

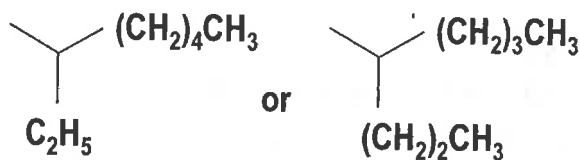
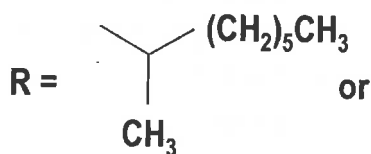
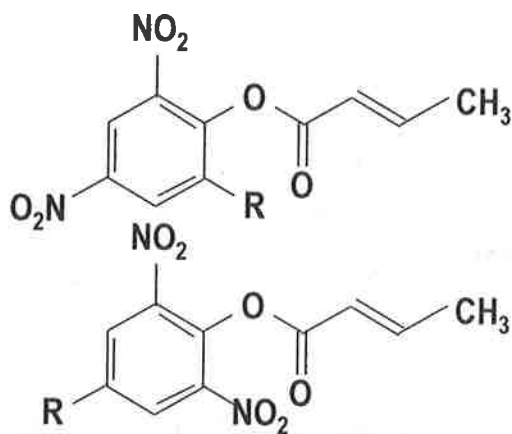
株式会社島津テクノリサーチ

2,4-ジニトロ-6-オクチルフェニル=クロトナート及び2,6-ジニトロ-4-オクチル
フェニル=クロトナートの混合物

(オクチル基が 1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基又は
1-プロピルペンチル基であるものの混合物に限る)
(別名 ジノカップ、カラセン)

2-Butenoic acid, 2(or 4)-isooctyl-4,6(or 2,6)-dinitrophenyl ester

【対象物質の構造】



CAS 番号 : ~~50-06-6~~ 39300-XF-3

【物理化学的性状】

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (kPa)	水溶解度 (mg/L)	LogPow
364.39	138-140 (0.05 mmHg)	5.3x10 ⁻⁶ (20°C)	4 (25°C)	4.98 (計算値) *1

*1：化学物質安全情報提供システム（KIS-NET、神奈川県）などの化学物質データベース

【毒性、用途】

毒 性 :急性毒性 LD50、ラット経口 766、ラット静脈内 23、マウス経口 49.5、
ウサギ経口 3000 (mg/kg)

用 途 : 農薬（殺虫剤）

§ 1 分 析 法

（１）分析法概要

固相カートリッジ(C8)に環境大気を 0.7L/min で 24 時間通気し、対象物質を採取する(目標採取量 1 m³)。採取後の固相カートリッジはジエチルエーテルで抽出後、窒素気流下で乾固させ、メタノール 1 mL で再溶解後、ろ過し、ODS カラムを用いた LC/MS/MS(ESI-Pos, SRM モード)で測定する。

（２）試薬・器具

【試薬】

水 : 超純水製造装置で精製した 16MΩ以上の超純水

ジノカップ標準品 : 和光純薬工業株式会社製

メタノール : 高速液体クロマトグラフ（HPLC）用

ジエチルエーテル : 高速液体クロマトグラフ（HPLC）用

ギ酸 : 試薬特級

固相カートリッジ : Sep-Pak Plus C8 Waters 社製

【試薬の安定性・毒性】

光または 32°C以上の温度で分解するとの報告がある。

暴露されないよう取り扱いに注意する。

【器具】

メスシリンダー

メスフラスコ

試験管

ガラス製注射器

HPLC 用ディスポーザブルフィルター

：島津製作所製 13 mm タイプ(液クロ・非水系)、ポアサイズ 0.45 μm

ポリテトラフルオロエチレンフィルター

サンプリングポンプ

：(固相カートリッジ装着時、0.7L/min 程度が吸引できるもの。)

積算流量計 (ポンプに内蔵されている場合は不要)

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

サンプリングポンプに固相カートリッジを装着し、環境大気を 0.7L/min で 24 時間通気し、対象物質を採取する。(採取目標量 1m³) (図 1, 2)

採取後のカートリッジは、密閉し冷暗所に保管する。その他、環境省「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。

※ 固相カートリッジは、試料の採取直前に開封し、そのまま使用する。

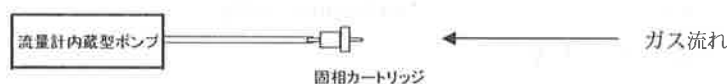


図1 試料の採取状況（積算流量計内蔵タイプを使用した場合）



図2 試料の採取状況（ポンプ＋積算流量計を使用した場合）

【試料の前処理及び試料溶液の調製】

固相カートリッジにジエチルエーテル 5 mL をサンプリング時の通気方向とは逆方向で 10 mL/min 以下の流速で通し、捕集物を試験管に溶出させる。溶出液を窒素気流下で濃縮乾固させた後、残留物にメタノール 1 mL を加えて、溶解させる。得られた溶液を 0.45 μm のフィルターでろ過し試料溶液とする(注 1)。

【空試験液の調製】

トラベルブランクの固相カートリッジを【試料の前処理及び試料溶液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準溶液の調製】

ジノカップ標準品約 10 mg を精密に秤量し、メタノールを加えて溶かし正確に 100 mL として、100 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製する。

標準原液をメタノールで順次希釈し、ジノカップ濃度として 2~500 ng/mL の標準溶液を調製する。

【測定】

[LC/MS/MS 条件]

(LC)

LC システム	: Shimadzu LC-10Avp システム
カラム	: Inertsil ODS-3(GL Sciences) (2.1 mm×50 mm, 3 μm)
移動相	: 0.05 % ギ酸／メタノール(18:82)
流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40 °C
注入量	: 10 μL

(MS/MS (注 2))

MS/MS システム : API 4000 (アプライドバイオシステムズ)

モード : ESI Positive SRM

モニターイオン

プレカーサーイオン	: 387.1
プロダクトイオン	: 302.3
イオンソースボルテージ(IS)	: 5500 [V]
イオンソース温度(TEM)	: 600 [°C]

【検量線】

標準溶液 10 μL を LC/MS/MS に注入し、標準溶液の濃度(2~500ng/mL)とジノカップのピーク面積を用いて検量線を作成する。

【定量】

試料溶液 10 μL を LC/MS/MS に注入し、得られたピーク面積より試料溶液のジノカップ濃度を測定する。

【濃度の算出】

$$C (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{As - At}{v \times 293 / (273 + t) \times P / 101.3} \times$$

- C : 20℃における大気中の測定物質の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 As : 試料中の測定対象物質の重量 (ng)
 At : 測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)
 : 操作ブランクと同等とみなせる場合は操作ブランク値を用いる。
 v : 試料採取量 (L)
 t : 試料採取時における平均気温 (℃)
 P : 試料採取時における平均大気圧 (kPa)
 ※ サーマルマスフローコントローラを使用する場合、温度・気圧の補正は不要

【装置検出下限 (IDL)】 (注 2)

本分析に用いた LC/MS/MS の IDL を下表に示す。

物質	IDL(ng/mL)	試料量(m^3)	IDL 試料換算値(ng/m^3)
ジノカップ	0.39	1	0.39

【測定方法の検出下限 (MDL), 定量下限 (MQL)】 (注 3)

本測定方法における検出下限及び定量下限を次に示す。

物質	試料量(m^3)	検出下限値(ng/m^3)	定量下限値(ng/m^3)
ジノカップ	1	1.0	2.7

注 解

(注 1)

ODS カートリッジで捕集しメタノール溶出では、ジノカップが十分に回収されない (回収率 50%未満)。そこで、本試験法では、C8 カートリッジで捕集後、ジエチルエーテルで溶出している。なお、試料溶液のろ過に用いるフィルターに水系(オレフィン系)のものを用いると妨害ピークが出現することがあるため、注意が必要である。

(注 2)

これらパラメータは一例であり、測定には標準溶液のインフュージョンおよびフローインジェクションにより最適化した値を用いる。

(注 3)

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 4)

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、次のとおり算出した。

表 1 装置検出下限(IDL)の算出

物質名	ジノカップ
試料量 (m ³)	1
標準添加量(ng)	2
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	2
装置注入量(μL)	10
結果 1	2.09
結果 2	2.26
結果 3	2.37
結果 4	2.22
結果 5	2.24
結果 6	2.32
結果 7	2.39
平均値	2.27
標準偏差	0.10
IDL(ng/mL)	0.39
IDL 試料換算値(ng/m ³)	0.39
S/N	10
CV(%)	4.5

※IDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma \times 2$

表2 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) の算出

物質名	ジノカップ
試料量 (m ³)	.1
標準添加量(ng)	2
試料換算濃度(ng/m ³)	2
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	2
装置注入量(μL)	10
操作ブランク平均 (ng/m ³)	N.D.
無添加平均 (ng/m ³)	N.D.
結果 1 (ng/m ³)	1.96
結果 2 (ng/m ³)	2.28
結果 3 (ng/m ³)	1.89
結果 4 (ng/m ³)	1.94
結果 5 (ng/m ³)	2.62
結果 6 (ng/m ³)	2.22
結果 7 (ng/m ³)	1.95
平均値	2.12
標準偏差	0.27
MDL(ng/m ³)	1.0
MQL(ng/m ³)	2.7
S/N	6
CV(%)	12.7

※MDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

※MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

① 操作ブランク平均：

試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い，測定した値の平均値

② 無添加平均：

MDL 算出用試料に標準品を添加していない状態で含まれる濃度の平均値

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図 3 に示す。

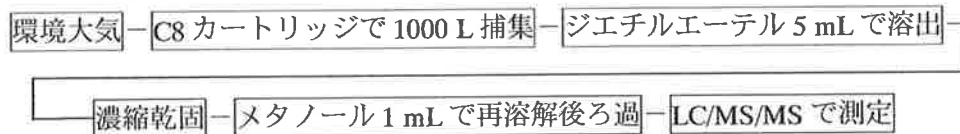


図 3 分析フロー

【検量線及びマススペクトル】

検量線及びマススペクトル図等を次に示す。

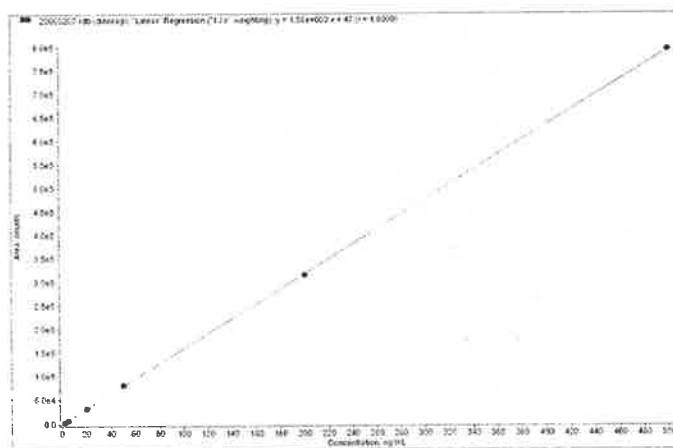


図 4 ジノカップ 標準溶液の検量線(2~500 ng/mL, $r=1.000$)

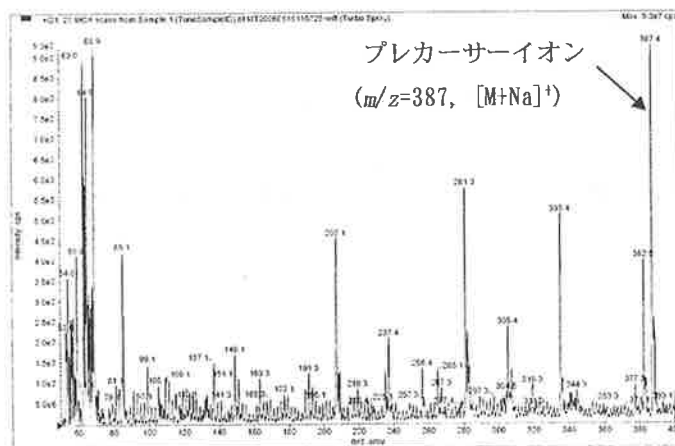


図 5 ジノカップ 標準溶液のマススペクトル
(プレカーサーイオンの選択)

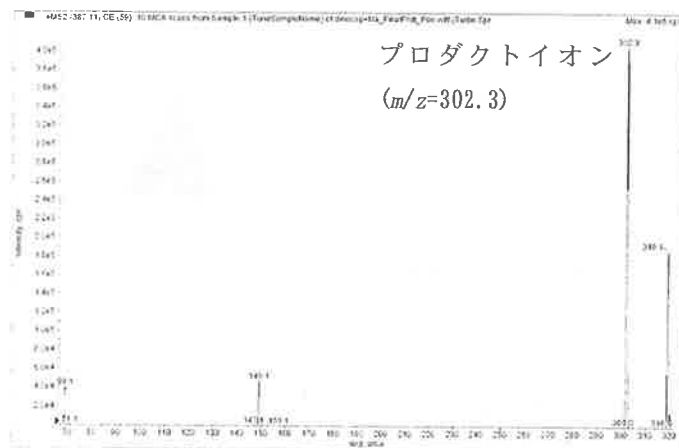


図6 プロダクトイオンマススペクトル

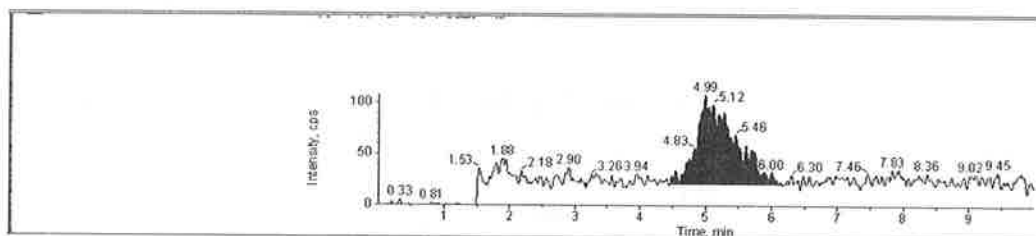


図7 IDL 測定時のクロマトグラム (2ng/mL)

【添加回収実験結果】

環境大気捕集時の標準物質添加回収結果を表3に示す。

採取場所 : 京都府京都市中京区西ノ京下合町 1
採取温度及び湿度 : 7.2~19.3℃、28~64%RH

表3 添加回収実験結果

試料名	試料量 (m^3)	カートリッジ	測定回数	検出濃度 (ng/m^3)	回収率 (%)	変動係数 (%)
		添加量 (ng)				
環境大気	1	30	7	29.6	98.8	6.0

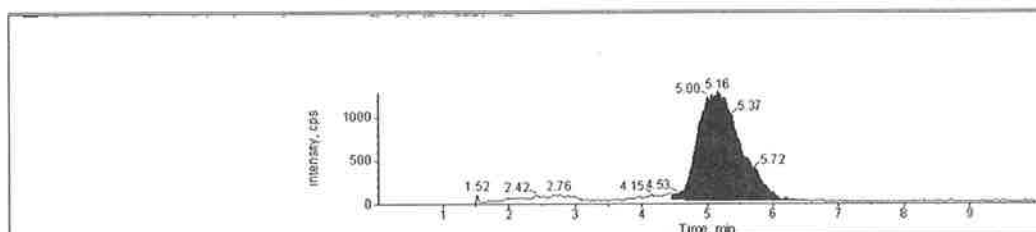


図8 添加回収試験のクロマトグラム

【環境試料分析例】

環境大気測定結果を表4に示す。

採取場所 : 京都府京都市中京区西ノ京下合町1
採取温度及び湿度 : 2.0～9.6℃, 39～72%RH

表4 環境大気測定結果

試料名	試料量 (m^3)	試料溶液中 実測濃度 (ng/m^3)
環境大気	1	N.D.

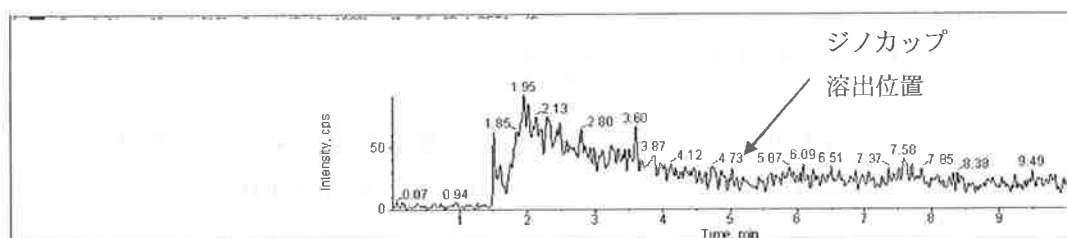


図9 環境大気のクロマトグラム（無添加）

【評価】

本法により、大気試料中のジノカップは $0.0010 \mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルで測定 ($0.0027 \mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルの定量) が可能である。

【採取試料及び試料液の輸送】

捕集後のカートリッジは、気密容器(チャック袋など)に入れ、遮光・冷蔵で輸送する。

【担当者氏名・連絡先】 株式会社島津テクノロジー
住所 〒604-8436 京都市中京区西ノ京下合町 1 番地
TEL : 075-811-3182 FAX : 075-811-3278
担当者 辻野一茂 k_tsujino00@shimadzu-techno.co.jp
大井悦雅 e_ohi00@shimadzu-techno.co.jp

2-Butenoic acid, 2(or 4)-isooctyl-4,6(or 2,6)-dinitrophenyl ester (dinocap)

An analytical method was developed for the determination of 2-Butenoic acid, 2(or 4)-isooctyl-4,6(or 2,6)-dinitrophenyl ester (dinocap) in air by Liquid-chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS) .

An air sample was passed through an Sep-pak C8 cartridge at a flow rate of 0.7 L/min for 24 h (The total volume was 1 m³). The extract was eluted with 5 mL of Diethyl ether. Evaporated the eluate to dryness under a nitrogen stream. Dissolved the residue with 1 mL of Methanol, and analyzed with LC/MS/MS-SRM.

The quantification limit in this study was 0.0027 µg /m³.

The average recovery of Dinocap was 98.8% in the air sample, which was passed through an Sep-pak C8 cartridge spiked with the standard. The relative standard deviation was 6.0%.

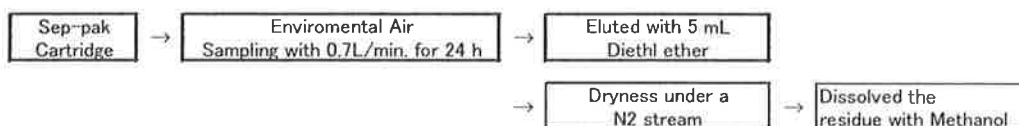


Figure 1. Showing flow chart Dinocap in environmental air sample

物質名	分析法フローチャート	備考
ジノカブ	<pre> graph LR A["固相に大気吸引 1000L (0.7L/min) Sep-Pak Plus C8"] --> B["抽出 ジエチルエーテル 5mL"] B --> C["濃縮 窒素"] C --> D["再溶解 メタノール 1mL"] D --> E["LC/MS-SRM ESI正イオンモード"] </pre>	LC-MS/MS SRM ESI 正イオン カラム Inertsil ODS-3 長さ 50mm 内径 2.1mm 粒径 3 μm 検出下限 0.001 $\mu g/m^3$