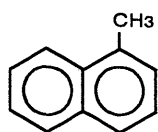
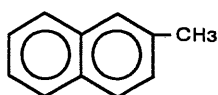


メチルナフタレン
Methylnaphthaleneジメチルナフタレン
Dimethylnaphthalene

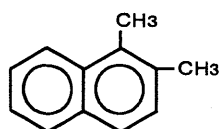
1-メチルナフタレン



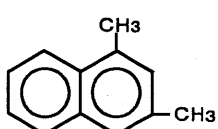
2-メチルナフタレン



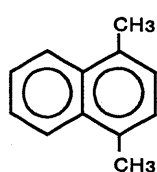
1,2-ジメチルナフタレン



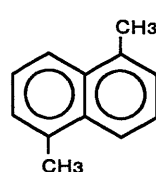
1,3-ジメチルナフタレン



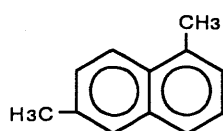
1,4-ジメチルナフタレン



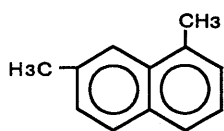
1,5-ジメチルナフタレン



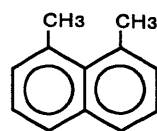
1,6-ジメチルナフタレン



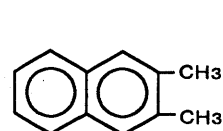
1,7-ジメチルナフタレン



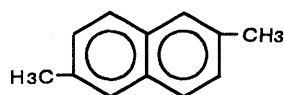
1,8-ジメチルナフタレン



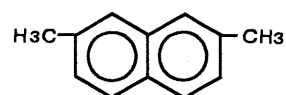
2,3-ジメチルナフタレン



2,6-ジメチルナフタレン



2,7-ジメチルナフタレン



物質	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	比重 (g/ml)
1-メチルナフタレン	142.20	-30.8	244.8	1.016
2-メチルナフタレン	142.20	34.4	241.1	0.991
1,2-ジメチルナフタレン	156.23	-3.5	271.4	1.025
1,3-ジメチルナフタレン	156.23	-4.2	264.8	0.982
1,4-ジメチルナフタレン	156.23	5.5~6.5	265.0	1.014
1,5-ジメチルナフタレン	156.23	82.0	269.1	-
1,6-ジメチルナフタレン	156.23	-16.0	265.7	1.005
1,7-ジメチルナフタレン	156.23	-14.0	262.7	-
1,8-ジメチルナフタレン	156.23	65.0	270.0	-
2,3-ジメチルナフタレン	156.23	105.0	269.2	-
2,6-ジメチルナフタレン	156.23	112.0	262.0	-
2,7-ジメチルナフタレン	156.23	98.0	262.3	-

分析法要旨

TenaxTAを充填した捕集管に大気試料を吸着捕集する。この試料をTCT装置を用いてGC/MSに導入し、分析する。

分析法

【捕集管の調製】

TCT用サンプル管にTmaxTAを50mg充填し、両端をクォーツウールで止めたものを純窒素を50mL/min程度流しながら300°Cで12時間エージングし、捕集管とする。(注1)

【試料の捕集】

アルミホイル等で遮光した捕集管に大気試料40L程度を50~100mL/minの流量で通気することにより捕集する(注2)。試料捕集後、捕集管を専用栓で密栓し、実験室に持ち帰る。

【標準液の調製】

各標準物質50mgを精秤し、ヘキサンで50mLに定容したものを1000 μ g/mL標準原液とする。これらを1-及び2-メチルナフタレンについては各10mL、ジメチルナフタレン類については各1mLずつ分取混合し、ヘキサンで100mLに定容し、混合標準原液とする(注3)。これをヘキサンで適宜希釈し、所定の濃度範囲になるように段階的に標準液を調製する。

【測定法】

(1) 試料導入法

大気試料を捕集した捕集管をTCT装置に装着し、加熱脱着、低温濃縮し、GC/MSに導入、分析する。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) 測定条件

GC/MS測定条件

使用機種 : JEOL JMS-AM50SII (GC:HP5890II)

使用カラム : SPB-50 (50%diphenyl-50%dimethylsiloxane)
0.32mm \times 30m df=0.25 μ m

カラム温度 : 60°C(1min保持)-10°C/min \rightarrow 120°C-5°C/min \rightarrow 180°C

キャリアガス : ヘリウム (カラムヘッド圧:30kpa)

イオン源温度 : 160°C

イオン化電圧 : 70eV

イオン化電流 : 300 μ A

モニターイオン : メチルナフタレン 142 (定量用), 139, 141 (確認用)

ジメチルナフタレン 156 (定量用), 141 (確認用)

TCT条件 : ドラップ温度:-100°C 予備冷却:2min
脱着温度:200°C 脱着時間:10min 脱着フロー:10ml/min
インジェクション温度:200°C インジェクション時間:3min

(3) 検量線

段階的に調製した標準液の20 μ Lをマイクロシリンジで捕集管に注入し、純窒素約2Lの通気により溶媒を除去したものをTCT装置に装着し、(2)の測定条件で測定する。標準物質の注入量とピーク面積から検量線を作成する。(注4, 5)

(4) 定量

試料を捕集した捕集管をTCT装置に装着し、(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。(注4, 5)

(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 (L)

P : 試料採取時の気圧 (mmHg)

(7) 定量限界

大気採取量を40Lとした場合の定量限界を表1に示す。

定量限界は、捕集管に標準物質5-10pgを添加したものを繰り返し測定し、標準偏差を求め、その10倍を定量限界とした。

表1 定量限界

物質	定量限界 (ng/m ³)
1-メチルナフタレン	0.15
2-メチルナフタレン	0.41
1,2-ジメチルナフタレン	0.10
1,3+1,6-ジメチルナフタレン	0.15
1,4-ジメチルナフタレン	0.10
1,5-ジメチルナフタレン	0.08
1,7-ジメチルナフタレン	0.10
1,8-ジメチルナフタレン	0.08
2,3-ジメチルナフタレン	0.10
2,6-ジメチルナフタレン	0.13
2,7-ジメチルナフタレン	0.12

試薬・器具

【試薬】

1-メチルナフタレン

2-メチルナフタレン

1,2-ジメチルナフタレン

1,3-ジメチルナフタレン

1,4-ジメチルナフタレン

1,5-ジメチルナフタレン

2,3-ジメチルナフタレン

2,6-ジメチルナフタレン

2,7-ジメチルナフタレン : 以上, 東京化成工業(株)

1,6-ジメチルナフタレン

1,7-ジメチルナフタレン

1,8-ジメチルナフタレン : 以上, 和光純薬工業(株)

ヘキサン : 残留農薬試験用

Tenax TA : 60-80mesh Spheruoco社製

【器具】

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

注解

(1) TenaxTAは、300°Cでエージングしてもブランクがでる場合があるので捕集管を調製した後、ブランクの濃度レベルがどの程度であるかを測定しておく必要がある。

また、エージング後の捕集管は専用栓で密栓して保存するが、保存期間が長くなるとブラン

クが大きくなる傾向がみられるので、保存期間は3日程度とすること。

(2) シリコンチューブには対象物質が含まれている場合があるので、捕集管とポンプとの間の接続配管に用いると、捕集管が汚染される可能性がある。シリコンチューブを用いる場合は、捕集管との接続部分はスウェージロック等の金属製ユニオン（テフロンフェラル使用）またはテフロン製ユニオンなどを使用すること。

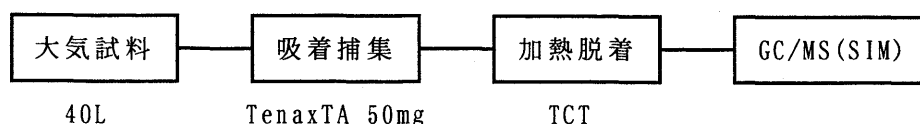
(3) 1-及び2-メチルナフタレンについては、ジメチルナフタレン類に比べ、大気中の存在量が多いことが予想されるので、混合標準液を調製する際、1-及び2-メチルナフタレンは、ジメチルナフタレン類の10倍濃度とする。

(4) 1,3-及び1,6-ジメチルナフタレンは、GCで分離しないので合計値で定量する。2,7-及び2,6-ジメチルナフタレンも分離が不十分なのでピーク高さで定量する。

(5) 1-及び2-メチルナフタレンについては、大気中の存在量が多い場合、検出器の設定感度によっては、定量用モニターイオン $m/z=142$ ではピークが振り切れるおそれがある。その場合には、 $m/z=139$ または 141 を用いて定量する。

解説

【分析法フローチャート】



【吸着剤の破過容量】

TenaxTA100mgについてGC法により破過容量を推定した結果、表2に示すとおり、対象物質のうち破過容量が最も小さいと思われる1-メチルナフタレン及び2-メチルナフタレンでも十分な破過容量があることがわかった。

表2 TenaxTA(100mg)の破過容量 (L)

物質	40°C	20°C
1-メチルナフタレン	2360	26700
2-メチルナフタレン	2120	23600

【添加回収率】

捕集管に標準物質100pgを添加し、温度40°C、80%に加湿した清浄空気を100mL/minの流速で80L通気した。結果は、表3の通り良好な回収率が得られた (n=4)。

表3 添加回収率

物質	回収率 (%)	変動係数 (%)
1-メチルナフタレン	98.5	4.1
2-メチルナフタレン	98.8	3.7
1,2-ジメチルナフタレン	101.0	4.5
1,3+1,6-ジメチルナフタレン	99.1	3.7
1,4-ジメチルナフタレン	98.7	6.5
1,5-ジメチルナフタレン	98.7	4.6
1,7-ジメチルナフタレン	102.1	3.4
1,8-ジメチルナフタレン	100.8	4.3
2,3-ジメチルナフタレン	102.2	3.8
2,6-ジメチルナフタレン	102.4	3.7
2,7-ジメチルナフタレン	102.9	4.8

【試料の保存性】

捕集管に標準物質100pgを添加、清浄空気2Lで溶媒除去したものを密栓し、さらに密栓できる

ガラス製容器に入れ、室温で暗所に7日間保存したところ、回収率は表4の通りであり、試料の保存性は良好であった。

表4 試料の保存率 (%)

物質	3日	7日
1-メチルナフタレン	102.8	95.4
2-メチルナフタレン	104.3	98.1
1, 2-ジメチルナフタレン	98.6	95.5
1, 3+1, 6-ジメチルナフタレン	101.9	97.5
1, 4-ジメチルナフタレン	100.3	96.3
1, 5-ジメチルナフタレン	99.3	95.6
1, 7-ジメチルナフタレン	101.1	96.4
1, 8-ジメチルナフタレン	98.7	96.4
2, 3-ジメチルナフタレン	100.9	96.6
2, 6-ジメチルナフタレン	101.7	95.3
2, 7-ジメチルナフタレン	102.2	97.7

【検量線】

図1に検量線の例を示す。

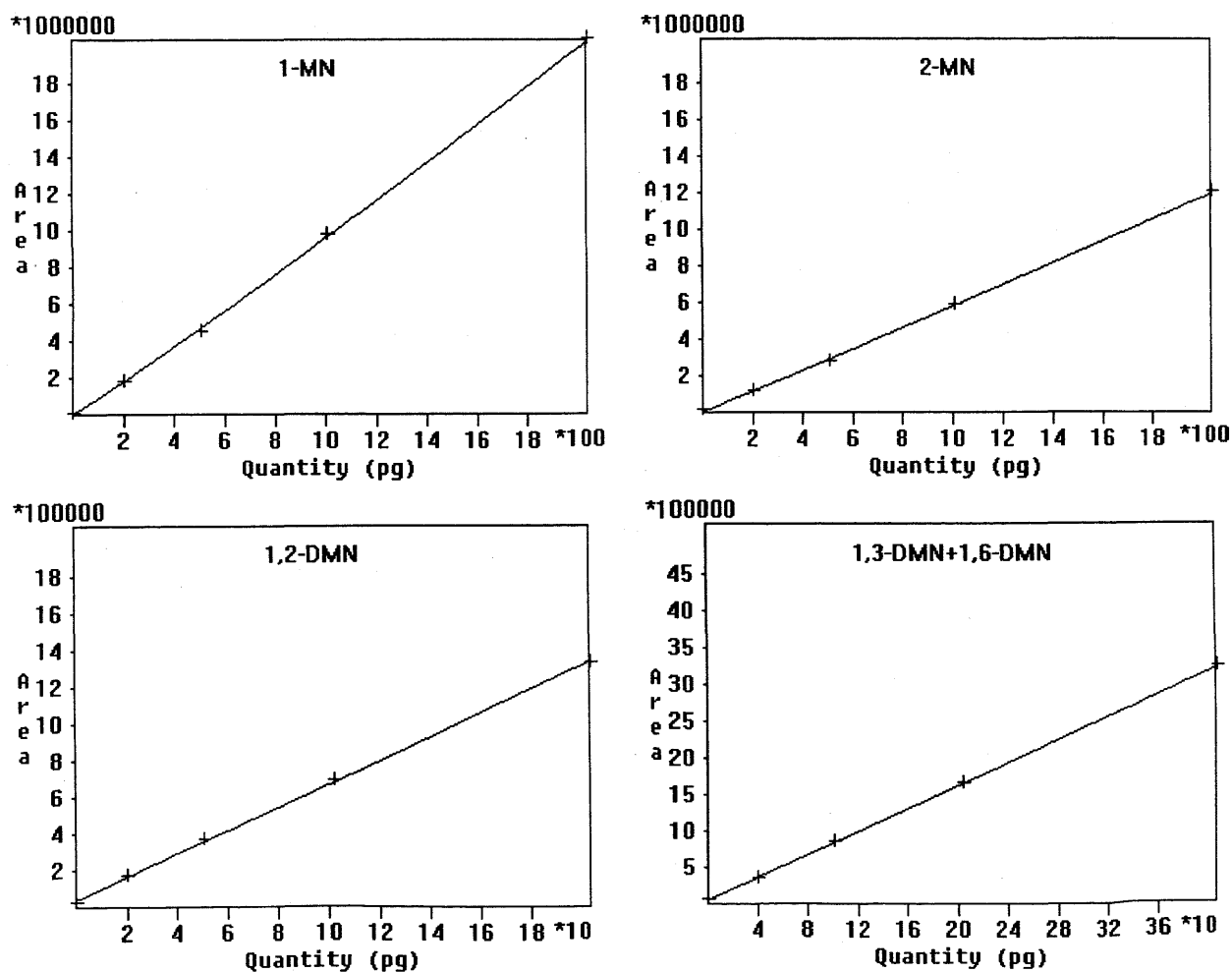


図1 検量線

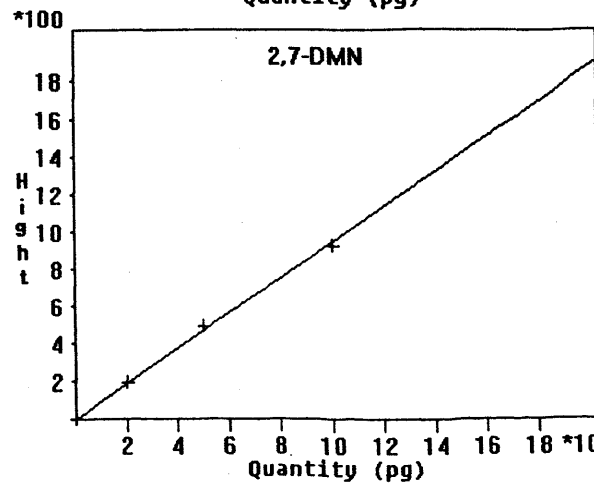
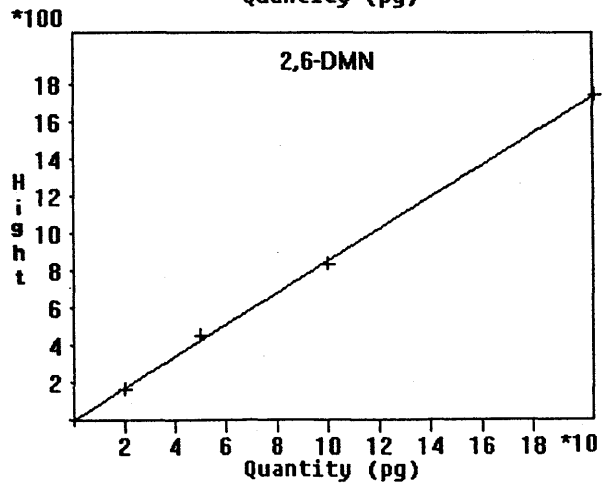
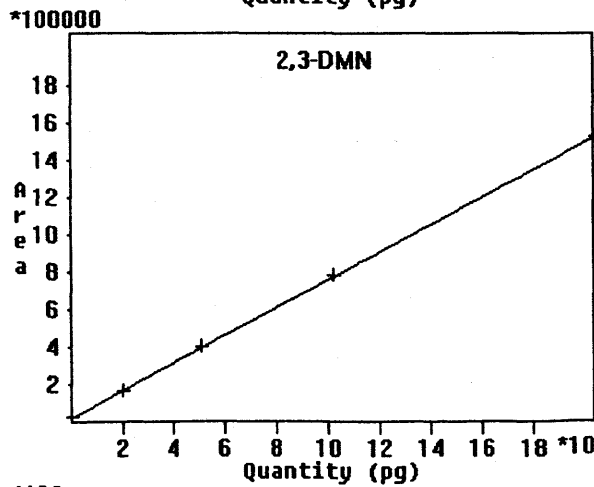
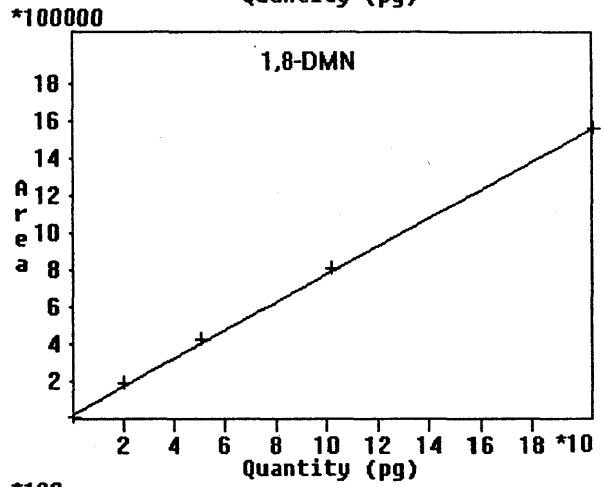
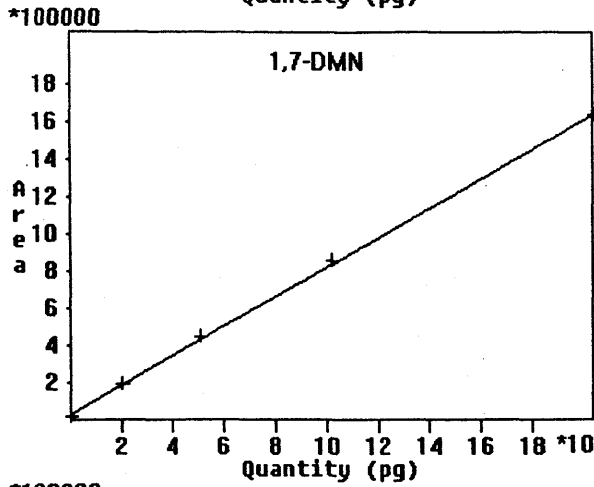
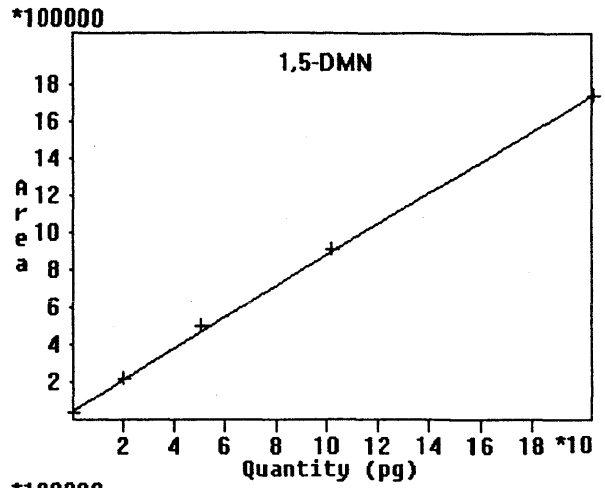
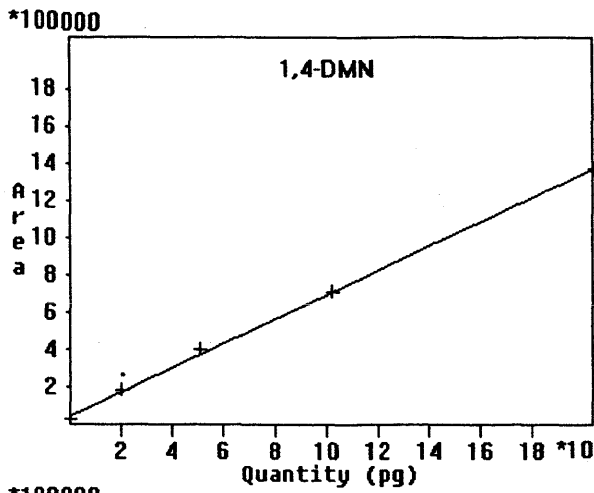


図1 検量線 (続き)

【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に標準物質のSIMクロマトグラムを示す。また，図4に環境試料のSIMクロマトグラムを示す。

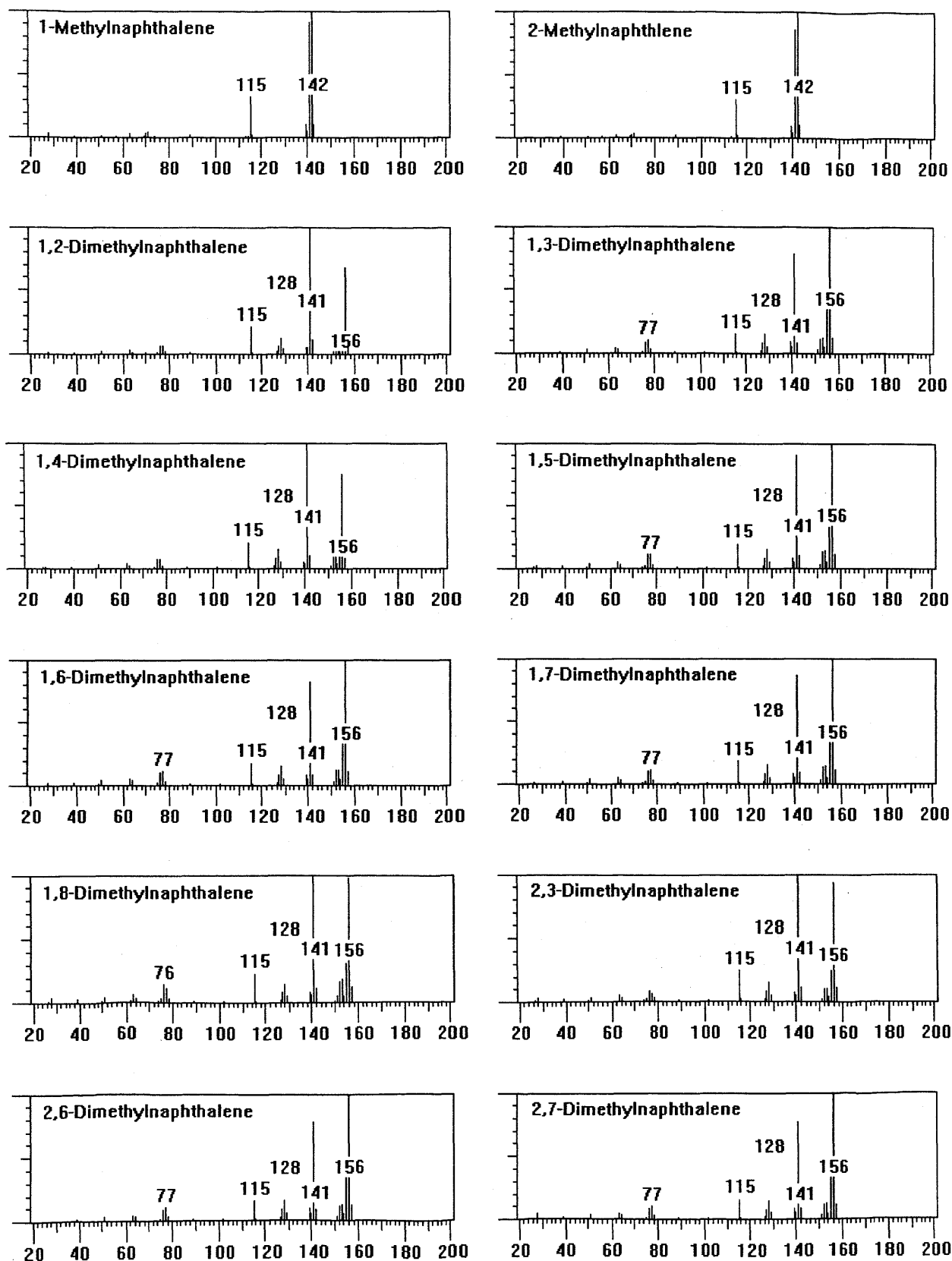
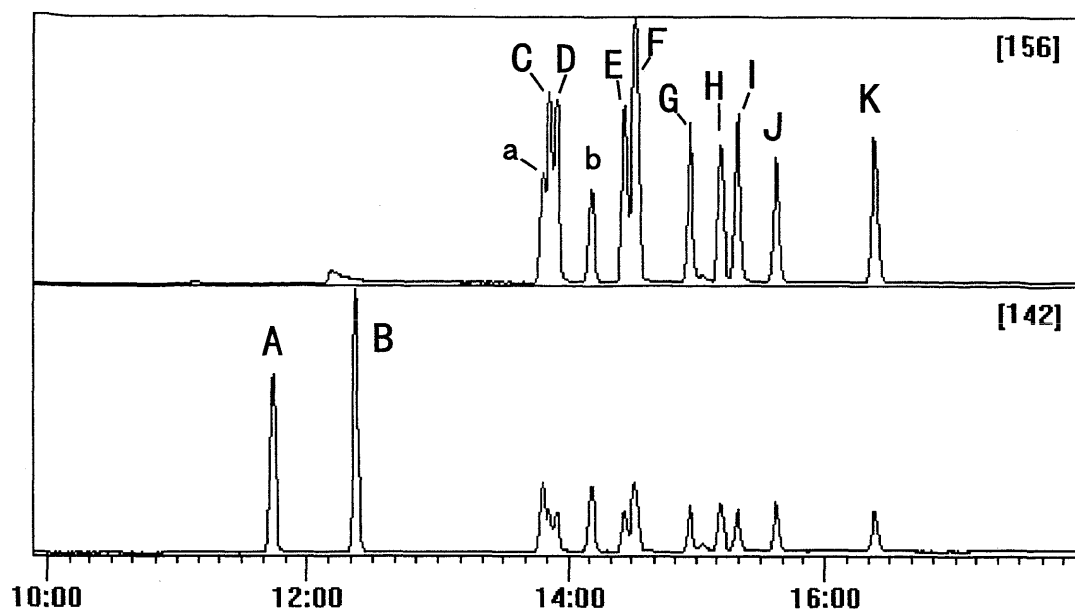


図2 標準物質のマススペクトル



A: 2-メチルナフタレン B: 1-メチルナフタレン C: 2,7-ジメチルナフタレン D: 2,6-ジメチルナフタレン
 E: 1,7-ジメチルナフタレン F: 1,3-ジメチルナフタレン + 1,6-ジメチルナフタレン G: 2,3-ジメチルナフタレン
 H: 1,4-ジメチルナフタレン I: 1,5-ジメチルナフタレン J: 1,2-ジメチルナフタレン K: 1,8-ジメチルナフタレン
 a: 2-エチルナフタレン b: 1-エチルナフタレン

図3 標準物質のクロマトグラム

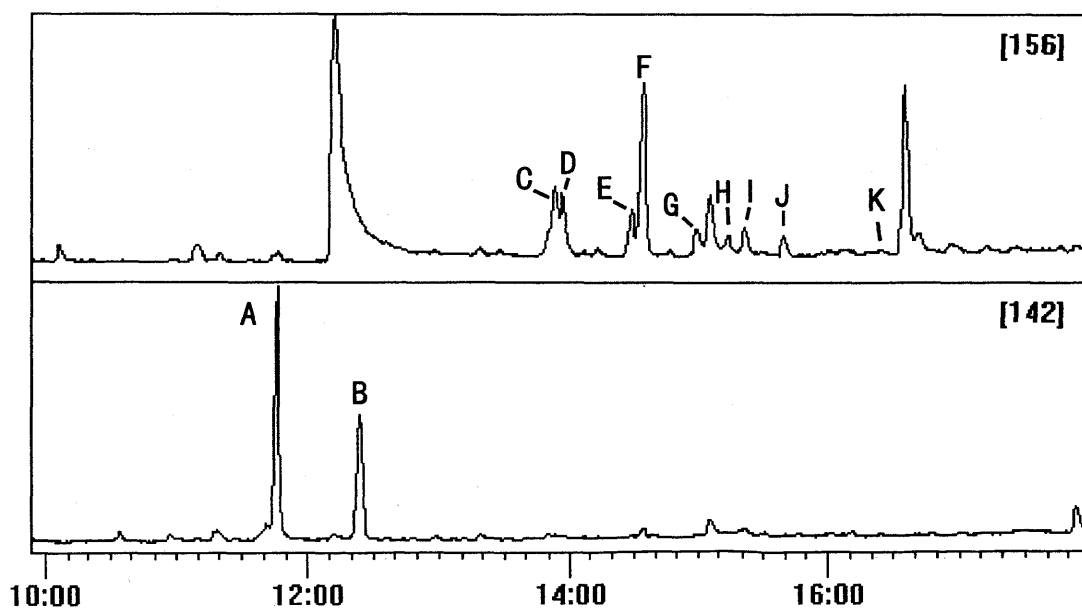


図4 環境試料のSIMクロマトグラム

【環境試料測定例】

本法を用いて川崎市内（川崎市公害研究所屋上）の大気を測定した結果，表5のとおり，すべての対象物質が検出された。

表5 環境試料測定例

物 質	濃 度 (ng/m ³)
1-メチルナフタレン	51 - 350
2-メチルナフタレン	120 - 580
1, 2-ジメチルナフタレン	2.8 - 18
1, 3+1, 6-ジメチルナフタレン	13 - 80
1, 4-ジメチルナフタレン	2.1 - 14
1, 5-ジメチルナフタレン	2.4 - 15
1, 7-ジメチルナフタレン	4.6 - 27
1, 8-ジメチルナフタレン	0.5 - 3.2
2, 3-ジメチルナフタレン	2.6 - 16
2, 6-ジメチルナフタレン	4.4 - 25
2, 7-ジメチルナフタレン	4.6 - 26

【評価】

本分析法により環境大気中に存在するメチルナフタレン，ジメチルナフタレン類を0.1ng/m³レベルで分析することが可能である。

担 当：川崎市公害研究所
住 所：☎210-0853 川崎市川崎区田島町20-2
電 話：044-355-5811
F A X：044-355-5837
担当者：小塚義昭

分析試料の送付方法

試料を捕集した捕集管及び空試験用捕集管は，専用栓で密栓し，TCT用捕集管が購入時に入っていたケース等に入れ，速やかに分析機関に送付する。

Methylnaphthalene, Dimethylnaphthalene

Abstract

Air sample is collected by passing through a tube packed with Tenax-TA adsorbent. After sample collection, the tube is attached to a thermal desorption cold trap injector (TCT). Methylnaphthalenes and dimethylnaphthalenes are desorbed from the adsorbent, introduced to a capillary column and determined by GC/MS-SIM.

Flow chart

