイアルビン（注1）に、試料水50mlをとり、更にサロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）標準液60 μ l（30ng）を添加した後、すばやく栓をして（注2）よく振り混ぜる。

〔底質試料〕 底質2gを50ml共栓付き遠心分離管にとり、サロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）標準液200 μ l（100ng）を添加した後、すばやくメタノール10mlを加え、5分間振とう抽出を、更に10分間超音波抽出を行う。これを、2700rpmで10分間遠心分離する。メタノール層の一部（3ml）を精製水47mlを入れた65mlバイアルビン（注1）にいれ、塩化ナトリウム15gを加えた後、栓をしてよく振り混ぜる。

【試料液の調製】

前処理液の入ったバイアルビンを35℃の恒温水槽で、時々振り混ぜながら、1時間放置する。

【空試料液の調製】

〔水質試料〕 精製水50mlを用いて【試料の前処理】および【試料液の調製】に従って操作をし、得られた試料液を空試料液とする。

〔底質試料〕 サロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）標準液200 μ l（100ng）をメタノール10mlに加える。このメタノール溶液3mlを精製水47mlを入れた65mlバイアルビンにいれ、塩化ナトリウム15gを加えた後、栓をしてよく振り混ぜる。以下、【試料液の調製】に従って操作をし、得られた試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

〔検量線作成用標準液〕 市販の10 μ g/ml塩化ビニル標準原液（エタノール溶液）を精製水で希釈し、10～200ng/mlの標準液を作成する。

〔サロゲート化合物標準液〕 ボンベ中の塩化ビニル- d_3 ガス0.55mlをガスタイトシリンジにとり、バイアルビン中のエタノール100ml（栓をして、冷凍庫中で冷却しておく）に溶解し、約15 μ g/mlの標準原液とする。これを精製水で希釈し500ng/mlのサロゲート化合物標準液を作成する。

【測定】

[GC/MS測定条件]

使用機器 : GC HP社製, 5890-II型
 MS 日本電子製, JMS-AX505W型
 使用カラム : Poraplot Q, 25m×0.32mm, 10μm
 カラム温度 : 60℃→15℃/min→200℃ (2min)
 注入口温度 : 180℃
 イオン源温度 : 230℃
 キャリヤーガス : He, 35kPa (28cm/s)
 注入方法 : スプリットレス (パージオフ時間1分)
 イオン化エネルギー : 70eV
 イオン化電流 : 300μA
 検出器電圧 : 1.8kV
 モニターイオン : 塩化ビニル $m/z = 62$ (定量用), 64 (確認用)
 塩化ビニル- d_3 $m/z = 65, 67$

[検量線]

(水質試料) バイアルビンに塩化ナトリウム15g, 精製水50mlとり, 各検量線作成用標準液を100μl (1~20ng) およびサロゲート化合物 (塩化ビニル- d_3) 標準液を60μl (30ng) を加え, 栓をしてよく振り混ぜ, 【試料液の調製】と同様に処理した後, ヘッドスペース部の空気0.2mlをガスタイトシリンジによりGC/MSへ注入し, 標準物質とサロゲート化合物とのピーク面積比から検量線を作成する。

(底質試料) メタノール10mlに各検量線作成用標準液200μl (2~40ng) およびサロゲート化合物 (塩化ビニル- d_3) 標準液を200μl (100ng) を加える。この溶液3mlを精製水47mlを入れた65mlバイアルビンにいれ, 塩化ナトリウム15gを加えた後, 栓をしてよく振り混ぜる。以下, 【試料液の調製】と同様に処理した後, ヘッドスペース部の空気0.2mlをガスタイトシリンジによりGC/MSへ注入し, 標準物質とサロゲート化合物とのピーク面積比から検量線を作成する。

[定量]

処理したバイアルビンのヘッドスペース部の空気0.2mlをガスタイトシリンジによりGC/MSへ注入し, サロゲート化合物とのピーク面積比から検量線により定量する。

[計算]

計算値 (ng/ml, ng/g) = 検出量 (ng) / 試料量 (ml, g)

[検出限界および定量限界]

本法 (ヘッドスペース法) に基づく検出限界および定量限界を下記に示す (注3)。

試料	試料量	検出限界	定量限界
水質	50ml	0.011μg/l	0.036μg/l
底質	2g	1.7μg/kg dry	

試薬・器具

【試薬】

塩化ビニルモノマー標準液（10 μg/ml，エタノール溶液）：（関東化学）

塩化ビニル-d₃：（CIL社）

メタノール，エタノール：残留農薬試験用

塩化ナトリウム：試薬特級（電気炉で600℃，24時間加熱）

精製水：蒸留水を液量が2／3程度になるまで煮沸し，その残液を放冷した（放冷時に空気からの汚染を防ぐため，活性炭を充てんしたガラス管を取り付けた栓をする）後，使用する。市販のVOC分析用精製水を用いるときは，塩化ビニルが検出されないことを確認する。

【器具】

バイアルビン：全量65ml（150℃で3時間以上加熱）

恒温水槽，振とう器，超音波洗浄器，遠心分離器

注 解

- （1） 容量の異なるバイアルビンを用いるときは，その容量に合わせて試料量と試薬量を調製する。
- （2） サロゲート化合物（塩化ビニル-d₃）は揮散しやすいため添加後，素早く処理する。
- （3） 検出限界および定量限界は「検出限界及び定量限界の算定方法」（平成6年8月）により，次のとおり算出した。

[水 質]

試料濃度（μg/l）	0.025	0.05	0.1
応答値（X）	0.0716	0.1452	0.2964
標準偏差（δR）	0.0048	0.0054	0.0096
検出力（Dn）	0.0027	0.0029	0.0051
検出限界（D×3）		0.011	
定量限界（D×10）		0.036	
不偏分散		3.89	

[底 質]

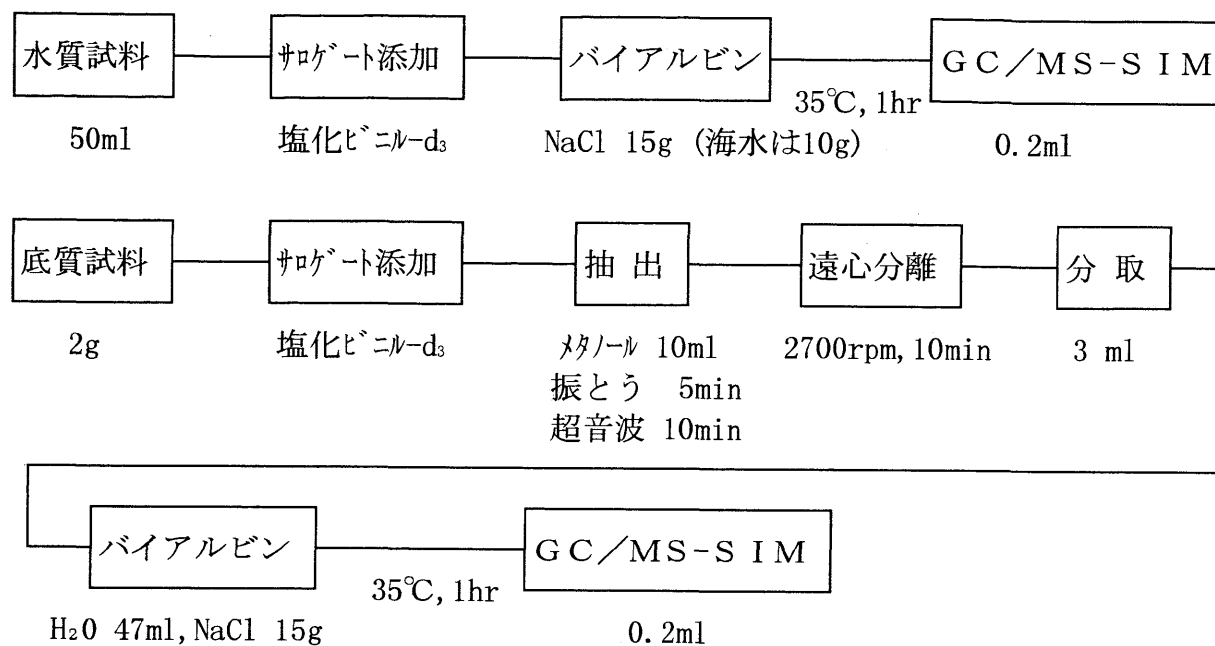
検出限界推定値（μg/kg）	0.45
試料濃度（μg/kg）	9.1
分析値（μg/kg）	9.0
標準偏差（δR）	0.55
検出限界（DL）	1.7
95%信頼区間	1.1～3.8

§ 2. 解 説

【分析法】

[フローチャート]

ヘッドスペース法



[分析法の検討]

1. 検量線

図1に検量線の例を示す。

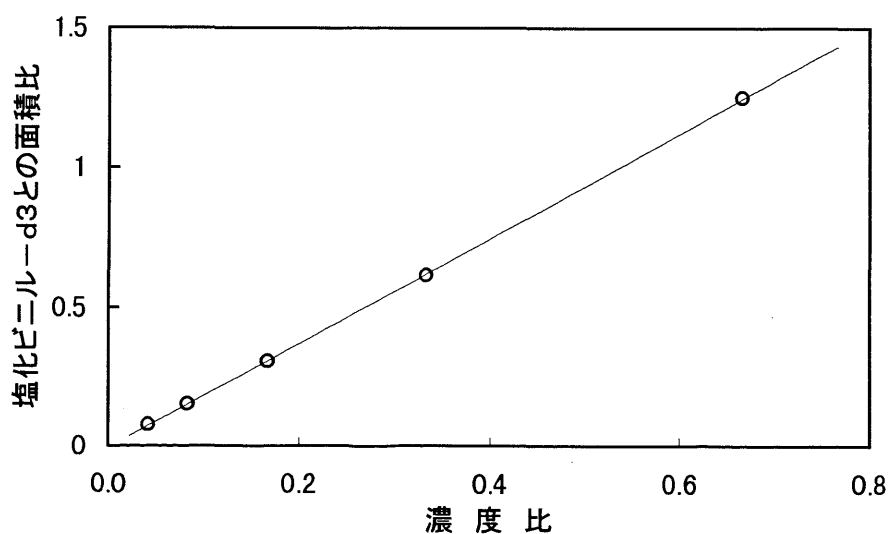


図1 検量線 (塩化ビニル, $m/z = 62$, サロゲート化合物: 0.4 ng/ml)

2. 低濃度回収実験結果

本分析法（ヘッドスペース法）による回収実験結果を下表に示す。

	試料量 (ml, g)	試料数	添加量 (μ g)	回収率* (%)	変動係数 (%)
河川水	5 0	4	0 . 0 0 5	9 8	2 . 8
湖水（諏訪湖）	5 0	4	0 . 0 0 5	9 8	3 . 3
海 水	5 0	4	0 . 0 0 5	1 0 0	4 . 1
底質（東京湾）**	2	7	0 . 0 1	9 9	6 . 2
底質（諏訪湖）**	2	3	0 . 0 1	1 0 0	2 . 1

* 添加濃度に対する測定値の割合，**添加後ただちに分析した結果を示した

3. 分解性スクリーニング結果

p H	1 時間後	5 日後	
		暗 所	明 所
5	9 8	9 9	
7	9 7	1 0 0	9 5
9	1 0 0	9 8	

（初期濃度 0 . 1 μ g / m l での残存率，%）

4. 妨害物質の検討

低沸点物質の保持時間を下表に示す。P L O T Q カラムでは塩化ビニルの付近に妨害ピークはみられなかった。なお，V O C O L カラムでは塩化ビニルのピークはメタノールと重なる。

物 質	沸点 (°C)	PLOT Q	VOCOL
Methane	-161.4	3.4	4.5
Propane	-42.1	7.2	5.3
Chlorometane	-24	7.2	6.3
Methanol	64.7	7.4	6.8
Fron 12	-29.8	7.5	5.4
Vinylchloride	-13.9	8.7	6.8
Iso-butane	-10	9.6	6.0
Ethanol	78.5	9.9	8.9
Chloroethane	12.3	10.1	8.6
n-Butane	-0.5	10.2	6.6
Acetone	56.5	11.5	10.9
Fron 11	23.7	11.6	9.4
Dichloromethane	39.8	11.6	12.7
1,1-Dichloroethylene	31.7	11.9	11.3

PLOT Q : 25m×0.32mm, 10 μ m, 60°C→15°C/min→230°C (5min), He, 70kPa, GC/FID
VOCOL : 60m×0.32mm, 3 μ m, 40°C (3min)→5°C/min→100°C, He, 100kPa, GC/FID

5. ヘッドスペース法における添加物の効果および温度の影響

添加物 (NaCl, K₂CO₃) の効果および温度の影響の検討結果を表に示す。

	32℃		42℃	
	1ppb	0.2ppb	0.2ppb	
無添加	8.2	1.7	2.1	表中の値はMS-S I M による面積
NaCl 15g	26.2	4.5	4.9	
K ₂ CO ₃ 44g	25.3	—	—	

塩を添加することにより検出感度が向上するため、NaClを添加することとした。
水温32℃と42℃では大きな差は認められないため、水温は35℃とした。

6. 底質の直接分析法による検討

底質 (2 g) を直接バイアルビンに入れ塩化ビニル (10 ng) を添加した後、精製水 50 ml と塩化ナトリウム 15 g を加えヘッドスペース法により分析した。その回収率は 20～50 % 程度 (絶対検量線法による) であり、十分な回収率が得られなかった。そのため、底質中の塩化ビニルを有機溶媒で抽出し、その一部を添加する方法を用いた。

7. 底質における抽出溶媒の検討

メタノール、エタノール、アセトンによる底質からの塩化ビニルの抽出率を図2に示す。メタノールの抽出率が最もよく、1回目の抽出で80 % 程度であった。

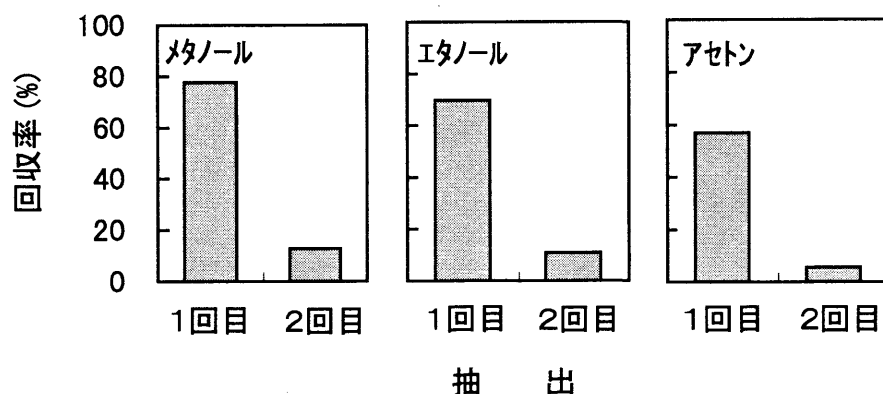


図2 底質からの溶媒別抽出率 (絶対検量線法による)

8. ヘッドスペース法における溶媒添加量の影響

底質分析におけるメタノール抽出溶液の添加量とヘッドスペース濃度の関係を検討した(図3)。メタノール溶液(塩化ビニル濃度:20ppb)の添加量が増すと、ヘッドスペースの濃度も増加するが、添加量10mlでは、液層の濃度に対するヘッドスペース中の割合は減少した。また、メタノール溶液量が多いとメタノールにより塩化ビニルのピークが影響を受ける恐れがあるため、抽出液3mlを用いることとした。

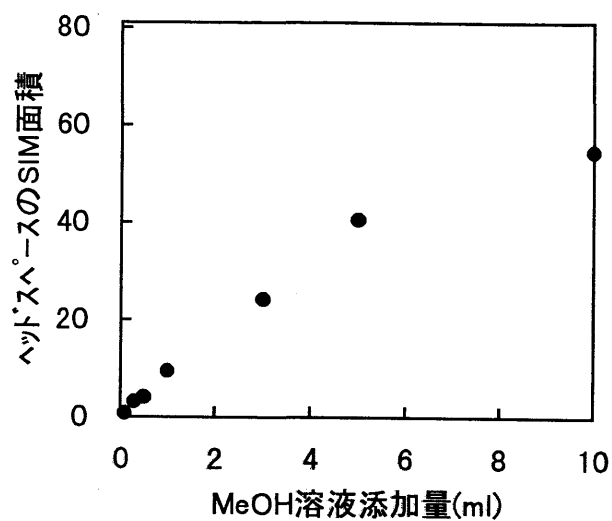


図3 メタノール溶液添加量とヘッドスペース中の塩化ビニル濃度の関係

9. マススペクトル

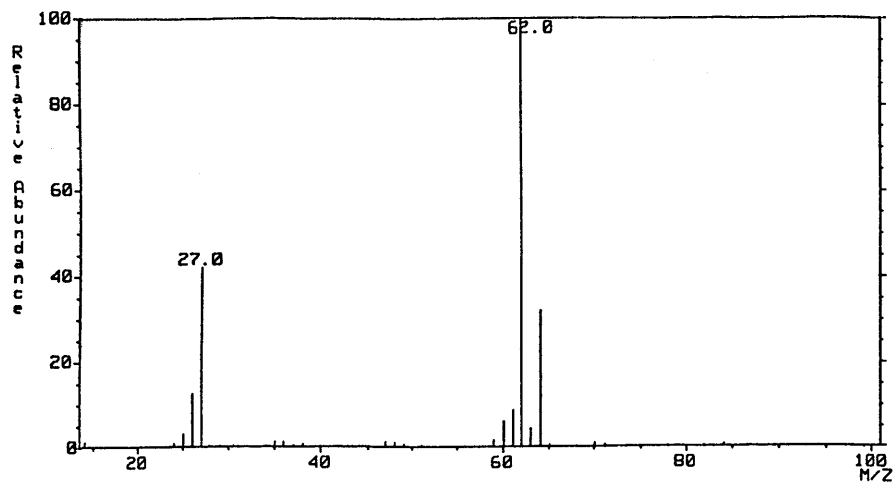


図4 塩化ビニルのマススペクトル

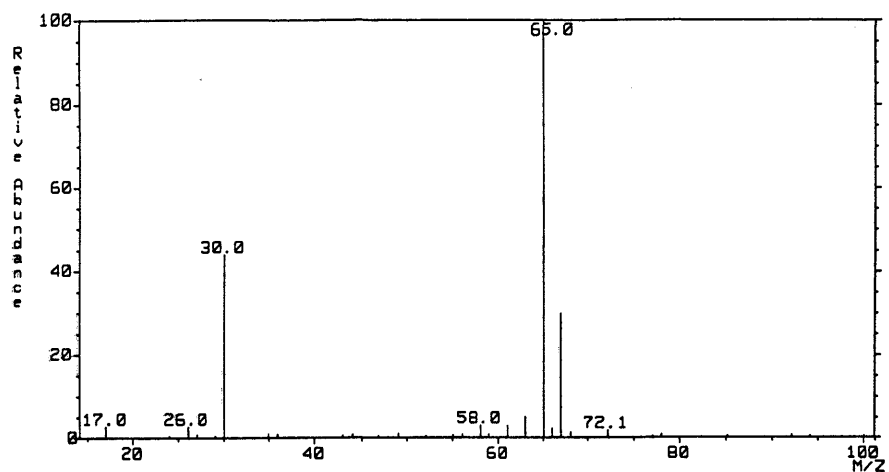


図5 塩化ビニル-d₃のマススペクトル

10. クロマトグラム

図6に標準物質の測定例を示す。

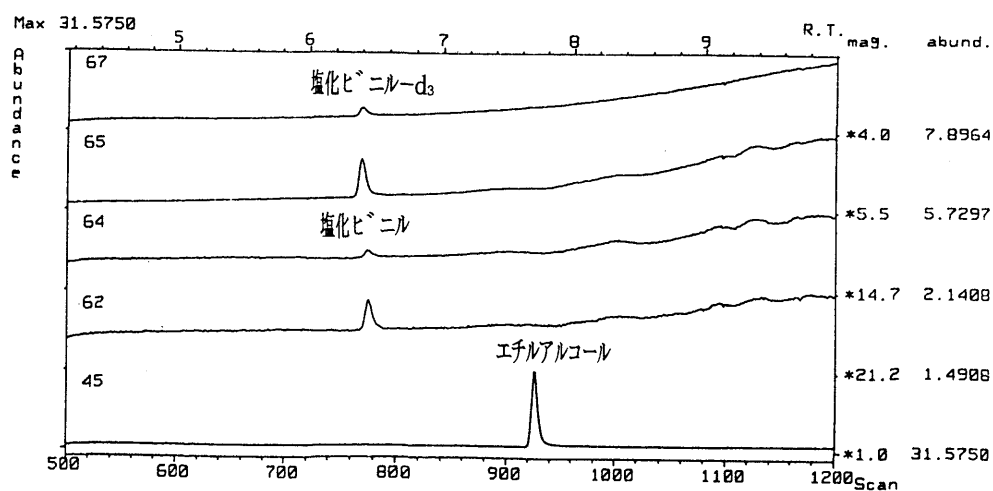


図6 標準物質のSIMクロマトグラム (ヘッドスペース法)

【環境試料分析】

河川水（長野市内），海水（日本海），諏訪湖水，東京湾底質（共通底質）および諏訪湖底質について分析したが，いずれの試料からも検出されなかった。
環境試料の測定例を図7～9に示す。

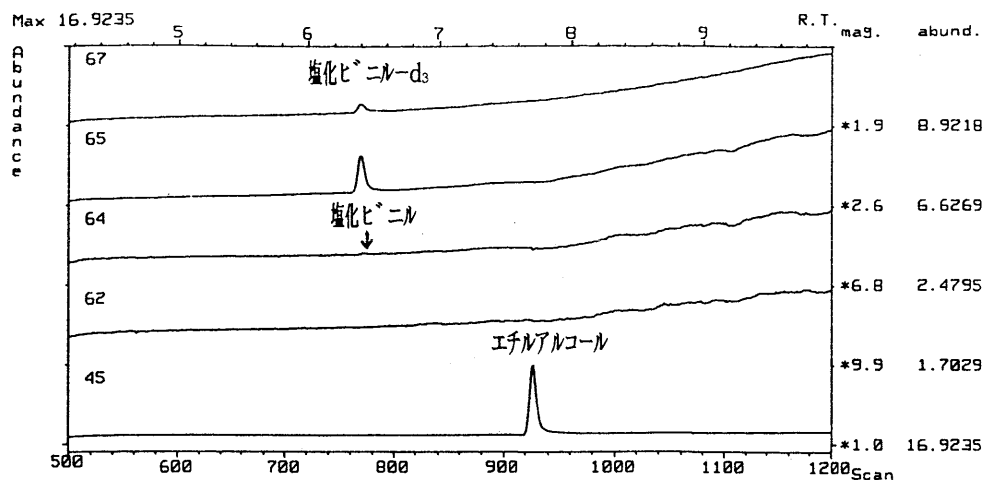


図7 河川水（長野市内）のSIMクロマトグラム（ヘッドスペース法）

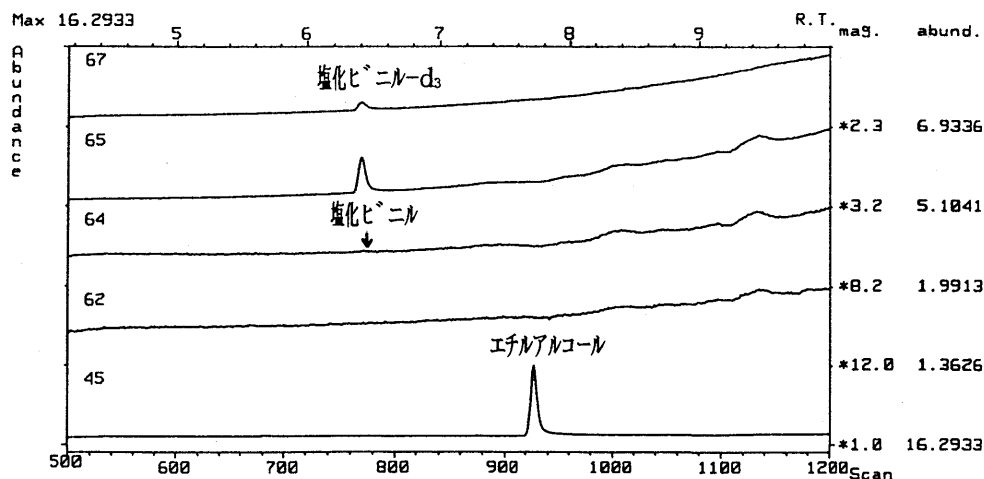


図8 海水（日本海）のSIMクロマトグラム（ヘッドスペース法）

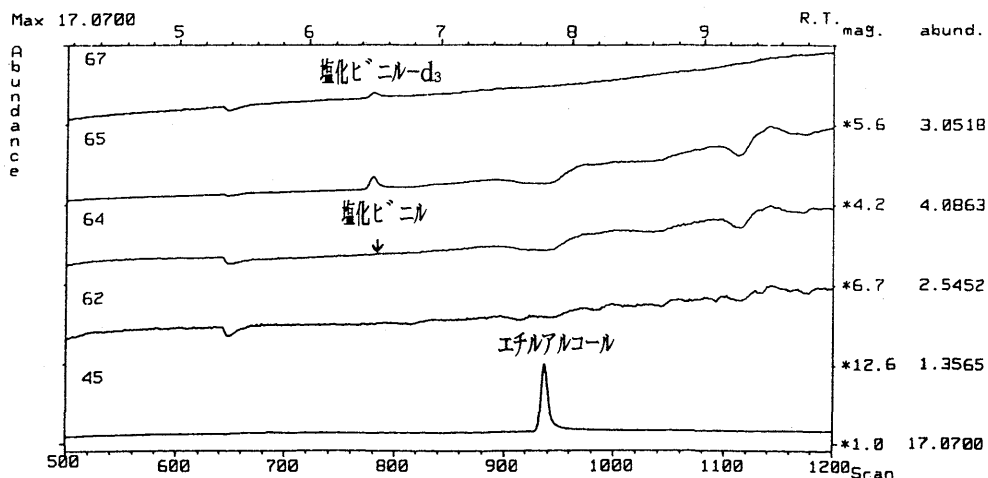


図9 底質（東京湾）のSIMクロマトグラム（ヘッドスペース法）

B. パージ&トラップ法

§ 1. 分 析 法

水質試料はサロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）を添加後、パージ&トラップ法により、GC/MS-SIMで定量する。底質試料はサロゲート化合物を添加後、エタノールで抽出し、その一部をパージ&トラップ法を用い、GC/MS-SIMで定量する。

試 験 法

【試料の採取および保存】

ヘッドスペース法と同じ。

【試料の前処理および定量】

〔水質試料〕 試料水 5 ml をパージ&トラップシリンジにとり、サロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）標準液 6 μ l （3 ng）を添加した後、パージ&トラップ装置のパージ容器に入れる。試料中にヘリウムガスを通気し、発生した塩化ビニルをトラップ管に捕集した後、トラップ管を加熱し、脱離した塩化ビニルをGC/MSに導入し、サロゲート化合物とのピーク面積比から検量線により定量する。なお、本法ではクライオフォーカスは使用しない。

〔底質試料〕 底質 2 g を 50 ml 共栓付き遠心分離管にとり、サロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）標準液 600 μ l （300 ng）を添加した後、すばやくエタノール 10 ml を加え、5分間振とう抽出を、更に10分間超音波抽出を行う。これを、2700 rpm で10分間遠心分離する。エタノール層の一部（0.1 ml）を精製水 5 ml を入れたパージ&トラップシリンジに注入し、振り混ぜた後、パージ&トラップ装置のパージ容器に入れる。以下水質試料と同様に操作を行う。

【空試料液の調製】

〔水質試料〕 精製水 5 ml を用いる。

〔底質試料〕 エタノール 10 ml にサロゲート化合物（塩化ビニル- d_3 ）標準液 600 μ l （300 ng）を添加する。

【標準液の調製】

ヘッドスペース法と同じ。

【測 定】

〔パージ&トラップ条件〕

使用機器	: TEKMAR LSC-2000
トラップ管	: VOCARB 3000 (Carbopak B/Carboxen 1000 & 1001)
パージ時間	: 3 min
パージガス	: He, 40 ml/min
ドライパージ	: 1 min
脱 離	: 250°C, 5 min

[GC/MS条件]

使用機器 : GC 島津製, 14A型
 MS 島津製, QP2000GF
 使用カラム : PorapLOT Q, 25m×0.32mm, 10μm
 カラム温度 : 60℃→15℃/min→230℃ (5min)
 イオン源温度 : 250℃
 キャリヤーガス: He, 0.4kg/cm²
 イオン化エネルギー: 70eV
 EM GAIN: 3.3
 モニターイオン: 塩化ビニル m/z=62 (定量用), 64 (確認用)
 塩化ビニル-d₃ m/z=65, 67

[検量線]

(水質試料) 各検量線作成用標準液100μl (1~20ng) およびサロゲート化合物 (塩化ビニル-d₃) 標準液120μl (60ng) を精製水により正確に100mlとする。この溶液5mlを【試料の前処理および定量】と同様に操作し、標準物質とサロゲート化合物とのピーク面積比から検量線を作成する。

(底質試料) エタノール10mlに各検量線作成用標準液500μl (5~100ng) およびサロゲート化合物 (塩化ビニル-d₃) 標準液600μl (300ng) を加える。この溶液0.1mlを精製水5mlを入れたページ&トラップシリンジにいれ, 【試料の前処理および定量】と同様に操作し、標準物質とサロゲート化合物とのピーク面積比から検量線を作成する。

[計算]

計算値 (ng/ml, ng/g) = 検出量 (ng) / 試料量 (ml, g)

[検出限界および定量限界]

本法 (ページ&トラップ法) に基づく検出限界および定量限界を下記に示す (注4)。

試料	試料量	検出限界	定量限界
水質	5ml	0.0053μg/l	0.018μg/l
底質	2g	0.82μg/kg·dry	

試薬・器具

【試薬】

ヘッドスペース法と同じ。

【器具】

ページ&トラップ装置, 振とう器, 超音波洗浄器, 遠心分離器

注 解

(4) 検出限界および定量限界は「検出限界及び定量限界の算定方法」(平成6年8月)により, 次のとおり算出した。

[水 質]

試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0. 0 1	0. 0 2	0. 0 4
応答値 (X)	0. 0 1 9 4	0. 0 4 5 1	0. 0 8 4 2
標準偏差 (δR)	0. 0 0 1 8	0. 0 0 3 2	0. 0 0 2 1
検出力 (D_n)	0. 0 0 1 5	0. 0 0 2 3	0. 0 0 1 6
検出限界 ($D \times 3$)		0. 0 0 5 3	
定量限界 ($D \times 10$)		0. 0 1 8	
不偏分散		3. 1 4	

[底 質]

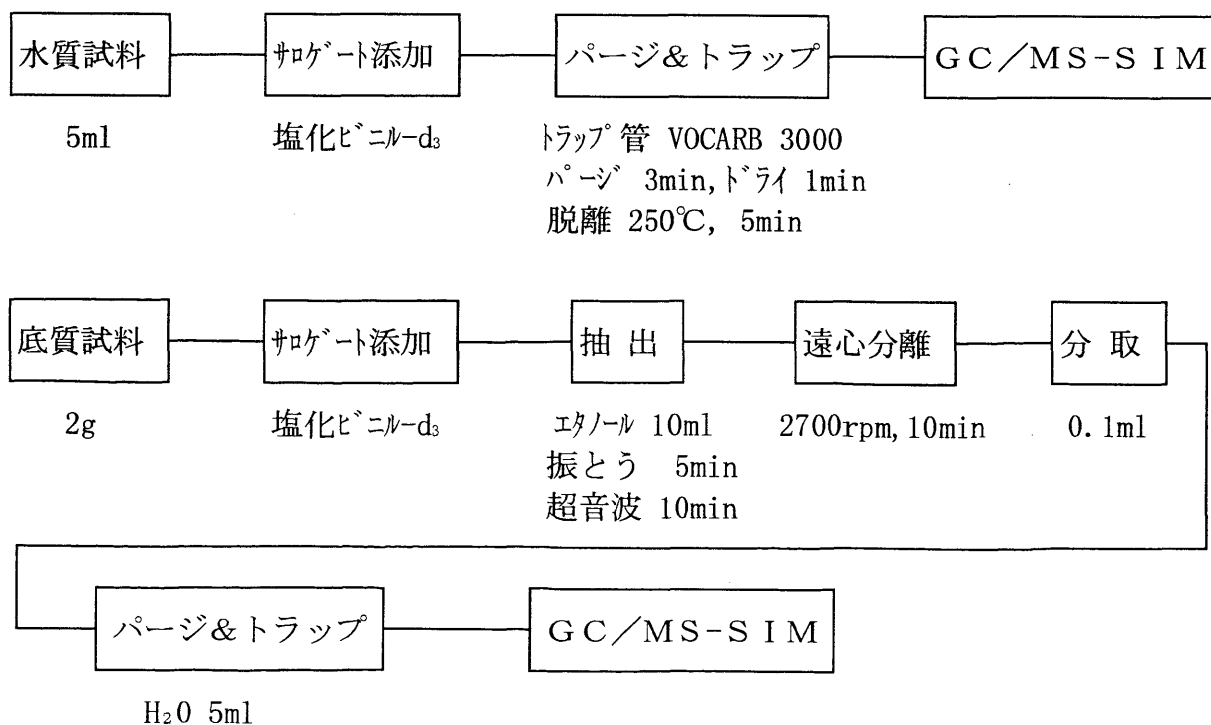
検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2. 4
試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4. 6
分析値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	4. 4
標準偏差 (δR)	0. 2 6
検出限界 (DL)	0. 8 2
95%信頼区間	0. 5 2 ~ 1. 8

§ 2. 解 説

【分析法】

[フローチャート]

ページ&トラップ法



[分析法の検討]

1. 検量線

図 1 0 に検量線の例を示す。

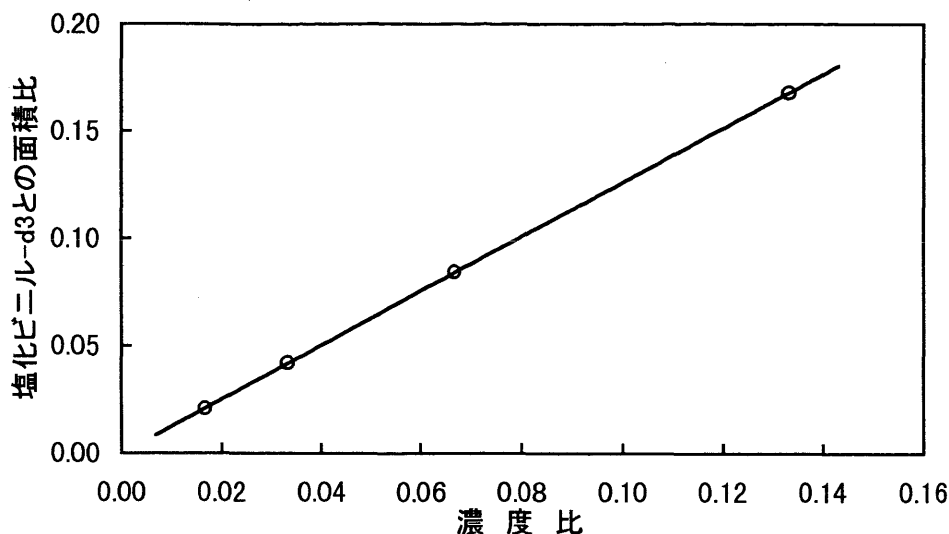


図 1 0 検量線（塩化ビニル， $m/z = 62$ ，サロゲート化合物： 0.6 ng/ml ）

2. 低濃度添加回収実験結果

本分析法（ページ&トラップ法）による回収実験結果を下表に示す。

	試料量 (ml, g)	試料数	添加量 (μg)	回収率* (%)	変動係数 (%)
河川水	5	4	0.0005	94	4.2
海水	5	4	0.0005	100	5.3
底質（東京湾）**	2	7	0.005	97	5.9

* 添加濃度に対する測定値の割合，**添加後ただちに分析した結果を示した

3. ページ&トラップ法における抽出溶媒添加量の影響

メタノールは添加量 $20 \mu\text{l}$ 以上で塩化ビニルのピークに強く影響した。エタノールは $200 \mu\text{l}$ 以上の添加量になると塩化ビニルのピークにエタノールのピークが重なるが， $100 \mu\text{l}$ 以下では両者を分離することができる。そこで，底質からの抽出溶媒にはエタノールを用い，その抽出液 $100 \mu\text{l}$ を精製水 5 ml にいれ，ページ&トラップ法により分析することにした。なお，塩化ビニルのピークがでた直後に多量のエタノールがでるため，塩化ビニルのピークの出現直後にMSのフィラメントの電流を切るなど，測定条件の設定に注意する必要がある。

4. クロマトグラム

図 1 1 に標準物質の測定例を示す。

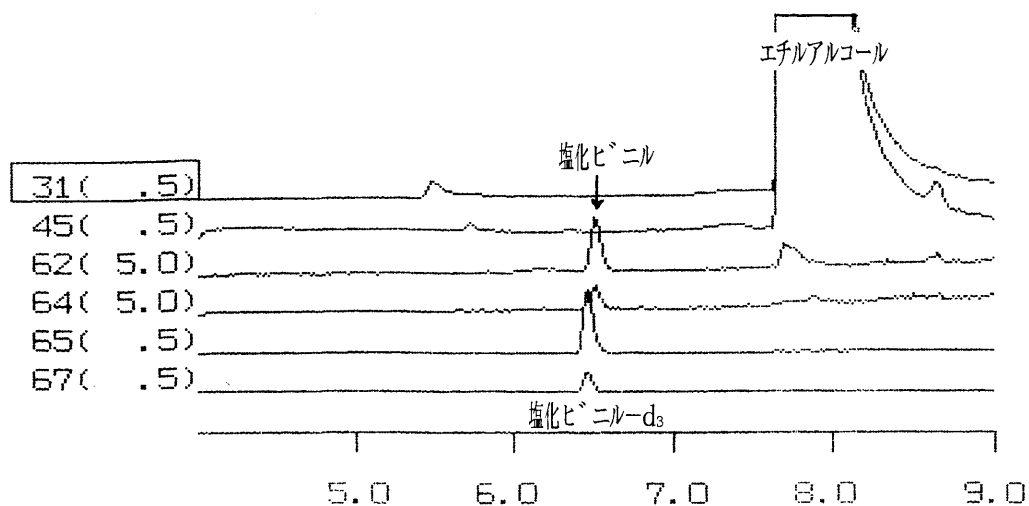


図1.1 標準物質のSIMクロマトグラム（ページ&トラップ法）

【環境試料分析】

河川水（長野市内）、海水（日本海）および東京湾底質（共通底質）について分析したが、いずれの試料からも検出されなかった。環境試料の測定例を図1.2～1.4に示す。

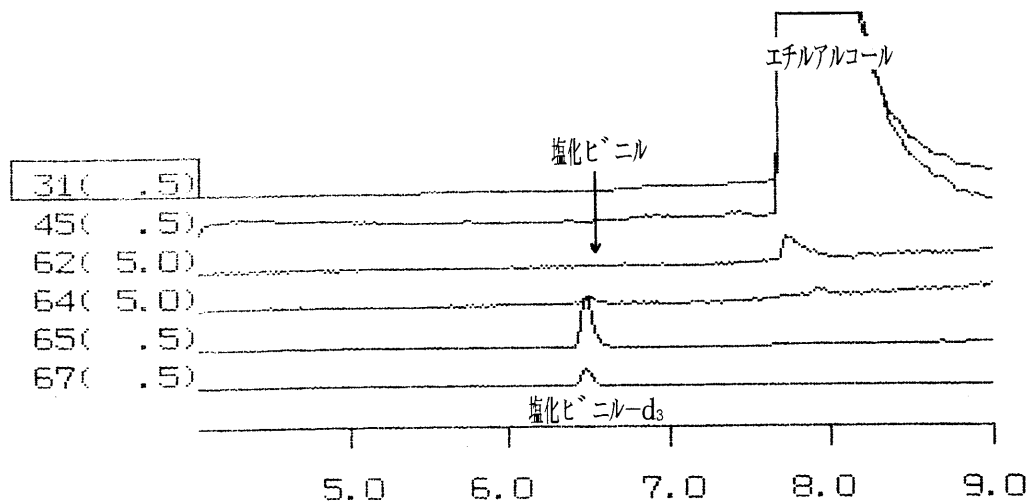


図1.2 河川水（長野市内）のSIMクロマトグラム（ページ&トラップ法）

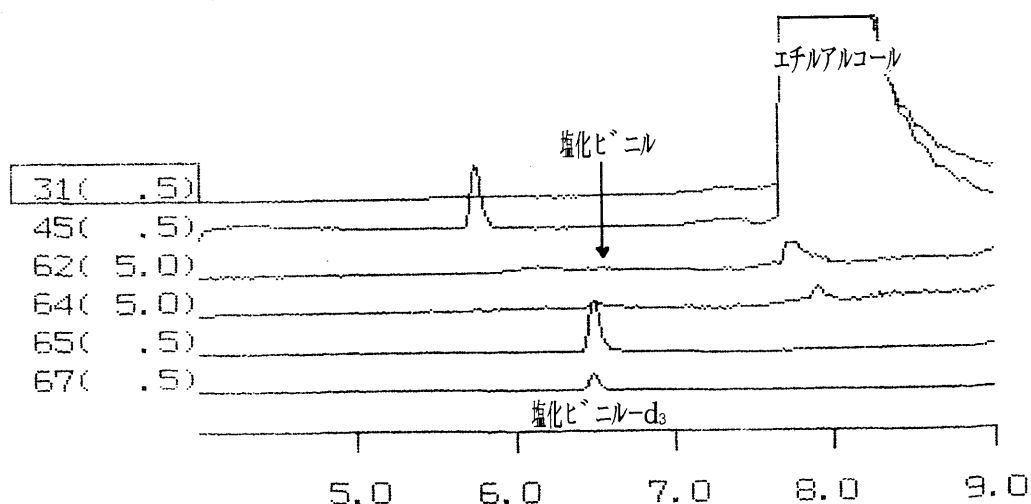


図1.3 海水（日本海）のSIMクロマトグラム（ページ&トラップ法）

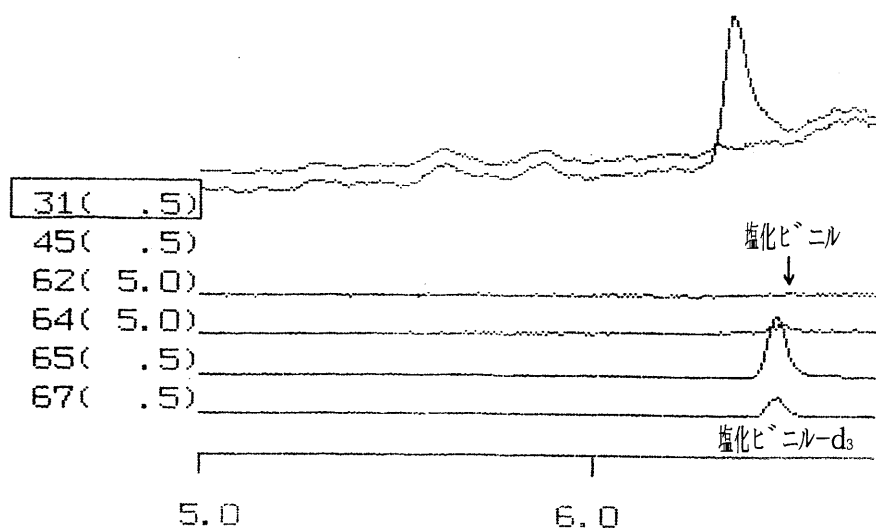


図14 底質（東京湾）のSIMクロマトグラム（ページ&トラップ法）

【評価】

本法（ヘッドスペース法およびページ&トラップ法）により，環境（水質，底質）中のppbレベルで存在する塩化ビニルの測定が可能であった。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：昭和50年度化学物質分析法開発調査報告書
- 2) 日本工業標準調査会化学分析部会：JIS K 1025

担 当 長野県衛生公害研究所
 住所：〒380 長野市安里茂米村1978
 電話：026-227-0354
 FAX：026-224-3415
 担当者：薩摩林光，林 弘道，横川利則

分析試料送付方法

【試料の採取および保存】に従って採取した試料を試料採取時の密封状態のまま，温度の大きな変動が起こらないようにして（例えば，クーラーボックスあるいは発泡スチロールケースに氷冷剤を1～2袋入れる），速やかに指定された機関に送付する。

物質名	分析法フローチャート	備考
塩化ビニル	ヘッドスペース法 (水質) <pre> graph LR A[試料] --> B[サロゲート添加] B --> C[バイアルビン] C --> D[GC/MS-SIM] A --- A1[50ml] B --- B1[塩化ビニル-d3,30ng] B --- B2[NaCl 15g(海水は 10g)] C --- C1[35 °C, 1hr] </pre> 塩化ビニル :m/z=62,64 塩化ビニル-d3:m/z=65,67 (底質) <pre> graph LR A[試料] --> B[サロゲート添加] B --> C[抽出] C --> D[遠心分離] D --> E[分取] E --> F[バイアルビン] F --> G[GC/MS-SIM] A --- A1[2g] B --- B1[塩化ビニル-d3 100ng] C --- C1[メタノール 10ml] D --- D1[2700rpm 10min] E --- E1[3ml] F --- F1[35 °C, 1hr] </pre> H₂O 47ml, NaCl 15g ページ&トラップ法 (水質) <pre> graph LR A[試料] --> B[サロゲート添加] B --> C[ページ&トラップ] C --> D[GC/MS-SIM] A --- A1[5ml] B --- B1[塩化ビニル-d3,3ng] C --- C1[脱離:250 °C] C --- C2[トラップ管:VOCARB 3000] C --- C3[ページ:3min, トライ:1min] </pre> (底質) <pre> graph LR A[試料] --> B[サロゲート添加] B --> C[抽出] C --> D[遠心分離] D --> E[分取] E --> F[ページ&トラップ] F --> G[GC/MS-SIM] A --- A1[2g] B --- B1[塩化ビニル-d3 300ng] C --- C1[エタノール 10ml] D --- D1[2700rpm 10min] E --- E1[0.1ml] F --- F1[H2O 5ml] </pre>	GC/MS カラム : Pora PLOT Q 0.32mm × 25m 1.0 μ m 検出限界 水質:11 ng/l 底質:1.7 ng/g 検出限界 水質:5.3 ng/l 底質:0.82 ng/g

Vinyl chloride

A. Headspace method

A water sample is spiked with vinyl chloride- d_3 as surrogate standard. Vinyl chloride in the sample is determined by GC/MS(SIM) using headspace injection.

A sediment sample is spiked with the surrogate standard and extracted with methanol. After centrifugation, a part of the supernatant liquid is added to purified water. Vinyl chloride in the solution is determined by GC/MS(SIM) using headspace injection.

B. Purge and trap method

A water sample is spiked with vinyl chloride- d_3 as surrogate standard. Vinyl chloride in the sample is determined by GC/MS(SIM) using purge and trap sampling.

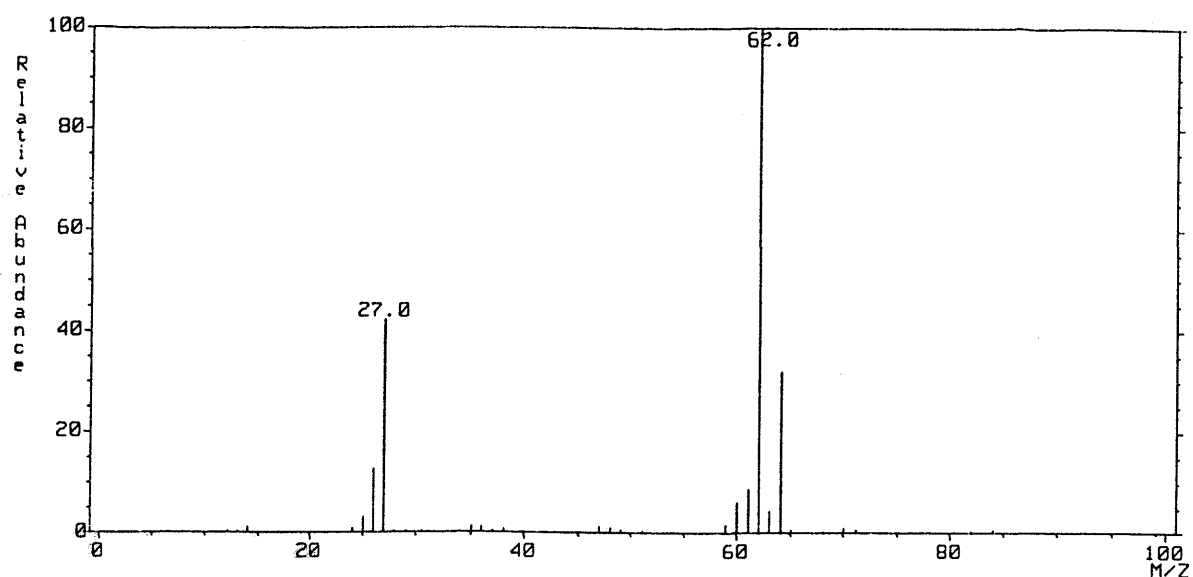
A sediment sample is spiked with the surrogate standard and extracted with ethanol. After centrifugation, a part of the supernatant liquid is added to purified water. Vinyl chloride in the solution is determined by GC/MS(SIM) using purge and trap sampling.

Chemical substance	Flowchart of analytical methods	Notes
Vinyl chloride	A. Headspace method (Water) Surrogate(Vinyl chloride-d₃) ↓ <pre> graph LR S1[Sample 50ml] --> V1[Vial NaCl 15g 35°C, 1hr] V1 --> G1[GC/MS-SIM] G1 --- L1[Vinyl chloride m/z:62,64 Vinyl chloride-d₃ m/z:65,67] </pre> (Bottom sediment) Surrogate(Vinyl chloride-d₃) ↓ <pre> graph LR S2[Sample 2g] --> E1[Extraction MeOH 10ml] E1 --> C1[Centrifugation 2700rpm, 10min] C1 --> F1[Fractionation 0.3ml] F1 --> V2[Vial H₂O 47ml NaCl 15g 35°C, 1hr] V2 --> G2[GC/MS-SIM] </pre> B. Purge and trap method (Water) Surrogate (Vinyl chloride-d₃) ↓ <pre> graph LR S3[Sample 5ml] --> P1[Purge & trap] P1 --> G3[GC/MS-SIM] G3 --- L2[Vinyl chloride m/z:62,64 Vinyl chloride-d₃ m/z:65,67] P1 --- L3[Trap tube: VOCARB 3000 Purge:3min.Dry:1min Desorb:250°C ,5min] </pre> (Bottom sediment) Surrogate(Vinyl chloride-d₃) ↓ <pre> graph LR S4[Sample 2g] --> E2[Extraction EtOH 10ml] E2 --> C2[Centrifugation 2700rpm, 10min] C2 --> F2[Fractionation 0.1ml] F2 --> P2[Purge & trap H₂O 50ml] P2 --> G4[GC/MS-SIM] </pre>	GC/MS-SIM Column: Pora PLOT Q 0.32mm×25m ×10 μ m Detection limit. Water: 11 ng/l Bottom sediment: 1.7 ng/g GC/MS-SIM Column: Pora PLOT Q 0.32mm×25m ×10 μ m Detection limit. Water: 5.3ng/l Bottom sediment: 0.82ng/g

マススペクトル付属データ

測定機関名	長野県衛生公害研究所		
住所および電話番号	長野市安茂里米村1978 電話 026-227-0354		
測定者	薩摩林 光	測定年月日	平成8年8月26日
物質名 (英語)	塩化ビニル (Vinyl chloride)		
別 名 (英語)	クロロエチレン (Chloroethylene)		
分子式	C ₂ H ₃ Cl	分子量	62.50
CAS登録番号：75-01-4		ブライタリーリスト番号：	
GC条件 機種：HP5890II カラム液層：DB-1 カラム内径：0.32mm カラム長さ：60m カラム膜厚：5.0μm 温度条件：40℃(3min)→5℃/min→100℃ ピーク 保持時間：8.21min PTRI：373 その他：線速度 22cm/sec ヘッド圧 100kPa MS条件 機種：JMS-AX505W MS方式：磁場型 イオン化方法：EI その他：イオン化電流 300μA イオン化電圧 70V			
備考および構造式 H₂C=CH Cl			

Vinyl chloride



m/z	% Int.	% RIC	Intensity
14.0	1.19	0.40	0.9007
25.0	3.16	1.27	2.4020
26.0	12.69	5.11	9.6340
27.0	42.25	17.01	32.0091
35.0	1.29	0.52	0.9779
36.0	1.24	0.50	0.9442
47.0	1.37	0.55	1.0390
48.0	1.06	0.43	0.8021
58.0	1.63	0.66	1.2367
60.0	6.16	2.40	4.6781
61.0	0.81	3.55	6.6076
62.0	100.00	40.26	75.9466
63.0	4.53	1.82	3.4393
64.0	32.00	12.91	24.3613

付属データ

測定機関名	長野県衛生公害研究所		
住所および電話番号	長野市安茂里米村1978 電話 026-227-0354		
測定者	薩摩林 光	測定年月日	平成8年8月23日
物質名 (英語)	塩化ビニル (Vinyl chloride)		
別 名 (英語)	クロロエチレン (Chloroethylene)		
分子式	C ₂ H ₃ Cl	分子量	62.50
CAS登録番号： 75-01-4		プライオリティリスト番号：	
GC条件 機 種： HP5890II 検出器： FID カラム液層： Pora PLPT Q カラム内径： 0.32mm カラム長さ： 25m カラム膜厚： 10μm 温度条件： 60℃→15℃/min→200℃ (2min) ピーク 保持時間： 8.73min PTRI： 352 その他： 線速度 12cm/sec ヘッド圧 70kPa			
備考および構造式 H₂C=CH Cl			

付属データ

測定機関名	長野県衛生公害研究所		
住所および電話番号	長野市安茂里米村 1 9 7 8 電話 0 2 6 - 2 2 7 - 0 3 5 4		
測定者	薩摩林 光	測定年月日	平成 9 年 5 月 2 3 日
物質名 (英語)	塩化ビニル (Vinyl chloride)		
別 名 (英語)	クロロエチレン (Chloroethylene)		
分子式	C ₂ H ₃ Cl	分子量	62.50
CAS登録番号： 75-01-4		プラティティリスト番号：	
GC条件 機 種： HP5890II 検出器： FID カラム液層： VOCOL カラム内径： 0.32mm カラム長さ： 60m カラム膜厚： 3.0μm 温度条件： 40℃ (3min) → 5℃/min → 120℃ ピーク 保持時間： 6.78min PTRI： 410 その他： 線速度 22cm/sec ヘッド圧 100kPa			
備考および構造式 H₂C=CH Cl			

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 1 ml 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を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.×3μm

(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 : 300μA 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-ブプロプロパン : 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-ブプロフルオロベンゼン : 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、パーシ絶対量 (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]

$$\text{計算値 } (\mu\text{g/l}) = \frac{\text{検出量 (ng)}}{\text{パーシ容量 (ml)}}$$

[底質]

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

[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 μg/Kg·wet
1-クロロブタン	3.0 ng/l	10 ng/l	6.8 μg/Kg·wet
3, 4-ジクロロ-1-ブテン	3.3 ng/l	11 ng/l	3.3 μg/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	Fd
	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

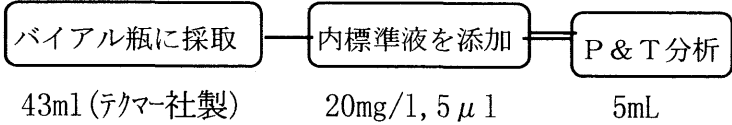
	底質	底質 +200ng	回収量	回収率	標準偏差	検出限界	LCL _{DL}	UCL _{DL}
単位	ng	ng	ng	%	ng	ng/g	ng/g	ng/g
塩化ビニル	0	126	126	63	46.6	29	19	64
2-プロポキシプロパン	0	177	177	88	10.6	6.7	4.3	15
1-クロロブタン	1	179	178	89	10.8	6.8	4.3	15
3,4-ジクロ-1-ブテン	0	176	176	88	5.3	3.3	2.1	7.3
クロロベンゼン	15	182	167	84	9.5	5.9	3.8	13
スチレン	1	159	158	79	5.0	3.1	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 5 g に各標準液 2 0 0 ng 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。

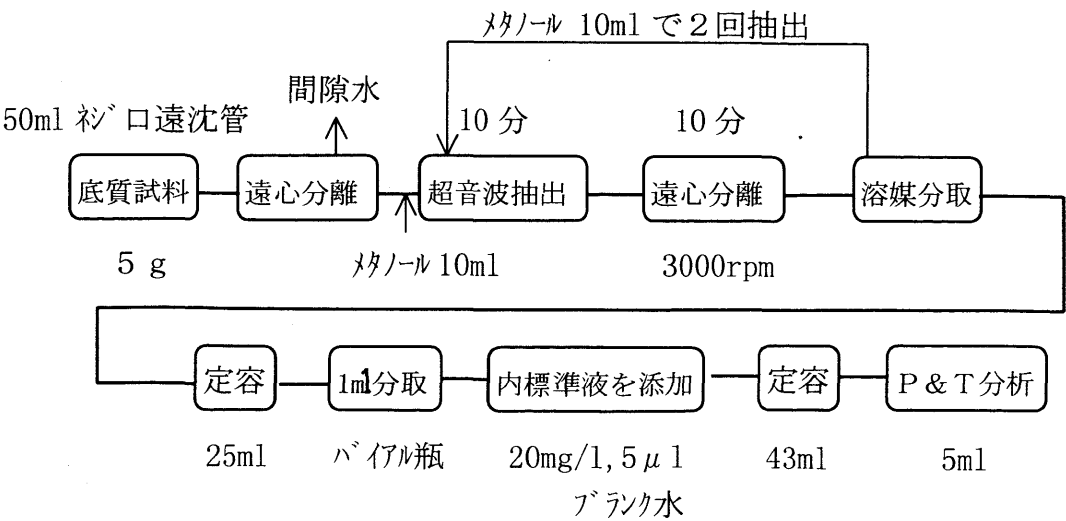
§ 2 解 説

【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-ブロモフロバン	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	99	42	—
7	20	99	43	41
9	20	96	36	—

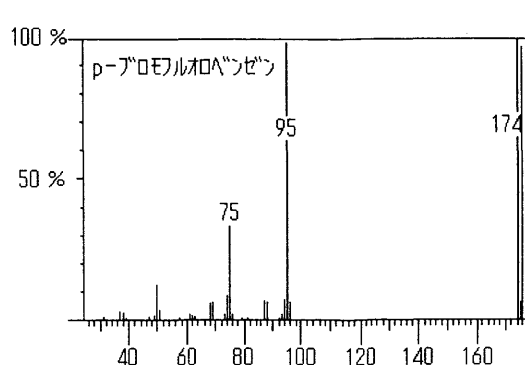
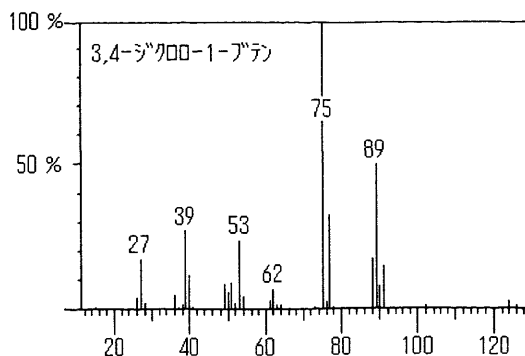
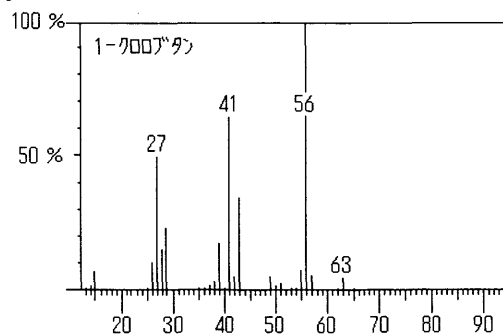
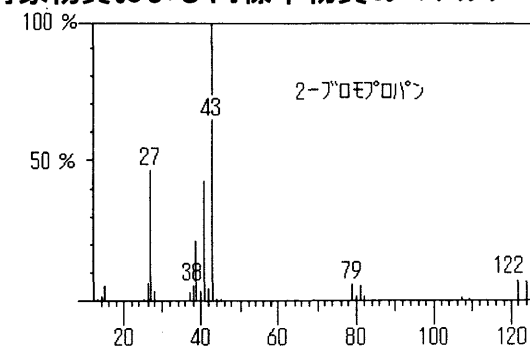
1-クロロブタン

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

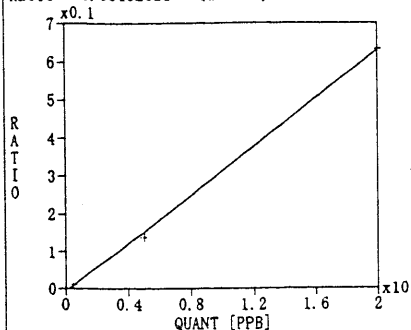


4 検量線

Calibration Curve Report for File : NEWANSIM

97/05/04 09:57:50

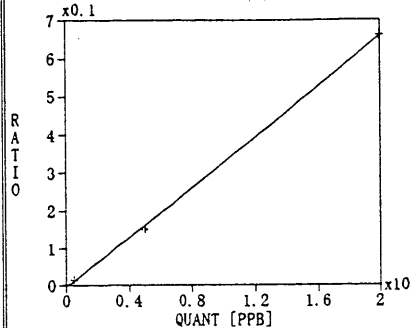
Compound Name : Vinyl chloride
Q Ion (M/Z) : 62
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03182521 * Quantity - 0.00747364995



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

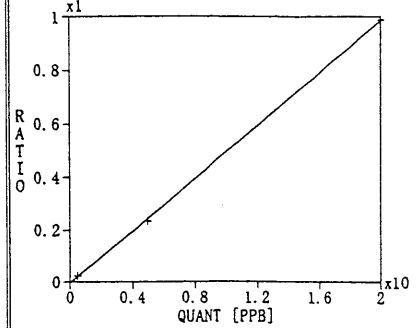
Compound Name : 2-Bromo propane
Q Ion (M/Z) : 43
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03311979 * Quantity - 0.00518393635



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

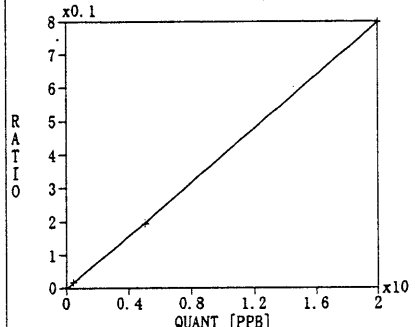
Compound Name : 1-Chloro butane
Q Ion (M/Z) : 56
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.04958003 * Quantity - 0.00553811352



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

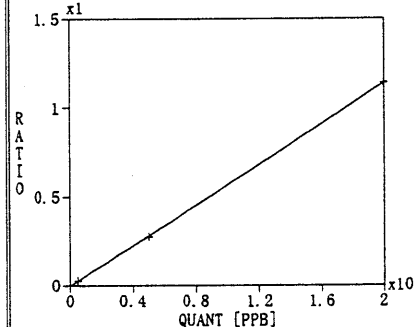
Compound Name : 3,4-Dichloro-1-buten
Q Ion (M/Z) : 75
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03996916 * Quantity - 0.00302115554



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

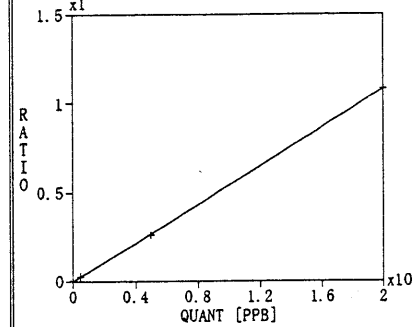
Compound Name : Chloro benzene
Q Ion (M/Z) : 112
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.0568089 * Quantity - 0.00331687243



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

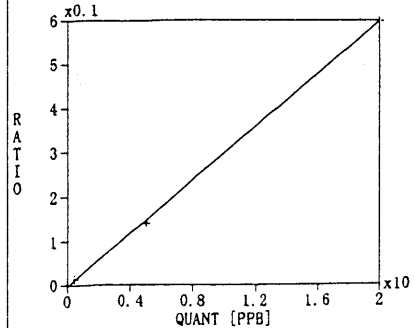
Compound Name : Styrene
Q Ion (M/Z) : 104
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.05387285 * Quantity - 0.0027603229



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

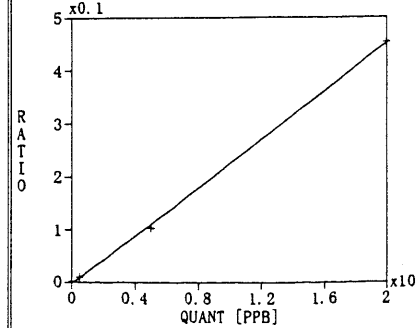
Compound Name : 1-Methylethenyl benz
Q Ion (M/Z) : 118
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 0.03000427 * Quantity - 0.00337953173



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	

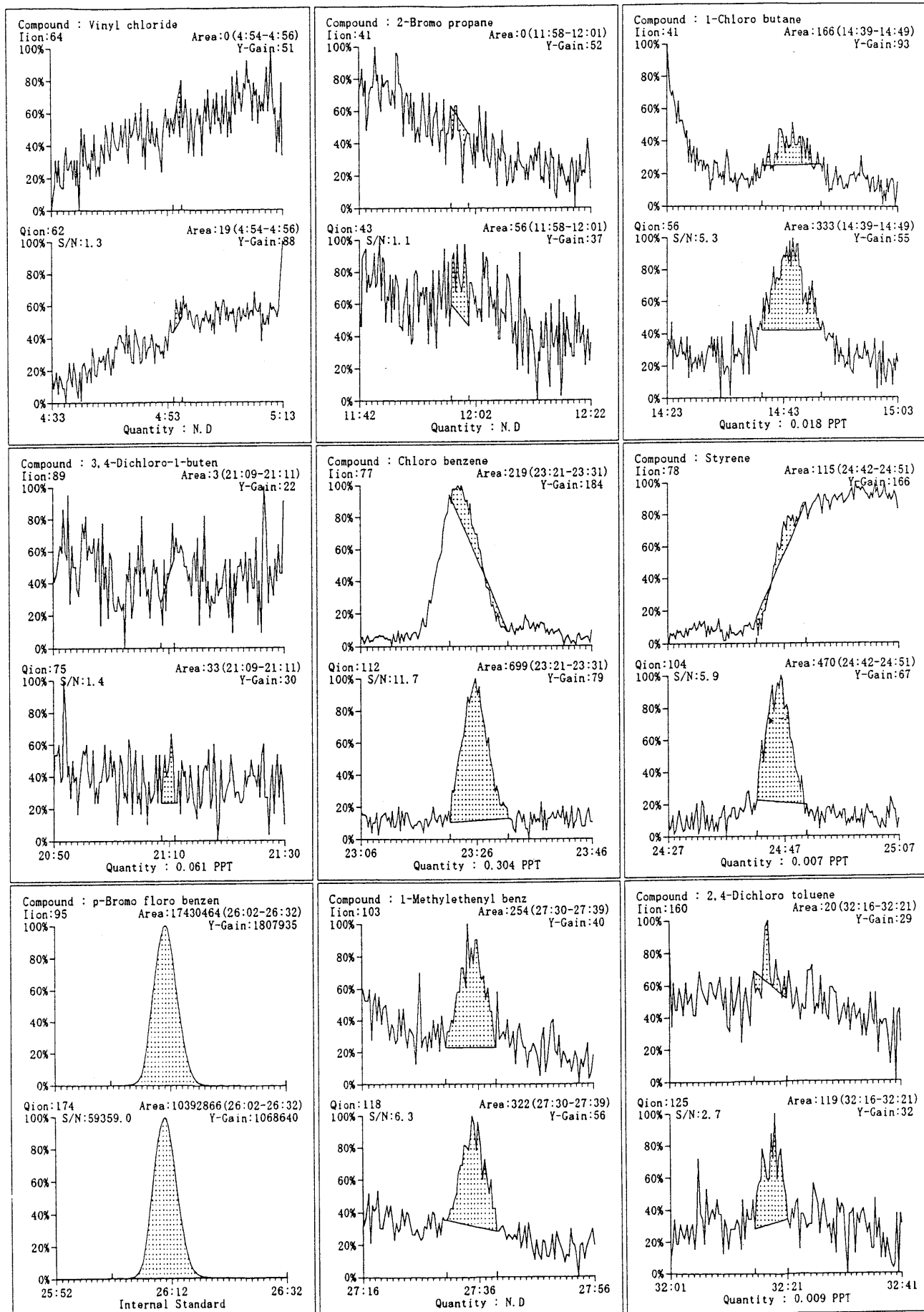
MEAN PERCENT ERROR [ABS VAL] 6.96
CORRELATIVE COEFFICIENT 0.9997088

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

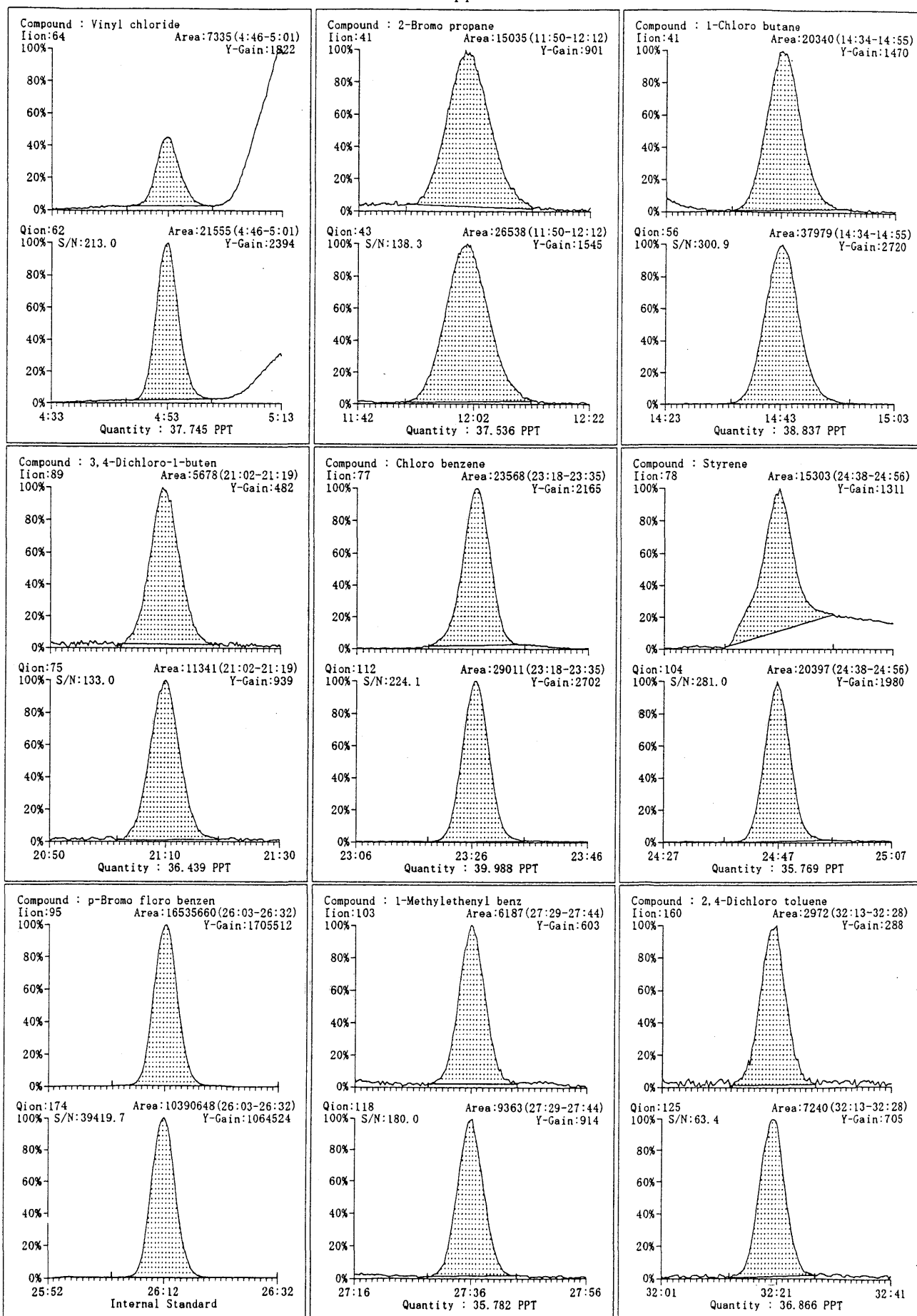
97/05/04 10:21:27



[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

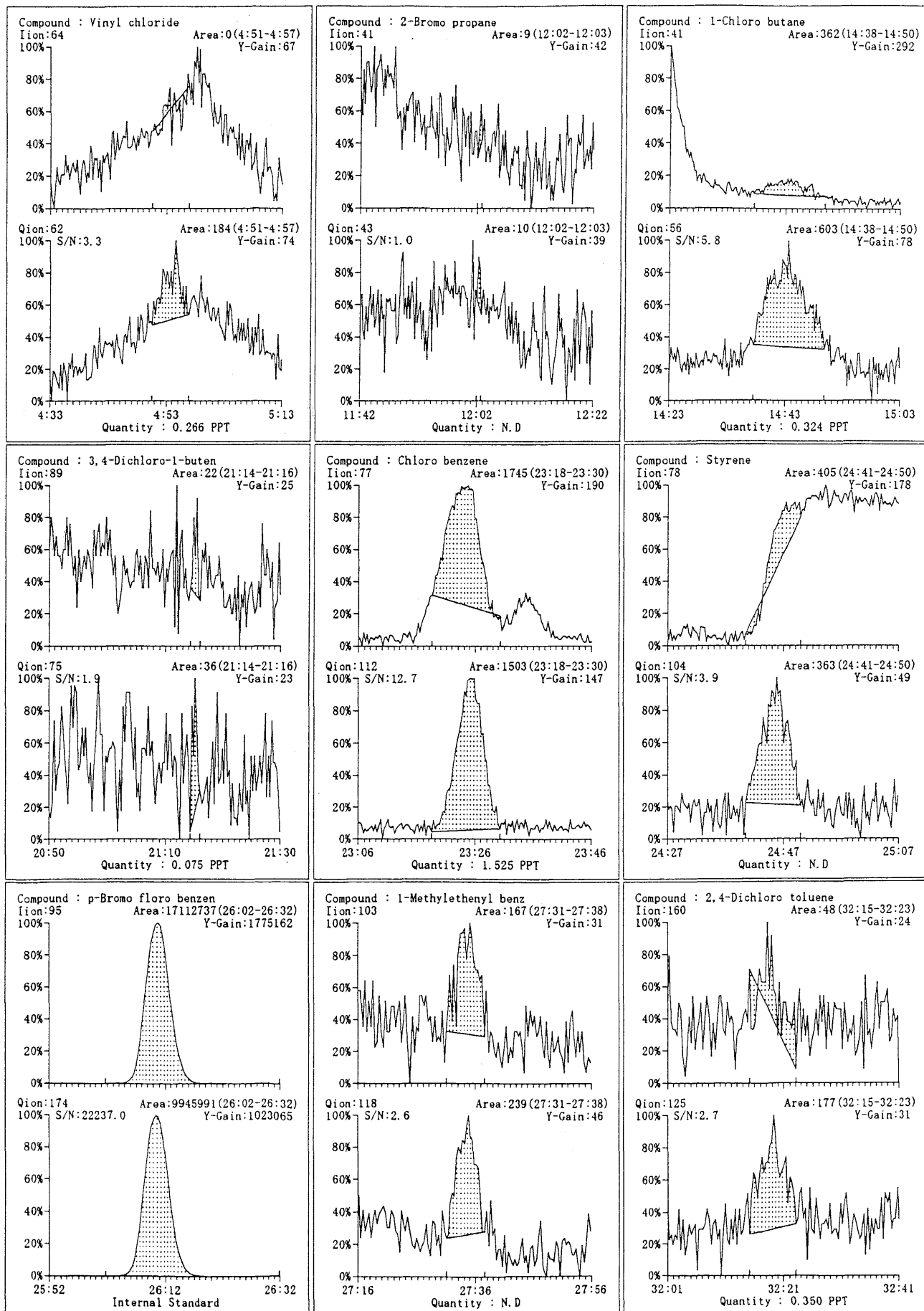
97/05/04 10:21:27



[海水（無添加）のクロマトグラム]

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

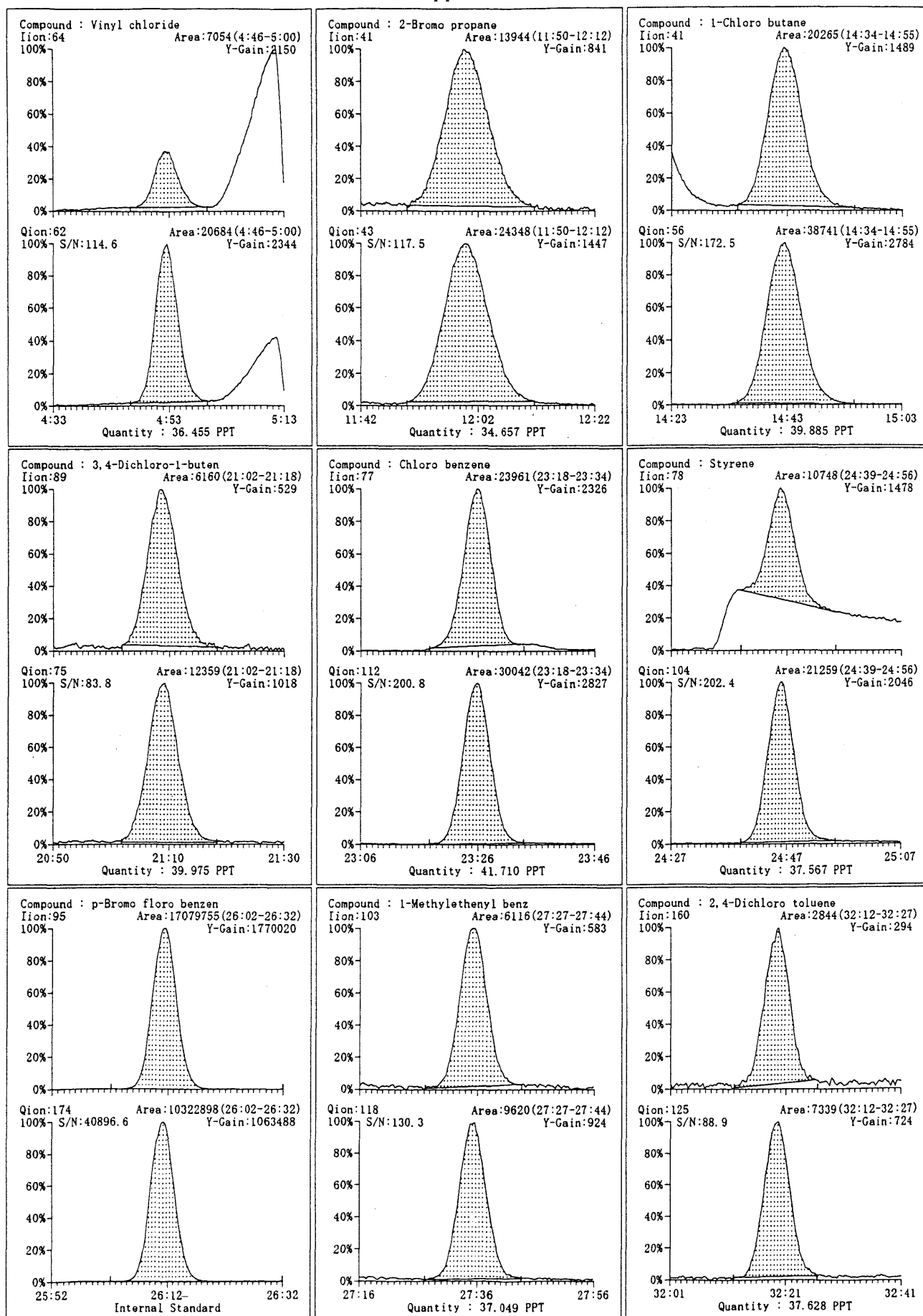
97/05/04 10:21:27



[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

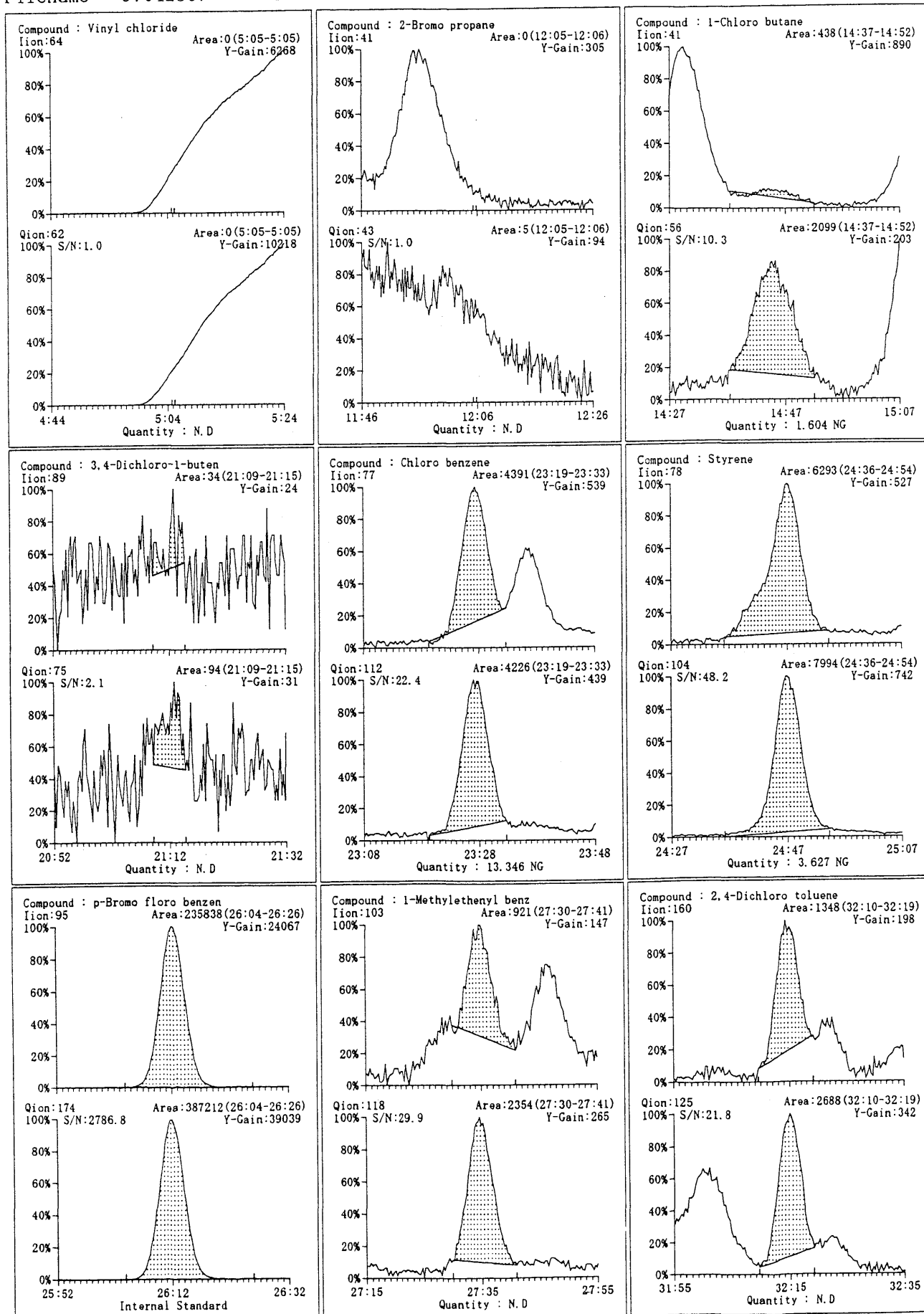
97/05/04 10:21:27



[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

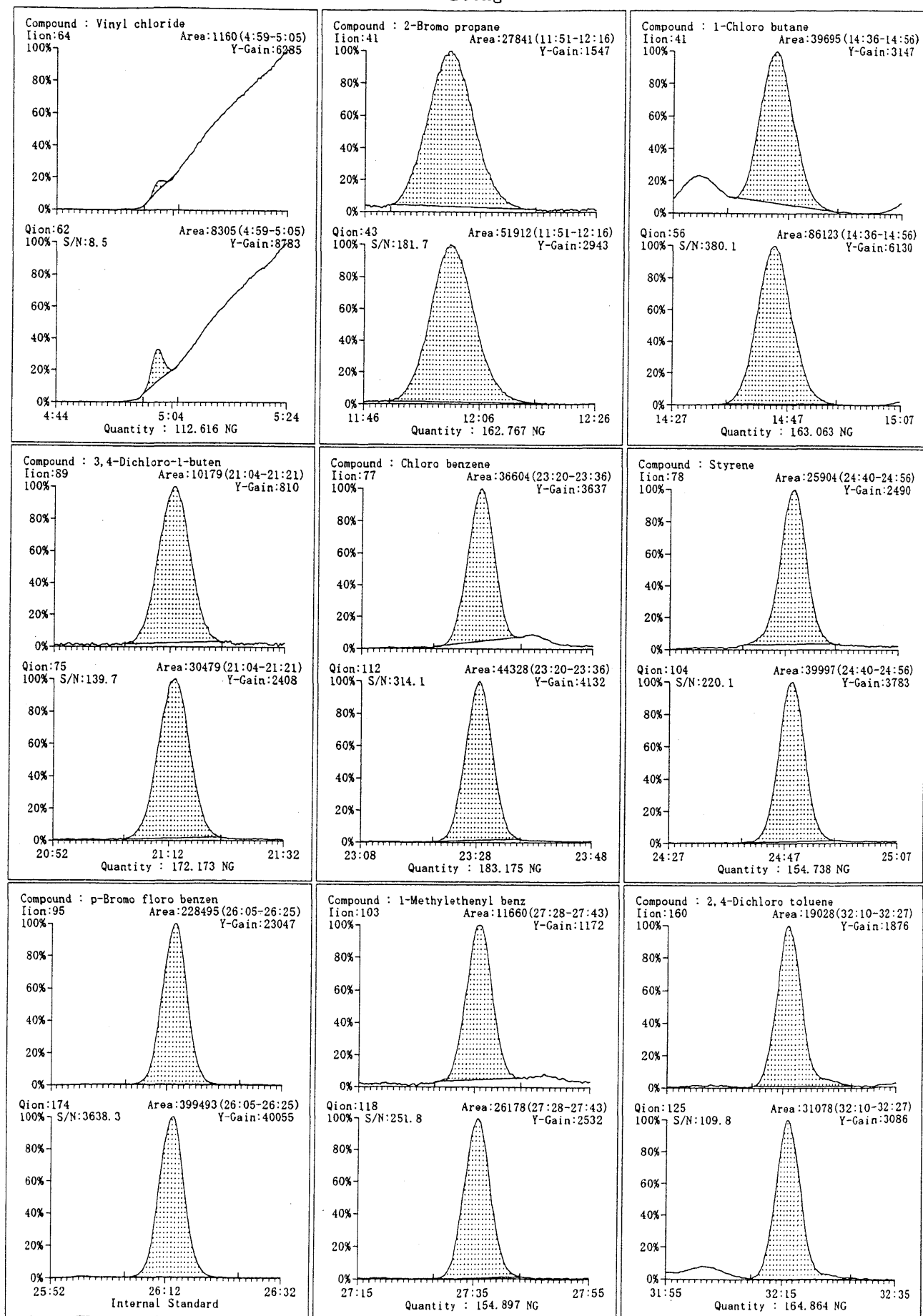
97/05/04 10:43:10



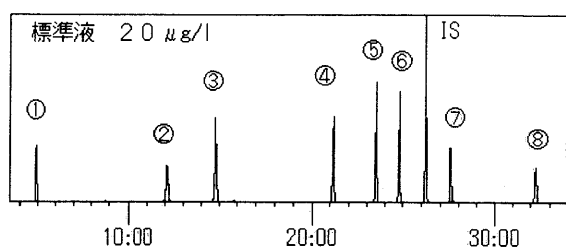
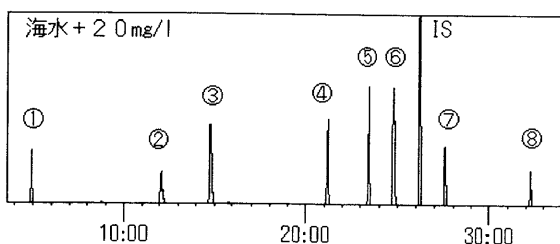
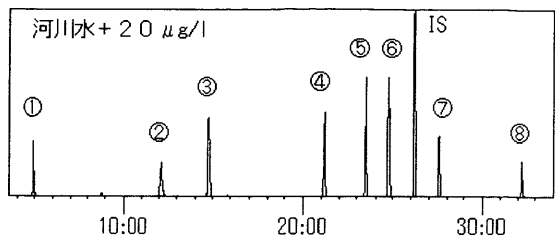
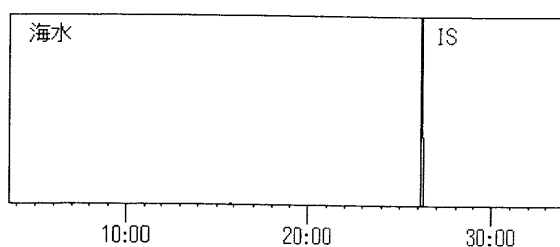
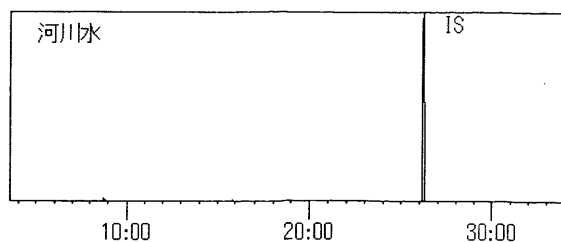
[標準底質+標準200 ng 添加のクロマトグラム]

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
 F A X：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.

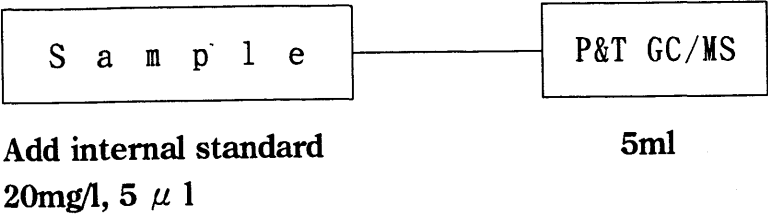
Sediment samples are extracted with methanol. One ml of methanol extract is taken in the Purge & Trap vials, and filled blank water.

The subsequent procedure is the same as water samples.

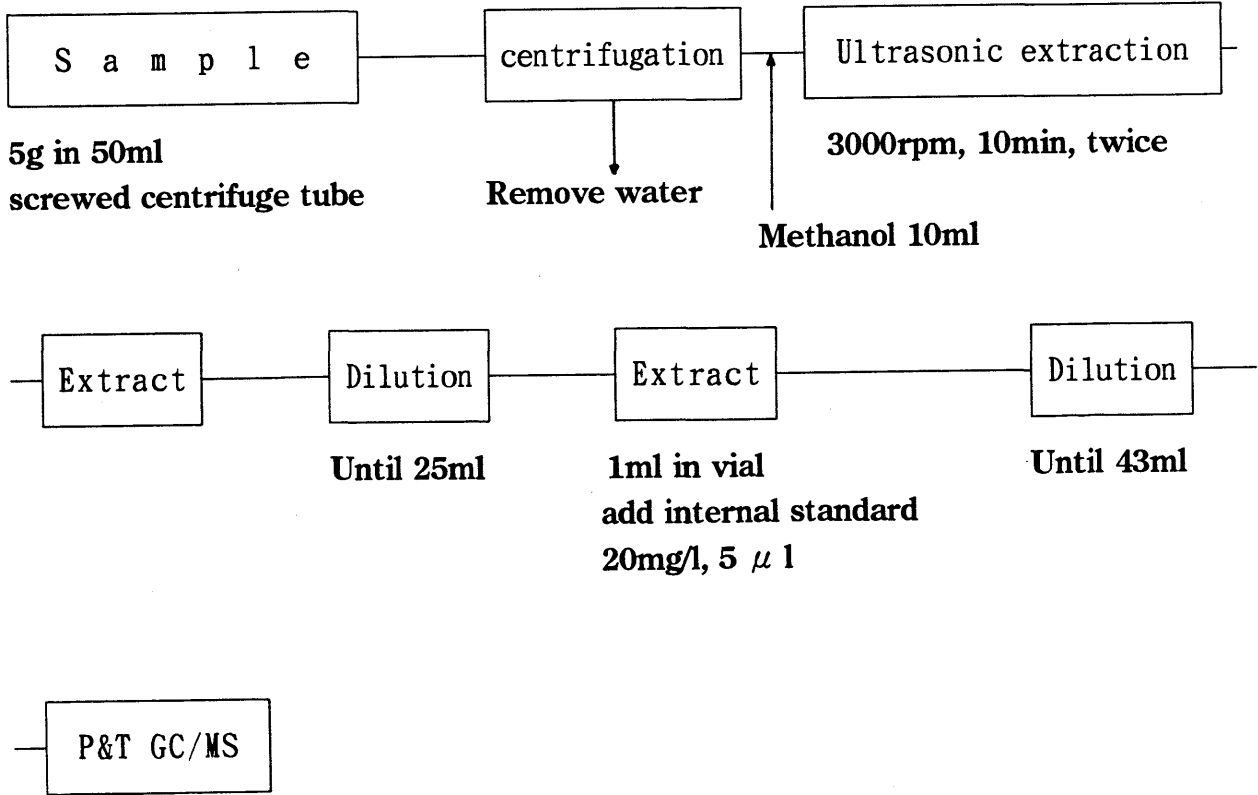
2 – Bromopropane, 1 – Chlorobutane and 3,4– Dichloro– 1–butene

Flowchart

Water samples



Sediment samples



p-tert-ブチルフェノール 6-tert-ブチル-2,4-キシレノール
ノニルフェノール

化学名 1) p-tert-ブチルフェノール $C_{10}H_{14}O$

p-tert-butylphenol

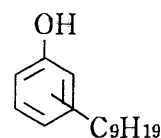
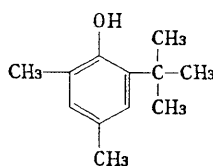
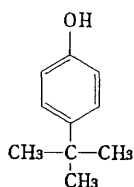
2) 6-tert-ブチル-2,4-キシレノール $C_{12}H_{18}O$

6-tert-butyl-2,4-xenolol

3) ノニルフェノール $C_{15}H_{24}O$

nonylphenol

① p-tert-ブチルフェノール ② 6-tert-ブチル-2,4-キシレノール ③ ノニルフェノール（異性体混合物）
 $C_{10}H_{14}O$ $C_{12}H_{18}O$ $C_{15}H_{24}O$



物性及び用途

物質	分子量	沸点 (°C)	融点 (°C)	Log Pow	水溶解度 (mg/ℓ)	用 途
①	150.22	237	98	2.50*	5.0×10^2 *	可塑剤
②	178.27	249	22.3	3.68*	1.5×10^2 *	
③	220.35	293-297		4.46*	5.6*	界面活性剤

*：分析法開発マニュアルに記載された方法による実験値

§1 分 析 法

分析法要旨

水質試料はL-アスコルビン酸を加え、塩酸酸性下でディスク型固相抽出を行い、内標準液添加後、脱水、濃縮する。その後、ペンタフルオロベンジルブロマイド (PFBB) で誘導体化 (注1) し、誘導体化物をヘキサンで抽出してキャピラリーGC/MSで測定・定量する。

底質試料は、水蒸気蒸留後、L-アスコルビン酸を加え、塩酸酸性下でディスク型固相抽出を行う。溶出液に内標準液添加後、脱水し、還元銅を加え硫黄を除去する。その後濃縮し、PFBBで誘導体化する。誘導体化物をヘキサンで抽出し、キャピラリーGC/MSで測定・定量する。

試 験 法

【試料の採取及び保存】

環境庁「化学物質環境調査試料採取要領」に従う。水質試料については試料採取後、直ちにL-アスコルビン酸（試料1ℓにつきL-アスコルビン酸1g）で固定する。

【試料の前処理】

〔水質試料〕

試料500mlにL-アスコルビン酸500mg、塩酸1mlを加え、あらかじめコンディショニング（注2）を行った抽出用ディスク（XDB-XD）に通水する（注3）。通水終了後、受器（10mlKD濃縮管）をセットし、アセトン1ml、ジクロロメタン6ml、n-ヘキサン2mlの順で溶出する（注4）。溶出液に内標準液（フェナンスレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀混合10mg/ℓヘキサン溶液）100μℓと無水硫酸ナトリウム4gを加え激しく振り混ぜて脱水し、綿栓した小ロートを使って濾過する。残さはさらにジクロロメタン2mlで洗浄して合わせる（注5）。窒素吹き付けにより約1mlに濃縮する。2-プロパノール0.1mlを添加し、さらに窒素吹き付けを行い0.1mlまで濃縮し試料前処理液とする（注6）。

〔底質試料〕

試料10gを量り採りリン酸1ml、10%硫酸銅20ml、精製水20mlを加え水蒸気蒸留を行う。留出液500mlにL-アスコルビン酸500mg、塩酸1mlを添加し、あらかじめコンディショニングを行った抽出用ディスク（XDB-XD）に通水する。通水終了後、受器（10mlKD濃縮管）をセットし、アセトン1ml、ジクロロメタン6ml、n-ヘキサン2mlの順で溶出する。溶出液に内標準液（フェナンスレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀混合10mg/ℓヘキサン溶液）100μℓと無水硫酸ナトリウム4gを加え激しく振り混ぜて脱水する。その後、還元銅2gを添加し激しく振り混ぜて硫黄除去（注7）を行い、綿栓した小ロートを使って濾過する。残さはさらにジクロロメタン2mlで洗浄して合わせる。窒素吹き付けにより約1mlに濃縮する。2-プロパノール0.1mlを添加し、さらに窒素吹き付けを行い0.1mlまで濃縮し試料前処理液とする。

【試料液の調製】

試料前処理液にPFBB溶液1ml及び炭酸カリウム約3mg（ミクロスパーテル1杯）を添加し、ウォーターバスを用いて80℃で30分間加熱する（注8）。室温で15分間放冷後、精製水4ml、n-ヘキサン1mlを添加し激しく振り混ぜる。静置後、ヘキサン層を約0.5ml分取し少量の無水硫酸ナトリウムで脱水し試料液とする。

【空試験液の調製】

水質試料については500mlのミネラルウォーターを、底質試料については10mlのミネラルウォーターを用い【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験液とする。

【PFBB誘導体標準溶液の調製】

各標準物質を精秤しアセトンに溶解して1000mg/ℓ程度の標準溶液を調製する。各標準溶液を混合しn-ヘキサンで希釈してp-tert-ブチルフェノール、6-tert-ブチル-2,4-キシレノールについては10mg/ℓ、ノニルフェノールについては100mg/ℓのn-ヘキサン標準混合溶液とする（注9）。標準混合溶液10～200μℓ及び内部標準溶液（フェナンスレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀混合10mg/ℓヘキサン溶液）100μℓを10mlのKD濃縮管に取り、n-ヘキサンで1mlにする。各標準混合溶液に2-プロパノールを0.1ml添加し、窒素吹き付けを行い0.1mlまで濃縮する。PFBB溶液1ml及び炭酸カリウム約3mgを添加し、ウォーターバスを用いて80℃で30分間加熱する。室温で15分間放冷後、精製水4ml、n-ヘキサン1mlを添加し激しく振り混ぜる。静置後、ヘキサン層を約0.5ml分取し少量の硫酸ナトリウムで脱水し検量線作成のためのPFBB誘導体標準溶液（p-tert-ブチルフェノール及び6-tert-ブチル-2,4-キシレノール0.1～2mg/ℓ、ノニルフェノール1～20mg/ℓ、内部標準物質1mg/ℓ）を作成する。

【測定】

〔GC/MS測定条件〕

カラム : J&W DB-1701 (14%*Cyanopropylphenyl*-86%*Methyl*)
30m×0.25mm 0.25μm film thickness
カラム温度 : Oven 50°C to 280°C programed at 10°C/min
注入口温度 : 250°C
インターフェイス温度 : 280°C
イオン化電圧 : 70eV
キャリアガス : He (1ml/min, 12psi)
注入方法 : Splitless (purge off 1.0min) 2 μℓ
モニターイオン : p-tert-butylphenol : 315 (330) () は確認用
6-tert-butyl-2,4-xyleneol : 358 (177)
nonylphenol : 315 (329) 注10)
phenanthrene-d₁₀ : 188
fluoranthene-d₁₀ : 212

〔検量線〕

検量線用PFBB誘導体標準液各 2 μℓ をGC/MSに注入し、標準物質と内標準物質の濃度比とピーク面積比から検量線を作成する。

〔定 量〕

試料液 2 μℓ をGC/MSに注入し、得られた目的物質と内標準物質のピーク面積比から検量線により濃度比を求め、次項の計算式により試料中の濃度を算出する。ノニルフェノールについては、図 5－2 の m/z 315 の a + b、c および d の各ピークを内部標準フルオランテンー-d₁₀より定量し、その平均値をノニルフェノールの測定値とする。

〔計算式〕

試料中濃度 (μg/ℓ または μg/kg) =
$$\frac{\text{検量線から求めた濃度比} \times \text{内標準添加量 (μg)}}{\text{試料量 (ℓ または kg)}}$$

〔検出限界及び定量限界〕

本分析法による検出限界及び定量限界を下に示す。(注11)

	水 質 (μg/ℓ)		底 質 (μg/kg)
	検 出 限 界	定 量 限 界	検 出 限 界
p-tert-ブチルフェノール	0.076	0.254	13.2
6-tert-ブチル-2,4-キシレノール	0.322	1.075	3.15
ノニルフェノール	1.109	3.697	114.6

【試薬・器具】

〔試薬〕

p-tert-ブチルフェノール：試薬一級（和光純薬）
6-tert-ブチル-2,4-キシレノール：試薬一級（東京化成）
ノニルフェノール：（アルドリッチ）（注12）
フェナンスレン-d₁₀：（CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES（CIL））
フルオランテン-d₁₀：（CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES（CIL））
固相ディスクXDB-XD（ポリスチレンジビニルベンゼン系、47mm）：3M製（ジーエルサイエンス）
ジクロロメタン、アセトン、n-ヘキサン、メタノール：残留農薬試験用（和光純薬）
無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用（和光純薬）
塩酸35%：有害金属測定用（和光純薬）
リン酸：試薬特級（和光純薬）
2-プロパノール：精密測定分析用（和光純薬）
ペンタフルオロベンジルブロマイド（PFBB）：試薬特級（東京化成）
18-クラウン-6：試薬特級（和光純薬）
炭酸カリウム（無水）：試薬特級（和光純薬）
PFBB溶液：1mlのPFBB及び1gの18-クラウン-6を2-プロパノールにとかし50mlとしたもの。（注13）
精製水：ミネラルウォーター

〔器具〕

水蒸気蒸留装置：底質試料の水蒸気蒸留に使用する。
漏斗：脱水濾過用。綿栓濾過を行う。
KD濃縮管：10ml
共栓付きメスシリンダー：500ml
ウォーターバス：PFBB化に用いる。
Extraction Disk用吸引マニホールド及びガラスウエアー：3M製（ジーエルサイエンス）
グラスフィルター：Grass Micronfibre GF/C47mmφ：Whatman製

注 解

- 注1）PFBB化はm-tert-ブチルフェノールとp-tert-ブチルフェノールの分離が不可能だったため行った。
- 注2）ディスクをセットした後、メタノール5ml、精製水30mlを順に通過させコンディショニングを行う。この際、空気をディスク内に入れると回収率の低下を伴う。そのためコンディショニングから試料通水まではディスクが液体で湿っているようにする。
- 注3）通水速度は回収率にほとんど影響しない。SS分を多く含む試料では著しく通水速度が低下する。このような場合はディスクにグラスフィルターを重ねる。また、試料に塩酸を加え1時間ぐらい放置することによって、通水がしやすくなる。
通気終了後、吸引を続けて通気脱水を行うと回収率が低下するので、通気脱水を行ってはいけない。
諸般の事情によりディスク抽出法が採用できない場合は、ジクロロメタンによる液液抽出法でもよい。この場合は塩化ナトリウム25gを添加し、ジクロロメタン50ml、25mlで2回抽出を行う。
- 注4）アセトン・ジクロロメタン系では無水硫酸ナトリウムによる脱水は困難であるが、ヘキサン2mlを加えることにより容易に脱水できる。脱水が完全に行われたかどうかは抽出液の透明度で判断できる。
- 注5）脱水操作の前に内標準液を添加するのは、脱水により試料液が硫酸ナトリウムに包含されて完全に回収さ

れにくいためである。従って、内標準液を添加後よく振り混ぜてから無水硫酸ナトリウムを添加すること。

また、脱水を完全に行うために綿栓をした小ロートにも1g程度の無水硫酸ナトリウムを乗せておくとよい。

注6) アセトン、ジクロロメタン、n-ヘキサンが残れば誘導体化時に圧力がかかり、また乾固すると回収率が低下する。そこで2-プロパノールを0.1ml添加し、0.1mlまで濃縮することにより溶出溶媒を除去する。すなわちキーパーとして添加する。このとき乾固させてはいけない。

注7) 遊離の硫黄はPFBBによる誘導体化反応を阻害するので硫黄除去を行う。

注8) ウォーターバスにKD濃縮管をつける時は、栓を開けて約1分間ウォーターバスにつけ、その後栓をする。

注9) ノニルフェノールは多くの異性体混合物なので、濃度は他の物質の10倍とする。

注10) ノニルフェノールは多くの異性体の混合物であり、マスペクトルもそれぞれ異なるので、代表的なフラグメントイオンとして選択した。全構成物質を代表するものではないが、定量には差し支えない。

注11) 検出限界及び定量限界は、「化学物質分析法開発マニュアル(案)」(昭和62年3月)に定められた方法に従い、以下の表1の算出表から算出した。

注12) ノニルフェノールについてはノニルフェノール(アルドリッチ社)、4-ノニルフェノール(東京化成)を分析したが、同じクロマトグラムであった。

注13) PFBB溶液は、冷暗所保存で調製後1週間使用可能である。また、PFBBは強い催涙性があるため、ドラフト内で使用する。PFBBに使用した器具は希水酸化ナトリウム溶液につけておいてから洗浄する。

表1 算出表

p-tert-ブチルフェノール

	水 質				底 質
試料濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	0.2	0.4	0.6	検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	15.2
応答値 (X)	0.2582	0.5150	0.7789	試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	50.0
標準偏差 (σ)	0.0103	0.0138	0.0379	分析値 (X)	45.3
検出力 (Dn)	0.0127	0.0170	0.0465	標準偏差 (Sc)	4.2
検出限界 ($D\times 3$)		0.076		検出限界 (DL, $\mu\text{g}/\text{kg}$)	13.2
定量限界 ($D\times 10$)		0.254		95%信頼区間	8.5-29.1
不偏分散 (Fd)		13.51			

6-tert-ブチル-2,4-キシレノール

	水 質				底 質
試料濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	0.2	0.4	0.6	検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	64.4
応答値 (X)	0.0077	0.0170	0.0211	試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	50.0
標準偏差 (σ)	0.0009	0.0025	0.0042	分析値 (X)	3.3
検出力 (Dn)	0.0391	0.0924	0.1910	標準偏差 (Sc)	1.0
検出限界 ($D\times 3$)		0.322		検出限界 (DL, $\mu\text{g}/\text{kg}$)	3.15
定量限界 ($D\times 10$)		1.075		95%信頼区間	2.0-6.9
不偏分散 (Fd)		19.99			

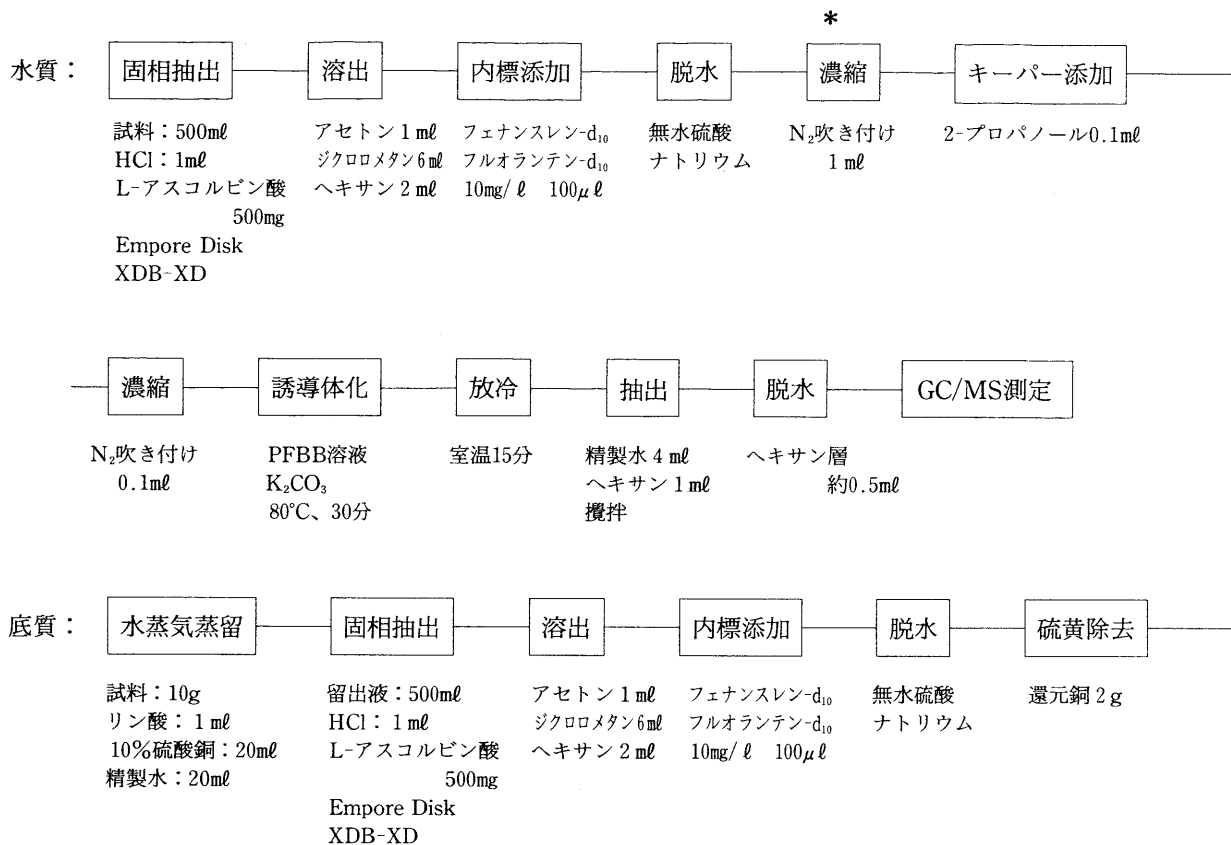
ノニルフェノール

	水 質				底 質
試料濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	2.0	4.0	6.0	検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	221.8
応答値 (X)	0.7745	1.7461	2.7475	試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	500
標準偏差 (σ)	0.0938	0.0748	0.1298	分析値 (X)	318
検出力 (Dn)	0.3852	0.2727	0.4511	標準偏差 (Sc)	36
検出限界 ($D\times 3$)		1.109		検出限界 (DL, $\mu\text{g}/\text{kg}$)	114.6
定量限界 ($D\times 10$)		3.697		95%信頼区間	73-252
不偏分散 (Fd)		3.01			

§ 2 解 説

【分 析 法】

〔分析法フローチャート〕



—— 以下

水質の*から

[分析法の検討]

1. 検量線

図 1 に検量線の例を示した。

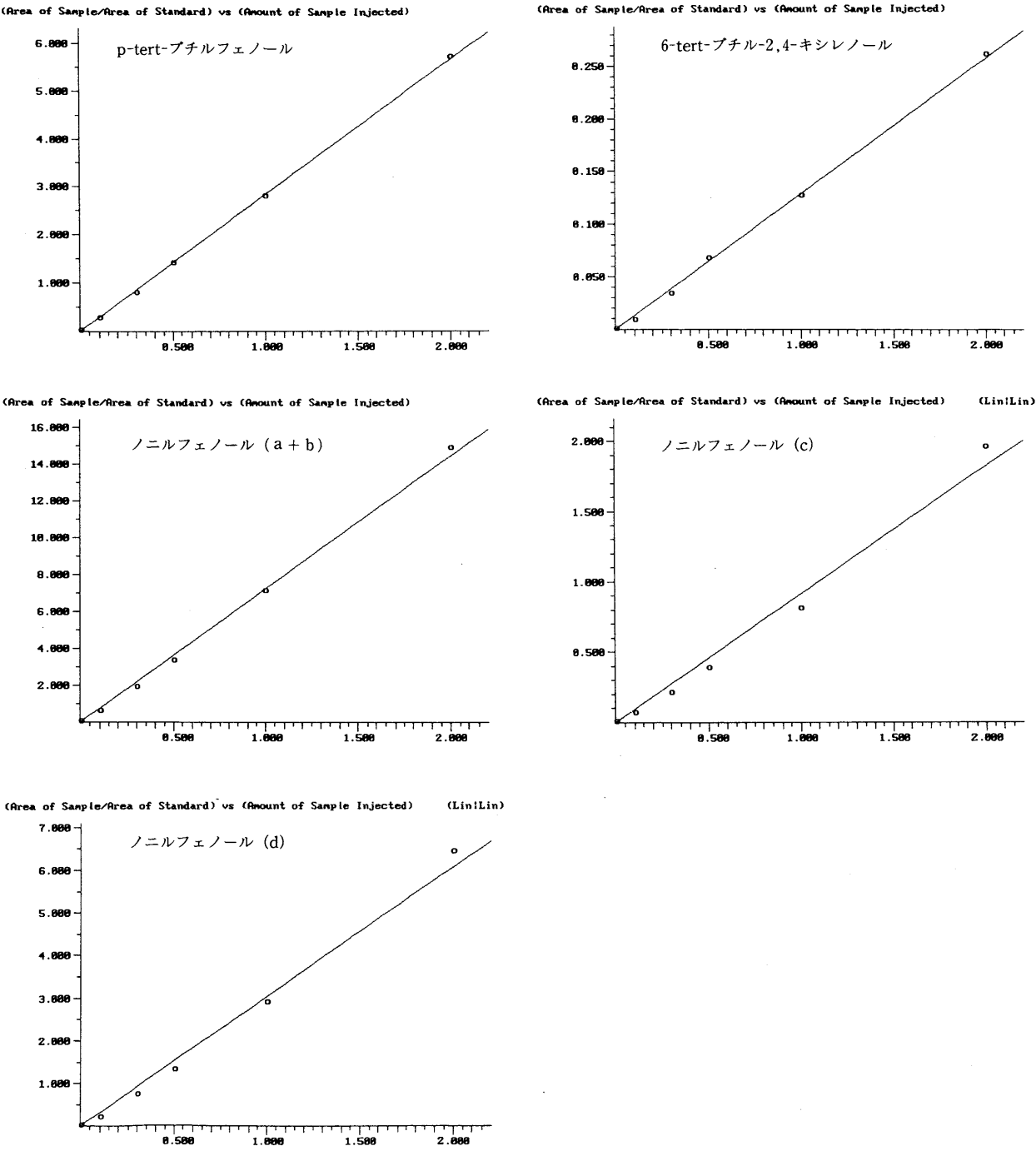


図 1 検量線

2. 低濃度添加回収実験結果

水質500ml、底質10gにそれぞれ所定の標準物質を添加し、本分析法に従って回収実験を行った。実験結果を表2に示した。

表2 添加回収実験結果

p-tert-ブチルフェノール

物質名	試料量	添加量(μg)	測定回数	回収率(%)	変動係数(%)
精製水	500ml	0.1	4	97.3	4.3
	500ml	0.2	4	98.1	4.6
	500ml	0.3	4	94.2	4.8
河川水	500ml	1.0	4	85.7	8.3
海水	500ml	1.0	4	82.6	7.1
底質	10g	0.5	7	89.2	9.3

6-tert-ブチル-2,4-キシレノール

物質名	試料量	添加量(μg)	測定回数	回収率(%)	変動係数(%)
精製水	500ml	0.1	4	70.5	12.1
	500ml	0.2	4	71.8	20.3
	500ml	0.3	4	63.2	18.9
河川水	500ml	1.0	4	48.8	30.7
海水	500ml	1.0	4	62.1	7.7
底質	10g	0.5	7	6.2	30.2

ノニルフェノール

物質名	試料量	添加量(μg)	測定回数	回収率(%)	変動係数(%)
精製水	500ml	1.0	4	87.2	9.5
	500ml	2.0	4	98.4	7.1
	500ml	3.0	4	96.7	4.0
河川水	500ml	10.0	4	78.6	4.2
海水	500ml	10.0	4	71.5	6.1
底質	10g	5.0	7	57.8	11.5

3. 分解性スクリーニング試験結果

所定の方法により測定した結果を表3に示した。

表3 分解性スクリーニング試験結果

p-tert-ブチルフェノール

pH	初期濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	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	1.0	88.9	93.3	
7	1.0	89.0	93.5	92.8
9	1.0	89.0	99.3	

6-tert-ブチル-2,4-キシレノール

pH	初期濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	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	1.0	89.7	93.2	
7	1.0	91.4	89.6	86.6
9	1.0	91.3	96.5	

ノニルフェノール

pH	初期濃度 ($\mu\text{g}/\ell$)	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	10.0	76.7	94.7	
7	10.0	83.9	93.7	92.0
9	10.0	76.3	100.9	

4. 水質試料の保存に関する検討

標準試料を添加した河川水500mlに、L-アスコルビン酸を添加した場合と添加しなかった場合のそれぞれの0日目、8日後、14日後の試料の回収率を表4に示した。すべての物質について8日後、14日後と日が経つに従って、回収率が低下していた。特に6-tert-ブチル-2,4-キシレノールは著しい回収率の低下があった。これらの分解はL-アスコルビン酸を加えることにより抑えることができることが分かった。この結果、L-アスコルビン酸を1ℓにつき1g添加すれば、試料は冷蔵庫中で1週間程度まで保存が可能である。

表 4 水質試料の保存試験結果

	L-アスコルビン酸無添加			L-アスコルビン酸添加		
	0 日目	8 日後	14 日後	0 日目	8 日後	14 日後
p-tert-ブチルフェノール	95.0%	85.2%	66.8%	91.9%	91.7%	82.2%
6-tert-ブチル-2,4-キシレノール	77.5%	35.1%	14.5%	84.2%	88.1%	79.6%
ノニルフェノール	107.8%	90.0%	73.5%	98.7%	97.2%	91.4%

試料：河川水（大川） 500ml

標準物質添加量：0.1μg（ノニルフェノール：1 μg）

L-アスコルビン酸添加量：500mg

5. 底質試料の保存に関する検討

底質10gに標準試料を添加し、添加後すぐと1日後の試料の回収率を表5に示す。6-tert-ブチル-2,4-キシレノールは1日後の回収率が26.5%であり、底質中では安定に存在せず回収率が低下することが分かった。

表 5 底質試料の保存試験結果

	添 加 後 す ぐ	添加後1夜冷蔵庫に保管後
p-tert-ブチルフェノール	104.0%	97.4%
6-tert-ブチル-2,4-キシレノール	77.2%	26.5%
ノニルフェノール	148.3%	140.1%

試料：底質

標準物質添加量：0.1μg（ノニルフェノール：1 μg）

6. 誘導体化条件の検討

PFBB誘導体化の反応機構を示した。

反応時間によるPFBB誘導体化率を調べるため、80℃で3時間反応させたときの誘導体化率を100%としたときの反応率を図2に示した。その結果、反応開始後5分間で誘導体化は終了したが、念のため30分間反応させることとした。

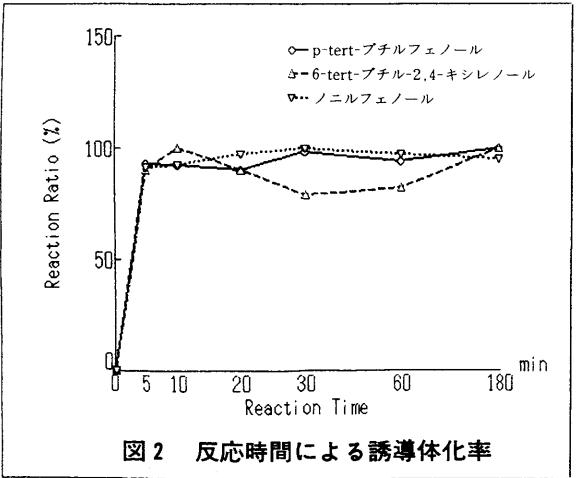
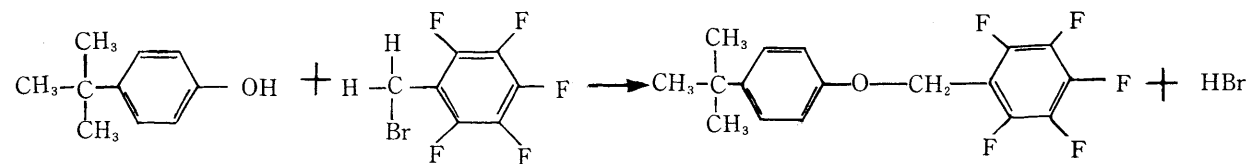


図 2 反応時間による誘導体化率



PFBB 誘導体化の反応機構

7. 水蒸気蒸留時の留出量検討

東京湾の底質に標準物質を添加した時の水蒸気蒸留時の留出パターンを図3に示した。p-tert-ブチルフェノール、6-tert-ブチル-2,4-キシレノールは流出量100mlで全て回収されているが、ノニルフェノールは500mlまで留出が続いた。そのため水蒸気蒸留時の留出量は500mlとすることとした。また、ノニルフェノールの回収率が100%を超えているのはもともと底質にノニルフェノールが含まれていたためである。

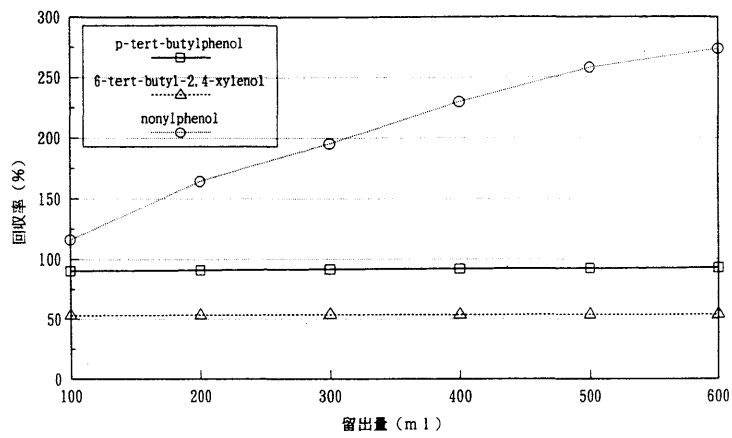
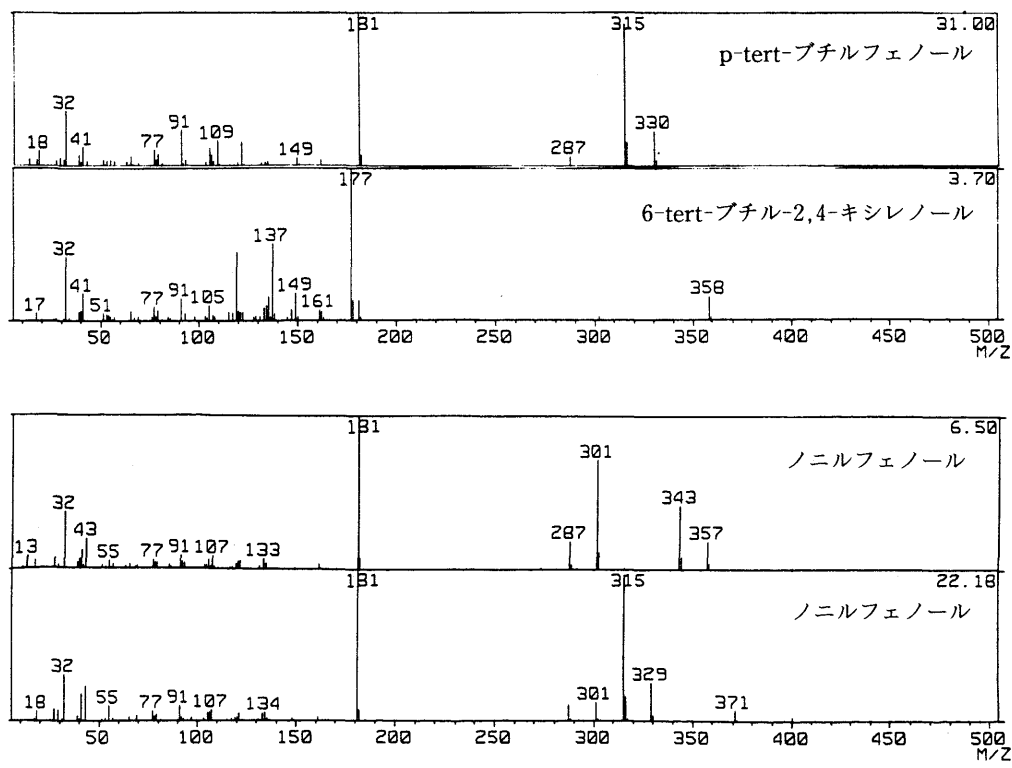


図3 底質の水蒸気留時の留出パターン

8. マススペクトル

図4にp-tert-ブチルフェノール、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール、ノニルフェノールのPFBB化物のマススペクトルを示した。



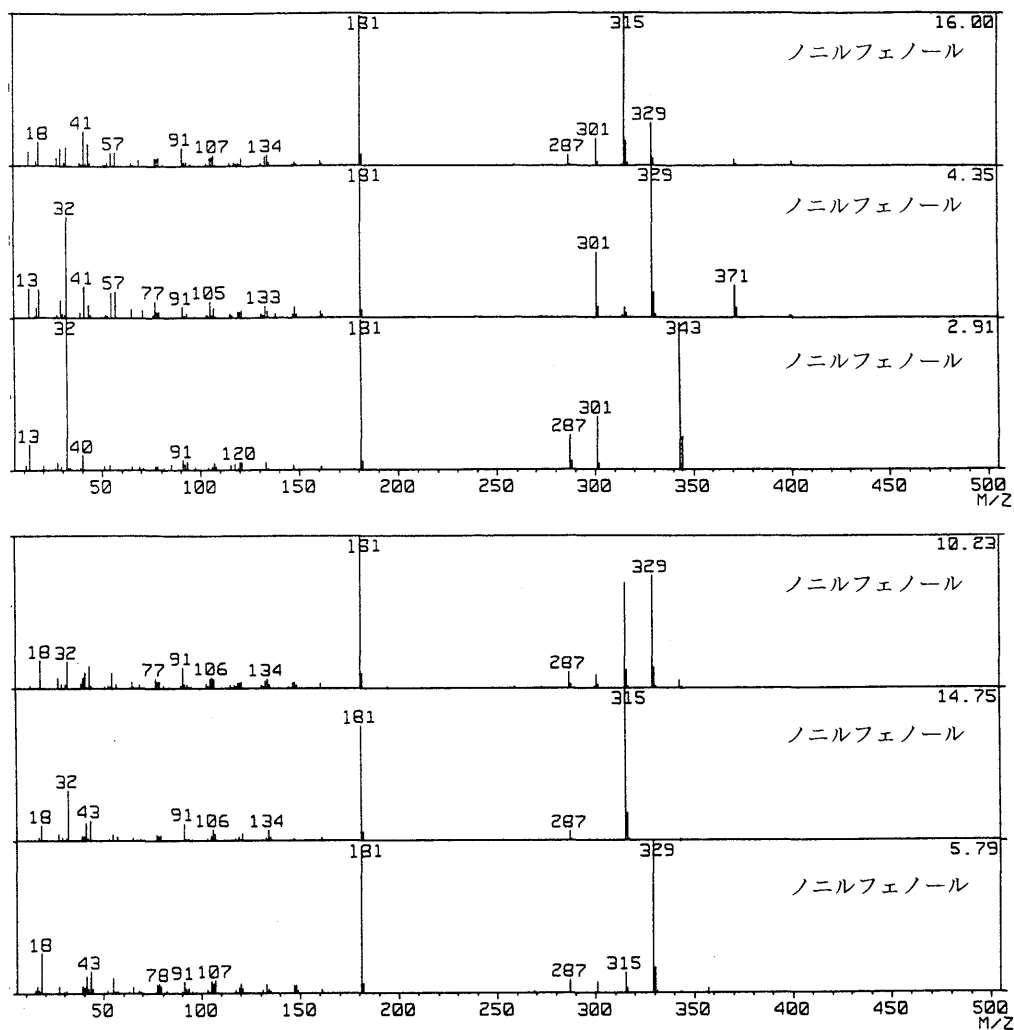
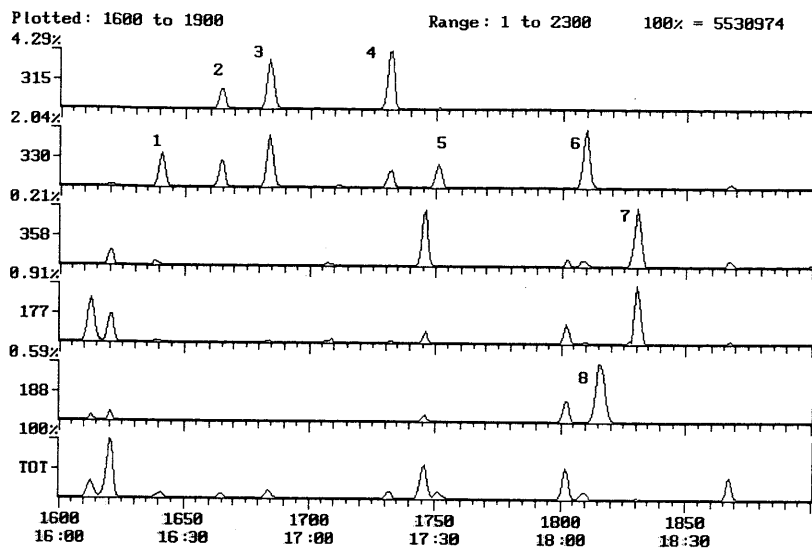


図4 PFBB 誘導体化物のマススペクトル

9. マスクロマトグラム

図5-1にp-tert-ブチルフェノール、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール、図5-2にノニルフェノールのPFBB化物の標準品及び内標準物質のマスクロマトグラムを示した。



1 : o-sec-Butylphenol 2 : o-tert-Butylphenol 3 : m-tert-Butylphenol 4 : p-tert-Butylphenol
5 : p-sec-Butylphenol 6 : p-n-Butylphenol 7 : 6-tert-Butyl-2,4-xyleneol 8 : phenanthrene-d₁₀

図5-1 ブチルフェノール (PFBB 化物) 類のマスクロマトグラム (2.0 μ g/ml)

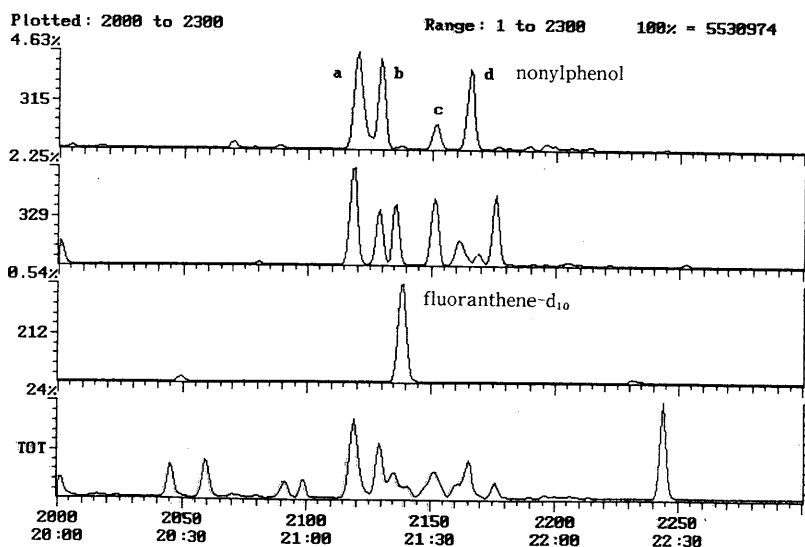


図5-2 ノニルフェノール (PFBB 化物) のマスクロマトグラム (20 μ g/ml)

〔環境試料分析〕

(p-tert-ブチルフェノール及び6-tert-ブチル-2,4-キシレノール)

河川水については大川（旧淀川）、海水については大阪港の試料を用いた。底質については東京湾（共通底質）からノニルフェノールが検出されたので、山間部の池の底質を使用した。図6に河川水及び図7に底質の分析例を示した。なお、東京湾底質の分析例を図8に示した。底質中の6-tert-ブチル-2,4-キシレノールについては分解が速いため検出される可能性は低い。

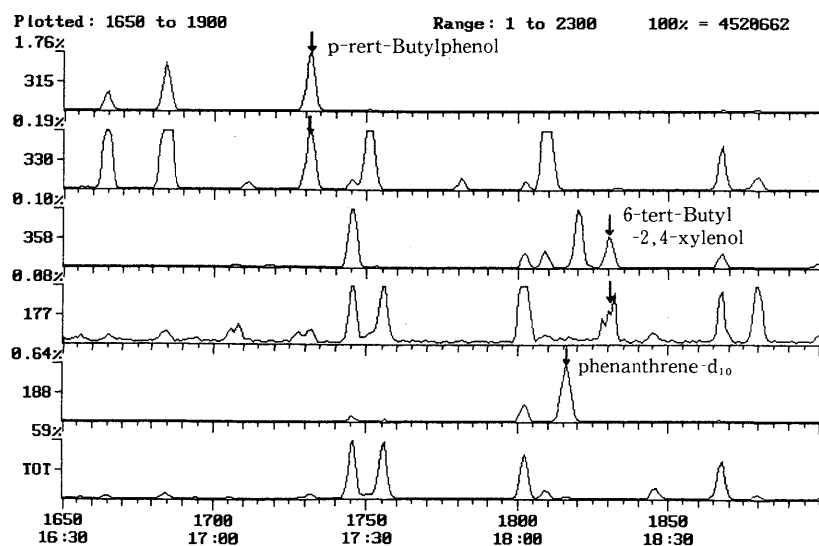
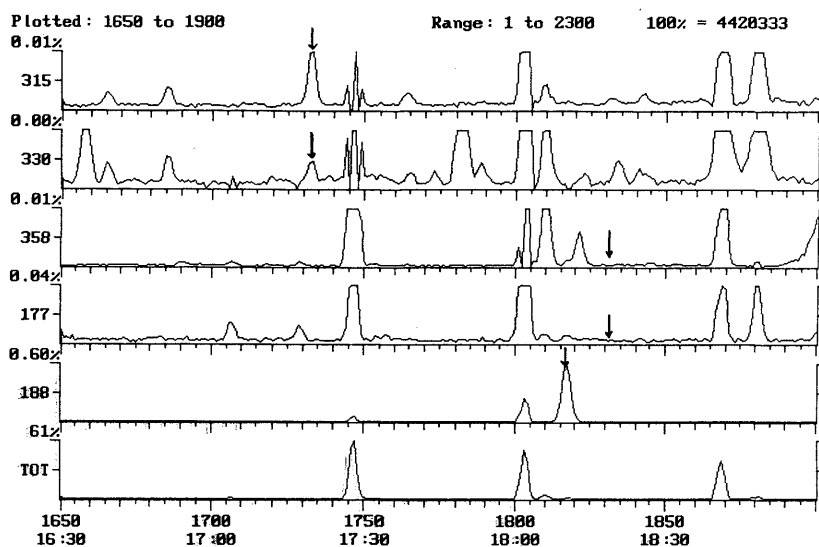


図6 河川水分析例

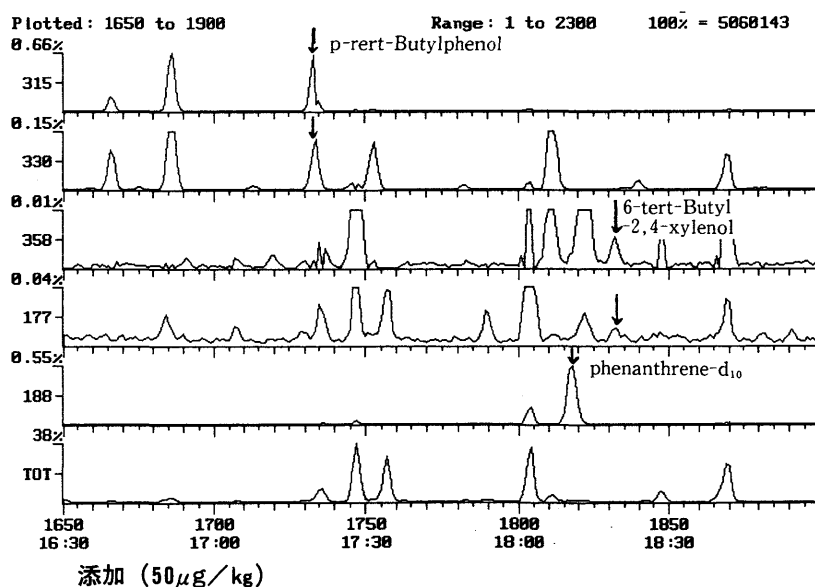
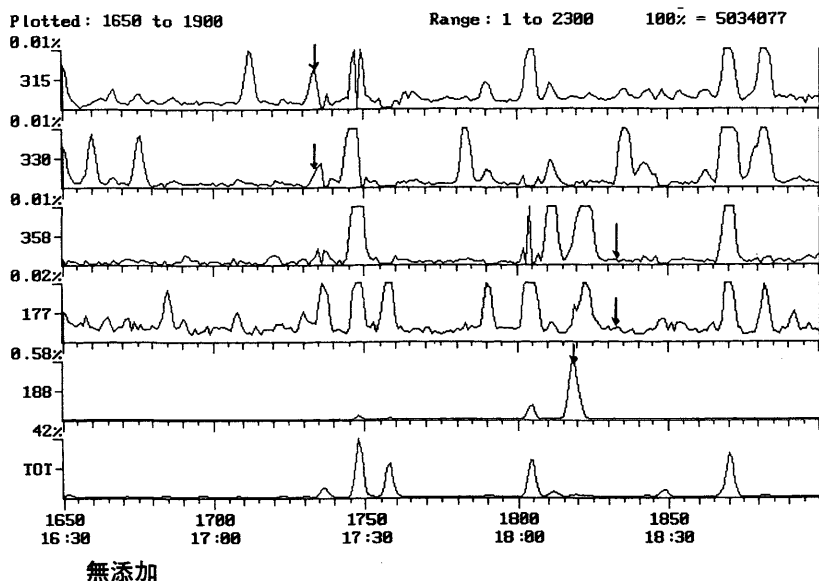


図 7 底質分析例

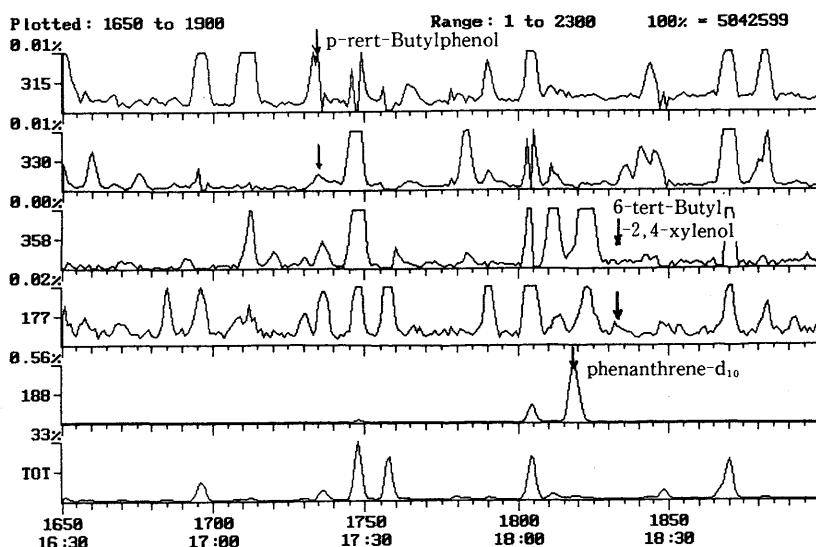
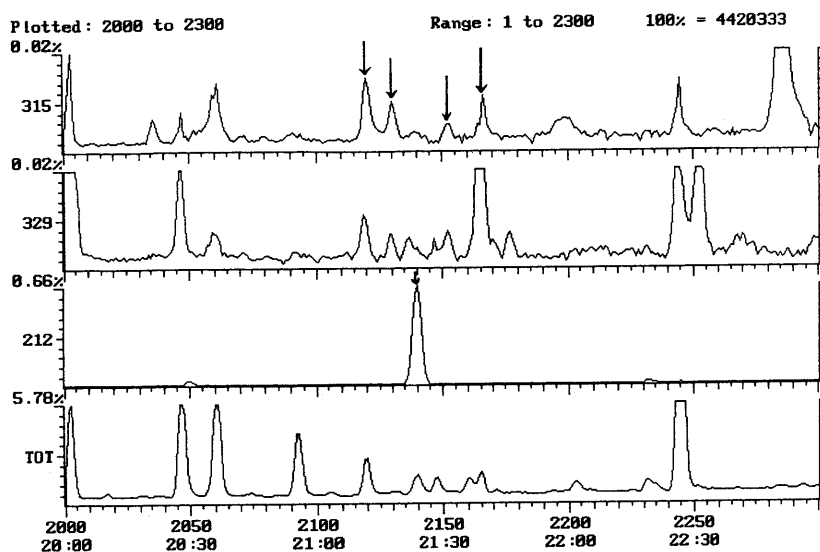


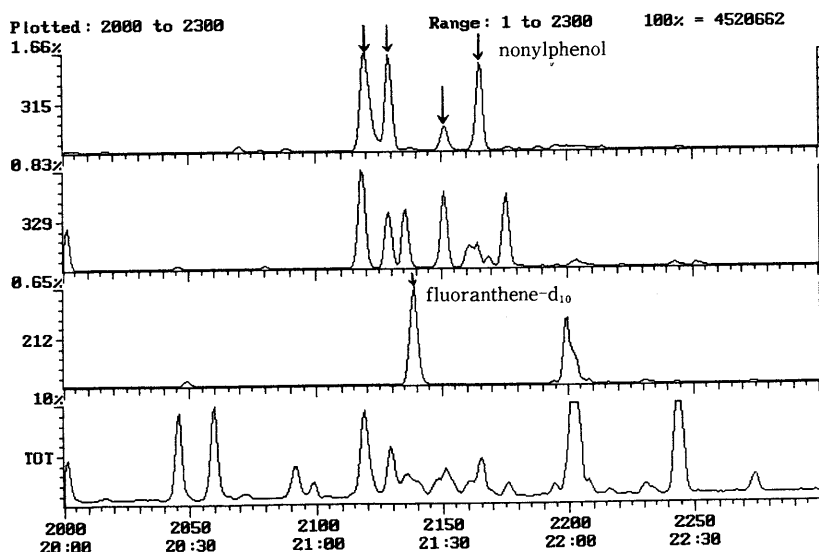
図 8 標準底質 (東京湾) 分析例

(ノニルフェノール)

図9に河川水及び図10に底質の分析例(マスクロマトグラム)を示した。それぞれの試料はp-tert-ブチルフェノール及び6-tert-ブチル-2,4-キシレノールと同じものを用いた。なお、東京湾底質の分析例を図11に示した。



無添加



添加 (20 µg/l)

図9 河川水分析例

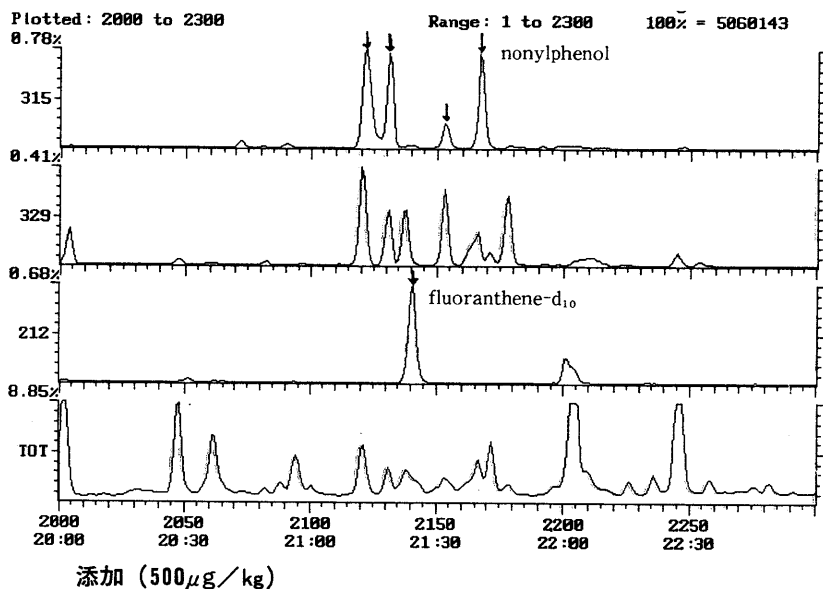
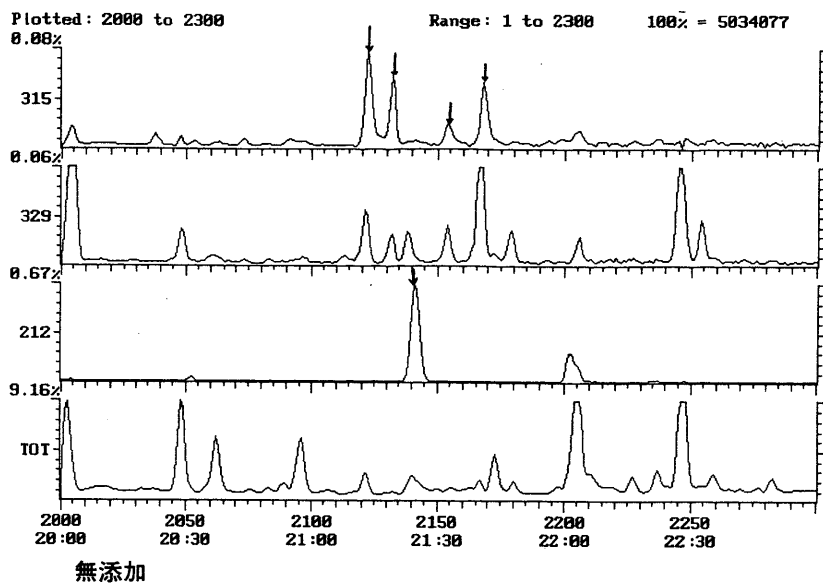


図10 底質分析例

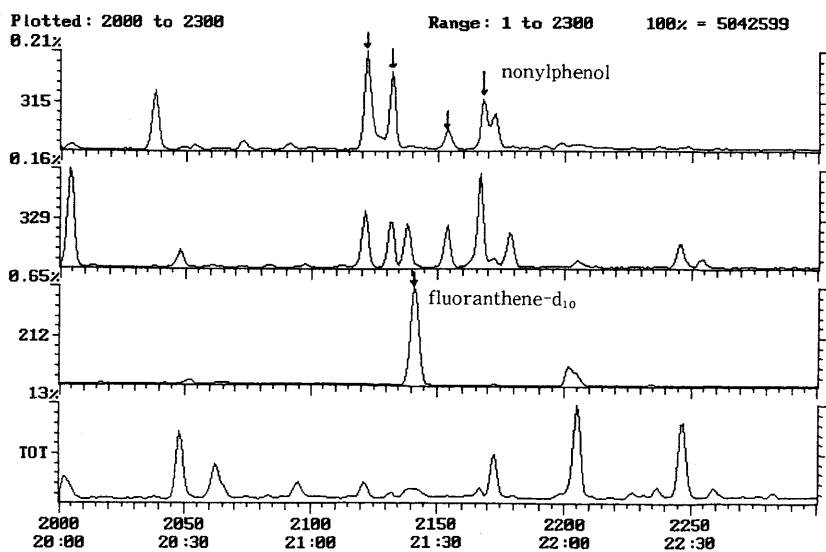


図11 標準底質 (東京湾) 分析例

【評 価】

本分析法により環境試料中に存在する微量のp-tert-ブチルフェノール、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール、ノニルフェノールを分析できる。ただし、6-tert-ブチル-2,4-キシレノールは底質中では安定に存在しないことから、底質の調査は不要だと思われる。

なお、本分析法で他の異性体（o-sec-ブチルフェノール、o-tert-ブチルフェノール、m-tert-ブチルフェノール、p-sec-ブチルフェノール、p-n-ブチルフェノール）も同時に分析できる。

参 考 文 献

- 1) 白根義治 p-オクチルフェノール、ノニルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール 昭和52年度化学物質分析法開発調査報告書
- 2) 竹内正博、土屋悦輝 p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール 平成7年度化学物質分析法開発調査報告書
- 3) 花田喜文、今泉五和男 2,3-ジクロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,5-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、3,5-ジクロロフェノール 平成7年度化学物質分析法開発調査報告書

担当者：小梶登志明 奥村為男 西川嘉範

連絡先：大阪府公害監視センター

大阪市東成区中道1-3-62

TEL 06-972-1321

FAX 06-972-7665

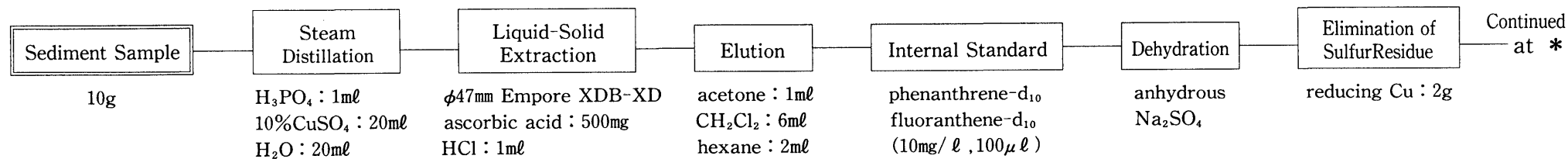
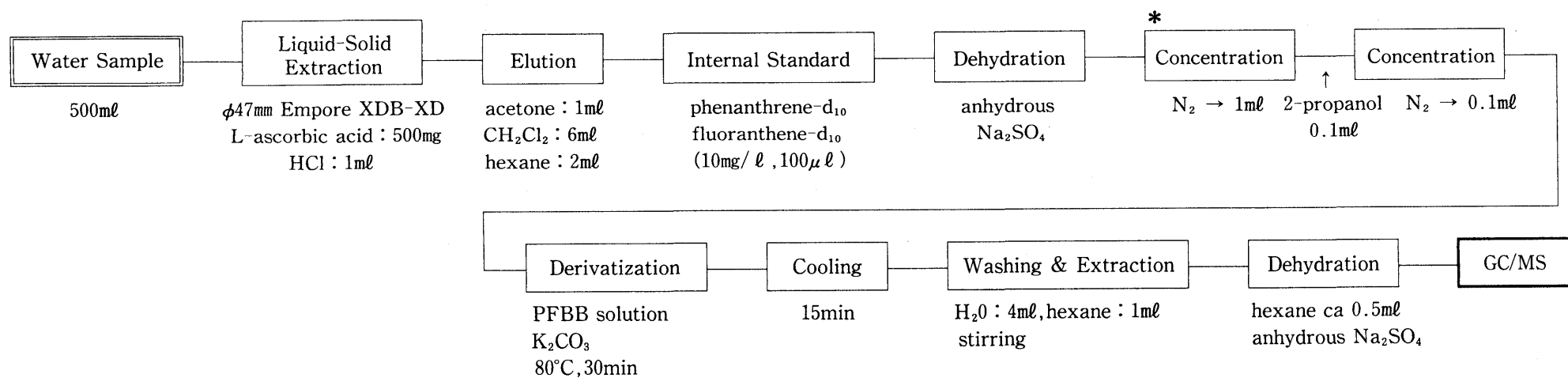
Target compounds

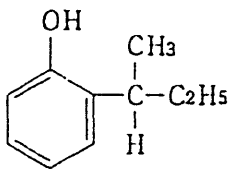
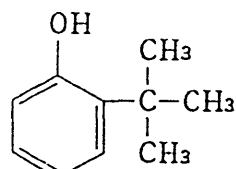
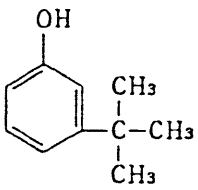
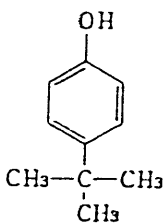
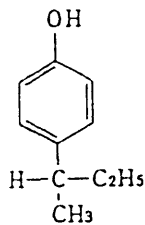
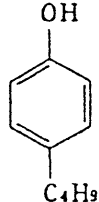
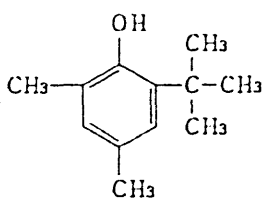
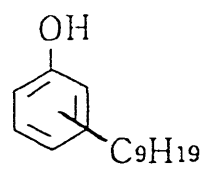
p-tert-butylphenol,
6-tert-butyl-2,4-xyleneol,
nonylphenol

Brief of Analytical Procedure

Water samples (500mℓ) are passed through the Empore XDB-XD disk under the presence of hydrochloric acid and L-ascorbic acid. Target compounds adsorbed on the disk is eluted with small amounts of acetone, dichloromethane and n-hexane in succession. The eluate is dehydrated after adding internal standard, concentrated and then derivatized with pentafluorobenzylbromide (PFBB). The phenol PFBB derivatives are extracted with n-hexane and determined by capillary-GC/MS.

Sediment sample (10g) are steam distilled until 500mℓ of aqueous distillate are collected. The distillate is subject to solid phase extraction in a similar way of water samples. Only additional step is that reducing copper is added to the eluate in order to eliminate sulfur before the derivatization procedure.



研究機関名 担当者名	大阪府公害監視センター 西川 嘉範・小梶 登志明・奥村 為男				
性状項目	オクタノール／水 分配係数				
化学物質名	(1) o-s-ブチルフェノール (2) o-t-ブチルフェノール (3) m-t-ブチルフェノール (4) p-t-ブチルフェノール (5) p-s-ブチルフェノール (6) p-n-ブチルフェノール (7) 6-t-ブチル-2,4-キシノール (8) ノニルフェノール				
測定法	高速液体クロマトグラフ法 (HPLC法)				
測定結果	(log Pow)	(1) 2.72 (5) 2.68	(2) 2.86 (6) 2.84	(3) 2.46 (7) 3.68	(4) 2.50 (8) 4.46
<試薬とその純度> 移動相として用いたメタノールおよび蒸留水は和光の高速液体クロマトグラフ用を使用した。 目的物質はアセトン等に溶かし、508-1200 ppmの溶液を調製した。 <測定条件> 分析機器：HPLC (Waters 616 pump with 996 photodiode array detector) <分析条件> カラム：Develosil ODS-5 25cm X 4.6mmφ 移動相：CH3OH/H2O (70/30)and(90/10) 流速：1.0 ml/min 検出：ホトダイオードアレイ(200-400 nm) カラム温度：30℃ 注入量：10μl <測定法の概要> ODS 系のカラムを用い、メタノールと水を移動層とし、分配係数が既知の標準物質及び目的物質の保持時間を求め、標準物質の分配係数と保持時間の関係から目的物質の分配係数を求めた。標準物質(ベンゼン、プロモベンゼン、ヒフェニル、ヒベンジル、p,p'-DDE)および目的物質(1-8)はアセトン等に溶かした溶液を高速液体クロマトグラフに導入した。		構造式 (1)o-s-ブチルフェノール (2)o-t-ブチルフェノール   (3)m-t-ブチルフェノール (4)p-t-ブチルフェノール   (5)p-s-ブチルフェノール (6)p-n-ブチルフェノール   (7)6-t-ブチル-2,4-キシノール (8)ノニルフェノール  			

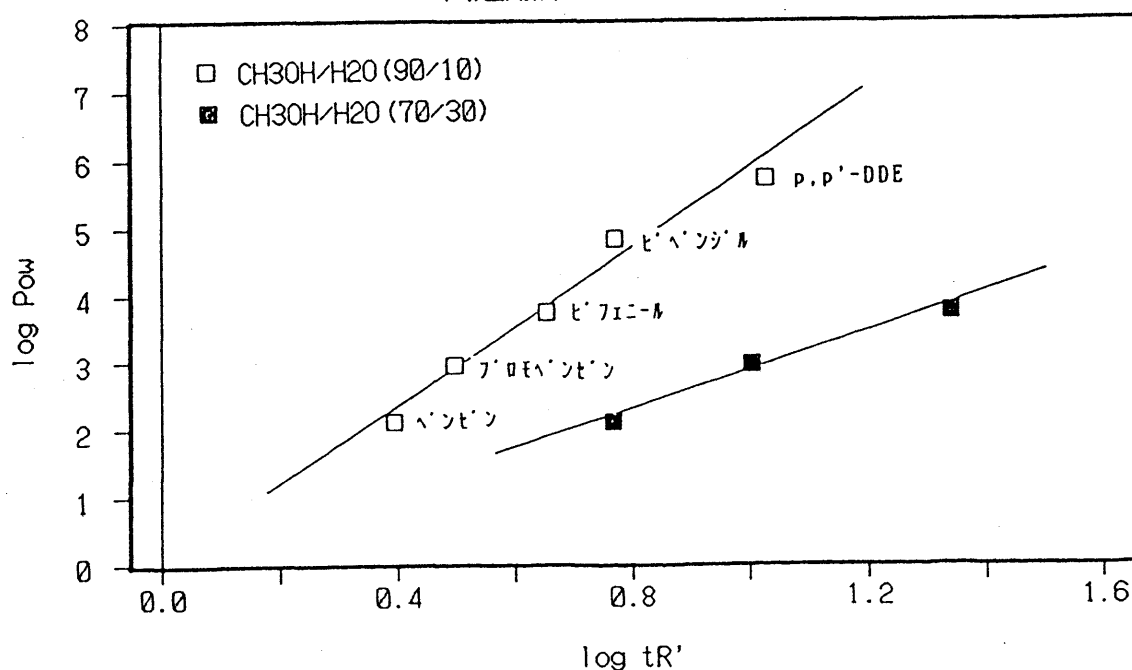
<測定結果>

オクタノール/水 分配係数 (高速液体クロマトグラフ法)

化学物質名 (CH ₃ OH/H ₂ O)=(70/30)	t _R (min)	t _R '=t _R -t ₀ (t ₀ =1.63)	log t _R '	実験式より log POW	備考 (文献値)
(1) o-sec-7'チルフィノール	10.54	8.91	0.95	2.72	
(2) o-tert-7'チルフィノール	11.64	10.01	1.00	2.86	
(3) m-tert-7'チルフィノール	8.88	7.25	0.86	2.46	
(4) p-tert-7'チルフィノール	9.12	7.49	0.87	2.50	*(3.27)
(5) p-sec-7'チルフィノール	10.29	8.66	0.94	2.68	
(6) p-n-7'チルフィノール	11.51	9.88	0.99	2.84	
(7) 6-t-7'チル-2,4-キシレノール	21.30	19.67	1.29	3.68	*
ベンゼン	7.48	5.85	0.77	2.20	2.13
ブロモベンゼン	11.72	10.09	1.00	2.87	2.99
ヒフェニール	23.51	21.88	1.34	3.81	3.76

化学物質名 (CH ₃ OH/H ₂ O)=(90/10)	t _R (min)	t _R '=t _R -t ₀ (t ₀ =1.68)	log t _R '	実験式より log POW	備考 (文献値)
(4) p-tert-7'チルフィノール	3.92	2.24	0.35	2.07	*(3.27)
(7) 6-t-7'チル-2,4-キシレノール	5.22	3.54	0.55	3.20	
(8) ノニルフィノール	7.60	5.92	0.77	4.46	*(6.32)
ベンゼン	4.16	2.48	0.39	2.32	2.13
ブロモベンゼン	4.83	3.15	0.50	2.91	2.99
ヒフェニール	6.18	4.50	0.65	3.79	3.76
ヒベンジール	7.57	5.89	0.77	4.45	4.81
p,p'-DDE	12.30	10.62	1.03	5.90	5.69

オクタノール/水 分配係数
高速液体クロマトグラフ法



研究機関名 担当者	大阪府公害監視センター 奥村 為男 小椋登志明 西川嘉範
性状項目	水溶解度
化学物質名	p-tert-ブチルフェノール
測定法	フラスコ法 (直接投入法)
測定結果	5.0x10 ² mg/l (20 °C)
測定回数	3回

試薬
和光純薬

測定条件

分析機器 DX-303

分析条件

カラム : Ultra-2 (25m×0.31mm ; 0.52μm)

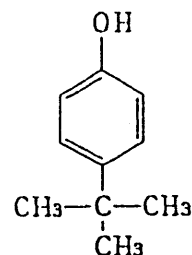
カラム温度 : 60°C-3°C/min-180°C

注入口温度 : 250°C

内部標準 : 7セプテン-d10

構造式

C₁₀H₁₄O



分析法の概略

バイアル瓶に対象物質1000mgと蒸留水100mlを入れ、60分間振とう後、20°Cで48時間静置した。その後、ガラス繊維ろ紙でろ過を行い、得られたろ液の1mlに蒸留水10mlを加え、ジクロロメタン5ml×2で抽出し、GC/MS-SIMで分析した。

測定結果 (mg/l)

検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	4.93x10 ²	5.10x10 ²	5.07x10 ²	5.0x10 ²	0.091x10 ²

研究機関名 担当者	大阪府公害監視センター 奥村 為男 小梶登志明 西川嘉範
性状項目	水溶解度
化学物質名	6-tert-ブチル-2,4-キソノール
測定法	フラスコ法 (直接投入法)
測定結果	1.5x10 ² mg/l (20 °C)
測定回数	3回

試薬

東京化成

測定条件

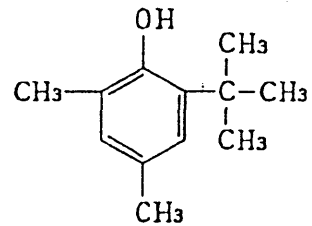
分析機器 DX-303

分析条件

カラム : Ultra-2 (25m×0.31mm ; 0.52μm)
 カラム温度 : 60℃-3℃/min-180℃
 注入口温度 : 250℃
 内部標準 : 7セフテン-d10

構造式

C₁₂H₁₈O

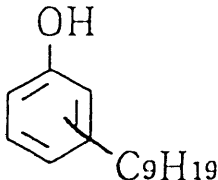


分析法の概略

バイアル瓶に対象物質1mlと蒸留水100mlを入れ、60分間振とう後、20℃で48時間静置した。その後、水でぬらしたガラス繊維ろ紙でろ過を行い、得られたろ液の1mlに蒸留水10mlを加え、ジクロロメタン2ml×2で抽出し、GC/MS-SIMで分析した。

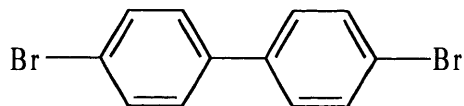
測定結果 (mg/l)

検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	1.50x10 ²	1.49x10 ²	1.48x10 ²	1.5x10 ²	0.010x10 ²

研究機関名 担当者	大阪府公害監視センター 奥村 為男 小梶登志明 西川嘉範				
性状項目	水溶解度				
化学物質名	ニルフェノール（異性体混合物）				
測定法	フラスコ法（直接投入法）				
測定結果	5.6 mg/l（20℃）				
測定回数	3回				
試薬 Aldrich 測定条件 分析機器 DX-303 分析条件 カラム : Ultra-2 (25m×0.31mm ; 0.52μm) カラム温度 : 60℃-3℃/min-180℃ 注入口温度 : 250℃ 内部標準 : フェナソール-d10				構造式 $C_{15}H_{24}O$ 	
分析法の概略 バイアル瓶に対象物質1mlと蒸留水100mlを入れ、60分間振とう後、20℃で48時間静置した。その後、水でぬらしたガラス繊維ろ紙で2回ろ過を行い、得られたろ液の10mlを蒸留水20ml×2で抽出し、GC/MS-SIMで分析した。 ノニルフェノールは異性体混合物であるので、混合物としての溶解度を測定した。					
測定結果（mg/l）					
検体番号	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	5.43	5.89	5.53	5.6	0.242

4,4'-ジブロモビフェニル

4,4'-ジブロモビフェニル
(4,4'-Dibromobiphenyl)



【物性】

分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	log Pow	水溶解度 (mg/l)	蒸気圧 (mmHg)	生産量 (t)
311.98	164	357.5(760mmHg)	5.73	0.0057(25 °C)	—	—

§ 1 分 析 法

本分析法は、水質試料をヘキサンで抽出し、シリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップする。底質及び生物試料は、1N KOH／エタノール溶液を用いたアルカリ分解を行った後、5%含水シリカゲルカラムを用いてクリーンアップした後、GC/MSで定量する方法である。

なお、本分析法では、アルカリ分解により抽出可能なモノブロモビフェニル類、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、ベンゾチオフェン類及びテトラフェニルスズの分析も可能である。

試 験 法

【試料の採取及び保存】 環境庁「化学物質環境調査試料採取要領」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】

〔水質〕

試料 1 ℓ を 2 ℓ の分液ロートに採取し、試料容器（ガラス製）はアセトン 50ml を用いて洗浄した後、得られたアセトン洗液を分液ロート内の試料水に合わせる（注 1）。塩化ナトリウム 30g（注 2）を加えて十分混合・溶解した後、ヘキサン 100ml を加えて約 10 分間振とう抽出し、十分静置してヘキサン相を採取する。水相はヘキサン 50ml を用いて振とう抽出操作を更に 1 回繰り返し、得られたヘキサン抽出液は 200ml のビーカーに合わせ、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後、200ml のナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて 30 °C で約 1ml まで減圧濃縮する（注 3）。

〔底質・生物〕

試料 20g を 200ml のナス型フラスコに採取（注 4）し、1N KOH／エタノール溶液 50ml を加えた後、還流冷却管に装着し、沸騰水中で 1 時間アルカリ分解する（注 5）。分解終了後、還流冷却を継続しながらナス型フラスコを室温まで冷却し、冷却管上部からヘキサン 50ml を加える（注 6）。得られた分解液は、ガラスろ紙（GF/A）を用いて減圧ろ過し、ナス型フラスコ内の残渣は、エタノール／ヘキサン（1：1）20ml 及びヘキサン 30ml を用いてろ過装置に洗い込む（注 7）。ろ液を少量のヘキサンを用いて、300ml の分液ロートに移し、精製水 50ml 加えた後、10 分間振とう抽出し、十分静置する（生物試料の場合は、減圧ろ過操作を省略し、分解液をエタノール／ヘキサン（1：1）20ml を用いて 300ml の分液ロートに移して、50ml の精製水を加えて振とう抽出する）（注 8）。ヘキサン相は 300ml の分液ロートに移し、水相はヘキサン 50ml を用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は 300ml の分液ロートに合わせ、精製水 50ml を加えて、軽く振とうして洗浄する。ヘキサン相は、更に精製水 25ml を用いて洗浄した後、200ml のビーカーに移して無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後、200ml のナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いて 30℃で約 3ml まで減圧濃縮する（注 3）。

【試料液の調製】

〔水質〕

予めヘキサン 10ml で洗浄したシリカゲルカートリッジカラムに 10ml のスピッツ型試験管をセットした後、試料液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、少量のヘキサンで数回濃縮容器及びカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷し、ヘキサン 10ml を用いて目的物質を溶出する（試料液及び洗液のヘキサンも含めてヘキサン総量 10ml）（第 1 フラクション：テトラフェニルスズ以外の目的物質が溶出する）。受器を別の 10ml のスピッツ型試験管に交換したあと 3%アセトン含有ヘキサン 8ml を用いてテトラフェニルスズを溶出し（第 2 フラクション）、各フラクションの溶出液は窒素ガスを吹き付けて 1ml まで濃縮し（注 3）、測定用内部標準液（20 μ g/ml）を正確に 5 μ l 加えた後、ヘキサンを用いて 1ml とする。

〔底質・生物〕

シリカゲルカラム（5%含水シリカゲル 5g）に 50ml のナス型フラスコをセットした後、試料液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、少量のヘキサンで数回濃縮容器及びカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する（試料液のヘキサンも含めてヘキサン総量 40ml）（第 1 フラクション：テトラフェニルスズ以外の目的物質が溶出する）。受器を別の 50ml のナスフラスコに交換したあと、5%エーテル含有ヘキサン 30ml でテトラフェニルスズを溶出し（第 2 フラクション）、溶出液はロータリーエバポレータを用いて 30℃で約 3ml まで減圧濃縮し（注 3）、測定用内部標準液（20 μ g/ml）を正確に 5 μ l 加えた後、ヘキサンを用いてスピッツ型試験管に移し、窒素ガスを吹き付けて 1ml まで濃縮する。

【空試料液の調製】

試料と同量の精製水を用いて【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

各標準物質及び測定用内部標準物質（ナフタレン -d₈、ヘキサクロロベンゼン - ¹³C₆、フルオランテン -d₁₀、クリセン -d₁₂）を 10mg を正確に秤取り、ヘキサンを加えて正確に 100ml とし、100 μ g/ml の標準原液とする。

検量線（0.01 - 1.0 μ g/ml、内部標準物質濃度：0.1 μ g/ml）及び測定用内部標準液（20 μ g/ml）は、ヘキサンを用いて希釈する。

【測定】

〔GC/MSの条件〕（注9）

使用カラム : キャピラリーカラム（注10）

液相：5%フェニルメチルシリコン（J & W社DB-5MS）

膜厚：0.25 μm 長さ、内径：30 m x 0.25 mm

カラム温度 : 50 $^{\circ}\text{C}$ （2分）－20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ －120 $^{\circ}\text{C}$ －7 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ －300 $^{\circ}\text{C}$

注入法 : スプリットレス法注入口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

流速：1ml/min 線速度：36cm/sec パージ開始時間：1.5分

インタフェース部：ダイレクトカップリング（240 $^{\circ}\text{C}$ ）

イオン化条件 : EI法 イオン源温度：210 $^{\circ}\text{C}$ イオン化電圧：70 eV（EI）

モニターイオン : 4,4'-ジプロモビフェニル

M/Z：310*, 312, 314*

M/Z：290, 292*（ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ ）

M/Z：234, 236*（4,4'-ジクロロビフェニル- $^{13}\text{C}_{12}$ ）

2-プロモビフェニル、3-プロモビフェニル、4-プロモビフェニル

M/Z：152*, 232*, 234

M/Z：290, 292*（ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ ）

テトラフェニルスズ

M/Z：197*, 347*, 349*, 351

M/Z：240（クリセン-d₁₂）

ベンゾチオフェン

M/Z：89*, 134

M/Z：136（ナフタレン-d₈）

ジベンゾチオフェン

M/Z：152*, 184

M/Z：188（フルオランテン-d₁₀）

ポリ塩化ビフェニル（2塩素化物）

M/Z：222, 224*

M/Z：290, 292*（ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ ）

M/Z：234, 236*（4,4'-ジクロロビフェニル- $^{13}\text{C}_{12}$ ）

ポリ塩化ビフェニル（3塩素化物）

M/Z：256, 258*, 260*

M/Z：290, 292*（ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ ）

M/Z：234, 236*（4,4'-ジクロロビフェニル- $^{13}\text{C}_{12}$ ）

ポリ塩化ビフェニル（4塩素化物）

M/Z：290*, 292, 294*

M/Z：188（フルオランテン-d₁₀）

M/Z：290, 292*（ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ ）

M/Z：234, 236*（4,4'-ジクロロビフェニル- $^{13}\text{C}_{12}$ ）

ポリ塩化ビフェニル（5塩素化物）

M/Z：324*, 326, 328*

M/Z：244（p-ターフェニル-d₁₄）

M/Z：290, 292*（ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ ）

M/Z：234, 236*（4,4'-ジクロロビフェニル- $^{13}\text{C}_{12}$ ）

ポリ塩化ビフェニル（6塩素化物）

M/Z：358*, 360, 362*, 364*

M/Z : 244 (p-ターフェニル-d₁₄)
M/Z : 290, 292* (ヘキサクロロベンゼン-¹³C₆)
M/Z : 234, 236* (4,4'-ジクロロビフェニル-¹³C₁₂)
*は確認に用いる(注11)

〔検量線〕

標準液 1 μl をGC/MSに注入し、各物質の示すピーク面積と内部標準物質のピーク面積値の比を用いて検量線を作成する。

〔定 量〕

試料液を 1 μl をGC/MSに注入し、得られた各物質の示すピーク面積と内部標準物質のピーク面積値の比から検量線により定量する。

〔計 算〕

以下の式により計算を行う。

$$\text{計算値}(\mu\text{g/ml または } \mu\text{g/g}) = \text{検出量}(\text{ng}) \times \frac{\text{最終液量}(\text{ml})}{\text{注入量}(\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量}(\text{ml または g})}$$

〔検出限界〕 本分析法の検出限界を下記に示す(注12)。

4,4'-ジプロモビフェニル

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 l	0.019 μg/l	0.064 μg/l
底 質	20g	1.0 μg/g	—
生 物	20g	0.54 μg/g	—

試薬・器具

【試 薬】

4,4'-ジプロモビフェニル、2-プロモビフェニル、3-プロモビフェニル、4-プロモビフェニル、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、：東京化成製特級または1級試薬

テトラフェニルスズ：和光純薬製化学用試薬

ポリ塩化ビフェニル：GLサイエンス社製

ナフタレン-d₈、ヘキサクロロベンゼン-¹³C₆、フルオランテン-d₁₀、p-ターフェニル-d₁₄、クリセン-d₁₂、：CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES 社(CIL)製

ヘキサン、ジエチルエーテル、アセトン、エタノール、無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬分析用

水酸化カリウム：試薬特級

精製水：Milli-Q SP.TOC.超純水製造装置(ミリポア社製)による精製水。妨害が生じる場合には、ヘキサンで2回洗浄して用いる。

1N KOH／エタノール溶液：水酸化カリウムの含量を考慮して、1N となる量をガラス製三角フラスコに秤量し、所定量のエタノールを加えてた後、テフロン被覆磁気回転子とマグネチックスターラーを用いて水酸化カリウムを溶解させる。用事調整する。

シリカゲルカートリッジカラム：Sep-Pak Plus Silica Cartridges(690mg) (W a t e r s 社製)

5%含水シリカゲル：カラムクロマト用シリカゲル（和光純薬社製ワコーゲル C-200）を 130℃で 15 時間加熱活性化した後、95g を 300ml の褐色共栓（透明摺）付き三角フラスコに秤量し、密栓して室温まで冷却する。シリカゲルを攪拌しながら、5ml のホールピペットを用いて精製水を滴下して含水させ、密栓して発熱が終了するまで静かに混合する。更に、振とう器で 30 分間振とうした後、デシケータ（乾燥剤：シリカゲル）中に、密栓して 15 時間以上保存したものを使用する。

シリカゲルカラム：ガラスフィルター付きガラスカラム(10mm φ)にヘキサン 5ml を満たした後、5g の 5%含水シリカゲルを投入し、密栓して十分に攪拌した後、カラムを静置してシリカゲルを自然沈降させる。ヘキサンの液面を下げた後、カラムの壁面をヘキサンで洗浄し、ヘキサンを約 5cm の高さまで充填し、無水硫酸ナトリウムを約 2cm の高さに積層充填し、液面を下げる。

ガラス繊維ろ紙：GF/A (W h a t m a n 社製)

【器 具】

ロータリエバポレータ（恒温槽付き）：抽出液の濃縮に用いる。

振とう器：液々抽出に用いる。

マグネチックスターラー：

マイクロシリンジ：内部標準液の添加及びGC/MSの注入に用いる。

注射筒：固相カートリッジカラムを用いたクリーンアップに用いる。

分液ロート（2 ℓ, 300ml）、ピーカー（300ml、200ml）、ナス型フラスコ（50ml, 200ml）、スピッツ型共栓付き試験管（10ml）、三角フラスコ（1 ℓ）、カラムクロマト管（10mm φ x30cm、G2 ガラスフィルター付き）：アセトンで洗浄し、乾燥して用いる。

還流冷却装置：アルカリ分解に用いる。

減圧ろ過装置：底質試料アルカリ分解液のろ過に用いる。

注 解

- 1) 試料容器の壁面に付着した目的物質の溶出と水中の懸濁性分に吸着した目的物質の水中への脱離を促進する目的で、加える。
- 2) 海水試料の場合は、添加しない。
- 3) 濃縮乾固するとベンゾチオフェン等が損失するので、乾固は避ける。
- 4) 1N KOH／エタノール溶液 50ml を加えたときに、試料が完全に浸漬・分解されるように、ナス型フラスコの壁面に試料が付着しないように試料を採取する。なお、脂肪量が多いなど、アルカリ分解が十分でない場合は、1N KOH／エタノール溶液の添加量を 100ml にするとともに、以後の分析操作で使用する抽出溶媒、洗浄用精製水等の使用量を 2 倍にして分析を実施する。
- 5) アルカリ分解中に、時々ナス型フラスコを振り混ぜて分解を促進する。
- 6) 冷却管に付着した目的成分を回収する目的で加える。添加したヘキサンは、次の抽出操作における抽出溶媒となる。
- 7) 少量ずつ分割して洗い込むことで、残渣中に残存する目的成分を回収する。
- 8) 水とヘキサンの界面に不溶性物質が生じるので、ヘキサン中に残存しないように分液する。
- 9) 使用機種は日本電子Automass 20及びDX303（GC：HP5890）である。
- 10) メチルシリコン系カラムやシアノプロピル系の液相でも十分に分析できる。

- 11) ヘキサクロロベンゼン- $^{13}\text{C}_6$ のみでも十分な定量性が得られる。4,4'-ジブロモビフェニル- $^{13}\text{C}_{12}$ は、サロゲート化合物として検討したが、四重極型MSでは、分解能が不足して十分な定量性が得られなかった。
- 12) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」(S63年5月27日)により、次のとおり算出した。

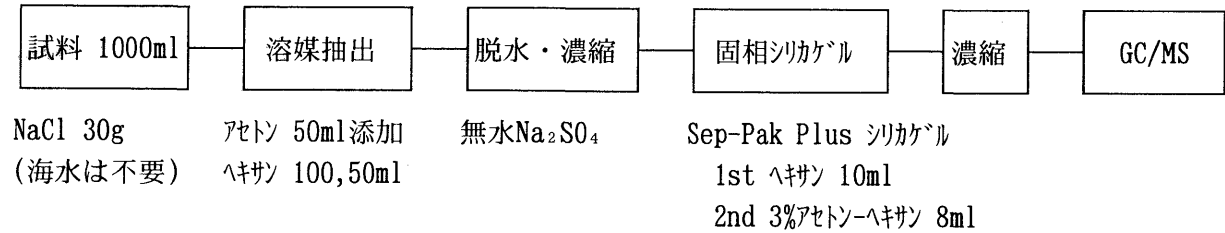
4,4'-ジブロモビフェニル

	水 質				底 質	生 物
試料濃度($\mu\text{g}/\ell$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	1.9	0.96
応 答 値(X)	0.098	0.196	0.278	試料濃度($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10.0	5
標準偏差(σR)	0.0024	0.0025	0.0066	分 析 値(X)	10.7	5.4
検 出 力(Dn)	0.0039	0.0040	0.011	標準偏差(σc)	0.16	0.17
検出限界(Dx3)		0.019		検出限界(DL)	1.0	0.54
定量限界(Dx10)		0.064		95%信頼区間	0.64-2.2	0.34-1.2
普遍分散(Fd)		8.68				

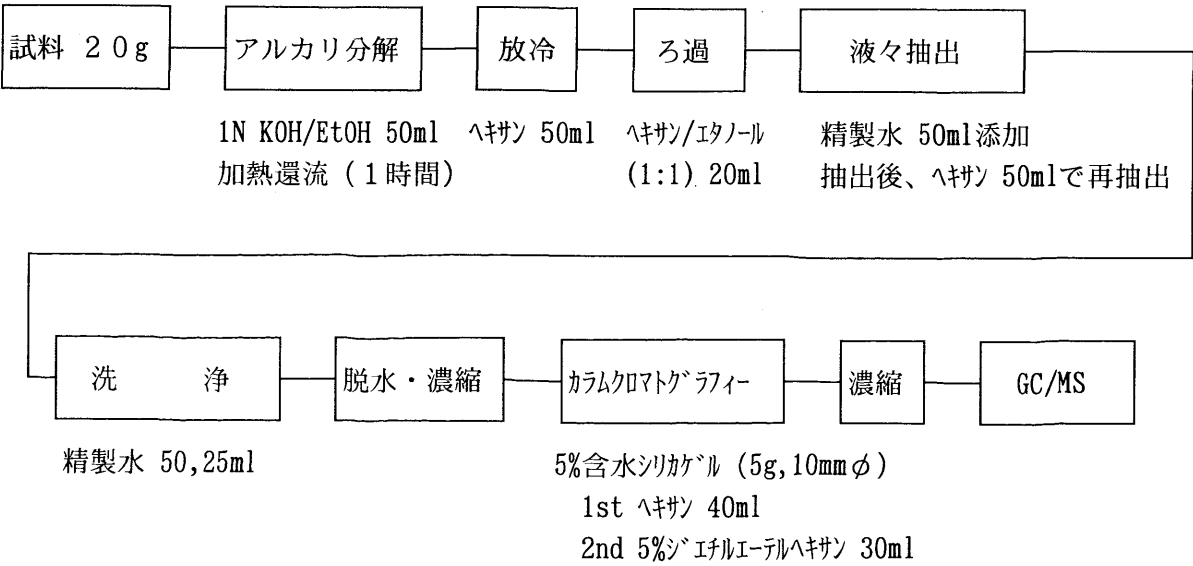
§ 2 解 説

【分析法】
 [分析法フローチャート]

水質



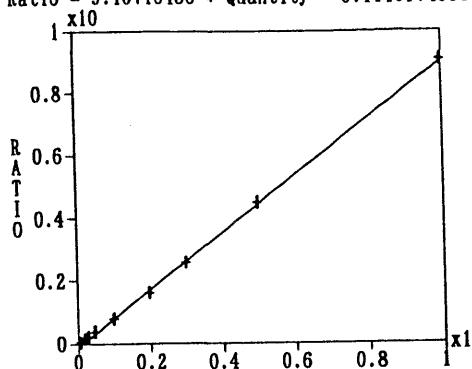
底質・生物



1. 検量線

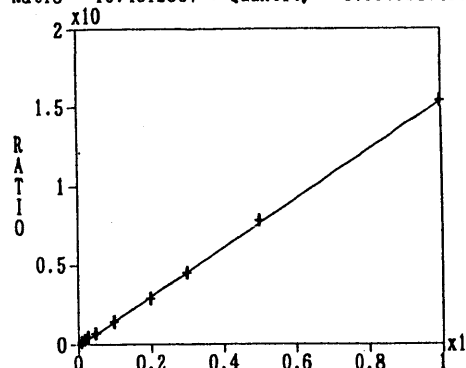
図1に検量線の例を示す。

Compound Name : 4,4'-Dibromobiphenyl
Q Ion (M/Z) : 312
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 9.10716438 * Quantity - 0.11131743589



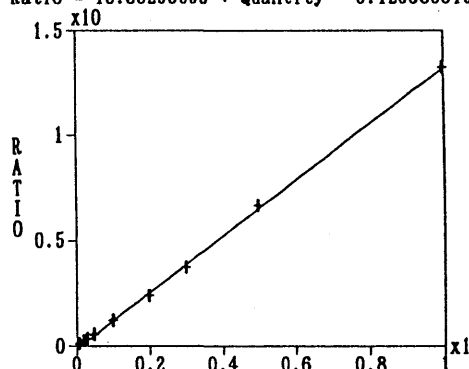
4,4'-ジブロモビフェニル

Compound Name : 2-Bromobiphenyl
Q Ion (M/Z) : 234
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 15.4612667 * Quantity - 0.09759274972



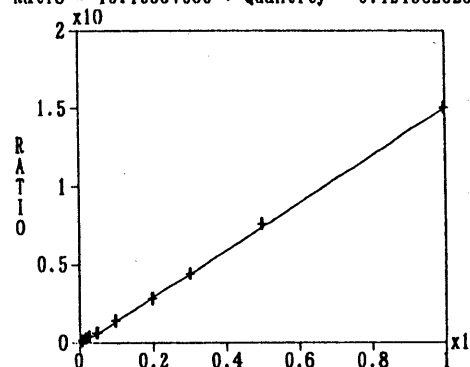
2-ブロモビフェニル

Compound Name : 3-Bromobiphenyl
Q Ion (M/Z) : 234
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 13.33295559 * Quantity - 0.12063661956



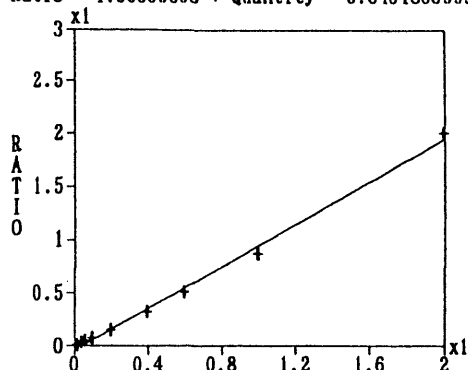
3-ブロモビフェニル

Compound Name : 4-Bromobiphenyl
Q Ion (M/Z) : 234
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 15.15367565 * Quantity - 0.12498262364



4-ブロモビフェニル

Compound Name : Tetraphenyl Tin
Q Ion (M/Z) : 351
Non Weighted Linear Regression
Ratio = 1.00309393 * Quantity - 0.04348609991



テトラフェニルスズ

図1 検量線

内標準濃度 : 0.1 μ g/ml

検量線範囲 : 0.01 ~ 1 μ g/ml

2. 低濃度添加回収実験

4,4'-ジブロモビフェニル及び同時分析可能な物質の添加回収実験の結果を表1～12に示す。

なお、PCBは、ピークの分離が良好な1ピークを用いて定量した。定量法の詳細、硫酸洗浄等の追加クリーンアップ方法については、参考文献4)が参考となる。また、PCBは底質及び生物試料中に存在するため、高濃度添加回収実験を実施した。

表1 低濃度添加回収実験結果 (4,4'-ジブロモビフェニル)

試料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.1	4	98.1	2.38
精製水	1ℓ	0.2	4	98.0	1.22
精製水	1ℓ	0.3	4	92.6	2.20
海水	1ℓ	0.1	4	98.9	1.54
河川水	1ℓ	0.1	4	97.4	1.15
底質	20g	0.1	7	106.8	3.02
生物	20g	0.1	7	108.1	3.18

表2 低濃度添加回収実験結果 (2-ブロモビフェニル)

試料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.1	4	86.8	2.20
精製水	1ℓ	0.2	4	85.0	0.90
精製水	1ℓ	0.3	4	82.0	1.71
海水	1ℓ	0.1	4	86.1	0.38
河川水	1ℓ	0.1	4	84.5	1.32
底質	20g	0.1	7	93.8	2.00
生物	20g	0.1	7	98.2	1.43

表3 低濃度添加回収実験結果 (3-ブロモビフェニル)

試料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.1	4	90.1	2.38
精製水	1ℓ	0.2	4	89.2	1.07
精製水	1ℓ	0.3	4	85.3	2.02
海水	1ℓ	0.1	4	90.0	1.38
河川水	1ℓ	0.1	4	87.1	1.70
底質	20g	0.1	7	100.2	2.02
生物	20g	0.1	7	103.5	1.90

表4 低濃度添加回収実験結果 (4-ブロモビフェニル)

試料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.1	4	88.8	1.25
精製水	1ℓ	0.2	4	88.4	1.16
精製水	1ℓ	0.3	4	85.7	1.03
海水	1ℓ	0.1	4	91.4	1.99
河川水	1ℓ	0.1	4	85.5	2.16
底質	20g	0.1	7	103.3	3.67
生物	20g	0.1	7	103.6	2.32

表5 低濃度添加回収実験結果（テトラフェニルスズ）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.1	4	104.0	4.45
精製水	1ℓ	0.2	4	98.8	3.17
精製水	1ℓ	0.3	4	98.0	2.10
海 水	1ℓ	0.1	4	103.6	4.70
河川水	1ℓ	0.1	4	99.3	3.09
底 質	20g	0.1	7	106.6	14.0
生 物	20g	0.1	7	95.4	5.55

表6 低濃度添加回収実験結果（ベンゾチオフェン）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.1	4	76.2	4.26
精製水	1ℓ	0.2	4	76.4	2.97
精製水	1ℓ	0.3	4	73.9	2.97
海 水	1ℓ	0.1	4	78.2	1.58
河川水	1ℓ	0.1	4	71.4	1.90
底 質	20g	0.1	7	73.9	8.07
生 物	20g	0.1	7	70.5	5.54

表7 低濃度添加回収実験結果（ジベンゾチオフェン）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.1	4	86.5	1.40
精製水	1ℓ	0.2	4	80.6	1.39
精製水	1ℓ	0.3	4	77.7	1.27
海 水	1ℓ	0.1	4	84.6	2.43
河川水	1ℓ	0.1	4	81.8	2.16
底 質	20g	0.1	7	102.5	6.47
底 質	20g	1.0	4	84.6	2.70
生 物	20g	0.1	7	85.1	2.55
生 物	20g	1.0	4	90.9	2.61

表8 低濃度添加回収実験結果（ポリ塩化ビフェニル：2 塩素化物）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	1ℓ	0.2	4	91.0	1.71
精製水	1ℓ	0.4	4	89.5	1.33
精製水	1ℓ	0.6	4	84.0	1.56
海 水	1ℓ	0.2	4	90.2	3.27
河川水	1ℓ	0.2	4	88.8	3.00
底 質	20g	0.2	7	115.7	5.52
底 質	20g	2.0	4	85.8	3.57
生 物	20g	0.2	7	98.8	1.69
生 物	20g	2.0	4	97.4	3.62

表9 低濃度添加回収実験結果（ポリ塩化ビフェニル：3 塩素化物）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率（％）	変動係数（％）
精製水	1 ℓ	0.2	4	92.9	2.39
精製水	1 ℓ	0.4	4	92.0	1.07
精製水	1 ℓ	0.6	4	85.4	1.81
海 水	1 ℓ	0.2	4	91.2	1.50
河川水	1 ℓ	0.2	4	88.7	2.33
底 質	20g	0.2	7	110.1	3.13
底 質	20g	2.0	7	101.3	3.32
生 物	20g	0.2	7	101.5	5.17
生 物	20g	2.0	7	102.8	4.12

表10 低濃度添加回収実験結果（ポリ塩化ビフェニル：4 塩素化物）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率（％）	変動係数（％）
精製水	1 ℓ	0.2	4	96.2	1.93
精製水	1 ℓ	0.4	4	89.1	1.35
精製水	1 ℓ	0.6	4	90.2	1.52
海 水	1 ℓ	0.2	4	88.6	3.11
河川水	1 ℓ	0.2	4	87.4	1.71
底 質	20g	0.2	7	131.7	3.57
底 質	20g	2.0	7	95.8	2.79
生 物	20g	0.2	7	90.3	6.52
生 物	20g	2.0	7	100.5	2.22

表11 低濃度添加回収実験結果（ポリ塩化ビフェニル：5 塩素化物）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率（％）	変動係数（％）
精製水	1 ℓ	0.2	4	89.4	2.16
精製水	1 ℓ	0.4	4	90.4	1.28
精製水	1 ℓ	0.6	4	87.5	1.69
海 水	1 ℓ	0.2	4	88.5	0.79
河川水	1 ℓ	0.2	4	87.9	2.02
底 質	20g	0.2	7	80.6	4.96
底 質	20g	2.0	7	90.6	4.42
生 物	20g	0.2	7	86.5	2.21
生 物	20g	2.0	7	96.6	3.39

表12 低濃度添加回収実験結果（ポリ塩化ビフェニル：6 塩素化物）

試 料	試料量	添加量	測定回数	回収率（％）	変動係数（％）
精製水	1 ℓ	0.2	4	89.1	2.64
精製水	1 ℓ	0.4	4	87.6	1.05
精製水	1 ℓ	0.6	4	88.7	2.09
海 水	1 ℓ	0.2	4	90.3	2.70
河川水	1 ℓ	0.2	4	89.3	2.40
底 質	20g	0.2	7	80.9	9.50
底 質	20g	2.0	7	88.6	2.45
生 物	20g	0.2	7	82.8	3.78
生 物	20g	2.0	7	98.5	3.00

3. 分解性スクリーニング試験結果

各物質は水中ではpHに依らず安定であった。
また光による分解も認められなかった。

表13 分解性スクリーニング試験

時間 pH	1時間後	5 日 後	
		光照射	暗所
5	93 %	89 %	77 %
7	98 %	97 %	71 %
9	100 %	73 %	80 %

注：添加濃度は1 $\mu\text{g/ml}$

4 分析法の検討

(1) 抽出及び前処理の検討

4,4'-ジブロムベンゼンは表14に示すとおり、 CH_2Cl_2 で抽出可能であった。またPCBの分析法として採用されているアルカリ分解法では、表15に示すとおり良好な回収率が得られたので、底質及び生物試料についての前処理として採用し、PCB等との同時分析法を検討することとした。

表14 溶媒抽出回収率

	Benzene	Hexane	CH_2Cl_2	Diethylether
2-Bromobiphenyl	50 %	83 %	80 %	58 %
4-Bromobiphenyl	57 %	84 %	82 %	59 %
4,4'-Dibromobiphenyl	81 %	83 %	84 %	61 %

水：抽出溶媒=100ml：20ml，添加濃度0.1 $\mu\text{g/ml}$

表15 アルカリ分解の回収率

	水添加量の違いによる回収率（1回抽出）					回収率(2回抽出)	
	25ml	50ml	100ml	150ml	200ml	250ml	50ml
4,4'-Dibromobiphenyl	90	99	97	104	100	102	109
2-Bromobiphenyl	79	93	96	100	99	100	99
3-Bromobiphenyl	84	96	98	103	103	102	101
4-Bromobiphenyl	84	96	99	103	101	102	98
Tetraphenyltin	96	95	98	99	104	100	97
Benzothiophene	60	75	81	86	87	88	78
Dibenzothiophenen	71	84	89	90	95	93	84
PCB（2塩素化物）	86	99	103	106	103	103	99
PCB（3塩素化物）	92	102	104	106	103	105	104
PCB（4塩素化物）	95	100	101	100	102	103	102
PCB（5塩素化物）	84	90	96	97	99	93	92
PCB（6塩素化物）	92	96	99	99	109	99	83

抽出条件：1N KOH/EtOH=50ml，Hexane/EtOH=20ml，Hexane=50ml

(2) 水質試料のクリーンアップ法の検討

水質は、固相カートリッジカラムについて検討したが、Sep-Pak シリカゲル及びフロリジルカラムで簡便にクリーンアップしすることができた。

なお、テトラフェニルスズの溶離溶媒は、アセトン以外にジエチルエーテルが効果的である。

表16 Sep-Pak Plus シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

	溶出率 (%)									
	Hexane					3% Acetone-Hexane				
	0-2ml	2-4ml	4-6ml	6-8ml	8-10ml	0-2ml	2-4ml	4-6ml	6-8ml	8-10ml
4,4'-Dibromobiphenyl		76	24							
2-Bromobiphenyl		43	57							
3-Bromobiphenyl		67	33							
4-Bromobiphenyl		61	39							
Tetraphenyltin							77		23	
Benzothiophene		78	23							
Dibenzothiophenen		35	65							
P C B (2 塩素化物)		82	18							
P C B (3 塩素化物)		92	8							
P C B (4 塩素化物)		96	4							
P C B (5 塩素化物)		89	11							
P C B (6 塩素化物)		94	6							

表17 Sep-Pak Plus シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

	溶出率 (%)					
	Hexane		5% Diethylether-Hexane			
	0-10ml	0-2ml	2-4ml	4-6ml	6-8ml	8-10ml
4,4'-Dibromobiphenyl	96					
2-Bromobiphenyl	110					
3-Bromobiphenyl	102					
4-Bromobiphenyl	102					
Tetraphenyltin			115			
Benzothiophene	78					
Dibenzothiophenen	35					
P C B (2 塩素化物)	82					
P C B (3 塩素化物)	92					
P C B (4 塩素化物)	96					
P C B (5 塩素化物)	89					
P C B (6 塩素化物)	94					

表18 Sep-Pak シリカゲルカートリッジカラムの溶出パターン

	溶出率 (%)						
	Hexane					1% Acetone-Hexane	
	0-2ml	2-4ml	4-6ml	6-8ml	8-10ml	0-5ml	5-10ml
4,4'-Dibromobiphenyl		91	29				
2-Bromobiphenyl		46	62				
3-Bromobiphenyl		73	36				
4-Bromobiphenyl		66	42				
Tetraphenyltin						82	27
Benzothiophene		86	25				
Dibenzothiophenen		42	77				
P C B (2 塩素化物)		89	20				
P C B (3 塩素化物)		104					
P C B (4 塩素化物)		107					
P C B (5 塩素化物)		105					
P C B (6 塩素化物)		109					

表19 Sep-Pak Plus フロリジルカートリッジカラムの溶出パターン

	Hexane					5% Diethylether-Hexane				
	0-2ml	2-4ml	4-6ml	6-8ml	8-10ml	0-2ml	2-4ml	4-6ml	6-8ml	8-10ml
4,4'-Dibromobiphenyl		35	43	9						
2-Bromobiphenyl	1	28	50	15	2					
3-Bromobiphenyl	1	50	36	5						
4-Bromobiphenyl		40	45	7						
Tetraphenyltin							100			
Benzothiophene	3	73	22	1						
Dibenzothiophenen		5	34	35	17	5				
P C B (2 塩素化物)		63	34							
P C B (3 塩素化物)	11	76	11							
P C B (4 塩素化物)	23	75	9							
P C B (5 塩素化物)		56	33	4						
P C B (6 塩素化物)	23	70	8							

(3) 底質及び生物試料のクリーンアップ法の検討

P C B の公定法で定められているシリカゲル S-1 について検討したが、4,4'-ジブロモビフェニルは、ヘキサンの150~500mlの画分に溶出し（表20）、多量の溶媒を使用する欠点があった。活性フロリジル P R についても200mlの溶離液を必要とするため（表21）、5%含水シリカゲルについて検討した結果、40ml以内で目的物質を溶出することができた（表22）。

3種の充填剤でクリーンアップした試料液を比較した結果を図2に示したが、P C B の一部を最初の分画に捨てることができる S-1 と比較しても、3種の充填剤の精製効果は大差がなかった。

なお、5%含水シリカゲルカラムにおけるテトラフェニルスズの溶離溶媒については、アセトンとジエチルエーテルについて検討したが、ジエチルエーテルが妨害物質の溶離量が少なかった。

表20 活性シリカゲル S-1 (4g) の溶出パターン (10mmφ)

	Hexane						
	0-50ml	50-100ml	100-150ml	150-200ml	200-300ml	300-400ml	400-500ml
4,4'-Dibromobiphenyl				21	60	6	
2-Bromobiphenyl						19	33
3-Bromobiphenyl					24	27	19
4-Bromobiphenyl					24	27	27
P C B (2 塩素化物)			5	45	44	2	
P C B (3 塩素化物)			11	35	42		
P C B (4 塩素化物)		61	43				
P C B (5 塩素化物)		41	52				
P C B (6 塩素化物)	71	15					
P C B (6 塩素化物)	59	39					
HCB- ¹³ C ₆	102						

表21 活性フロリジル P R (10g) の溶出パターン (15mmφ)

	Hexane				
	0-50ml	50-100ml	100-150ml	150-200ml	200-250ml
4,4'-Dibromobiphenyl		8	66	26	
2-Bromobiphenyl			40	46	4
3-Bromobiphenyl		18	76	6	
4-Bromobiphenyl			28	61	10
P C B (2 塩素化物)	12	88			
P C B (3 塩素化物)	10	64	27		
P C B (4 塩素化物)	79	21			
P C B (5 塩素化物)	26	74			
P C B (6 塩素化物)	84	16			
P C B (7 塩素化物)	84	16			
HCB- ¹³ C ₆	67	33			

表22 5%含水シリカゲル(5g)の溶出パターン (10mmφ)

	溶出率 (%)			
	n-Hexane		5% Ether/n-Hexane	
	0-10ml	10-20ml 20-30ml 30-40ml	0-10ml 10-20ml 20-30ml 30-40ml	
4,4'-Dibromobiphenyl		74 34		
2-Bromobiphenyl		5 97		
3-Bromobiphenyl		49 53		
Tetraphenyltin			53 41	
4-Bromobiphenyl		37 68		
Benzothiophene		71 30		
Dibenzothiophenen		102		
P C B (2 塩素化物)		78 23		
P C B (3 塩素化物)		99 2		
P C B (4 塩素化物)		102		
P C B (5 塩素化物)		95 5		
P C B (6 塩素化物)		102		

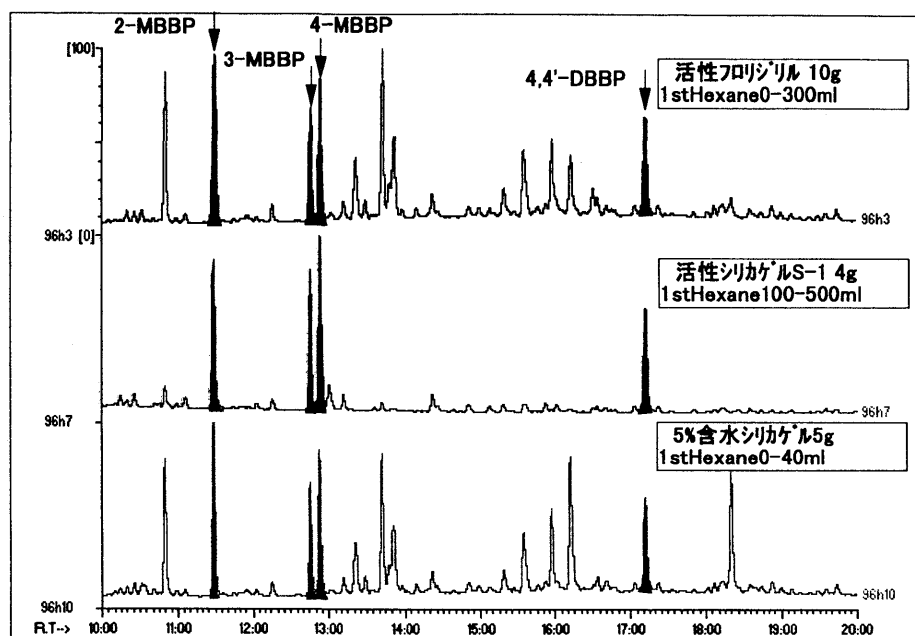


図2 魚試料におけるクリーンアップ効果の比較

MBBP : モノプロモビフェニル類

DBBP : ジプロモビフェニル

5. マススペクトル

検討対象及び関連する化学物質のマススペクトルを図3～図6に示す。

6. マスクロマトグラム

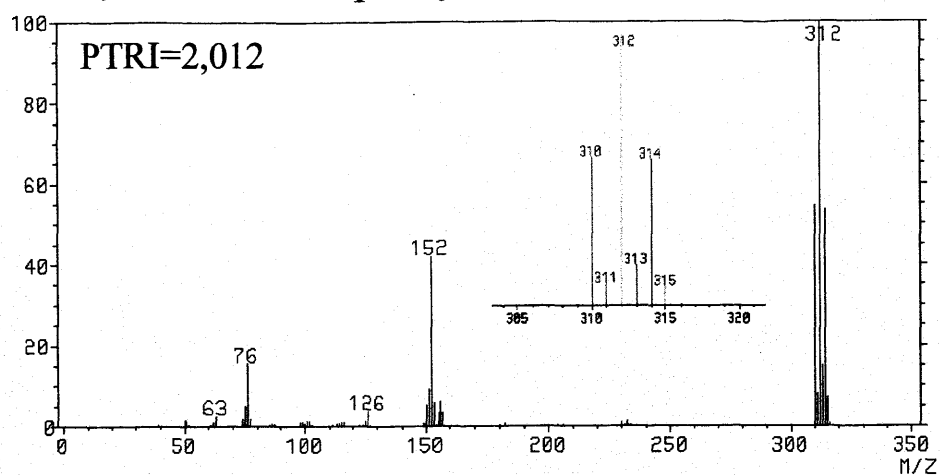
検討対象及び関連する化学物質のマスクロマトグラムを図7に示す。

〔環境試料分析〕

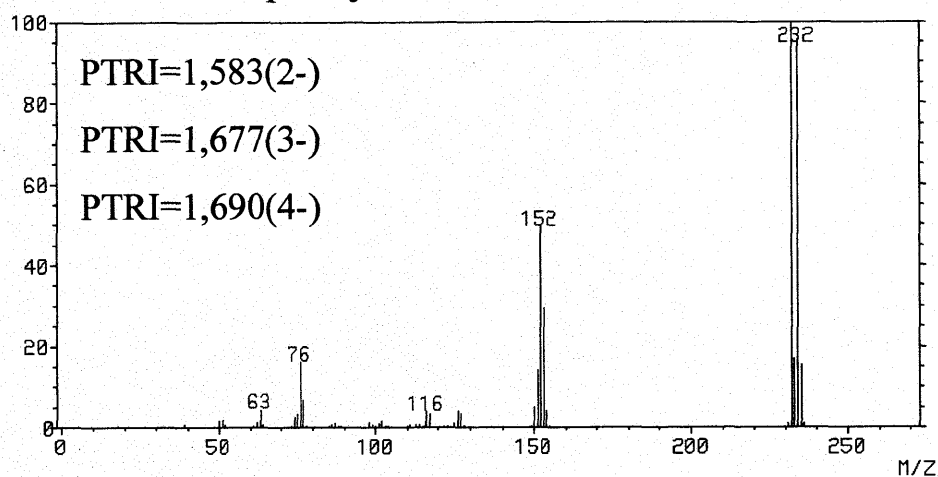
河川水、海水、底質及び生物試料（ボラ）の分析例を図8～図14に示す。

分析対象物質は、いずれの検体からも検出されなかった。

4,4'-Dibromobiphenyl



2-Bromobiphenyl(3-及び4-体も類似)



Tetraphenyltin

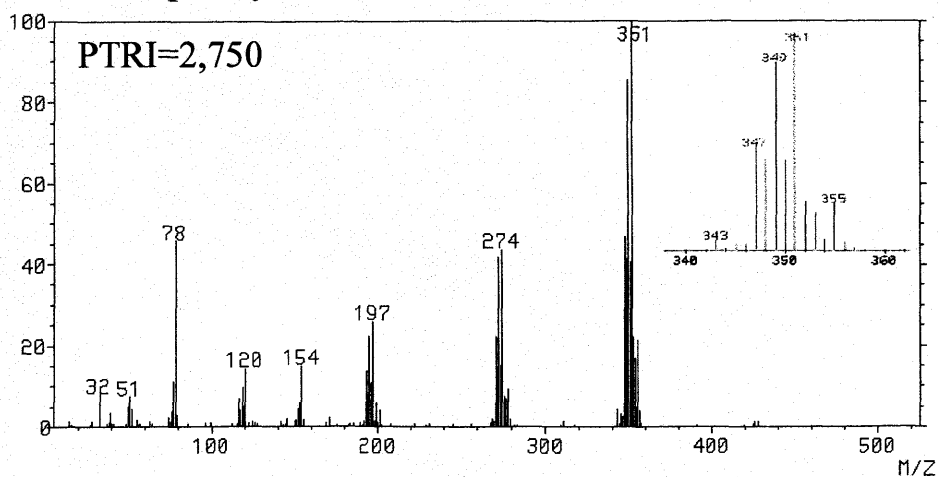


図3 マススペクトル

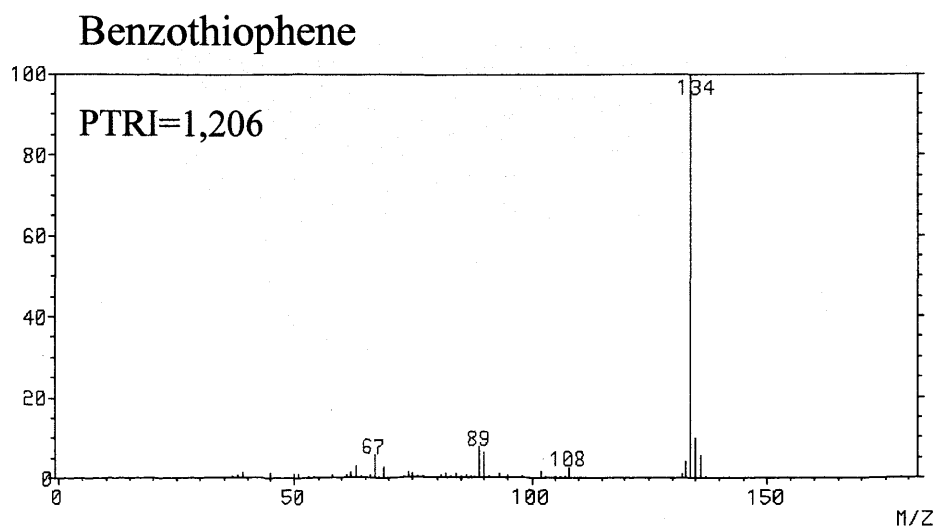
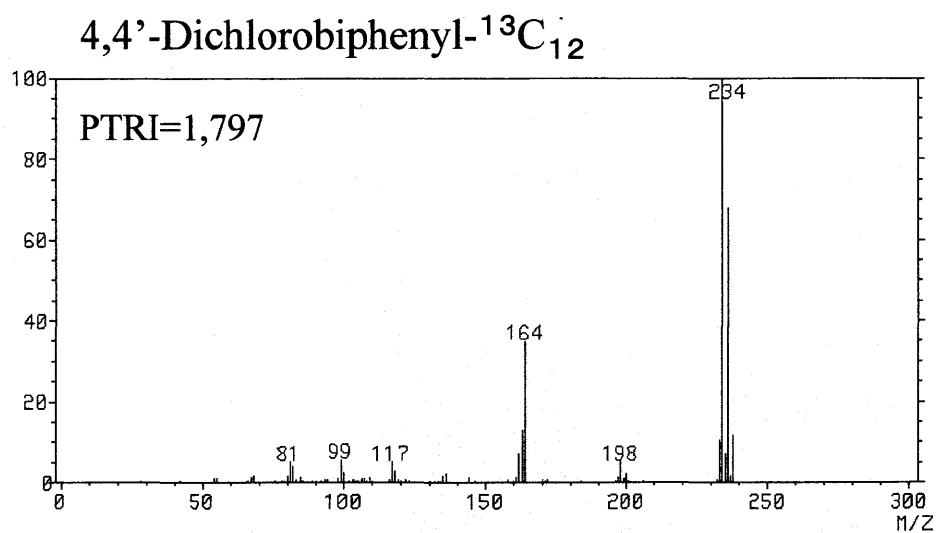
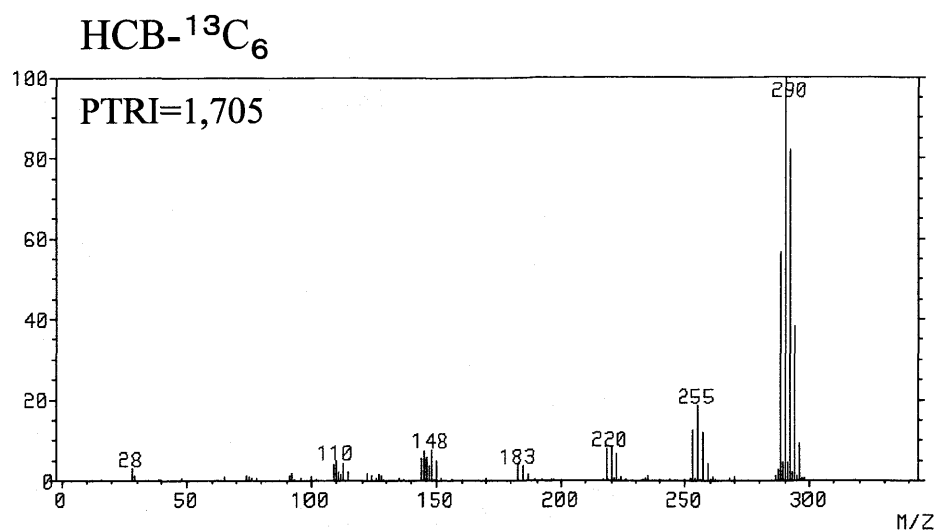
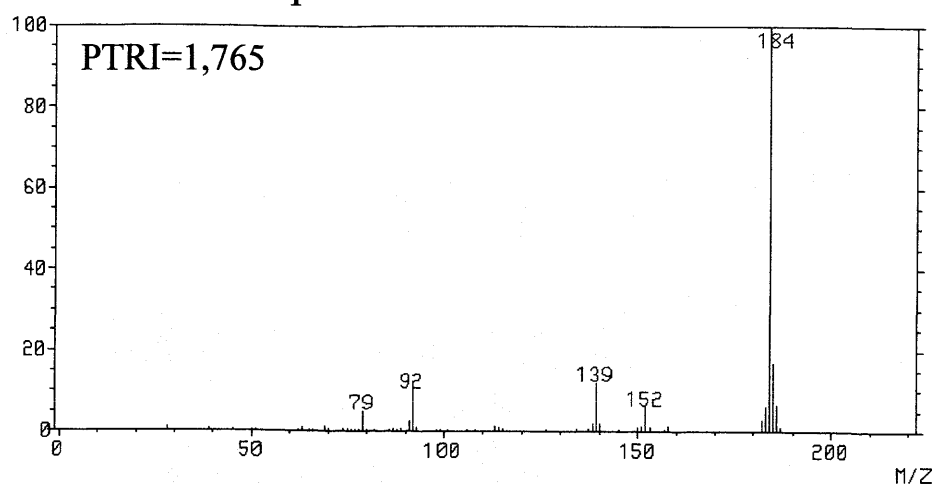
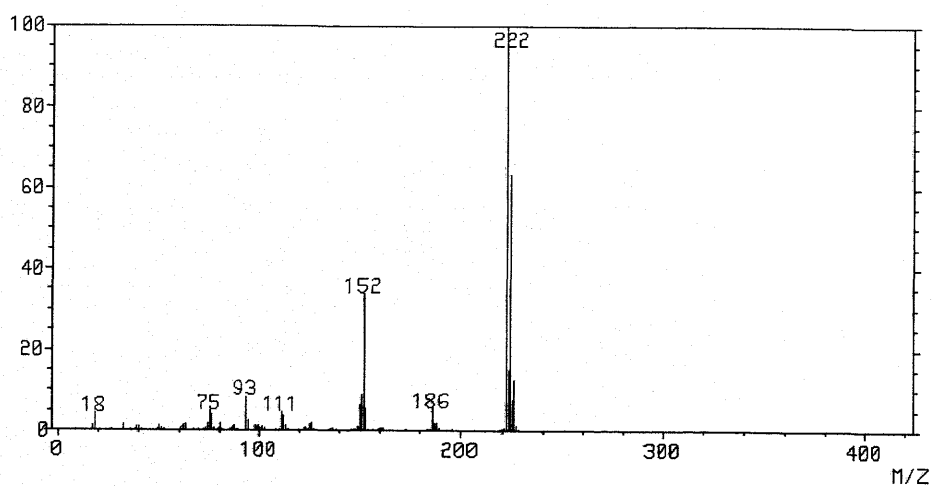


図4 マススペクトル

Dibenzothiophene



ポリ塩化ビフェニル(2塩素化体)



ポリ塩化ビフェニル(3塩素化体)

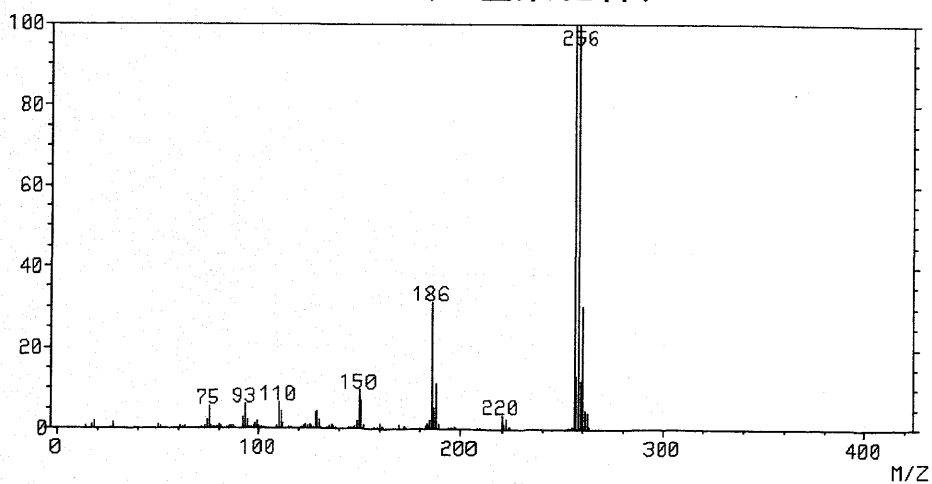
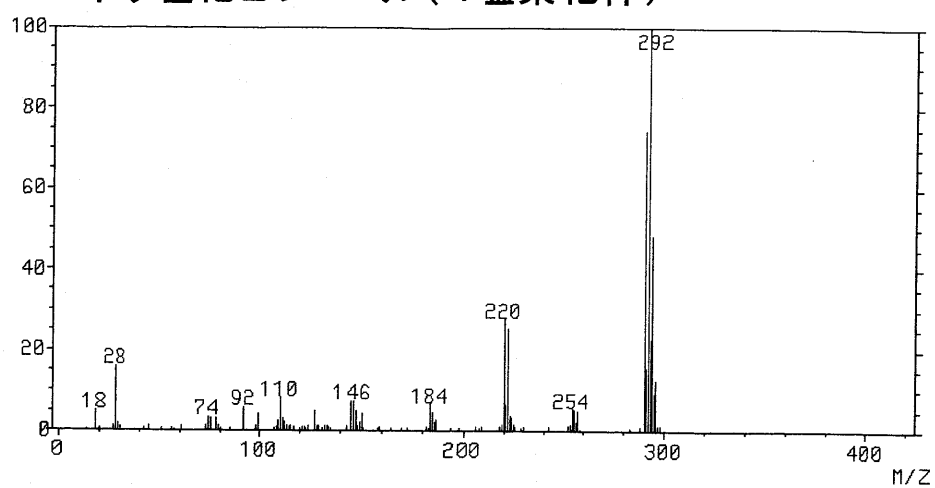
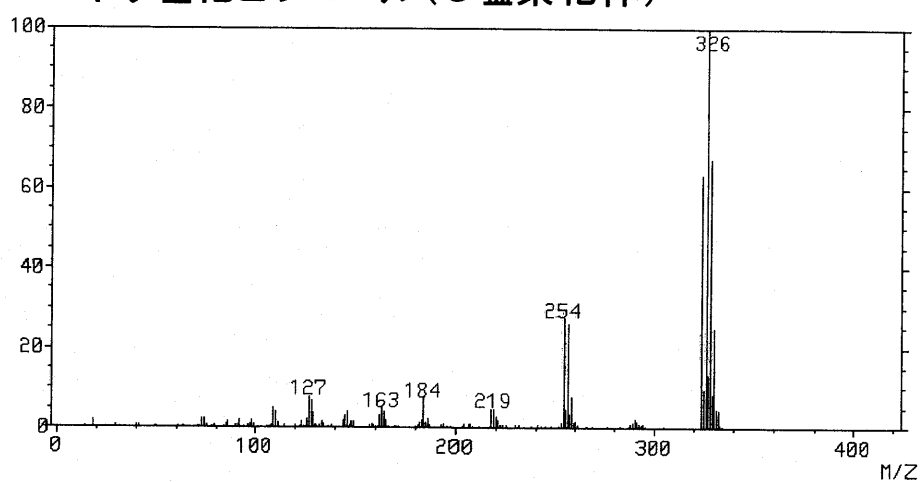


図5 マススペクトル

ポリ塩化ビフェニル(4塩素化体)



ポリ塩化ビフェニル(5塩素化体)



ポリ塩化ビフェニル(6塩素化体)

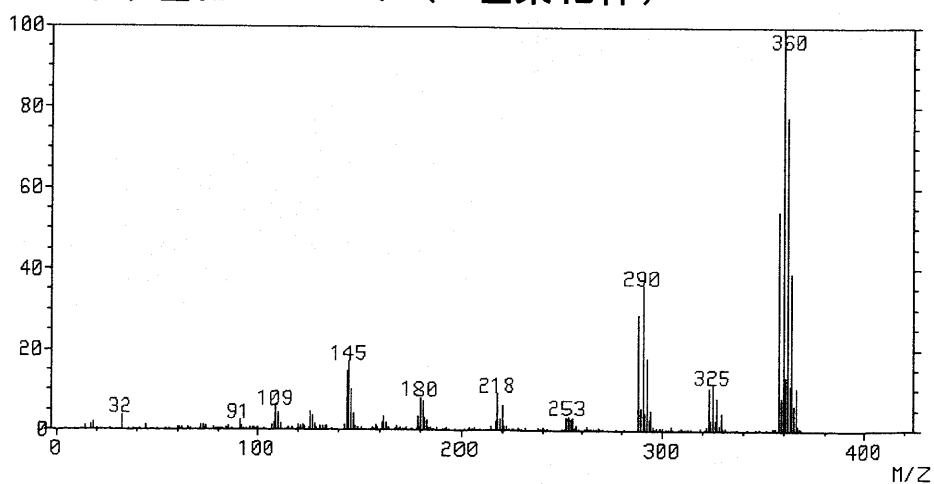


図6 マススペクトル

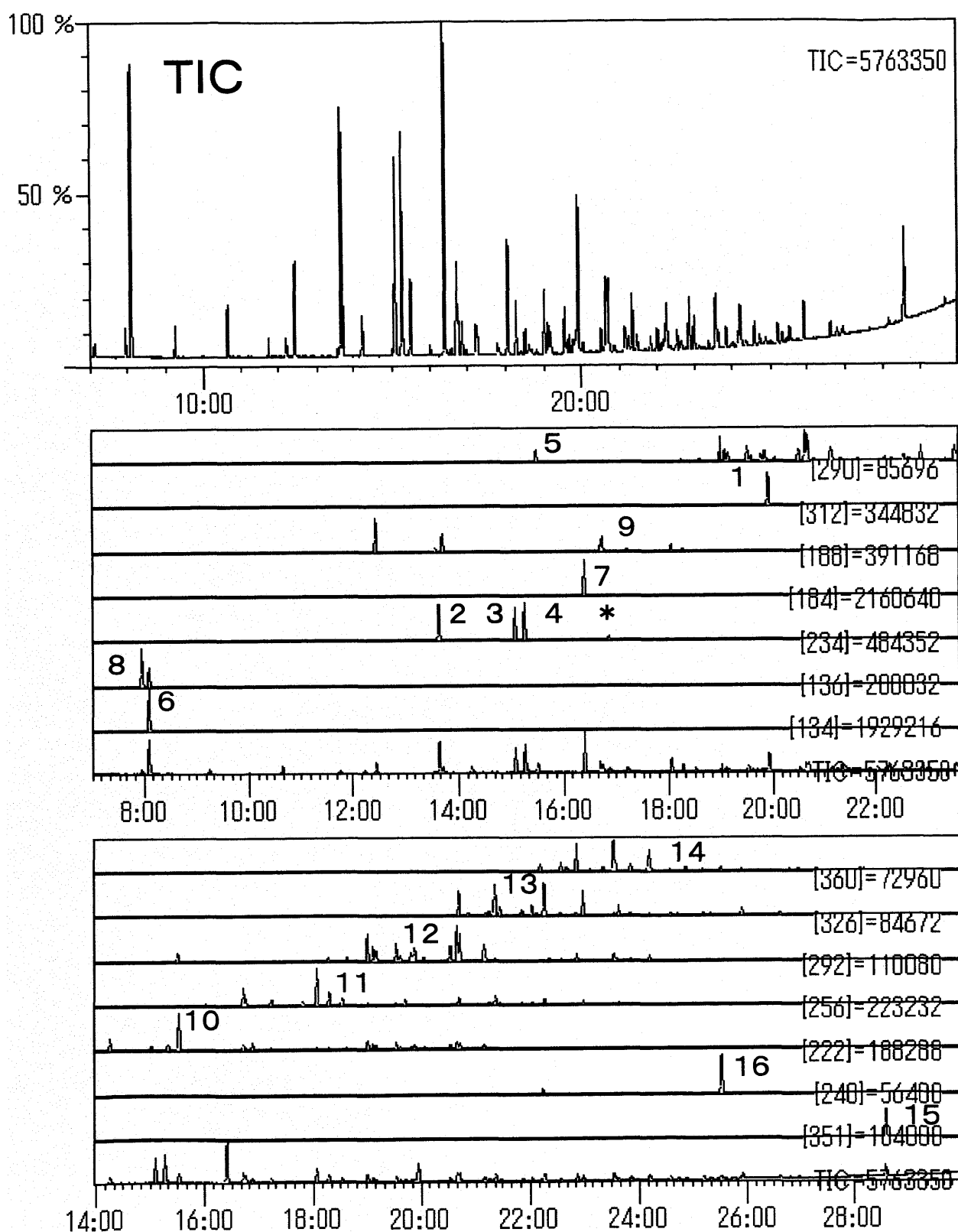
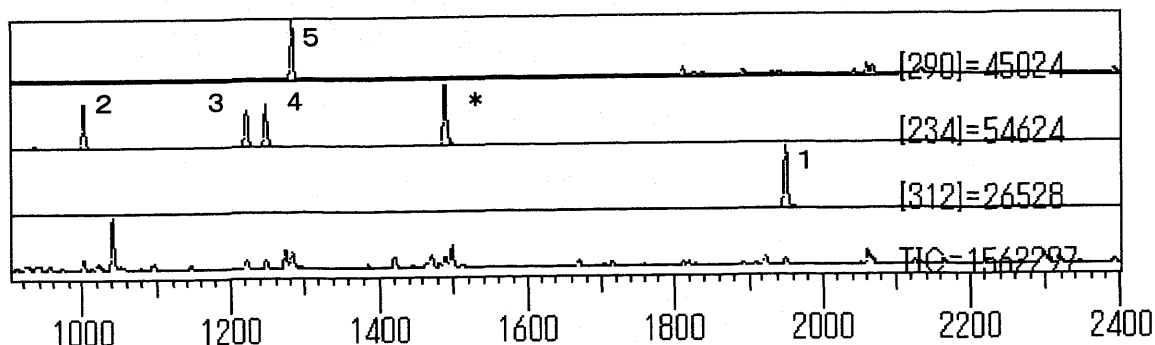


図7 マスククロマトグラム

- 1:4,4'-Dibromobiphenyl 2:2-Bromobiphenyl 3:3-Bromobiphenyl 4:4-Bromobiphenyl
 5:HCB- $^{13}\text{C}_6$ 6:Benzothiophene 7:Dibenzothiophene 8:Naphthalene-d8 9:Fluoranthene-d10
 10:PCB(2塩素化物) 11:PCB(3塩素化物) 12:PCB(4塩素化物) 13:PCB(5塩素化物)
 14:PCB(6塩素化物) 15:Tetraphenyltin 16:Chrysene-d12 *:4,4'-Dichlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{12}$

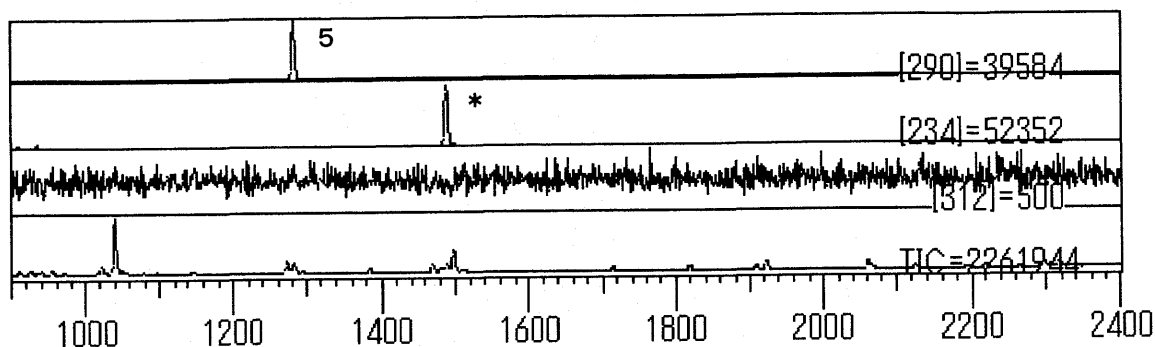
0.1ug-2 Fr.1 River Water 1ul/1ml/1L G0.7

標準添加(0.1 μ g)



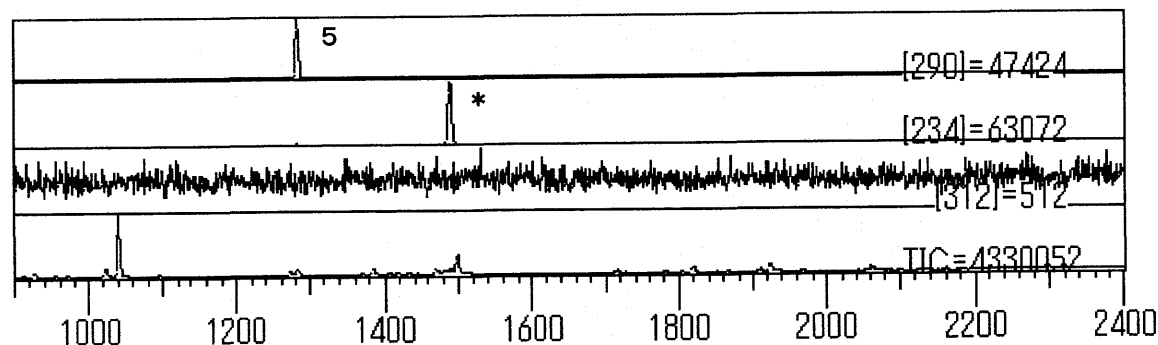
Control Fr.1 River Water G*0.7

標準無添加



Water Blank Fr.1 1ul/1ml G*0.7

Blank



0.1ng Std-1 River Water G*0.7

標準(0.1 μ g)

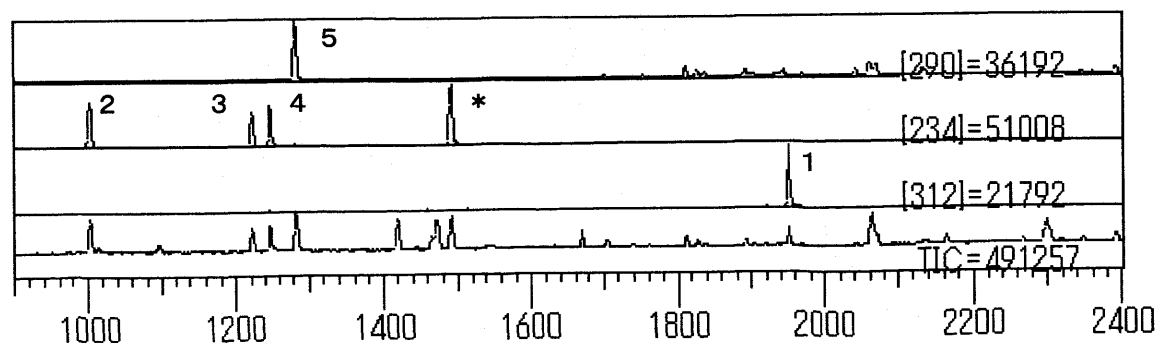
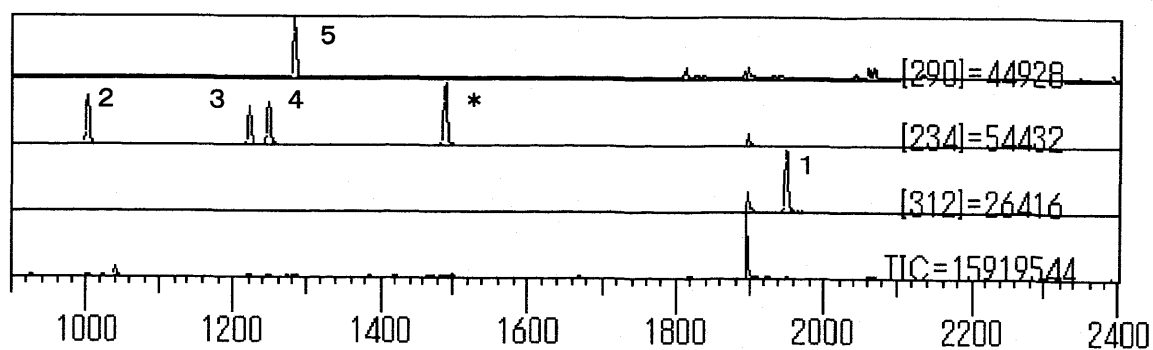


図8 河川水の分析例

1:4,4'-Dibromobiphenyl 2:2-Bromobiphenyl 3:3-Bromobiphenyl 4:4-Bromobiphenyl
5: HCB- $^{13}\text{C}_6$ * :4,4'-Dichlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{12}$

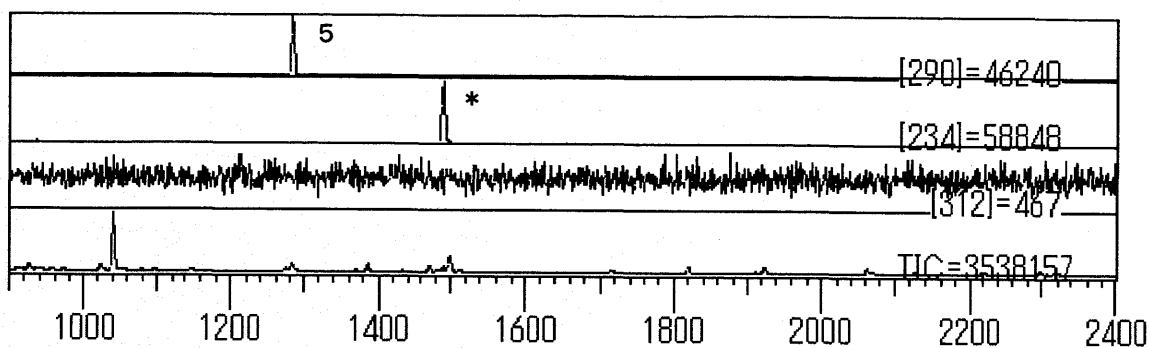
0.1 μ g-4 Fr.1 Sea Water 1 μ l/1ml/1L G*0.7

標準添加(0.1 μ g)



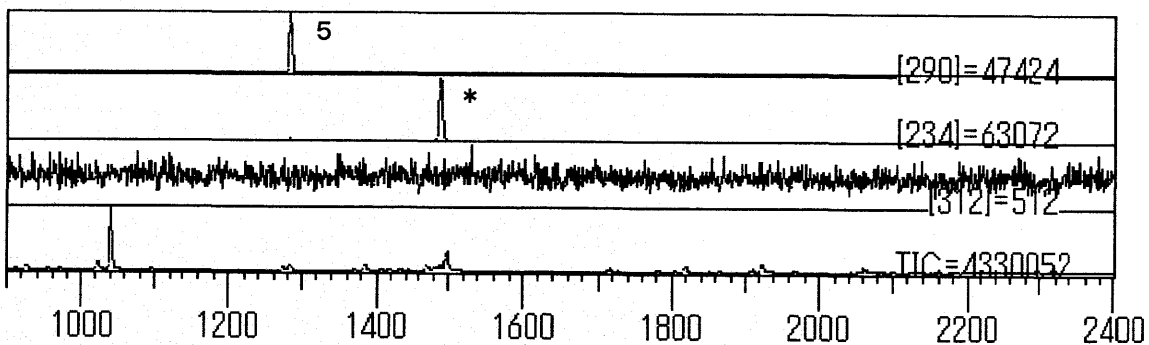
Control Fr.1 Sea Water G*0.7

標準無添加



Water Blank Fr.1 1 μ l/1ml G*0.7

Blank



0.1ng Std-1 Sea Water G*0.7

標準(0.1 μ g)

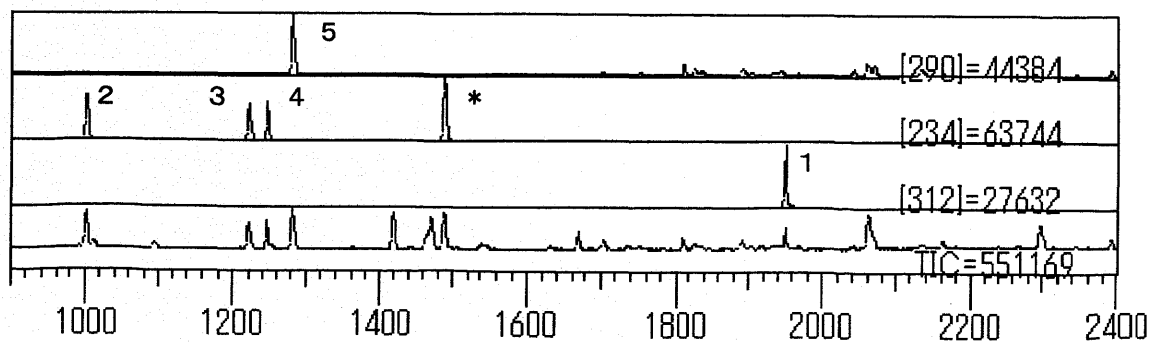
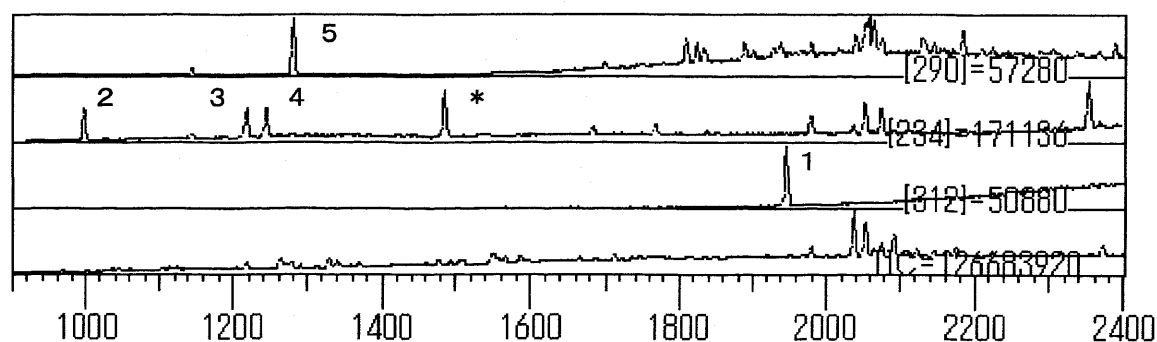


図9 海水の分析例

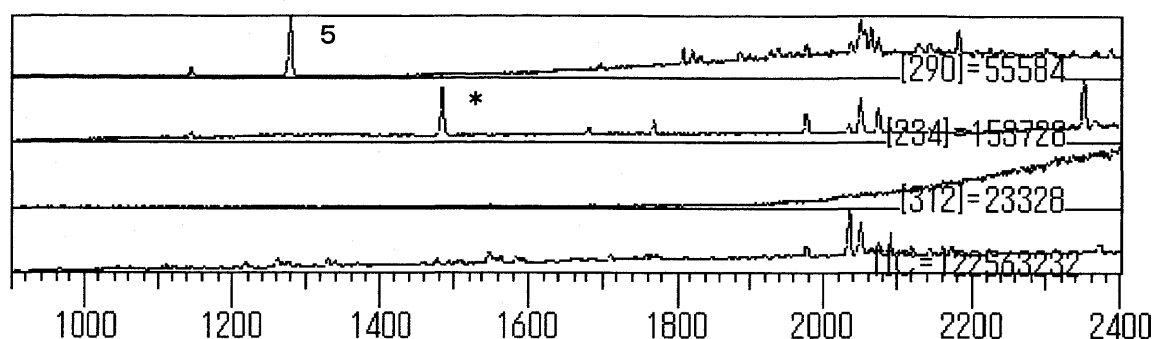
1:4,4'-Dibromobiphenyl 2:2-Bromobiphenyl 3:3-Bromobiphenyl 4:4-Bromobiphenyl

5:HCB- $^{13}\text{C}_6$ * :4,4'-Dichlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{12}$

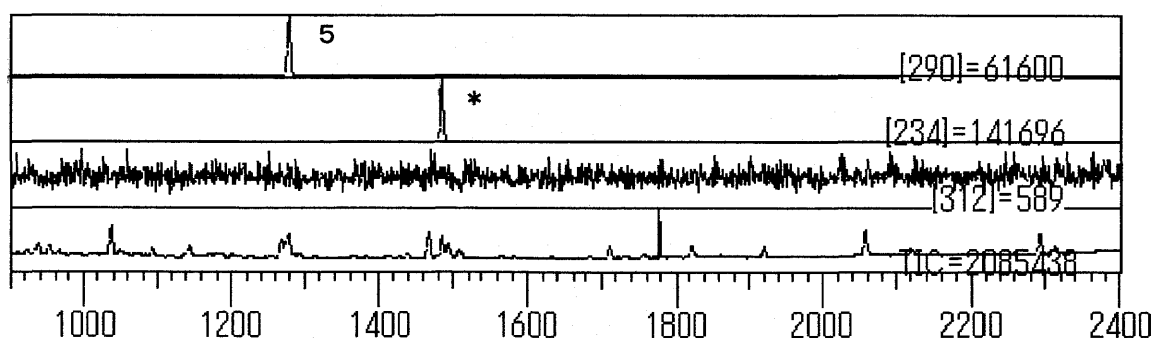
標準添加(0.1 μ g)



標準無添加



Blank



標準(0.1 μ g)

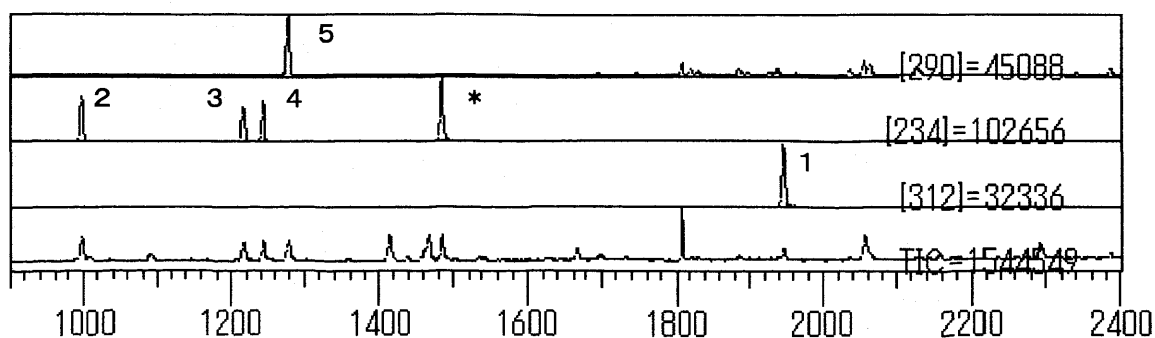
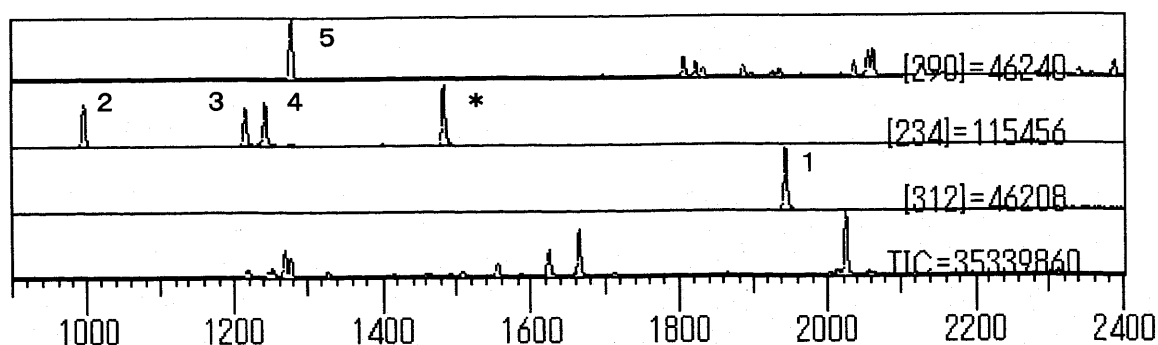


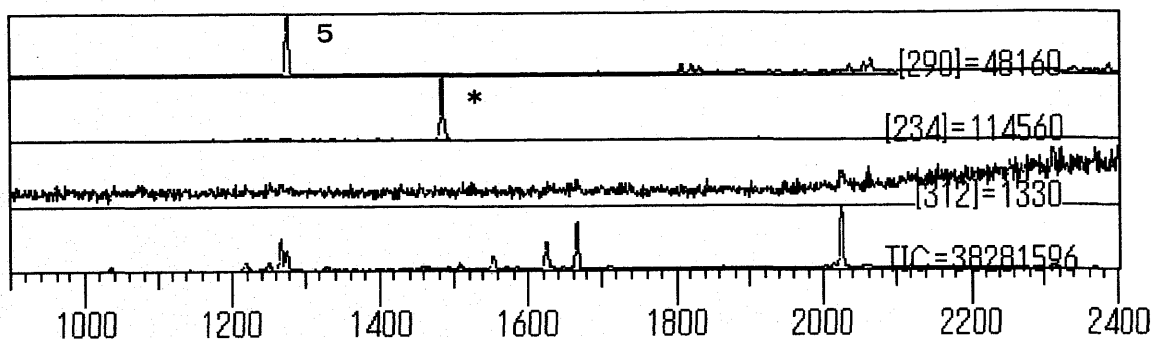
図10 底質の分析例

1:4,4'-Dibromobiphenyl 2:2-Bromobiphenyl 3:3-Bromobiphenyl 4:4-Bromobiphenyl
5: HCB- $^{13}\text{C}_6$ * : 4,4'-Dichlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{12}$

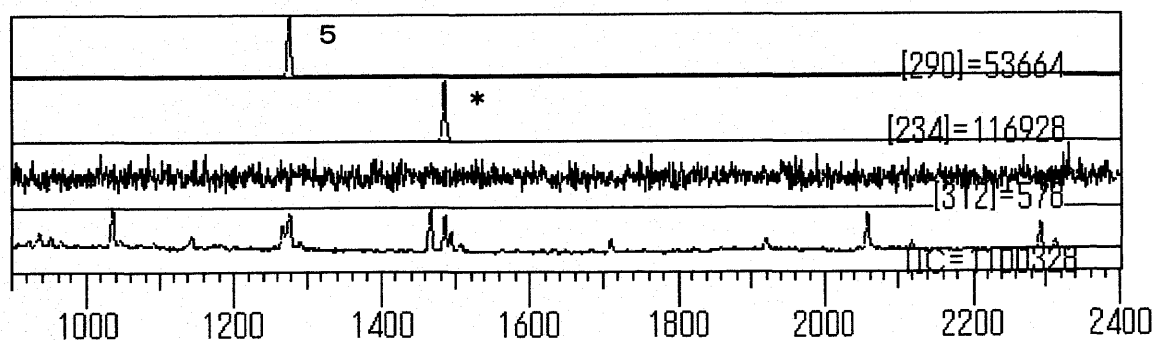
Fish-5 1ul/1ml/20g/0.1ug Int 0.1ng G*0.7 標準添加(0.1 μ g)



Fish Cont-2 1ul/1ml/20g Int 0.1ng G*0.7 標準無添加



Fish Blank-2 1ul/1ml/20g Int 0.1ng G*0.7 Blank



0.1ng Int 0.1ng for Sed & Fish G*0.7 標準(0.1 μ g)

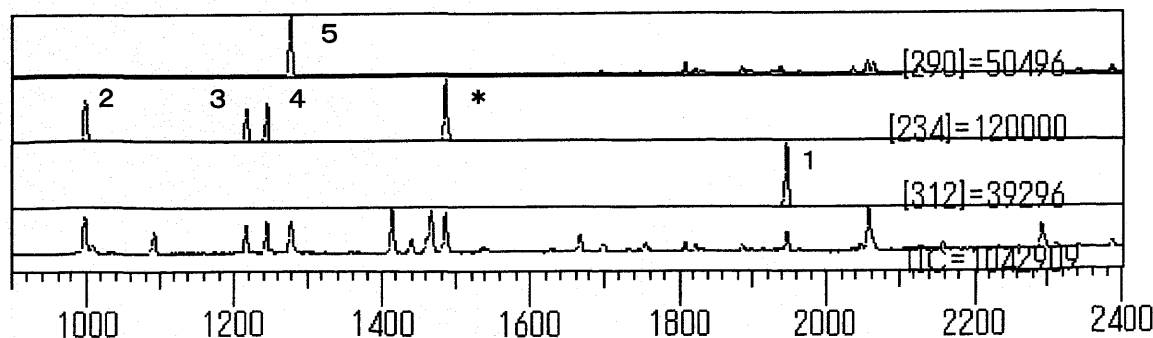
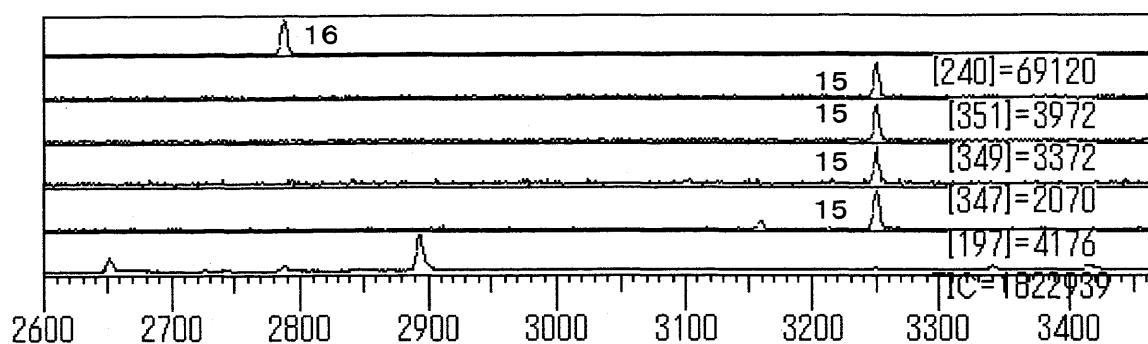


図11 生物試料(ボラ)の分析例

1:4,4'-Dibromobiphenyl 2:2-Bromobiphenyl 3:3-Bromobiphenyl 4:4-Bromobiphenyl
5:HCB- $^{13}\text{C}_6$ *:4,4'-Dichlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{12}$

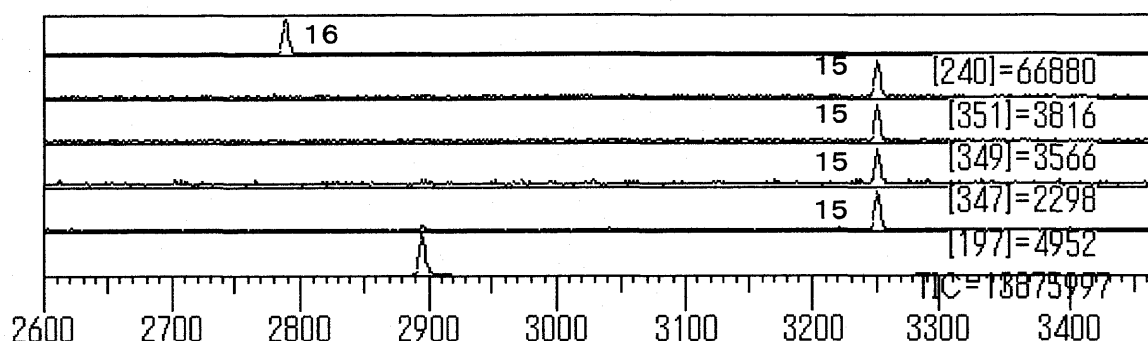
0.1ug-2 Fr.2 River Water 1ul/1ml/1L G0.7

河川水標準添加(0.1 μ g)



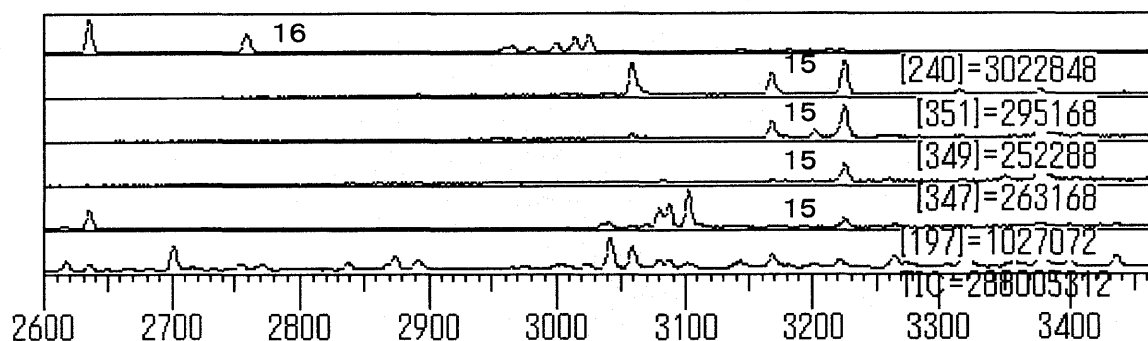
0.1ug-4 Fr.2 Sea Water 1ul/1ml/1L G*0.7

海水標準添加(0.1 μ g)



Sed-3 1ul/1ml/20g/0.1ug Int 0.1ng G*0.7

底質標準添加(0.1 μ g)



Fish-5 1ul/1ml/20g/0.1ug Int 0.1ng G*0.7

生物(ボラ)標準添加(0.1 μ g)

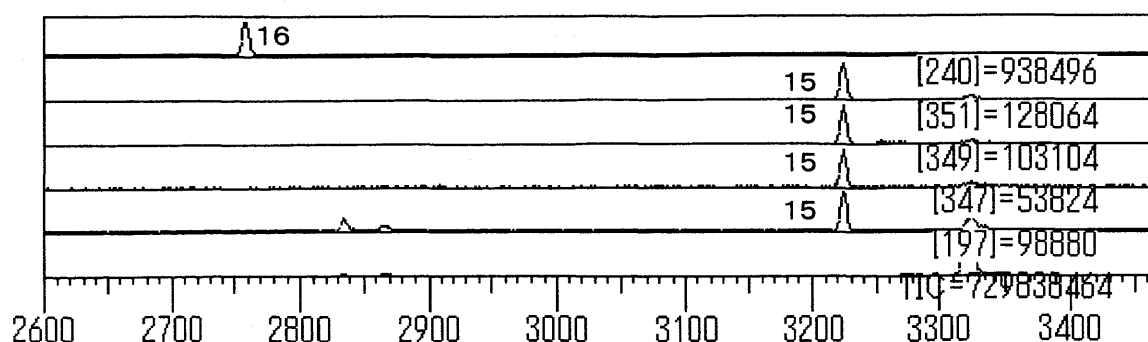
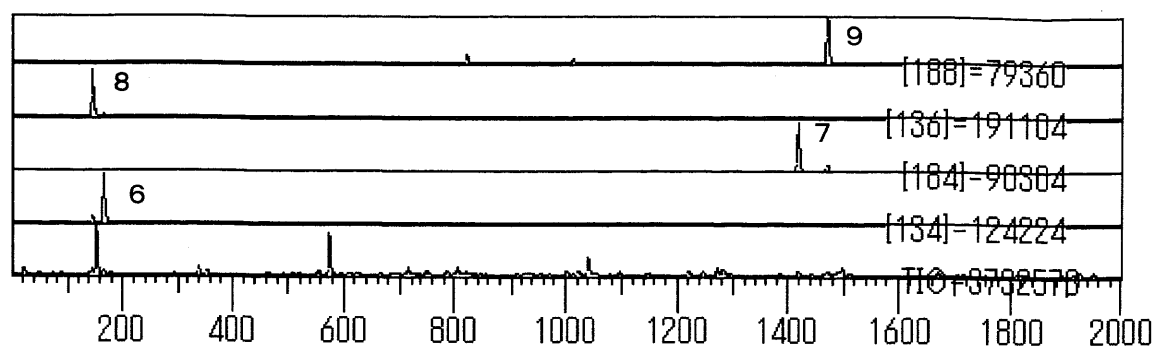


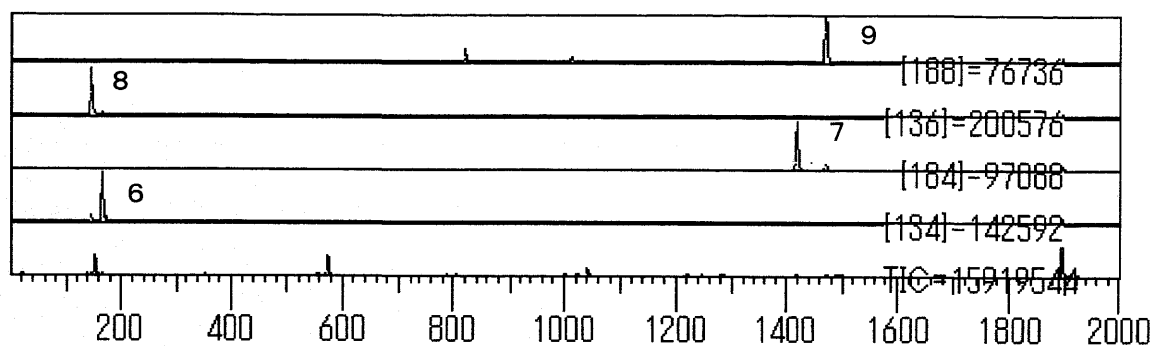
図12 テトラフェニルスズの分析例

15: Tetraphenyltin 16: Chrysene-d12

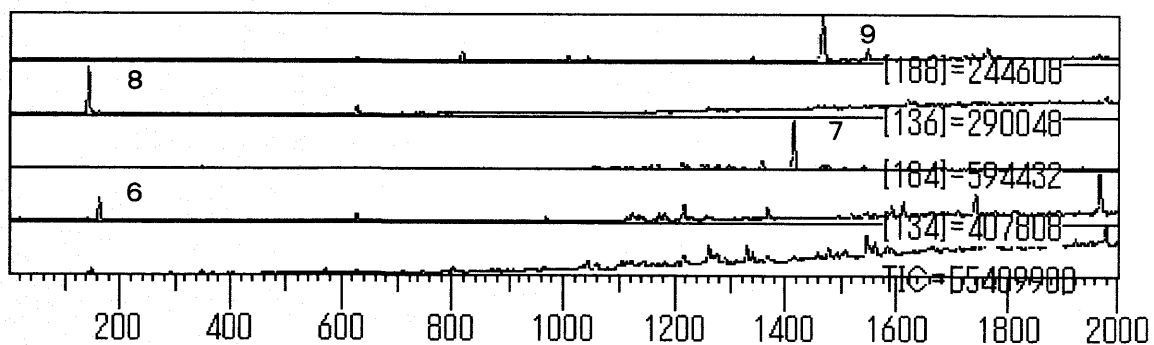
0.1ug-2 Fr.1 River Water 1ul/1ml/1L G0.7 河川水標準添加(0.1 μ g)



0.1ug-4 Fr.1 Sea Water 1ul/1ml/1L G*0.7 海水標準添加(0.1 μ g)



Sed-3 1ul/1ml/20g/0.1ug Int 0.1ng G*0.7 底質標準添加(0.1 μ g)



Fish-5 1ul/1ml/20g/0.1ug Int 0.1ng G*0.7 生物(ボラ)標準添加(0.1 μ g)

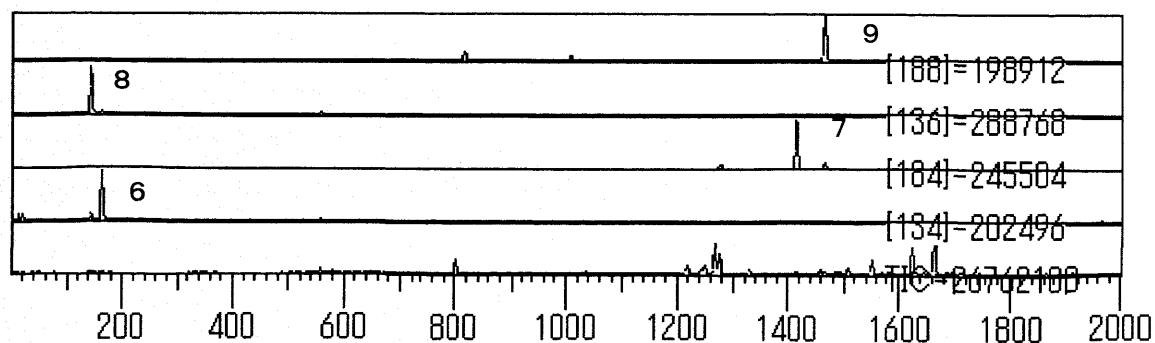
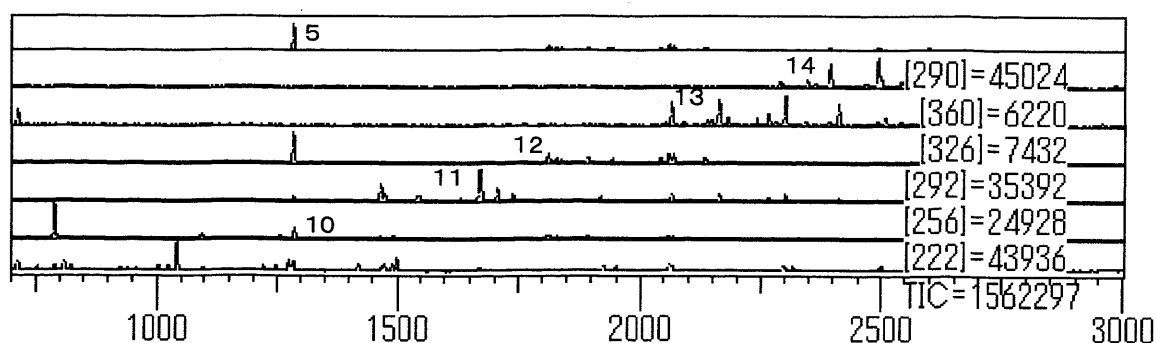


図13 ベンゾチオフエン類の分析例

6: Benzo thiophene 7: Dibenzo thiophene 8: Naphthalene-d8 9: Fluoranthene-d10

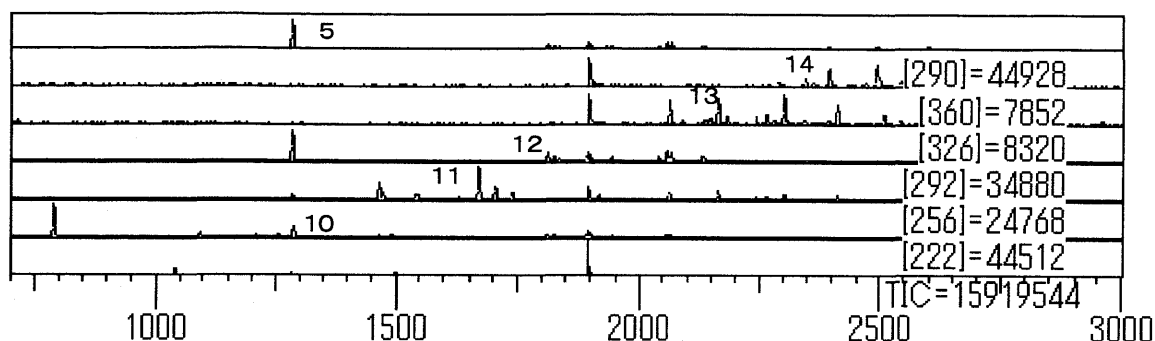
0.1ug-2 Fr.1 River Water 1ul/1ml/1L G0.7

河川水標準添加(0.1 μ g)



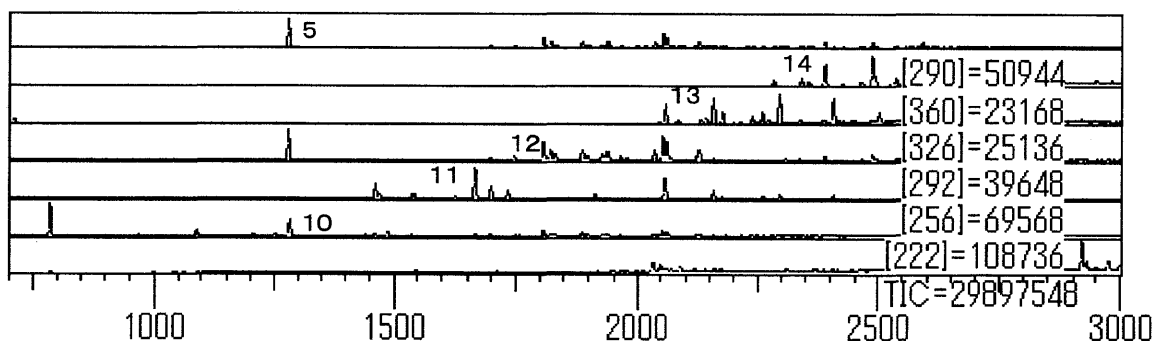
0.1ug-4 Fr.1 Sea Water 1ul/1ml/1L G*0.7

海水標準添加(0.1 μ g)



Sed-3 20g/2ug-High DB-5MS G*0.7

底質標準添加(2 μ g)



Fish-1 20g/2ug-High DB-5MS G*0.7

生物(ボラ)標準添加(2 μ g)

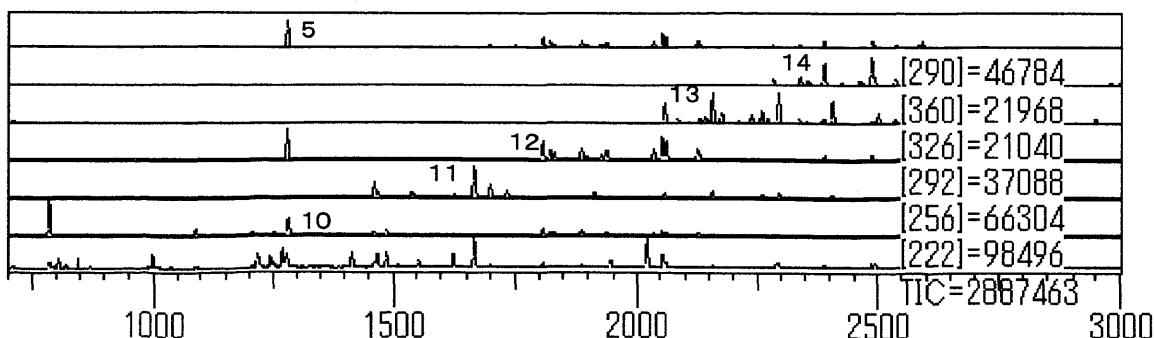


図14 ポリ塩化ビフェニル(PCB)の分析例

10:2塩素化物 11:3塩素化物 12:4塩素化物 13:5塩素化物 14:6塩素化物
5:HCB- $^{13}\text{C}_6$

〔参考資料〕

関連する化学物質の検出限界及び定量限界は、次のとおりである。

2- プロモビフェニル

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.017 μ g/l	0.058 μ g/l
底 質	20g	0.59 μ g/g	—
生 物	20g	0.22 μ g/g	—

3- プロモビフェニル

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.019 μ g/l	0.064 μ g/l
底 質	20g	0.64 μ g/g	—
生 物	20g	0.31 μ g/g	—

4- プロモビフェニル

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.012 μ g/l	0.041 μ g/l
底 質	20g	1.2 μ g/g	—
生 物	20g	0.38 μ g/g	—

テトラフェニルスズ

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.027 μ g/l	0.091 μ g/l
底 質	20g	4.7 μ g/g	—
生 物	20g	0.83 μ g/g	—

ベンゾチオフェン

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.040 μ g/l	0.13 μ g/l
底 質	20g	1.9 μ g/g	—
生 物	20g	0.61 μ g/g	—

ジベンゾチオフェン

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.016 μ g/l	0.053 μ g/l
底 質	20g	2.1 μ g/g	—
生 物	20g	0.34 μ g/g	—

ポリ塩化ビフェニル（2塩素化物）

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.033 μ g/l	0.11 μ g/l
底 質	20g	4.0 μ g/g	—
生 物	20g	0.53 μ g/g	—

ポリ塩化ビフェニル（3塩素化物）

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.036 μ g/l	0.12 μ g/l
底 質	20g	2.2 μ g/g	—
生 物	20g	1.6 μ g/g	—

ポリ塩化ビフェニル（4塩素化物）

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.032 μ g/l	0.11 μ g/l
底 質	20g	3.0 μ g/g	—
生 物	20g	1.9 μ g/g	—

ポリ塩化ビフェニル（5塩素化物）

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.035 μ g/l	0.12 μ g/l
底 質	20g	2.5 μ g/g	—
生 物	20g	0.60 μ g/g	—

ポリ塩化ビフェニル（6塩素化物）

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	1 ℓ	0.040 μ g/l	0.13 μ g/l
底 質	20g	4.8 μ g/g	—
生 物	20g	0.98 μ g/g	—

2- ブロモビフェニル

	水 質				底 質	生 物
試料濃度(μ g/ℓ)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値(μ g/Kg)	1.7	0.87
応 答 値(X)	0.087	0.170	0.246	試料濃度(μ g/Kg)	10.0	5
標準偏差(σ R)	0.0022	0.0018	0.0051	分 析 値(X)	9.38	4.9
検 出 力(Dn)	0.0040	0.0034	0.0100	標準偏差(Sc)	0.094	0.071
検出限界(Dx3)		0.017		検出限界(DL)	0.59	0.22
定量限界(Dx10)		0.058		95%信頼区間	0.38-1.3	0.14-0.49
普遍分散(Fd)		8.71				

3- ブロモビフェニル

	水 質				底 質	生 物
試料濃度($\mu\text{g}/\ell$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	1.9	0.97
応 答 値(X)	0.090	0.178	0.256	試料濃度($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10.0	5
標準偏差(σR)	0.0024	0.0021	0.0061	分 析 値(X)	10.0	5.2
検 出 力(Dn)	0.0042	0.0038	0.011	標準偏差(Sc)	0.10	0.098
検出限界(Dx3)		0.019		検出限界(DL)	0.64	0.31
定量限界(Dx10)		0.064		95%信頼区間	0.41-1.4	0.20-0.68
普遍分散(Fd)		8.84				

4- ブロモビフェニル

	水 質				底 質	生 物
試料濃度($\mu\text{g}/\ell$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	1.2	0.61
応 答 値(X)	0.089	0.177	0.257	試料濃度($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10.0	5
標準偏差(σR)	0.0013	0.0023	0.0031	分 析 値(X)	10.3	5.2
検 出 力(Dn)	0.0022	0.0042	0.0058	標準偏差(Sc)	0.19	0.12
検出限界(Dx3)		0.012		検出限界(DL)	1.2	0.38
定量限界(Dx10)		0.041		95%信頼区間	0.76-2.6	0.24-0.83
普遍分散(Fd)		6.61				

テトラフェニルスズ

	水 質				底 質	生 物
試料濃度($\mu\text{g}/\ell$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	2.7	1.4
応 答 値(X)	0.104	0.198	0.294	試料濃度($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10.0	5
標準偏差(σR)	0.0045	0.0063	0.0063	分 析 値(X)	10.7	4.8
検 出 力(Dn)	0.0068	0.0102	0.0102	標準偏差(Sc)	0.74	0.27
検出限界(Dx3)		0.027		検出限界(DL)	4.7	0.83
定量限界(Dx10)		0.091		95%信頼区間	3.0-10	0.53-1.8
普遍分散(Fd)		2.26				

ベンゾチオフェン

	水 質				底 質	生 物
試料濃度($\mu\text{g}/\ell$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	4.0	2.0
応 答 値(X)	0.076	0.153	0.222	試料濃度($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10.0	5
標準偏差(σR)	0.0043	0.0059	0.0089	分 析 値(X)	7.39	3.5
検 出 力(Dn)	0.0089	0.0124	0.0192	標準偏差(Sc)	0.30	0.20
検出限界(Dx3)		0.040		検出限界(DL)	1.9	0.61
定量限界(Dx10)		0.135		95%信頼区間	1.2-4.1	0.39-1.4
普遍分散(Fd)		4.65				

ジベンゾチオフェン

	水 質				底 質	生 物
試料濃度($\mu\text{g}/\ell$)	0.1	0.2	0.3	検出限界推定値($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	1.6	0.8
応 答 値(X)	0.087	0.161	0.233	試料濃度($\mu\text{g}/\text{Kg}$)	10.0	5
標準偏差(σR)	0.0014	0.0028	0.0038	分 析 値(X)	10.3	4.3
検 出 力(Dn)	0.0026	0.0055	0.0078	標準偏差(Sc)	0.33	0.11
検出限界(Dx3)		0.016		検出限界(DL)	2.1	0.34
定量限界(Dx10)		0.053		95%信頼区間	1.3-4.6	0.21-0.75
普遍分散(Fd)		9.16				

ポリ塩化ビフェニル（2塩素化物）

水 質				底 質	生 物	
試料濃度(μg/ℓ)	0.2	0.4	0.6	検出限界推定値(μg/Kg)	3.3	1.7
応 答 値(X)	0.182	0.358	0.504	試料濃度(μg/Kg)	20.0	10
標準偏差(σR)	0.0034	0.0053	0.0093	分 析 値(X)	23.1	9.9
検 出 力(Dn)	0.0060	0.0095	0.0177	標準偏差(Sc)	0.64	0.17
検出限界(Dx3)		0.033		検出限界(DL)	4.0	0.53
定量限界(Dx10)		0.111		95%信頼区間	2.6-8.8	0.34-1.2
普遍分散(Fd)		8.77				

ポリ塩化ビフェニル（3塩素化物）

水 質				底 質	生 物	
試料濃度(μg/ℓ)	0.2	0.4	0.6	検出限界推定値(μg/Kg)	3.6	1.8
応 答 値(X)	0.186	0.368	0.512	試料濃度(μg/Kg)	20.0	10
標準偏差(σR)	0.0048	0.0043	0.0108	分 析 値(X)	22.0	10.1
検 出 力(Dn)	0.0082	0.0074	0.0202	標準偏差(Sc)	0.35	0.53
検出限界(Dx3)		0.035		検出限界(DL)	2.2	1.6
定量限界(Dx10)		0.119		95%信頼区間	1.4-4.8	1.1-3.6
普遍分散(Fd)		7.49				

ポリ塩化ビフェニル（4塩素化物）

水 質				底 質		生 物	
試料濃度(μg/ℓ)	0.2	0.4	0.6	検出限界推定値(μg/Kg)	3.2	1.6	
応 答 値(X)	0.192	0.356	0.541	試料濃度(μg/Kg)	20.0	10	
標準偏差(σR)	0.0039	0.0054	0.0091	分 析 値(X)	26.3	9.0	
検 出 力(Dn)	0.0064	0.0096	0.0161	標準偏差(Sc)	0.47	0.59	
検出限界(Dx3)		0.032		検出限界(DL)	3.0	1.9	
定量限界(Dx10)		0.107		95%信頼区間	1.9-6.5	1.2-4.1	
普遍分散(Fd)		6.33					

ポリ塩化ビフェニル（5塩素化物）

水 質				底 質	生 物	
試料濃度(μg/ℓ)	0.2	0.4	0.6	検出限界推定値(μg/Kg)	3.5	1.8
応 答 値(X)	0.179	0.362	0.525	試料濃度(μg/Kg)	20.0	10
標準偏差(σR)	0.0043	0.0051	0.0101	分 析 値(X)	16.1	8.7
検 出 力(Dn)	0.0077	0.0090	0.0184	標準偏差(Sc)	0.40	0.19
検出限界(Dx3)		0.035		検出限界(DL)	2.5	0.60
定量限界(Dx10)		0.117		95%信頼区間	1.6-5.5	0.38-1.3
普遍分散(Fd)		5.76				

ポリ塩化ビフェニル（6塩素化物）

水 質				底 質	生 物	
試料濃度(μg/ℓ)	0.2	0.4	0.6	検出限界推定値(μg/Kg)	4.0	2.0
応 答 値(X)	0.178	0.350	0.532	試料濃度(μg/Kg)	20.0	10
標準偏差(σR)	0.0053	0.0042	0.0126	分 析 値(X)	16.2	8.3
検 出 力(Dn)	0.0094	0.0076	0.0225	標準偏差(Sc)	0.77	0.31
検出限界(Dx3)		0.040		検出限界(DL)	4.8	0.98
定量限界(Dx10)		0.132		95%信頼区間	3.1-11	0.63-2.2
普遍分散(Fd)		8.75				

【評 価】

本法により環境試料中に存在する p p b レベル（水質：0.019 μ g/l、底質：1.0 μ g/kg、生物：0.54 μ g/kg）の目的物質を測定することが可能である。

参考文献

- 1) 日本薬学会：衛生試験法・注解，p619-621,(1990)
- 2) 日本工業標準調査会：ポリ塩素化ビフェニル（JIS K 0093）
- 3) 環境庁環境保健部環境安全課：平成8年度化学物質分析法開発調査報告書（テトラフェニルスズ；大阪市立環境科学研究所），（1997）
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課：平成8年度化学物質分析法開発調査報告書（ポリ塩化ビフェニル(PCB)；兵庫県立公害研究所），（1997）

担 当：岡山県環境保健センター

住 所：〒701-02 岡山市内尾739-1

電 話：086-298-2681

F A X：086-298-2088

担当者：吉岡 敏行、肥塚 加奈江、小野 質、劍持 堅志

分析用試料送付方法

【水質、底質、生物共通】

- 1) 分析機関が試料到着後、迅速に分析が開始できるように、予め試料の採取日と送付日を調整する。
- 2) 試料は採取後直ちに、送付する。

【水質】

試料は1ℓ褐色耐熱ねじ口瓶（ねじ規格45程度、P T F E張りパッキンつき）に、試料水で2、3回共洗いた後、ヘッドスペースの残らないよう試料瓶の口いっぱいに取り、梱包して送付する。

【底質、生物】

均一化した試料を100ml 褐色耐熱ねじ口瓶（ねじ規格45程度、P T F E張りパッキンつき）に取り、ドライアイスで冷却した状態で梱包して送付する。

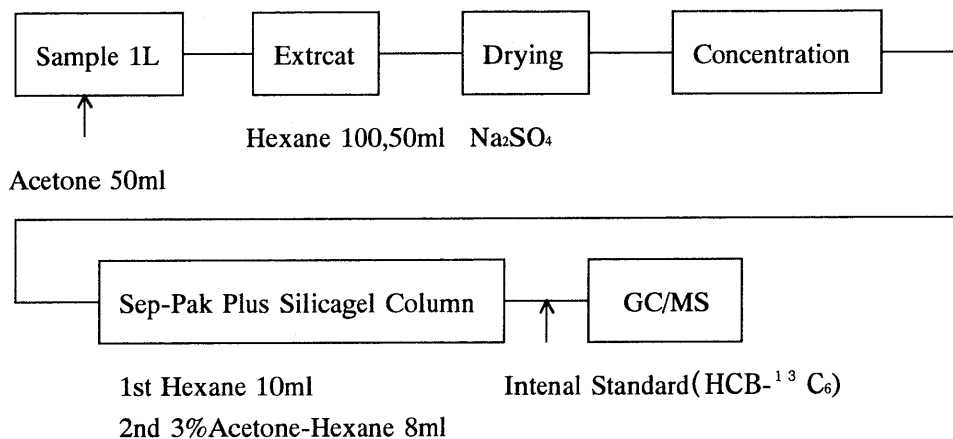
4,4'-Dibromobiphenyl

Abstract

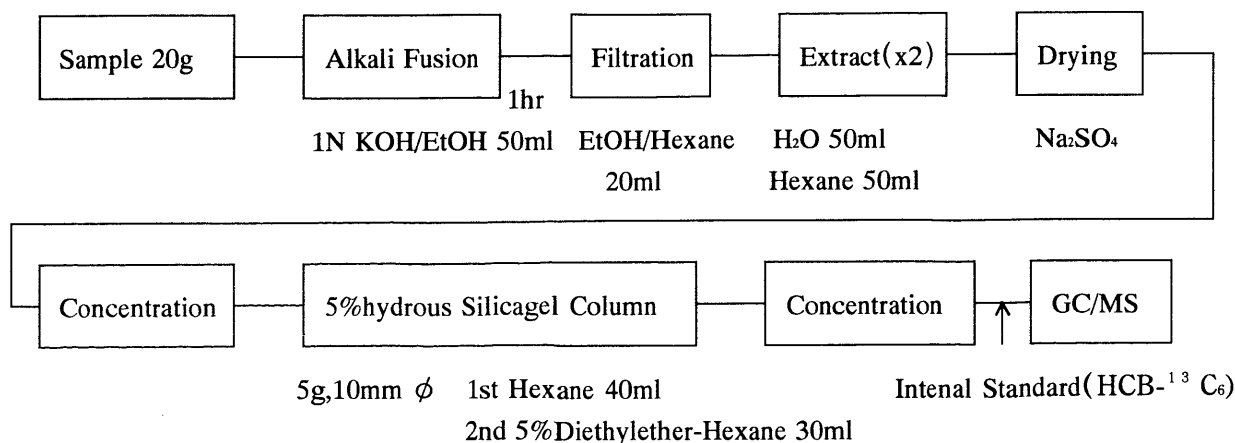
A water sample was extracted with n-Hexane and the extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate. The extract is purified by use of silicagel cartridge column(Waters Sep-Pak Plus). The effluent was concentrated to 1ml after having been added HCB-¹³C₆ as the internal standard and determined by GC/MS.

A sediment or biological sample was mixed with 1N KOH/EtOH solution, and refluxed one hours. After filtration, the eluent was extracted with n-Hexane. The Hexane phase was washed by water, and concentrated to 2ml. The concentrate was purified by use of a column packed with 5% hydrous silicagel column(5g,10mm ϕ) . The effluent was concentrated to 1ml after having been added HCB-¹³C₆ as the internal standard and determined by GC/MS.

Water

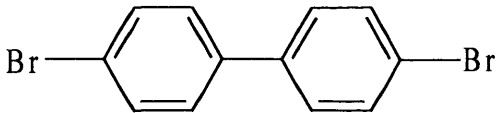


Sediment & Fish



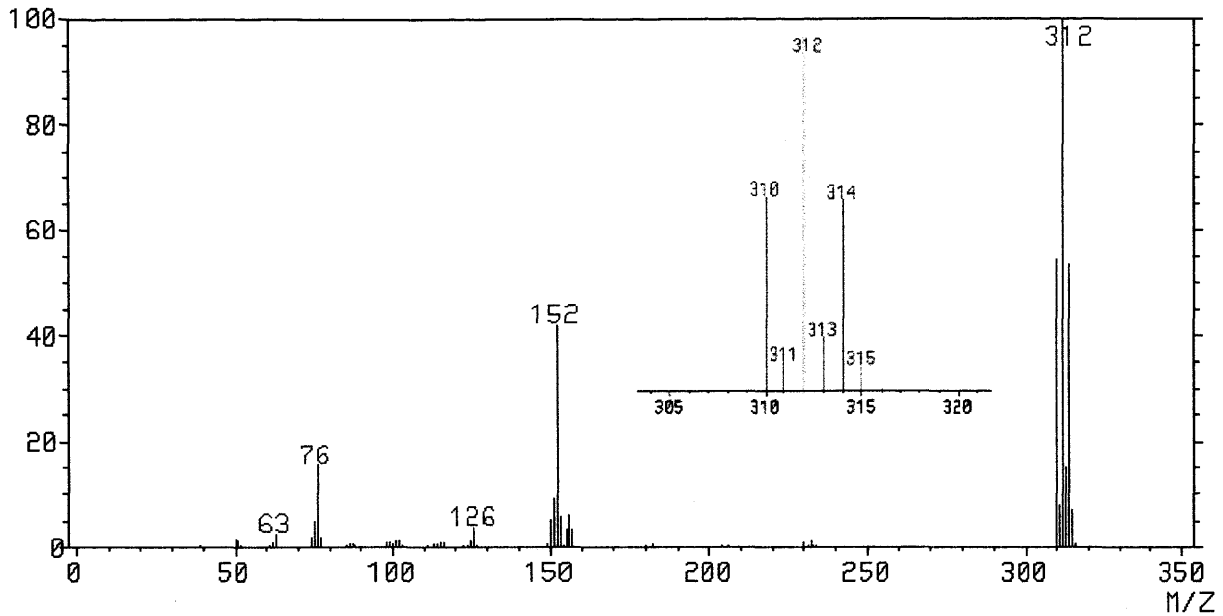
物質名	分析法フローチャート	備考
4,4'-ジブフロモルフェニル	水質 <pre> graph LR A[試料 1L] --> B[溶媒抽出] B --> C[脱水・濃縮] C --> D[GC/MS] </pre> 塩化ナトリウム 30g アセトン 50ml 無水硫酸ナトリウム (海水は不要) ヘキサン 100,50ml <pre> graph LR E[Sep Pak Plus] --> F[濃縮] F --> G[GC/MS] </pre> シリカゲル 1st ヘキサン 10ml 2nd 3%アセトン - ヘキサン 8ml 底質・生物 <pre> graph LR H[試料 20g] --> I[アルカリ分解] I --> J[放 冷] J --> K[抽出] K --> L[洗浄] L --> M[脱水濃縮] M --> N[GC/MS] </pre> 1N KOH/EtOH50ml ヘキサン 50ml 加熱還流 (1 時間) 抽出、ヘキサン 50ml で再抽出 <pre> graph LR O[カラムクロマトグラフィー] --> P[濃縮] P --> Q[GC/MS] </pre> 5%含水シリカゲル(5g,10mm φ) 1st ヘキサン 40ml 2nd 5%ジエチルエーテルヘキサン 30ml	GC/MS カラム : DB-5MS 0.25mm × 30m 膜厚 0.52 μ m 検出限界 水質 0.019 μ g/ ℓ 底質 1.0 μ g/kg 生物 0.54 μ g/kg

別紙1 マススペクトルデータ

測定機関名	岡山県環境保健センター		
住所及び電話番号	〒701-02 岡山市内尾739-1 Tel:086-298-2681 Fax:086-298-2088		
測定者	肥塚加奈江、剣持堅志	測定年月日	1996/3/1
物質名 (英語)	4,4'-ジブロモビフェニル (4,4'-Dibromobiphenyl)		
別名 (英語)			
分子式	BrC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ Br	分子量	312
CAS登録番号: 92-86-4		プライオリティリスト番号: 15106	
GC条件 機種: HP5890J カラム液相: 5%フェニルメチルシリコン(J&W DB-5MS) カラム内径: 0.25mm カラム長さ: 30m カラム膜厚: 0.25μm 昇温条件: 50°C (5分) -20°C/分-120°C- 7°C/分-300°C 注入口温度: 250°C ピーク 保持時間: 19.93(min) P T R I : 2,012 その他:		MS条件 機種: 日本電子 DX303 MS方式: 磁場型(二重収束) イオン化法: E I (70V, 250°C) インタフェース温度: 280°C その他:	
備考及び構造式等			
			

別紙1-2 マススペクトルデータ

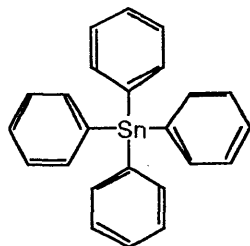
物質名 : 4,4'-ジブロモビフェニル
(4,4'-Dibromobiphenyl)



MASS SPECTRUM Data File: 44DIBROMO.DAT
Sample: 4,4'-Dibromobiphenyl DB-5MS 0.25mm, 30m, 0.25um 50(2)-20-120-7-300 70kpa
RT 19' 36" EI (Pos.) GC 221.0c BP: m/z 312.0000 Int. 1003.6640 Lv 1.00
Scan# (2062) - (2045, 2114) [coef. 1.00]

				Page 1/2			
m/z	% Int.	% RIC	Intensity	m/z	% Int.	% RIC	Intensity
50	1.54	0.41	15.4800	151	9.22	2.47	92.5781
51	1.27	0.34	12.7273	152	42.01	11.26	421.6702
62	1.03	0.28	10.3576	153	5.92	1.59	59.3720
63	2.50	0.67	25.0786	155	3.31	0.89	33.1725
74	1.87	0.50	18.7751	156	6.07	1.63	60.9497
75	5.01	1.34	50.2746	157	3.28	0.88	32.9101
76	15.58	4.18	156.4111	232	1.17	0.31	11.7844
77	1.77	0.47	17.7444	310	54.26	14.55	544.5439
98	1.04	0.28	10.4797	311	8.00	2.14	80.2826
101	1.42	0.38	14.2227	312	100.00	26.81	1003.6640
102	1.19	0.32	11.9178	313	14.87	3.99	149.2310
125	1.28	0.34	12.8204	314	53.35	14.30	535.4688
126	3.71	0.99	37.1986	315	7.03	1.88	70.5322
150	5.33	1.43	53.4645				

テトラフェニルスズ



テトラフェニルスズ
tetraphenyltin

分子量	427.13
融点	229℃
沸点	>420℃
n-オクタノール/水分配係数	log Pow=6.45
水溶解度	0.000088μg/ml
用途	高分子安定化剤、触媒

§.1 分析法

水質試料は対象物質をヘキサンで抽出する。脱水・濃縮後、内標準物質としてクリセン-d₁₂を添加し、GC/MSにより分析する。底質および生物試料については、1N-KOH/エタノール溶液を加え、アルカリ分解後、ヘキサンで抽出する。抽出液を脱水濃縮後、フロリジルカートリッジカラムで精製を行い、水質試料と同様にして GC/MS により定量する。

試験法

[試料の採取及び保存]

環境庁「化学物質環境調査試料採取要領」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、調製]

<水試料>

試料 500ml (注 1) を 1l の分液ロートに入れ、ヘキサン 100ml を加え振とうし (注 2)、静置してヘキサン層を分取する。ヘキサン抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターにより 30℃ 水浴中で約 5ml まで濃縮し (注 3)、さらに窒素気流下で 1ml まで濃縮して、試料液とする。

<底質、生物試料>

試料 20g を 200ml の共栓付き三角フラスコに採り、1N KOH/エタノール溶液 100ml を加える。フラスコに還流管を取り付け、沸騰した湯浴中で二時間ア

ルカリ分解を行う。分解後、保留粒子径 1 μ m のガラス繊維濾紙で減圧濾過し、エタノール溶液を分け、予め飽和塩化ナトリウム水溶液 500ml を入れた 1l 分液漏斗に移す。濾紙上の残渣は 30ml 程度のエタノールで二回洗い、分液漏斗に合わせる。これにヘキサン 100ml を加えて 10 分間振とうし、ヘキサン層を分取する。ヘキサン抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて 30 $^{\circ}$ C 水浴中で 2ml まで濃縮する（注 3）。この溶液をコンディショニングした固相カートリッジカラムでクリーンアップする。まずヘキサン 10ml で夾雑物を除き、10%-ジエチルエーテル/ヘキサン溶液 5ml でテトラフェニルスズを溶出させる。溶出液は窒素気流下で 1ml まで濃縮し、試料液とする。

[空試料の調製]

試料と同様の精製水を用い、[試料の前処理、調製]の項に従い、操作して得た試料液を空試料液とする。

[標準液の調製]

テトラフェニルスズを 25mg 秤量して、アセトンで正確に 50ml とし 500 μ g/ml の標準原液（保存溶液）を調製する。この標準原液を順次ヘキサンで希釈し、0.01-0.1 μ g/ml の範囲で五段階以上の溶液を作成し、検量線用溶液とする。

またクリセンド₁₂ 100mg をアセトンで正確に 50ml とし、2000 μ g/ml の溶液を調製し（保存溶液）、これをヘキサンにより 1 μ g/ml に希釈したものを内部標準溶液とする。

[測定]

GC/MS の測定条件を示す。

使用機種：Varian 3400/Finnigan ITS 40

使用カラム：メチルシリコン(BP-1), 25m $\times$ 0.22mm, 0.25 μ m

カラム槽温度：60 $^{\circ}$ C (1.0min)-20 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C-10 $^{\circ}$ C/min-290 $^{\circ}$ C (4.0min)

注入口温度：280 $^{\circ}$ C

セパレーター温度：280 $^{\circ}$ C

注入法：スプリットレス

流量：1.0 ml/min

モニターイオン：テトラフェニルスズ m/z 351 (確認用 349) (注 4)

クリセンド₁₂ m/z 240

[検量線]

検量線用溶液 1ml に内部標準溶液 100 μ l を添加した溶液 1 μ l を GC/MS に注入し、テトラフェニルスズとクリセンド₁₂の面積比を用いて検量線を作成する。

[定量]

測定用試料液 1ml に内部標準溶液 100 μ l を添加した溶液 1 μ l を GC/MS に注

入し、テトラフェニルスズとクリセン-d₁₂の面積比から検量線を用いて定量する。

[計算]

$$\begin{array}{ccccccc} \text{濃度} & = & \text{濃度比} \times \text{内部標準の試料液中濃度} \times \text{最終ヘキサン液量} / & \text{試料量} \\ (\mu\text{g/l}) & & (\mu\text{g/ml}) & (\text{ml}) & (\text{l}) \end{array}$$

[検出限界および定量限界]

本法の検出限界および定量限界（注 5）を以下に示す。

試料	試料量	検出限界値	定量限界値
水質試料 (μg/l)	500ml	0.0087	0.029
底質試料 (μg/kg)	20 g	4.2	
生物試料 (μg/kg)	20 g	0.32	

試薬・器具

[試薬]

ヘキサン、エタノール、ジエチルエーテル、エタノール；残留農薬分析用

テトラフェニルスズ；東京化成工業、試薬特級

クリセン-d₁₂；CIL ジャパン

1N KOH/エタノール溶液；エタノール 1000ml に対して水酸化カリウム（試薬特級）56g の割合で溶解する。

固相カートリッジカラム；Sep-Pak Plus Cartridges Florisil(Waters)

充填率 910 mg/cartridge

[器具]

1l 分液漏斗

ロータリーエバポレーター

200ml ナスフラスコ

200ml 共栓付き三角フラスコ

還流管

注解

（１）テトラフェニルスズは水溶解度が低いので試料容器の内壁に付着する可能性が高い。水試料は 500ml 容ガラス瓶に採取し、その全量を分析に供す。その際、容器の内壁をエタノール 50ml 程度で洗い、試料に合わせる。

（２）振とう機を用いて 10 分間振とうした。

（３）乾固させるとテトラフェニルスズの回収の低下の可能性があるので注意する。また KD 濃縮器を用いることもできる。

(4) テトラフェニルスズのマススペクトルは MS の機種やイオン化条件などによりフラグメントイオンの相対強度が異なることが考えられるので予めマススペクトルで確認する。

(5) 検出限界及び定量限界は「検出限界及び定量限界の算定方法」により次の通り求めた。

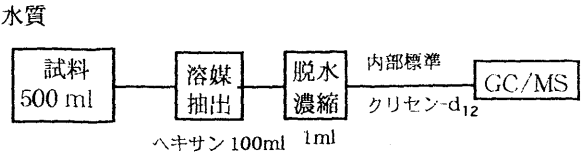
	水質		
試料濃度($\mu\text{g/l}$)	0.04	0.06	0.08
応答値(x)	0.09	0.11	0.16
標準偏差(σR)	0.00071	0.0056	0.0045
検出力(D_n)	0.00051	0.0047	0.0036
検出限界(D_3)		0.0087	
定量限界(D_{10})		0.029	
不偏分散(F_d)		3.23	

	底質	生物
検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	2.79	0.22
試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	11.7	1.25
分析値(x)	12.0	1.16
標準偏差(S_c)	1.32	0.10
検出限界(DL)	4.16	0.32
95%信頼区間	2.66-9.15	0.21-0.71

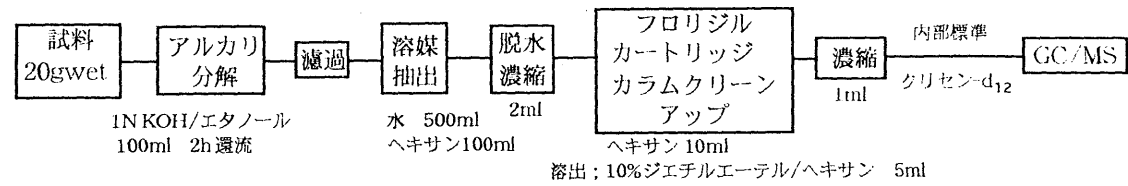
§2. 解説

[分析法]

[フローチャート]



底質、生物



[分析法の検討]

1. 検量線

検量線の例を図1に示す。

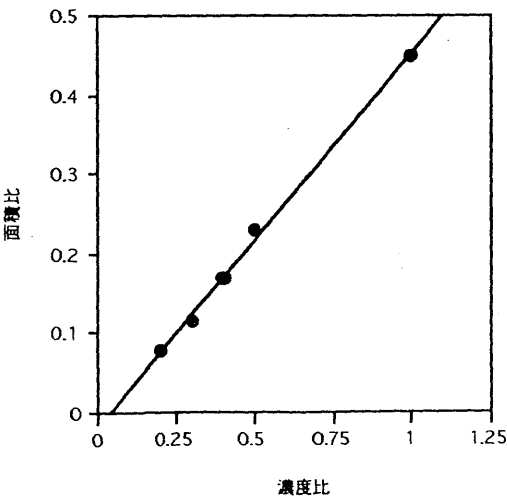


図1、テトラフェニルスズの検量線 (m/z 351,内部標準 0.1μg/ml)

2.低濃度添加回収実験

試料	試料量	添加量(ng)	回数 (回)	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	500ml	20	4	100.8	3.5
	500ml	30	4	86.3	4.9
	500ml	40	4	91	2.8
河川水	500ml	20	4	92.8	10.9
	500ml	30	4	99.3	2.6
	500ml	40	4	93.2	5.6
海水	500ml	20	4	79.8	4.9
	500ml	30	4	96.5	5.2
	500ml	40	4	99	4
底質	20g	25	7	116.2	32.5
	20g	125	7	102	11.1
生物	20g	25	7	93	8.8

3.分解性スクリーニング試験結果

初期濃度 10 μ g/ml のテトラフェニルスズ溶液について pH5-9 及び明暗両条件下における 1 時間及び 5 日後の残存率(%)は次表のとおりであり、分解は認められなかった。

pH	1時間後	5日後	
		暗所	明所
5	98	90	96
7	99	94	
9	99	88	

4.試料の前処理及び精製の検討

(1) 抽出方法の検討

テトラフェニルスズはアルカリ耐性が強いことから底質試料、生物試料の前処理にアルカリ分解を使えるかどうか検討を行った。1 μ g/ml, 10 μ g/ml のテトラフェニルスズのヘキサン溶液 1ml を 1N-KOH/エタノール溶液に浸漬し、室温で 1 日放置した条件でテトラフェニルスズの回収率を測定したところ、93.3%、89.0%という結果が得られテトラフェニルスズ化合物の分解は認められなかった。このことからアルカリ分解の手法がテトラフェニルスズの分析に適用できると考えた。底質、生物試料に 1 μ g/ml, 10 μ g/ml のテトラフェニルス

ズのヘキサン溶液を添加し、同様にアルカリ分解した後にヘキサン抽出し、テトラフェニルスズの回収率を測定したところ、いずれも 80-100%であった。以上の結果より、アルカリ分解を底質、生物試料におけるテトラフェニルスズの抽出方法として用いることにした。

(2) 精製方法の検討

カートリッジカラムの使用を前提としてフロリジル(Sep-Pak Cartridges Florisil (Waters))とシリカゲル(Sep-Pak Plus Silica gel (Waters))の検討を行った。カラムはともにヘキサンによりコンディショニングし、テトラフェニルスズ 2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ヘキサン溶液 2ml を添加し、さらにヘキサン 1ml で二度洗い込んだ。添加後、10ml のヘキサンさらに 10% ジエチルエーテル/ヘキサン溶液を 1ml ずつ通し、分取した。各フラクションについて GC/MS により分析を行った。図 2 にフロリジルの溶出量変化を示した。フロリジル、シリカゲルともにヘキサンではテトラフェニルスズは溶出せず、10% ジエチルエーテル/ヘキサン溶液の最初の 4ml ではほぼ全量溶出することが分かった。また添加量をテトラフェニルスズ 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ヘキサン溶液 2ml を通すことにより 1.0 μg とし、回収率(変動率) (測定回数 $n=5$)を求めたところシリカゲル、フロリジルについてそれぞれ 95.5%(4.3)、88.4%(4.1)であった。これらのカラムを用いてもテトラフェニルスズのロスがほとんどないことが分かった。

底質、生物試料に含まれる PCB、炭化水素などの極性の低い物質は 10ml のヘキサンをカートリッジカラムに通すことにより除去されると考えられる。よって本法では底質、生物試料についてカートリッジカラムを用いるクリーンアップを行うことにした。なおシリカゲルカラムでは底質試料中の着色成分が 10% ジエチルエーテル/ヘキサン溶液 10ml を流すことにより溶出するのに対し、フロリジルではその溶出が見られなかったことより、フロリジルを使用することにした。

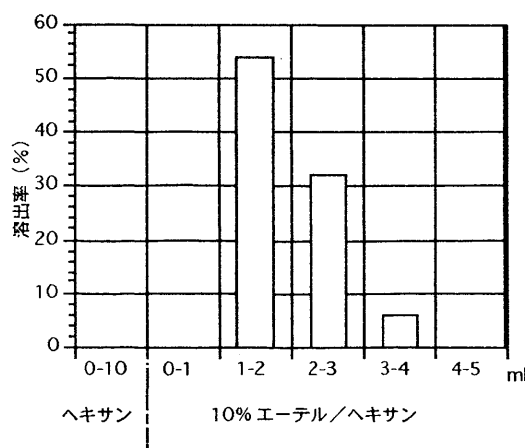
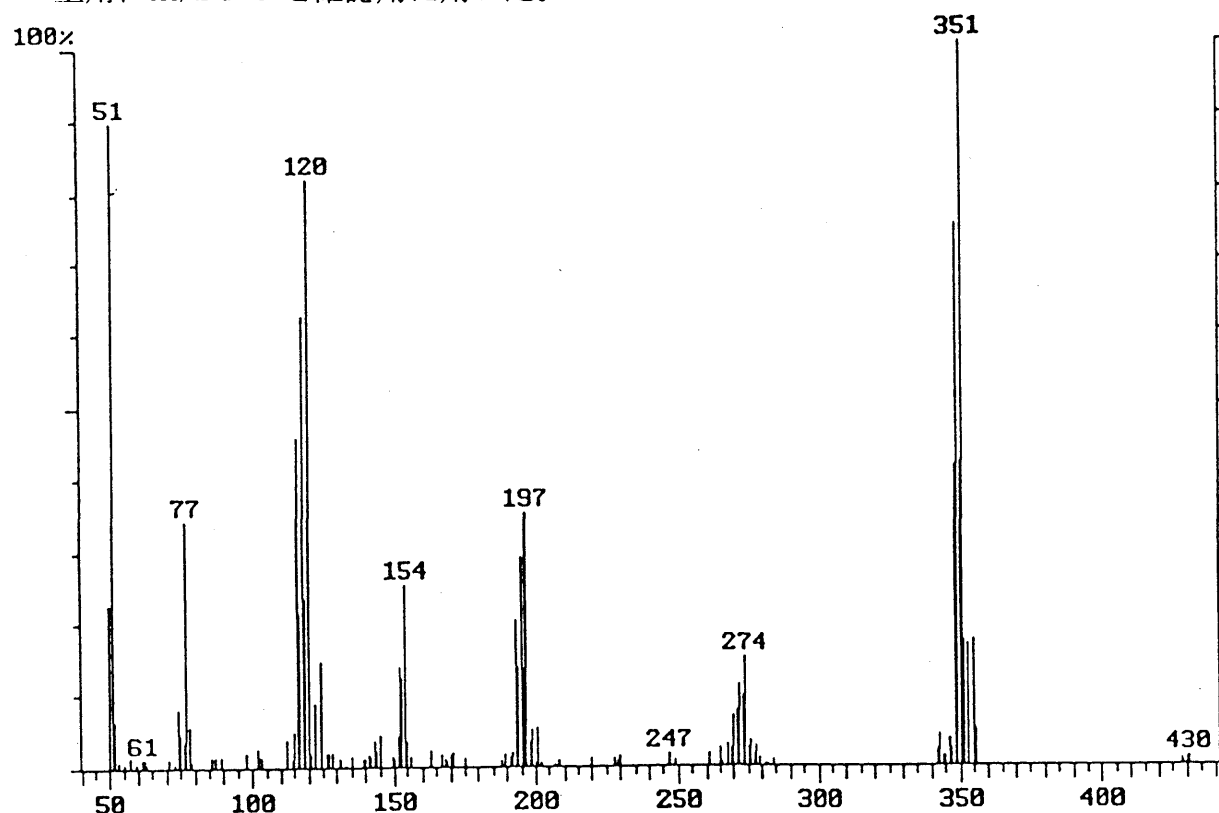


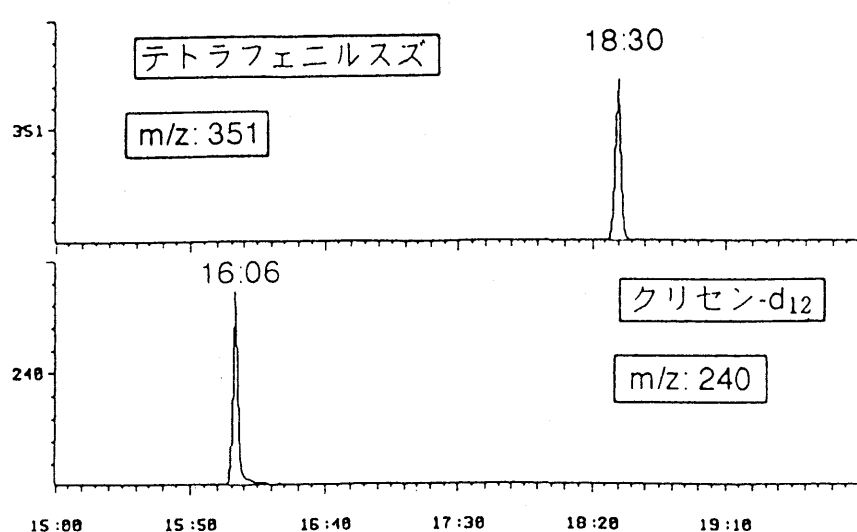
図2 テトラフェニルスズの溶出量変化 (フロリジル)

5.GC/MS 質量数の設定

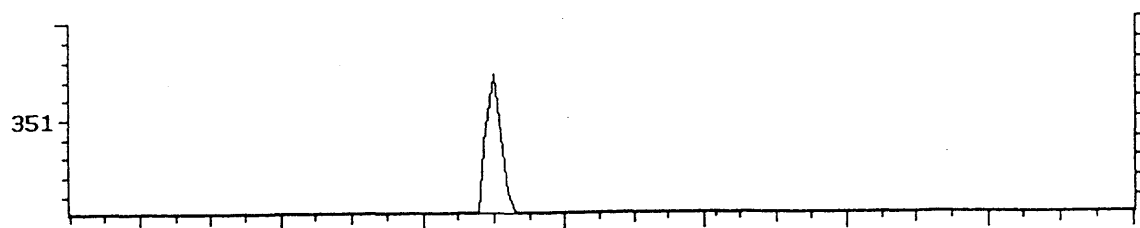
テトラフェニルスズのマススペクトルを示す。モニターイオンは m/z 351 を定量用、 m/z 349 を確認用に用いた。



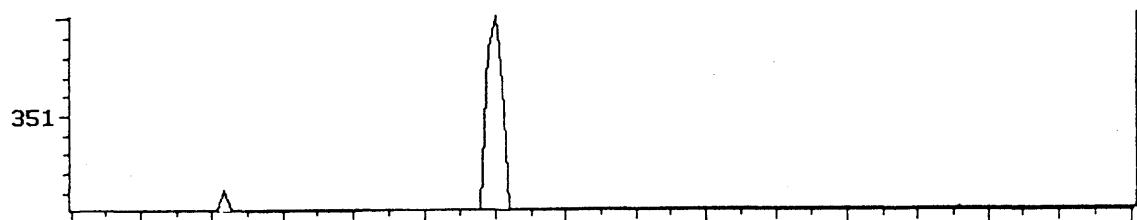
6.マスキロマトグラム



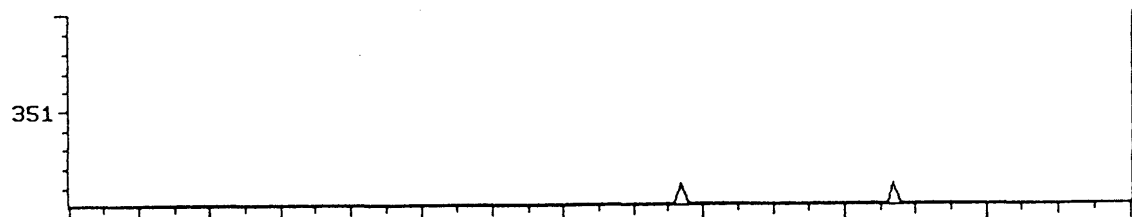
テトラフェニルスズ (0.02 μ g/ml)



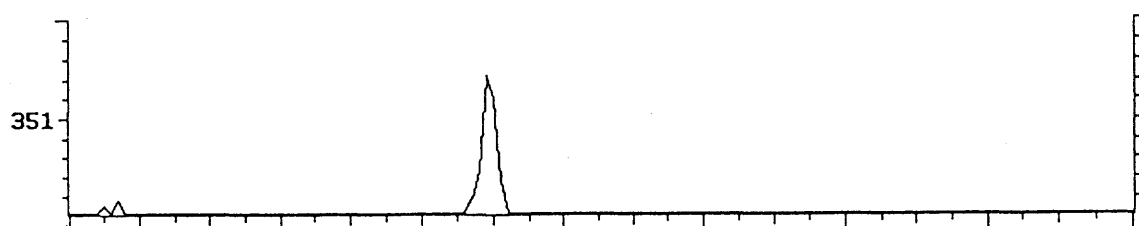
河川水 (25ng 添加)



河川水 (無添加)



海水 (25ng 添加)



海水 (無添加)

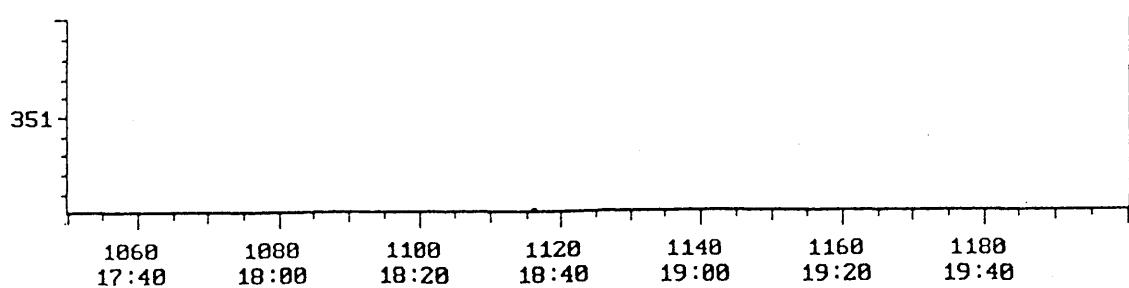
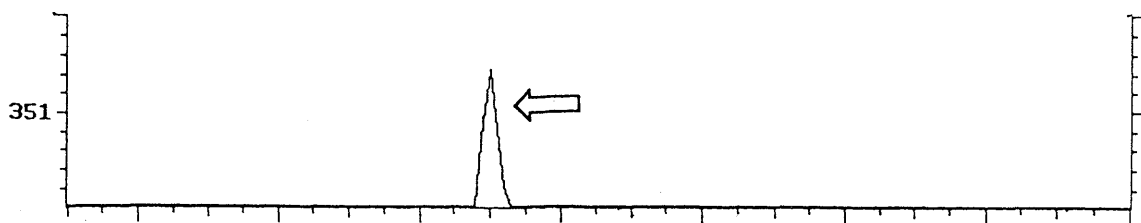
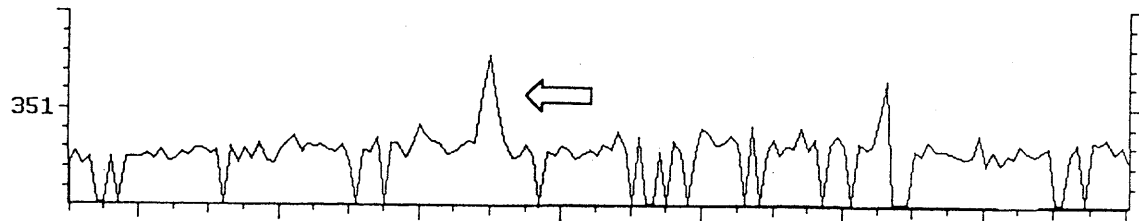


図 3-1 テトラフェニルスズのマスクロマトグラム (水試料)

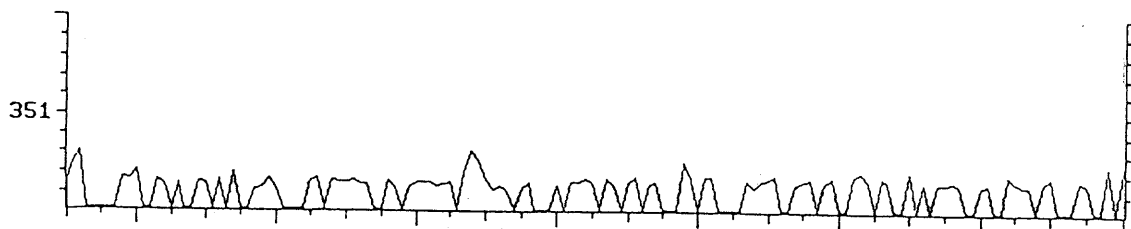
テトラフェニルスズ (0.02 μ g/ml)



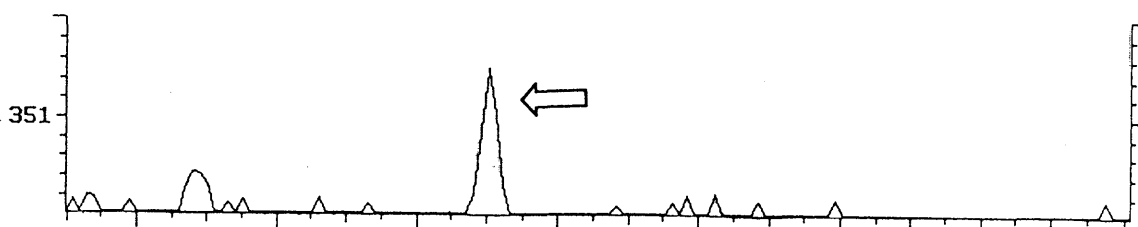
底質 (25ng 添加)



底質 (無添加)



生物 (25ng 添加)



生物 (無添加)

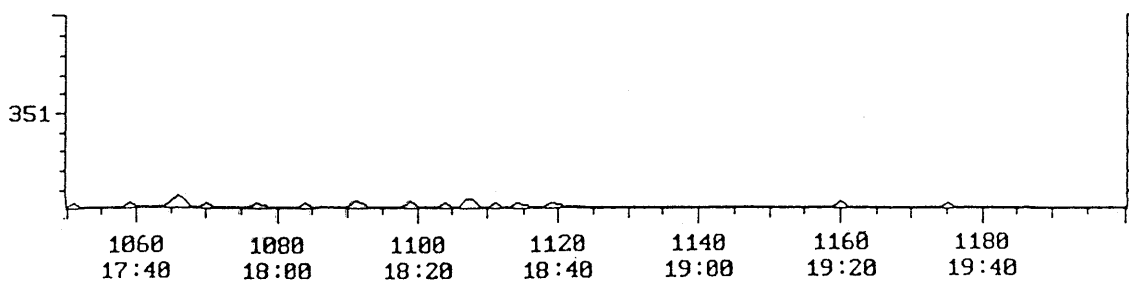


図3-2 テトラフェニルスズのマスキロマトグラム (底質、生物試料)

[環境試料分析]

河川水（大阪市内）、海水（大阪港）、共通底質（東京湾）について分析を行ったところ、いずれの環境試料からもテトラフェニルスズは検出されなかった。

[評価]

本分析法により環境試料中に存在する $\mu\text{g/l}$ レベルのテトラフェニルスズの定量ができる。

参考文献

- 1) 東京化学同人編;化学大辞典, 1497(1989).
- 2) T. J. Gremm and F.H. Frimmel; Determination of Organotin Compounds in Aqueous Samples by Means of HPGC-AED, Wat. Res., 26, 1163-1169(1992).
- 3) Y. Liu, V. Lopez-Avilla, M. Alcaraz and W. F. Beckert; Off-Line Complexation/Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography with Atomic Emission Detection for the Determination and Speciation of Organotin Compounds in Soils and Sediments, Anal. Chem., 66, 3788-3796(1994).

分析法試料送付方法

- ・水質試料 500ml の褐色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て送付する。
- ・底質試料 均一化した試料約 500g を褐色試薬瓶に入れて送付する。
- ・生物試料 均一化し凍結した試料約 500g を褐色試薬瓶に入れて送付する。

担 当：大阪市立環境科学研究所

住 所：〒543 大阪市天王寺区東上町8-34

電 話：06-771-3199

FAX：06-772-0676

担当者：森脇 洋、先山 孝則、張野 宏也

物質名	分析法フローチャート	備考
テトラフェニルスズ	水質 試料 500 ml → 溶媒抽出 → 脱水濃縮 → GC/MS 内部標準 クリセン-d₁₂ ヘキサン 100ml 1ml 底質、生物 試料 20g wet → アルカリ分解 → 濾過 → 溶媒抽出 → 脱水濃縮 → GC/MS 1N KOH/ エタノール 100ml 2h 還流 水 500ml 2ml ヘキサン 100ml 内部標準 クリセン-d₁₂ 濃縮 1ml フロリジルカートリッジ カラムクリーンアップ ヘキサン 10ml 溶出: 10%ジエチルエーテル/ヘキサン 5ml	GC-MS(SIM) カラム :BP-1 カラム長 :25m カラム内径:0.22mm 膜厚 :0.25 μm 検出限界 (水質) テトラフェニルスズ 0.0087 μg/ℓ (底質) 4.1 μg/kg (生物) 0.32 μg/kg

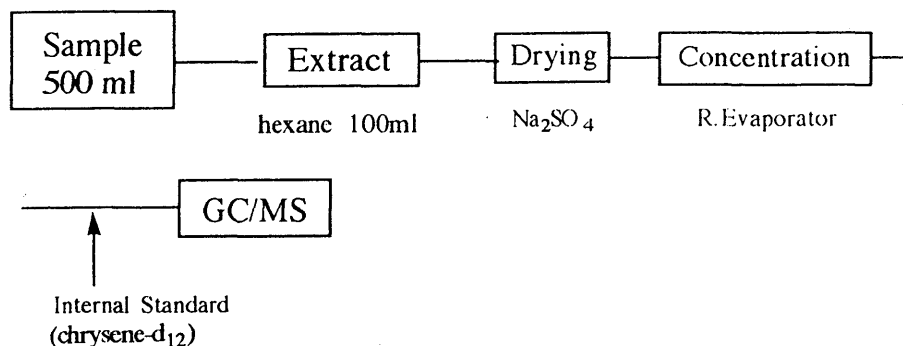
Tetraphenyltin

Abstract

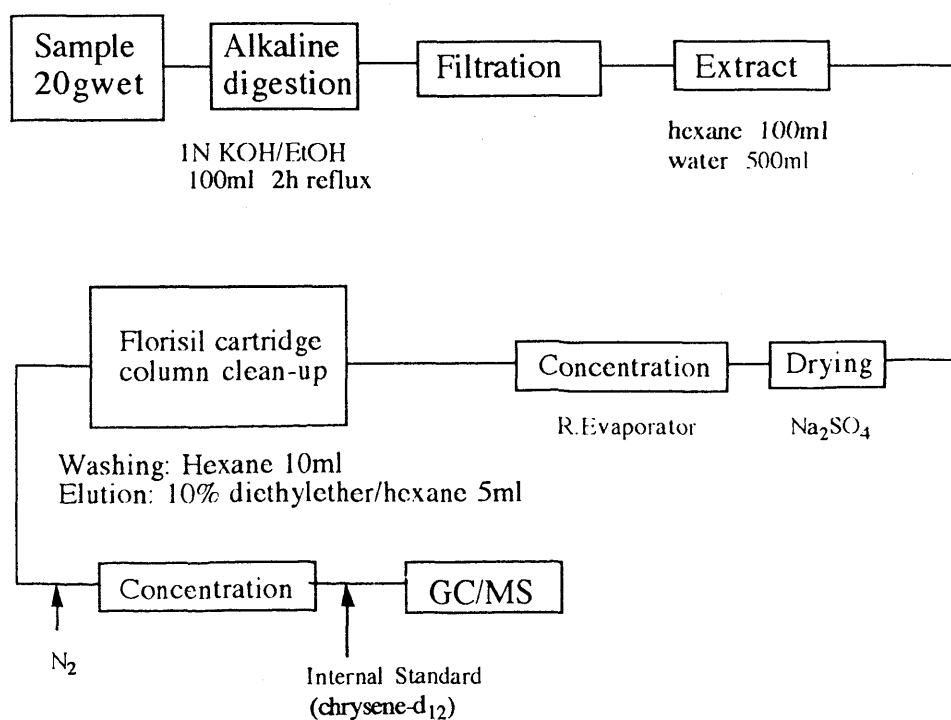
A water sample is extracted with hexane. The extract is dried with anhydrous sodium sulfate, and concentrated. The solution was spiked with chrysene-d₁₂, used as an internal standard, and an aliquot is injected into GC/MS.

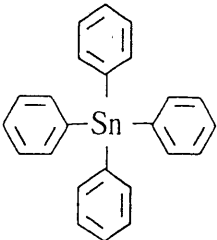
A sediment or biological sample is mixed with 1N-KOH/EtOH solution, and refluxed for two hours. After filtration, the eluent is extracted with hexane. The hexane phase is dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and concentrated. The concentrate is purified by the use of florisil cartridge column. The subsequent procedure is the same as water sample.

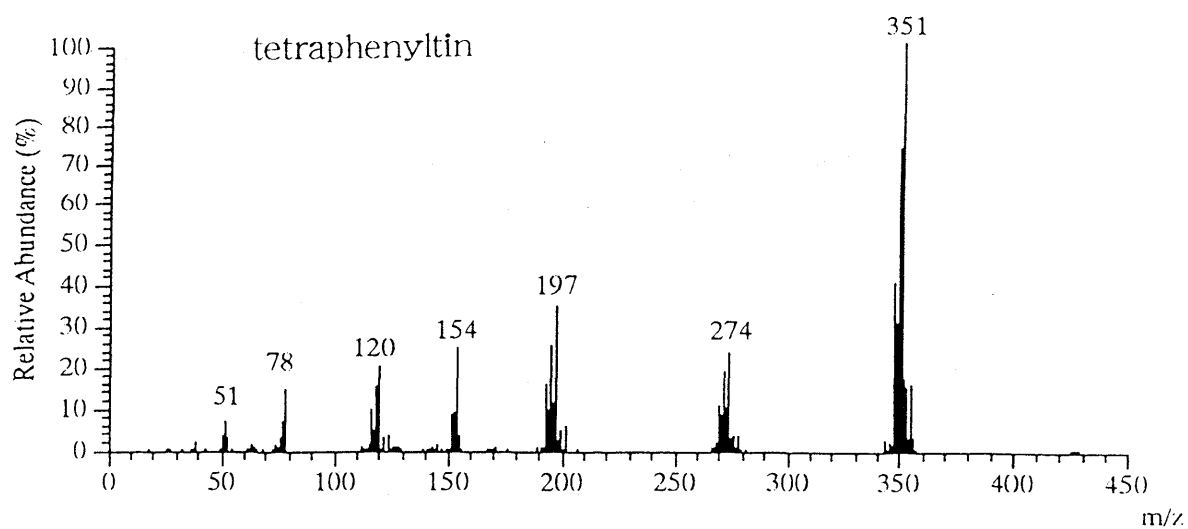
(Water)



(Sediment and Fish)



測定機関名	大阪市立環境科学研究所		
住所及び 電話番号	〒543 大阪市天王寺区東上町8-34 Tel 06-771-3199 Fax 06-772-0676		
測定者	先山 孝則	測定年月日	1996/8/7
物質名 (英語)	T e t r a p h e n y l s t a n n a n e		
別名 (英語)	T e t r a p h e n y l t i n		
分子式	C ₂₄ H ₂₀ S _n	分子量	428
C A S 登録番号 : 595-90-4		プライオリティースト番号 :	
GC条件 機種 : HP 5 8 9 0 series II カラム液相 : メチルシリコン (Ultra-1) カラム内径 : 0.2mm カラム長さ : 25m カラム膜厚 : 0.33 μm 注入口温度 : 280℃ 昇温条件 : 70℃(1.0分)-10℃/分-300℃ MS条件 機種 : VG Autospec MS方式 : 磁場型 (二重収束) イオン化法 : EI (70eV, 250℃) イタ-フィ-ス温度 : 250℃ その他 :			
ピーク 保持時間 : 22.57分 P T R I : 2716 その他 :			
備考及び構造式等 			



m/z	Relative Abundance(%)
39	1.77
50	3.38
51	6.73
52	2.9
63	1.27
74	1.41
76	2.9
77	6.78
78	14.95
115	1.17
116	9.58
117	4.98
118	15.33
119	5.85
120	20.67
122	2.97
124	3.73
128	1.02
145	1.38
151	1.59
152	8.63
153	9.2
154	25.18
155	3.46
193	15.81
194	9.55
195	25.52

m/z	Relative Abundance(%)
196	11.22
197	34.75
198	2.43
199	4.63
201	6.11
269	2.04
270	10.73
271	8.49
272	19.53
273	10.43
274	23.88
275	3.28
276	3.59
278	3.58
343	2.62
345	2.2
346	1.44
347	40.58
348	30.9
349	73.57
350	38.49
351	100
352	17.88
353	15.25
354	2.98
355	15.84
356	3.36

研究機関 担当者	大阪市立環境科学研究所 森脇 洋
項目	オクタノール/水 分配係数
化学物質名	テトラフェニルスズ
測定法	高速液体クロマトグラフ法(HPLC法)
測定結果	log Pow= 6.45
測定回数	5

分析機器

Hewlett Packard HP 1050

分析条件

カラム：YMC-Pack ODS-AM AM-312

溶離液：アセトニトリル：水＝75：25

流速：1.0ml / min

分析法の概要

オクタノール/水分配係数が既知の標準物質（ヘキサクロロベンゼン、ベンゼン、トリクロロベンゼン、ベンゾペリレン）及びテトラフェニルチンの保持時間を求め、標準物質の分配係数と保持時間の関係から目的物質の分配係数を求めた。

標準溶液の調製

標準物質をメタノール、及びアセトニトリルに溶解し、100 µg/mlの溶液を調製した。

測定結果 (log Pow)

番号	1	2	3	4	5	平均値	標準偏差
測定値	6.43	6.45	6.45	6.45	6.45	6.45	0.08

研究機関 担当者	大阪市立環境科学研究所 森脇 洋
項目	水への溶解度
化学物質名	テトラフェニルスズ
測定法	カラム溶出法
測定結果	0.000088 μ g/ml (20 $^{\circ}$ C)
測定回数	1

分析機器

Varian 3400/Finnigan ITS 40

分析条件

使用カラム：メチルシリコン(BP-1), 25m $\times$ 0.22mm, 0.25mm

カラム槽温度：60 $^{\circ}$ C (1.0min)-20 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C-10 $^{\circ}$ C/min-290 $^{\circ}$ C (4.0min)

注入口温度：280 $^{\circ}$ C

セパレーター温度：280 $^{\circ}$ C

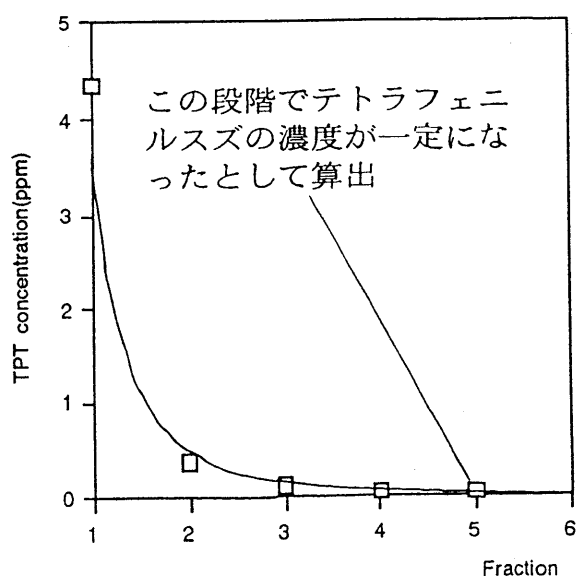
注入法：スプリットレス

流量：1.0 ml/min

分析法の概要

10gのガラスビーズに100mgのテトラフェニルスズをコーティングし、それをカラムに充填して、精製水を3.6ml/minで通した。分画は500 μ lで行い、それぞれをヘキサン10mlで抽出しさらに1mlまで濃縮後、テトラフェニルスズの濃度を測定した。

測定結果 0.000088 μ g/ml (20 $^{\circ}$ C)

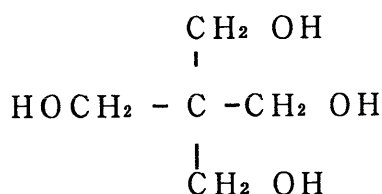


テトラフェニルスズの水溶解度曲線

ペンタエリスリトール

Pentaerythritol

構造式



化学名：2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-1,3-プロパンジオール

別名：ペンタエリトリトール，テトラ（ヒドロキシメチル）メタン

分子式：C₅ H₁₂ O₄

分子量：136.15

融点：260～269℃

沸点：昇華する

水溶解度：55,600 mg/l(15℃)

log P_{ow}：-1.70

蒸気圧：2.12×10⁻²mmHg(106℃)

溶解性：ほとんどの有機溶媒に不溶

用途：樹脂，可塑剤，塗料，界面活性剤等の原料

§1 分 析 法

水質試料については、試料をヘキサンで洗浄した後、H形の陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通し、流出液に水酸化ナトリウムと塩化ベンゾイルを加えて誘導体化を行う。生成した誘導体をジクロロメタンで抽出し、脱水・濃縮後、GC/MS-SIMで定量する。底質試料については、試料を水抽出し、抽出液を30%ジクロロメタン/ヘキサンで洗浄する。これに水酸化ナトリウムと塩化ベンゾイルを加えて誘導体化を行い、生成した誘導体をジクロロメタンで抽出し、ろ過・脱水・濃縮後、GC/MS-SIMで定量する。

試験法

【試料の採取及び保存】

環境庁「化学物質環境調査試料採取要領」に従う。

【試料の前処理】

〔水質試料〕 試料 500mlを1l分液ロートにとり、NaCl 15g（注1）を加えて溶解させ、ヘキサン 100mlと50mlで、それぞれ5分間の振とう洗浄を2回行う。洗浄した試料溶液を1lビーカーに移し、ガラス製の沸騰石を入れて沸騰させ、試料溶液中に残留する溶媒を除去する（注2）。試料溶液を室温まで冷却した後、先端にシリカウールを詰めたカラムを通して不溶物をろ過する。ろ過後、少量の精製水でカラムと試料溶液の容器を洗浄し、洗液のろ液も試料溶液のろ液に合わせる。これを500ml分液ロートに入れ、H形の陽イオン交換樹脂を充填したカラム（注3）に連結し、樹脂層

上部の液面の高さが常に1～2 cmに保たれるようにして、流出速度5～8 ml/minで陽イオン交換処理を行う。カラムから最初に流出してくるカラム内の間隙水(注4)は捨て、流出液中にCl⁻イオンが検出された時点から、流出液を1lビーカーに受け、流出液の回収を開始する。カラムに連結した分液ロート内の試料溶液がなくなったら、樹脂層上部の液面の高さに注意しながら、少量の精製水で分液ロート内壁を洗い込む。洗浄した分液ロートはカラムから取り外し、カラムの先端部分も少量の精製水で洗い込んだ後(注5)、精製水 500mlを入れた分液ロートをあらたにカラムに連結し、カラム中に残存する試料溶液を精製水で流出させる。流出液が酸性から中性になり、Cl⁻イオンが検出されなくなったら、流出液の回収を終了する(注6)。回収した流出液を水酸化ナトリウムで中和(注7)した後、更に4gの水酸化ナトリウムを加えて溶解する。これを1l共栓付き三角フラスコに移し、25℃(注8)の恒温水槽に入れ、時々かきまぜながら1時間放置する。次いで、5 mlの塩化ベンゾイルを加えて密栓し、激しく振とうして誘導体化を行う(注9)。反応液を1l分液ロートに入れ、生成した誘導体をジクロロメタン50mlで2分間振とう抽出する。静置後、ジクロロメタン層を分取し、再度ジクロロメタン50mlを加えて同様の操作を行う。ジクロロメタン層を合わせ、精製水50mlで洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、試料前処理液とする。

〔底質試料〕 試料 20gを 200ml遠沈管にとり、精製水 150mlを加える。スパチュラで試料と精製水を混合して十分に分散させた後、15分間超音波抽出を行う。これを 2500rpmで10分間遠心分離し、上澄み液を水抽出液として分取する。この水抽出液を、先端にシリカウールを詰めたカラムを通して不溶物をろ過する。ろ過後、少量の精製水でカラムと水抽出液の容器を洗浄し、洗液のろ液も試料溶液のろ液に合わせる。これを1l分液ロートに移し、精製水を加えて全体を 500mlとした後、100mlの30%ジクロロメタン/ヘキサンを加え、5分間の振とう洗浄を行う。静置後(注10)、水層を1lビーカーに取り出し、ガラス製の沸騰石を入れて沸騰させ、水抽出液中に残留する溶媒を除去する(注11)。室温まで冷却した後、水酸化ナトリウムを4g(注12)加えて溶解し、1l共栓付き三角フラスコに移す。これを25℃(注8)の恒温水槽に入れ、時々かきまぜながら1時間放置する。次いで、5 mlの塩化ベンゾイルを加えて密栓し、激しく振とうして誘導体化を行う(注9)。反応液を1l分液ロートに入れ、生成した誘導体をジクロロメタン 100mlで2分間振とう抽出する。静置後(注13)、ジクロロメタン層(注14)を分取し、再度ジクロロメタン50mlを加えて同様の操作を行う。ジクロロメタン層を合わせ、先端にシリカウールを詰めたリザーバー付きカラムに通し、ジクロロメタン抽出液を分離する(注15)。これを精製水50mlで洗浄して、無水硫酸ナトリウムで脱水し、試料前処理液とする。

【試料液の調製】

試料前処理液をロータリーエバポレーター(湯浴温度35℃)で 5ml程度まで濃縮する。これを濃縮用受器に移し、濃度10 μg/mlの内標準溶液(ベンゾ(a)ピレン-d₁₂のヘキサン溶液)を正確に50 μl 添加した後、窒素ガスを吹きつけて 1mlの定容としてGC/MS-SIM測定用の試料液とする。

【空試料液の調製】

水質試料については 500mlの、底質試料については 150mlの精製水をそれぞれ用い、【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】

ペンタエリスリトール標準品10mgを正確にはかりとり、精製水を加えて溶解して正確に 100mlとし、濃度 100 μg/mlの標準品原液とする。標準品原液を精製水で順次希釈し、100ng/mlの標準品溶液を調製する。内標準原液については、ベンゾ(a)ピレン-d₁₂ 10mg を正確にはかりとり、ヘキサンを加えて正確に 100mlとして調製する。内標準原液をヘキサンで希釈して10 μg/mlとし、内標準溶液とする。

1l共栓付き三角フラスコに、NaCl 15gと水酸化ナトリウム4gを溶解した精製水 500mlを入れたも

のを、調製する標準液の個数分用意する。これらに、標準品溶液の2～10mlを段階的にそれぞれ添加した後、25℃（注8）の恒温水槽に入れ、時々かきまぜながら1時間放置する。次いで、5 mlの塩化ベンゾイルを加えて密栓し、激しく振とうして誘導体化を行う（注9）。反応液を1l分液ロートに入れ、生成した誘導体をジクロロメタン50mlで2分間振とう抽出する。静置後、ジクロロメタン層を分取し、再度ジクロロメタン50mlを加えて同様の操作を行う。ジクロロメタン層を合わせ、精製水50mlで洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、これを【試料液の調製】と同様に操作を行い、得られたものを各標準液とする。

【測定】

〔GC/MS-SIMの測定条件〕

使用機種 : MS ; 日本電子 JMS - DX303, GC ; HP 5890J
使用カラム : Ultra 2 (5% フェニルメチルシリコン), 0.33mm×10m, 膜厚 0.52 μm (注16)
カラム温度 : 40℃(1 min)----- 20℃/min ----- 300℃(15 min)
キャリアーガス : He, 定流量モード (4.77 ml/min)
注入方法 : スプリットレス (パージオフ時間 ; 1 min)
注入口温度 : 280 ℃, 注入量 : 1 μl
イオン源温度 : 250 ℃, セパレーター温度 : 250 ℃
イオン化電圧 : 70 V, イオン化電流 : 300 μA
モニターイオン : 定量用 ; m/z 176, 確認用 ; m/z 105, 204
内標準 (ベンゾ(a) ピレン-d₁₂) 用 ; m/z 264 (注17)

〔検量線〕 標準品の濃度として 200～1000 ng/mlの各標準液（内標準濃度 : 500ng/ml）1 μlをGC/MSに注入し、得られたクロマトグラムの標準品誘導体と内標準物質のピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕 試料液の 1 μl をGC/MSに注入し、得られたクロマトグラムの誘導体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〕

計算値 (μg/l または μg/kg) = 検出濃度 (ng/ml) × $\frac{0.001}{\text{試料量}(l \text{ または } kg)}$

〔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以下に示す（注18）。

試 料	試料量	検出限界	定量限界
水 質	500 ml	0.14 μg/l	0.47 μg/l
底 質	20 g	3.1 μg/kg	—

試薬・器具

【試薬】

ペンタエリスリトール : 東京化成製 GR
ベンゾ(a) ピレン-d₁₂ : C I L製

塩化ベンゾイル：和光純薬製 試薬特級 (JIS K8158) (注19)
 水酸化ナトリウム：和光純薬製 試薬特級 (粒状)
 ヘキサン：和光純薬製 残留農薬試験用 (300)
 ジクロロメタン：和光純薬製 残留農薬試験用 (300)
 塩化ナトリウム：片山化学製 試薬特級
 無水硫酸ナトリウム：和光純薬製 残留農薬試験用 (600℃で一夜加熱処理)
 精製水：Milli-Q SP.TOC. 超純水製造装置 (ミリポア製) による精製水
 0.01mol/l 硝酸銀溶液：和光純薬製 容量分析用
 塩酸：和光純薬製 有害金属測定用
 陽イオン交換樹脂：オルガノ製 アンバーライト IR-120B
 シリカウール：G Lサイエンス製 石英ウール Fine (無処理)
 ペーパー試験紙：アドバンテック東洋製 UNIV (ユニバーサル) 試験紙

【器具】

陽イオン交換カラム：内径 3cm, 長さ 50cm, 上部ジョイント29/42 (桐山製作所製)
 リザーバー付きカラム：内径 1cm, 長さ 30cm (容量50ml程度のリザーバー付き)
 振とう器：試料の溶媒洗浄及び生成誘導体の溶媒抽出用
 超音波洗浄器：試料の水抽出用
 遠心分離器：水抽出液の分離用
 ロータリーエバポレーター：抽出溶媒の濃縮用
 恒温水槽：誘導体化反応の温度制御用

〰〰〰〰 注 解 〰〰〰〰

- (1) 海水試料については、NaClの添加は行わない。
- (2) 試料溶液中に溶媒が残留すると、陽イオン交換処理操作が妨害を受ける。
- (3) H形陽イオン交換カラムの調製は、次のようにして行う。陽イオン交換樹脂約 350mlを1 l ビーカーに入れ、精製水を加えてよく攪拌する。樹脂が沈殿したら水層を捨て、再び精製水を加えてかき混ぜ、傾流する操作を水層が透明になるまで繰り返す。内径 3cm、長さ50cmのカラムの下端にシリカウールを詰め、コックを閉めてカラム内に精製水を入れ、先に洗浄した樹脂を約45cmの高さまで、少量ずつ気泡が入らないよう均一に湿式充填する。樹脂層の上にシリカウールを薄い層にして乗せ、液面が常に樹脂層上部1~2 cmに保たれるようにする。樹脂を充填したカラムに図-1のように 500ml 分液ロートを連結する。

これに3mol/l塩酸を入れ、流出速度 5~8 ml/min で総量3lを流し、樹脂をH形にするとともに不純物を流出させる (塩酸処理)。次いで1 mol/l NaClを総量1l流し、樹脂をNa形にする (NaCl処理)。再度、(塩酸処理) → (NaCl処理) を行い、最後に (塩酸処理) を行った後、流出液が酸性を呈しなくなるまで精製水で洗浄し、H形陽イオン交換カラムとする。

このカラムでは、再生せずに水質試料を2検体まで十分処理を行うことができるが、安全のため1検体処理を行うごとに再生操作を行うほうがよい。

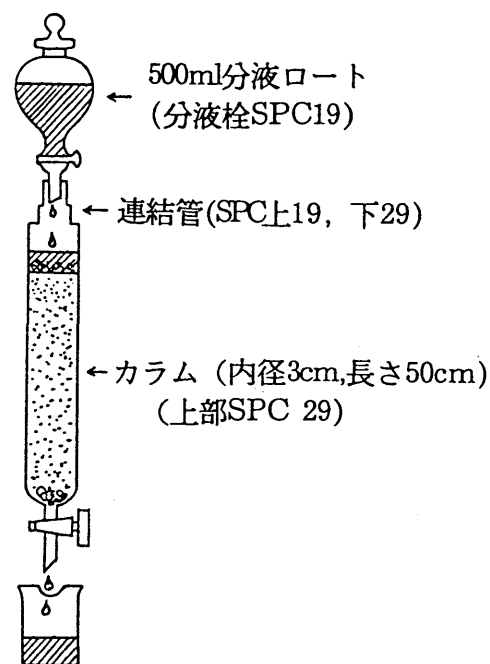


図-1 陽イオン交換カラムの概略

再生操作は、3mol/l塩酸を 500ml流して樹脂をH形に戻してから精製水を流し、流出液が酸性を呈しなくなるまで洗浄して完了する。なお、樹脂は処理及び再生の各過程で、変色や定量的な膨潤・収縮をするので、操作上の目安となる。

- (4) 最初に約 120~130 mlの間隙水が流出し、次いで Cl^- イオンを含んだ試料溶液が流出してくる。流出液中の Cl^- イオンの検出は、0.01 mol/l硝酸銀溶液を用いた白沈の生成によって行う。
- (5) 洗浄に使用する精製水の量はできるだけ少なくし、樹脂層上部の液面の高さが常に1~2 cmに保たれるようにして、すばやく試料溶液と精製水の切替えを行う。これを怠ると、流出成分がテーリングして回収液量が増大し、次の誘導体化反応を行う操作に支障を来す。
- (6) 流出液の液性変化の確認にはペーハー試験紙を、 Cl^- イオンの検出には0.01 mol/l硝酸銀溶液を用いる。通常は、回収流出液量が約 550~600ml となった時点で、流出液は中性となり、 Cl^- イオンも検出されなくなる。ただ、(注5)に記述したテーリングが起こると、回収液量は増大する。
- (7) 中和に必要な水酸化ナトリウムの正確な量は、試料によっては大きく異なる場合もあるが、通常、海水試料で10~12 g程度、河川水試料で8 ~10 g程度である。中和はペーハー試験紙で確認しながら、粒状の水酸化ナトリウムで行う。粒状の水酸化ナトリウムは1粒の重さが正確に0.1gになっているので、中和終点付近の微量な調整も比較的容易にできる。なお、ここでの中和操作の目的は、液性を正確に中性とすることではないので、終点は多少アルカリ側にずれてよい。
- (8) 誘導体化反応は温度の影響を受けやすいので、温度の管理は正確に行う。
- (9) 誘導体化のための振とうは、添加した塩化ベンゾイルが全て安息香酸に分解するまで行う。分解が完了したことは、三角フラスコ内壁に油状のものが付着しなくなることによって確認できる。この条件下では、約3分程度で分解は完了する。
- (10) 試料によっては溶媒層に膜状の浮遊物が生じるが、静置時間を充分にとり、分液ロートをゆっくりと横に回転させることによって、溶媒層から分離させることができる。
- (11) 水抽出液中に溶媒が残留すると、誘導体化反応の妨害となる。
- (12) 試料によっては、4gの添加では水酸化ナトリウムが不足し、塩化ベンゾイルが全て分解しない場合があるので、必要に応じ添加量を増加する。
- (13) 溶媒層はエマルジョンとなるが、静置時間を最低1時間以上とり、ある程度エマルジョンと溶媒を分離させておくと、これ以降の操作における抽出溶媒の回収量の低下を防止できる。
- (14) 分液ロートからの溶媒層(エマルジョンを含む)の取り出しは、少量ずつ受け器の壁をつたわせるようにし、層が乱れないようにする。
- (15) リザーバーへは、抽出溶媒の入った容器を注意深く傾け、ジクロロメタン→エマルジョンの順に静かに注ぎ込む。カラム内にエマルジョンが達すると、ろ過速度が急激に遅くなるので、この状態で一夜放置してろ過を完了する。エマルジョンを先にリザーバーに注入してしまった場合は、カラムを転倒してエマルジョンを回収し、ろ過操作をやり直す。
- (16) 25mのものを 10mに切断して使用する。この条件では運転不能となるMSについては、運転可能となる程度の長さ(10 ~15m)の空カラムを接続する。ただし、保持時間もやや長くなる。
- (17) ベンゾ(e)ピレン- d_{12} を用いてもよい。 m/z 264 で、保持時間もほぼ同じである。
- (18) 検出限界及び定量限界は、「化学物質分析法開発マニュアル(案)」(昭和62年3月)に定められた方法により、以下のように算出した。

	水	質	
試料濃度 ($\mu\text{g/l}$)	0.40	0.80	1.2
応答値 (x)	0.0206	0.0517	0.102
標準偏差 (σ_R)	0.00107	0.00238	0.00256
検出力 (D_n)	0.0331	0.0586	0.0479
検出限界 ($D \times 3$)		0.14	
定量限界 ($D \times 10$)		0.47	
不偏分散 (F_d)		7.35	

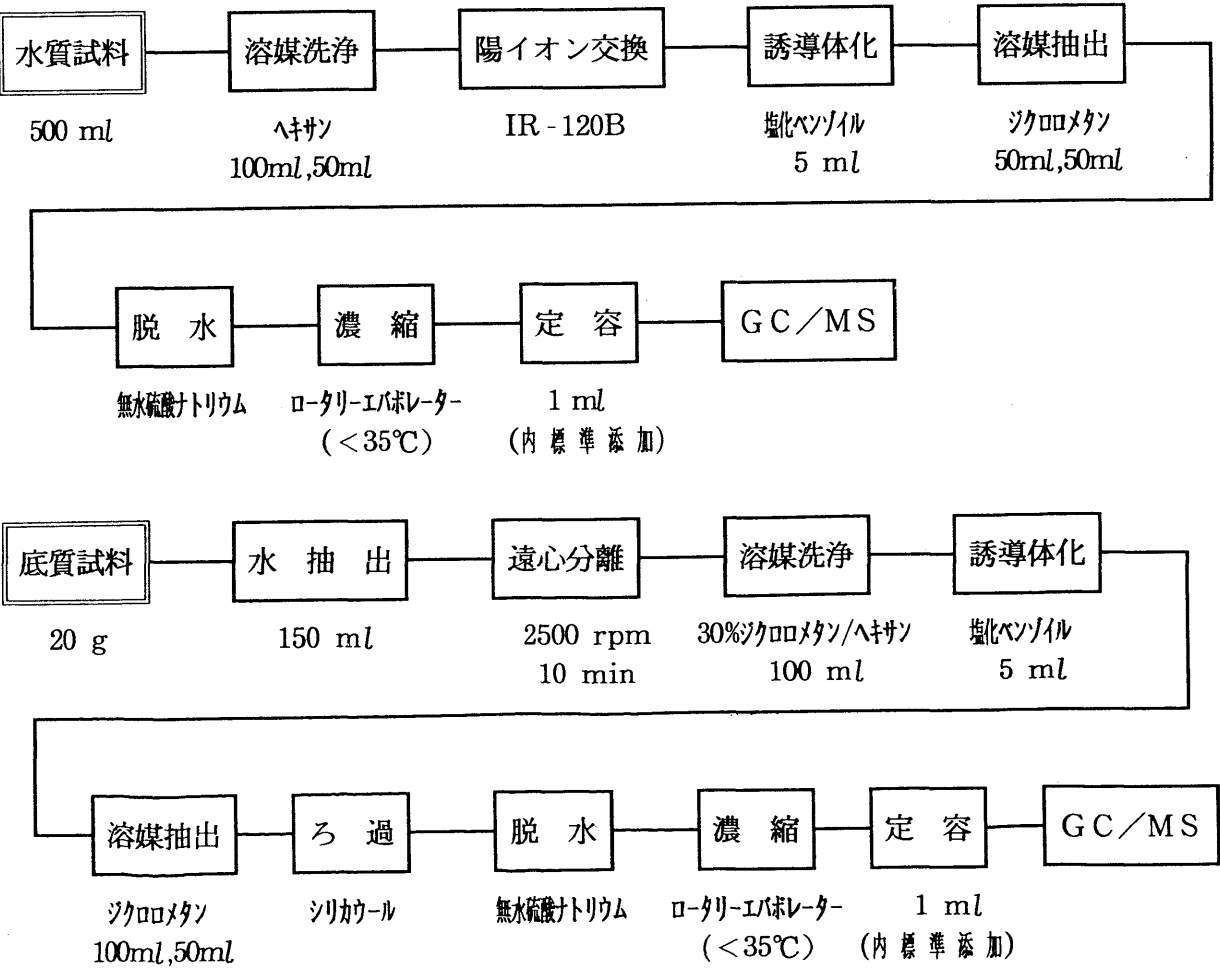
底	質
検出限界推定値 ($\mu\text{g/kg}$)	4.0
試料濃度 ($\mu\text{g/kg}$)	20
分析値 (X)	19.4
標準偏差 (S_c)	1.00
検出限界 (DL)	3.14
95%信頼区間	2.0 ~ 6.9

(19) 製造メーカーによっては、SIMクロマトグラム上に妨害ピークが出現するものがある。

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

1. 試料からの対象物質の粗分離法

ペンタエリスリトールは水に易溶で、ほとんどの有機溶媒に溶けないため、液液抽出法は対象物質の粗分離に適用できない。液固抽出法についても表－1に示したように、固相として活性炭を用いた場合を除いて対象物質は全く回収されず、活性炭も適用可能な回収率を示さなかった。また、水蒸気蒸留によっても全く回収されなかった。従って、水溶液中で対象物質を誘導体化することができる反応試薬を選択し、生成した誘導体を疎水性溶媒で抽出して分離する方法を採用することが必要であった。一方、MSで定量を行うためには生成される誘導体の分子量は500以下であることが望ましいが、ペンタエリスリトールは分子内に誘導体化の対象となるOH基を4つも持ち、この点も反応試薬を選択する上での重要な条件となった。

以上の2つの条件を満たす反応試薬として塩化ベンゾイルを選択し、対象物質をアルカリ性下の水溶液中でベンゾイル化（アシル化）し、生成した誘導体を液液抽出して分離する方法を採用することとした。

表－1 液固抽出による回収率

固相の種類	充填量(mg)	回収率 (%)*
Sep-Pak PS-2	265	0
Sep-Pak AC-1	400	39
Carboxen 1000	500	0
ENVI-Carb	500	0
Active Carbon Beads-L	4100	53

* 1ng/mlの水溶液を500ml負荷し、アセトン5mlで溶出させた時の回収率。

2. 誘導体化の反応条件並びに生成誘導体の抽出と安定性

①反応試薬の添加量

試料溶液の量を500ml、添加する塩化ベンゾイルの量を5mlとして、誘導体化の反応条件を検討した。誘導体化反応においては、過剰の塩化ベンゾイルを安息香酸に分解し、塩として試料溶液中に溶解させるだけのアルカリ（ここでは水酸化ナトリウムを使用）が必要とされる。塩化ベンゾイル5mlは0.043 molに相当し、上述の条件に必要なアルカリ量は2倍の0.086 molで、水酸化ナトリウムとして3.44gになる。そこで本法では、アルカリとして4gの水酸化ナトリウムを添加することとした。なお、添加量を8gに増加した場合も同じ反応結果が得られたことから、計算上必要とされるアルカリ量と同程度の量が過剰に存在しても、誘導体化反応には影響しないと考えられた。

②生成誘導体の同定

1. に述べたようにペンタエリスリトールは分子内に誘導体化の対象となるOH基を4つ持つため、ベンゾイル化によって生成可能と考えられる誘導体は4種になる。この生成誘導体に関する報告例は見あたらなかったが、ペンタエリスリトールとして最終濃度が100 µg/mlの生成誘導体をGC/MS-SCNで分析したところ、図－2に示したトータルイオンクロマトグラムのように、生成する誘導体は1種類であることが明らかになった。また、これから得られたマスペクトルから、生成誘導体は4つのOH基のうち3つがベンゾイル化されたトリベンゾアート誘導体（C₂₆H₂₄O₇，MW = 448）（図－3）であることが確認された。

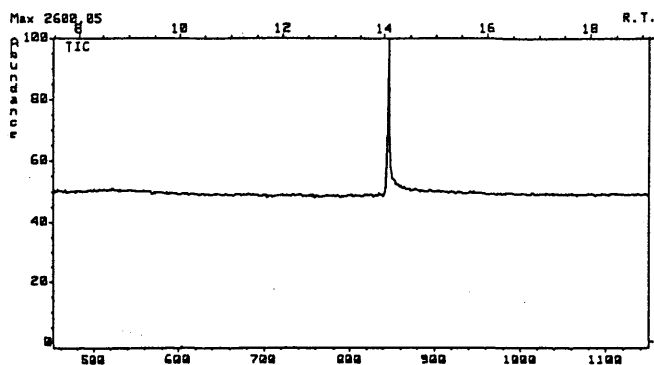


図-2 反応生成物のトータルイオンクロマトグラム

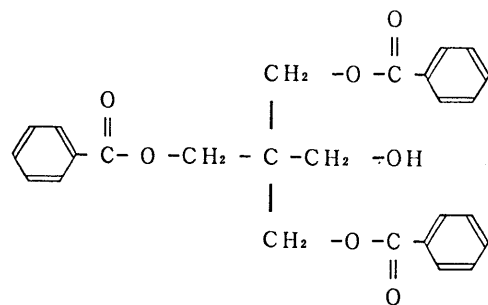


図-3 生成誘導体の構造式

③反応温度及び反応時間

試料溶液に水酸化ナトリウムを溶解した後、塩化ベンゾイルを添加して激しく振とうすることによって、対象物質を誘導体化する。この時の試料溶液の温度は、図-4に示したように誘導体の生成量に影響を及ぼすことから、測定値の精度を確保するためには、正確な温度管理が必要であることが明らかになった。生成量は15℃付近において最大を示した。しかし、本法では生成量がやや減少して感度が低下するが、正確な温度制御を優先し、反応温度は25℃を採用することとした。一方、この誘導体化反応は、塩化ベンゾイルが全て安息香酸に分解した時点で終了する。従って、反応時間は分解に要する時間で決定されてしまい、この条件下では約3分であった。

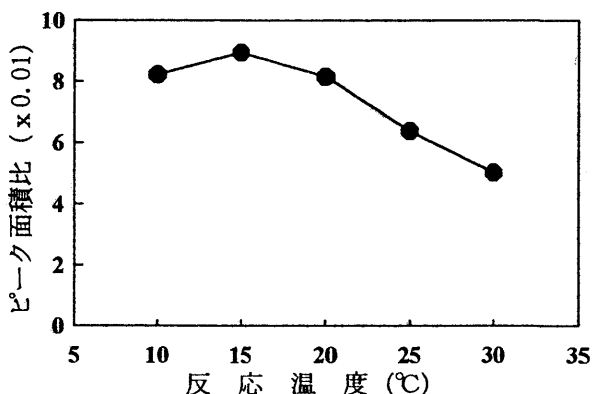


図-4 誘導体生成量と反応温度の関係

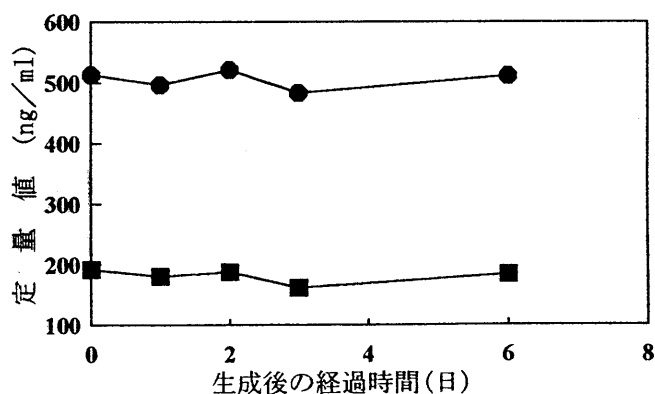


図-5 抽出溶媒中における誘導体の安定性

④誘導体の抽出溶媒と塩析効果

生成した誘導体の抽出溶媒として、ヘキサンとジクロロメタンについて検討した。ヘキサンを抽出溶媒とした場合、SIMクロマトグラムにおける内標準とのピーク面積比の値は、ジクロロメタンに比較して約1/10しかなく、抽出効率が低いことが示された。また、同一試料を5回繰り返して測定した場合の変動係数は、ジクロロメタンで5%であったのに対し、ヘキサンでは17%と変動が大きいことが明らかになった。この結果、抽出溶媒としては、ジクロロメタンを採用することとした。一方、塩析効果を確認するため、試料溶液 500mlに各15 g、25 g、55 gのNaClを添加して検討を行ったが、抽出効率への塩析効果は全く認められなかった。ただ、抽出操作後の水層の濁りをとる効果があることと、Cl⁻イオンが陽イオン交換処理操作の指標となることから、標準試料及び水質試料（海水試料を除く）については15gのNaClを添加することとした。

⑤誘導体の安定性

ジクロロメタン中における誘導体の安定性に対する検討結果を図-5に示した。少なくとも6日間程度であれば、誘導体は十分安定であることが確認された。

3. マススペクトル及びSIMの質量数の設定

図-6にペンタエリスリトールのトリベンゾアート誘導体のマススペクトルを示した。この誘導体は図-3に示したようOH基を1つ残しているため、分子イオンピーク (m/z 448)は出現せず質量が18小さい m/z 430が、スペクトル内で最も質量の大きなピークとなる。 m/z 105 が基準ピークとなるが、実試料では妨害ピークが多く定量用のモニターイオンとしては採用できなかった。本法では定量用として m/z 176を、確認用として m/z 105と 204を、それぞれモニターイオンとして使用することとした。また、内標準として用いたベンゾ(a)ピレン- d_{12} については、 m/z 264をモニターイオンとした。

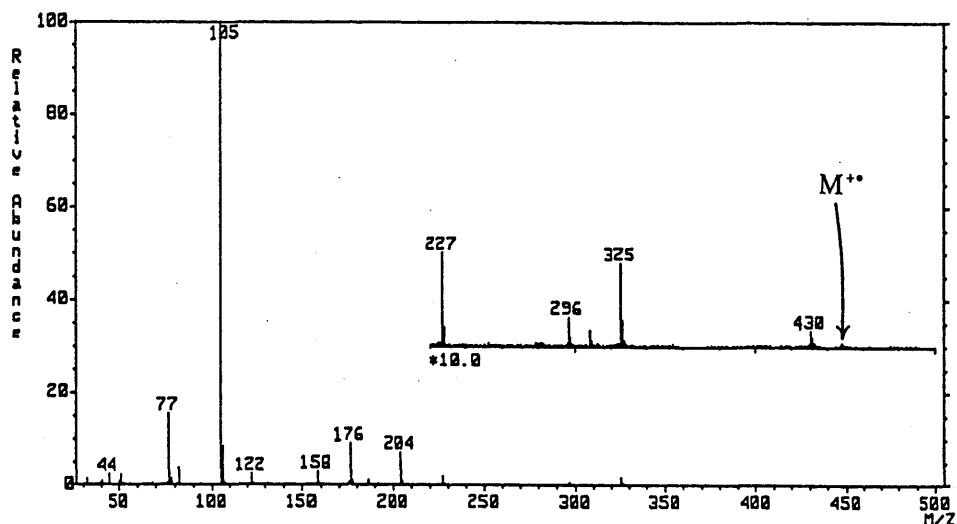


図-6 ペンタエリスリトールのトリベンゾアート誘導体のマススペクトル

4. SIMクロマトグラム

図-7にペンタエリスリトール標準品から得られた誘導体のSIMクロマトグラムを示した。

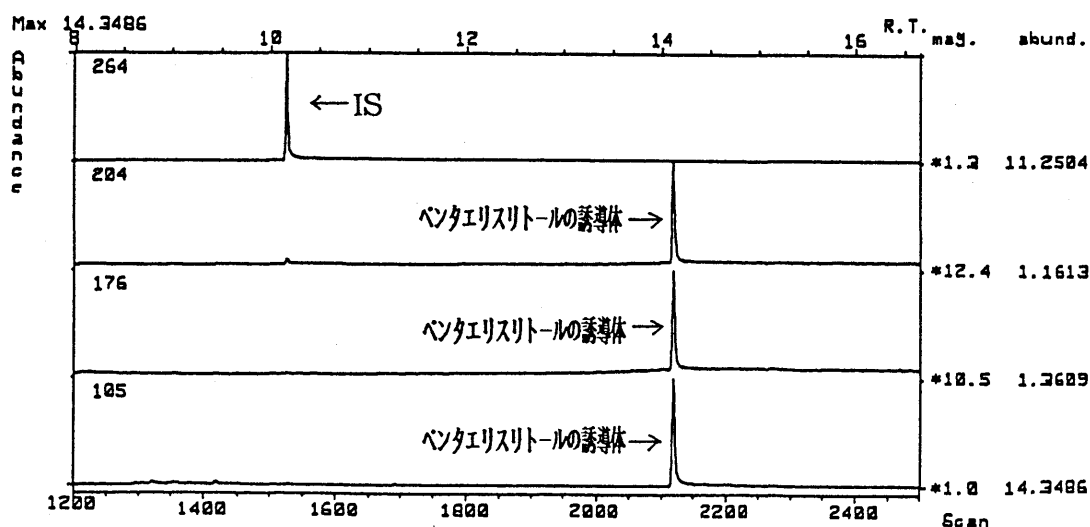


図-7 標準品から得られた誘導体のSIMクロマトグラム

5. 検量線

図-8に検量線の例を示した。

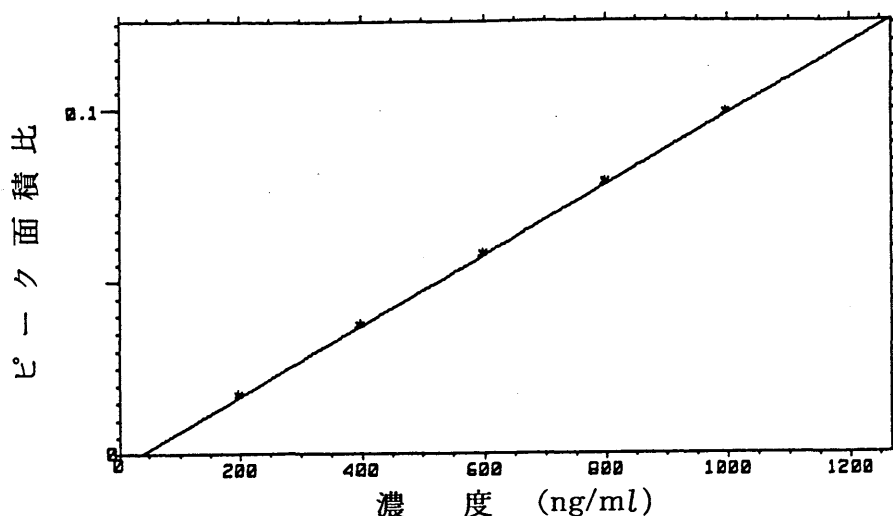


図-8 ペンタエリスリトールの検量線例

6. 実試料への適用

①抽出溶媒のエマルジョン化の対策

実試料の場合にアルカリ性下で溶媒抽出を行うと、溶媒がエマルジョンとなってしまい、分析操作を実施する上での大きな支障となる。エマルジョンとなる原因として、アルカリ土類金属イオン等が考えられる。本法では、誘導体化を行う前にイオン交換処理を行い、試料溶液中の陽イオンを全て H^+ イオンにした後、水酸化ナトリウムで中和して Na^+ イオンとすることで、エマルジョン化を防止することを考えた。海水試料及び河川水試料については、H形の強酸性陽イオン交換樹脂を充填したカラム処理を行うことで、エマルジョン化を防止することが可能であった。ただ、底質試料の水抽出液については、エマルジョンとなる原因がアルカリ土類金属イオンの他にも存在するためか、このイオン交換処理だけではエマルジョン化を完全に防止することができなかった。そこで底質試料については、やや回収率が低下し、処理に必要な時間も長くなるが、シリカウールによるろ過によってエマルジョンから抽出溶媒を分離する方法を用いることとした。

②底質試料からの対象物質の抽出

対象物質は水に易溶であるため、底質試料については精製水によって対象物質を抽出した。試料にもよるが、底質の水抽出操作を繰り返し行くと、遠心分離では水層中に懸濁する微粒子を除去できなくなるため、抽出操作は1回で完了できるほうが望ましい。底質試料に標準品を添加して一夜放置したものを精製水 150mlで1回抽出した場合と、同じ底質試料を精製水 150mlで1回抽出した抽出液に同量の標準品を添加した場合とを比較したところ、定量結果に差がなかったことから、本法での底質試料の抽出は精製水 150mlによる1回の操作で終了することとした。

③クリーンアップ

水質試料及び底質試料とも、クリーンアップ操作としては溶媒洗浄を行うだけでよく、その他のクリーンアップは特に必要としなかった。使用する溶媒として、水質試料ではヘキサンを用いた。底質試料には、もう少し極性のある溶媒が必要とされたので、30%ジクロロメタン/ヘキサンを使用した。

7. 低濃度添加回収実験結果

精製水 500ml、水質試料 500ml、底質試料 20gに標準物質を添加し、本分析法に従って実施した回収実験の結果を表-2に示した。

表－2 低濃度添加回収実験結果

試 料	試料量	添加量 (μg)	測定回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	500 ml	0.20	4	97.3	2.9
	500 ml	0.40	4	90.4	3.6
	500 ml	0.60	4	106	2.3
海 水	500 ml	0.70	4	104	1.3
河川水	500 ml	0.70	3	105	6.3
底 質	20 g	0.40	7	73.9	6.8

8. 分解性スクリーニング結果

所定の方法により測定した結果を表－3 に示した。

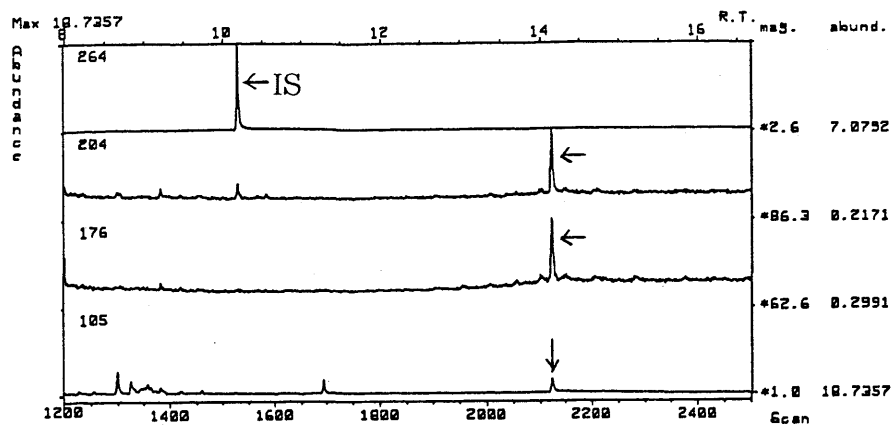
表－3 分解性スクリーニング結果

pH	初 期 濃 度 ($\mu\text{g/ml}$)	1 時間後の 残存率 (%)	5 日後の残存率 (%)	
			暗 所	光照射
5	1.0	97	81	—
7	1.0	94	89	81
9	1.0	102	82	—

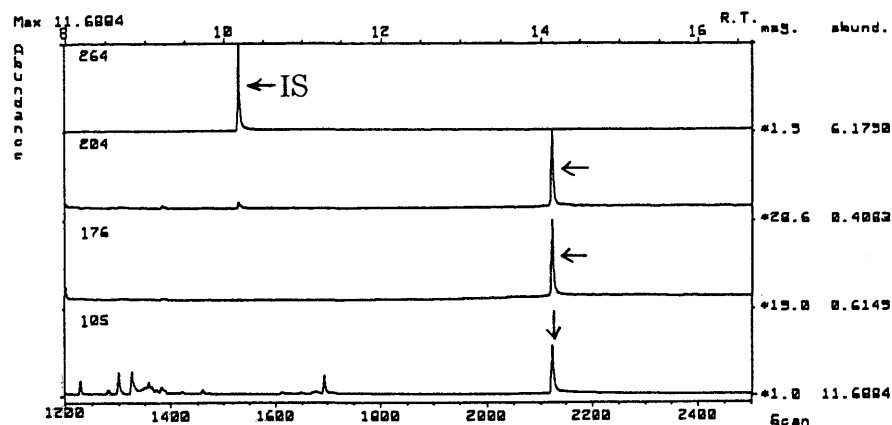
〔環境試料の分析〕

水質試料として愛知県内の環境基準B類型の河川水と海水、底質試料として平成8年度の共通底質（東京湾）の各試料について、本分析法を適用した。その結果、河川水で $0.62 \mu\text{g/l}$ 、海水で $0.21 \mu\text{g/l}$ 、共通底質で $4.6 \mu\text{g/kg} \cdot \text{wet}$ がそれぞれ検出された。

図－9 から図－11 には、河川水、海水、共通底質の各試料について、ペンタエリスリトール標準品を添加したものと、無添加としたものの分析例を示した。

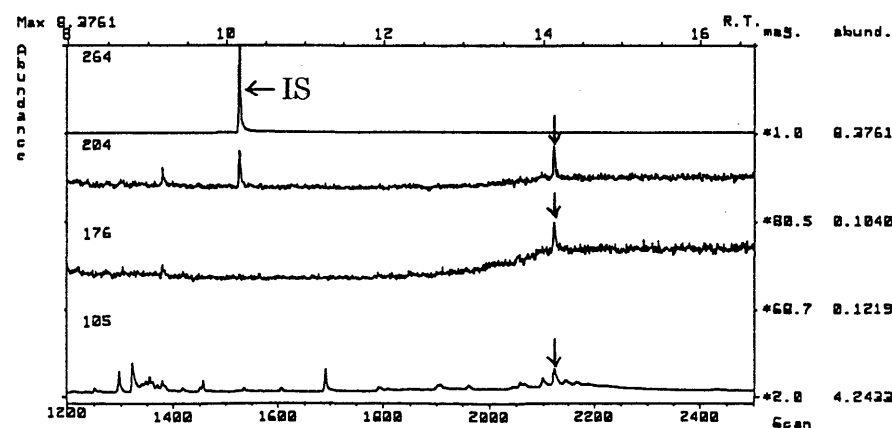


無添加

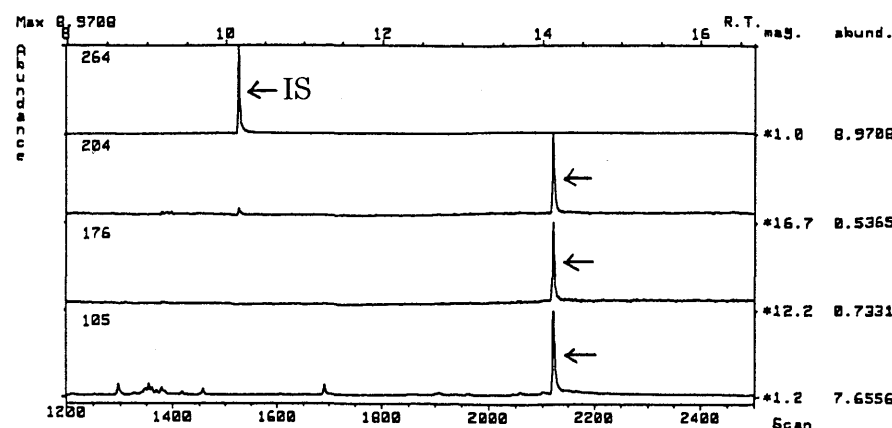


0.70 μ g 添加

図-9 河川水試料のSIMクロマトグラム



無添加



0.70 μ g 添加

図-10 海水試料のSIMクロマトグラム

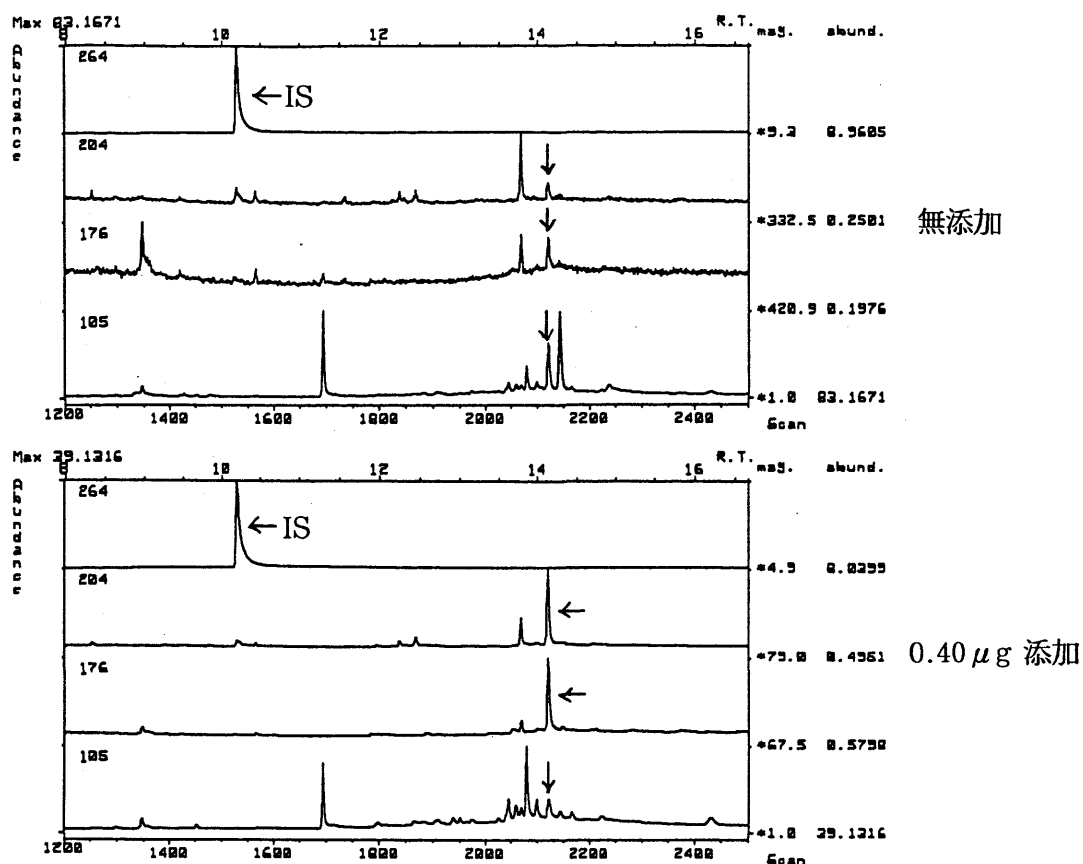


図-11 共通底質試料のSIMクロマトグラム

【評価】

本分析法により環境試料（水質及び底質）中に存在するペンタエリスリトールを ppbレベルで測定することが可能である。

参考文献

- 1)環境庁保健調査室：昭和55年度化学物質分析法開発調査報告書，pp.44 - 46
- 2)L.D.Bighley, D.E.Wurster, D.Cruden-Loeb and R.V.Smith, *J.Chromatogr.*, 110, 375 - 380 (1975)

担 当：愛知県環境調査センター
住 所：〒462 名古屋市北区辻町字流7-6
電 話：052-911-3111
FAX：052-991-6241
担当者：角脇 伶、本田 富義

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〕 試料をヘッドスペースの残らないようにガラス瓶に入れ、梱包して送付する。

〔底質試料〕 均一化した試料をガラス瓶に入れ、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

水質試料及び底質試料とも、分析法に示した【試料の前処理】で得られた試料前処理液を約5 mlまで濃縮し、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
心アリストール	(水質) <pre> graph LR A[試料 500 ml] --> B[溶媒洗浄 ヘキサ 100ml, 50ml] B --> C[陽イオン交換 IR-120B] C --> D[誘導体化 塩化ベンゾイル 5 ml] D --> E[溶媒抽出 ジメタノール 50ml, 50ml] E --> F[脱水 無水硫酸ナトリウム] F --> G[濃縮 ロータリーエバポレーター (<35℃) (内標添加)] G --> H[定容 1 ml] H --> I[GC/MS] </pre> (底質) <pre> graph LR J[試料 20 g] --> K[水抽出 150 ml] K --> L[遠心分離 2500 rpm 10 min] L --> M[溶媒洗浄 30% ジメタノール / ヘキサ 100 ml] M --> N[誘導体化 塩化ベンゾイル 5 ml] N --> O[溶媒抽出 ジメタノール 100ml, 50ml] O --> P[ろ過 シリカゲル] P --> Q[脱水 無水硫酸ナトリウム] Q --> R[濃縮 ロータリーエバポレーター (<35℃)] R --> S[定容 1 ml (内標添加)] S --> T[GC/MS] </pre>	GC/MS-SIM カラム: Ultra 2 カラム長: 10m カラム径: 0.33mm 膜厚: 0.52 μm 検出限界 水質: 0.14 μg/l 底質: 3.1 μg/kg

Pentaerythritol

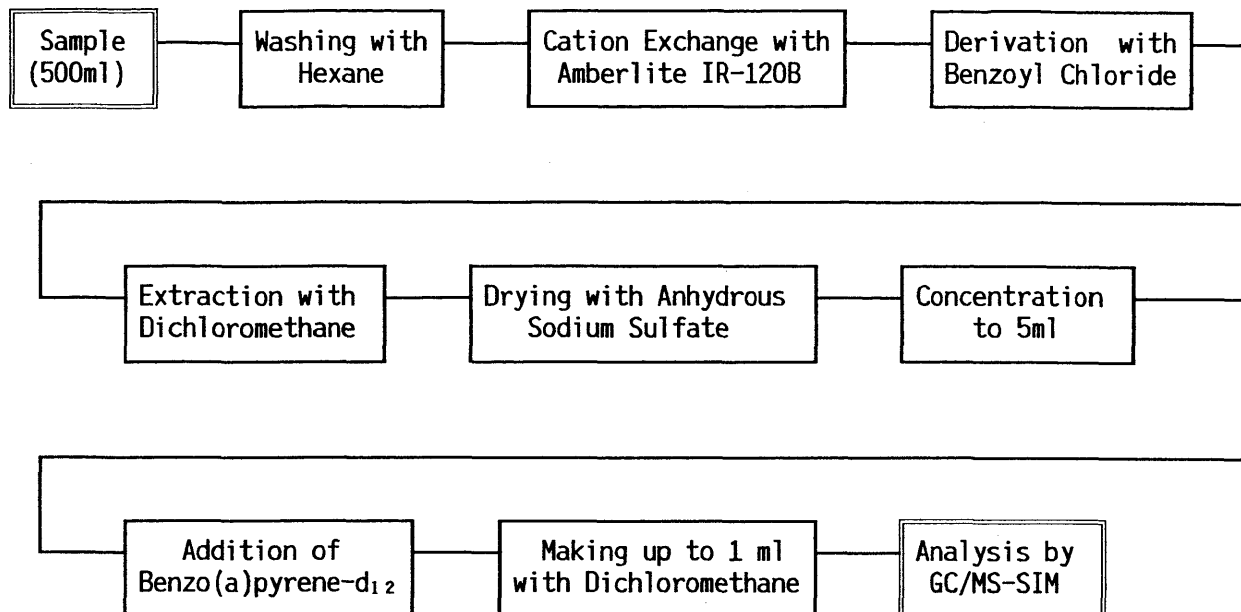
(ABSTRACT)

A water sample was washed with hexane, and the sample solution was passed through a column packed with cation-exchange resin of Amberlite IR-120B. The effluent was neutralized with sodium hydroxide and then was added an excess of sodium hydroxide for the following derivatization reaction. The pentaerythritol in the effluent was treated with benzoyl chloride to form its tribenzoate derivative. The derivative was extracted into dichloromethane. The extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then was concentrated to 1ml after having been added benzo(a)pyrene-d₁₂ as the internal standard. The derivative was determined by GC/MS-SIM.

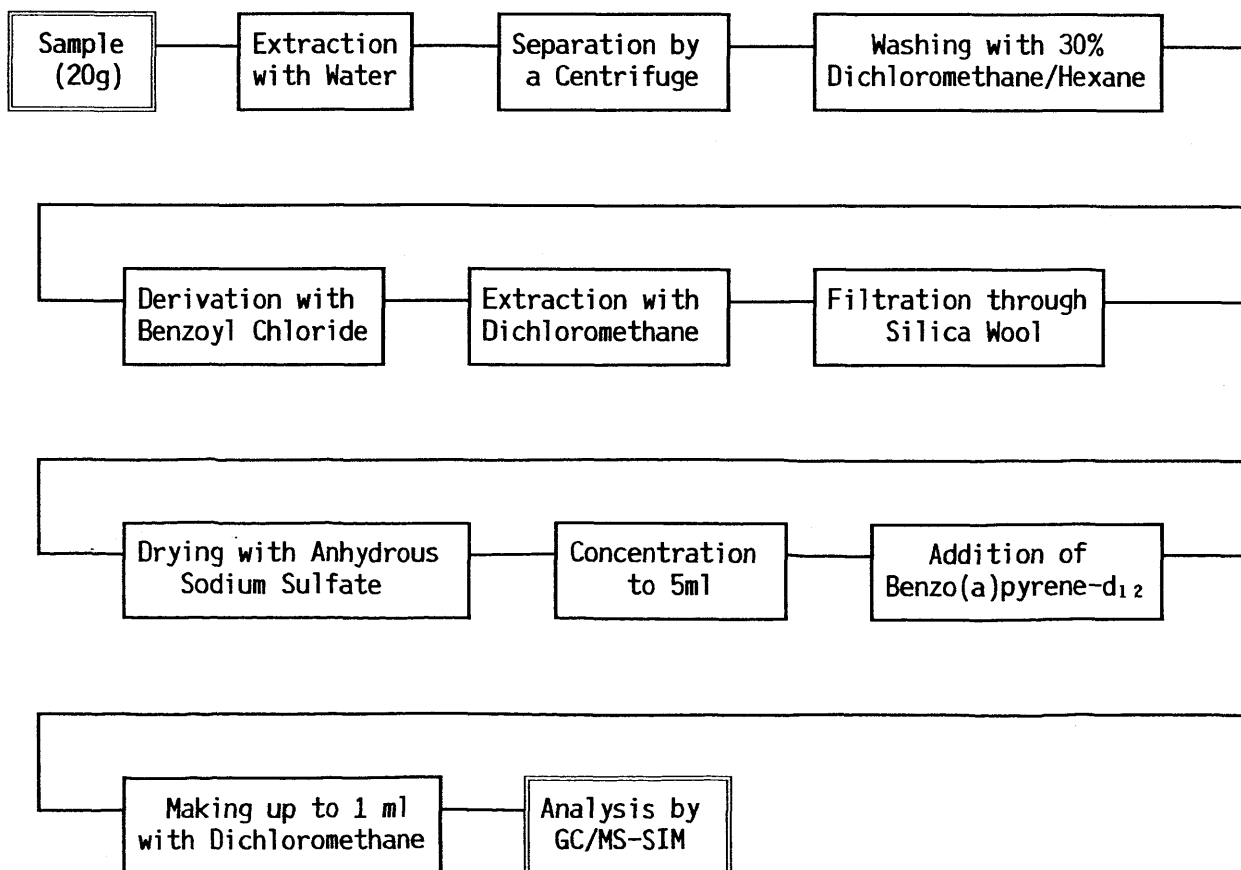
A sediment sample was extracted with water. The solution was washed with 30% dichloromethane/hexane and then was alkalized with sodium hydroxide. The pentaerythritol in the solution was treated with benzoyl chloride to form its tribenzoate derivative. The derivative was extracted into dichloromethane. The dichloromethane was filtrated through silica wool. The filtrate was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then was concentrated to 1ml after having been added benzo(a)pyrene-d₁₂ as the internal standard. The derivative was determined by GC/MS-SIM.

Pentaerythritol

(Water Sample)



(Sediment Sample)

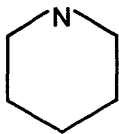
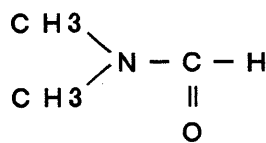


N, N-ジメチルホルムアミド ピリジン

対象物質及び構造式

① N,N-ジメチルホルムアミド

② ピリジン



物理化学的性状値

物 質	分子量	融点 (℃)	沸点 (℃)	水溶解度 (mg/ℓ)	蒸気圧 (mmHg)	比重 (g/ml)	用途
①	73.11	- 61	153	易溶	3.7	0.95	触媒、有機薬品、溶剤等
②	79.11	- 42	115.5	81100	10～14	0.98	加硫剤、医薬品等

分 析 法 要 旨

Sep-Pak plus silica cartridgeを捕集管とし、大気試料を通気して捕集する。試料はアセトンで抽出して濃縮後、GC/MS-SIM法で分析する。

分 析 法

【試料捕集管】

ウォーターズ社のSep-Pak plus silica cartridgeをアセトン
5 mlで洗浄し、純窒素で乾燥させたものを捕集管とする。

【試料捕集法】

大気を0.3ℓ/minの流速で24時間捕集管に通気して採取する。

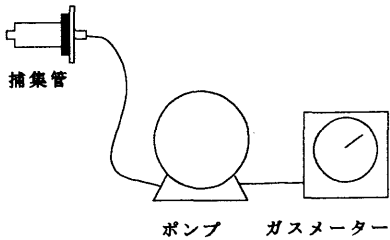


図1 試料採取装置

【試験溶液の調製】

ピリジンd5 50mgをアセトンに溶解して50mlとし、さらに1/10に希釈したものを内標準溶液とする。試料を捕集した捕集管に容量5 mlの注射筒を接続し、アセトン約4 mlを加えて、自然落下で滴下量2 mlまで抽出する。内標準溶液1 μℓを添加して、窒素吹き付けもしくはロータリーエバポレーターで0.5～0.3mlに濃縮したものを試験溶液とし、GC/MSに導入してSIM法で定量する。未使用の捕集管を同様に処理したものを空試験溶液とする。

【標準溶液の調製】

N, N-ジメチルホルムアミド、ピリジンそれぞれ100mgを精秤し、アセトンに溶解して100mlとしたものを標準原液とする。この標準原液を適宜アセトンで希釈して、0.05～0.5 μg/mlの濃度に調製し、内標準溶液を0.2 μg/mlの濃度になるように添加したものを混合標準溶液とする。標準溶液は使用時に調製する。

【測定方法】

(1) 分析条件

GC/MS条件

使用機種	HP 5989A	
使用カラム	J&W DB-WAX 60m×0.25mm×0.25μm	
カラム温度	40℃(1min)→200℃(10℃/min)	
注入口温度	200℃	
インターフェイス温度	200℃	
注入法	スプリットレス	
キャリアガス	He 20psi (28cm/sec)	
イオン源温度	200℃	
モニタイオン	N,N-ジメチルホルムアミド	73, 44
	ピリジン	79
	ピリジン d5	84

(2) 検量線

各標準物質の混合標準液を1μℓ、GC/MSに注入して分析する。得られた各物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

(3) 定量

試験溶液を1μℓ、GC/MSに注入して分析する。得られた各物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

(4) 濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度(μg/m³)は次式から算出する。

$$C(\mu\text{g}/\text{m}^3) = (W - W_b) \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{760}{P}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量(ng)

Wb : 空試験溶液の測定物質質量(ng)

t : 試料採取時の平均気温(℃)

V : 大気採取量(ℓ)

P : 試料採取時の気圧(mmHg)

(5) 定量限界

大気採取量を400ℓとした場合の定量限界を表1に示す。

試 薬 ・ 器 具

【試 薬】

N,N-ジメチルホルムアミド : 和光純薬製特級

ピリジン : 和光純薬製特級

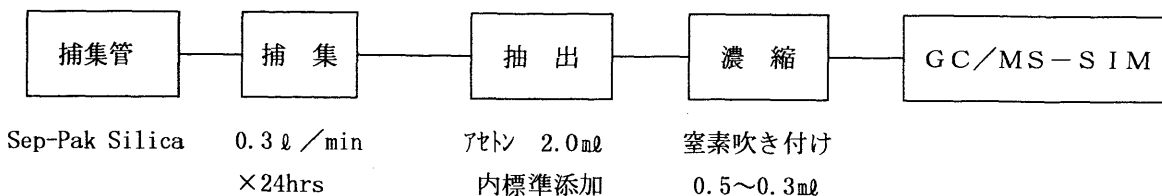
アセトン : 和光純薬製残留農薬試験用1000
ピリジン d5 : アルドリッチ社製 98%

【器具】

捕集管 : Sep-Pak plus silica cartridge : 充填量 690mg (ウォーターズ社製)

解 說

【分析法フローチャート】



【添加回收率、定量限界】

約 $0.1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ の標準溶液 $5 \mu\text{l}$ を添加した捕集管と無添加の捕集管に、同日同地点で環境大気を350～490 l採取し、その定量値の差から添加回収率を求めた。このように回収率、変動係数とも良好であった。

表 1 添加回收實驗結果 (N=5)

	添加量(μg)	回收率(%)	變動係數(%)	定量限界($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
①	0.5	94.2	6.8	0.02
②	0.5	94.3	7.3	0.01

气温 17~20℃ 湿度 50~80%

【試料の保存性】

約 $1\mu\text{g}/\mu\text{l}$ の標準溶液 $5\mu\text{l}$ を添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気を $300\sim 360\text{l}$ 採取して両端にキャップをはめて冷蔵庫に保存した。保存日数と回収率の関係を図2に示す。このように9日程度保存しても回収率にほとんど変化はみられず、保存性は良好であった。

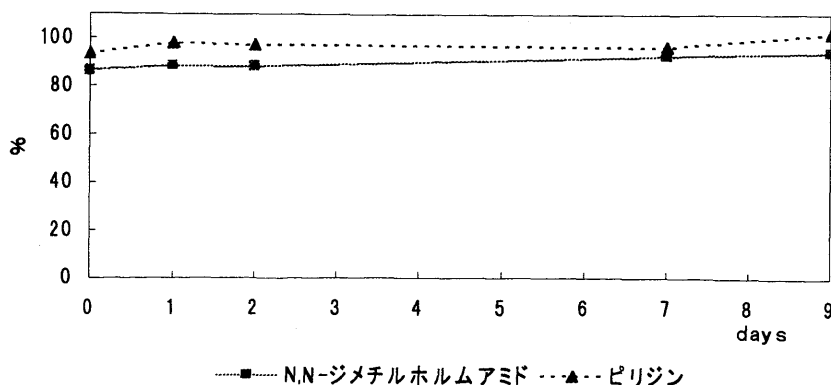


図2 試料保存性

【環境大気の測定例】

本法を用いて神奈川県平塚市内の大気を測定した結果、N,N-ジメチルホルムアミドが $0.07 \sim 0.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ピリジンは $0.02 \sim 0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された。

【分析上特に留意すべきこと】

Sep-Pak silicaから目的物質を抽出するにはアセトンが2 ml必要で、そのままでは濃度が低くなりすぎるので濃縮操作を入れた。窒素でバブリングさせるとやや損失があったので、濃縮は水浴の温度を上げないでロータリーエバポレータを使うか、窒素吹き付けで穏やかに行う必要がある。

高濃度の標準試料を分析するとメモリー効果が現れることがあった。試料を測定する前にブランクが十分小さくなっていることを確認する。

【検量線】

検量線を図3に示す。

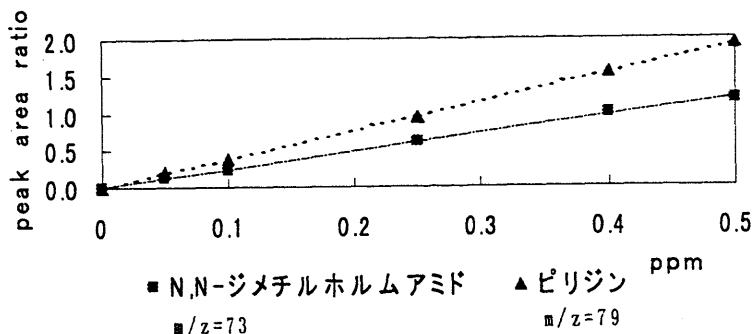
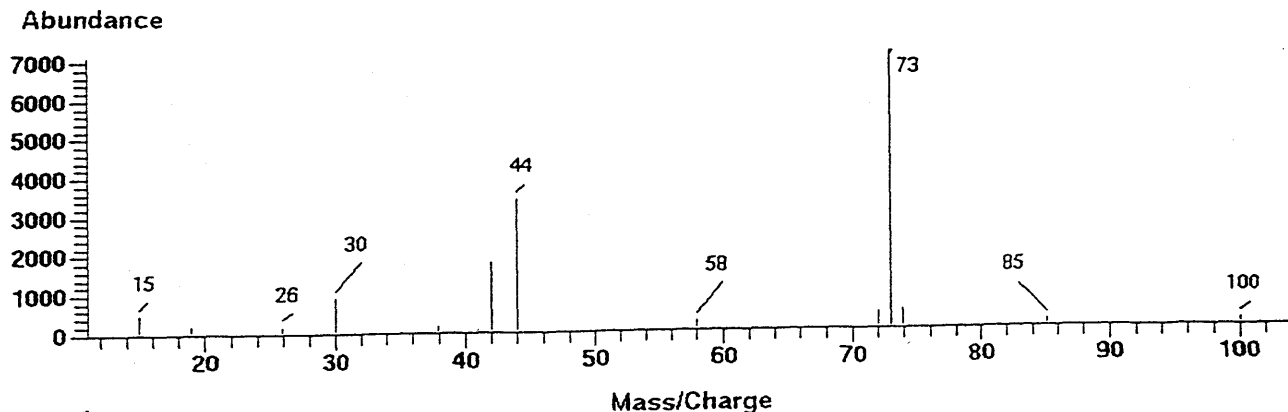


図3 検量線

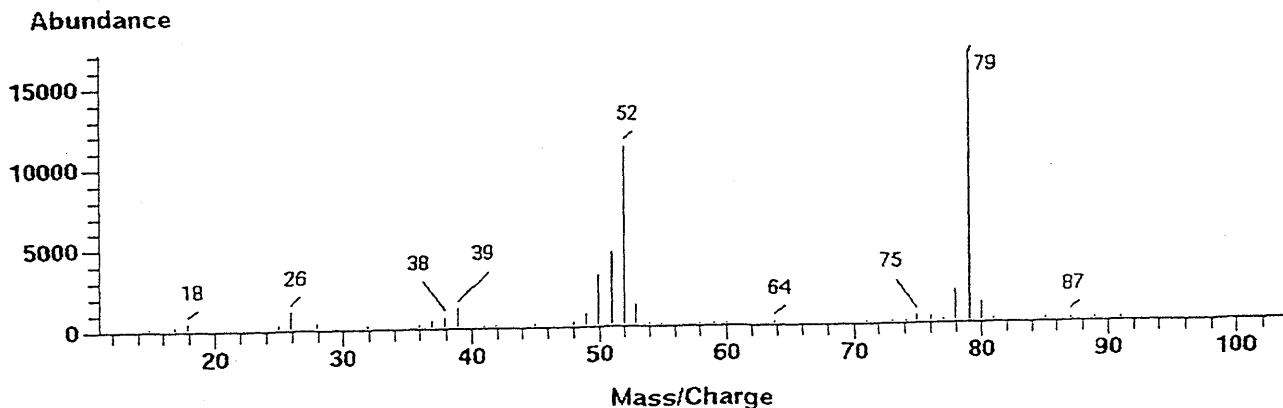
【マススペクトル及びSIMクロマトグラム】

図4に標準物質のマススペクトル、図5にSIMクロマトグラムを示す。

N,N-ジメチルホルムアミド



ピリジン



ピリジン d5
Abundance

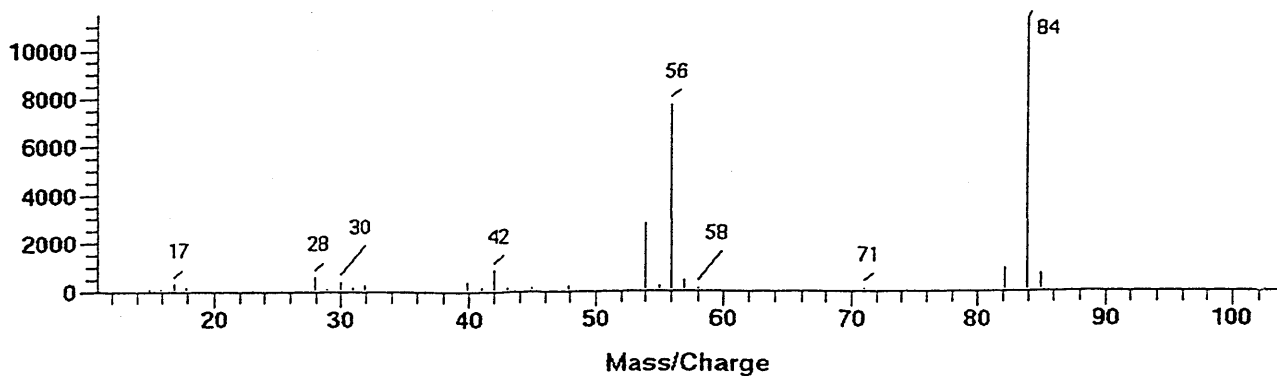
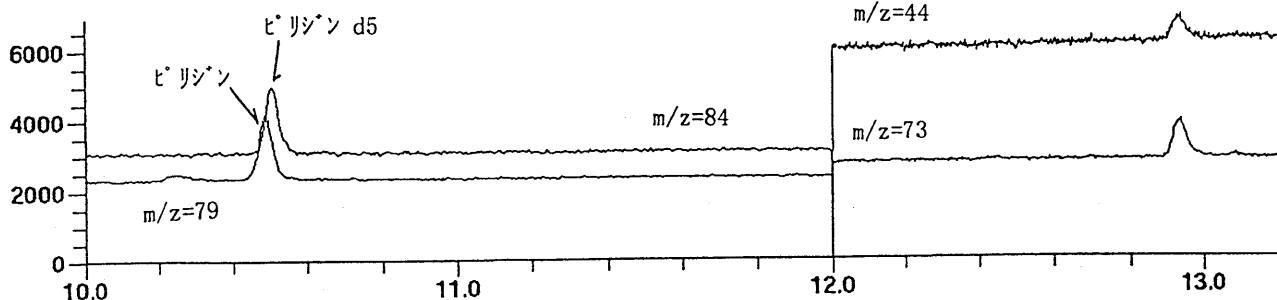


図4 マススペクトル

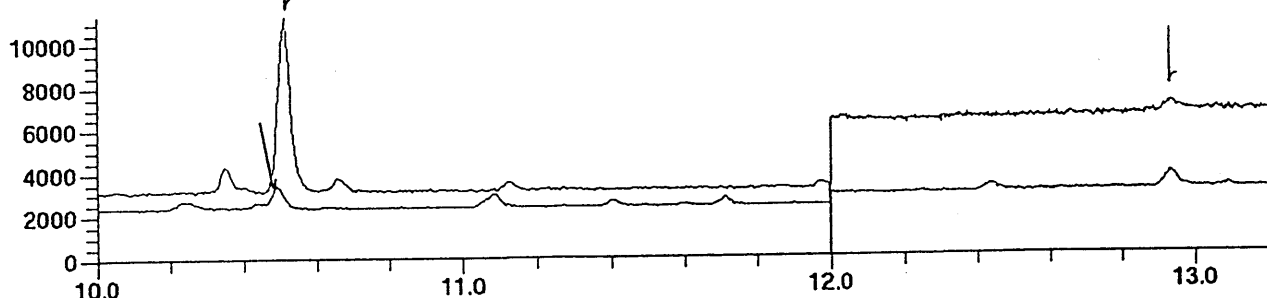
標準試料

Abundance



環境大気

Abundance



ブランク

Abundance

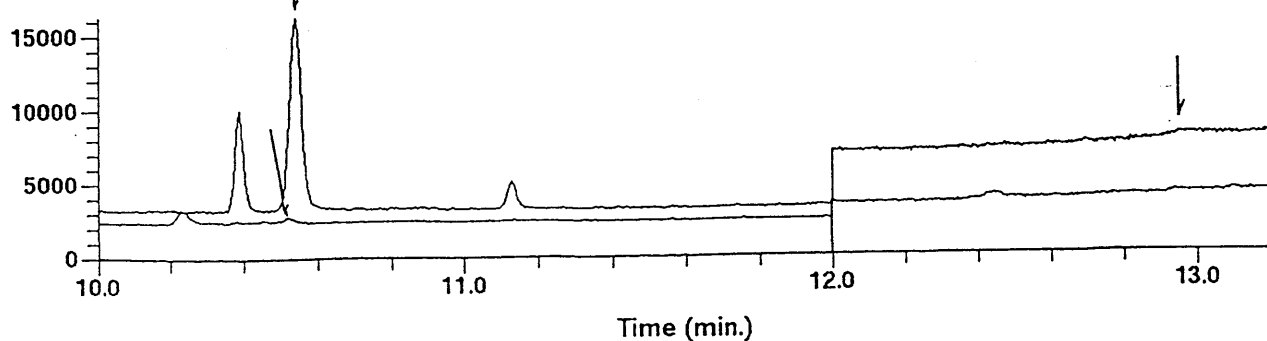


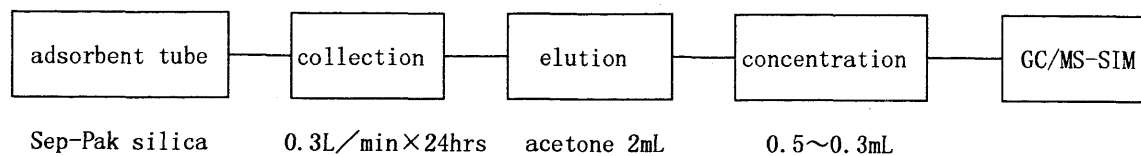
図5 SIMクロマトグラム

開発担当 神奈川県環境科学センター
〒254 平塚市中原下宿842
tel (0463)-24-3311内312 fax (0463)-24-3300
大気環境部 長谷川 敦子

Determination of N,N-Dimethylformamide and Pyridine in air by using adsorbent collection/
solvent elution and GC/MS

Abstract

Sample air was supplied to Sep-Pak silica cartridge at a constant flow rate(0.3L/min) for 24 hrs. Pyridines on the cartridge were eluted with 2mL of acetone. After addition of internal standard(pyridine d5), the elute was condensed to 0.5~0.3mL by rotary evaporator and determined by GC/MS. Recoveries were up to 94% and relative standard deviations were 6.8~7.3%.

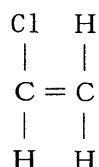


塩化ビニル
2-ブロモプロパン

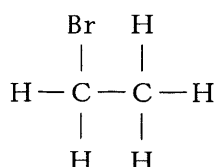
臭化エチル
1-クロロブタン

1,2-ジブロモエタン
3,4-ジクロロ-1-ブテン

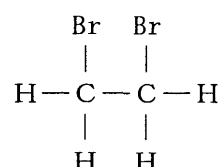
(1) 塩化ビニル
Chloroethene



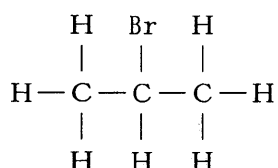
(2) 臭化エチル
Bromoethane



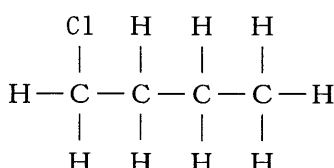
(3) 1,2-ジブロモエタン
1,2-Dibromoethane



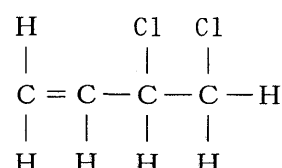
(4) 2-ブロモプロパン
2-Bromopropane



(5) 1-クロロブタン
1-Chlorobutane



(6) 3,4-ジクロロ-1-ブテン
3,4-Dichloro-1-butene



物質	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	比重 (g/ml)	溶解性	用途
(1)	62.50	-159.7	-13.9	0.98	エタノール	合成樹脂
(2)	108.97	-119	38.4	1.46	アルコール, エーテル	有機合成
(3)	187.86	10	131.7	2.18	—	殺虫剤, 燻蒸剤
(4)	123.00	-90	59.4	1.31	エタノール, エーテル, ヘンゼン	医薬・農薬中間体
(5)	92.57	-123.1	78.5	0.88	アルコール, エーテル	ブチル化剤
(6)	125	—	122	1.16	—	—

分析法要旨

大気試料をTenaxTA及びCarboxen1000を充填したガラス製捕集管に吸着捕集する。この試料をTCT（サーマルデソープション・コールドトラップ）装置を用いてGC/MS-SIMで分析する。

分析法

【捕集管】

捕集管は、TCT用サンプル管（ガラス製：長さ160mm、内径3mm）にCarboxen1000を100mg、TenaxTAを60mg充填し、両端及び捕集剤間に石英ウールを詰めて作成する。これを窒素気流中で230℃12時間エージングし、両端を密栓したものを捕集管とする。

【試料の捕集】

大気試料を脱水管を通し、捕集管に50～100mL/minの流量で4L捕集する。捕集管はTenaxTAが流入側になるように接続する。

【標準試料の調製例】

(1) 塩化ビニル以外の5物質各100mg程度をマイクロシリンジを用いてセブタム付き1mLミニバイアルに正確に秤り取り十分に混合する。(注1)

(2) 1L真空ビンに1000ppm塩化ビニル標準ガス(注2)を充填し大気圧にしたものに、(1)の混合液15mg(約11.7 μ L)をマイクロシリンジを用いて注入し、塩化ビニル2.77mg/L、他の5物質各3mg/Lの混合標準原ガスを作成する。(1)の混合液の注入量は、マイクロシリンジの注入前後の重量を秤量して求める。

(3) 純窒素を1気圧で満たした1L真空びんに(2)の混合標準原ガス10mLをガスタイトシリンジで加える(塩化ビニル27.7 μ g/L、他の5物質各30 μ g/L)。

(4) 純窒素を1気圧で満たした1L真空びんに(3)の10mLをガスタイトシリンジで加え標準ガスとする(塩化ビニル277ng/L、他の5物質各300ng/L)。

(注1) ミニバイアルに各物質の所定量を順次注入し、増量分を秤量することにより、各物質の重量を求める。この際、臭化エチルは揮発しやすいので、最後に加え、秤量後、直ちに密栓し、混合する。各物質100mgの体積は、臭化エチル68.5 μ L、1,2-ジブロモエタン45.9 μ L、2-プロモプロパン76.3 μ L、1-クロロブタン113.6 μ L、3,4-ジクロロ-1-ブテン86.2 μ Lである。

(注2) 塩化ビニルの標準ガスとして有害大気汚染物質モニタリングに使用する各種標準ガスを用いる場合は、その濃度に応じて、他の5物質について同程度の濃度になるように適宜希釈して用いる。

【測定法】

(1) 試料導入法

捕集管に捕集した大気試料をTCT装置を用いて、加熱脱着、低温再濃縮し、GC/MSに導入し測定する。捕集管は、キャリアガスが試料採取時と逆方向に流れるようにTCT装置に装着する。

(2) GC/MS測定条件

使用機種	JEOL JMS-AM50S II (GC:HP5890 II)	
使用カラム	SPB-1 0.32mm $\times$ 60m df=5 μ m	
カラム温度	40°C:1min-10°C/min $\rightarrow$ 260°C:10min	
キャリアガス	ヘリウム (カラムヘッド圧:60kpa)	
モニターイオン	定量用	確認用
	塩化ビニル	62 64
	臭化エチル	108 110
	1,2-ジブロモエタン	107 109
	2-プロモプロパン	122 124
	1-クロロブタン	49 43, 56
	3,4-ジクロロ-1-ブテン	75 89

TCT条件	キャピラリートラップ : メチルシリコン系 0.53mmID df=5 μ m
	トラップ温度 : -170°C
	予備冷却時間 : 5min
	脱着温度 : 180°C
	脱着時間 : 10min
	脱着フロー : 8ml/min
	インジェクション温度 : 180°C
	インジェクション時間 : 4min

(3) 検量線

空のTCTサンプル管を装着したTCT装置にガスタイトシリンジで標準ガス0.1~5mL程度を段階的に注入し、(2)の測定条件で測定する。注入量とピーク面積から検量線を作成する。

(4) 定量

捕集管に捕集した試料を(2)の測定条件で測定し、得られたピーク面積を検量線に照らして定量する。

(5) 空試験

エージング済の未使用捕集管について、(4)定量と同様の操作により測定し、空試験値を求め

る。

(6) 濃度の算出

大気中の対象物質濃度は次式を用いて算出する。

$$C = (W - W_b) \times \frac{1000 \times (273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{760}{P}$$

C : 大気中濃度 (ng/m³)

W : 検量線から求めた物質質量 (ng)

W_b : 空試験値 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 (°C)

V : 大気採取量 (m³)

P : 試料採取時の気圧 (mmHg)

(7) 定量限界

大気採取量を4Lとした場合の定量限界 (S/N=10) を表1に示す。

試薬・器具

【試薬】

標準物質 : 塩化ビニル 1000ppm (日本酸素(株)) (注3)

臭化エチル, 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; 試薬特級, 1,2-ジブロモエタン; 試薬1級 (東京化成工業(株))

脱水剤 : 過塩素酸マグネシウム 元素分析用 8-24mesh

捕集剤 : Tenax TA 60-80mesh

Carboxen 1000 60-80mesh (Supelco社製)

(注3) 塩化ビニル標準ガスは有害大気汚染物質モニタリングに使用する各種標準ガスを用いてもよい。

【器具】

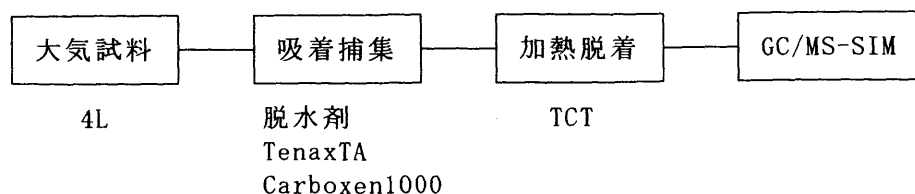
脱水管 : ガラス管に過塩素酸マグネシウム2gを充填し, 両端に石英ウールを詰めたものを用いる。捕集管との接続は, シリコンチューブを用いる。

捕集管 : TCT用サンプル管 長さ16cm内径3.0mm (Chrompack社製)

TCT装置 : Chrompack社製

解説

【分析法フローチャート】



【破過容量】

GC法における保持容量の温度依存性に基づく外挿法により破過容量を推定したところ, Carboxen1000 100mgの破過容量は, 最も小さい塩化ビニルで8L(35°C)であった。また, 実際に試料捕集管を2段に接続し, 標準ガスを添加し, 35°Cの雰囲気気で清浄空気を8L通気したところ, 後段の捕集管からは, 対象物質は検出されなかったので破過していないことが確認された。

【添加回収率】

脱水管の後に捕集管を接続し, 35°Cで加湿清浄空気を流しながら標準ガスを脱水管の流入側から添加した。通気量4L(50mL/min, 80min)の回収率を求めたところ, 表1のとおりであった。回収

率は73～117%，変動係数は3.2～13.1%の範囲であった。

表 1 添加回収率及び定量限界

物 質	添加量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)	定量限界 (ng/m ³)
塩化ビニル	1.0	103	6.3	5
臭化エチル	1.0	76	13.1	4
1,2-ジブロモエタン	1.0	117	8.2	6
2-ブロモプロパン	1.0	74	10.1	20
1-クロロブタン	1.0	73	5.8	29
3,4-ジクロロ-1-ブテン	1.0	101	3.2	20

添加回収率：n=6 定量限界：S/N=10

【試料の保存】

捕集管に標準ガスを添加し、35℃で清浄空気4Lを通気した後、密栓し、冷蔵庫内で3日及び7日保存したものについて、通気直後の測定値を100%とした保存率を求めた結果、表2のとおりであった。7日後の保存率は91～120%であり試料の保存性は良好であった。

表 2 試料の保存率 (%)

物 質	添加量 (ng)	3日	7日
塩化ビニル	1.0	93	97
臭化エチル	1.0	90	91
1,2-ジブロモエタン	1.0	93	92
2-ブロモプロパン	1.0	94	107
1-クロロブタン	1.0	103	106
3,4-ジクロロ-1-ブテン	1.0	117	120

n=2

【検量線】

図1に検量線の一例を示す。

【マススペクトル及びSIMクロマトグラム】

図2に標準物質のマススペクトル，図3にSIMクロマトグラムを示す。

【環境大気測定例】

環境大気試料の測定例を図4に示す。大気試料4Lを採取し、測定した結果、塩化ビニル7.5～210ng/m³，臭化エチルND～9.8ng/m³，3,4-ジクロロ-1-ブテン94～900ng/m³が検出された。1,2-ジブロモエタン，2-ブロモプロパン，1-クロロブタンは不検出であった。

【分析上の留意事項】

- (1) 捕集管は破損しやすいので、TCT装置への装着，密栓などの操作の際には十分注意すること。
- (2) TCT装置のヒートブロックが熱いうちに捕集管を装着すると塩化ビニルの回収率が低下する場合があるので，十分に冷却してから捕集管を装着すること。

担 当：川崎市公害研究所
住 所：〒210 川崎市川崎区田島町20-2
電 話：044-355-5811
FAX：044-355-5837
担当者：小塚 義昭

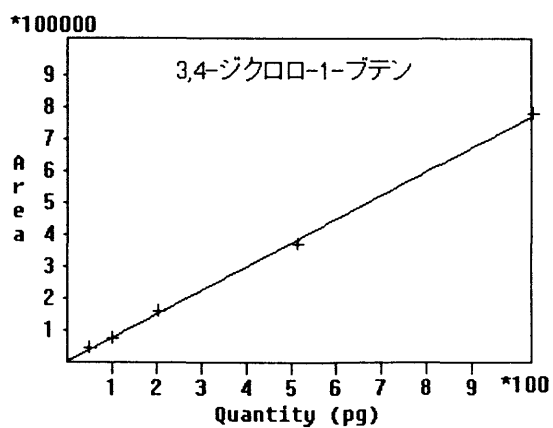
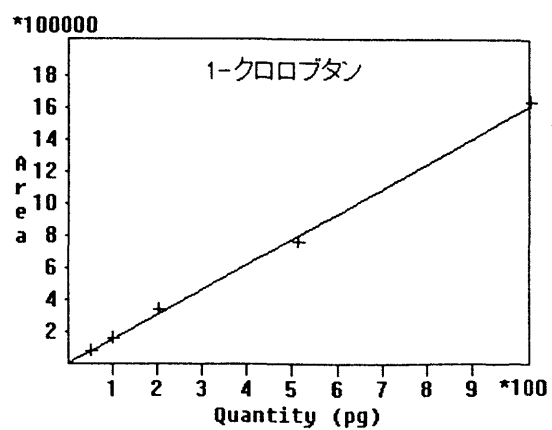
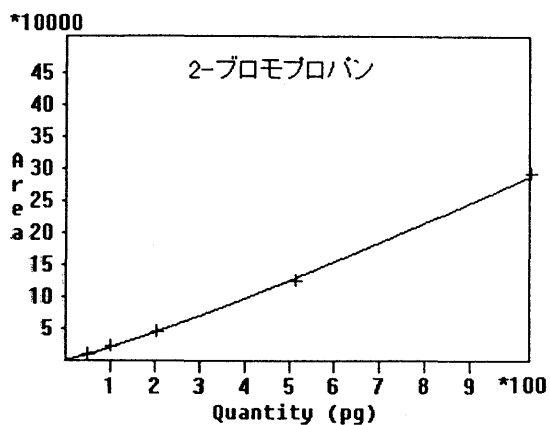
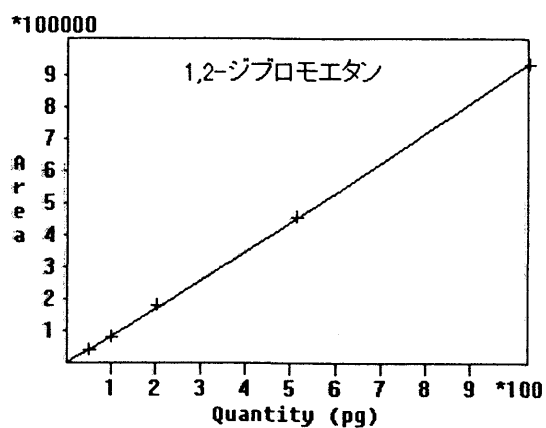
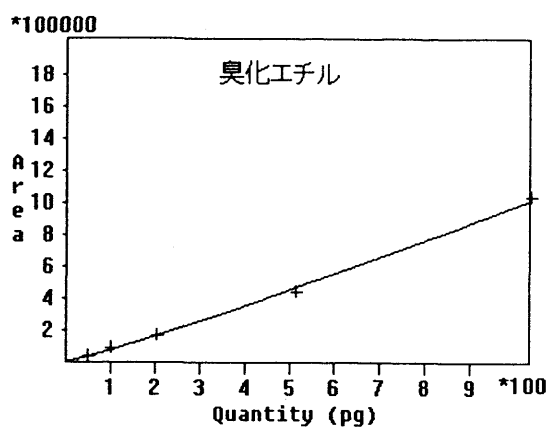
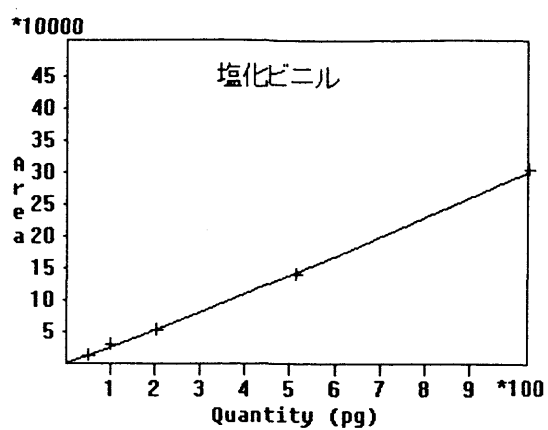
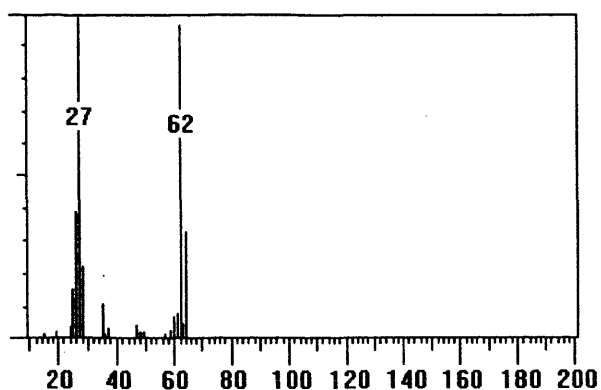
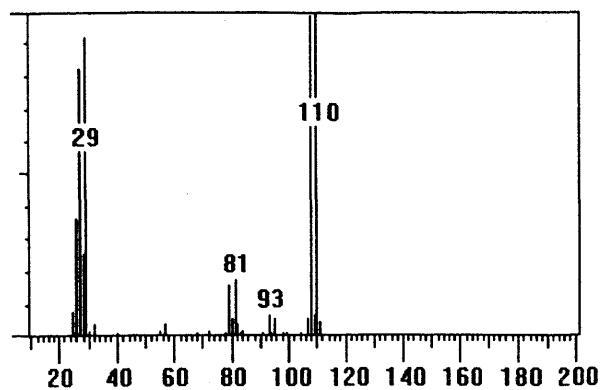


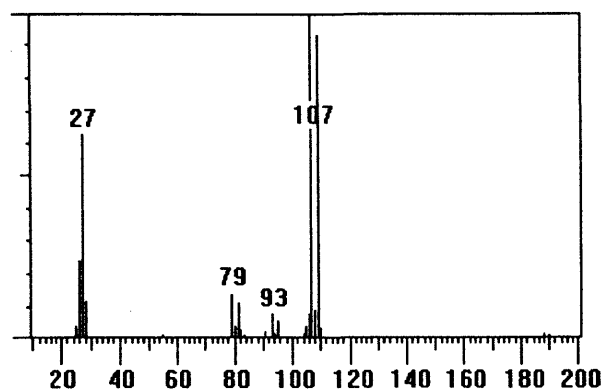
図 1 検量線



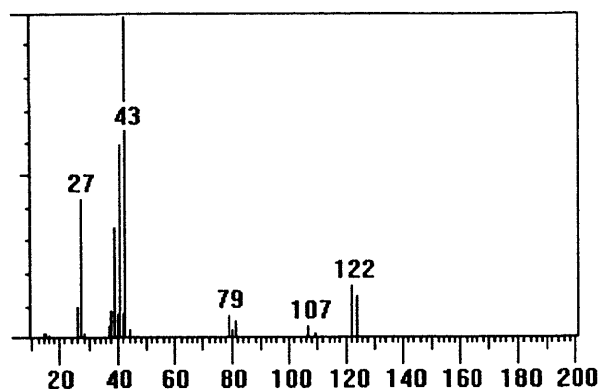
塩化ビニル



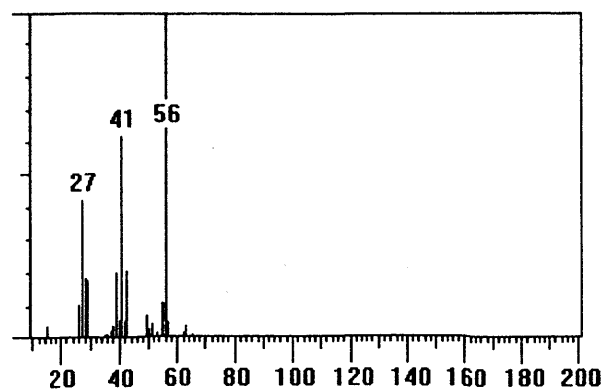
臭化エチル



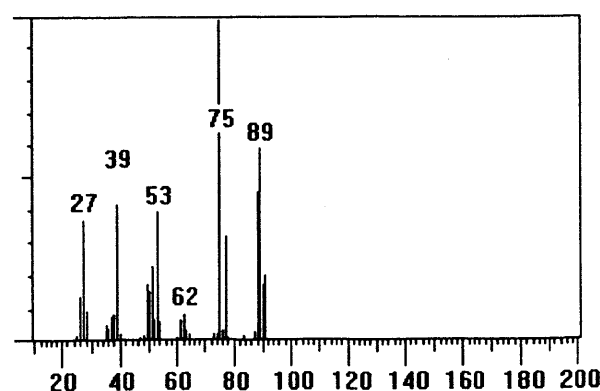
1,2-ジブロモエタン



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

図2 標準物質のマスペクトル

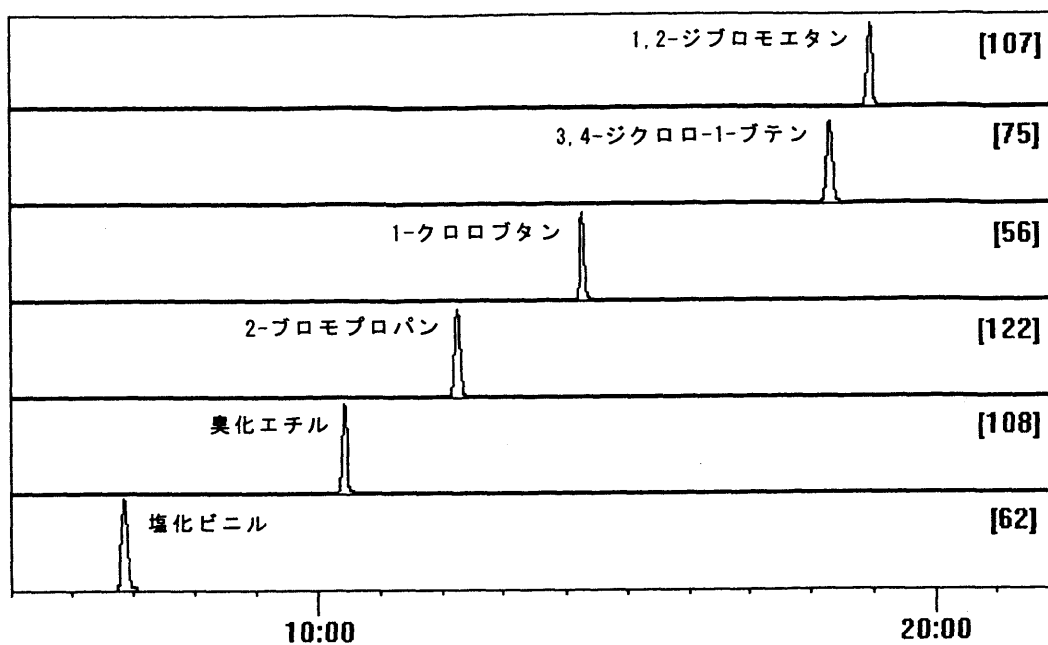


図3 標準物質のSIMクロマトグラム

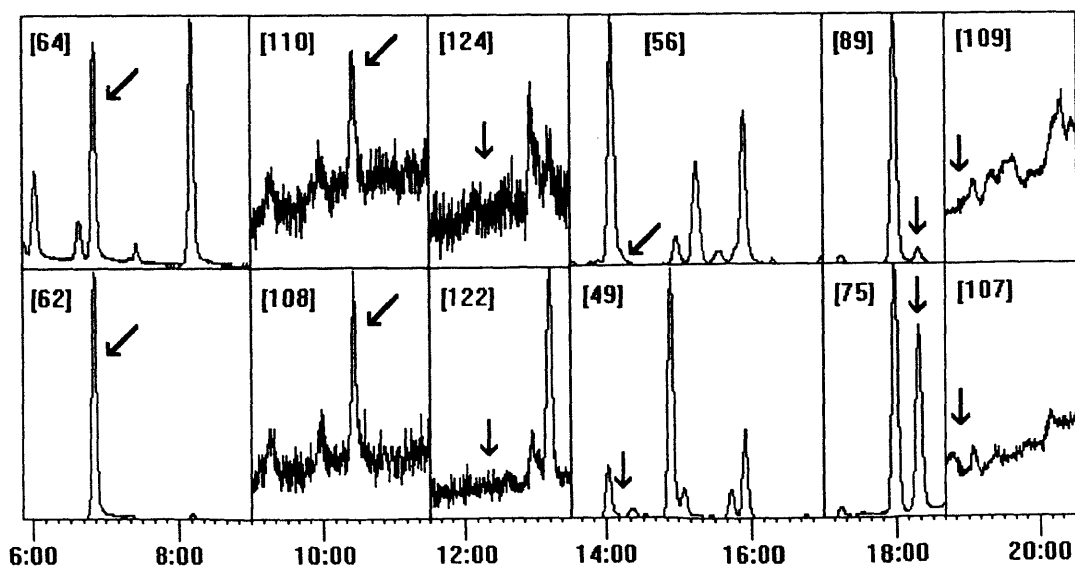


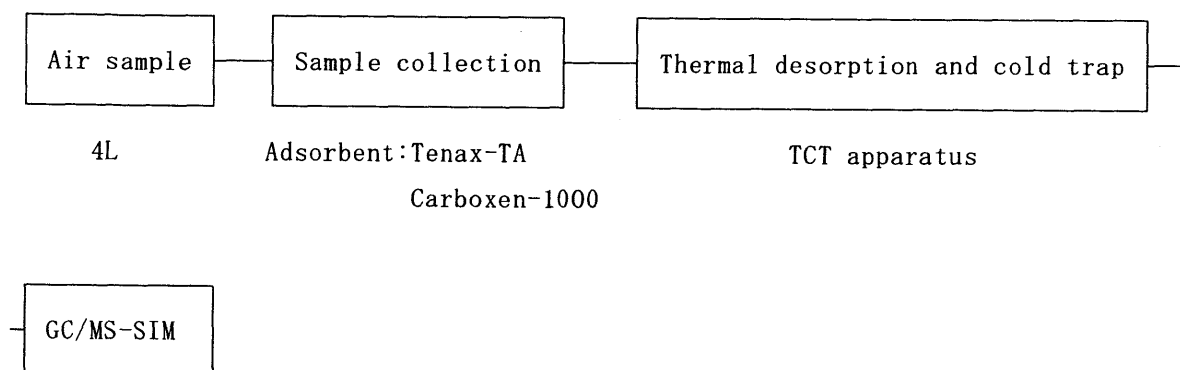
図4 環境大気試料の測定例

Chloroethene, Bromoethane, 1, 2-Dibromoethane,
2-Bromopropane, 1-Chlorobutane, 3, 4-Dichlorobutene

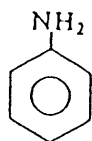
Abstract

Sample air is passed through TCT tube packed with 60mg of Tenax-TA and 100mg of Carboxen-1000. After collection, the TCT tube is attached to TCT apparatus and heated to desorb object compounds into cold trap. The compounds collected on the trap are voratilized onto a capyllary column GC/MS system.

Flow chart



アニリン



分子式： C_6H_7N

分子量：93.13

融点：-6.2℃ 沸点：188.4℃

用途：染料、中間物、硫化促進剤、医薬品
(平成4年192,498t生産)

その他：アルコール、エーテル、ベンゼンに溶ける。水
にわずかに溶ける。酸とは塩をつくる。

分析法要旨

大気試料をガラスビーズとTenax-TAを充填した捕集管に捕集し、TCT法により加熱脱着し、GC/MS-SIMで定量する。

分析法

【試料捕集法】

捕集管 (TCT用サンプルチューブ、内径3mm、長さ160mm) にガラスビーズを35mm、Tenax-TAを40mm充填する。ガラスビーズはメタノールで洗浄し、乾燥した後、充填する。捕集管は捕集の際と同様ガラスビーズ側から不活性ガスを流しながら、330℃で一晩エージングする。使用前に同温度で10～20分再度エージングする。

捕集管をアルミホイルで遮光して、20ml/minの流速で約8時間大気を吸引する。

【試料導入法】

捕集管をTCT装置にセットし、表1の条件でGC/MSに導入する。

表1. TCT法の条件

予備冷却：3 min	インジェクション時間：3 min
トラップ冷却温度：-150℃	インジェクション温度：200℃
脱着温度：200℃	キャピラリートラップ：0.53mm I.D.,
脱着時間：10 min	CP-SIL5CB(df=1.5 μm)
脱着流量：約26ml/min	

【標準溶液の調製】

標準物質0.1gを100mlに溶解し、標準溶液とする。この標準原液をメタノールで適宜希釈して標準溶液とする。（市販のアニリン標準溶液を希釈して用いても良い。）

【測定方法】

（１） GC/MSの検出条件

GCカラム : Vocol 0.32mm x 60m , df=1.8 μ m
GCオープン温度 : 50℃→(10℃/min)→200℃→(2℃/min)→220℃(10min保持)
インジェクション温度 : 250℃
キャリアーガス流量 : 定圧 0.5kgf/cm²
セパレーター温度 : 250℃
イオン源温度 : 250℃
イオン化電圧 : 70eV
モニタリングイオン : 93（定量用）、92, 66, 65（確認用）

（２） 検量線

0～0.5ng/mlの標準溶液2 μ lを捕集管に添加し、窒素ガス50ml/minで5分間展開した後、試料導入法により分析し、添加量と得られたピーク面積とから検量線を作成する。

（３） 定量

大気中のアニリンの濃度は次式により算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = \frac{W}{V} \times \frac{1000 \times (273 + t)}{273 + 20}$$

W : 検量線から求めた測定値(ng)

V : 大気採気量(L)、通常10L

t : 大気の平均気温(℃)

（４） 検出限界

大気採取量が10Lの場合、7回の繰り返し測定の標準偏差から求めた検出下限値及び定量下限値はそれぞれ4.6ng/m³、15ng/m³である。

試薬と器具

【試薬】

アニリン：5000 μ g/ml（スペルコ社製、メタノール溶液）あるいは試薬特級
 メタノール：残留農薬試験用
 Tenax-TA：20-35メッシュ（ジーエルサイエンス株式会社製）
 ガラスビーズ：30-60メッシュ（日本クロマト工業株式会社製）

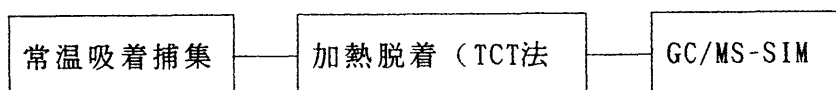
【器具】

捕集管：長さ160mm、外径6mm、内径3mm（クロムパック社製）
 TCTインジェクター：クロムパック社製のものを用了。

解説

分析法

<フローチャート>



【添加回収実験】

標準試料10ng及び1ng添加した捕集管の前段に無添加の試料捕集管を直列につないだもの、及び無添加の捕集管に大気を10L同時に吸引して回収率を求めた。Tenax-TAを捕集剤にした場合、10ng添加では脱離時のパージ流量を25ml/min以上に増加させた結果良好な回収率を得た。しかしながら表1に示すようにTenax-TAによる1ngの添加回収率は A_T/A_A 比の増加に伴い共存物質による影響によりかなり悪化した。ガラスビーズ/Tenax-TAでは87～108の回収率が得られた。また水分の影響は窒素ガスでドライパージすることにより除去が可能である。

表1. アニリンの添加回収率（%）

Tenax-TA, 1ng			ガラスビーズ+Tenax-TA, 1ng		
purge flow	A_T/A_A	回収率	purge flow	A_T/A_A	回収率
27.1	3.9	75	26.0	14	108
27.2	8.4	51	28.2	18	87
27.5	11	46	24.2	11	96
26.3	14	51	26.0*	16	98
27.1	18	43	26.0*	45	95
28.1	19	40	26.0*	78	81

A_T, A_A ; m/z=93におけるトルエン、アニリンの面積

*; インピンジャーによるバブリング後、窒素ガス50ml/minで60分パージ（21～23℃）

【検量線】

図 1 に検量線の一例を示す。

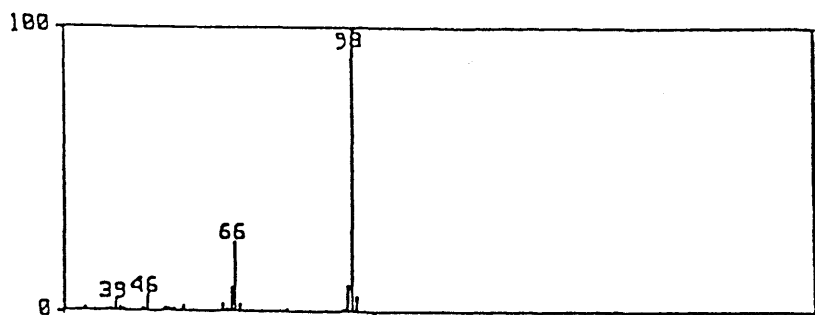


図 2. アニリンのマススペクトル

【マススペクトル】

図 2 にアニリンのマススペクトルを示す。

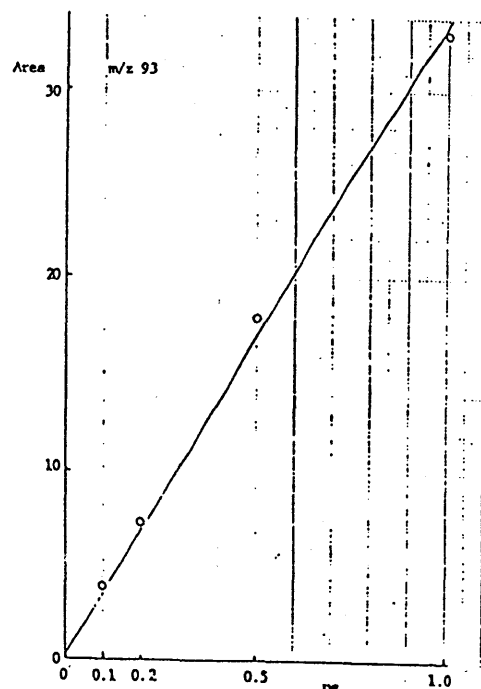


図 1. 検量線

【試料の保存性】

捕集管に 10ng のアニリンを添加し、3 日後の安定性を見た。92、118% の応答であった。

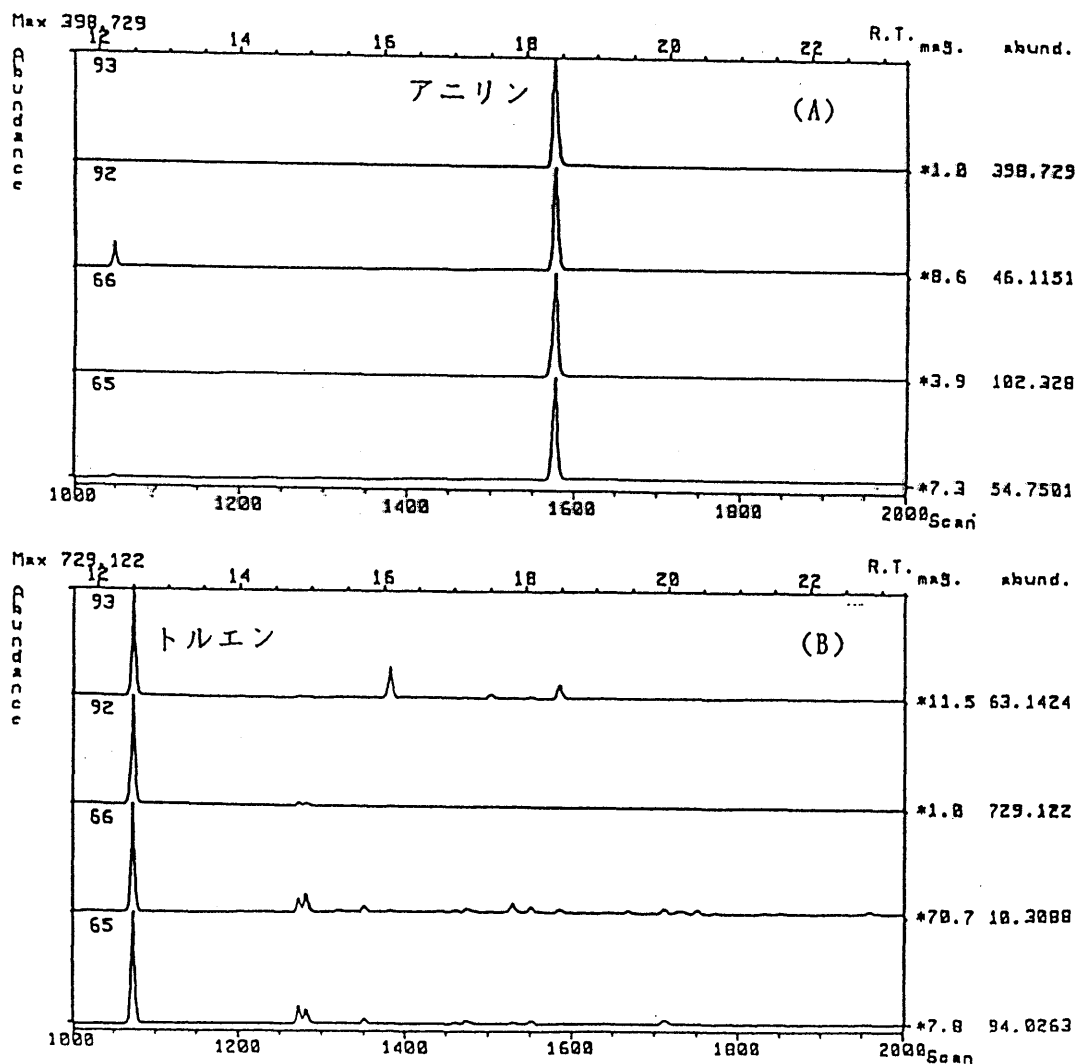
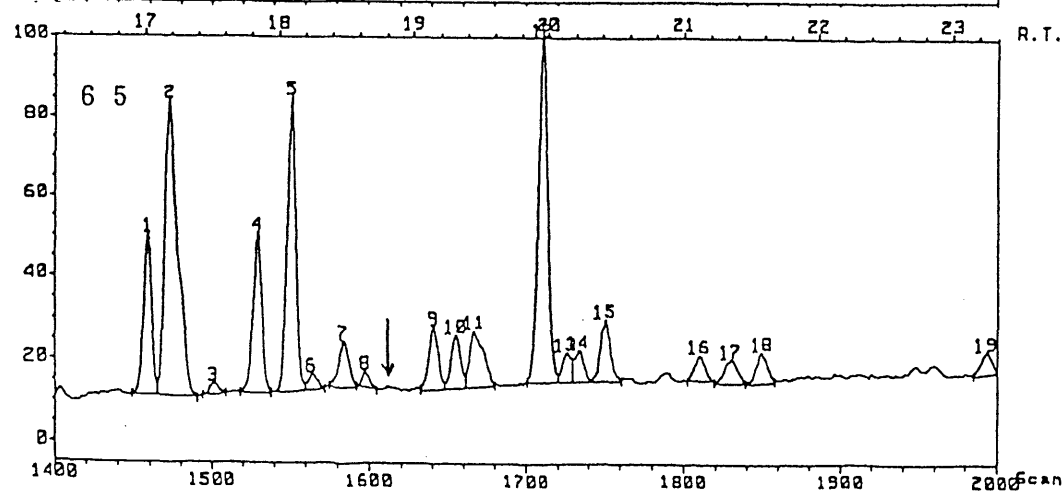
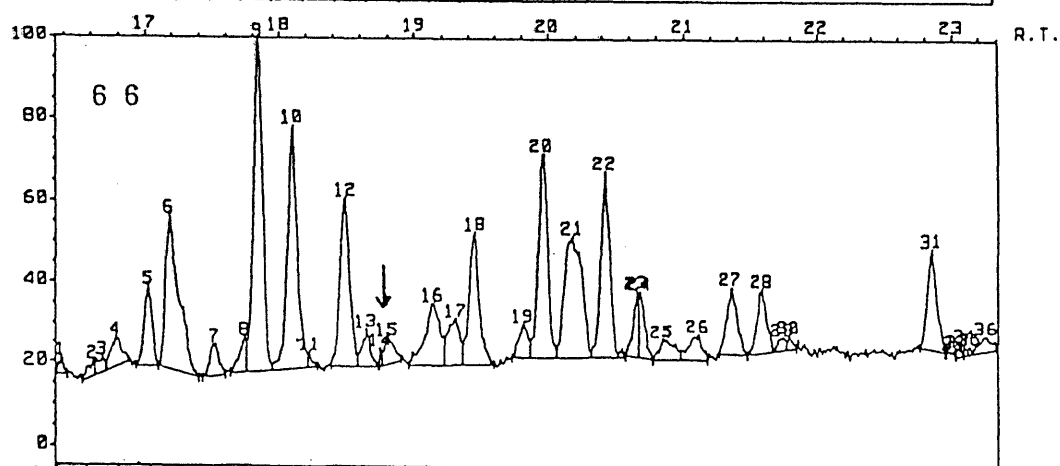
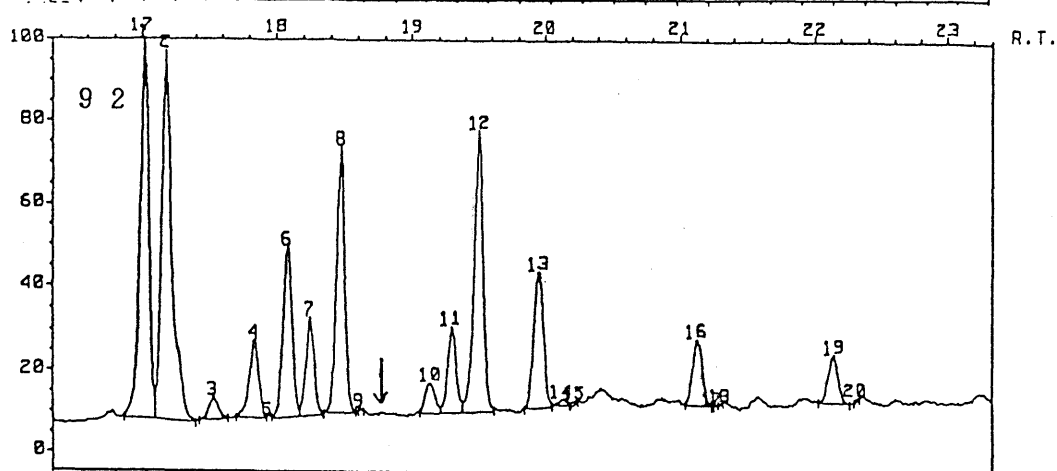
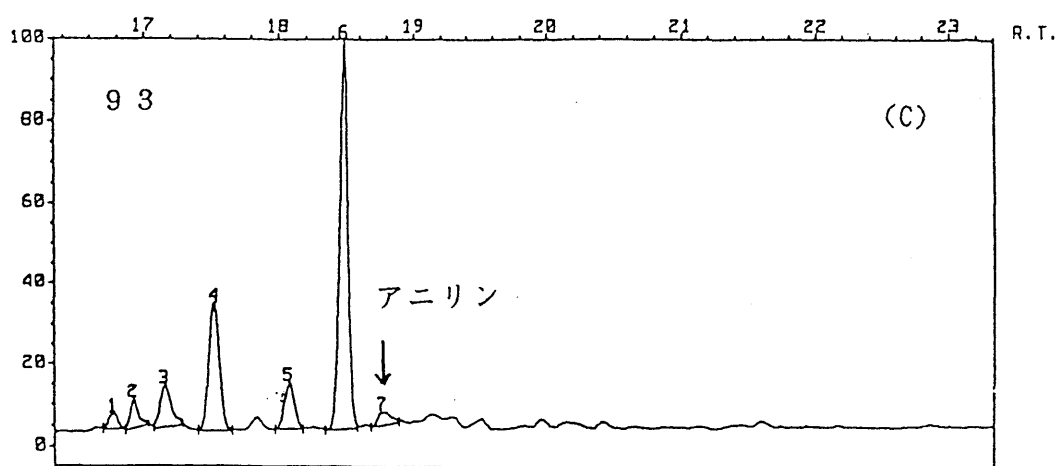


図 3. 標準試料と大気試料のSIMクロマトグラム

(A)標準試料、(B)大気試料、(C)拡大図



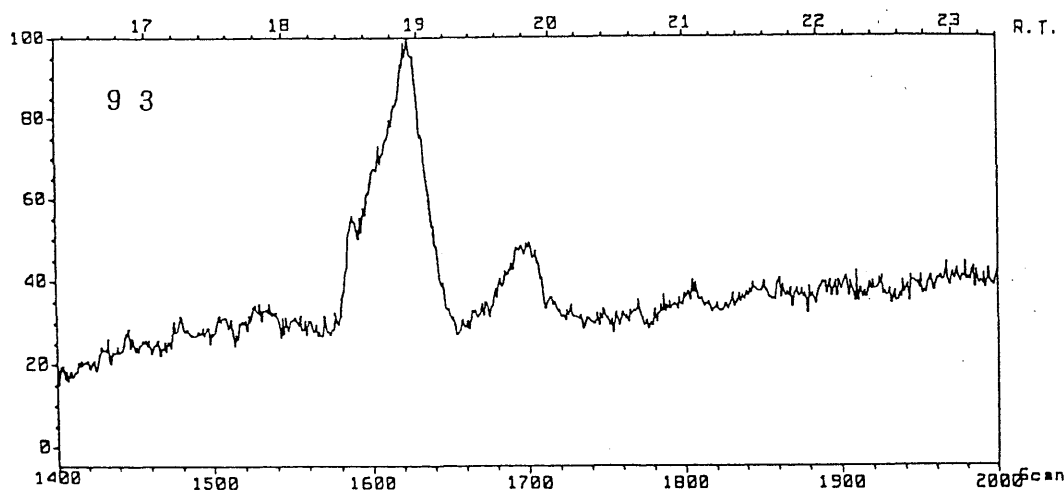


図4. ブランクのSIMクロマトグラム

【SIMクロマトグラム】

図3に標準試料と大気試料のSIMクロマトグラムを示す。

当研究所7階ベランダでの測定では定量下限値(15ng/m³)以下であるが、アニリンが検出された。

【操作上の留意事項】

図4に示すように微量のブランクが生じるので事前にその量を把握すること。

GC/MSの安定性が良くない場合は、内標準物質としてd8-トルエン(0.5μg/ml, 2μl、メタノール溶液)を添加後、窒素ガスで展開した捕集管を使用しても良い。

捕集管にはシリル化していないガラスウールを使用すること。

【考察】

平成元年度に開発された方法は、リン酸処理したSEP-PAK C18捕集管に大気を採取し、この試料をエチルアルコールで溶出後、水酸化ナトリウム水溶液を加え、アルカリ性にして、ジクロロメタンで抽出し、濃縮液をGC/MSで分析している。空気を100L採取した場合、アニリンの平均回収率は69.3%であり、窒素ガスでは定量的な回収がなされていることから、酸化等による分解の可能性がある。また大気中のアニリン濃度は低いことが予想されるので全量分析の可能な常温吸着-加熱脱着/GC-MS法を採用することとした。

Tenax-TAと熱脱着/GC-FID法による作業環境中のアニリンの分析では0.04~10μgまで定量的に回収された。このATD-50を用いた方法に準じて、Tenax-TAを用いてTCT法によるGC/MS分析を行った。通常の10ml/min前後の脱離流量では10ngでの添加回収率は非常に変動が大きい。流量を26ml/min程度に増加することによって良好な回収率が得られた。しかしながら、1ngでの回収実験では共存するアルデヒドやケトンなどのカルボニル化合物との反応によるためか、十分な回収が得られなかった。アニリンの沸点が184.4℃であることからTenax-TAの前にガラスビーズを充填し、相対的に沸点の低いカルボニル化合物を加熱脱着時にアニリンと共存させないようにしたところ良好な回収が得られた。

本法により当研究所7階ベランダで測定したところ、定量下限値以下であるが、アニリンが検出された。平成4年度のアニリン生産量は約19万トンとかなり高いが、一般大気環境中でのアニリンの測定例はほとんど見あたらない。A. Sturaro他は火事のあった事務所内のすすのトルエン抽出液の分析から0.05~0.77μg/mg sootのアニリンを検出していることから、外気温度の高くなる夏季においてより高い濃度で検出される可能性もあると思われる。

参考文献

- 1)井上芳雄、原口公子、山下俊郎：平成元年度化学物質分析法開発調査報告書、p138-146
- 2)S. F. Patil and S. T. Lonkar., J. Chromatogr., 600, 344-351(1992)
- 3)G. Skarping, L. Renman, C. Sango, L. Mathiasson and W. Dalene, J. Chromatogr., 346, 191-204(1985)
- 4)M. Dalene and G. Skarping, J. Chromatogr., 331, 321-330(1985)
- 5)A. Sturaro, G. Parvoli and L. Doretti, Sci. Total Environ., 144, 285-295(1994)

【担当者氏名】

神浦俊一、田島裕子、瓦家敏男、鶴保謙四郎

〒543 大阪市天王寺区東上町8-34

大阪市立環境科学研究所

Tel)06-771-3280, Fax)06-772-0676

Abstract

Air samples were collected on the multibed tube ,which contains Tenax-TA and glass beads,and injected into a GC/MS by using the thermal desorption-cold trap equipment.

Flow chart

Collected by the multibed tube



Injection into a GC/MS by the TCT equipment

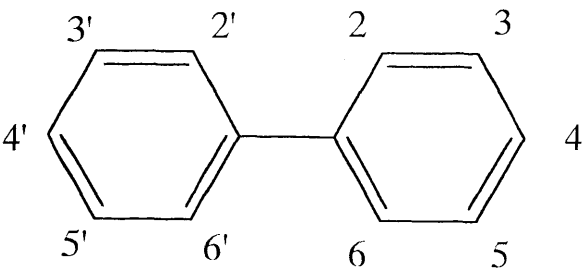


GC/MS-SIM

ポリ塩化ビフェニル(PCB)

対象物質及び構造式

ポリ塩化ビフェニル(PCB)



(1～10 個 Cl 原子 異性体数:209)

物 性(PCB 製品)

	沸点(℃)	融点(℃)	水溶解度(mg/l)	蒸気圧(20℃,Pa)	log-Pow	CAS-No
PCB	603～648	233～253	10～0.01	< 0.01	5.58～6.57	1336-36-3

種 類	主成分 (異性体混合物)	塩素含量 (%W/W)	比 重 (100℃)	蒸 気 圧 (35℃, mmHg)	水溶解度 (室温, mg/l)	蒸留範囲 (℃,760mmHg)	過去の用途
KC-200	二塩化	32	1.223～				
(Ar.1232)	ビフェニル		1.243				
KC-300	三塩化	42	1.310～	0.001	0.147	325～	コンデンサー
(Ar.1242)	ビフェニル		1.322			360	ノンカーボン紙
KC-400	四塩化	48	1.376～	0.00037	0.042	340～	コンデンサー
(Ar.1248)	ビフェニル		1.389			375	熱媒体
KC-500	五塩化	54	1.460～	0.00006	0.008	365～	コンデンサー
(Ar.1254)	ビフェニル		1.475			390	絶縁難燃可塑剤
KC-600	六塩化	60	1.539～		0.002	385～	船底塗料
(Ar.1260)	ビフェニル		1.555			420	絶縁難燃可塑剤

PCB 異性体のヘンリー定数 (15℃) (J.E.Baker et al : Env. Sci. Technol. 1990,24,342-352)

IUPAC No.	PCB congener	ヘンリー定数 (Pa m ³ /mol)	IUPAC No.	PCB congener	ヘンリー定数 (Pa m ³ /mol)
# 8	2,4'	11.0	#118	2,3', 4,4'.5	3.5
#18	2,2'.5	25.4	#144	2,2', 3,4,5'.6	38.5
#37	3,4,4'	3.0	#138	2,2', 3,4,4'.5'	4.1
#49	2,2'.4,5'	19.8	#174	2,2', 3,3'.4,5,6'	28.8
#60	2,3,4,4'	4.1	#180	2,2', 3,4,4'.5,5'	11.1
#101	2,2', 4,5,5'	12.9	#196	2,2', 3,3'.4,4'.5',6	26.3

#60 は#56 と、#118 は#108 とクロマト上、分離困難だが、#60,#118 が主要成分である。

分析法要旨

大気試料をハイボリウムサンプラーで粒子は石英繊維ろ紙(QMF)に、気相はポリウレタンフォーム(PUF)に吸着捕集する。24 時間で約 1000m³ を捕集後、アセトンでソックスレー抽出し、ヘキサン転溶後、濃硫酸で洗浄、脱水し、N₂ ガスを吹き付けて濃縮し、GC/MS-SIM により定量する。

分 析 法

【吸着捕集剤の調製】

大気捕集用のポリウレタンフォームは以下のように、予備洗浄処理する。購入した直後のポリウレタンフォームは、多くの不純物を含んでいる。湯沸かし器の湯で、十分もみ洗った後、熱水を入れたビーカー内で繰り返し洗浄する。ポリウレタンフォームは、水をよく切った後、少量の残農用アセトンで水を置換する。長さ 30cm のステンレス製ピンセットで挟み込み、ソックスレー抽出器(大)に挿入する。その際、ポリウレタンフォームが溶媒の循環する管を塞がないように注意する。ポリウレタンフォーム 2 個を、その上端がソックスレー抽出器の上部枝管より下になるように押し込む。残農用アセトン 500mL で、16 時間～24 時間、ソックスレー抽出(予備洗浄)を行なう。ポリウレタンフォームに残った溶媒を十分除去した後、真空乾燥器あるいは、減圧デシケータを用いて減圧乾燥する。大気捕集に用いるポリウレタンフォームは、使用直前に、その都度、前処理し使用する。保管中にバックグラウンドが増加するので、長期間保管しない。石英繊維ろ紙(QMF)は、使用直前に、600 度で加熱処理する。

【試料捕集法】

大気試料をハイボリウムサンプラーで粒子は石英繊維ろ紙(QMF)に、気相はポリウレタンフォーム(PUF)に吸着捕集する。フィルターホルダーに QMF を、ポリウレタンフォームホルダーに PUF を装着し、24 時間で約 1000m³ を捕集する。試料捕集装置を図に示す。ハイボリウムエアサンプラー(Fig.1)、フィルターホルダー(Fig.2 上部)とポリウレタンフォームホルダー(Fig.2 下部)、気相を捕集するポリウレタンフォーム(PUF; Fig.3)、粒子状物質を捕集した石英繊維フィルター(QMF; Fig.4)。ポリウレタンフォームホルダーに PUF を装着する際は、隙間がないように注意する。また、ハイボリウムエアサンプラーとポリウレタンフォームホルダーの接続、ポリウレタンフォームホルダーとフィルターホルダーの接続は、適切な O-リングを使用し、試料捕集中に空気が漏れないように注意する。

【ソックスレー抽出】

大気捕集後、ポリウレタンフォームは、受器(500mL 用)にあらかじめ残農用アセトンを 150～200mL 程度入れておいたソックスレー抽出器(大)に挿入し、溶媒がソックスレーの上部枝管からオーバーフローするまで追加する。石英繊維ろ紙は、受器(150mL 用)にあらかじめ残農用アセトンを 75mL 程度入れておいたソックスレー抽出器(小)に挿入し、溶媒がソックスレーの上部枝管からオーバーフローするまで追加する。ソックスレー抽出器(大)の場合、アセトン溶媒が循環する目安は、20 分/ 回程度である。16 時間～24 時間で、48～72 回程度、ソックスレー抽出器内を循環する。抽出終了時は、オーバーフローする直前に溶媒の蒸発が終わるように、加熱を停止する。フラスコ内のアセトン抽出液を KD 濃縮器あるいはロータリーエバポレータを用いて 25mL 程度まで、濃縮する。

【ヘキサン転溶】

アセトン抽出液の濃縮液を 300mL 分液ロートに洗い込み、抽出液と同量の残農用ヘキサンおよび 10 倍量の水を加え、振とうする。水相を別の分液ロートに移し、残農用ヘキサンの再抽出し、元の分液ロートのヘキサン相に加える。分液ロート内のヘキサン相は、水で 2 回軽く振とう洗浄する。

【硫酸処理】

分液ロート内のヘキサン相は、水相を捨てた後、濃硫酸で洗浄する。大気試料は、多くの不純物を含んでいるため、1回目の硫酸処理では、硫酸相は濃褐色を呈する。ヘキサン相は硫酸相がきれいになるまでくりかえし洗浄する。硫酸相の色が薄くなった時点で硫酸処理を終わる。硫酸相を捨てた後、ヘキサン相を水で2回洗浄する。

【脱水、濃縮】

濃硫酸で洗浄し、水で洗浄したヘキサン相は、無水硫酸ナトリウムで脱水し、KD濃縮器あるいはロータリーエバポレータを用いて、5mL程度まで濃縮する。注意深くN₂ガスを吹き付けて1mLまで濃縮し、GC/MS-SIMにより定量する。

【標準溶液の調製】

CIL社のPCB標準混合物、EC-1430、EC-1431をn-hexaneで希釈し、0.1ppm、0.01ppm、0.001ppmの標準溶液を作成する。

EC-1430: PCB溶出window決定混合物(5% phenyl methyl siloxane) PCB IUPAC No. #0, #1, #3, #10, #15, #30, #37, #54, #77, #104, #126, #155, #169, #188, #189, #202, #194, #208, #206, #209

注意: 3塩化ビフェニルの中で溶出1番目のcongenerは#19、#30は2番目のcongenerである。8塩化ビフェニルの中で#194は、最後から2番目のcongenerである。

EC-1431: PCB Predominant Congener Mixture (5% phenyl methyl siloxane) PCB IUPAC No. #0, #1, #15, #28, #52, #118, #153, #180, #194, #206, #209

【測定方法】

(1) GC/MS分析条件

使用機器: 日本電子 JMS-700

使用カラム: Ultra-2 (HP社) (25m × 0.20mm ID × 0.33 μm)

カラム温度条件: 70°C(1.9min)--8°C/min--300°C(15min)

注入方法: スプリットレス (パージまでの時間2分)

キャリアーガス: He カラム流量 1.63mL/min 51.5cm/sec

注入口温度: 200°C

イオン源温度: 250°C

イオン化電圧: 70 eV

注入量: 2 μL

試料導入法	= Capillary	質量幅 [ppm]	= 400
イオン化法	= EI+	制御場	= Electric Field
加速電圧 [kV]	= 10.0	スイッチング時間 [ミリ秒]	= 50
磁場コイル	= HS	質量微調整法	= Lock & Check Method
質量分解能	= 10000	マスロック用物質	= PFK.Elpos
SIM検出法	= Fix		

モニタリングイオン

Compound name	m/z		
ロックマス-1	168.9888	ロックマス-3	318.9792
ロックマス-2	230.9856	ロックマス-4	442.9729
一塩化ビフェニル	188.0393, 190.0364	六塩化ビフェニル	359.8415, 361.8386
二塩化ビフェニル	222.0003, 223.9974	七塩化ビフェニル	393.8025, 395.7996
三塩化ビフェニル	255.9613, 257.9587	八塩化ビフェニル	427.7636, 429.7606
四塩化ビフェニル	289.9224, 291.9195	九塩化ビフェニル	461.7246, 463.7216
五塩化ビフェニル	323.8834, 325.8805	十塩化ビフェニル	497.6826, 499.6797

(2)検量線

標準物質が 0.001~0.1mg/L になるように希釈調製した標準溶液を、2 μL を GC に注入し、GC/MS-SIM により分析し、注入量とピーク面積から検量線を作成する。

(3)大気中の濃度の算出方法

大気中の物質の濃度は次式により算出する。

$$C = W \times \frac{\varnothing_2}{\varnothing_1} \times \frac{1000}{V} \times \frac{273 + t}{273 + 20} \times \frac{1013.25}{P}$$

C	: 大気中の物質の濃度 (ng /m3)	V	: 捕集大気量 (L)
W	: 検量線から求めた検出量 (ng)	t	: 平均気温 (℃)
$\varnothing_1$	: GC への注入量 (μ L)	P	: 平均気圧 (hPa)
$\varnothing_2$	: 濃縮した試料溶液の量 (μ L)		

(4)検出限界

大気試料採取量を 1000m3 とした場合の検出限界を Table 3 に示す。

試薬・器具

KC300,400,500,600	: 和光純薬工業
n-ヘキサン 1000 残農用	: 和光純薬工業
アセトン 1000 残農用	: 和光純薬工業
硫酸(硫酸含量:97%)	: 和光純薬工業
PCB EC-1430	: シーアイエル
PCB EC-1431	: シーアイエル
ポリウレタンホーム	: 東洋ゴム ソフラン(直径 85mm x 高さ 50mm) 密度 0.02g/cm ³

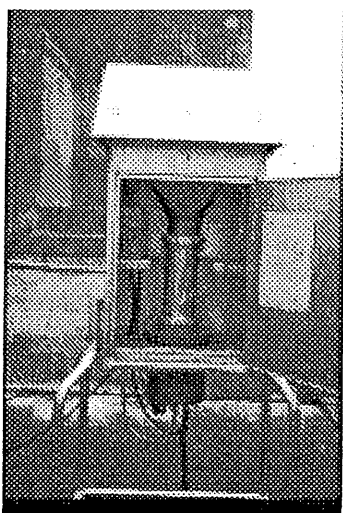


Fig.1 High-volume air sampler

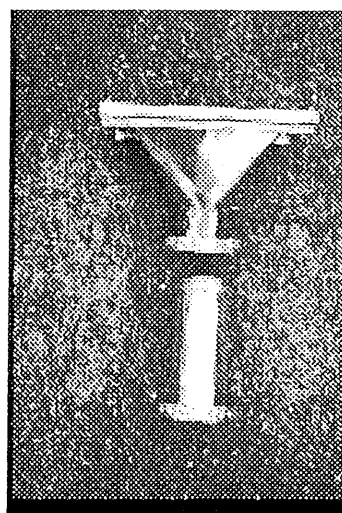


Fig.2 Holder for PCB collection in air

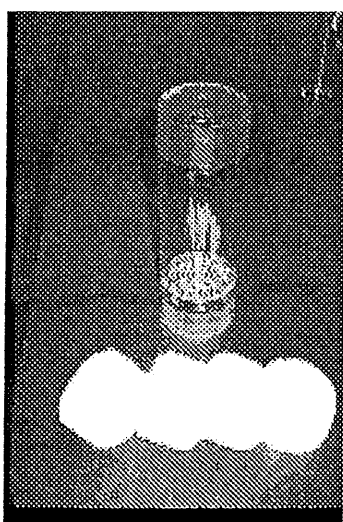


Fig.3 Poly urethane foam plug (PUF)

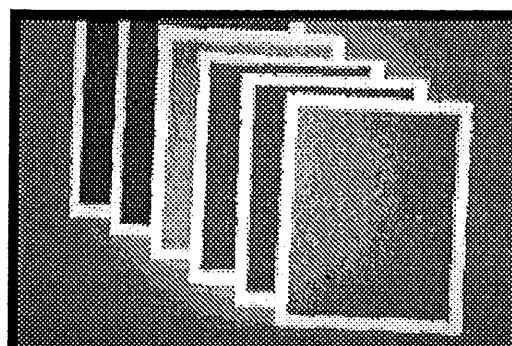


Fig.4 Quartz micro fiber filter(QMF)

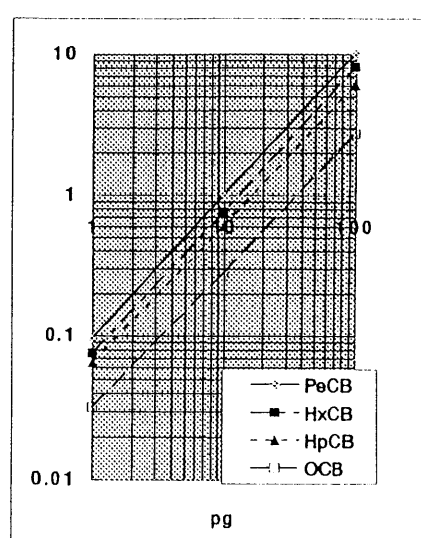
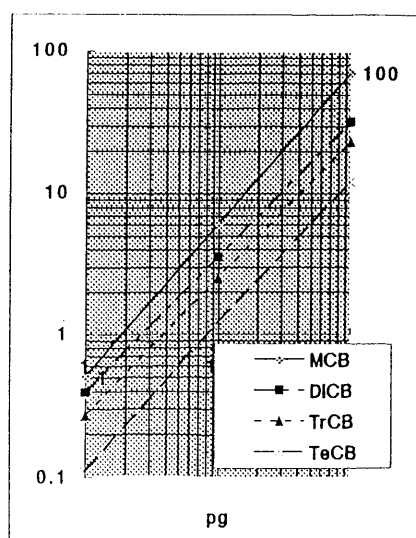


Fig.6 PCB各塩化物の検量線の例

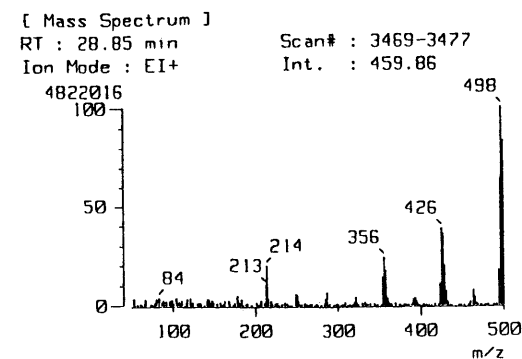
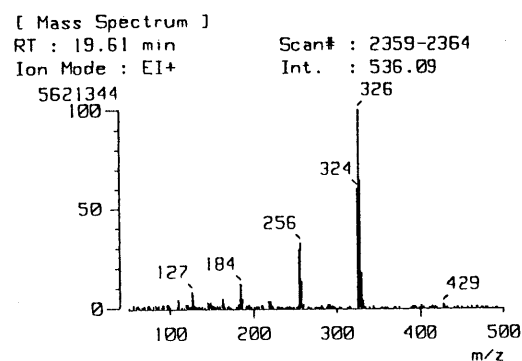
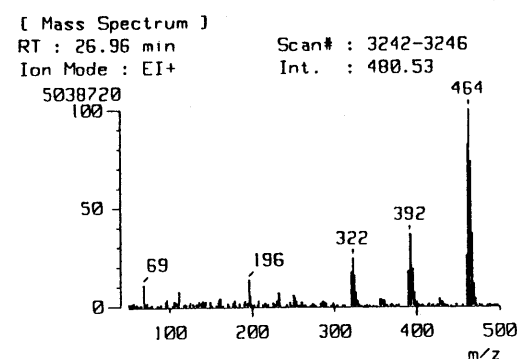
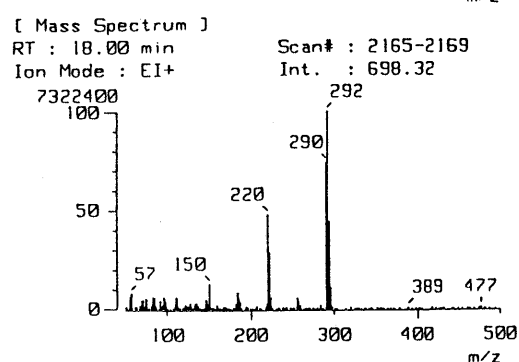
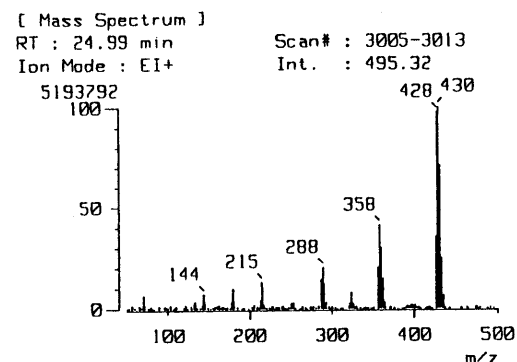
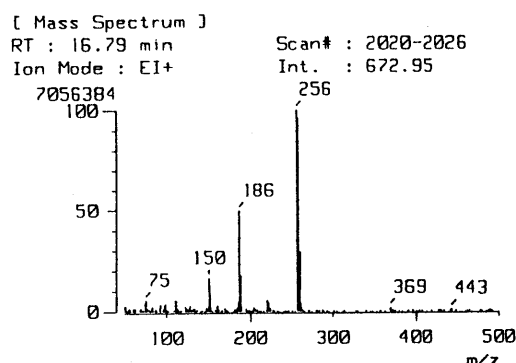
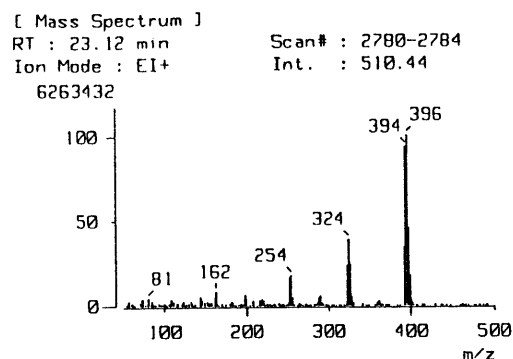
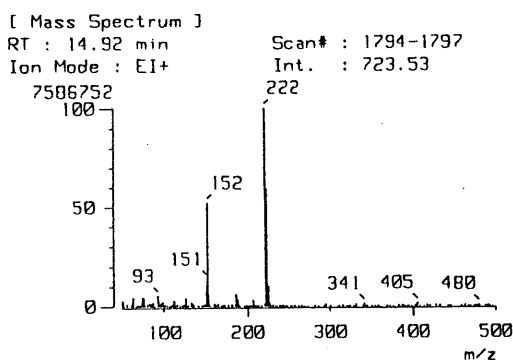
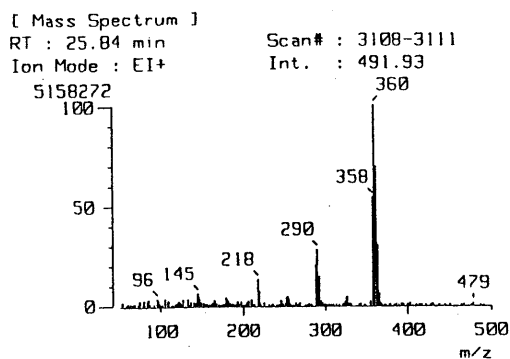
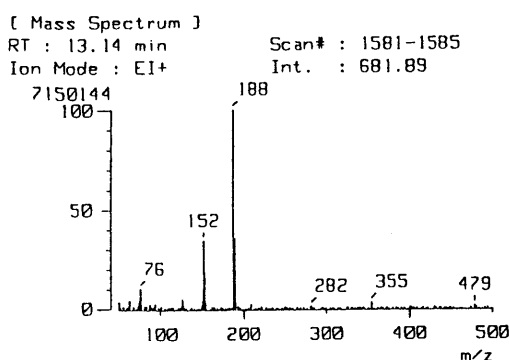


Fig.5 PCB 各塩化物のマススペクトル

[Chromatogram View]

Date : 03-Feb-97 23:38
Data : SCRN005
Sample: Window PCB 0.1ppm
Note : 70(1.65)-8-300(5) 1.63ml/m 51.2cm/s Ultra-2 0.2mm 25m
Inlet : GC
Ion Species : Normal Ion
RT Range : 9.62 to 30.31 min

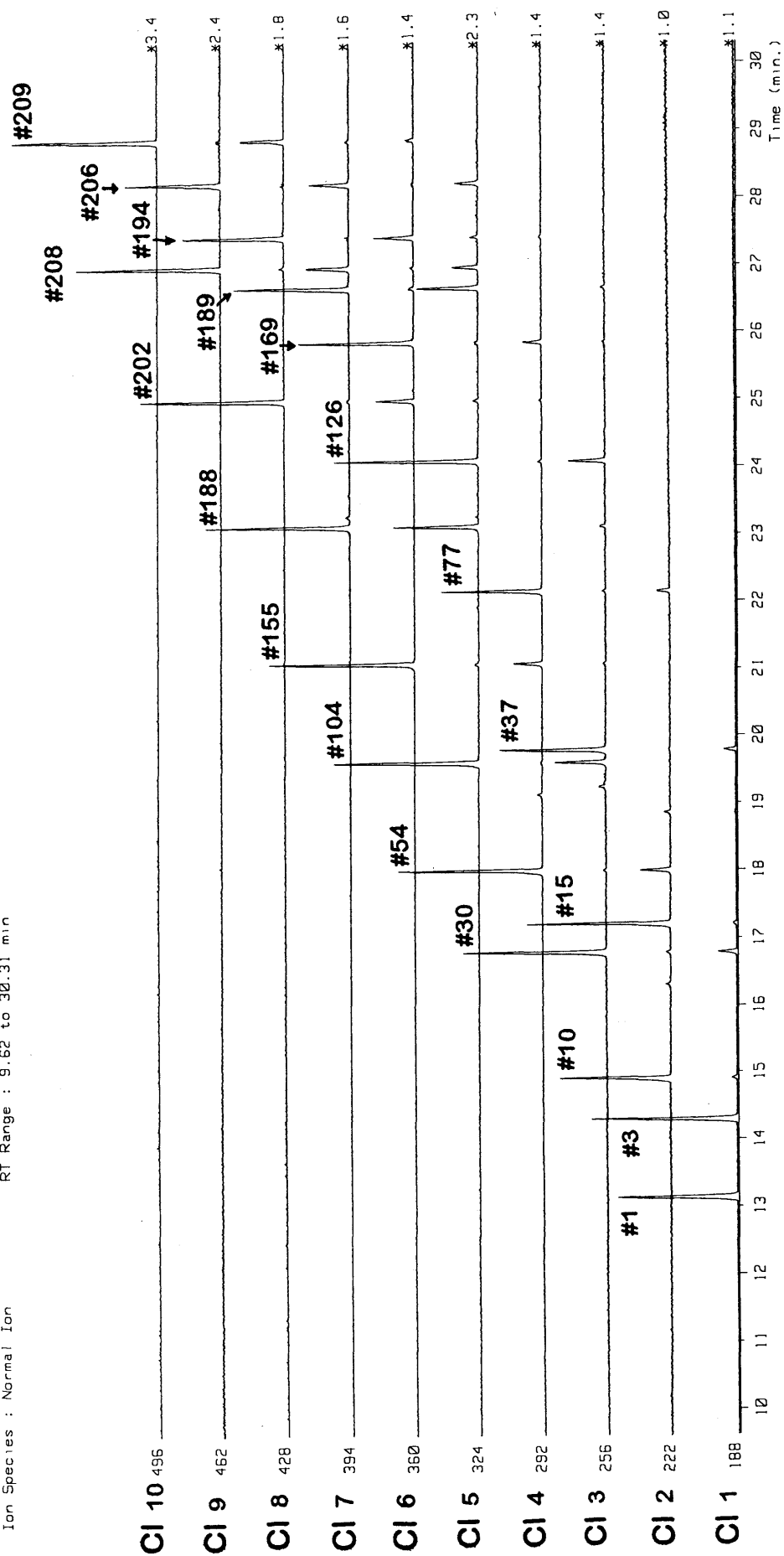
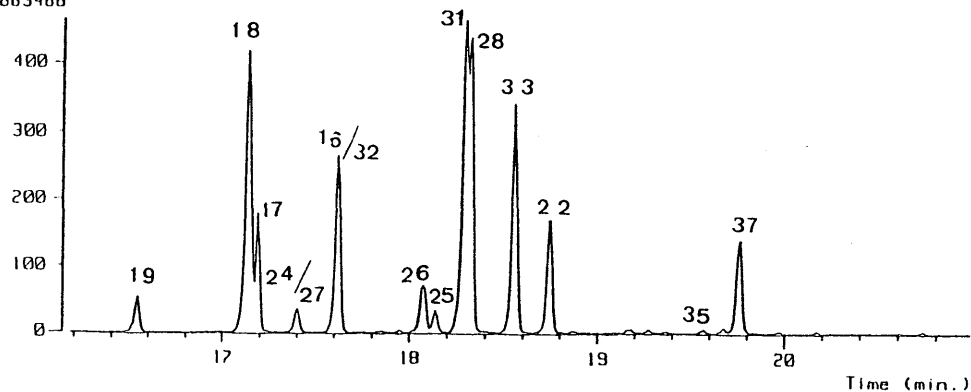


Fig.7 PCB 各塩化物物のクロマトグラム (Window 用 PCB)

[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 262

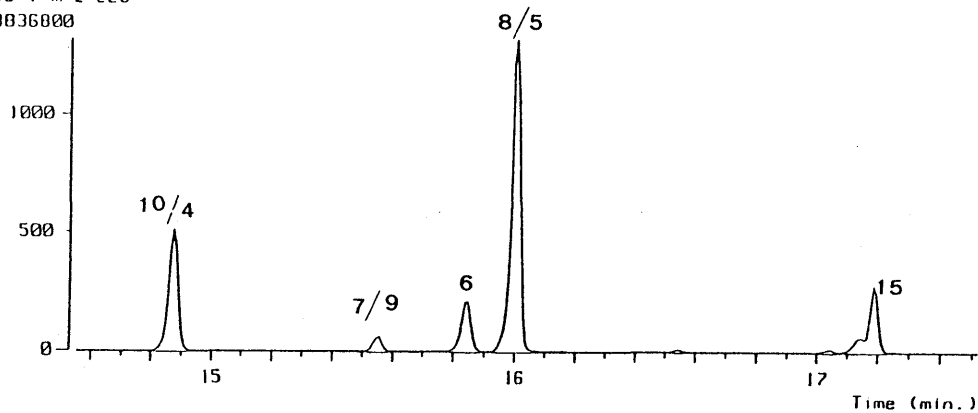
4863400



[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 226

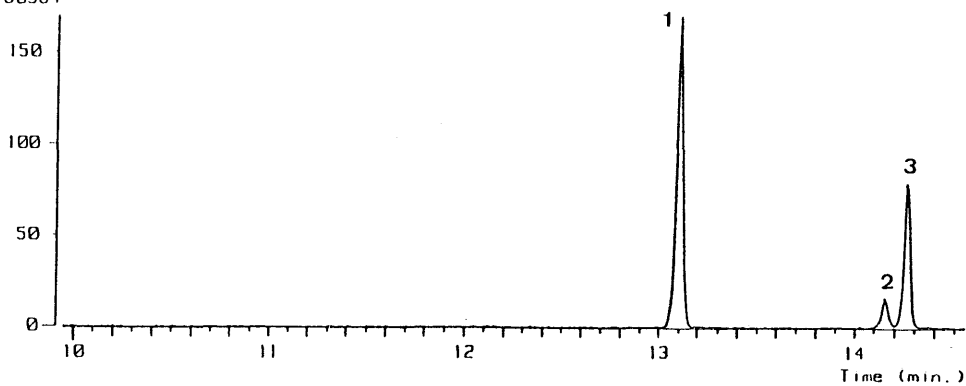
13836000



[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 188

1700304



[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 154

1404512

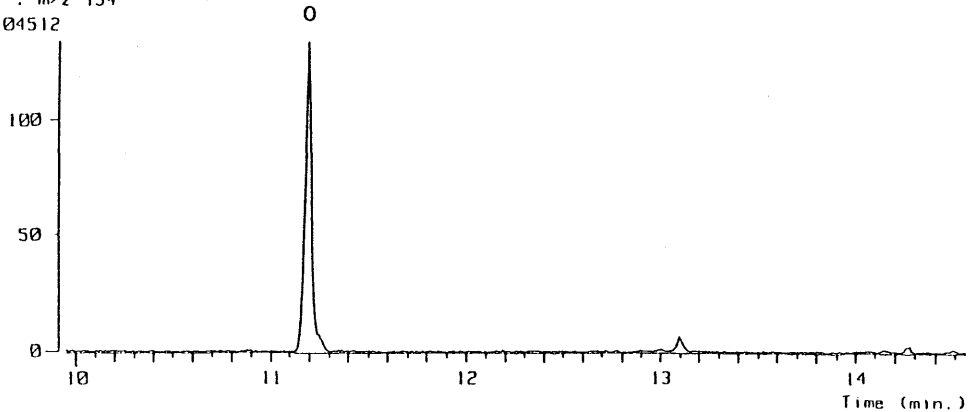


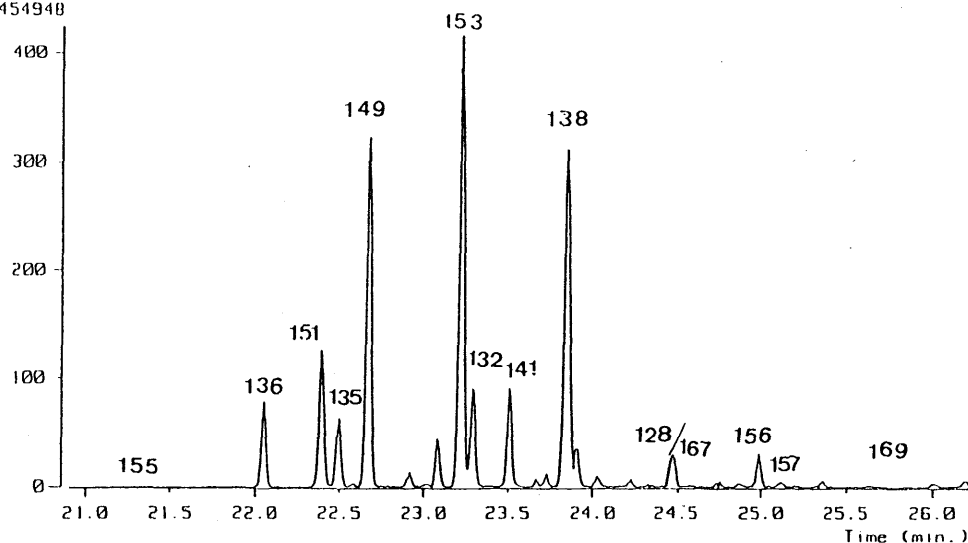
Fig.7-2 PCB 各塩化物のクロマトグラム

(上から 三塩化ビフェニル、二塩化ビフェニル、一塩化ビフェニル、ビフェニル)

[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 366

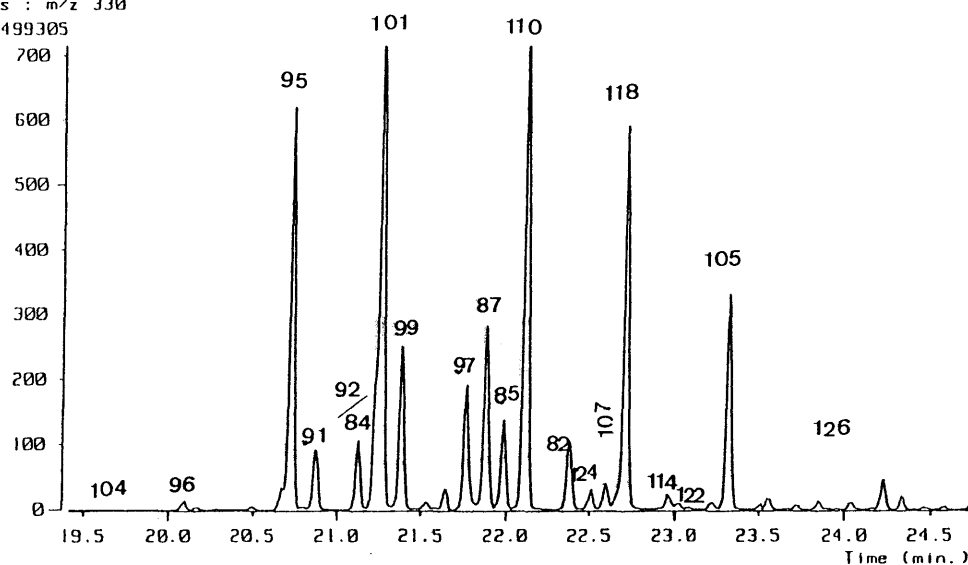
4454948



[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 330

7499305



[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 296

11457024

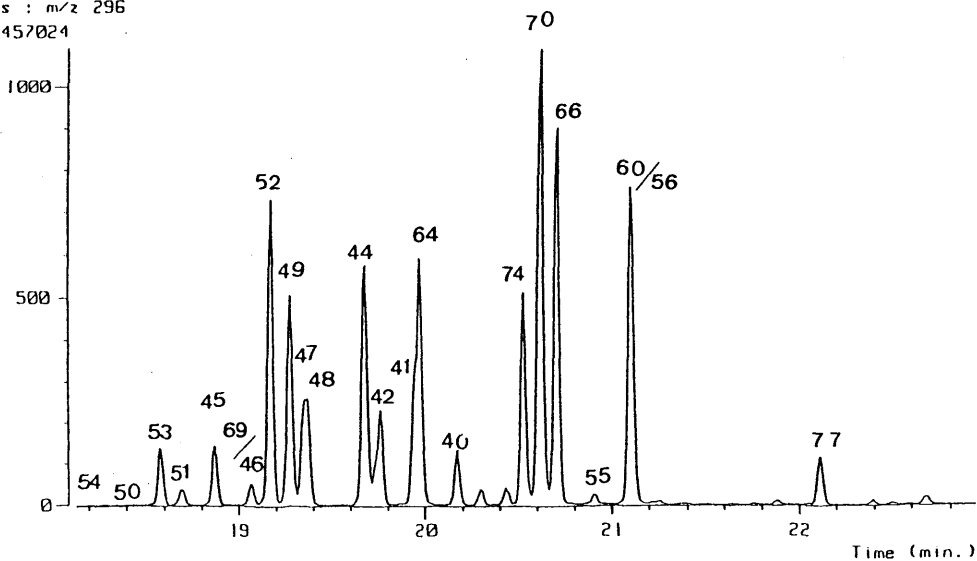


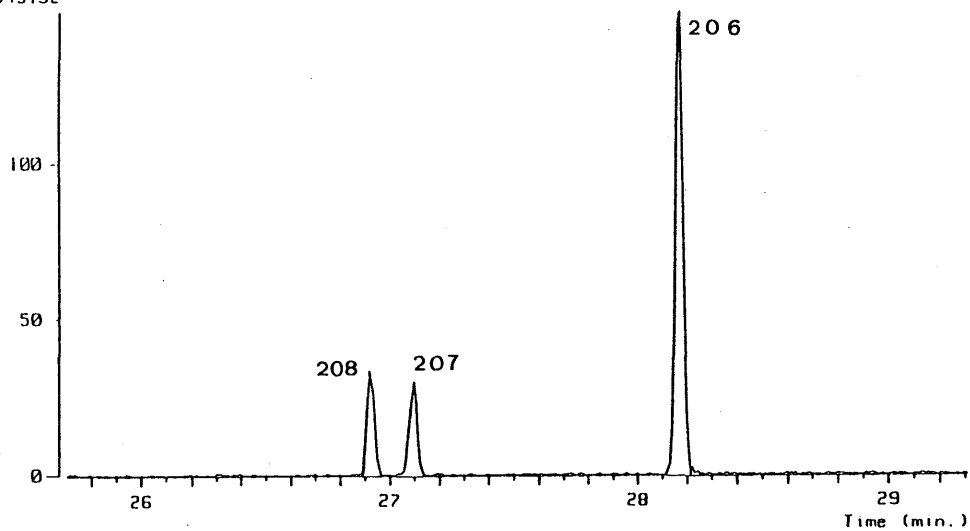
Fig.7-3 PCB 各塩化物のクロマトグラム

(上から 六塩化ビフェニル、五塩化ビフェニル、四塩化ビフェニル)

[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 464

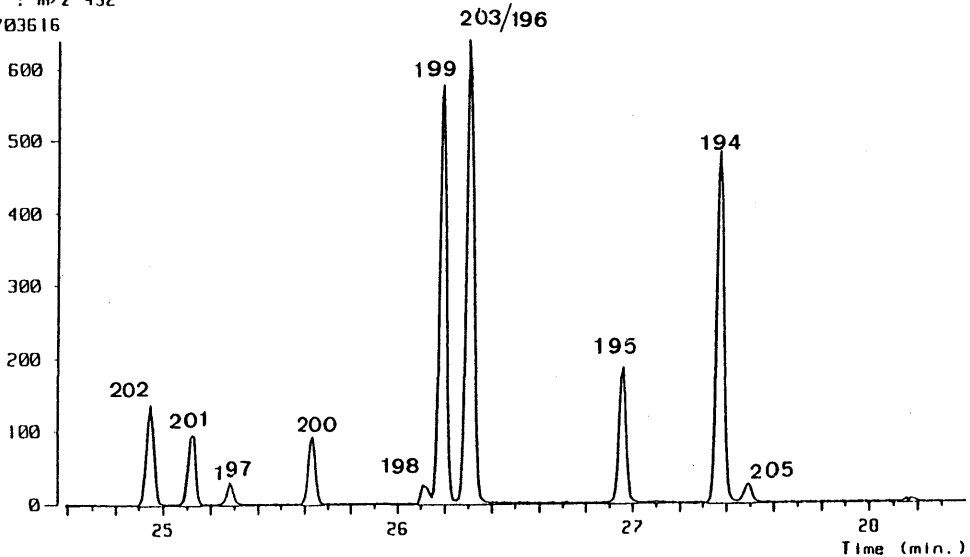
1549152



[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 432

6703616



[Mass Chromatogram]

Mass : m/z 400

7113216

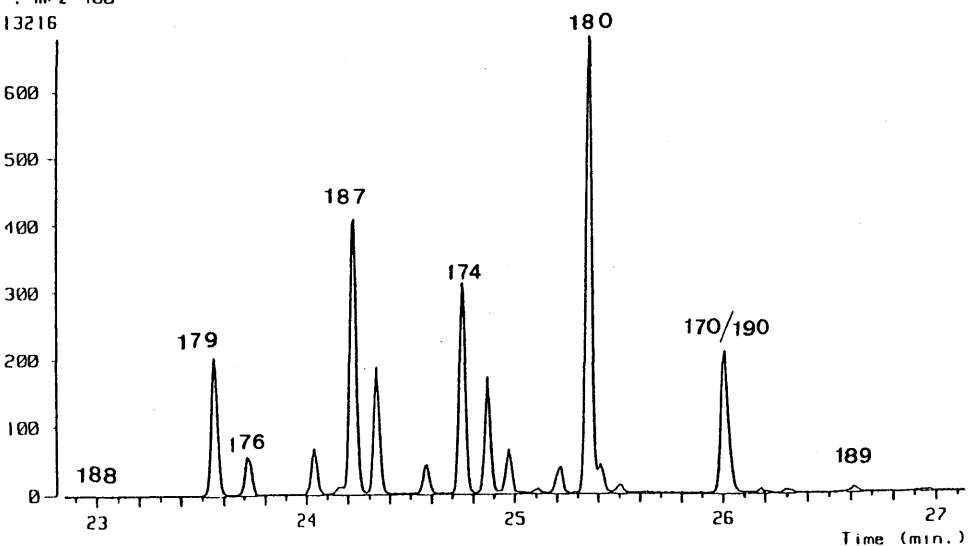


Fig.7-4 PCB 各塩化物のクロマトグラム

(上から 九塩化ビフェニル、八塩化ビフェニル、七塩化ビフェニル)

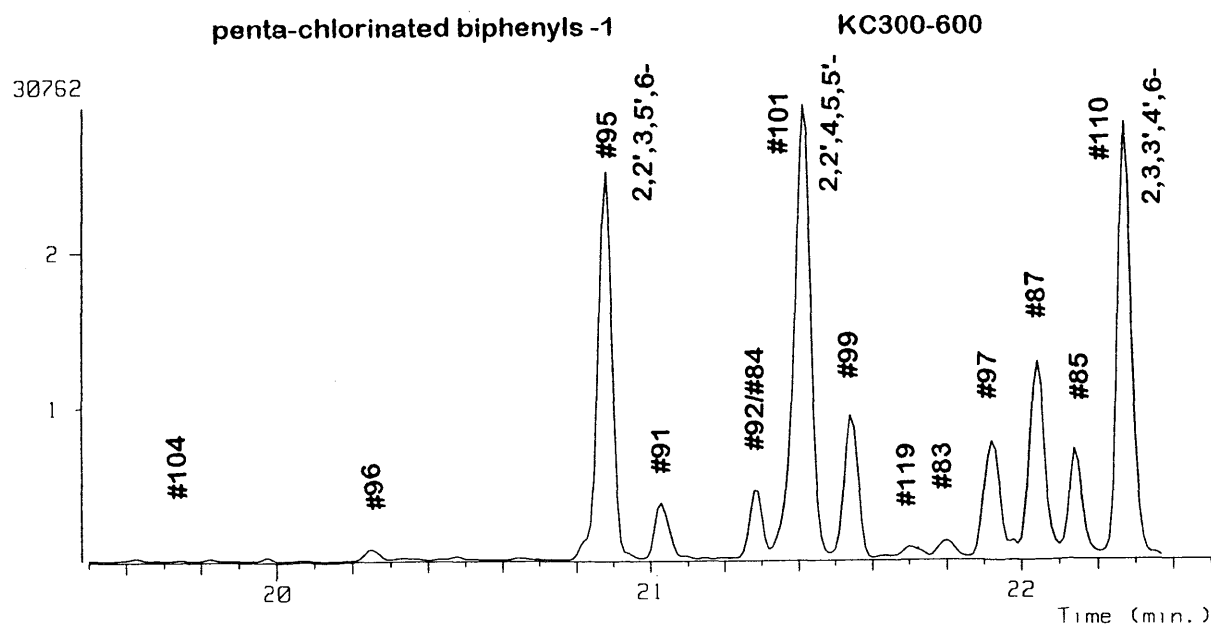
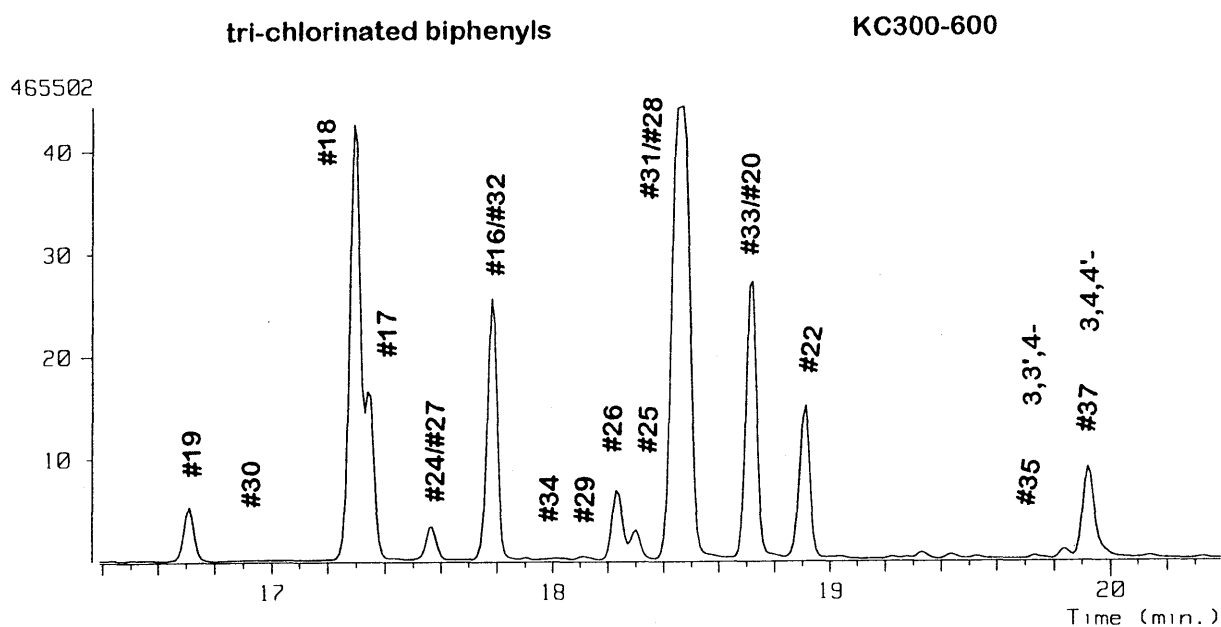
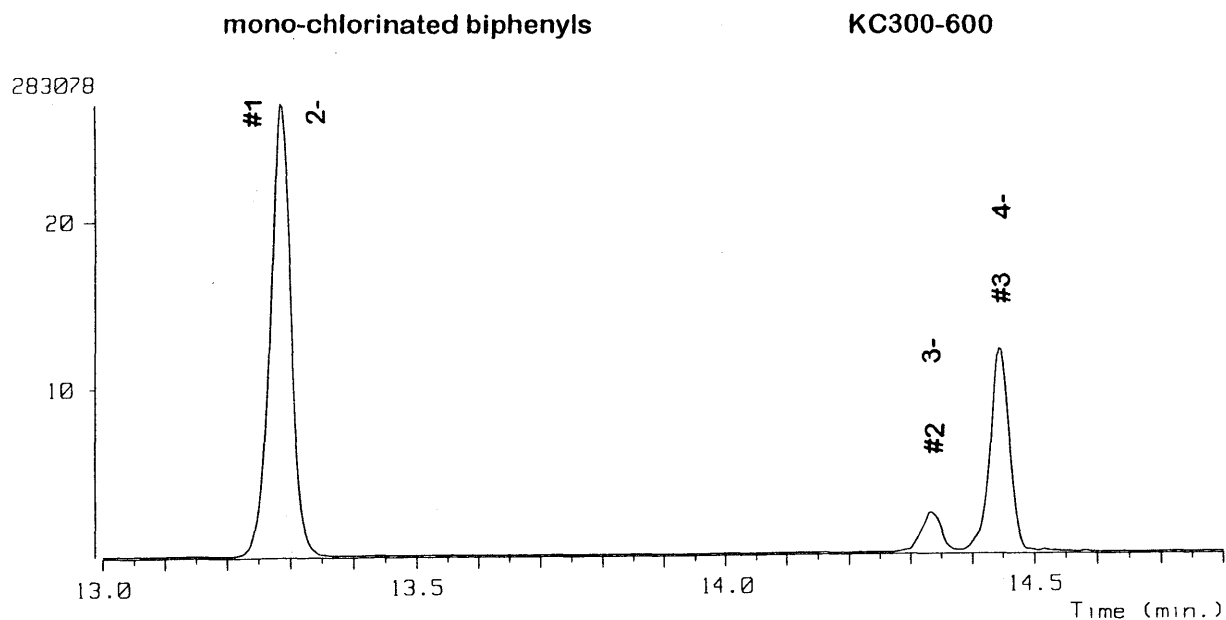
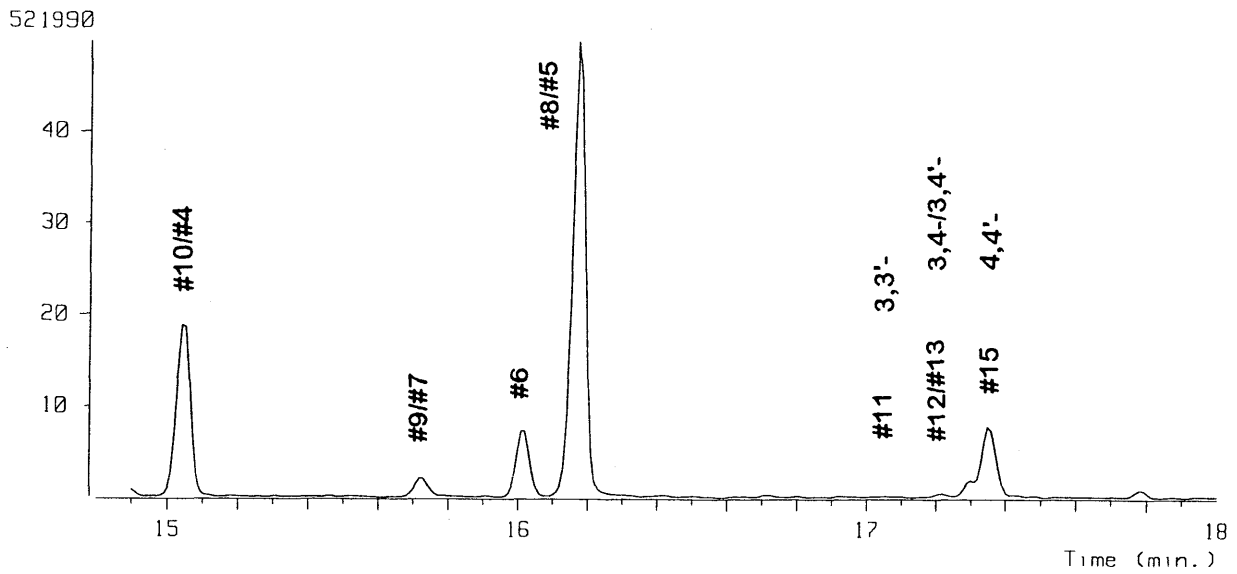


Fig.7-5-1 PCB の GC/MS-SIM クロマトグラム

(上から一塩化ビフェニル、三塩化ビフェニル、五塩化ビフェニル前半)

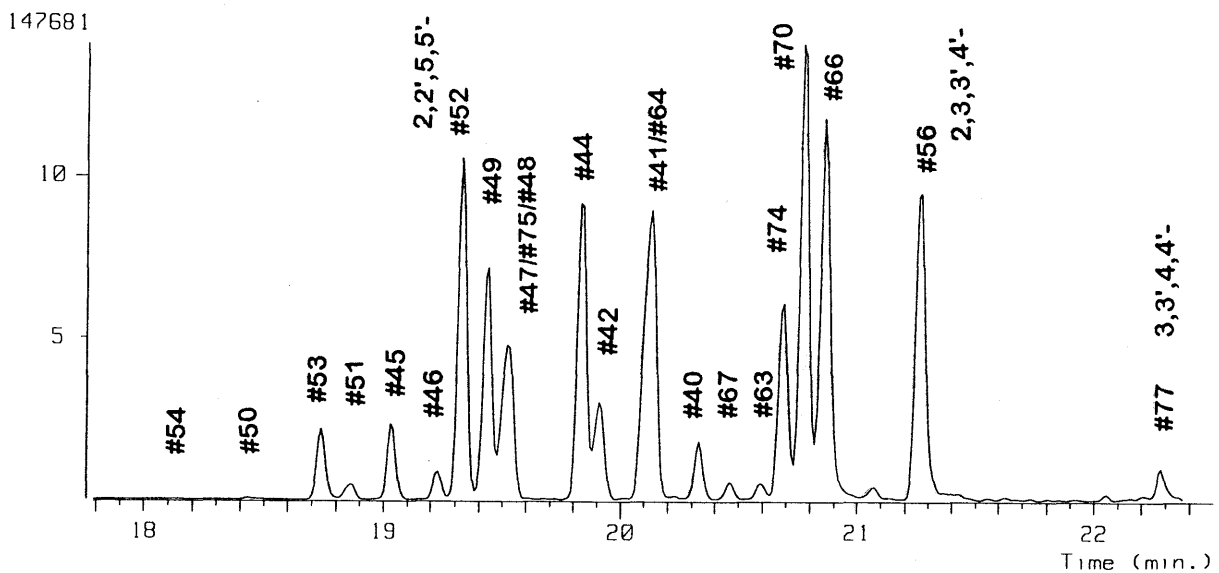
di-chlorinated biphenyls

KC300-600



tetra-chlorinated biphenyls

KC300-600



penta-chlorinated biphenyls -2

KC300-600

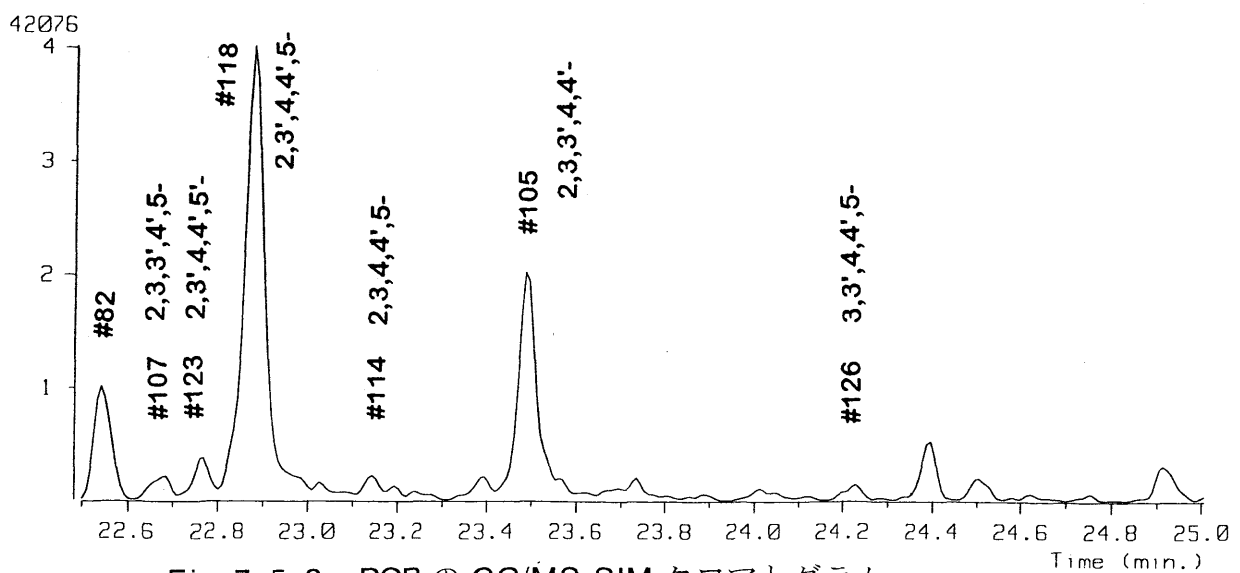


Fig.7-5-2 PCBのGC/MS-SIMクロマトグラム

(上から二塩化ビフェニル、四塩化ビフェニル、五塩化ビフェニル後半)

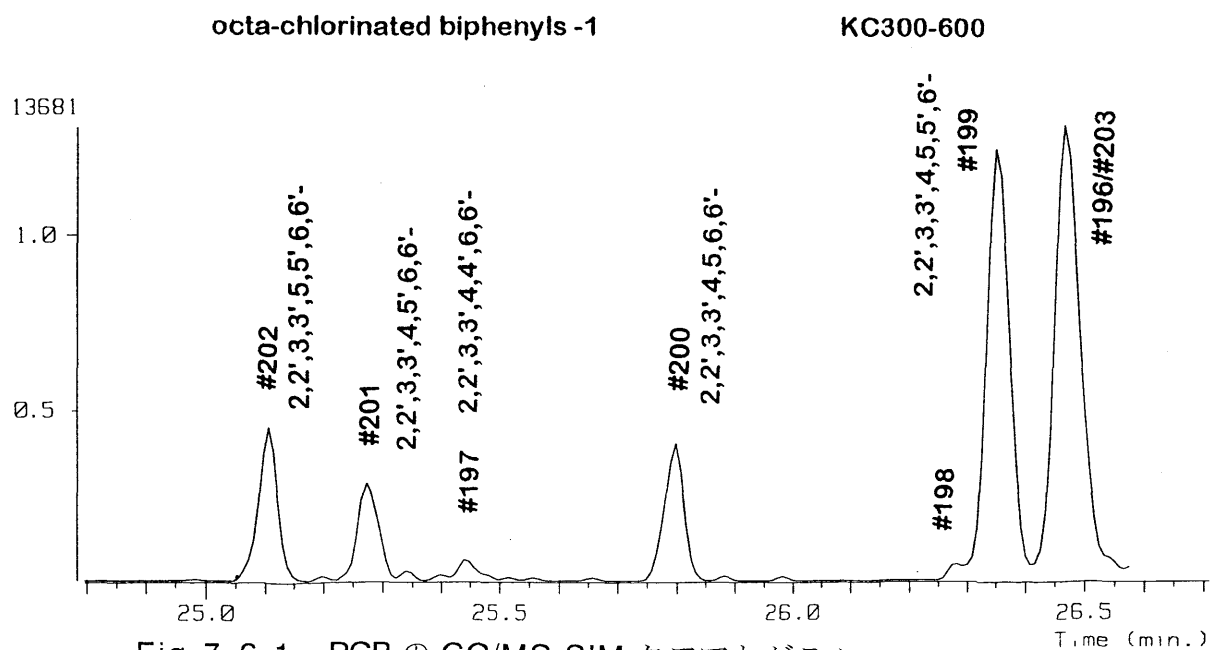
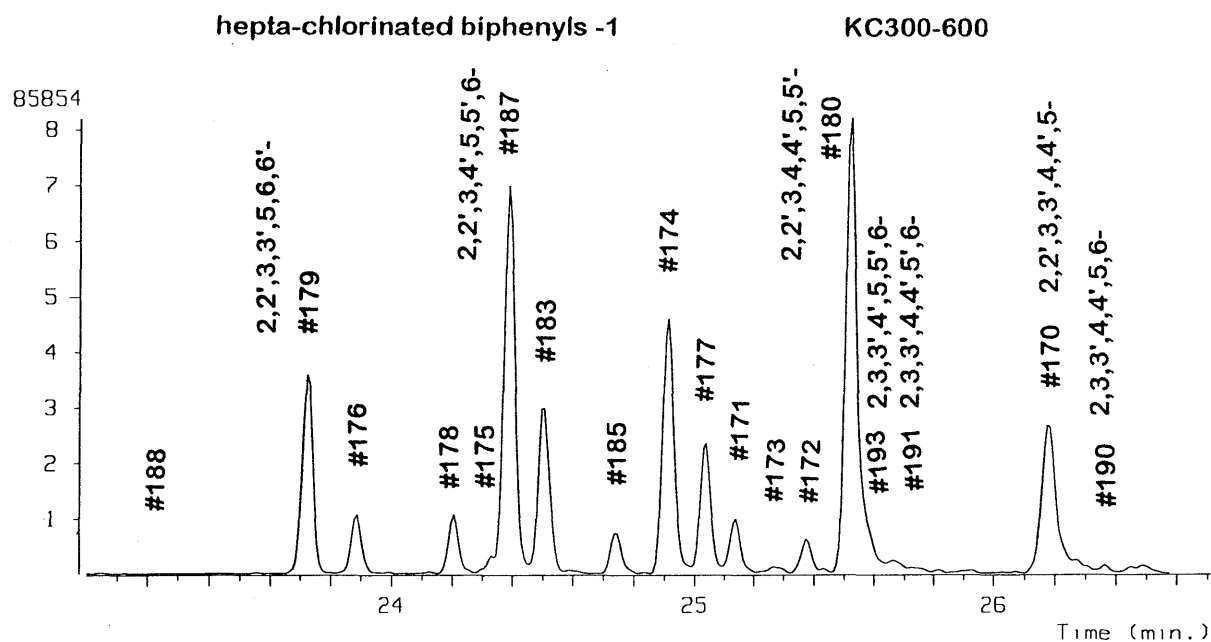
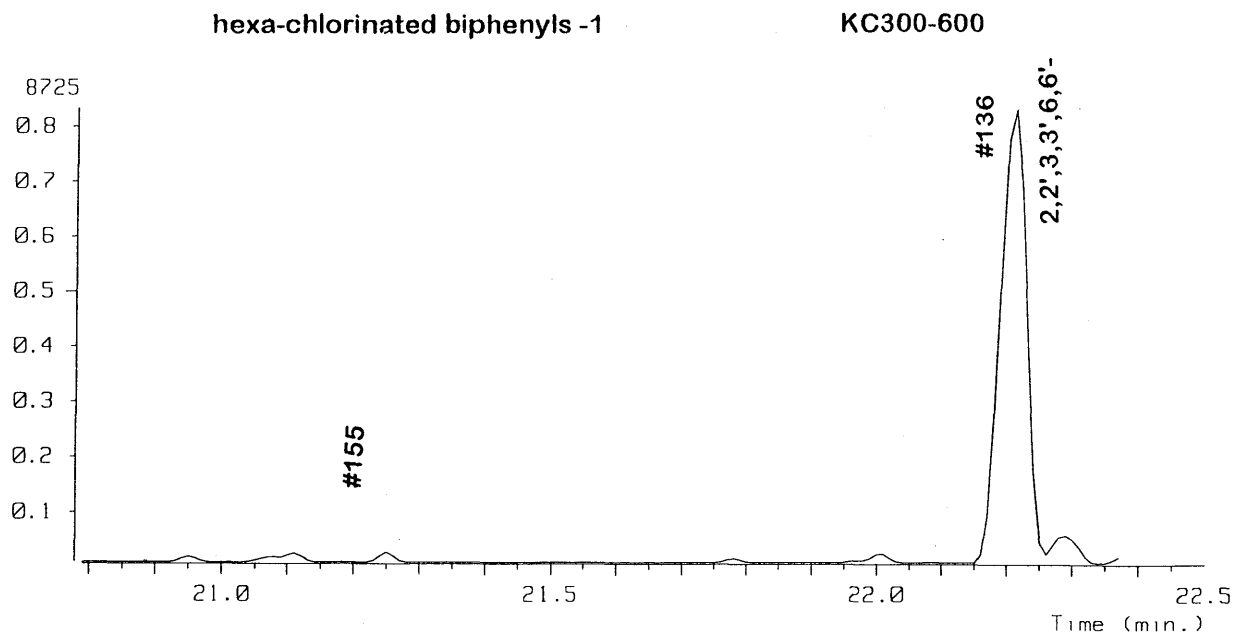
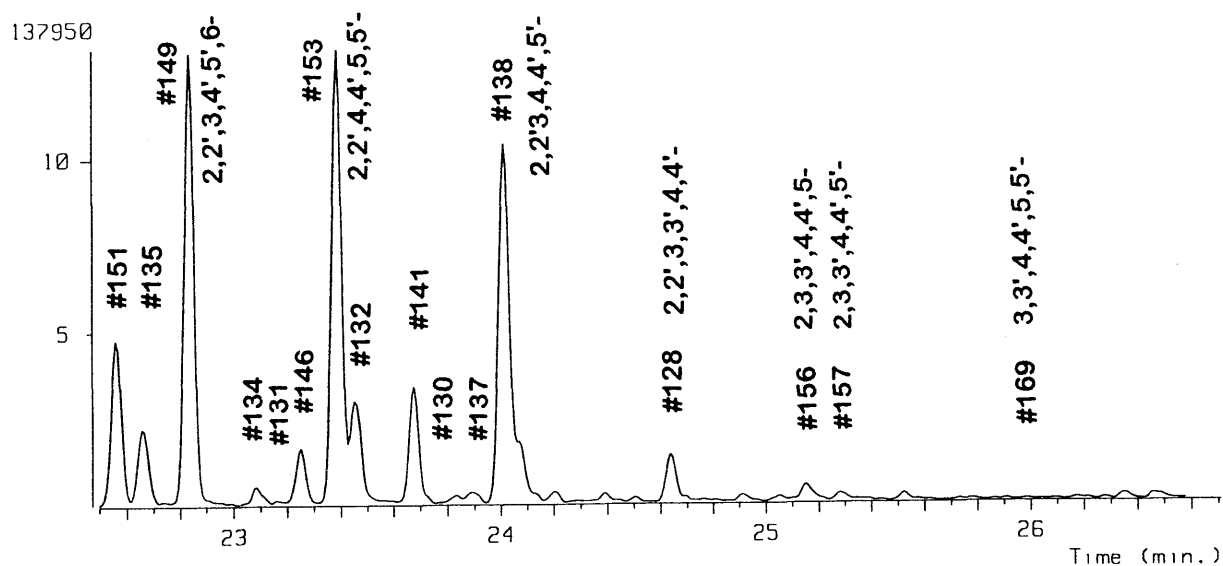


Fig.7-6-1 PCB の GC/MS-SIM クロマトグラム

(上から六塩化ビフェニル前半、七塩化ビフェニル前半、八塩化ビフェニル前半)

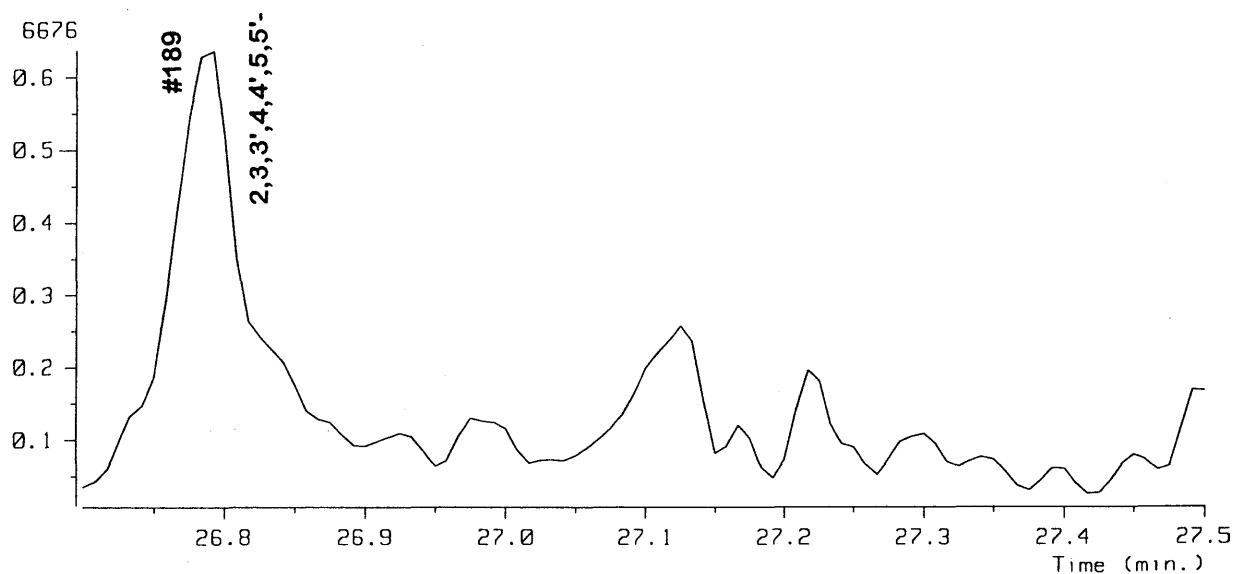
hexa-chlorinated biphenyls -2

KC300-600



hepta-chlorinated biphenyls -2

KC300-600



octa-chlorinated biphenyls -2

KC300-600

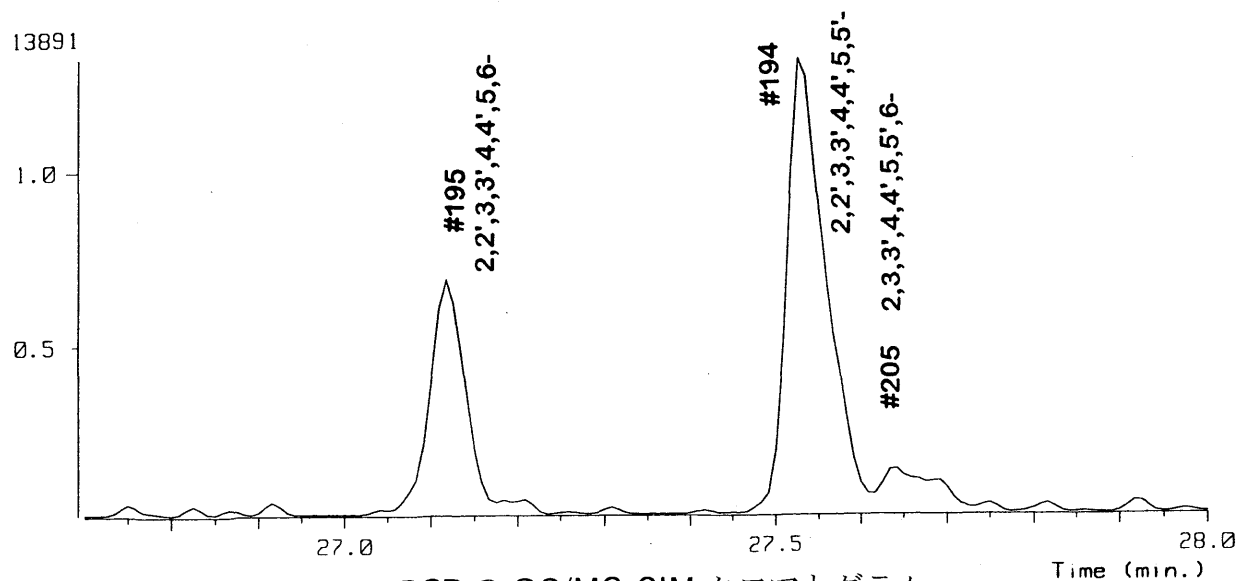


Fig.7-6-2 PCBのGC/MS-SIMクロマトグラム

(上から六塩化ビフェニル後半、七塩化ビフェニル後半、八塩化ビフェニル後半)

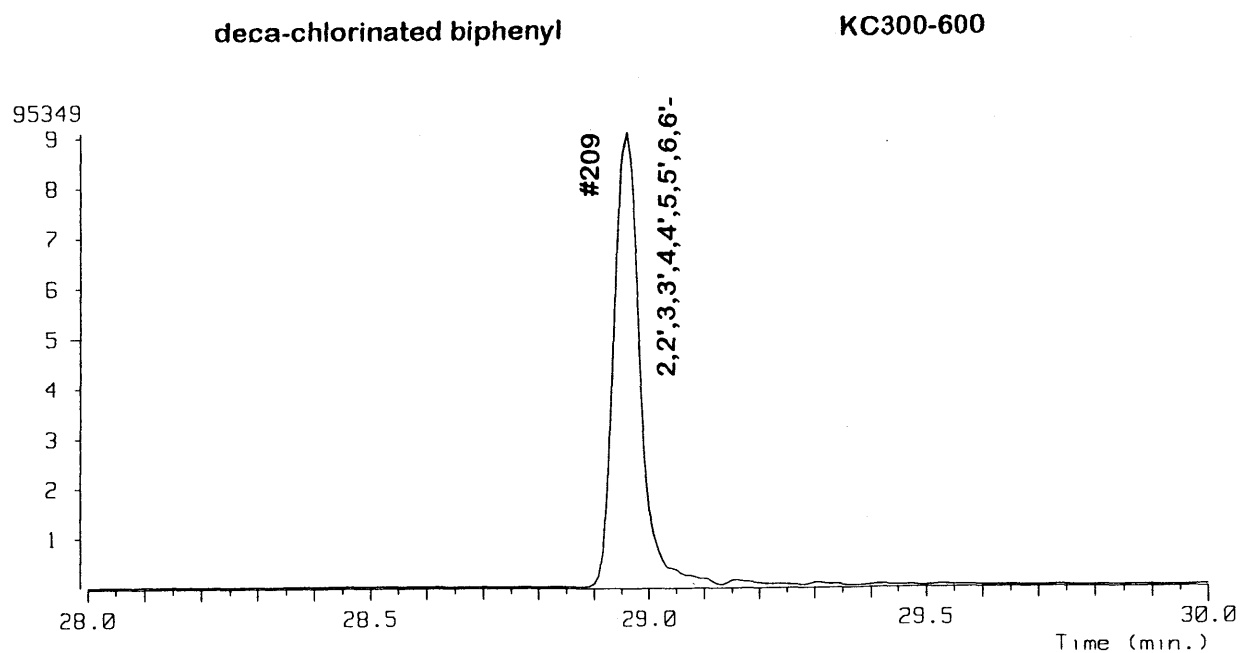
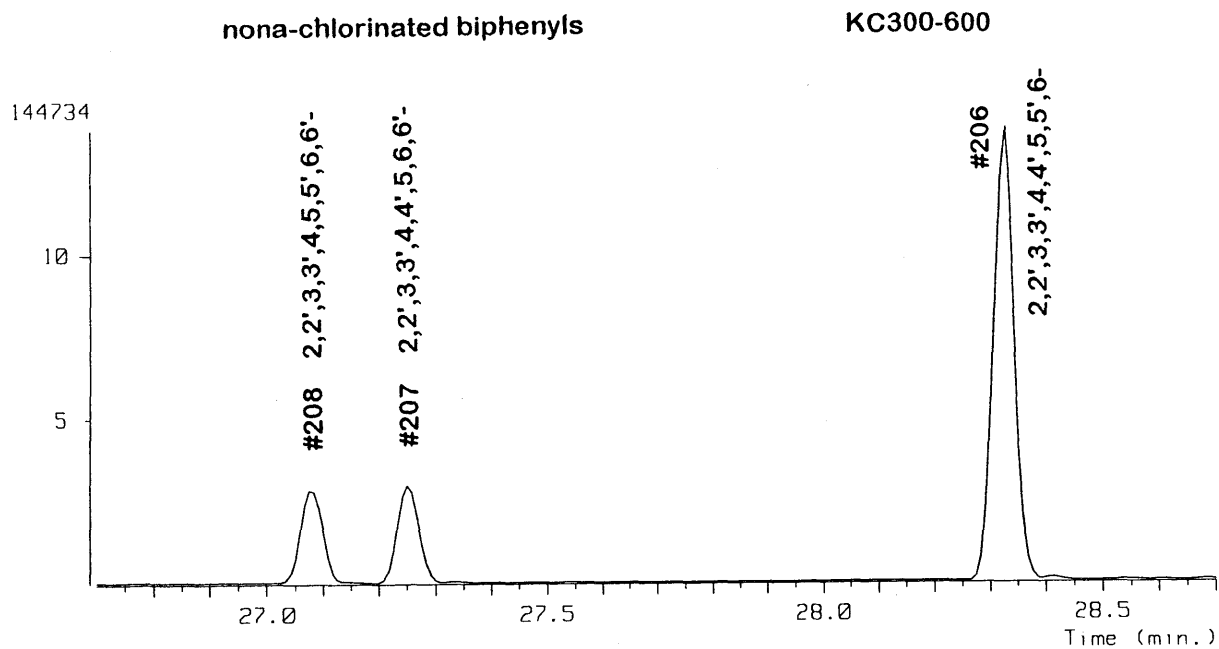


Fig.7-7 PCB の GC/MS-SIM クロマトグラム
(上から九塩化ビフェニル、十塩化ビフェニル)

Table.1 PCB IUPAC 番号と化学構造および CAS 番号

IUPAC	STRUCTURE	CAS-No.	IUPAC	STRUCTURE	CAS-No.	IUPAC	STRUCTURE	CAS-No.
1	2	2051-60-7	71	2,3',4',6	41464-46-4	141	2,2',3,4,5,5'	52712-04-6
2	3	2051-61-8	72	2,3',5,5'	41464-42-0	142	2,2',3,4,5,6	
3	4	2051-62-9	73	2,3',5',6		143	2,2',3,4,5,6'	68194-15-0
4	2,2'	13029-08-8	74	2,4,4',5		144	2,2',3,4,5',6	
5	2,3	16605-91-7	75	2,4,4',6	32598-12-2	145	2,2',3,4,6,6'	
6	2,3'		76	2,3',4',5'		146	2,2',3,4',5,5'	51908-16-8
7	2,4	33284-50-3	77	3,3',4,4'	32598-13-3	147	2,2',3,4',5,6	
8	2,4'	34883-43-7	78	3,3',4',5'	41464-48-6	148	2,2',3,4',5,6'	
9	2,5	34883-39-1	79	3,3',4,5'		149	2,2',3,4',5',6	38380-04-0
10	2,6	33146-45-1	80	3,3',5,5'	33284-52-5	150	2,2',3,4',6,6'	
11	3,3'	2050-67-1	81	3,4,4',5		151	2,2',3,5,5',6	52663-63-5
12	3,4	2974-92-7	82	2,2',3,3',4	52663-62-4	152	2,2',3,5,6,6'	
13	3,4'		83	2,2',3,3',5	60145-20-2	153	2,2',4,4',5,5'	35065-27-1
14	3,5	34883-41-5	84	2,2',3,3',6	52663-60-2	154	2,2',4,4',5,6'	60145-22-4
15	4,4'	2050-68-2	85	2,2',3,4,4'		155	2,2',4,4',6,6'	33979-03-2
16	2,2',3		86	2,2',3,4,5	55312-69-1	156	2,3,3',4,4',5	38380-08-4
17	2,2',4		87	2,2',3,4,5'	38380-02-8	157	2,3,3',4,4',5'	69782-90-7
18	2,2',5	37680-65-2	88	2,2',3,4,6	55215-17-3	158	2,3,3',4,4',6	
19	2,2',6	38444-73-4	89	2,2',3,4,6'		159	2,3,3',4,5,5'	
20	2,3,3'		90	2,2',3,4',5		160	2,3,3',4,5,6	41411-62-5
21	2,3,4	55702-46-0	91	2,2',3,4',6		161	2,3,3',4,5',6	
22	2,3,4'	38444-85-8	92	2,2',3,5,5'	52663-61-3	162	2,3,3',4',5,5'	
23	2,3,5		93	2,2',3,5,6	73575-56-1	163	2,3,3',4',5,6	
24	2,3,6	55702-45-9	94	2,2',3,5,6'		164	2,3,3',4,5',6	
25	2,3',4	55712-37-3	95	2,2',3,5',6	38379-99-6	165	2,3,3',5,5',6	
26	2,3',5	38444-81-4	96	2,2',3,6,6'		166	2,3,4,4',5,6	
27	2,3',6		97	2,2',3',4,5	41464-51-1	167	2,3',4,4',5,5'	52663-72-6
28	2,4,4'	7012-37-5	98	2,2',3',4,6	60233-25-2	168	2,3',4,4',5',6	
29	2,4,5	15862-07-4	99	2,2',4,4',5	38380-01-7	169	3,3',4,4',5,5'	32774-16-6
30	2,4,6	35693-92-6	100	2,2',4,4',6	39485-83-1	170	2,2',3,3',4,4',5	35065-30-6
31	2,4',5	16606-02-3	101	2,2',4,5,5'	37680-73-2	171	2,2',3,3',4,4',6	52663-71-5
32	2,4',6		102	2,2',4,5,6'	68194-06-9	172	2,2',3,3',4,5,5'	52663-74-8
33	2,3',4'	38444-86-9	103	2,2',4,5',6	60145-21-3	173	2,2',3,3',4,5,6	
34	2,3',5'		104	2,2',4,6,6'	56558-16-8	174	2,2',3,3',4,5,6'	38411-25-5
35	3,3',4'	38444-90-5	105	2,3,3',4,4	32598-14-4	175	2,2',3,3',4,5',6	
36	3,3',5'		106	2,3,3',4,5		176	2,2',3,3',4,6,6'	52663-65-7
37	3,4,4'		107	2,3,3',4',5		177	2,2',3,3',4',5,6	52663-70-4
38	3,4,5		108	2,3,3',4,5'		178	2,2',3,3',5,5',6	52663-67-9
39	3,4',5		109	2,3,3',4,6	74472-35-8	179	2,2',3,3',5,6,6'	52663-64-6
40	2,2',3,3'	38444-93-8	110	2,3,3',4',6	38380-03-9	180	2,2',3,4,4',5,5'	35065-29-3
41	2,2',3,4	52663-59-9	111	2,3,3',5,5'		181	2,2',3,4,4',5,6	74472-47-2
42	2,2',3,4'	36559-22-5	112	2,3,3',5,6		182	2,2',3,4,4',5,6'	60145-23-5
43	2,2',3,5	70362-46-8	113	2,3,3',5',6		183	2,2',3,4,4',5',6	52663-69-1
44	2,2',3,5'	41464-39-5	114	2,3,4,4',5	74472-37-0	184	2,2',3,4,4',6,6'	
45	2,2',3,6		115	2,3,4,4',6	74472-38-1	185	2,2',3,4,5,5',6	
46	2,2',3,6'	41464-47-5	116	2,3,4,5,6	18259-05-7	186	2,2',3,4,5,6,6'	74472-49-4
47	2,2',4,4'	2437-79-8	117	2,3,4',5,6	68194-11-6	187	2,2',3,4',5,5',6	52663-68-0
48	2,2',4,5		118	2,3',4,4',5	31508-00-6	188	2,2',3,4',5,6,6'	
49	2,2',4,5'	41464-40-8	119	2,3',4,4',6	56558-17-9	189	2,3,3',4,4',5,5'	39635-31-9
50	2,2',4,6	62796-65-0	120	2,3',4,5,5'	68194-12-7	190	2,3,3',4,4',5,6	41411-64-7
51	2,2',4,6'		121	2,3',4,5',6	56558-18-0	191	2,3,3',4,4',5',6	
52	2,2',5,5'	35693-99-3	122	2,3,3',4',5'		192	2,3,3',4,5,5',6	74472-51-8
53	2,2',5,6'	41464-41-9	123	2,3',4,4',5'		193	2,3,3',4',5,5',6	69782-91-8
54	2,2',6,6'	15968-05-5	124	2,3',4',5,5'	70424-70-3	194	2,2',3,3',4,4',5,5'	35694-08-7
55	2,3,3',4		125	2,3',4',5',6		195	2,2',3,3',4,4',5,6	52663-78-2
56	2,3,3',4'	41464-43-1	126	3,3',4,4',5		196	2,2',3,3',4,4',5,6'	42740-50-1
57	2,3,3',5		127	3,3',4,5,5'		197	2,2',3,3',4,4',6,6'	33091-17-7
58	2,3,3',5'	41464-49-7	128	2,2',3,3',4,4',5	38380-07-3	198	2,2',3,3',4,5,5',6	68194-17-2
59	2,3,3',6		129	2,2',3,3',4,5	55215-18-4	199	2,2',3,3',4,5,5',6'	52663-75-9
60	2,3,4,4'		130	2,2',3,3',4,5'	52663-66-8	200	2,2',3,3',4,5,6,6'	52663-73-7
61	2,3,4,5	33284-53-6	131	2,2',3,3',4,6	56030-56-9	201	2,2',3,3',4,5',6,6'	40186-71-8
62	2,3,4,6		132	2,2',3,3',4,6'	38380-05-1	202	2,2',3,3',5,5',6,6'	2136-99-4
63	2,3,4',5		133	2,2',3,3',5,5'	35694-04-3	203	2,2',3,4,4',5,5',6	
64	2,3,4',6	52663-58-8	134	2,2',3,3',5,6		204	2,2',3,4,4',5,6,6'	74472-52-9
65	2,3,5,6	33284-54-7	135	2,2',3,3',5	52744-13-5	205	2,3,3',4,4',5,5',6	
66	2,3',4,4'	32598-10-0	136	2,2',3,3',6,6'	38411-22-2	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6	40186-72-9
67	2,3',4,5		137	2,2',3,4,5	35694-06-5	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'	52663-79-3
68	2,3',4,5'		138	2,2',3,4,4',5'	35065-28-2	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'	52663-77-1
69	2,3',4,6	60233-24-1	139	2,2',3,4,4',6	56030-56-9	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	2051-24-3
70	2,3',4',5	32598-11-1	140	2,2',3,4,4',6'				

Table 2-1 PCB異性体のIUPAC番号、構造、保持時間、PTRIおよび相対比

塩素数	IUPAC	structure	R.T.	PTRI	Ratio
1	#1	2-	13.28	1397.5	0.6
1	#2	3-	14.34	1469	0.03
1	#3	4-	14.44	1475.8	0.2
2	#10/#4	2,6-/2,2'-	15.04	1617.3	20.7
2	#9/#7	2,5-/2,4-	15.72	1665.9	2.9
2	#6	2,3'-	16.01	1686.7	9.7
2	#8/#5	2,4'-/2,3-	16.17	1698.1	30
2	#14	3,5'-	16.49	1722	0
(3)	(#19)	(2,2',6-)	16.7	1737.6	-
2	#11	3,3'-	17.04	1763	0.1
2	#12/#13	3,4-/3,4'-	17.21	1775.7	0.5
(3)	(#18)	(2,2',5-)	17.29	1781.7	-
2	#15	4,4'-	17.35	1786.2	13.1
3	#19	2,2',6-	16.7	1737.6	8.2
3	#30	2,4,6-	16.91	1753.3	0
3	#18	2,2',5-	17.29	1781.7	42.5
3	#17	2,2',4-	17.34	1785.4	28.9
3	#24/#27	2,3,6-/2,3',6-	17.56	1802	5.8
3	#16/#32	2,2',3-/2,4',6-	17.78	1819.3	32.3
3	#23	2,3,5-	17.9	1828.7	0.2
3	#34	2,3',5'-	18	1836.6	0.2
3	#29	2,4,5-	18.11	1845.2	0.2
3	#26	2,3',5-	18.23	1854.6	13
3	#25	2,3',4-	18.29	1859.3	5.1
3	#31/#28	2,4',5-/2,4,4'-	18.47	1873.5	64.4
3	#33/#20	2,3',4'-/2,3,3'-	18.71	1892.4	35.4
3	#22	2,3,4'-	18.9	1907.6	26.4
(4)	(#45)	(2,2',3,6-)	19.03	1918.3	-
(4)	(#46)	(2,2',3,6'-)	19.23	1934.8	-
(4)	(#52)	(2,2',5,5'-)	19.33	1943	-
(4)	(#49)	(2,2',4,5'-)	19.43	1951.3	-
(4)	(#47/#75/#48)	(2,2',4,4'-/2,4,4',6-/2,2',4,5-)	19.52	1958.7	-
3	#35	3,3',4-	19.73	1976	0
(4)	(#44)	(2,2',3,5'-)	19.83	1984.2	-
3	#37	3,4,4'-	19.92	1991.6	22.4
(4)	(#41/#64)	(2,2',3,4-/2,3,4',6-)	20.12	2008.4	-
(4)	(#40)	(2,2',3,3'-)	20.33	2026.3	-

Table 2-2 PCB異性体のIUPAC番号、構造、保持時間、PTRIおよび相対比

塩素数	IUPAC	structure	R.T.	PTRI	Ratio
4	#54	2,2',6,6'-	18.12	1846	0.1
4	#50	2,2',4,6-	18.44	1871.1	0.1
4	#53	2,2',5,6'-	18.74	1894.7	3.3
4	#51	2,2',4,6'-	18.86	1904.3	1
4	#45	2,2',3,6-	19.03	1918.3	3.3
4	#46	2,2',3,6'-	19.23	1934.8	1.3
4	#52	2,2',5,5'-	19.33	1943	16.8
4	#49	2,2',4,5'-	19.43	1951.3	12.3
4	#47/#75/#48	2,2',4,4'-/2,4,4',6-/2,2',4,5-	19.52	1958.7	9.8
4	#44	2,2',3,5'-	19.83	1984.2	14.8
4	#42	2,2',3,4'-	19.91	1990.8	6.5
4	#41/#64	2,2',3,4-/2,3,4',6-	20.13	2009.2	19.9
4	#40	2,2',3,3'-	20.33	2026.3	3
4	#67	2,3',4,5-	20.46	2037.4	0.9
4	#63	2,3,4',5-	20.59	2048.5	1
4	#74	2,4,4',5-	20.68	2056.2	11.1
4	#70	2,3',4',5-	20.77	2063.8	24.3
4	#66	2,3',4,4'-	20.86	2071.5	21.4
4	#55	2,3,3',4-	21.06	2088.6	0.8
4	#60/#56	2,3,4,4'-/2,3,3',4'-	21.26	2105.9	19.9
4	#77	3,3',4,4'-	22.27	2196.5	1.2
5	#104	2,2',4,6,6'-	19.72	1975.2	0.01
5	#96	2,2',3,6,6'-	20.24	2018.6	0.2
5	#100	2,2',4,4',6-	20.45	2036.5	0.03
5	#95	2,2',3,5',6-	20.87	2072.4	18
5	#91	2,2',3,4',6-	21.03	2086	2.8
5	#92/#84	2,2',3,5,5'-/2,2',3,3',6-	21.28	2107.7	2.4
5	#101	2,2',4,5,5'-	21.41	2119.4	26.3
5	#99	2,2',4,4',5-	21.54	2131	6.4
5	#119	2,3',4,4',6-	21.69	2144.5	0.1
5	#83	2,2',3,3',5-	21.8	2154.4	0.5
5	#97	2,2',3',4,5-	21.92	2165.1	5.3
5	#87	2,2',3,4,5'-	22.04	2175.9	8.3
5	#85	2,2',3,4,4'-	22.14	2184.9	3.3
5	#110	2,3,3',4',6-	22.27	2196.5	20.3
5	#82	2,2',3,3',4-	22.54	2221.6	1
5	#124	2,3',4',5,5'-	22.67	2233.7	0.3
5	#107	2,3,3',4',5-	22.76	2242.1	0.3
5	#118	2,3',4,4',5-	22.88	2253.3	5.2
5	#114	2,3,4,4',5-	23.13	2276.6	0.3
5	#122	2,3,3',4',5'-	23.25	2287.7	0.04
(6)	(#132)	(2,2',3,3',4,6'-)	23.38	2299.9	-
5	#105	2,3,3',4,4'-	23.48	2309.6	2.8
(7)	(#176)	(2,2',3,3',4,6,6'-)	23.88	2348.3	-
(6)	(#138)	(2,2',3,4,4',5'-)	24.02	2361.9	-
5	#126	3,3',4,4',5-	24.21	2380.3	0
(6/6)	(#128/#167)	(2,2',3,3',4,4'-/2,3',4,4',5,5'-)	24.62	2420.8	-
(7)	(#172)	(2,2',3,3',4,5,5'-)	25.37	2495.9	-

Table 2-3 PCB異性体のIUPAC番号、構造、保持時間、PTRIおよび相対比

塩素数	IUPAC	structure	R.T.	PTRI	Ratio
6	#155	2,2',4,4',6,6'-	21.19	2099.6	0
6	#136	2,2',3,3',6,6'-	22.2	2190.3	6
6	#151	2,2',3,5,5',6'-	22.56	2223.4	31.6
6	#135	2,2',3,3',5,6'-	22.66	2232.8	16.8
6	#147	2,2',3,4',5,6'-	22.74	2240.2	0.5
6	#149	2,2',3,4',5',6'-	22.83	2248.6	79.4
6	#134	2,2',3,3',5,6'-	23.08	2271.9	3.8
6	#131	2,2',3,3',4,6'-	23.24	2286.8	10.9
6	#153	2,2',4,4',5,5'-	23.38	2299.9	91.2
6	#132	2,2',3,3',4,6'-	23.45	2306.6	22.6
6	#138	2,2',3,4,4',5'-	24.01	2360.9	112.8
6	#158	2,3,3',4,4',6'-	24.19	2378.4	2.8
6/(7)	#129/(#187)	2,2',3,3',4,5'-(2,2',3,4',5,5',6'-)	24.38	2396.8	1.7
(7)	(#183)	(2,2',3,4,4',5',6'-)	24.5	2408.7	-
6	#128/#167	2,2',3,3',4,4'-/2,3',4,4',5,5'-	24.63	2421.8	8.3
(7)	(#174)	(2,2',3,3',4,5,6'-)	24.91	2449.8	-
(7)	(#177)	(2,2',3,3',4',5,6'-)	25.03	2461.8	-
6/(8)	#156/(#202)	2,3,3',4,4',5'-(2,2',3,3',5,5',6,6'-)	25.15	2473.9	5.5
6/(8)	#157/(#201)	2,3,3',4,4',5'-(2,2',3,3',4,5',6,6'-)	25.52	2511.4	1.7
6	#169	3,3',4,4',5,5'-	25.97	2558.5	0.1
7	#188	2,2',3,4',5,6,6'-	23.23	2285.9	0
7	#179	2,2',3,3',5,6,6'-	23.72	2332.8	0.7
7	#176	2,2',3,3',4,6,6'-	23.88	2348.3	0.2
7	#186	2,2',3,4,5,6,6'-	23.96	2356.1	0.001
7	#178	2,2',3,3',5,5',6'-	24.2	2379.4	0.2
7	#187	2,2',3,4',5,5',6'-	24.38	2396.8	1.4
7	#183	2,2',3,4,4',5',6'-	24.49	2407.7	0.6
7	#185	2,2',3,4,5,5',6'-	24.73	2431.8	0.1
7	#174	2,2',3,3',4,5,6'-	24.91	2449.8	1
7	#177	2,2',3,3',4',5,6'-	25.02	2460.8	0.5
7	#171	2,2',3,3',4,4',6'-	25.12	2470.9	0.2
7	#173	2,2',3,3',4,5,6'-	25.27	2485.9	0.03
7	#172	2,2',3,3',4,5,5'-	25.37	2495.9	0.1
7	#180	2,2',3,4,4',5,5'-	25.51	2510.4	2.2
7	#170/#190	2,2',3,3',4,4',5'-/2,3,3',4,4',5,6'-	26.17	2579.4	0.8
(8)	(#199)	(2,2',3,3',4,5,5',6'-)	26.34	2597.2	-
7	#189	2,3,3',4,4',5,5'-	26.79	2645.8	0.03
8	#202	2,2',3,3',5,5',6,6'-	25.1	2468.9	1.6
8	#201	2,2',3,3',4,5',6,6'-	25.27	2485.9	1.3
8	#204	2,2',3,4,4',5,6,6'-	25.35	2494	0.01
8	#197	2,2',3,3',4,4',6,6'-	25.43	2502	0.2
8	#200	2,2',3,3',4,5,6,6'-	25.79	2539.7	1.1
8	#198	2,2',3,3',4,5,5',6'-	26.28	2590.9	0.01
8	#199	2,2',3,3',4,5,5',6'-	26.34	2597.2	7.4
8	#203/196	2,2',3,4,4',5,5',6'-/2,2',3,3',4,4',5,6'-	26.46	2610.1	8.5
8	#195	2,2',3,3',4,4',5,6'-	27.12	2681.6	4.9
8	#194	2,2',3,3',4,4',5,5'-	27.53	2726.7	10.4
8	#205	2,3,3',4,4',5,5',6'-	27.65	2740	1
9	#208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-	27.08	2677.2	0.2
9	#207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-	27.24	2694.5	0.1
9	#206	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-	28.33	2816.4	2.7
10	#209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-	28.98	2891.5	0

Table 3 PCB異性体の検出限界(pg/m³)

IUPAC No.	Structure	(pg/m ³)	変動係数(%)
1	2-	0.44	5.9
3	4-	0.6	7.9
10	2,6-	0.25	3.5
15	4,4'-	0.29	4.4
30	2,4,6-	0.23	4.6
37	3,4,4'-	0.22	7.6
54	2,2',6,6'-	0.13	7.2
77	3,3',4,4'-	0.07	11
104	2,2',4,6,6'-	0.06	6.6
126	3,3',4,4',5'-	0.11	8.1
155	2,2',4,4',6,6'-	0.07	8.5
169	3,3',4,4',5,5'-	0.05	6
188	2,2',3,4',5,6,6'-	0.11	5.2
189	2,3,3',4,4',5,5'-	0.07	7.3
202	2,2',3,3',5,5',6,6'-	0.1	11
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-	0.04	5.7
208	2,2',3,3',4,5,5',6-	0.07	6.7
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-	0.04	10
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-	0.06	11

Table 4 環境大気中PCB濃度(pg/m³) (1997.12.25)

(pg/m ³)	Blank	No.1	No.2	No.3
4-	0.12	12	13	12
2,4'-/2,3-	0.16	22	25	24
2,4',5-/2,4,4'-	0	69	76	71
2,3',4',5-	0.072	9.6	11	13
2,2',4,5,5'-	0.036	8.7	8.6	11
2,3',4,4',5-	0.043	6.1	5.9	7.5
2,2',3,3',6,6'-	0	0.66	0.56	0.7
2,2',4,4',5,5'-	0.064	0.98	1.1	1.3
2,2',3,4,4',5,5'-	0.01	0.31	0.27	0.23
2,3,3',4,4',5,5'-	0	0.06	0.07	0.09
2,2',3,3',4,5,5',6'-	0	0.06	0.06	0.05
2,2',3,3',4,4',5,5'-	0	0.05	0.06	0.03
2,2',3,3',4,4',5,5',6'-	0	0	0.03	0
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-	0	0	0.01	0

3台のサンプラーによる同時サンプリング結果(n=3)

Table 5 環境大気のPCB気相中存在比率 (1997.12.25)

(vapor %)	No.1	No.2	No.3
4-	99.5	99.5	99.5
2,4'-/2,3-	99.6	99.7	99.7
2,4',5-/2,4,4'-	99.7	99.8	99.8
2,3',4',5-	98.8	98.8	98.7
2,2',4,5,5'-	98.7	98.7	98.2
2,3',4,4',5-	94.9	95	93.3
2,2',3,3',6,6'-	97.4	97.3	97.1
2,2',4,4',5,5'-	82.9	86.1	80.8
2,2',3,4,4',5,5'-	79.5	67.4	51.9

3台のサンプラーによる同時サンプリング結果

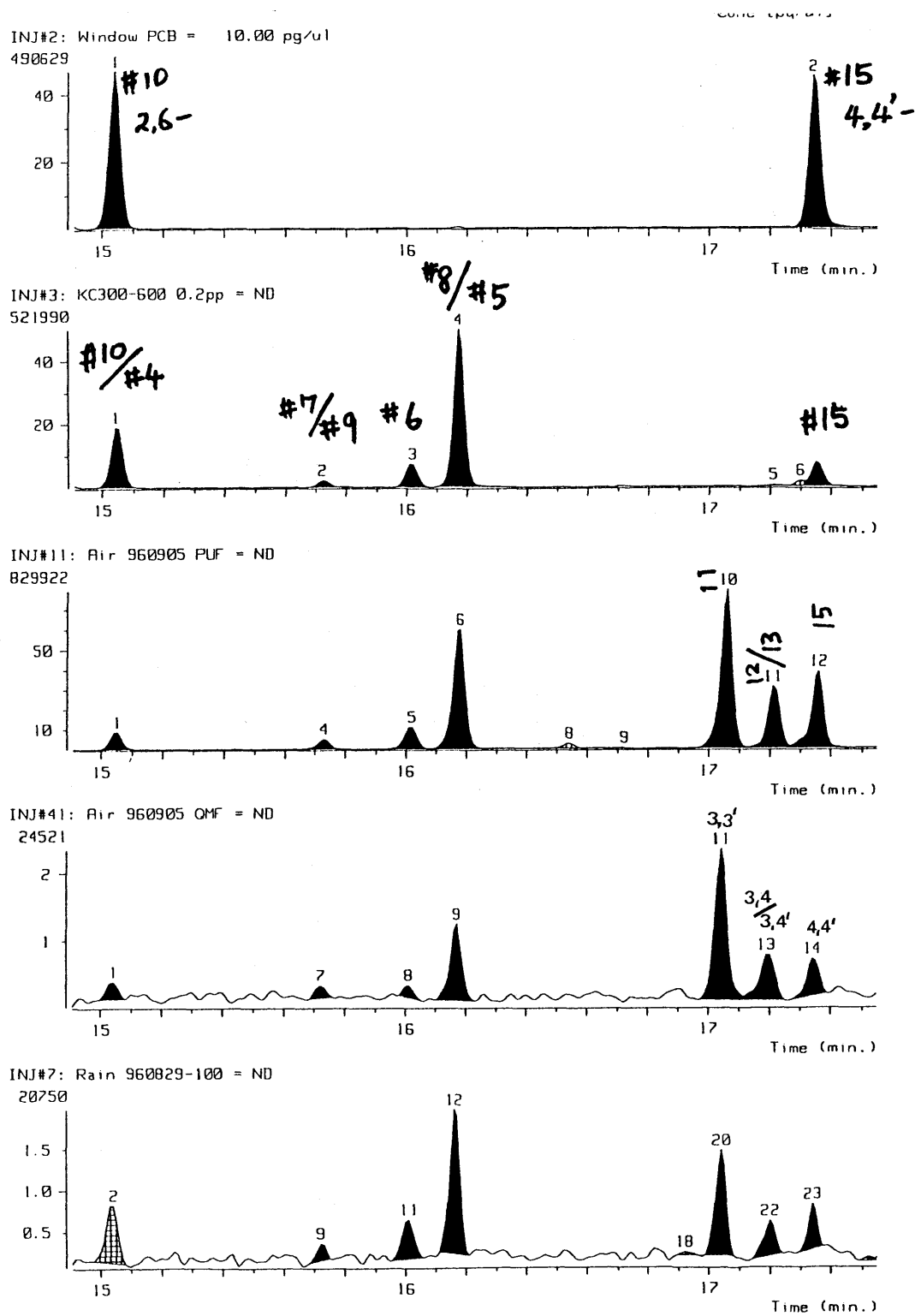


Fig.8-1 環境大気および雨水の分析例 (2 塩化ビフェニルGC/MS-SIMクロマトグラム)
(上から Window 用 PCB、KC300-600、大気(気相)、大気(粒子状)、雨水試料)

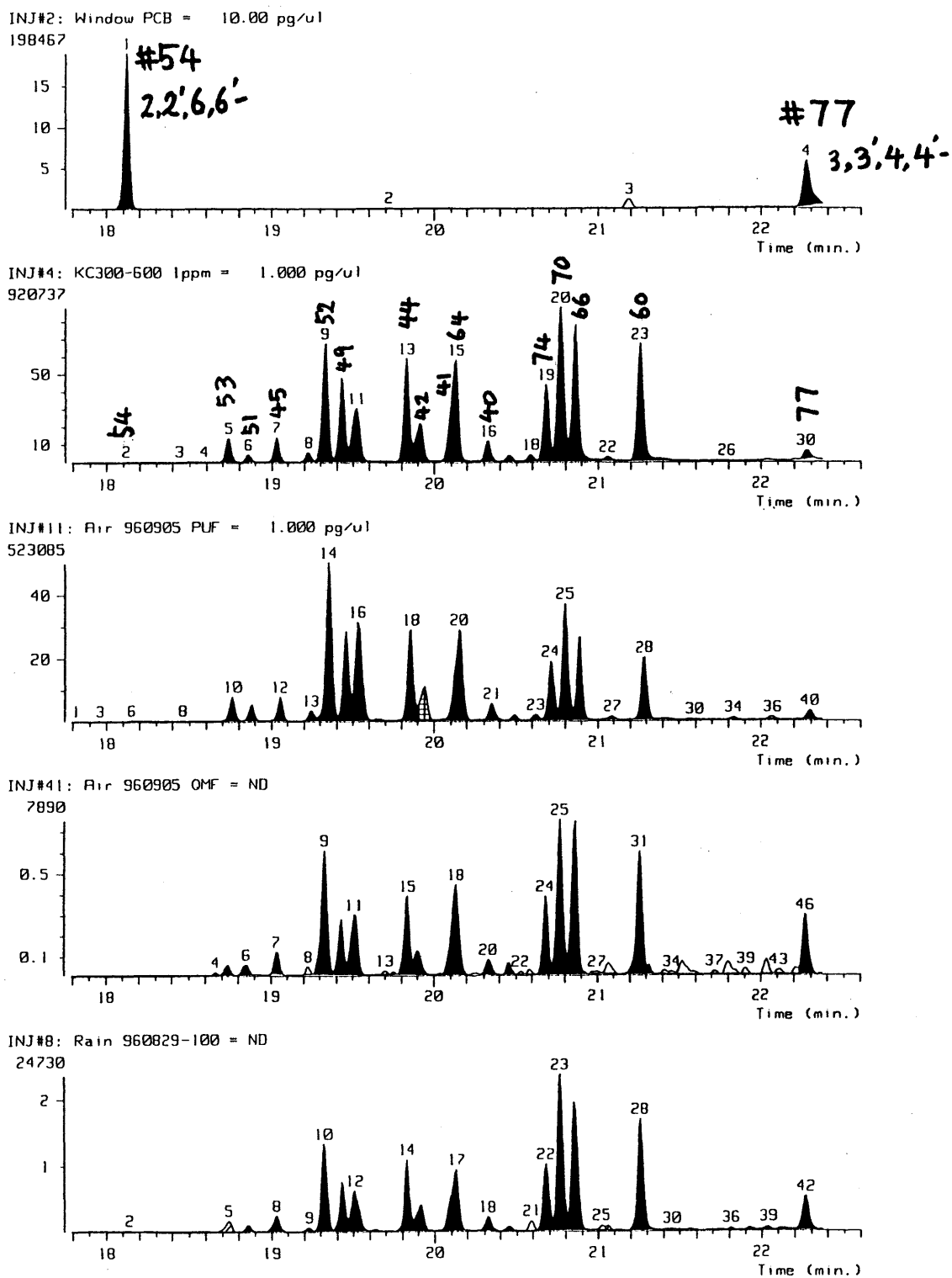


Fig.8-2 環境大気および雨水の分析例 (4 塩化ビフェニルGC/MS-SIMクロマトグラム)

(上から Window 用 PCB、KC300-600、大気(気相)、大気(粒子状)、雨水試料)

【吸着捕集剤の調製】

ソックスレー抽出装置の抽出器の溶媒が循環する管が詰まる、あるいは流速が減少すると、溶媒がうまく循環せず、抽出効率が低下する。また、溶媒乾固など、トラブルの原因となることがある。

【試料捕集法】

隙間があると、空気の流路が出来て、一部 PUF を通過する割合が減るので、フォルダーより少し大きめのポリウレタンフォームを用いて、隙間なくフィットさせる。

固くなった古い O-リングを使用した場合、試料捕集中に空気が漏れる場合がある。

【ソックスレー抽出】

ポリウレタンフォームの抽出に用いるソックスレー抽出器は、受器フラスコ(500mL) の約半分 250mL 程度の溶媒で、オーバーフローする。150~200mL 程度入れておいたソックスレー抽出器(大) に、オーバーフローするまで溶媒を追加すると、合計 400mL 程度となる。使用する溶媒が少ないと、受器フラスコ部分が乾固してしまう危険がある。ソックスレーの冷却水については、夜間は水圧が変化し、水量が増加するので十分注意して流す。冷却効率が悪いと、溶媒が減少してフラスコ乾固の原因となる。石英繊維ろ紙の抽出に用いるソックスレー抽出器(小)は、受器フラスコ(150mL) の約半分 75mL 程度の溶媒で、オーバーフローする。75mL 程度入れておいたソックスレー抽出器(小)に、オーバーフローするまで溶媒を追加すると、合計 150mL 程度となる。ソックスレー抽出器(大)で、アセトン溶媒の場合、溶媒が循環する目安は、20 分/回程度である。16 時間~24 時間だと 48~72 回程度、循環することになる。

溶媒がオーバーフローする直前であれば、試料量が最小となり、次のステップでの濃縮操作時間が短縮される。

【ヘキサン転溶操作】

この一連の操作で用いる水はすべて残農用ヘキサンで洗浄したものである。

【硫酸処理】

濃硫酸での処理は、分液ロート内に残った水と反応して、発熱するので十分注意して行なう。

この一連の操作で用いる水はすべて残農用ヘキサンで洗浄したものである。

【脱水、濃縮】

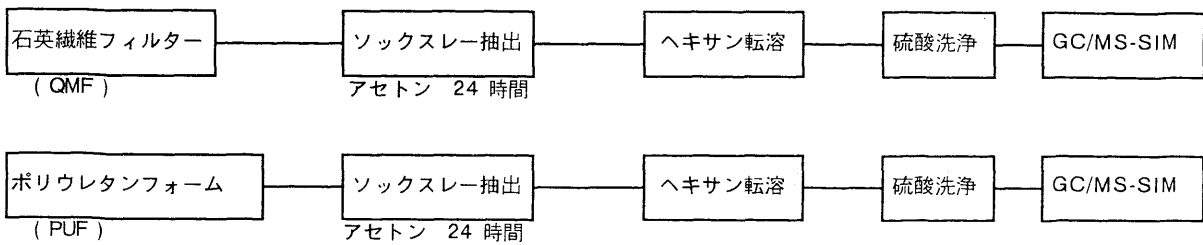
KD 濃縮器あるいはロータリーエバポレータを用いる場合、減圧にすると室内汚染の影響を受けるので、アセトン程度であれば、常圧で加熱濃縮するほうがよい。

【標準溶液の調製】

EC-1430 : PCB 溶出 window 決定混合物(5% phenyl methyl siloxane)は、PCB の IUPAC 番号 #0, #1, #3, #10, #15, #30, #37, #54, #77, #104, #126, #155, #169, #188, #189, #202, #194, #208, #206, #209 の各異性体を含んでいる。これらの異性体混合物は、GC カラムとして、5% phenyl methyl siloxane を用いて測定した場合の、各塩化物の中で、最初と最後に溶出する異性体のリストである。4 塩化物を例に上げると、4 個ともオルソ位に塩素が置換した 2,2',6,6'-異性体(IUPAC 番号: #54)と、コプラナ PCB として有名な、オルソ位に塩素を持たない 3,3',4,4'-異性体(IUPAC 番号: #77)が、GC クロマト上では、最初と最後のピークとなる。但し、3 塩化と 8 塩化ビフェニルは例外である。注意:3 塩化ビフェニルの中で溶出 1 番目の congener は#19、#30 は 2 番目の congener である。8 塩化ビフェニルの中で#194 は、最後から 2 番目の congener である。

EC-1431 : PCB Predominant Congener Mixture (5% phenyl methyl siloxane)は、PCB IUPAC 番号 #0, #1, #15, #28, #52, #118, #153, #180, #194, #206, #209 の各異性体を含んでいる。これらの異性体混合物は、各塩化物の中で PCB 製品中に最も多く含まれる異性体のリストである。

【分析法フローチャート】



【マスペクトル】

Fig.5 に PCB 各塩化物ののマスペクトルを示す。

【検量線】

Fig.6 に 1pg~100pg の範囲の、各 PCB 異性体の検量線を示す。

【クロマトグラム】

Fig.7 に PCB 各塩化物のクロマトグラムを示す。これは、5% phenyl methyl siloxane で、分析した場合の、PCB 異性体の最も早く溶出するピークと最後に溶出するピークを含む EC-1430 (PCB 溶出 window 決定混合物)のクロマトグラムである。含まれる異性体は、IUPAC 番号 #0, #1, #3, #10, #15, #30, #37, #54, #77, #104, #126, #155, #169, #188, #189, #202, #194, #208, #206, #209 である。4 塩化物を例にとって説明すると、4 個の塩素がすべてオルソ位に結合している 2,2',6,6'-四塩化ビフェニル(#54)が、4 塩化物の中で最も早く溶出する異性体であり、オルソ位に塩素が置換されていない 3,3',4,4'-四塩化ビフェニル(#77)が最後に溶出する。従って、クロマトグラムの最初と最後の PCB 異性体溶出ウインドウの外側に存在するピークは、定量すべき PCB ではないことを示す。(注意:3 塩化ビフェニルの中で溶出 1 番目の congener は#19、#30 は 2 番目の congener である。8 塩化ビフェニルの中で#194 は、最後から 2 番目の congener である。)

Fig.7-2～ Fig.7-4 に、KC300～KC600 等量混合物の TIC クロマトグラムを示す。PCB 各異性体は、異性体溶出順序とピークパターンを参考にしながら、同定する。PCB 異性体は、高塩素化 PCB と溶出範囲が重複するので、同定する場合は、塩素がとれた、フラグメントに注意を要する。

Fig.7-5～ Fig.7-7 に、KC300～KC600 等量混合物の高分解能 GC/MS-SIM クロマトグラムを示す。

【PCB 異性体の同定】

Table 1 に PCB 異性体の IUPAC 番号、化学構造、CAS 番号を示す。Table 2 に PCB 異性体の保持時間、PTRI データ、および異性体の相対比を PCB 異性体の同定結果とともに示す。

【環境大気および雨水の分析例】

Fig.8 に 研究所屋上で大気試料を約 1000m³ を吸引捕集した試料、および雨水サンプラーにて捕集した雨水試料の分析例を示す。上から Window 用 PCB、KC300-600、大気(気相)、大気(粒子状)、雨の PCB クロマトグラムである。

【添加回収率及び 検出限界】

Table 3 に PCB 異性体の検出限界を示す。Table 4 に 3 台のハイボリサンプラーの同時サンプリングによる環境大気中 PCB 濃度測定結果を示す。Table 5 に PUF に吸着された、見かけ上の気相中存在比率を示す。

【参考文献】

C.L.Monosmith et al: Environ. Sci. Technol. **30**(12), 3464-3472(1996)
Sanders, Gordon et al: Environ. Sci. Technol. **30**(10), 2958-2966(1996)
Garcia, A. Lopez et al : Environ. Sci. Technol. **30**(3), 1032-7(1996)
Poster, Dianne L. et al : Environ. Sci. Technol. **30**(1), 341-8(1995)
McGroddy, Susan E. et al : Environ. Sci. Technol. **30**(1)172-7(1995)
URL <http://www.chemfinder.com/>

(担当者 中野 武、松村千里、藤森一男)

〒654 神戸市須磨区行平町3-1-27 兵庫県立公害研究所

TEL 078-735-6911 FAX 078-735-7817

ntakeshi@pref.hyogo.jp

matumura@pref.hyogo.jp

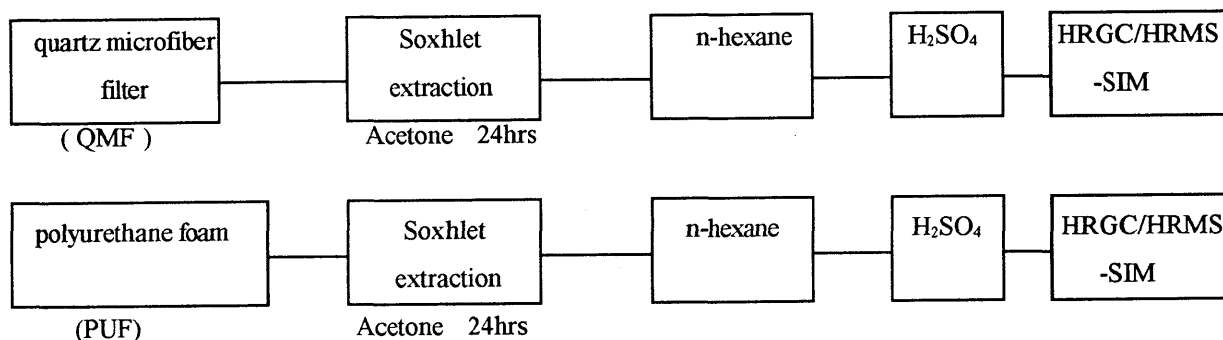
fujimori@pref.hyogo.jp

定量に使用した PCB 標品混合物

	組 成	数 量	荷 姿
1	EC-1430 PCB Window Defining Mixture (For use with DB-5 type GC/MS columns)	5ml x 1	各 2.5±0.25 μ g/ml イソオクタン溶液アンプル入り (下記明細付き)
	Each ampule contains 2.5±0.25 μ g/ml of each of following: (IUPAC #0) Biphenyl (IUPAC #1) 2-Chlorobiphenyl (IUPAC #3) 4-Chlorobiphenyl (IUPAC #10) 2,6-Dichlorobiphenyl (IUPAC #15) 4,4'-Dichlorobiphenyl (IUPAC #30) 2,4,6-Trichlorobiphenyl (IUPAC #37) 3,4,4'-Trichlorobiphenyl (IUPAC #54) 2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyl (IUPAC #77) 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (IUPAC #104) 2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphenyl (IUPAC #126) 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (IUPAC #155) 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl (IUPAC #169) 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (IUPAC #188) 2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl (IUPAC #189) 2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (IUPAC #202) 2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphenyl (IUPAC #194) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (IUPAC #208) 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl (IUPAC #206) 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl (IUPAC #209) 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl in Isooctane solution		
2	EC-1431 PCB Predominant Congener Mixture (For use with DB-5 type GC/MS columns)	5ml x 1	各 2.5±0.25 μ g/ml イソオクタン溶液アンプル入り (下記明細付き)
	Each ampule contains 2.5±0.25 μ g/ml of each of following: (IUPAC #0) Biphenyl (IUPAC #1) 2-Chlorobiphenyl (IUPAC #15) 4,4'-Dichlorobiphenyl (IUPAC #28) 2,4,4'-Trichlorobiphenyl (IUPAC #52) 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (IUPAC #118) 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (IUPAC #153) 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (IUPAC #180) 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (IUPAC #194) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl (IUPAC #206) 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl (IUPAC #209) 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl in Isooctane solution		

Abstract

An analytical procedure has been developed for the isomer-specific determination of polychlorinated biphenyls(PCB) in ambient air. Air samples were collected using high volume air sampler. Vapor samples were adsorbed onto a polyurethane foam (PUF) plug. Particles were collected on quartz micro fiber filter (QMF). A sampler flow rate of $0.66\text{m}^3/\text{min}$ was used to collect a volume of 1000m^3 for 24hrs. The PUF plug and QMF were Soxhlet extracted with acetone separately. The extract dissolved in n-hexane was washed with sulfuric acid, and further cleaned with SEP-PAK silica. The extract was concentrated using N_2 gas flow, and determined by HRGC/HRMS. We found amospheric levels for total-PCBs ranging from $0.5\text{-}2\text{ng}/\text{m}^3$ in urban ambient air. The method provides quantification limits ranging from $0.03\text{pg}/\text{m}^3$ - $0.6\text{pg}/\text{m}^3$.



化学物質環境調査試料採取要領
(水系・大気系)

化学物質環境調査試料採取要領

【化学物質環境調査（水質、底質、生物：水系）】

I. 揮発性化学物質

揮発性化学物質であるクロロベンゼン、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、2-ブロモプロパン、1-クロロブタン及び3,4-ジクロロ-1-ブテンの調査においては、試料採取や分析操作中の揮散による損失、実験室内環境あるいは輸送中のコンタミネーションが考えられるため、これら揮発性化学物質の分析に供する試料の採取と送付にあたっては次の点に留意する。

なお、これらの調査対象化学物質に関する試料採取は、下記Ⅱにより実施する調査対象化学物質の分析用試料とは“別試料”として取扱うこととする。

1. 試料採取、保存および前処理方法

(1) 水質

試料の採取時期と採水部位は下記Ⅱ. 1 (1)に従って実施する。

試料は、採水後直ちにネジ口付ガラス瓶、ヘッドスペース用バイアル瓶などの気密性が高いガラス製試料容器に泡立てないように移し入れ、気泡が残らないように満水にして密封する。試料の運搬は、氷冷剤を1～2袋入れたクーラーボックスあるいは発泡スチロールケースを用いる。

試験は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する（分析代行機関と連絡をとって実施すること）。なお、保存中は試料水体積の変動がコンタミネーションの原因になることが考えられるので、試料採取容器をチャック付ポリエチレン袋等で密封し、逆さま（口が下向き）の状態にしておく。

(2) 底質

採泥器（エクマンバージ等）で採取した底泥は、採泥器内で水切りを行い、小石、貝類、動植物片など目視できる固形物を含まないよう混和して、速やかにガラス瓶に移し入れ空隙が残らないよう密封する。運搬と保存は水質試料と同様に行う。

試料は、篩に通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層とし、固形物を含まない所定量を分析に供する。

乾燥重量当たりの揮発性化学物質の測定値を算出するために、分析試料の採取の都度、その試料状態での水分含量を求める。すなわち、塩化ビニルは未脱水、その他の揮発性化学物質は遠心脱水後、上澄間隙水を捨てた固形物について105～110℃で2時間程度乾燥し、含水率を求める。

なお、泥分率と強熱減量は下記Ⅱ. 1 (2)に従って求めるものとする。

2. 試料送付方法

試料の採取と前処理のみを担当する機関にあっては、揮発性化学物質分析用試料は試

料採取時の密封状態のまま、チャック付ポリエチレン袋等に入れ、氷冷剤1～2袋で保冷したクーラーボックスあるいは発泡スチロールケースに梱包して、速やかに指定された機関に送付する。

Ⅱ. 上記Ⅰ以外のその他の調査対象化学物質

p-tert-ブチルフェノール、ノニルフェノール、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール、4,4'-ジプロモビフェニル、テトラフェニルスズ、ペンタエリスリトールの調査における試料採取等については、次のとおりとする。

1. 試料採取方法

(1) 水質

① 採水時期

採水日前において比較的晴天が続き、水質が安定している日を選ぶ。

② 採水部位

原則として、調査地点の流心において表層水（水面下0～50cm）を採取するものとする。ただし、表面の浮遊ゴミ、浮遊油類を混入しないよう表層1～2cmを避けて採取する。

③ 前処理

ゴミ等を除去した上澄み水を用いる。この際、表面水が入らないように心掛ける。ろ過、遠心分離等の処理は行わない。

(2) 底質

① 採泥方法・前処理

調査地点において底質の性状を考慮したエクマンバージ型採泥器又はこれに準ずる採泥器によって採取した底質を清浄なバットに移し、小石、貝類、動植物片などの異物を除いた後、孔径1mm（16メッシュ）のふるいでふるったものを分析に供する。なお、その際、泥分率（ふるいを通した試料の重量／ふるいにかける前の試料の重量）（％）を測定する。また、試料の一部について乾燥重量（105～110℃、2時間程度）及び強熱減量（600±25℃、2時間程度）を求めるものとする。

② その他

分析用検体の場合は原則として風乾又は加熱乾燥を行わないものを使用し、計算で乾燥重量あたりの測定値を算出する。

(3) 生物

① 採取試料

試料は調査地点で再生産される魚類とし、海域にあってはスズキ又はセイゴ（採取できなければハゼ、ボラ又はカレイでも可）、湖沼及び河川にあってはウグイ（採取できなければコイ又はフナでも可）を標準とする。検体としては同一個体を用いることが望ましいが、複数混合しても差し支えない。ただし、小動物にあっては十分洗浄して用いることとする。

② 前処理

魚類については、可食部（筋肉）を検体とする。採取部分は問わないが、約100g

以上を削ぎホモジナイズした後、検体として用いる。100g以下の魚類にあつては数匹の可食部を削ぎホモジナイズして検体とする。さらに、小魚の場合には、100g以上になるように魚体全体を何匹かとりホモジナイズしたものを検体とする。

③ その他

生物試料については、次に示す方法により、脂質重量(%)を算出する。

試料5gをホモジナイザーカップにとり、クロロホルム20ml、メタノール40mlを加えて2分間ホモジナイズする。さらに20mlのクロロホルムを加えて2分間ホモジナイズする。ブフナーロートでろ過し、沈渣は再びクロロホルム・メタノール(1:1)80mlとともにホモジナイズする。全クロロホルム、メタノール層を分液ロートにとり、60mlの蒸留水を加えてゆるく振り混ぜる。下層のクロロホルム層を集め無水硫酸ナトリウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで溶媒を留去し、残渣を5酸化リンデシケーター中で乾燥し、秤量する。

2. 試料採取にあたっての留意事項

- (1) 本調査は環境中に残留する化学物質を検索し、環境中に異常に存在するかどうかの知見を得ることを第一義とする。したがって、調査対象化学物質が排出されているような地点(例えば、当該化学物質の製造又は使用事業所等の排水付近及び交通機関の通過する付近等)及び汚染の直接的影響を受ける地点は試料採取地点としない。
- (2) 水質、底質の調査ではおよそ500m四方の範囲を一つの地点として、できるだけ分散された状態となるように採取点を選び3検体を採取する。このとき、底質の検体採取にあたっては周囲50m内の地点で3ヶ所程度から採取した底質を均質に混合したものを1検体として調整することが望ましい。魚類の調査では該当地点内において3検体採取すればよい(予備(冷凍保存)を用意しておくことが望ましい)。

3. 試料に関する調査項目

- (1) 水質試料：水温、肉眼観察による色相、透明度、濁度
- (2) 底質試料：外観、臭気、夾雑物、採取点の水深、含水率、強熱減量及び泥分率
- (3) 生物試料：標準和名、体長(尾部を除く)、体重及び脂質重量

4. 試料の保管等

環境庁環境保健部環境安全課編「平成8年度化学物質分析法開発調査報告書」に示す方法による他、採取した試料は、調査物質等が溶出又は吸着しない袋や容器等に入れ、できるだけ速やかに分析に供する。保存する場合には変質しないように冷蔵又は冷凍等の方法で保管する。

5. 試料送付について

(略)

【化学物質環境調査（大気：大気系）】

1. 試料採取の方法

(1) 採取時期

天候の安定した時期に、連続した3日間において、1日1回、環境庁環境保健部環境安全課編「平成8年度化学物質環境調査報告書」に示す時間帯（採取開始時間が明記されていない場合は、原則として午前10時から採取を開始することとする）に採取する。

(2) 採取方法

原則として、環境庁環境保健部環境安全課編「平成8年度化学物質分析法開発調査報告書」に示す方法による。

2. 試料採取にあたっての留意事項

試料の採取地点は、その付近における大気の状態を把握し得るような場所とし、特定の発生源からの影響を強く受けたり、直接交通機関等の影響を受けるような場所は避けるものとする。また、温度、湿度等の状況については、試料採取の成否に大きな影響を与え得る要因なので、環境庁環境保健部環境安全課編「平成8年度化学物質分析法開発調査報告書」を確認のうえ、試料採取を行うこととする。

3. 試料採取に関する調査項目

試料採取時の天候、気温、湿度、風向、風速及び周辺の地形・道路等の状況

4. 試料の保管

環境庁環境保健部環境安全課編「平成8年度化学物質分析法開発調査報告書」に示す方法による他、化学物質環境調査（水質、底質、生物）の場合の留意事項に準ずる。

5. 試料の送付について

(略)

索引

分析法開発対象物質名		水質	分析法 底質	記載頁 生物	大気	その他 (①:logPow ②:水溶解度)
ア行	アニリン				159	
	塩化ビニル	19	19		151	
カ行	クロロベンゼン	1	1			
	1-クロロブタン	42	42		151	
サ行	2, 4-ジクロロトルエン	1	1			②204
	3, 4-ジクロロ-1-ブテン	42	42		151	
	4, 4'-ジブロモビフェニル	78	78	78		
	1, 2-ジブロモエタン				151	
	N, N-ジメチルホルムアミド				145	
	臭化エチル				151	
	スチレン	1	1			
タ行	テトラフェニルスズ	113	113	113		①201 ②208
ナ行	ノニルフェノール	58	58			①199 ②206
ハ行	PCB				167	
	ピリジン				145	
	p-tert-ブチルフェノール	58	58			①199 ②205
	6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール	58				①199 ②207
	2-ブロモプロパン	42	42		151	
	ペンタエリスリトール	128	128			
マ行	1-メチルエチルベンゼン	1	1			②203

索引

分析法開発対象物質名		水質	分析法 底質	記載頁 生物	大気	その他 (①:logPow ②:水溶解度)
ア行	アニリン				159	
	塩化ビニル	19	19		151	
カ行	クロロベンゼン	1	1			
	1-クロロブタン	42	42		151	
サ行	2, 4-ジクロロトルエン	1	1			②204
	3, 4-ジクロロ-1-ブテン	42	42		151	
	4, 4'-ジブロモビフェニル	78	78	78		
	1, 2-ジブロモエタン				151	
	N, N-ジメチルホルムアミド				145	
	臭化エチル				151	
	スチレン	1	1			
タ行	テトラフェニルスズ	113	113	113		①201 ②208
ナ行	ノニルフェノール	58	58			①199 ②206
ハ行	PCB				167	
	ピリジン				145	
	p-tert-ブチルフェノール	58	58			①199 ②205
	6-tert-ブチル-2, 4-キシレノール	58				①199 ②207
	2-ブロモプロパン	42	42		151	
	ペンタエリスリトール	128	128			
マ行	1-メチルエチルベンゼン	1	1			②203