

2,6-ジクロロベンゾニトリル

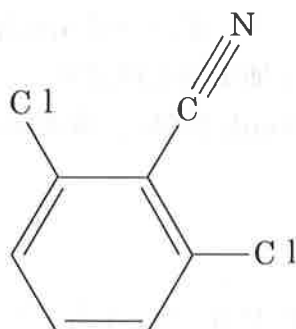
(別名 ジクロベニル)

2,6-Dichlorobenzonitrile (Dichlobenil)

対象物質の構造式

$C_6H_3Cl_2CN$

CAS 番号 1194-65-6



物理化学的性状 (ICSC 掲載)

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (Pa)	水溶解度 (mg/L)	LogPow
172.0	270	0.073 (20°C)	16(20°C)	2.64

毒性、用途等

毒性情報 : ラット (経口、LD50) 2710mg/kg

用途 : 農薬 (除草剤)、農薬原料、合成原料 (高分子材料)

§ 1 分 析 法

(1) 分析法概要

大気試料を Waters 製 Sep-Pak P S A i r カートリッジカラムを用いて約 3L/min の流速で 24 時間 (採取量 約 4.3m³) 吸着捕集する。5%アセトン含有ヘキサンで溶出し窒素ガスを吹き付けて約 1mL まで濃縮後、シリカゲルカラムに添加する。ヘキサンで溶出し窒素ガスを吹き付けて約 0.1mL まで濃縮後、GC/MS で定量を行う。

(2) 試薬・器具

[試 薬]

2,6-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-ジクロロベンゾニトリル : 和光純薬製

2,6-, 2,3-, 2,4-, 3,4-, 3,5-ジクロロベンズアミド : 和光純薬製

n-ヘキサン、アセトン : 1,000 残農用

無水硫酸ナトリウム	:	残留農薬試験用
ナフタレン-d8	:	C I L 製
Sep-pak PS Air Cartridge	:	Waters 製
LC-Si ガラス製ろ過チューブ(0.5g)	:	Supelco 製

[器 具]

大気吸引用ポンプ : ポンプ吸引容量 2～7 L/min 程度を有し、流量計あるいはガスメーター等で捕集量を確認する。

ガラス製注射筒 (50mL 容量)、窒素吹き付け濃縮装置

(3) 分析法

[試料捕集法]

Waters 製 Sep-Pak P S A i r カートリッジカラム(注1)を2段直列に繋ぎ、これを流量計とポンプに接続して3 L/min 程度で24時間(採取量 約 4.3m³) 大気を捕集する。

[溶出方法]

捕集したカートリッジにガラス製注射筒を接続し、5%アセトン含有ヘキサン 60mL で溶出させる。溶出液に窒素ガスを吹き付けて約 1mL に濃縮する。

[クリーンアップ]

Supelco 製 LC-Si ガラス製ろ過チューブ(0.5g)に無水硫酸ナトリウムを約 5 mm 積層する。約 50mL のヘキサンでコンディショニングを行う。先の濃縮液を洗い込み充填する。少量のヘキサンでろ過チューブ壁面を洗いながら滴下させる。ヘキサン 50mL で溶出させる (Fr1)。次に、アセトン 10mL で溶出させる (Fr2)。溶出液をそれぞれ窒素ガスを吹き付けて約 0.5mL に濃縮し、容器の内壁を 2mL 程度のヘキサンで洗う。さらに窒素ガスを吹き付けて約 0.2mL に濃縮する。溶出液に内標準物質としてナフタレン-d8 を添加した後(注2)、100ul インサート管を装着したバイアルに少量のヘキサンで洗いながら移し入れる。窒素ガスを吹き付けて約 0.1mL に濃縮し GC/MS 分析用試料とする。Fr1 にはベンゾニトリル異性体が、Fr2 にはベンズアミド異性体が含まれる。(注3)

[空試験液の調製]

未使用の P S A i r カートリッジを用いて、同様に溶出以降の操作を行う。(注2)

[標準液の調製]

ジクロロベンゾニトリル各異性体 10mg を秤りとり、アセトン 10mL で希釈して 1,000 μ g/mL 標準溶液を調製する。これらを同じ濃度になるように混合し、ヘキサンで希釈して 1~1000ng/mL の標準混合溶液を段階的に調製する。これに試料と同様の濃度になるようにナフタレン-d8 を添加する。(注4)

[測定]

以下の GC/MS 分析条件で SCAN 測定を行い、表の定量イオンを用いて定量を行う。SCAN で十分な感度を得られない場合は、SIM 測定でも良い。

使用機器：JEOL JMS-AM150 II 質量分析計

カラム：Ultra 2, 25m $\times$ 0.20mmID, 0.33 μ m (Agilent 社)

オープン温度：50 $^{\circ}$ C (1min)-30 $^{\circ}$ C/min-170 $^{\circ}$ C (0min)-2 $^{\circ}$ C/min-190 $^{\circ}$ C (0min)-10 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C (5min) (total 31min)

注入方法：スプリットレス (パーティまでの時間 1.5 分)

キャリアガス：He (流量：1.0ml/min)

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

接続管温度：250 $^{\circ}$ C

イオン化エネルギー：70eV

チャンバ温度：250 $^{\circ}$ C

注入量：2 μ L

定量範囲：50-250m/z

モニターイオン：

定量対象化合物	定量イオン (m/z)	intensity	確認イオン (m/z)	intensity
ジクロロベンゾニトリル	170.9643	100	172.9613	64
ジクロロベンズアミド	188.9748	100	190.9719	65
ナフタレン-d8	136.1128	100		

[検量線]

標準液 2 μ L を GC/MS に注入し、標準と内標準とのピーク面積比及び添加量の比から検量線を作成する。

[濃度の算出]

大気中の物質の濃度は次式により算出する。

$$C = (W - W_{bl}) * \frac{1}{V} * \frac{273 + t}{273 + 20} * \frac{101.325}{P}$$

C : 大気中の物質の濃度 (ng/m³) t : 平均気温 (°C)

W : 検量線から求めた絶対量(ng) V : 捕集大気量 (m³)

Wbl : 空試験絶対量(ng) P : 平均気圧 (kPa)

[IDL]

本分析に用いた GC/MS -SCAN の IDL を下表に示す。(注 5)

物質名	2,6-	3,5-	3,4-/2,5-	2,4-	2,3-
試料量 (m ³)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
最終液量(mL)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
注入液濃度(ng/mL)	2	2	4	2	2
IDL(ng/mL)	0.44	0.68	0.83	0.67	0.59
IDL試料換算値(ng/m ³)	0.010	0.016	0.019	0.016	0.014

[MDL]

本測定方法における検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) を次に示す。

物質名	2,6-	3,5-	3,4-/2,5-	2,4-	2,3-
試料量 (m ³)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
標準添加量(ng)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
最終液量(mL)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MDL(ng/m ³)	0.07	0.04	0.06	0.05	0.05
MQL(ng/m ³)	0.19	0.10	0.15	0.12	0.13

注 解

(注 1) : アセトン約 20ml で予備洗浄を行った後、真空乾燥器または窒素ガスにより乾燥を行う。

(注 2) : Automass では 20~50ng/mL、高分解能 MS では 5~20ng/mL 程度となるように添加する。

(注 3) : ベンズアミド体は、類似農薬であると同時に代謝物でもある。感度は 10 倍以上悪い。また、GC/MS 分析においてインジェクション時に一部加水分解を受けベンズニトリル体が生成するため、高濃度のアミド体が存在する場合はニトリル体の分析に正の誤差を及ぼす。

(注 4) : Automass では 1~1000ng/mL、高分解能 MS では 0.1~100ng/mL 程度となるように調製する。

(注5)：装置検出下限（IDL）は、「化学物質環境実態調査の手引き」（平成17年3月）に従って、表1のとおり算出した。

(注6)：測定方法の検出下限（MDL）及び定量下限（MQL）は、「化学物質環境実態調査の手引き」（平成17年3月）により、表2のとおり算出した。大気中には2,6-ジクロロベンゾニトリルが数百 pg/m³～数 ng/m³含まれるため、カートリッジを複数個用い1段目は大気の除去用として用い、2段目以降に標準を500pg添加してポンプを作動させ4～5 m³大気を吸引した。GC/MS分析は、SCAN測定により行った。

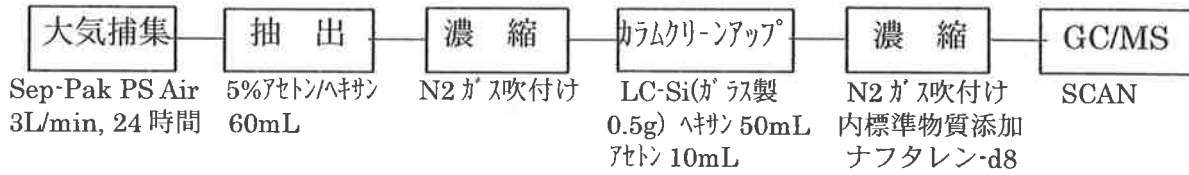
表1 装置検出下限（IDL）算出表					
物質名	2,6-	3,5-	3,4-/2,5-	2,4-	2,3-
試料量（m ³ ）	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
最終液量(mL)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
注入液濃度(ng/mL)	2	2	4	2	2
装置注入量(μL)	2	2	2	2	2
結果1	2.13	2.08	3.61	1.75	2.15
結果2	1.89	2.16	3.70	2.17	2.36
結果3	1.96	1.83	3.96	1.80	2.00
結果4	2.15	1.92	3.87	1.77	2.05
結果5	2.03	1.98	3.92	1.95	2.01
結果6	2.13	1.98	4.13	2.14	2.33
結果7	1.89	2.36	4.20	1.99	2.23
平均値	2.03	2.04	3.91	1.94	2.16
標準偏差	0.11	0.17	0.21	0.17	0.15
IDL(ng/mL)	0.44	0.68	0.83	0.67	0.59
IDL試料換算値(ng/m ³)	0.010	0.016	0.019	0.016	0.014
S/N					
CV(%)	5.6	8.5	5.5	8.9	7.0
※IDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$					

表2 測定方法の検出下限 (MDL) および定量下限 (MQL) 算出表					
物質名	2,6-	3,5-	3,4-/2,5-	2,4-	2,3-
試料量 (m ³)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
標準添加量(ng)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試料換算濃度(ng/m ³)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
最終液量(mL)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
注入液濃度(ng/mL)	5	5	5	5	5
装置注入量(μL)	2	2	2	2	2
操作ブランク平均(ng/m ³) ^①	0	0	0	0	0
無添加平均(ng/m ³) ^②	0	0	0	0	0
結果 1 (ng/m ³)	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10
結果 2 (ng/m ³)	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10
結果 3 (ng/m ³)	0.12	0.09	0.09	0.11	0.10
結果 4 (ng/m ³)	0.11	0.07	0.08	0.09	0.08
結果 5 (ng/m ³)	0.12	0.09	0.09	0.09	0.11
結果 6 (ng/m ³)	0.14	0.08	0.07	0.08	0.08
結果 7 (ng/m ³)	0.09	0.10	0.12	0.11	0.08
平均値	0.111	0.091	0.095	0.098	0.094
標準偏差	0.019	0.010	0.015	0.012	0.013
MDL(ng/m ³)	0.072	0.038	0.058	0.048	0.050
MQL(ng/m ³)	0.19	0.10	0.15	0.12	0.13
S/N	8.9				
CV(%)	16.7	10.6	15.8	12.7	13.6
※MDL= t (n-1, 0.05)×σ _{n-1} ×2					
※MQL=σ _{n-1} ×10					

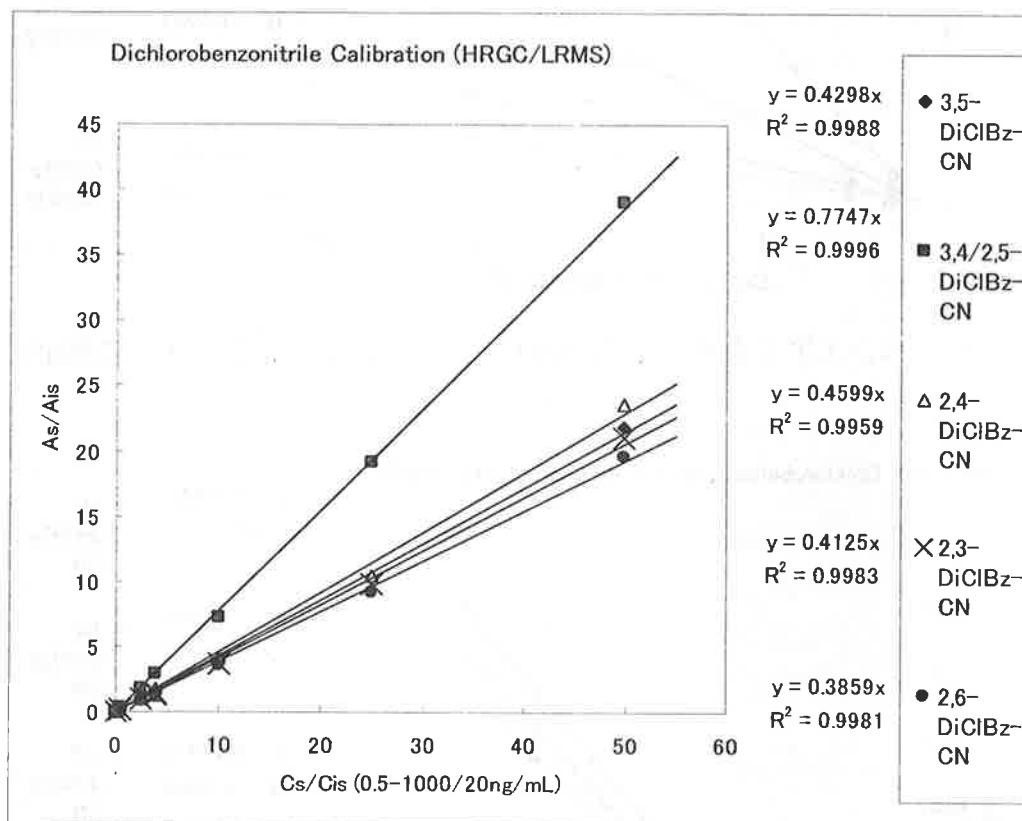
§ 2 解 説

(1) 分析法

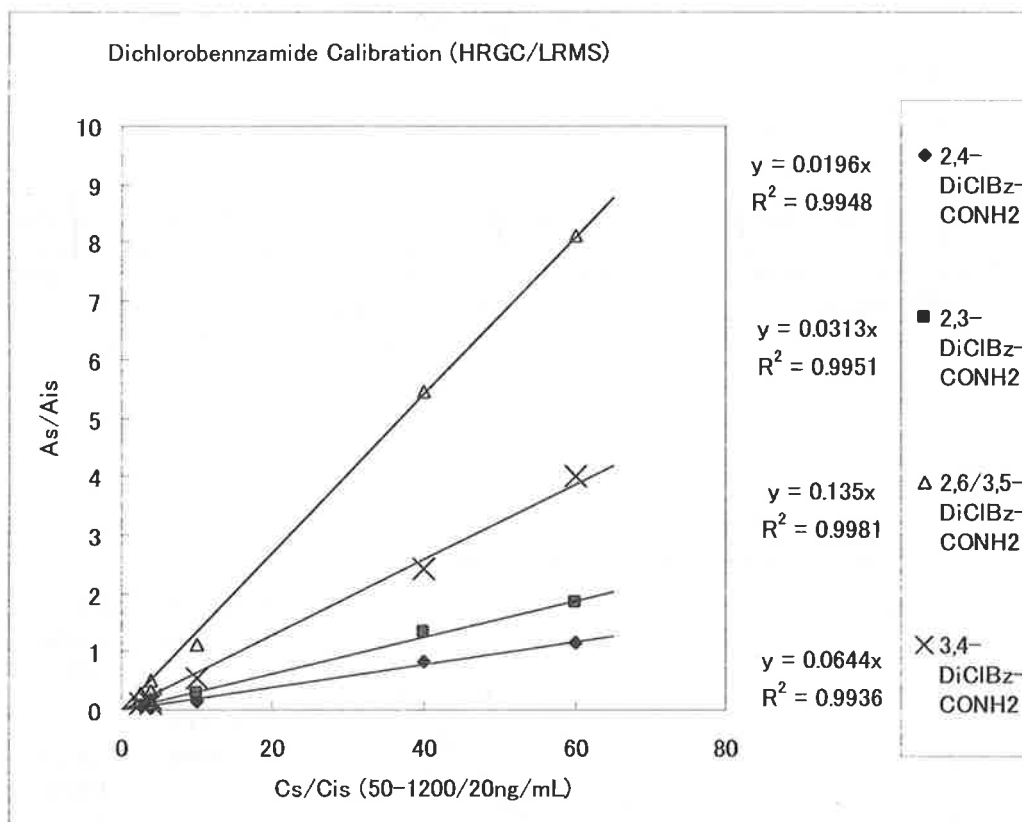
[分析法フローチャート]



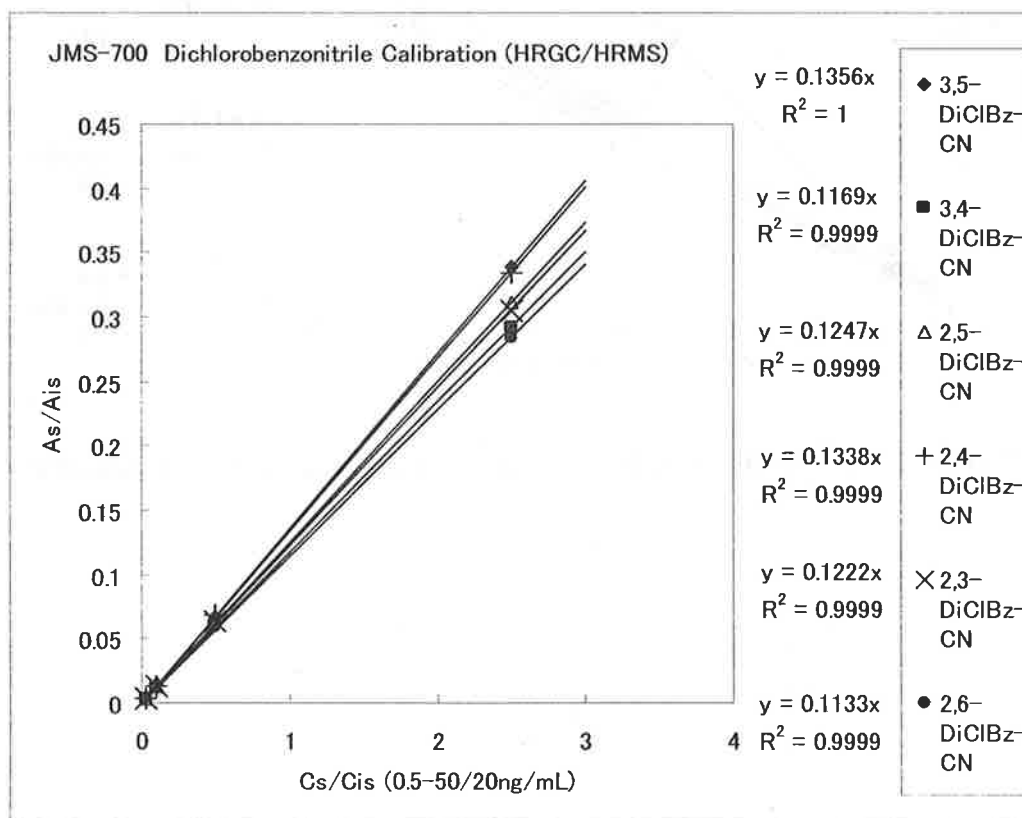
[検量線]



ジクロロベンゾニトリル検量線例 (JMS Automass150 II、SCAN 測定)



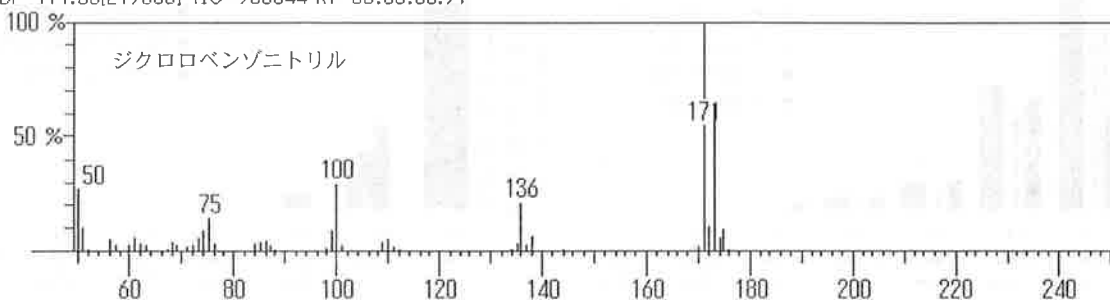
ジクロロベンズアミド検量線例 (JMS Automass150 II、SCAN 測定)



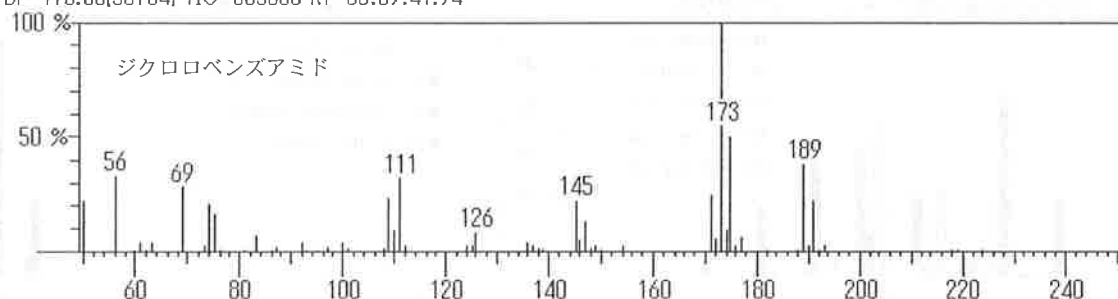
ジクロロベンゾニトリル検量線例 (JMS-700、SIM 測定)

[マススペクトル]

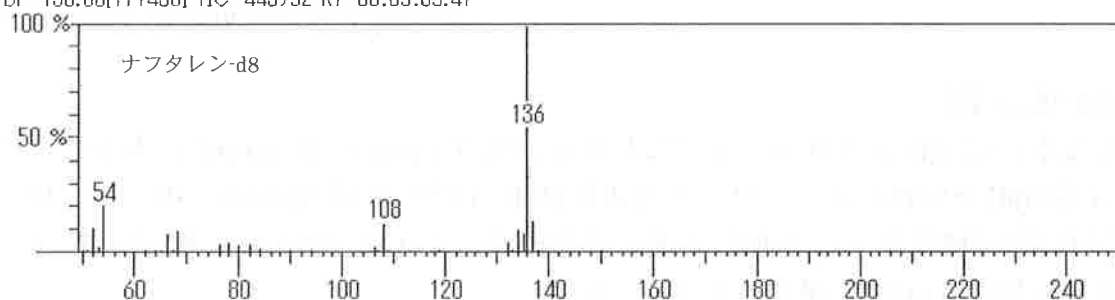
BP=171.00[219688] TIC=988644 RT=00:06:06.91



BP=173.00[58734] TIC=365603 RT=00:09:41.94



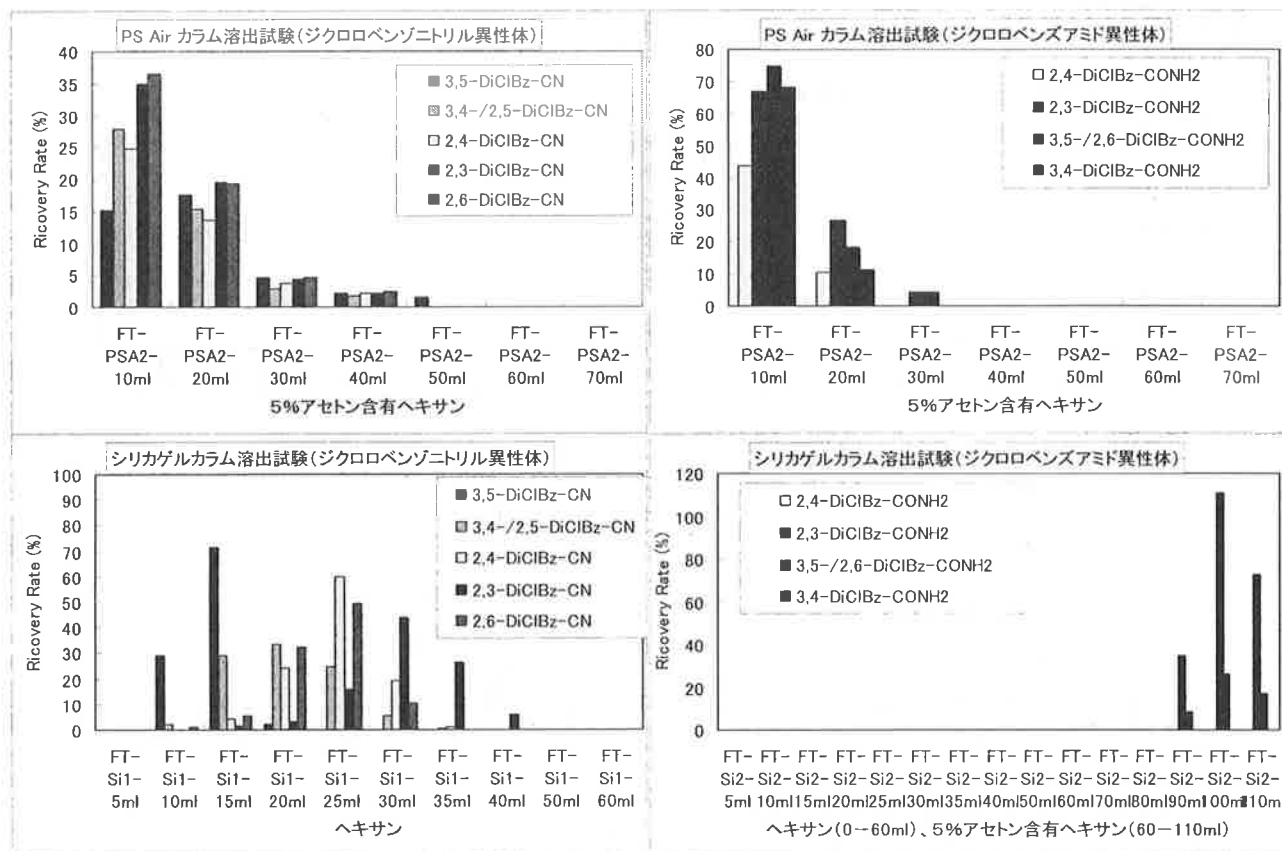
BP=136.00[171436] TIC=443952 RT=00:05:05.47



[カラム溶出試験]

捕集に用いる PSAir カートリッジカラムからの溶出パターンの把握を行った。下図上段にそのグラフを示した。ジクロロベンゾニトリル及びジクロロベンズアミドは、5%アセトン含有ヘキサン 50mL で溶出し終わることが分ったが、念のため 60mL で溶出することとした。

クリーンアップに用いるシリカゲルカートリッジカラムでの溶出パターンの把握を行った。下図下段にそのグラフを示した。ヘキサン 50mL でジクロロベンゾニトリル異性体が溶出できることが分った。その後、5%アセトン含有ヘキサンを用いても大量に溶媒が必要になるため、アセトン 10mL でジクロロベンズアミド異性体を溶出させることとした。GC/MS 分析は、SCAN 測定により行った。



[添加回収試験]

大気中には 2,6-ジクロロベンゾニトリルが数百 pg/m^3 ～数 ng/m^3 含まれるため、MDL 算出時と同様にカートリッジを複数個用い 1 段目は大気の除去用として用い、2 段目以降に標準を 1ng 添加してポンプを作動させ 4～5 m^3 大気を吸引した。GC/MS 分析は、SCAN 測定により行った。

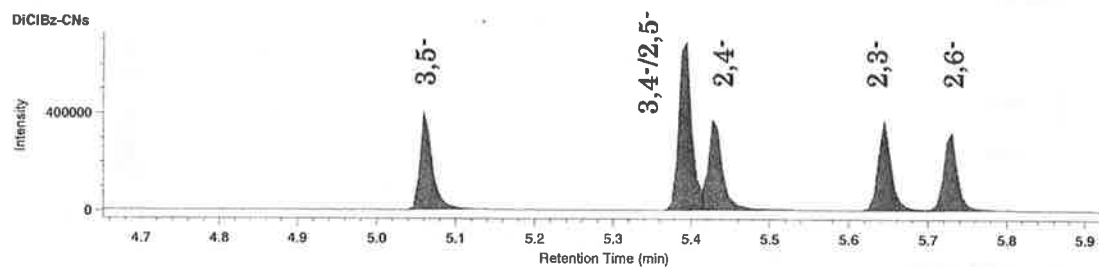
Dichlorobenzonitrile					
物質名	2,6-	3,5-	3,4-/2,5-	2,4-	2,3-
試料量(m^3)	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
標準添加量(ng)	1	1	1	1	1
試料換算濃度(ng/m^3)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
最終液量(mL)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
注入液濃度(ng/mL)	10	10	10	10	10
装置注入量(μL)	2	2	2	2	2
結果 1 ($\text{pg}/\mu\text{L}$)	8.79	7.90	8.14	8.17	8.38
結果 2 ($\text{pg}/\mu\text{L}$)	8.21	9.83	10.37	11.18	11.03
結果 1 (%)	104	93	88	92	90
結果 2 (%)	97	115	112	126	119
S/N	11				

[マスフラグメントグラム]

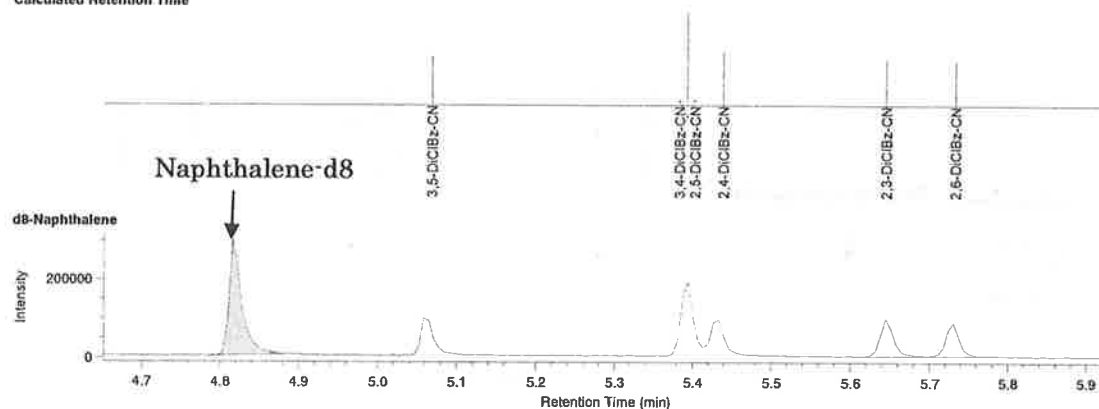
DQ Main View

DqData : C:\Documents and Settings\hyogo\My Documents\AMII-150\Dichlobenils4\Dichlobenils\060423DCB
Injection : DCBCN0.1ppm,d8Naph0.025ppm

Page 1



Calculated Retention Time

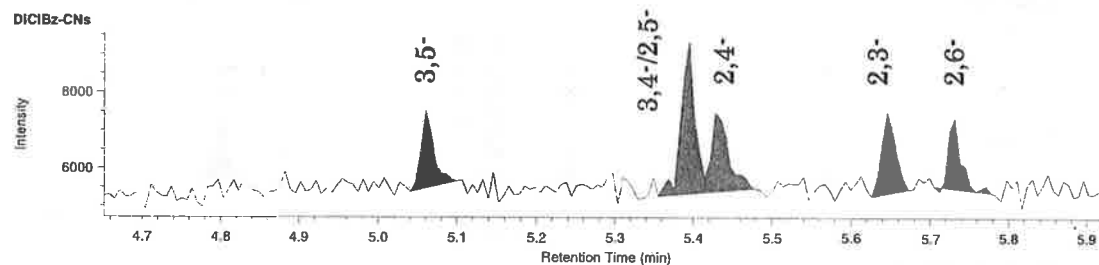


ジクロロベンゾニトリル標準 100pg/ul (中間濃度)

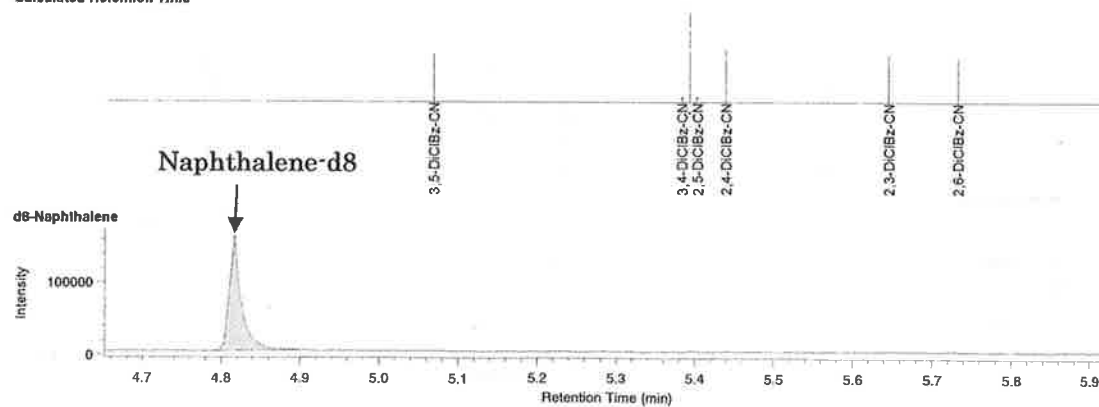
DQ Main View

DqData : C:\Documents and Settings\hyogo\My Documents\AMII-150\Dichlobenils4\Dichlobenils\060423DCB
Injection : DCBCN0.001ppm,d8Naph0.02ppm-8

Page 1



Calculated Retention Time



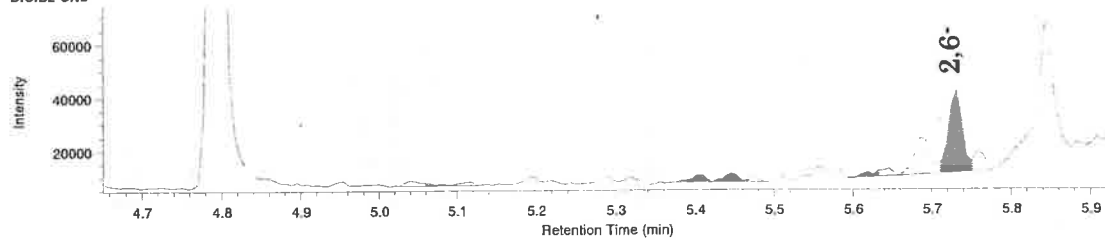
ジクロロベンゾニトリル標準 1pg/ul (低濃度)

DQ Main View

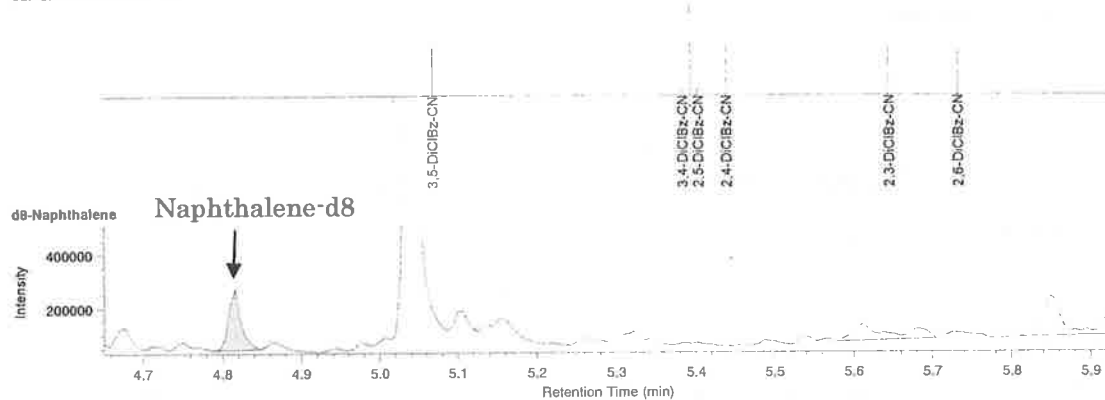
Page 1

DqData : C:\Documents and Settings\hyogo\My Documents\AMII-150\Dichlobenils4\Dichlobenils\060423DCB
Injection : Air1-1-1-30m)

DiCIBz-CNs



Calculated Retention Time



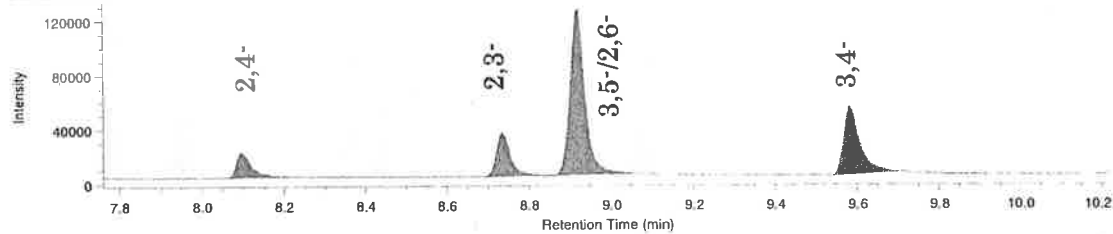
室内大気試料(1月) (ジクロロベンゾニトリル) (2,6-体 0.4ng/m3)

DQ Main View

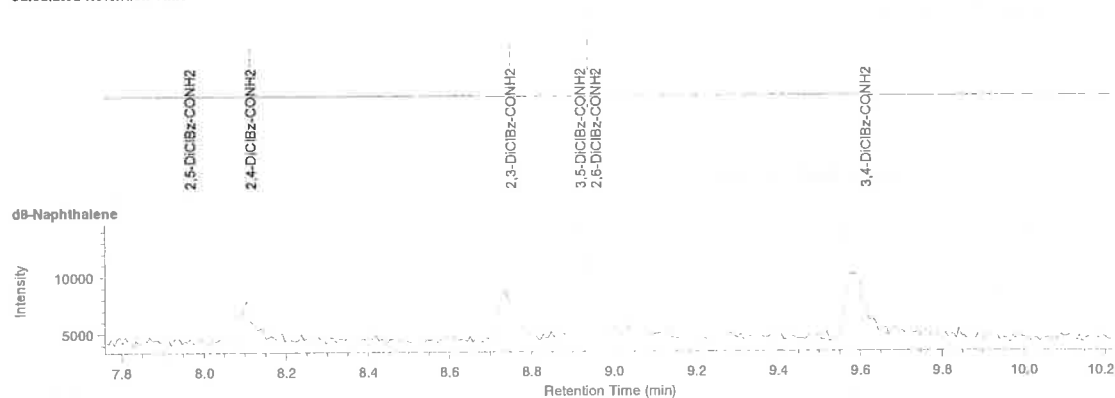
Page 1

DqData : C:\Documents and Settings\hyogo\My Documents\AMII-150\Dichlobenils4\Dichlobenils\060423DCB
Injection : DCBAamide0.8ppm,d8Naph0.02ppm

DiCIBz-CONH2



Calculated Retention Time



ジクロロベンズアミド標準 800pg/ul

Injection View

Page 1

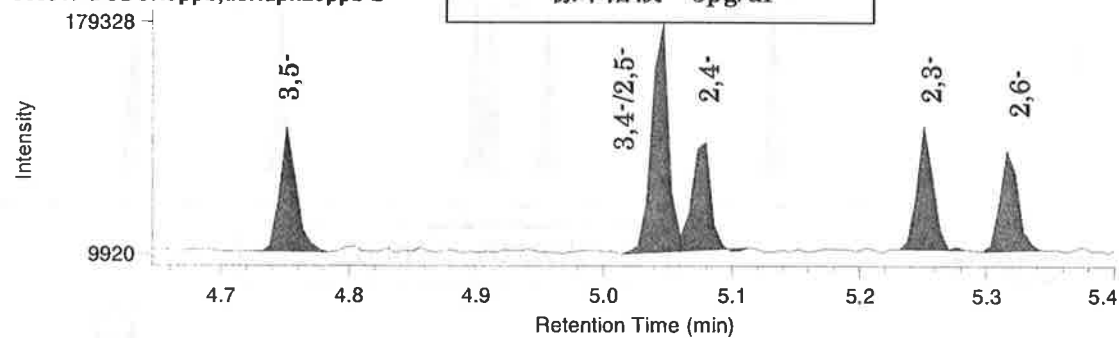
DqData : d:\j\AE—p\DiokData\Dichlobenile\060517DCB

Compound : DiCBz-CNs

Channel : 170.9643

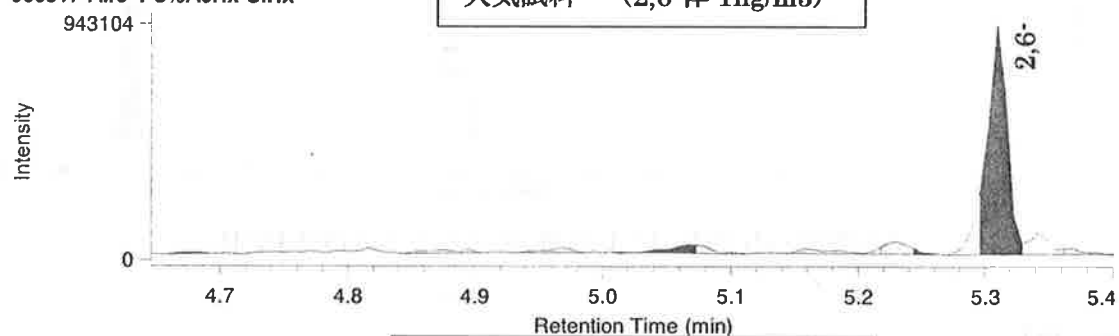
060517-DCBCN5ppb,d8Naph20ppb-2

標準溶液 5pg/ul



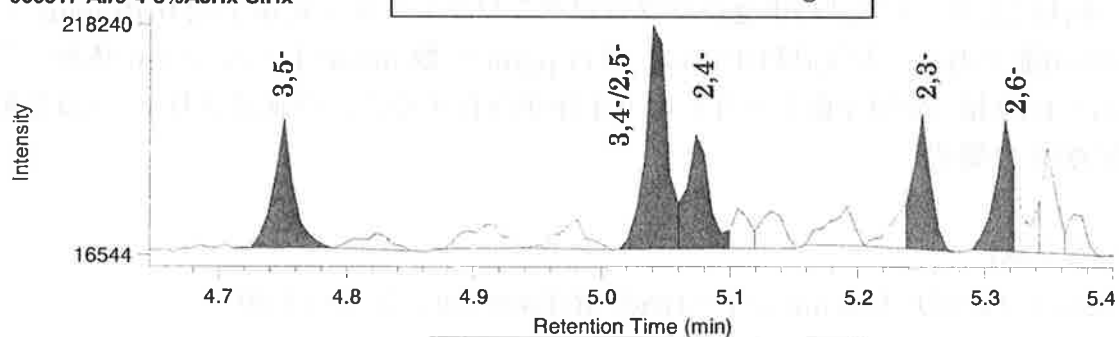
060517-Air9-1-5%AcHx-SiHx

大気試料 (2,6-体 1ng/m3)



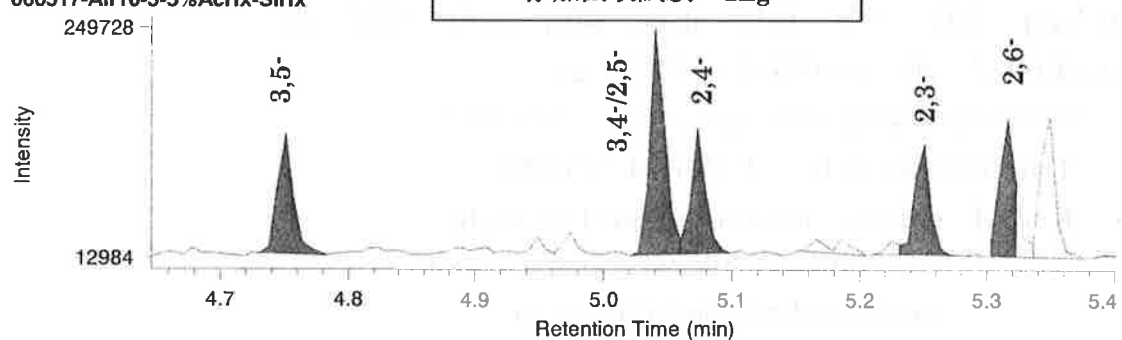
060517-Air9-4-5%AcHx-SiHx

MDL 用添加回収試験 0.5ng



060517-Air10-5-5%AcHx-SiHx

添加回収試験 1ng

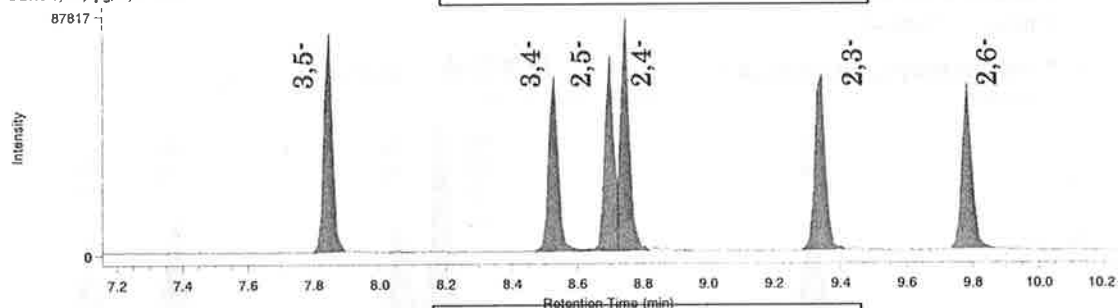


Injection View

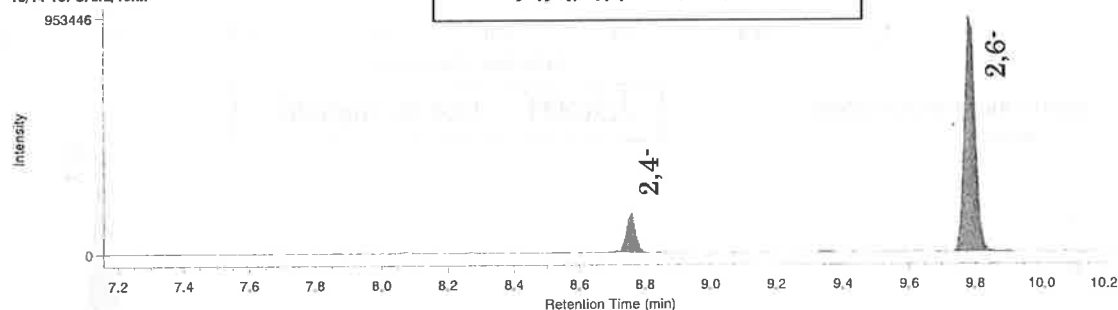
Page 1

DqData : C:\Documents and Settings\hyogo\My Documents\POPs1Inj\Long\DiokData\Dichlobeniles\HT8PCB\0511Dichlobenile-001
Compound : DiCBz-CNs
Channel : Average

DBNs 1,2,5,5pg/ul, IT=260C



10/14-18PSA/r2/10ml



高分解能 GC/MS による確認 (カラム:HT8-PCB)

[評価]

本法により、大気試料中 2,6-ジクロロベンゾニトリルを定量下限 0.19ng/m³ で定量が可能である。大気試料中には、数百 pg/m³～数 ng/m³ レベルで 2,6-体が、その 1/5～1/10 量 (定量下限レベル) の 2,4-体が存在することが確認された。(高分解能 GC/MS で確認)

[参考文献]

Cox C.(1997). Journal of Pesticide Reform Vol7, No1, 14-20

[担当者] 松村 千里、鶴川 正寛、岡田 泰史、中野 武

〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27

兵庫県立健康環境科学研究所 センター 安全科学部

・ TEL 078-735-6911 FAX 078-735-7817

E-mail chisato_matumura@pref.hyogo.jp

masahiro_tsurukawa@pref.hyogo.jp

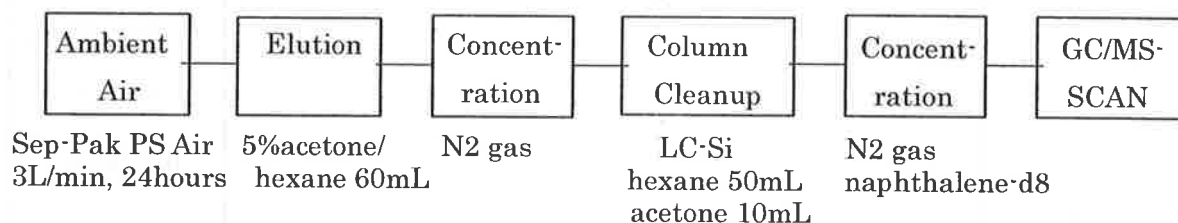
yasushi_okada@pref.hyogo.jp

takeshi_nakano@pref.hyogo.jp

Abstract

2,6-Dichlorobenzonitrile (Dichlobenil)

An analytical procedure has been developed for the isomer-specific determination of dichlorobenzonitriles in ambient air. Air was collected using an air sampler equipped two piece of the PS Air cartridge. An air sampler was operated at a sampling rate of 2 to 5L/min for 24hrs. The PS Air cartridges were eluted with 5%acetone/*n*-hexane separately. The eluate was cleanup with silicagel column, concentrated with rotary evaporator to 0.1mL, then added naphthalene-d8 solution, for HRGC/LRMS determination. Atmospheric levels of 2,6-dichlorobenzonitrile were about 0.4-2ng/m³ in Kobe.



物質名	分析法フローチャート	備考
2,6-ジクロロベンゾニトリル	<pre> graph LR A[大気捕集 Sep-Pak PS Air 3L/min, 24時間] --> B[抽出 5%アセトン/ヘキサン 60mL] B --> C[濃縮 N2ガス吹付け] C --> D[カラムクリーニングアップ LC-Si(ガラス製 0.5g) ヘキサン 50mL アセトン 10mL] D --> E[濃縮 N2ガス吹付け 内標準物質添加 (ナフタレン-d8)] E --> F[GC/MS-SCAN] </pre>	GC/MS-SCAN カラム Agilent社 Ultra 2 (25m×0.20mmID, 0.33μm) 検出下限 〈大気〉 0.19ng/m³