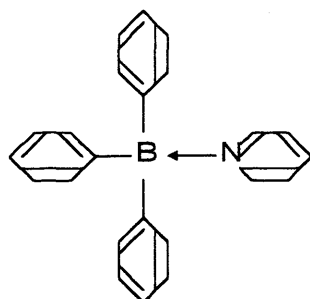


ピリジーントリフェニルボラン Prydine-triphenylborane

〔構造式〕



〔物性〕

分子量 321.21

用途 漁網・船底等の防汚塗料

§ 1 分 析 法

水質試料は、塩酸酸性下でディスク型固相抽出を行い、これをアセトニトリルで溶出し、HPLC/PDAで測定・定量する。但し、この分析法ではトリフェニルボラン部分の測定をしているので、ピリジーントリフェニルボランと他のトリフェニルボラン錯体の区別はつかない。

底質試料については、分析法を開発できなかった。

試 験 法

【試料の採取及び保存】

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

【試料の前処理及び調製】

〔水質試料〕 SS成分が多い場合は試料250mlをガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ過をした場合はろ液に、ろ過をしない場合は試料250mlに塩酸5mlを加え、抽出用ディスク（オクタデシル、C18）⁽¹⁾に減圧下で通水する。通水後、⁽²⁾アセトニトリル5mlで受け器に溶出させる。これを窒素吹き付けで1mlに濃縮し試料液とする。

【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】

ピリジーントリフェニルボラン10mgをとり、アセトニトリル100mlで100 μg/mlとする。この標準溶液の1.0～5.0mlを段階的に取り、アセトニトリルで100mlに定容する。^{(3) (4)}

【測定】

HPLC/PDA条件

カラム: Mightysil Rp-18 150-4.6 (5 μm)⁽⁵⁾

移動相: 60:40=アセトニトリル:50mMリン酸一カリウム溶液(pH2.5)⁽⁶⁾

流量: 1.0ml/min

検出器: フォトダイオードアレイ (PDA)
波長: 200~300nm
モニター波長: 240nm
注入量: 10 μ l
温度: 40℃

〔検量線〕

精製水250mlに標準液1mlを加え、塩酸を添加後試料と同様に固相抽出を行う。さらに試料と同様に溶出・濃縮し、10 μ lをHPLCに注入し、標準物質のピーク面積から検量線を作成する。

〔定 量〕

10 μ lをHPLCに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積から検量線により定量値を求める。

〔計 算〕⁽⁷⁾

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

〔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。⁽⁸⁾

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	250ml	3.23 μ g/l	10.7 μ g/l

試薬・器具

【試薬】

ピリジーントリフェニルボラン：北興化学工業株式会社（99.5%）

アセトニトリル：残留農薬測定用

塩酸（特級）

リン酸（特級）

リン酸一カリウム（KH₂PO₄）（特級）

精製水：Milli-Q SP超純水装置（Millipore製）で精製したもの

固相ディスク Octadecyl (C18) 47mm：3 M製

ガラス繊維ろ紙

【器具】

共栓付250mlメスシリンダ、5ml受け器

マイクロシリンジ

濾過装置

これらのガラス器具は、アセトニトリル及び精製水で十分洗浄後使用する。

注 解

(1) ディスクはアセトニトリル10mlと精製水20mlでコンディショニングする。

(2) 通水後、減圧下のまま放置すると回収率が低下する場合がある。

(3) ピリジーントリフェニルボラン溶液は、変色する可能性があるので、標準液は用事調製とする。

(4) ピリジーントリフェニルボランは水にほとんど溶けず、有機溶媒にも溶けにくい、アセトニトリルで100ppm程度程度なら溶ける。

(5) 他のODS系のカラムでも分析可能である。

(6) 50mMリン酸一カリウム溶液をリン酸でpH2.5としたものとアセトニトリルを混合し、ろ過・脱気を行う。

(7) 本分析法では測定されるものがすべてピリジーントリフェニルボランとしているが、後述のように他のトリフェニルボラン錯体と区別が付かない。トリフェニルボランとして換算するためには係数として0.75（=242（トリフェニルボランの分子量）/321（ピリジーントリフェニルボランの分子量））を乗ずる。

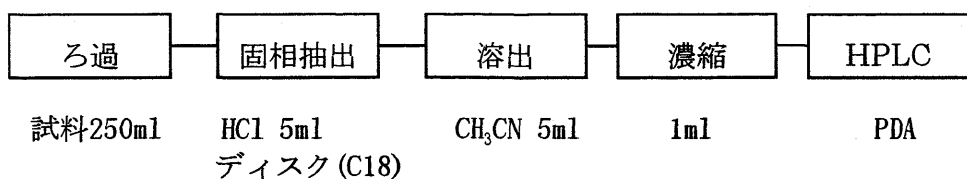
(8) 検出限界及び定量限界は「検出限界の定め方について」（平成3年5月29日）により算出した。

試料濃度 ($\mu\text{g/L}$)	4	8	12
応答値 (X)	3.98	7.35	10.83
標準偏差 (σ)	0.29	0.47	1.09
検出力 (D_n)	1.07		
検出限界 (D_{x3})	3.23		
定量限界 (D_{x10})	10.7		
不偏分散 (Fd)	13.4		

§ 2 解 説

【分析法フローチャート】

(水質試料)



【分析法の検討】

1. 検量線の一例を図1に示す

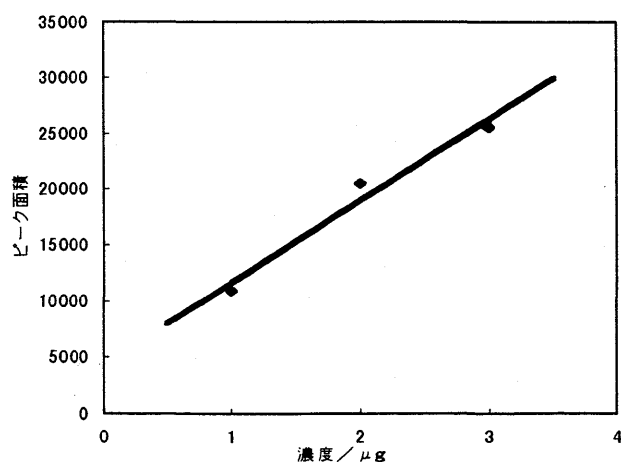


図1 ピリジンートリフェニルボランの検量線(240nm)

2. 低濃度添加回収試験結果

表1に低濃度添加回収試験の結果を示す。

水試料のSS成分が多いと、オクタデシル(C18)ディスクの場合通水時間が長くなり、ばらつきが多くなる。ガラス繊維ろ紙によるろ過を行うと、変動係数が下がる。また、ここで使用したガラス繊維ろ紙にアセトニトリルを通したものは、ピークが検出されなかった。

表1 低濃度添加回収試験結果

試料	試料量(ml)	添加量(μ g)	回数	回収率(%)	変動係数(%)
精製水 (ろ過なし)	250ml	1.0	4	99	7.5
	250ml	2.0	4	91	6.4
	250ml	3.0	4	90	10.1
河川水 (ろ過なし)	250ml	8.0	3	39	20.1
	(ろ過あり)	250ml	8.0	56	6.8
海水 (ろ過なし)	250ml	8.0	3	50	32.8
	(ろ過あり)	250ml	8.0	46	7.1

3. 分解性スクリーニング試験結果

表2に分解性スクリーニングの結果を示す。ピリジーントリフェニルボランはこの条件では分解しない。

表2 分解性スクリーニング試験

pH	初期濃度 (μ g/ml)	1時間後 (%)	5日後	
			暗所(%)	明所(%)
5	0.5	90	84	—
7	0.5	94	97	78
9	0.5	91	89	—

4. 環境水での分解

表3に環境水での標準品添加(32ppb)直後と1日冷蔵庫で保存したものの残存率を示す。添加直後でも残存率は70%程度だが、1日経過するとさらに低下する。

表3 環境水での分解性 (ろ過なし)

試料	添加直後(%)	1日後(%)
河川水	75	39
海水	68	49

5. クリーンアップ

試料のクリーンアップとしては、蒸留を行うことができる。

試料500mlに塩酸50ml及び沸石を加え、蒸留する。受けは30%塩酸20mlで行い、留出は約280mlさせる。これを固相抽出し、定量する。標準品回収は約60~80%であった。

6. 底質の分析

共通底質を用いて、アセトニトリル液固抽出、単蒸留で添加回収を検討したが、いずれも標準物質を回収できなかった。

7. カートリッジ型固相抽出の検討

AC-2、PS-2、 tC_{18} の3種類で検討した。AC-2では回収できなかった。表4にPS-2と tC_{18} での回収率を示す。酸性にして tC_{18} を使用したものの回収率を100とした。

表4 カートリッジ型固相抽出 (酸性 tC_{18} を100とする)

	中性	酸性
PS-2	44	76
tC_{18}	81	100

8. PDAクロマトグラムとPDAスペクトル

図2に240nmで描いたPDAクロマトグラム(3ppm)を示す。図3に矢印の部分のPDAスペクトルを示す。238nmに極大を示す。

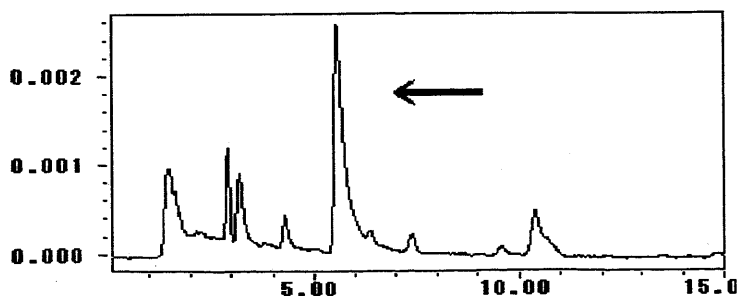


図2 標準品3ppbのPDAクロマトグラム(240nm)

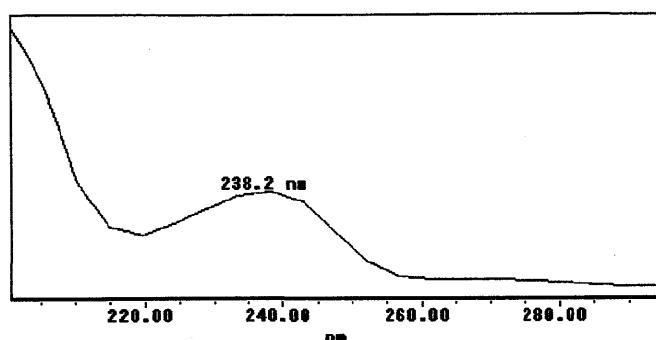


図3 PDAスペクトル(図2の矢印部分)

9. 他のトリフェニルボラン化合物との比較

図4はピリジーントリフェニルボラン溶液(アセトニトリル)をそのままHPLC/PDAに注入し、測定したもののPDAクロマトグラム(240nm)と矢印部分のPDAスペクトルを示したものです。1分30秒のピークはピリジンのもので、この条件ではHPLC測定中に分離していることがわかる。

図5はピリジーントリフェニルボランを $t_{C_{18}}$ カートリッジで固相抽出を行ったもので、ピリジンのピークが消失している。

トリフェニルボロン- n -オクチルデシルアミン(TPB-18)^{*}は、ピリジーントリフェニルボランのピリジンの代わりに n -オクチルデシルアミンが付加したもので、同じく防汚塗料として使用される。

図6はTPB-18溶液(アセトニトリル)をそのままHPLC/PDAに注入し、測定したもののPDAクロマトグラム(240nm)と矢印部分のPDAスペクトルを示したものです。ピリジンのピークはなく、ピークのPDAスペクトルも異なる。

図7はTPB-18を $t_{C_{18}}$ カートリッジで固相抽出を行ったもので、ピークのスペクトルは同一となった。

トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物もピリジンの代わりに水酸化ナトリウムが付加したものである。

図8はトリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物溶液(アセトニトリル)をそのままHPLC/PDAに注入し、測定したもののPDAクロマトグラム(240nm)と矢印部分のPDAスペクトルを示したものです。TPB-18と同様の結果となる。

図9はトリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物を $t_{C_{18}}$ カートリッジで固相抽出を行ったもので、ピークのスペクトルはピリジーントリフェニルボランやTPB-18と同一となった。

以上のことから、トリフェニルボラン錯体はこの条件の分析では区別をつけることができない。従って、この分析法ではトリフェニルボラン部分の定量値となる。

* 吉富ファインケミカル株式会社(99.2%)

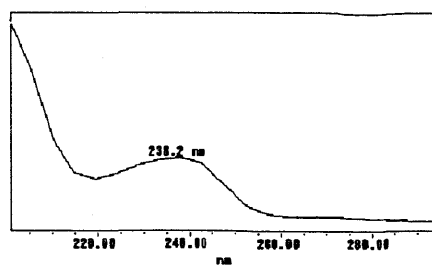
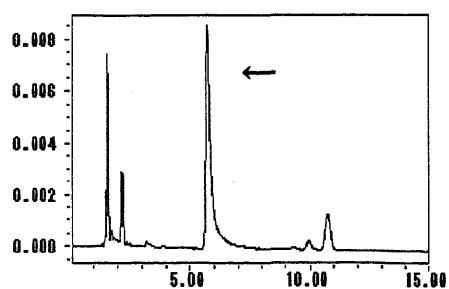


図4 ピリジン-トリフェニルボラン（標準液）のPDAクロマトグラム（240nm）とPDAスペクトル

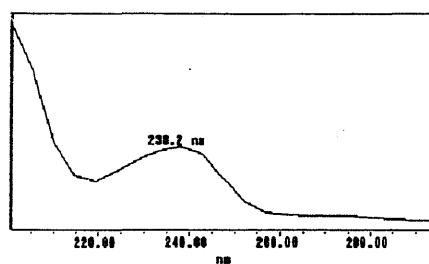
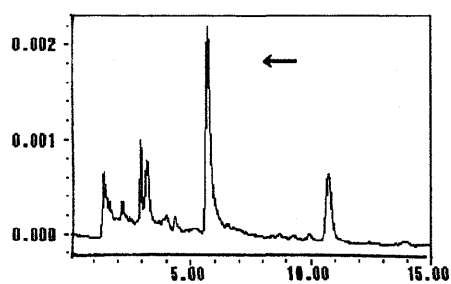


図5 ピリジン-トリフェニルボラン（tC₁₈抽出）のPDAクロマトグラム（240nm）とPDAスペクトル

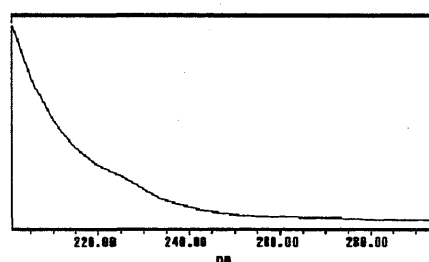
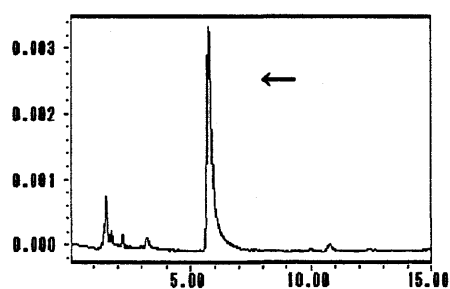


図6 TPB-18（標準液）のPDAクロマトグラム（240nm）とPDAスペクトル

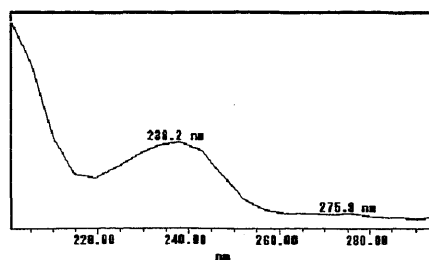
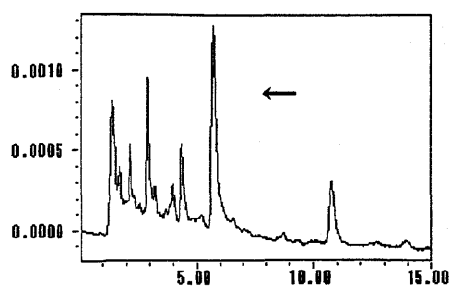


図7 TPB-18（tC₁₈抽出）のPDAクロマトグラム（240nm）とPDAスペクトル

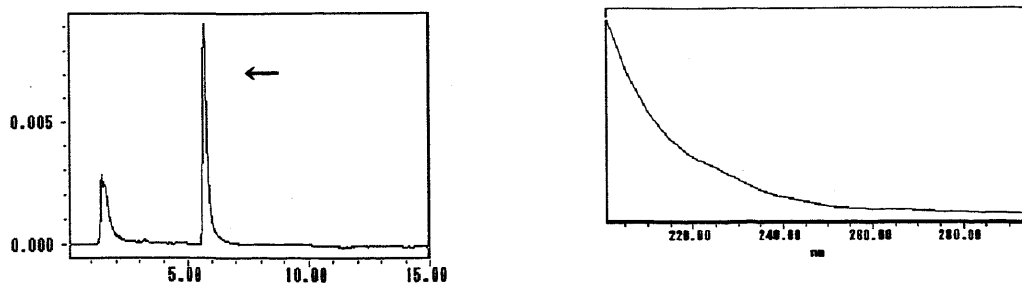


図8 トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物（標準液）のPDAクロマトグラム（240nm）とPDAスペクトル

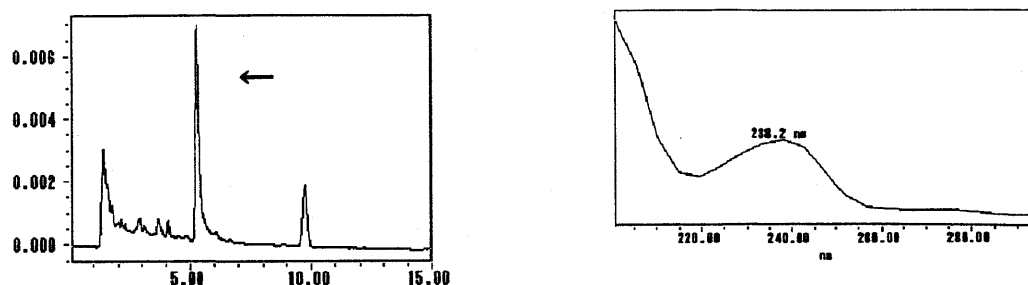


図9 トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物（ tC_{18} 抽出）のPDAクロマトグラム（240nm）とPDAスペクトル

10. LC/MSによる測定

測定は、横河アナリティカルシステムズ株式会社大阪サポートセンターで行ったもので、分析条件は次のとおりです。

LC条件

Model : HP1100

Column : Develosil UG-5 (150mm, 2mm, $5\mu m$)

Mobile phase: 90%CH₃CN/50mMCH₃COONH₄

Flow: 0.2ml/min

Oven Temp. : 40°C

MS条件

Model : LC1100MSD

Mass range : 100-600amu

Ionization : ESI

Neuraizer : N₂ (50psi)

Dry gas : N₂ (10L/min, 350°C)

図10にピリジン・トリフェニルボラン100 $\mu g/ml$ を3 μl 注入し測定したLC/MSの結果を示す。クロマトグラムのAは正イオンモードで、ピリジンのピークが観察される（マススペクトル①）。クロマトグラムBは負イオンモードで、ピークが2本観察される（マススペクトル②③）。②がピリジン・トリフェニルボランの付加イオンで、③が(TPB-O)⁻と推定される。

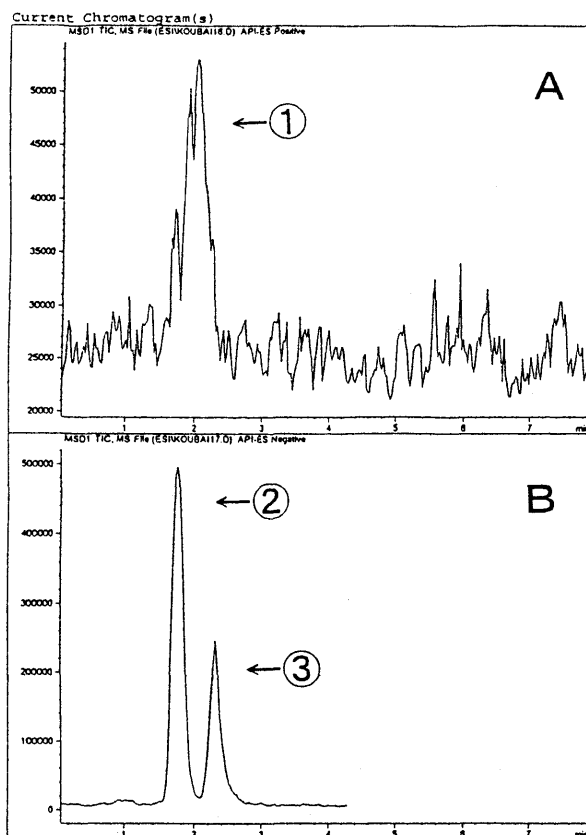


図10 ピリジーントリフェニルボランのLC/MSクロマトグラム (A: 正イオンモード, B: 負イオンモード) とマスペクトル

11. GC/MSによる測定

ピリジーントリフェニルボランは沸点が高いため、GC/MSでの測定ができない。しかし、トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物をアセトンで希釈したものは、以下の条件で図11のように測定可能であった。但し、固相抽出して、アセトンで溶出したもののピークは確認できなかった。

GC/MS条件

カラム DB-1 15m×0.25mm×0.25 μ m
カラム温度 60°C(1min)-15°C/min-280°C
注入口温度 250°C
イオン源温度 220°C
注入口圧 50kPa
注入量 約1.0 μ g/ml×2 μ l

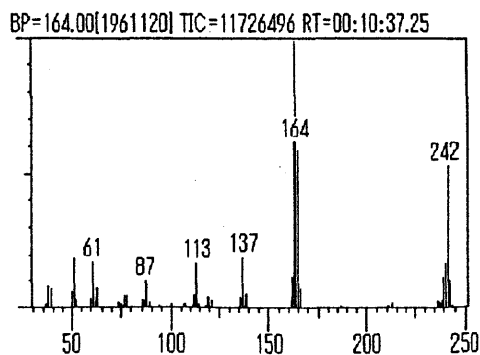
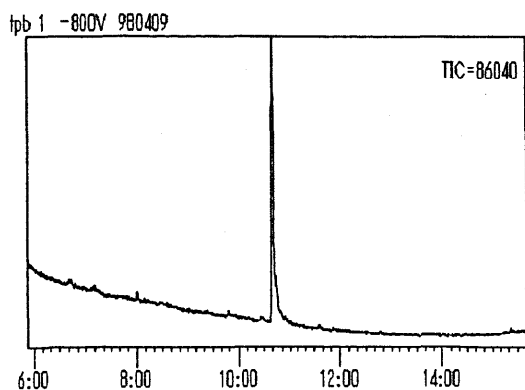


図11 トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物アセトン溶液のマスキロマトグラムとマスペクトル

12. 環境試料の分析

図12に河川水に標準品無添加と添加(32ppb)のPDAクロマトグラムを示す。図13に海水に標準品無添加と添加のPDAクロマトグラムを示す。ここで用いた環境試料中からピリジーントリフェニルボランは検出されなかった。

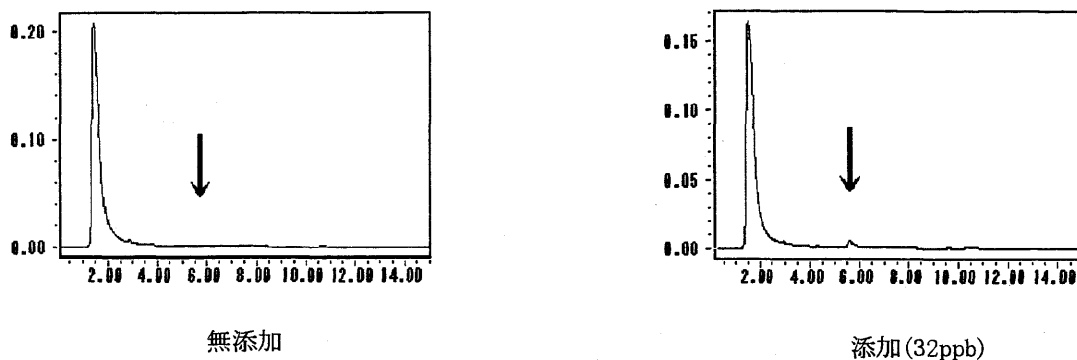


図12 河川水のPDAクロマトグラム (240nm)

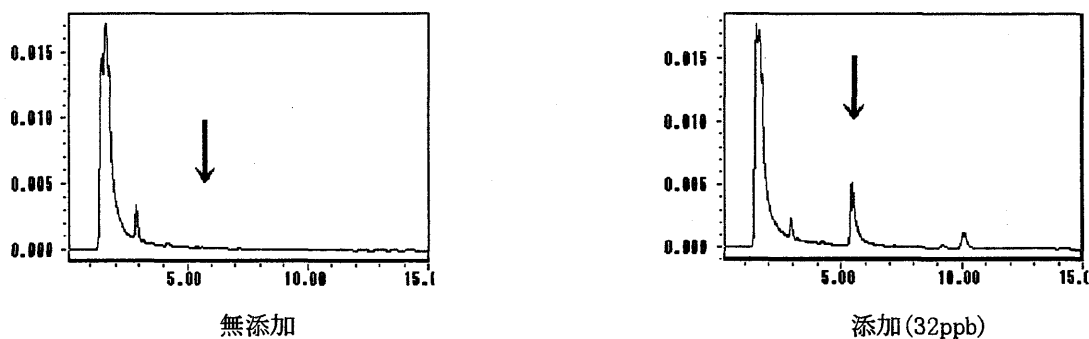


図13 海水のPDAクロマトグラム (240nm)

【評価】

本分析法により、水質試料中に存在するピリジーントリフェニルボランをppbレベルで測定することが可能である。但し、トリフェニルボラン部分を測定している所以他のトリフェニルボラン錯体との区別はできない。

担当 札幌市衛生研究所

住所：〒003-8505

札幌市白石区菊水9条1丁目

電話：011-841-9596

FAX：011-841-7073

担当者：小田達也、菅原雅哉、西野茂幸

《分析試料の送付方法》

〔水質試料〕

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

物質名	分析法フローチャート	備考
ピリジーン- トリフェニル ボラン	(水質試料) <pre> graph LR A[ろ過] --> B[固相抽出] B --> C[溶出] C --> D[濃縮] D --> E[HPLC] </pre> 試料 250ml HCl 5ml CH₃CN 5ml C18 濃縮 HPLC 1ml PDA	HPLC/PDA カラム : Mightsil RP-8 移動相 : 60:40=CH₃CN:50mM KH₂PO₄(pH2.5) 検出限界 水質 3.23 μg/l

Prydine-triphenylborane

Water samples are passed through the C18 disk under presence of hydrochloric acid. The target absorbed on the disk is eluted with acetonitrile. The elute is concentrated. It is determined by HPLC/PDA.

