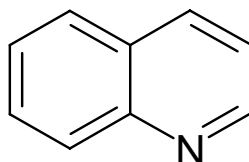


キノリン
(Quinoline)
(別名：2,3-ベンゾピリジン)

対象物質及び構造式



分子式：C₉H₇N
CAS 番号：91-22-5

物性

物質名	分子量	沸点 (°C)	蒸気圧	水溶解度 g/L	LogPow
キノリン	129.16	237.7	100Pa(20°C)	60(25°C)	2.03(文献値) ¹⁾

1) ホームページ <http://www.nihs.go.jp/ICSC/icssj-c/icss0071c.html> (国際化学物質安全カード)

急性毒性 ラット経口 LD₅₀:331mg/kg ウサギ経口 LD₅₀:540mg/kg

用途：染料、医薬品原料、樹脂とテルペンの溶媒

§1 分析法

(1) 分析法概要

水質試料 1000mL にサロゲート物質キノリン-d₇を添加し、ジクロロメタンを加え振とう抽出する。ジクロロメタン抽出液を脱水、濃縮し、フロリジルカラムによるクリーンアップを行い、GC/MS-SIM で定量する。

(2) 試薬・器具

- ・キノリン：和光純薬工業株式会社 特級 95%以上
- ・キノリン-d₇：CDN 社
- ・ナフタレン-d₈：CIL 社
- ・ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン：残留農薬試験用（5000 倍濃縮）
- ・シリカゲルカートリッジ：Sep-Pak Frolisil
- ・無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬試験用・PCB 分析用
- ・フロリジル：和光純薬 フロリジル PR（130℃で 15 時間加熱活性化して使用する。）
- ・精製水：純水製造装置（オルガノ社製 ピュアライト Pro-60）により精製した水を使用。

【試薬の安定性・毒性】

有害性が高いため、暴露されないよう取り扱いに注意する。

【器具】

・振とう機・分液ロート(2000mL)・ガラス製ロート・300mL 容なす型フラスコ ・10mL 試験管 ・ロータリーエバポレーター・カラムクロマト管(10mm φ×30cm) ・メスシリンダー

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

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。

【試料の前処理及び試料液の調製】

水質試料 1000mL を 2L 容分液ロートに分取し、キノリン-d₇ 1mg/L を 50 μL 添加する。次に塩化ナトリウム 30g を加え溶解する。これにジクロロメタン 100mL を加え、10 分間振とう抽出する。ジクロロメタン層を 300mL 容三角フラスコに移し、水相に更にジクロロメタンを 50mL 加え同様に振とう抽出する。ジクロロメタン抽出液を合わせ、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し、300mL 容ナス形フラスコに移してロータリーエバポレーター、窒素気流下で 2mL まで濃縮する。濃縮した試料液にヘキサン 50mL を加え、再度、ロータリーエバポレーター、窒素気流下で 2mL まで濃縮する。

フロリジル 6g を湿式充填したカラム(注 2)に試料前処理液を負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、少量のヘキサンで試料前処理液の入っていた容器を洗い込む。50%ジクロロメタン/ヘキサン 60mL 及び 100%ジクロロメタン 30mL を流しこれを廃棄する。300mL 容なす型フラスコをセットし、100%ジクロロメタン 90mL で目的物質を溶出させる。溶出液はロータリーエバポレーター、窒素気流下で 1mL 以下まで濃縮する。この濃縮液に内標準物質として、ナフタレン-d₈ 1mg/L を 50 μ L 添加し、1mL に定容して試料液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

キノリン10mgを100mg/L 濃度になるよう正確に秤取り、アセトンに溶解し標準原液とする。この原液を1mL分取しヘキサンで100mLに定容して1mg/Lの標準混合溶液を調製する。これを用いて標準液系列 (0~500μg/L) を作成する。

サロゲートとして使用するキノリン-d₇を同様にアセトンに溶解して100mg/Lの標準原液を作成し、各1mLずつ分取しアセトンで100mLに定容して1mg/Lの混合サロゲート溶液を作成し、先の標準液に50ng/mLとなるように添加する。(注3)

内標準物質としてナフタレン-d₈も同様にアセトンに溶解して 100mg/L の標準原液を作成し、その 1mL をヘキサンで 100mL に定容して 1mg/L の混合内標準溶液を作成して先の標準液に 50ng/mL となるように添加する。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

GC/MS 機器 : GC ; HP6890、MS ; HP5973MSD

カラム : 5%フェニルメチルポリシロキサン (Agilent 社 DB-5ms)

30m×0.25 i.d 膜厚 0.25μm

昇温条件 : 50°C(2min)→8°C/min→200°C→30°C/min→280°C(5min)

注入法 : スプリットレス (パーシ開始時間 1.5min)

注入口温度 : 260°C

キャリアーガス : He (流量 1mL/min)

注入量 : 1 μ L

インターフェース温度 : 280°C

イオン源温度 : 250°C

イオン化電圧 : 70V

イオン化電流 : 300 μ A

検出モード : SIM

モニターイオン(m/z) :

キノリン	: 定量用 129 確認用 102
キノリン-d ₇	: 定量用 136 確認用 108
ナフタレン-d ₈	: 136

〔検量線〕

段階的に作成した標準液各 1μL を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート物質のピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試料液 1μL を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート物質のピーク面積比から検量線により測定試料中の検出量を求め、次式により試料中の濃度を計算する。ナフタレン-d₈ は、サロゲートの回収率算出に使用する。

$$\text{試料中の濃度 (ng/L)} = \text{検出量 (pg)} \times \frac{\text{抽出後の最終液量 (mL)}}{\text{GC/MS 注入量}(\mu\text{L}) \times \text{分析試料量}}$$

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す。(注 4)

表 1 装置検出下限値

物質	IDL (pg)	試料量	最終検液量(mL)	IDL 試料換算値
水質	0.8	1000mL	1	0.0008 μ g/L

〔測定方法の検出下限(MDL)、定量下限(MQL)〕

本測定方法における検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)を表 2 に示す。(注 5)

表 2 測定方法の検出下限値 (MDL)、定量下限値 (MQL)

物質	試料量	最終検液量(mL)	検出下限値	定量下限値
水質	1000mL	1	0.0011 μ g/L	0.0028 μ g/L

注解

(注 1) カラムクロマトグラフィーにかけるためにヘキサンに転溶する。エバポレーターで濃縮した溶液が入ったなす型フラスコに、ヘキサンを加えて再濃縮する。

(注 2) 活性化フロリジル 6gを湿式充填し、無水硫酸ナトリウムを 1cm 程度積層させ、ヘキサン 50mL を流して洗浄してから使用する。

(注 3) このサロゲート溶液は、抽出前の添加にも使用する。

(注 4) 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 3.のとおり算出した。

(注 5) 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)に従い表 4.の通り算出した。

表 3 装置検出下限値(IDL)の算出

物質名	キノリン
試料量	1000mL
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	2
装置注入量(μL)	1
結果 1	2.39
結果 2	2.29
結果 3	2.08
結果 4	1.91
結果 5	2.02
結果 6	2.14
結果 7	1.89
ng/mL	
平均値	2.104
標準偏差	0.1851
CV(%)	8.8
S/N 比	17.3
IDL(ng/mL)	0.72
IDL 試料換算	0.8ng/L
$IDL=t(n-1,0.05)\times\sigma_{n-1}\times 2$	

表 4 測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)の算出

物質名		キノリン
試料量		1000mL
標準物質添加量(ng)		5
試料換算濃度		5ng/L
最終液量(mL)		1
注入液濃度		5ng/mL
装置注入量(μL)		1
操作ブランク平均濃度		0.0
試料無添加平均濃度(ng/L)		0.0
結果 1	水質:ng/L	5.38
結果 2		5.64
結果 3		4.88
結果 4		5.51
結果 5		5.45
結果 6		5.53
結果 7		5.73
平均値		5.4
標準偏差		0.275
CV(%)		5.1
S/N 比(%)		16.0
MDL(μg/L、μg/kg-dry)		0.00107
MQL(μg/L、μg/kg-dry)		0.00275
MDL= t(n-1,0.05)×σ _{n-1} ×2		0.0011
MQL=σ _{n-1} ×10		0.0028

§ 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に示す。

[水質]

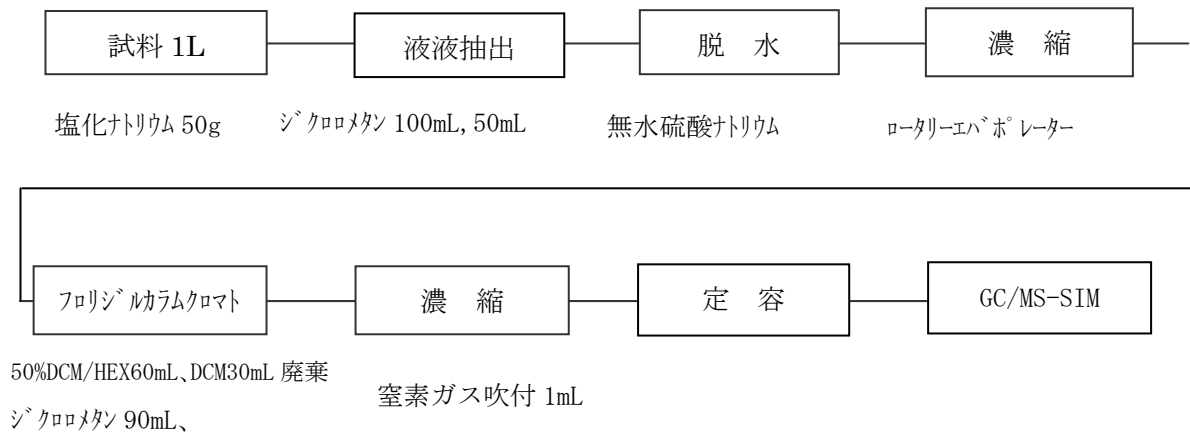


図 1. フローチャート

[検量線、マススペクトル及びクロマトグラム]

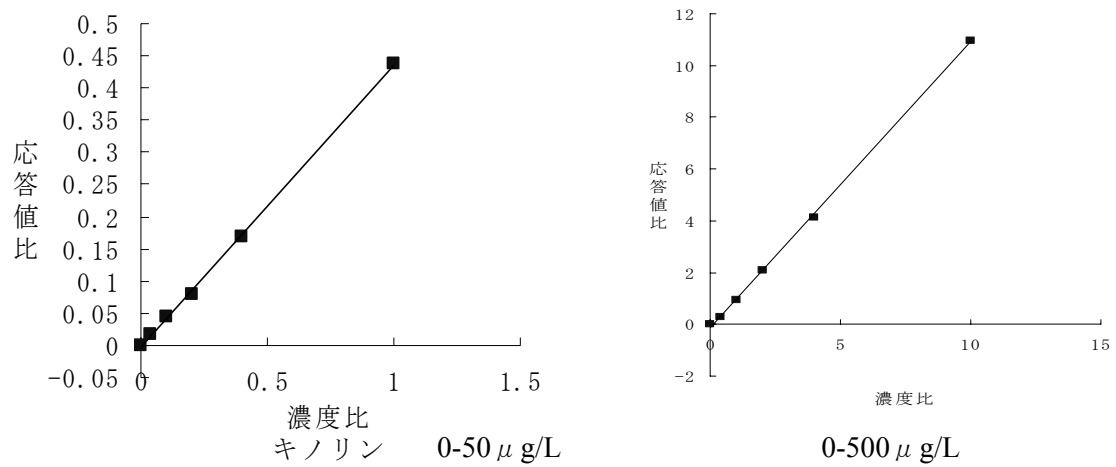


図 2. キノリンの検量線

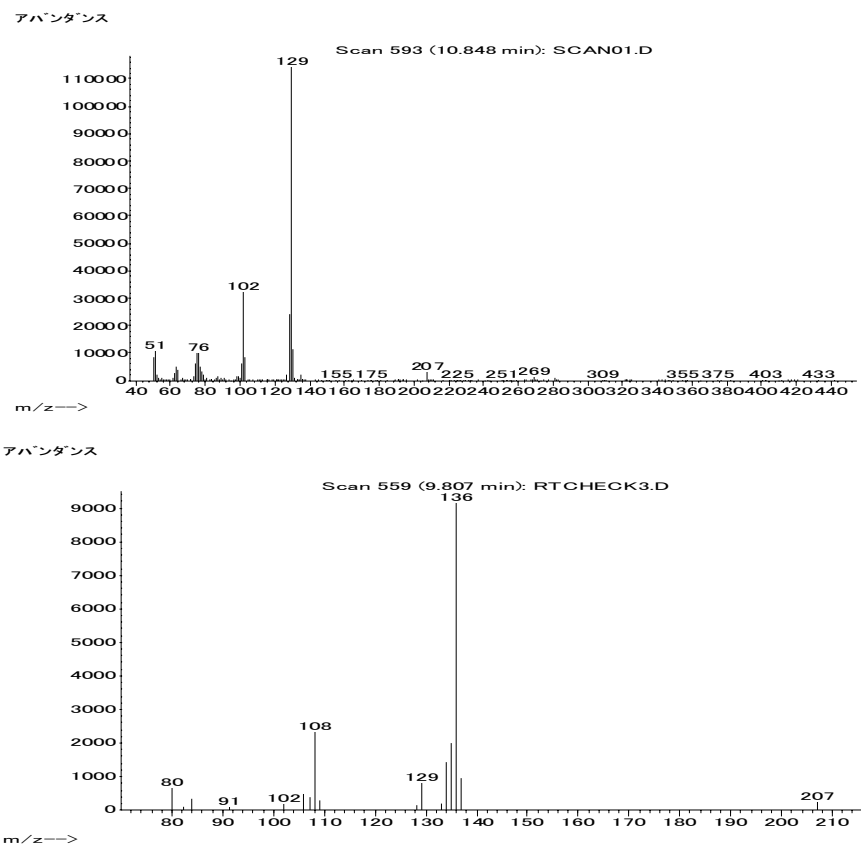


図 3. キノリン(上段)とキノリン-d₇(下段)のマススペクトル

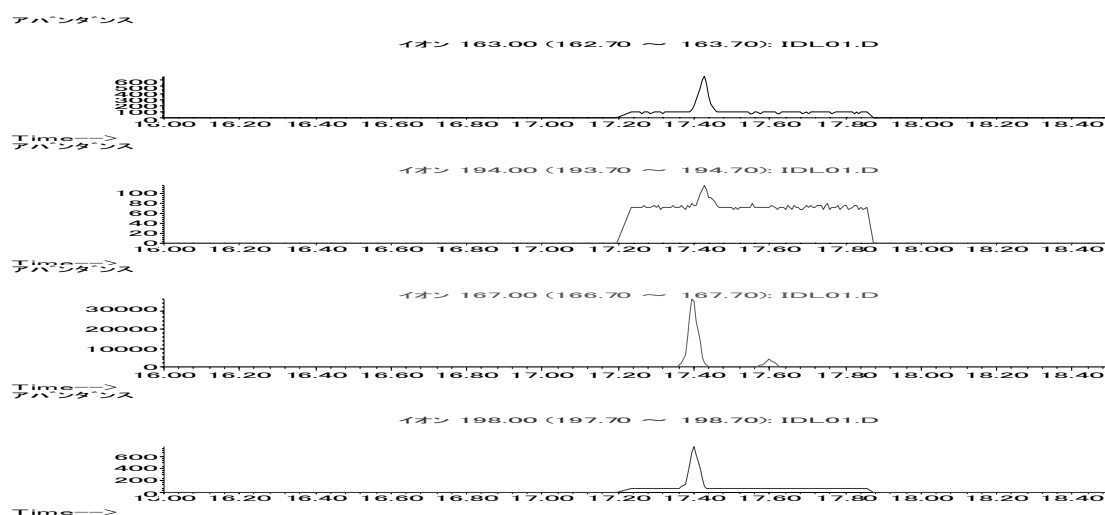


図 4. キノリンのクロマトグラム (3 μ g/L)

〔抽出溶媒の検討〕

抽出溶媒の検討結果を表 5.に示す。抽出操作は、精製水に対象物質を添加し、塩化ナトリウムを加えた後、ジクロロメタン、ヘキサン各溶媒で振とう抽出した。ジクロロメタンを抽出溶媒とした場合では、1 回の操作 90%近い回収率が得られたことから、ジクロロメタンの 2 回抽出で溶存する目的物質が、ほぼ抽出可能と判断した。

表 5.抽出溶媒の検討 設定最終濃度：200 μ g/L

溶媒種類	キノリン
ジクロロメタン	189 μ g/L
ヘキサン	112 μ g/L
回収率% (ジクロロメタン)	95%
回収率% (ヘキサン)	56%

〔添加回収試験〕

河川水、海水、底質試料への添加回収試験の結果を表 6.に示す。又、試験のクロマトグラムを図 5.~13.に示す。環境試料中でのキノリンの回収は水質底質とも良好な回収率が得られた。

表 6. 添加回収試験の結果

試料名		河川水	海水
無添加 1	μ g/L	0.000	0.000
添加 1		0.0418	0.0409
添加 2		0.0411	0.0426
添加 3		0.0408	0.0398
添加 4		0.0423	0.0456
添加 5		0.0422	0.0443
試料量(mL)		1000	1000
添加量(ng)		40	40
無添加平均(μg/L)		0.0000	0.0000
添加試料標準偏差		0.00069	0.00236
添加平均 (μg/L)		0.0416	0.0426
CV(%)		1.7	5.5
回収率(%)		104(90)	107(80)

※ 括弧内は絶対回収率を示す。底質の添加回収試験は添加後一昼夜静置させたものを用いた。

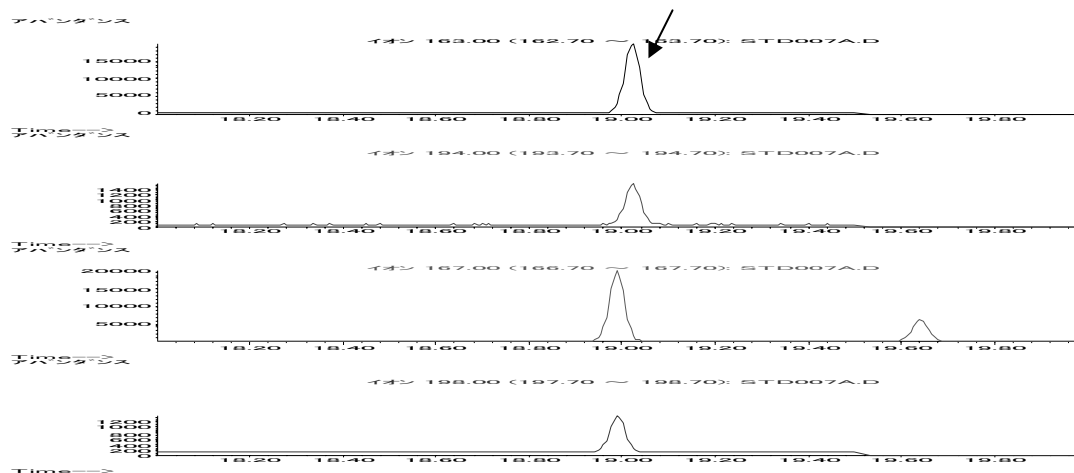


図 5. 標準液のクロマトグラム(50 μ g/L)

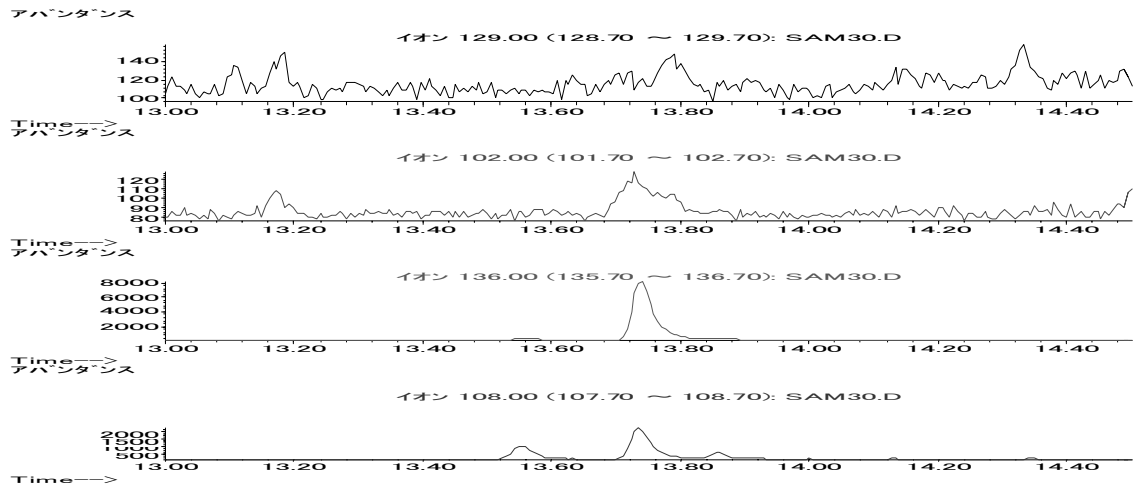


図 6. 操作ブランク (水質) のクロマトグラム

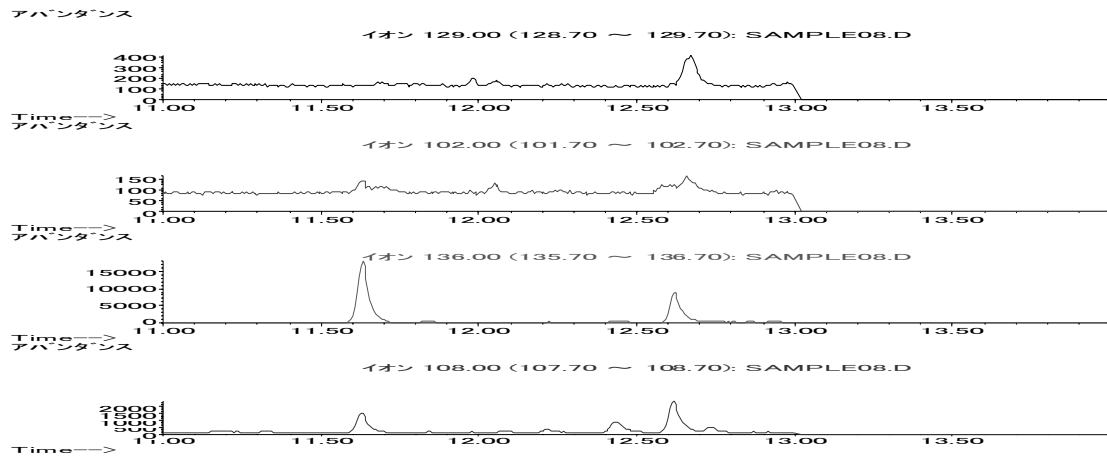


図 7. 河川水無添加試料のクロマトグラム

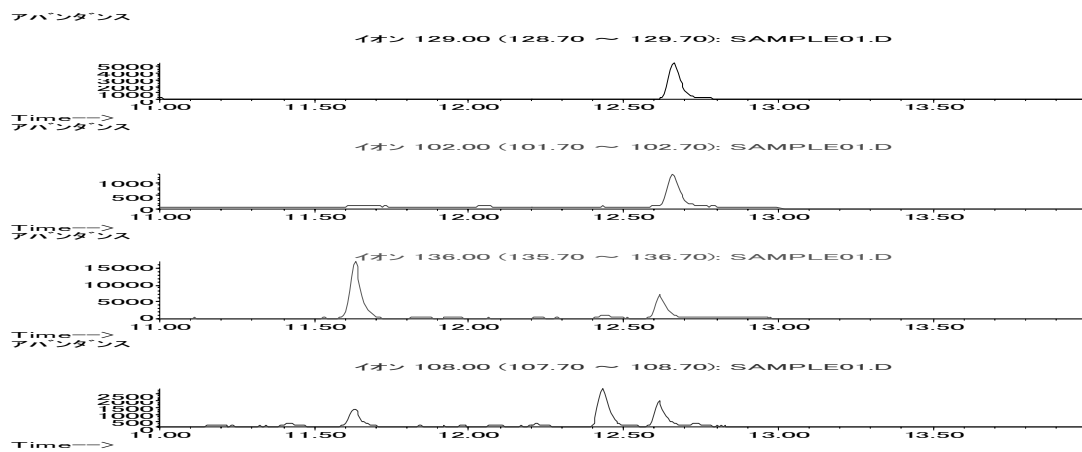


図 8. 河川水添加試料 (40ng) のクロマトグラム

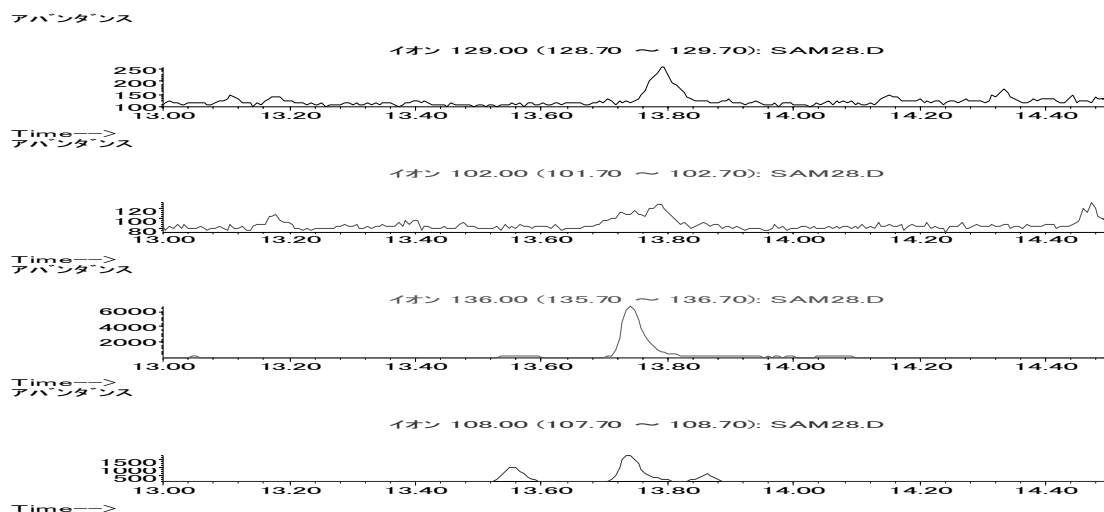


図 9. 海水無添加試料のクロマトグラム

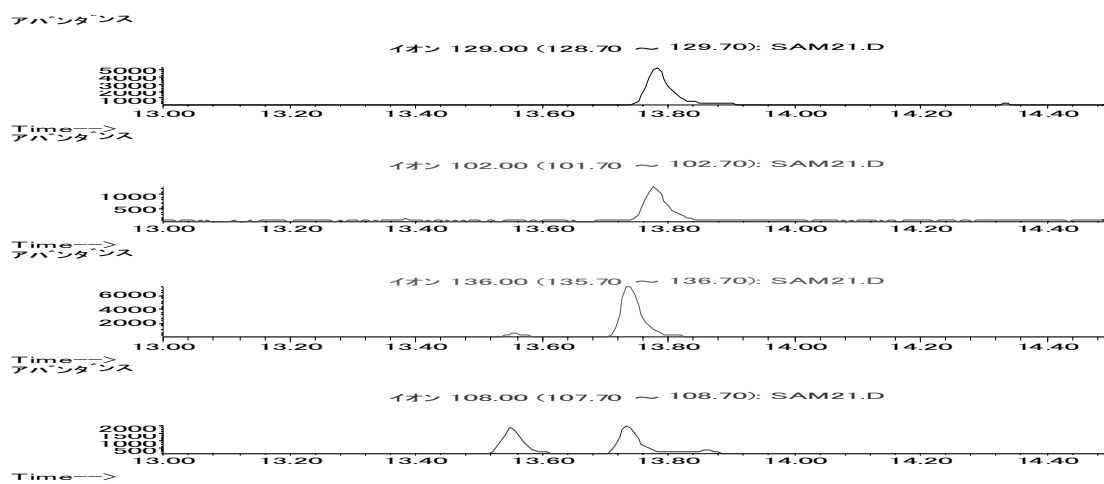


図 10. 海水添加試料 (40ng) のクロマトグラム

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験の結果を表 6.に示す。

表 6. キノリンの分解性スクリーニング試験結果

pH	初期濃度	1 時間後の残存率	5 日後の残存率	
	μg/L		(%)	暗所(%)
5	5	95	96	
7	5	99	101	99
9	5	94	101	

〔クリーンアップの検討〕

(1) 活性化フロリジルの検討

活性化フロリジル 6g の溶出パターンを検証した。その結果を表 7.に示す。

カラムクロマトの検討結果から 50%ジクロロメタン/ヘキサン 60mL 及び 100%ジクロロメタン 30mL で洗浄し、100%ジクロロメタン 90mL でキノリンを溶出させることとした。

表 8. 活性化フロリジルの溶出パターン

溶媒	50%DCM/Hexane						100%DCM		
	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	0-10	10-20	20-30
回収率(%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0

溶媒	100%DCM									total
液量(mL)	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	回収率 (%)
回収率(%)	0	0	10.0	36.4	30.3	10.8	2.3	0	0	89.7

【評価】

本法により、水試料中キノリンを 0.001.1μg/L レベルでの定量が可能である。

【担当者氏名・連絡先】

担当 いであ株式会社 環境創造研究所

住所 〒421-0212 静岡県志太郡大井川町利右衛門 1334-5

TEL : 054-622-9551 FAX : 054-622-9550

担当者 渡辺 恵史 E-mail : wyoshino@ideacon.co.jp

佐藤 修之 E-mail : nobu@ideacon.co.jp

Quinoline

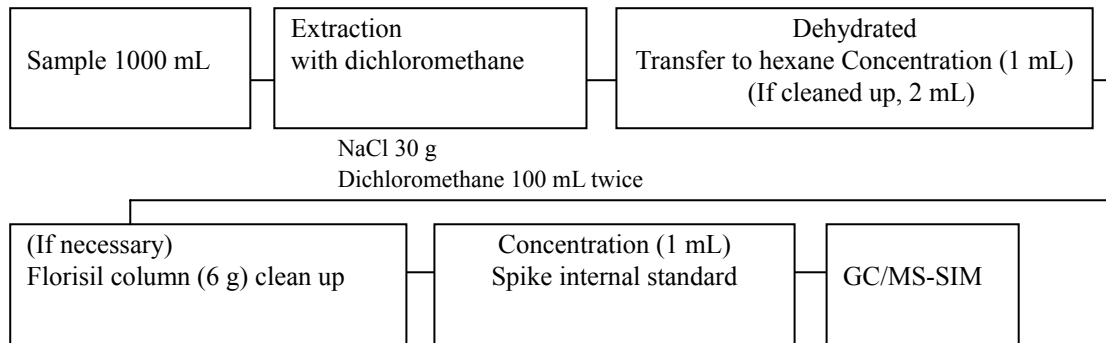
An analytical method was developed for determination of Quinoline in water by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS).

One liter of water sample adding 30 g of sodium chloride and Quinoline-d₇ 50ng is extracted twice using 100 mL dichloromethane. This dichloromethane extract is dehydrated with anhydrous sodium sulfate, transferred to n-hexane, and concentrated to 1 mL. The concentrate is spiked with internal standard (Naphthalene-d₈ 50 ng), and measured by GC/MS-SIM. (If necessary, clean up transferred n-hexane solution (2 mL))

Clean up this extract by Florisil column (6 g) chromatography. Florisil column loaded the concentrate is washed with 60 mL of n-hexane and 30mL of dichloromethane. Elute with 90 mL of dichloromethane and concentrate to 1 mL. The concentrate is spiked with internal standard (Naphthalene-d₈ 50 ng), and measured by GC/MS-SIM.

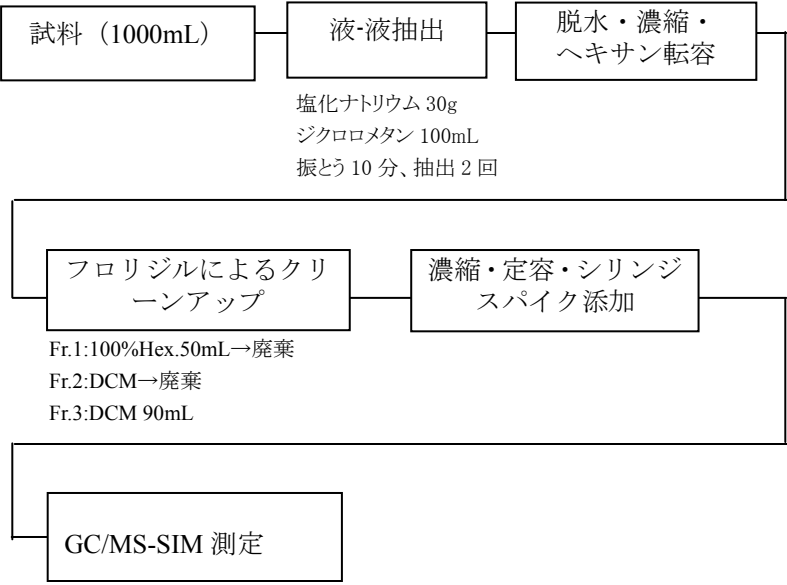
The quantification limit of standard for water was 1.1 ng/L. The addition recovery test of Quinoline in water was 80~90 %, and relative standard deviation was 1.7~5.5 %.

Water sample



Wash : 50% dichloromethane/n-hexane (60 mL) naphthalene-d₈ 50 ng
 dichloromethane(30mL)

Elute: dichloromethane/n-hexane (90 mL)

物質名	分析法フローチャート	備考
キノリン	 <pre> graph TD A[試料 1000mL] --> B[液-液抽出 塩化ナトリウム 30g ジクロロメタン 100mL 振とう 10分, 抽出 2回] B --> C[脱水・濃縮・ ヘキサン転容] C --> D[フロリジルによるクリ ーンアップ Fr.1: 100%Hex. 50mL → 廃棄 Fr.2: DCM → 廃棄 Fr.3: DCM 90mL] D --> E[濃縮・定容・シリンジ スパイク添加] E --> F[GC/MS-SIM 測定] </pre>	<p>カラム 5%フェニル メチルポリシ ロキサン 30m×0.25 i.d, 膜厚 0.25μm</p> <p>検出下限値 水質：1.1ng/L</p>