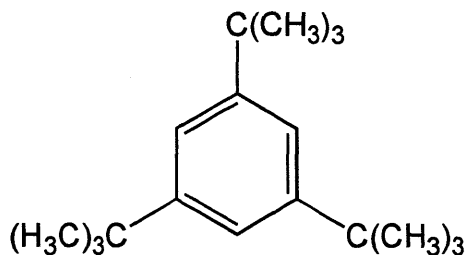
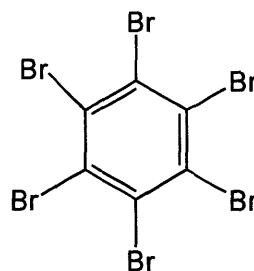


1, 3, 5-トリ-*t*-ブチルベンゼン、ヘキサブロモベンゼン

【対象物質および構造式】

①1, 3, 5-トリ-*t*-ブチルベンゼン

②ヘキサブロモベンゼン

物質	分子式	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度 (μ g/L)	Log Pow
①	C ₁₈ H ₃₀	246.43	69-71	122(12mmHg)	8.6	6.89
②	C ₆ Br ₆	551.49	327	昇華	0.01	7.07

§ 1 分析法

水質試料は、ヘキサンにて抽出を行い、脱水・濃縮後、内標準溶液を添加し、GC/MS-SIM法で定量を行う。

底質・生物試料は、アセトンにて抽出を行い、精製水を加え、ヘキサンにて再抽出を行う。クリーンアップ、脱水・濃縮後、内標準溶液を添加し、GC/MS-SIM法で定量を行う。

1. 試験法

【試料の採取および保存】

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】

①水質試料

試料 1000mL を 1L メスフラスコにとり、ヘキサン 5mL を加え 40 分攪拌する。ヘキサン層を全量採取し、無水硫酸ナトリウムで脱水する。窒素気流下 1mL に濃縮する。内標準溶液 (¹³C-ヘキサクロロベンゼン;10ppm, ベンゼン溶液) を 10 μ L 添加し、GC/MS-SIM法で定量を行う。*注1

②底質、生物試料

試料 20g を 50mL の共栓付き遠沈管にとり、アセトン 25mL を加える。20 分振とうを行った後、遠心分離を行う。抽出操作を 2 回繰り返す。回収アセトン層に精製水 500mL を加え、ヘキサン 50mL にて 2 回抽出を行う。ヘキサン層を回収し、濃硫酸を適量加え振とうする。静置後硫酸層を捨て、硫酸層の着色が無くなるまで繰り返す。精製水を適量加え振とうし、静置後水層を捨て、水層が中性となるまで繰り返す。無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレータで 1mL に濃縮する。内標準溶液 (¹³C-ヘキサクロロベンゼン;10ppm, ベンゼン溶液) を 10 μ L 添加し、GC/MS-SIM法で定量を行う。*注2

【空試験液の調製】

試料の前処理、試料液の調製と同様の操作を行い、得られたものを空試験液とする。

【測定条件】

GCカラム	5%フェニルメチルポリシロキサン (例:J&W DB-5) *注5 30m*0.32mm 膜厚:0.25 μ m
昇温条件	50 $^{\circ}$ C (1分保持) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 150 $^{\circ}$ C 150 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C (4分保持)
温度条件	注入口: 250 $^{\circ}$ C, Interface: 250 $^{\circ}$ C, イオン源: 250 $^{\circ}$ C
キャリアーガス	He (14 psi)
注入方式	スプリットレス (パージ・オン時間 1分)

【SIMモニターイオン】

1,3,5-トリ- <i>t</i> -ブチルベンゼン	231 (231.211)	246 (246.235)
ヘキサプロモベンゼン	232 (231.835)	552 (551.504)
¹³ C-ヘキサクロロベンゼン	290 (289.830)	292 (291.827)

【検量線】

検量線用混合標準液 1 μ L をGC/MSに注入し、¹³C-ヘキサクロロベンゼンとのピーク面積比から検量線を作成する。

【定量】

測定用試料液 1 μ L をGC/MSに注入し、¹³C-ヘキサクロロベンゼンとのピーク面積比から検量線を用いて定量する。

【計算】

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}, \mu\text{g/g}) = \text{濃度比} \times \frac{\text{分析対象物のピーク面積}}{\text{内部標準のピーク面積}} \times \frac{\text{内部標準添加量}(\mu\text{g})}{\text{試料量}(\text{L}, \text{g})}$$

【検出限界及び定量限界】

	水質 (μ g/l)	
	検出限界	定量限界
1,3,5-トリ- <i>t</i> -ブチルベンゼン	0.019	0.063
ヘキサプロモベンゼン	0.068	0.23

【試薬・器具】

1,3,5-トリ-*t*-ブチルベンゼン

ヘキサプロモベンゼン

¹³C-ヘキサクロロベンゼン

アセトン、ヘキサン、無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

硫酸：有害金属測定用

1L メスフラスコ、攪拌器、攪拌子

50mL 共栓付き遠沈管

分液ロート(1L, 300mL)

ロータリーエバポレーター

振とう器、遠心分離器

*注解

1) 必要に応じて前処理を行う。

2) 前処理の一例として硫酸処理を示しているが、シリカゲルカラム (Sep-Pak Silica) やフロ

リジルカラム (Sep-Pak Florisil) を用いて (併用して) 必要に応じた前処理を行うことができる。

- 3) Sep-Pak Silica および Sep-Pak Florisil の場合、ヘキサン 5mL にて溶出できる。
- 4) 硫黄分の多い試料の場合、銅片を添加することで処理できる。
- 5) GCカラムは、ジメチルシロキサン (例: J&W DB-1) でも分析できる。
- 6) 抽出溶媒は、ジクロロメタンではほぼ 100%の回収が得られるが、ヘキサンでも 90%前後の回収が得られる。
- 7) 検出限界および定量限界はつぎの通り算出した。

	水 質					
	1,3,5-トリ- <i>t</i> -ブチルベンゼン			ヘキサプロモベンゼン		
試料濃度 ($\mu\text{g/L}$)	0.01	0.02	0.03	0.04	0.08	0.12
応答値 (X)	0.223	0.477	0.605	0.0199	0.0608	0.0654
標準偏差	0.0777	0.0470	0.128	0.00643	0.00817	0.0105
検出力 (Dn)	0.00554	0.00313	0.0101	0.0205	0.0171	0.0305
検出限界 (D \times 3)	0.0188			0.0682		
定量限界 (D \times 10)	0.0627			0.227		
普遍分散 (Fd)	7.47			2.65		

- 8) 装置検出限界はつぎの通り算出した。

	1,3,5-Tri- <i>t</i> -butylbenzene	Hexabromobenzene
結果 (1回)	6.2	58
結果 (2回)	5.7	45
結果 (3回)	5.7	48
結果 (4回)	5.4	45
結果 (5回)	5.1	49
結果 (6回)	5.6	43
結果 (7回)	6.3	55
標準偏差	0.427	5.6
IDL (ng/mL)	0.83	11
試料濃度換算値 ($\mu\text{g/L}$)	0.83	11
S/N	14	7.9
平均 (ng)	5.7	49
CV (%)	7.5	12

§ 2 解説

【低濃度添加回収実験】

回収率 (%)	試料量	添加量	n	1,3,5-トリ- <i>t</i> -ブチルベンゼン	ヘキサプロモベンゼン
精製水	1000mL	10/40ng	4	92.3	83.7
河川水	1000mL	25/100ng	3	97.9	79.1
海水	1000mL	25/100ng	2	88.8	112.8

【分解性スクリーニング試験】

残存率 (%)

化合物名 (濃度)	Time PH	初期濃度 μg/L	1時間後	5日後	
				暗所	明所
1,3,5-トリ-tert-ブチルベンゼン	5	6.7	100	101	-
	7	6.7	100	101	96.9
	9	6.7	100	111	-
ヘキサプロモベンゼン (昭和55年度長野県衛生公害研究所)	5	50	100	75.4	-
	7	50	100	86.6	86.6
	9	50	100	98.3	-

【評価】

本分析法により環境水中の1,3,5-トリ-tert-ブチルベンゼンおよびヘキサプロモベンゼンを分析することができる。

本分析法により底質・生物中の1,3,5-トリ-tert-ブチルベンゼンおよびヘキサプロモベンゼンを分析する場合、試料によっては夾雑物の影響によりピーク強度が不安定になるため、今後この点に関して検討を加える必要がある。

【参考文献】

- 1) 昭和55年度 化学物質分析法開発調査報告書

担当者 飛石和大、黒川陽一、桜木建治、松枝隆彦、深町和美

物質名	分析法フローチャート	備考
① 1,3,5-トリ-tert-ブチルベンゼン ② ヘキサプロモベンゼン	 	<p>GC-MS(SIM)</p> <p>カラム 5%シ*フェニルシ*メチルシリキサン (例: J&W DB-5) 30m*0.32mm 0.25 μm</p> <p>検出限界 (水質) ① 0.019 (μg/l) ② 0.068 (μg/l)</p> <p>(底質) ① ②</p> <p>(生物) ① ②</p>

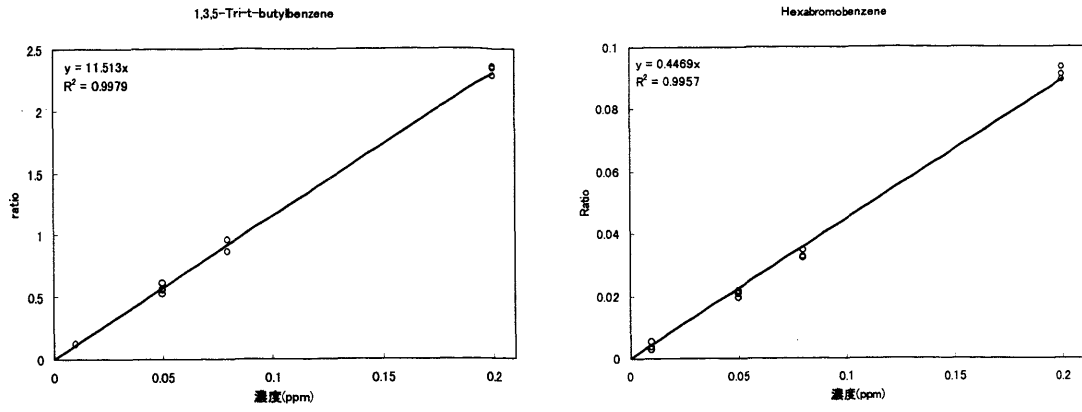


Fig. 検量線

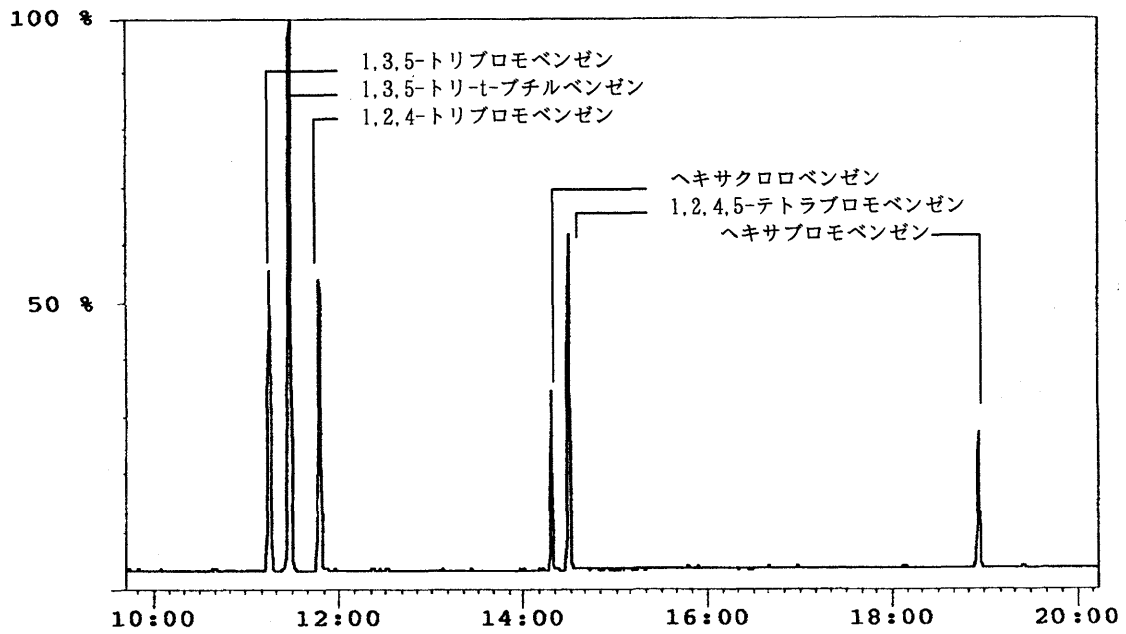


Fig. GC-MS クロマトグラム

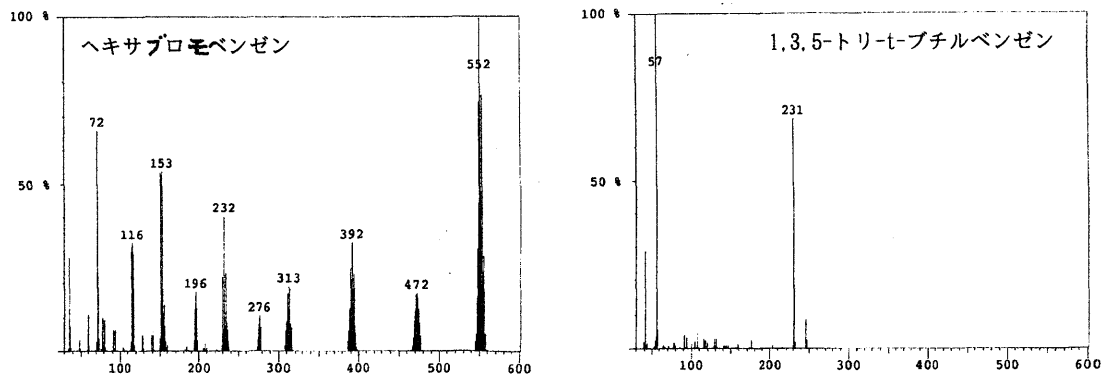
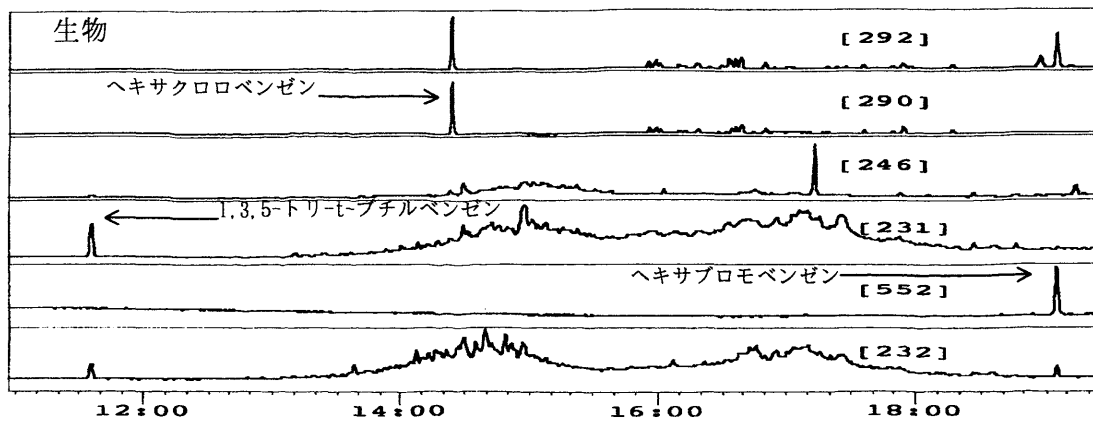
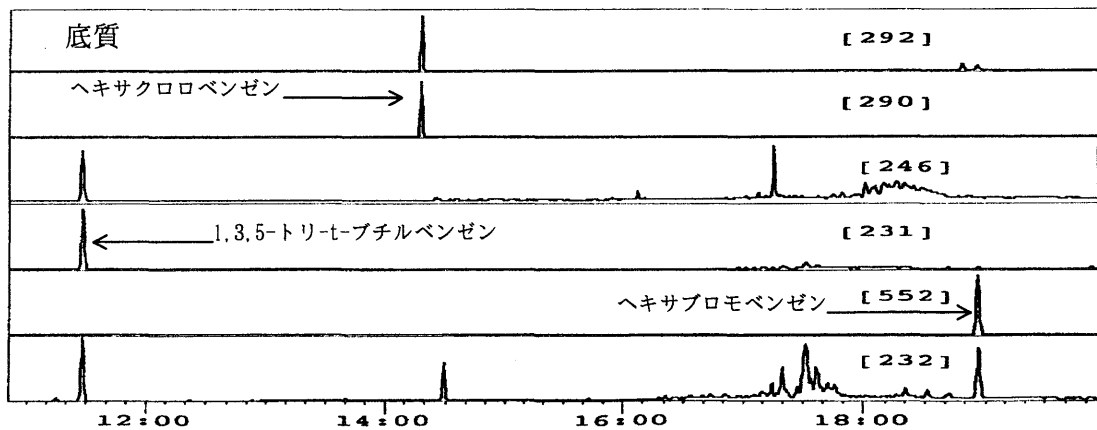
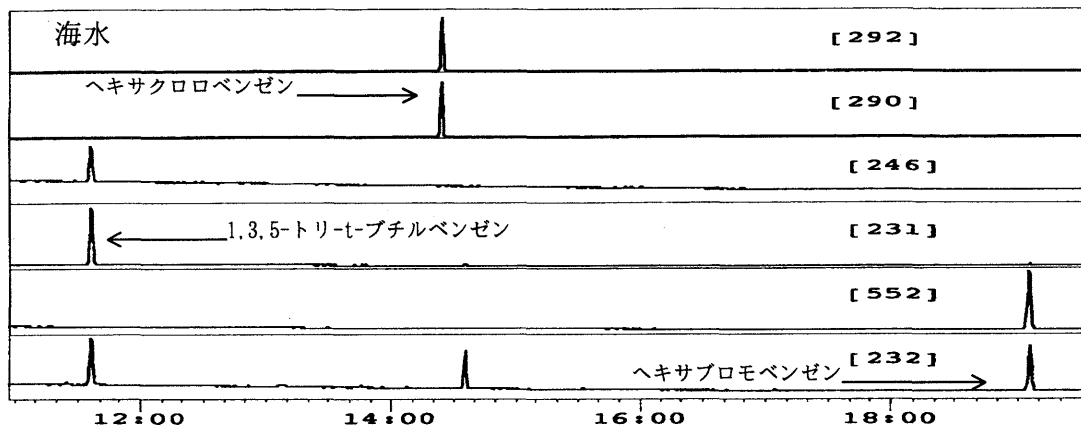
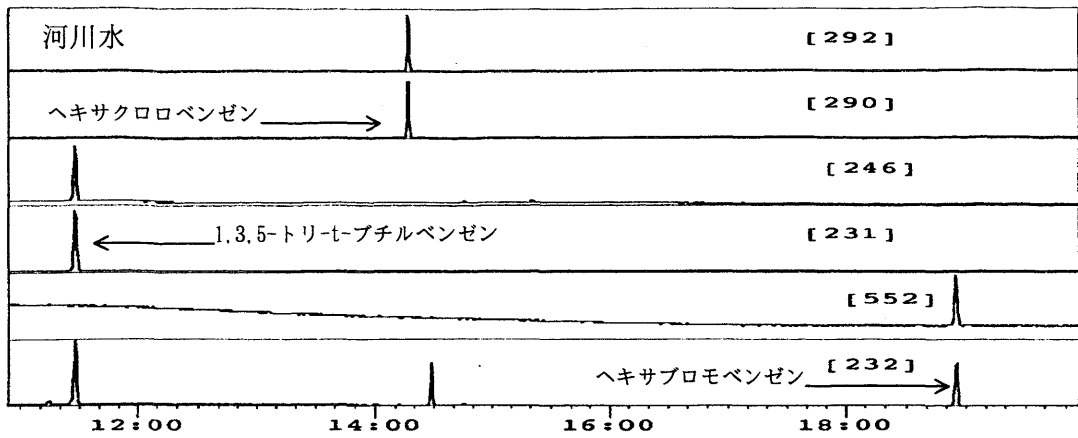


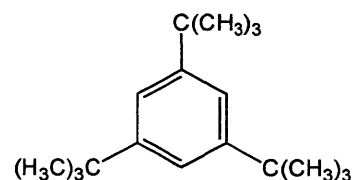
Fig マススペクトル



研究機関	福岡県保健環境研究所
担当者	深町和美、松枝隆彦、桜木建治、黒川陽一、飛石和大
性状項目	オクタノール/水分配係数
化学物質名	1,3,5-トリ-t-ブチルベンゼン
測定法	高速液体クロマトグラフ法 (HPLC法)
測定結果	log Pow = 6.89
測定回数	3

試薬

和光純薬工業 (株) 試薬 97%



分析条件

分析機器：島津LC5A
 カラム：NUCLEOSIL C18
 溶離液：アセトニトリル/水90：10
 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（クリセン、フルオランテン、ベンゾ (ghi)ペリレン、p-ジプロモベンゼン）及び1,3,5-トリ-t-ブチルベンゼンの保持時間を測定し、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。

標準溶液の調整

標準物質をアセトニトリルに溶解し、20 μg/mlの溶液を調整した。

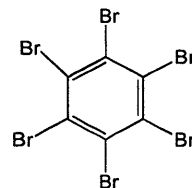
測定結果 (log Pow)

番号	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	6.89	6.89	6.89	6.89	0.004

研究機関	福岡県保健環境研究所
担当者	深町和美、松枝隆彦、桜木建治、黒川陽一、飛石和大
性状項目	オクタノール/水分配係数
化学物質名	ヘキサブロモベンゼン
測定法	高速液体クロマトグラフ法 (HPLC法)
測定結果	log Pow = 7.07
測定回数	3

試薬

和光純薬工業 (株) 試薬



分析条件

分析機器：島津LC5A
 カラム：NUCLEOSIL C18
 溶離液：アセトニトリル/水90：10
 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（クリセン、フルオランテン、ベンゾ (ghi) ペリレン、p-ジブロモベンゼン）及びヘキサブロモベンゼンの保持時間を測定し、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。

標準溶液の調整

標準物質をアセトニトリルに溶解し、20 μg/mlの溶液を調整した。

測定結果 (log Pow)

番号	1	2	3	平均値	標準偏差
測定値	7.07	7.07	7.07	7.07	0.003