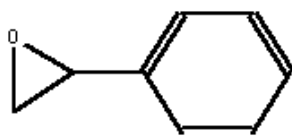


フェニルオキシラン
(Phenyloxirane)
(別名：スチレンオキシド)

【対象物質の構造】



CAS 番号 96-09-3

【物理化学的性状】

分子式	分子量	沸点 (°C)	融点 (°C)	比重
C ₈ H ₈ O	120.15 ^(※1)	194.1 ^(※1)	-35.6 ^(※1,3) -36.6 ^(※2)	1.0523 (16°C) ^(※3)
蒸気圧 (mmHg)	蒸気密度 (空気 = 1)	水溶解度 (mg/L)	LogPow	ヘンリー定数 (atm m ³ /mol)
0.3 (20°C) ^(※1)	4.3 ^(※2,3)	3,000(20°C) ^(※1)	1.61 (実測値) ^(※1)	1.58 × 10 ⁻⁵ (※1)

(※1)SRC PhysProp Database

(※2)International Chemical Safety Cards

(※3)Hazardous Substances Data Bank

【毒性、用途】

- 毒性 : ラット (経口、LD50) 2,000-4,290mg/kg、
 マウス (経口、LD50) 1500mg/kg
 モルモット (経口、LD50) 2000mg/kg
 ラット (吸入、LDL0) 500ppm/4H
- 用途 : 香料、合成樹脂、合成中間体、試薬

§ 1 分 析 法

(1) 分析法概要

水試料 500mL を固相カートリッジに通水しフェニルオキシラン（スチレンオキシド）を濃縮後、これをジクロロメタンで溶出して GC/MS-SIM 法で定量をする。

(2) 試薬・器具

【試薬】

スチレンオキシド：東京化成工業社製（含量 98.0%）

アセトン：残留農薬試験用

ジクロロメタン：残留農薬試験用

ナフタレン-d 8：和光純薬工業社製（含量 >98.0%）

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用・PCB 分析用

固相カートリッジ：Sep-Pak AC-2 Waters 社製

水酸化ナトリウム：試薬特急

【試薬の安定性・毒性】^(※4)

フェニルオキシラン

強く加熱すると、空気と混合して爆発性の混合ガスを形成する恐れがある。

無機（鉱物）酸及びアルカリ土類金属ケイ酸塩と接触すると重合する恐れがある。

酸化剤、酸、塩基、金属イオンとの接触に注意する。

誤飲や暴露すると有害。皮膚、眼、粘膜を刺激し、眼に入ると痛みを感じる。強度の変異原性がある。

(※4) 化学物質等安全データシート（東京化成工業株式会社）

【器具】

メスシリンダー、メスフラスコ、ホールピペット、マイクロシリンジ、目盛付受器（2mL）、注射筒

エキストラクションマニホールド：Waters 社製

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 17 年 3 月）」に従う。（注 1）

【試料の前処理及び試料液の調製】

〔水質〕

コンディショニングした固相カートリッジ（注 2）をエキストラクションマニホールドにセットし、試料水 500mL（注 3）を 10mL/min 程度で通水し抽出する。通水終

了後の固相カートリッジに精製水 5mL を通して洗浄する。これを通気して乾燥した後、ジクロロメタン 10mL で溶出する。この溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、窒素ガスを吹付けて、1mL まで濃縮し、内標準物質(ナフタレン-d 8)を 0.1 μ g 添加して試料液とする。

【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】

フェニルオキシラン（スチレンオキシド）100mg を精秤し（注 4）、アセトンに溶解して 100mL としたものを標準原液とする。この標準原液をジクロロメタンで順次希釈し、0.01 μ g/mL から 1 μ g/mL の標準液を調製し、内標準溶液（ナフタレン-d 8）を 0.1 μ g/mL の濃度になるように添加したものを混合標準溶液とする。内標準物質の標準原液の調製も、対象物質と同様に行う。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

GC/MS 機器：GC；Agilent 6890、MS；JMS-K9

カラム：J&W DB-WAX（ポリエチレングリコール）
(0.25mm $\times$ 30m $\times$ 0.25 μ m)

昇温条件：100 $^{\circ}$ C(1min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 200 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 240 $^{\circ}$ C(5min)

注入法：スプリット（注 5）

スプリット比：1：5

注入口温度：160 $^{\circ}$ C

キャリアーガス：He（流量 1mL/min）

注入量：2 μ L

インターフェース温度：240 $^{\circ}$ C

イオン源温度：230 $^{\circ}$ C

イオン化電流：200 μ A

検出モード：SIM

モニターイオン：	フェニルオキシラン	定量用 119	確認用 63
	ナフタレン-d 8	定量用 136	

〔検量線〕

混合標準溶液 2 μ L を GC/MS に注入して分析する。得られた物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試料溶液 2 μ L を GC/MS に注入して分析する。得られた物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線により試料中の濃度を求める。

〔濃度の算出〕

$$\text{計算値 } (\mu \text{ g/L}) = \frac{\text{検量線から求めた濃度比} \times \text{内標準添加量}(\mu \text{ g})}{\text{試料量(L)}}$$

〔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 6)。

表 1. 装置検出下限 (IDL)

物質	IDL (pg/ μ L)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (μ g/L)
フェニルオキシレン	2.1	0.5	1	0.0043

〔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及び定量下限を表 2 に示す (注 7)

表 2. 測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)

物質	試料量 (L)	最終液量(mL)	検出下限値 (μ g/L)	定量下限値 (μ g/L)
フェニルオキシレン	0.5	1	0.0044	0.011

注 解

(注 1)

測定は、試料採取後、速やかに行うが、直ちに行えない場合は、試料水を水酸化ナトリウム水溶液で pH9 に調整し、冷暗所で保存する。但し、試料採取後、5 日以内に抽出操作を行う。

(注 2)

固相カートリッジは、10mL のジクロロメタン及び 10mL のアセトンと 10mL の精製水でコンディショニングしたものを使用する。

(注 3)

多量の SS が含まれている場合は、ガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ液と SS に分ける。SS は、ろ紙を 50mL の遠心管に入れてアセトン 10mL を加え 10 分間超音波抽出する。3000rpm で 10 分遠心分離を行い、アセトン抽出液を分取する。この操作を再度繰り返す。アセトン抽出液を窒素ガスに吹付けて濃縮して約 1mL とし、ろ液にあわせる。

(注 4)

【試薬の安定性・毒性】の項を参照し、フェニルオキシランの取り扱いに注意する。

(注 5)

分析条件によって、注入口で対象物質が分解する可能性があるため、スプリット注入法を採用した。

以下にスプリットレス注入法によるフェニルオキシランのクロマトグラム例を示す。

〔GC/MS 条件〕

GC/MS 機器 : GC ; Agilent 6890、MS ; JMS-K9

カラム : J&W HP-5ms (5%ジフェニルジメチルシロキサン)

(0.25mm×30m×0.25 μm)

昇温条件 : 50°C(2min)→10°C/min→280°C(5min)

注入法 : スプリットレス (パージ開始時間 1min)

注入口温度 : 200°C

キャリアーガス : He (流量 1mL/min)

注入量 : 1μL

インターフェース温度 : 250°C

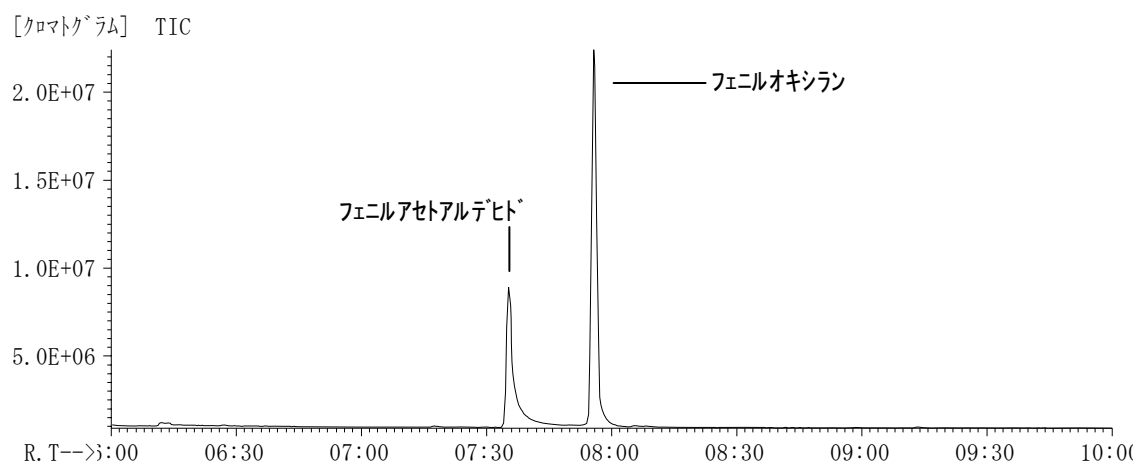


図1 フェニルオキシラン(10ppm)のクロマトグラム (SCAN 測定)

※フェニルアセトアルデヒドは、標準物質で確認済みである。

(注6)

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。

表3. 装置検出下限(IDL)の算出

物質名	フェニルオキシラン
試料量(L)	0.5
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	25
装置注入量(μL)	2
結果1(ng/mL)	24.6
結果2(ng/mL)	24.6
結果3(ng/mL)	25.2
結果4(ng/mL)	25.8
結果5(ng/mL)	25.2
結果6(ng/mL)	25.2
結果7(ng/mL)	26.0
平均値	25.2
標準偏差	0.5493
IDL(ng/mL)	2.1
IDL試料換算値(μg/L)	0.0043
S/N	10
CV(%)	2.2

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

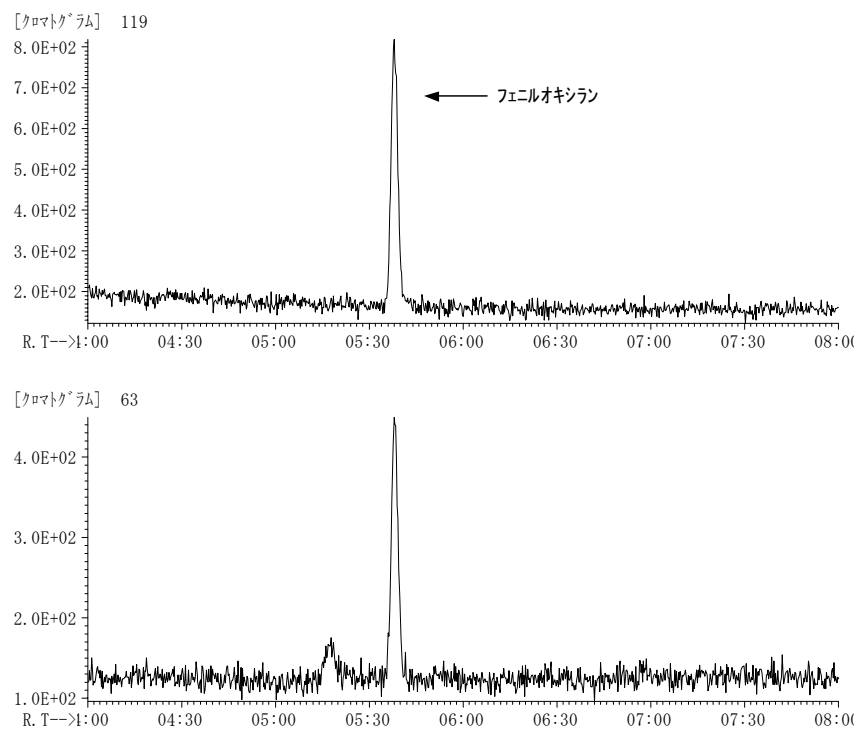


図 2 IDL 試験時 (25 μ g/L) のクロマトグラム

(注 7)

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 4 のとおり算出した。(算出には、河川試料を用いた。)

表 4. 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

物質名	フェニルオキシラン
試料量(L)	0.5
標準添加量(ng)	25
試料換算濃度(μ g/L)	0.050
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	25
装置注入量(μ L)	2
操作ブランク平均(μ g/L) ^①	0
無添加平均(μ g/L) ^②	0
結果1(μ g/L)	0.0515
結果2(μ g/L)	0.0500
結果3(μ g/L)	0.0522
結果4(μ g/L)	0.0506
結果5(μ g/L)	0.0504
結果6(μ g/L)	0.0522
結果7(μ g/L)	0.0531
平均値	0.0514
標準偏差	0.0011
MDL(μ g/L)	0.0044
MQL(μ g/L)	0.011
S/N	10
CV(%)	2.2

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

$$\text{※MQL} = \sigma_{n-1} \times 10$$

①操作ブランク平均：

試料マトリ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。

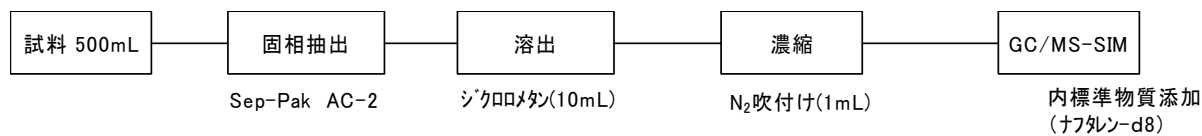


図 3 分析フローチャート

〔検量線及びマススペクトル〕

検量線及びマススペクトルを図 4、図 5 に示す。

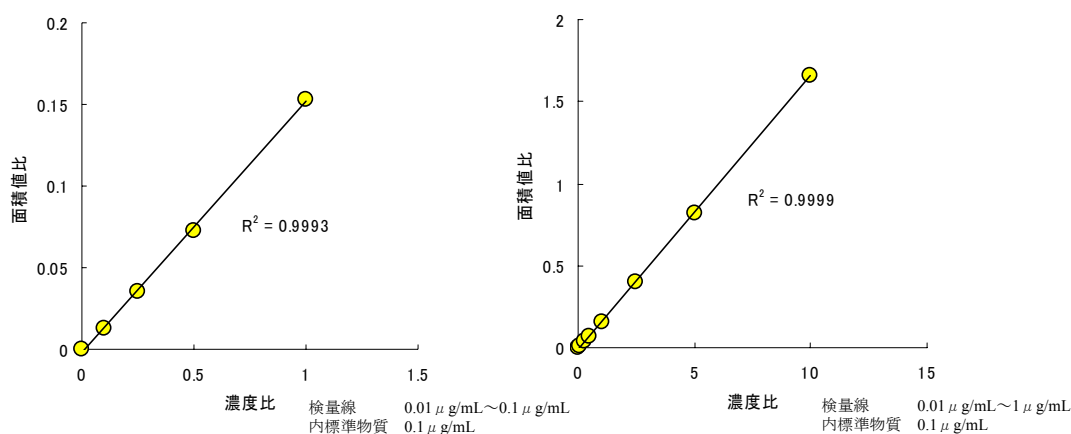


図 4 検量線

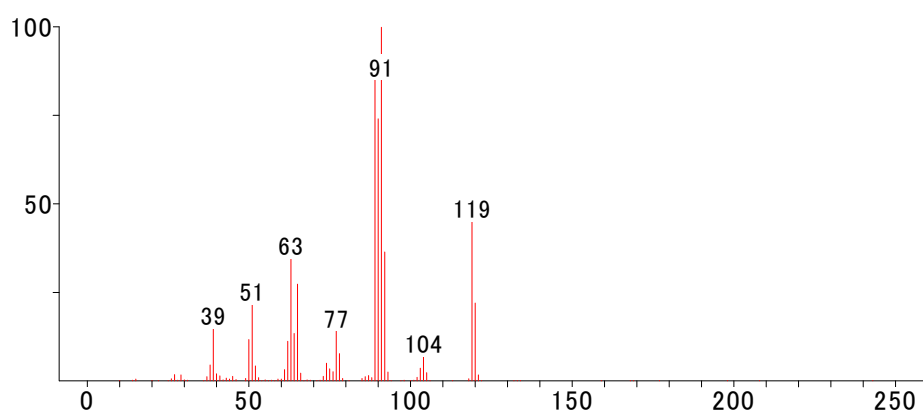


図 5 標準物質のマススペクトル

〔添加回収実験結果〕

本方法による河川試料を用いた標準添加回収実験結果を表 5 に示す。

表 5. 添加回収実験結果

添加量 (μg)	試行回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
0.05	5	91.6	6.3

〔分解性スクリーニング試験結果〕

分解性スクリーニング試験結果を表 6 に示す。試験は、室温で実施した。

5 日後の残存率は、pH5、pH7 で不検出であり、pH9 で 36% となり分解することがわかった。

表 6. 分解性スクリーニング試験結果

pH	初期濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	1時間後 残存率 (%)	5日後残存率	
			暗所 (%)	明所 (%)
5	1.0	88	不検出	－
7	1.0	86	不検出	不検出
9	1.0	96	36	－

〔保存性テスト〕

河川試料と pH9 に調整した河川試料をそれぞれ、冷暗所に保管し（保管期間 1 日、2 日、5 日）、本分析方法を用いて保存性テストを行った結果を表 7 に示す。

表 7. 保存性テスト (1)

pH	初期濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	1日後 残存率 (%)	2日後 残存率 (%)	5日後 残存率 (%)
無添加	1.0	83	63	41
9	1.0	95	84	75

河川試料の pH 値 : 7.4

また、河川試料と pH9 に調製した河川試料（表 7 に用いた河川試料と異なる。）に、それぞれフェニルオキシランを添加回収試験時と同等の添加量 $0.05\mu\text{g}$ 添加し、冷暗所に保管後（保管期間 1 日、2 日、5 日）、本分析方法を用いて保存性テストを行った結果を表 8 に示す。

表 8. 保存性テスト (2)

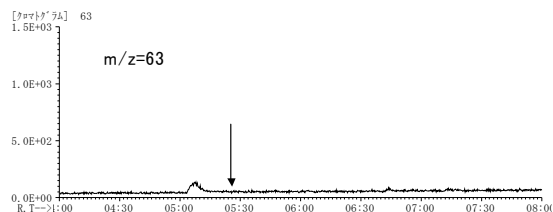
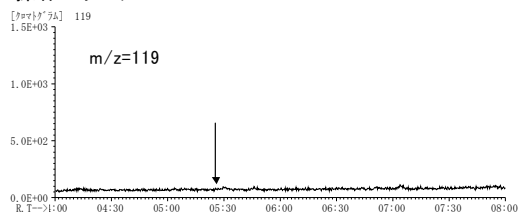
pH	初期濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	1日後 残存率 (%)	2日後 残存率 (%)	5日後 残存率 (%)
無添加	0.05	55	57	43
9	0.05	58	62	65

河川試料の pH値 : 7.2

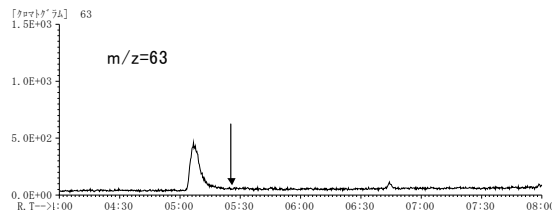
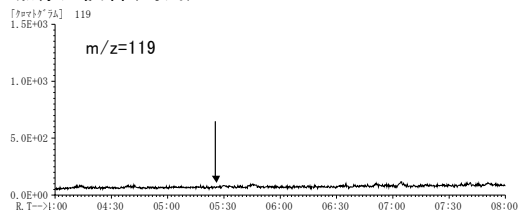
〔環境試料分析例〕

河川試料について本分析方法を適用したクロマトグラムを図 6 に示す。

操作ブランク



無添加試料(河川)



添加試料(河川) (0.05 μg フェニルオキシラン/0.5L)

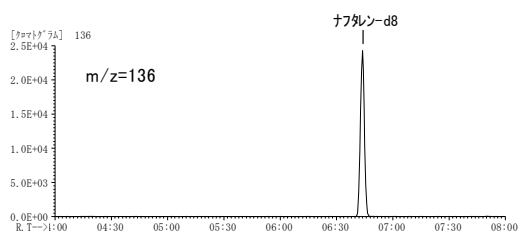
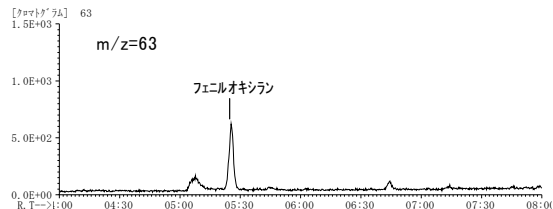
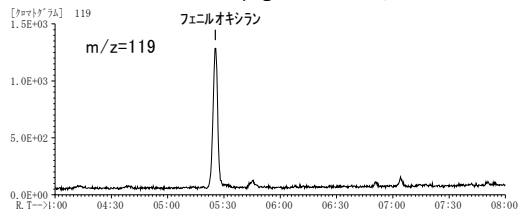


図 6 河川試料のクロマトグラム

〔環境試料分析結果〕

河川試料では、フェニルオキシランは、不検出であった。

【評価】

本分析方法によって、環境試料（水質）に存在するフェニルオキシランを ppb レベルで定量することが可能である。

【担当者氏名・連絡先】

担当 株式会社ニッテクリサーチ

住所 兵庫県姫路市広畑区富士町 1 番地

TEL : (0792)39-9715 FAX : (0792)36-2618

担当者 古元智裕 和田光弘 宮崎徹

E-mail : ntr03@nittech.co.jp

tmiyazaki@nittech.co.jp

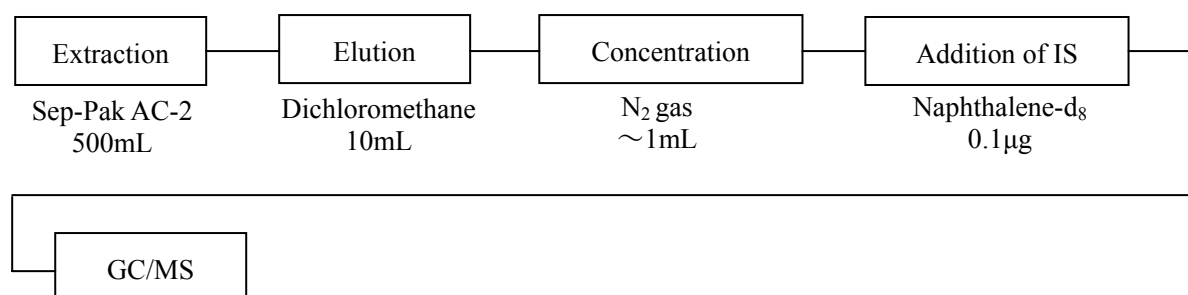
Phenyloxirane

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

Water samples were passed through a Sep-Pak cartridge (AC-2). The target compound absorbed on the cartridge was eluted with 10 mL of dichloromethane. The eluate was concentrated to 1mL under nitrogen stream, added internal standard (Naphthalene-d₈). The target compound was determined by capillary-GC/MS-SIM.

Recovery was 91.6%, relative standard deviation was 6.3%, quantification limit was 0.011 µg/L.

Water samples



物質名	分析法フローチャート	備考
フェニルオキシラン	<pre> graph LR A[水試料 500mL] --> B[固相抽出 固相カートリッジ AC-2] B --> C[溶出 ジクロロメタン 10mL] C --> D[濃縮 N₂ 吹付け (→1mL)] D --> E[GC/MS-SIM 内標準物質添加 ナフタレン-d₈ 0.1 μg] </pre>	GC/MS-SIM カラム J&W DB-WAX (0.25mm×30m×0.25 μ m) 検出下限 <水質> 0.0044 μ g/L