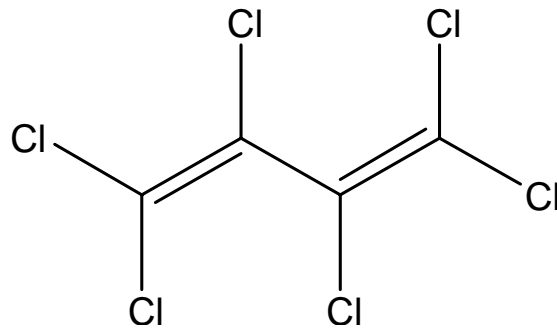


ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン  
(Hexachloro-1,3-butadiene)

【対象物質及び構造式】



CAS 番号 87-68-3

【物理化学的性状】

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	水溶解度 (mg/L)	LogPow
260.762	212	0.22 mmHg (25°C)	3.2* <sup>1</sup> (25°C)	4.78 (実測値) * <sup>2</sup> 4.72 (計算値) * <sup>3</sup>

\*1 : BANERJEE,S ET AL. (1980) SRC PhysProp Database より

\*2 : Experm. Reference : Hansch,C et al. (1995)

\*3 : Webkis-plus (化学物質データベース) による化学物質データベース

(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にいくつかのファイルを追加して作成した化学物質データベース)

【毒性、用途等】

毒性情報 : 急性毒性 LD50 : 110 mg/kg (経口、マウス)、76 mg/kg (腹腔内注射、マウス)、1,211 mg/kg (経皮、ウサギ)、960 mg/kg (経口、ハムスター)、90 mg/kg (経口、モルモット)、82 mg/kg (経口、ラット)。

用途 : 農薬全般 (中間体を含む) 合成中間体

## §1 分析法

### (1) 分析法の概要

#### (水質)

水質試料 0.2 L を Dean- Stark 装置の蒸留フラスコにとり、サロゲート物質 2 ng 及びヘキサン 5 mL を加えてセットし、60 分間還流煮沸する。放冷後トラップ中のヘキサンを取り出し、GC/MS(SIM 法)で分析を行う。

#### (底質)

底質試料 10 g を Dean- Stark 装置の蒸留フラスコにとり、水 200 mL、サロゲート物質 2 ng 及びヘキサン 5 mL を加えてセットし、60 分間還流煮沸する。放冷後トラップ中のヘキサンを取り出し、GC-MS(SIM 法)で分析を行う。

### (2) 試薬・器具

#### 【試薬】

Hexachloro-1,3-butadiene : SIGMA-ALDRICH(Riedel-de Haen)製 (純度 97.8%)

<sup>13</sup>C<sub>4</sub>- Hexachloro-1,3-butadiene : 林純薬工業製 (純度 97%)

<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Fluoranthene : CIL 製 (純度 99%)

アセトン、ヘキサン、トルエン : 残留農薬試験用 (5000 倍濃縮)

#### 【器具】

Dean- Stark 装置 (第 14 改正日本薬局方基準 精油定量器)

100 mL メスシリンダー

試験管

1PS ろ紙 : Whatman

#### 【試薬の安定性・毒性】

沸点が低く揮発性が高いため、揮発しないよう取り扱いに注意する。

### (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]

水試料 0.2 L 及びヘキサン 1 mL を Dean -Stark 装置の蒸留フラスコにとり、ここにサロゲート物質(<sup>13</sup>C<sub>4</sub>- Hexachloro-1,3-butadiene 溶液 20 ng/mL を 100 µL 添加し、60 分間還流煮沸する。放冷後トラップ中のヘキサンを取り出し、1PS ろ紙により脱水する。内標準物質(<sup>13</sup>C<sub>6</sub>-Fluoranthene)溶液 50 ng/mL を 20 µL 添加後、5 mL に定容し、測定試料液とする。

#### 〔底質〕

底質試料 10 g と精製水 0.2 L 及びヘキサン 5mL を Dean -Stark 装置の蒸留フラスコにとり、ここにサロゲート物質( $^{13}\text{C}_4$ - Hexachloro-1,3-butadiene)溶液 20 ng/mL を 100  $\mu\text{L}$  添加し、60 分間還流煮沸する。放冷後トラップ中のヘキサンを取り出し、1PS ろ紙により脱水する。内標準物質( $^{13}\text{C}_6$ -Fluoranthene)溶液 50 ng/mL を 20  $\mu\text{L}$  添加後、5mL に定容し、測定試料液とする。

#### 【空試験液の調製】

試料を用いないで、【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】

5,000  $\mu\text{g/mL}$  ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン標準原液をヘキサンで順次希釈し、サロゲート物質( $^{13}\text{C}_4$ - Hexachloro-1,3-butadiene)及び内標準物質( $^{13}\text{C}_6$ -Fluoranthene)を混合し 0.1~40 ng/mL の検量線作成用標準液(内標準物質は各々 10 ng/mL)を作成する。

#### 【測定】

##### 〔GC/MS 条件〕

GC 部	: HP 6890 (HEWLETT PACKARD 社製)
カラム	: DB-5 (5%-phenyl-95%-dimethylsiloxane) (J&W) 30m x 0.25mm I.D. (0.25 $\mu\text{m}$ )
昇温条件	: 50°C(1 min)-5°C/min-130°C(0 min) -20°C/min-190°C(0 min)
注入法	: オンカラム
注入口温度	: 50°C(0.1 min)-100°C/min-300°C(15 min)
キャリアーガス	: He (流量 1 mL/min)
注入量	: 2 $\mu\text{L}$
インターフェース温度	: 300°C
イオン源温度	: 300°C
MS 部	: Autospec Ultima (Micromass 社製)
イオン化電流	: 300 $\mu\text{A}$
イオン化法	: EI
イオン化電圧	: 35 eV
トラップ電流	: 600 $\mu\text{A}$
加速電圧	: 8 kV
イオン源温度	: 300°C
分解能	: $M/\Delta M > 10,000$ (10% Valley)
検出モード	: SIM

モニターイオン		:	
		定量用	確認用
対象物質	Hexachloro-1,3-butadiene	[M-Cl] <sup>+</sup> 222.8443	[M-Cl] <sup>+2</sup> 224.8413
サロゲート物質	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> - Hexachloro-1,3-butadiene	[M-Cl] <sup>+4</sup> 230.8518	[M-Cl] <sup>+6</sup> 232.8488
内標物質	<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -Fluoranthene	208.0984	—

〔検量線〕

検量線作成用液 2 μL を GC/MS に注入し、対象物質のサロゲート物質に対する相対ピーク面積と濃度の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試料 2 μL を GC/MS に注入し、標準液と同様に内標準物質に対する相対ピーク面積を求め、検量線と比較して得られた濃度比から内部標準法に基づき定量値を求める。

〔濃度の算出〕

$$\text{濃度 (ng/g,L)} = \text{濃度比} \times \text{内標準物質の添加量 (ng)} \times \frac{1}{\text{試料量 (g,L)}}$$

また、検量線の濃度範囲において相対感度係数 (RRF) の平均値を算出し、以下の式で定量値を求めることもできる。

$$\text{RRF} = \frac{\text{As} \times \text{Csis}}{\text{Asis} \times \text{Cs}}$$

RRF:	相対感度係数
As:	標準液中の対象物質のピーク面積
Asis:	標準液中の内標準物質のピーク面積
Cs:	標準液中の対象物質の濃度 (ng/g,L)または注入量(ng)
Csis:	標準液中の内標準物質物質の濃度(ng/g,L)または注入量(ng)

$$\text{濃度 (ng/L,g/L,g)} = \frac{A \times C_{IS}}{A_{IS} \times RRF} \times \frac{V}{V'} \times \frac{1}{W}$$

- A: 対象物質のピーク面積  
 A<sub>IS</sub>: 内標準物質のピーク面積  
 C<sub>IS</sub>: 内標準物質の添加量 (ng)  
 W: 試料量 (L,g)  
 V: 抽出液量 (mL)  
 V' : 分取量 (mL)

[装置の検出下限 (IDL) :水質]

本分析に用いた GC/HRMS の IDL を以下に示す (注 1)。

物質	IDL (pg)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/L)
Hexachloro-1,3-butadiene	0.0483	0.2	1	0.121

[装置の検出下限 (IDL) :底質]

本分析に用いた GC/HRMS の IDL を以下に示す (注 1)。

物質	IDL (pg)	試料量 (g)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/g)
Hexachloro-1,3-butadiene	0.0483	10	5	0.012

[測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL) :水質]

本測定方法における MDL 及び MQL を以下に示す (注 2)。

物質	試料量 (L)	最終液 (mL)	検出下限値 (ng/L)	定量下限値 (ng/L)
Hexachloro-1,3-butadiene	0.2	1	0.031	0.081

[測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL) :底質]

本測定方法における MDL 及び MQL を以下に示す (注 2)。

物質	試料量 (g)	最終液 (mL)	検出下限値 (ng/g)	定量下限値 (ng/g)
Hexachloro-1,3-butadiene	10	5	0.0092	0.024

注 解

(注1)

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及び表2のとおり算出した。

表1. 装置検出下限(IDL)の算出

媒体：水質

物質名	ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン
試料量 (L)	0.2
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	0.1
装置注入量(μL)	2
結果 1 (pg)	0.206
結果 2 (pg)	0.190
結果 3 (pg)	0.202
結果 4 (pg)	0.207
結果 5 (pg)	0.195
結果 6 (pg)	0.190
結果 7 (pg)	0.169
結果 8 (pg)	0.209
結果 9 (pg)	0.210
結果 10 (pg)	0.211
平均値 (pg)	0.199
標準偏差 (pg)	0.0132
IDL(pg)	0.0483
IDL 試料換算値(pg/L)	121
S/N	13
CV(%)	6.7

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

表 2. 装置検出下限(IDL)の算出

媒体：底質

物質名	ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン
試料量 (g)	10
最終液量(mL)	5
注入液濃度(ng/mL)	0.1
装置注入量(μL)	2
結果 1 (pg)	0.206
結果 2 (pg)	0.190
結果 3 (pg)	0.202
結果 4 (pg)	0.207
結果 5 (pg)	0.195
結果 6 (pg)	0.190
結果 7 (pg)	0.169
結果 8 (pg)	0.209
結果 9 (pg)	0.210
結果 10 (pg)	0.211
平均値 (pg)	0.199
標準偏差 (pg)	0.0132
IDL(pg)	0.0483
IDL 試料換算値(ng/g)	0.0122
S/N	13
CV(%)	6.7

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

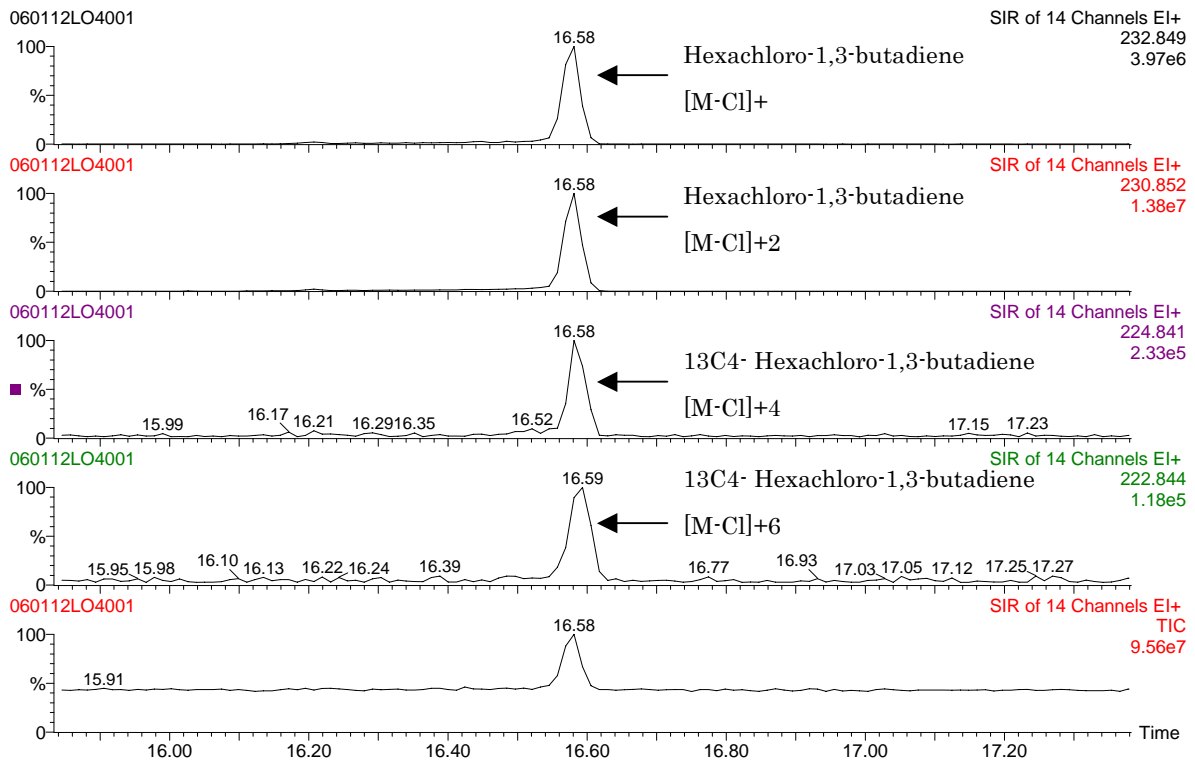


図 1. IDL 測定時のクロマトグラム (検量線最低濃度 0.1 pg/ $\mu$ L)



(注2)

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)に従って、表3及び表4のとおり算出した。

表 3. 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

媒体：水質

物質名	ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン
試料	水質
試料量 (L)	0.2
標準添加量(ng)	0.1
試料換算濃度(ng/L)	0.5
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	0.1
装置注入量(μL)	2
操作ブランク平均(ng/L) ①	ND
無添加平均(ng/L) ②	ND
結果 1(ng/L)	0.48
結果 2(ng/L)	0.47
結果 3(ng/L)	0.46
結果 4(ng/L)	0.46
結果 5(ng/L)	0.46
結果 6(ng/L)	0.45
結果 7(ng/L)	0.47
平均値(ng/L)	0.46
標準偏差(ng/L)	0.0081
MDL(ng/L)	0.031
MQL(ng/L)	0.081
S/N	15
CV(%)	1.7

※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、測定した平均値

② 無添加平均：

MDL 算出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

表 4. 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

媒体：底質

物質名	ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン
試料	底質
試料量 (g)	10
標準添加量(ng)	0.6
試料換算濃度(ng/g)	0.06
最終液量(mL)	5
注入液濃度(ng/mL)	0.12
装置注入量(μL)	2
操作ブランク平均(ng/g) ①	ND
無添加平均(ng/g) ②	ND
結果 1(ng/g)	0.074
結果 2(ng/g)	0.070
結果 3(ng/g)	0.073
結果 4(ng/g)	0.076
結果 5(ng/g)	0.072
結果 6(ng/g)	0.074
結果 7(ng/g)	0.077
平均値(ng/g)	0.074
標準偏差(ng/g)	0.0024
MDL(ng/g)	0.0092
MQL(ng/g)	0.024
S/N	39
CV(%)	3.2

※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、測定した平均値

② 無添加平均：

MDL 算出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

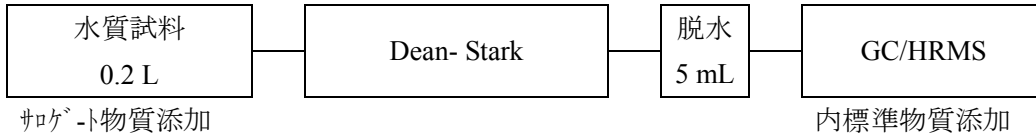
## §2 解説

### 【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図2に示す。

〔水試料〕



〔底質〕

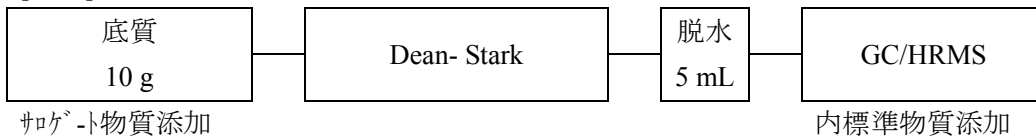


図 2. 分析フロー

〔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。

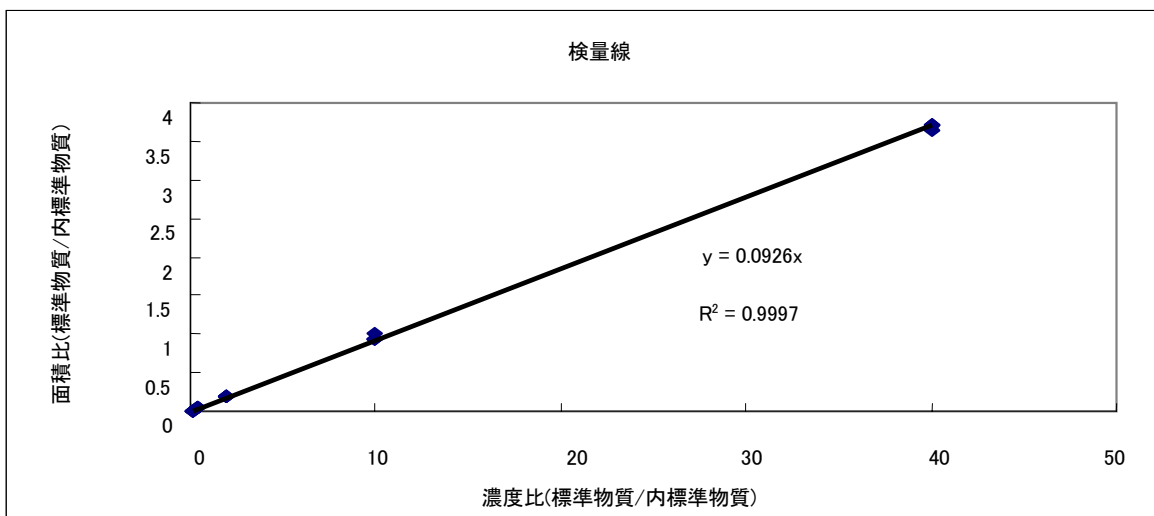


図 3. ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン検量線 (濃度 0.1 ~ 40 ng/mL)

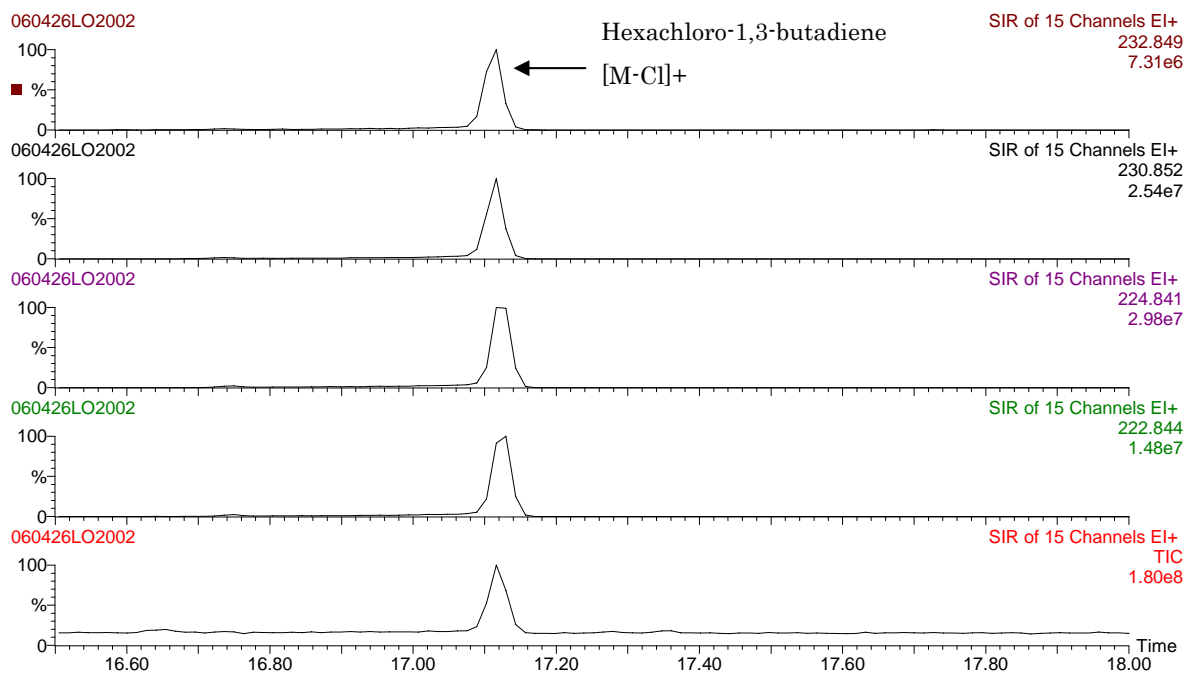


図 4. 定量用と確認用のクロマトグラム (検量線最低濃度 10 pg/μL)

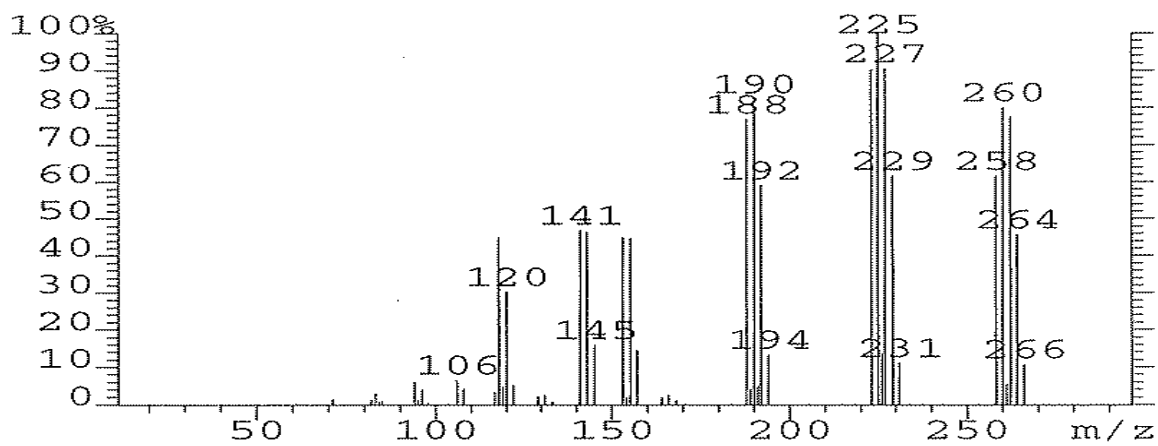


図 5. マスペクトル

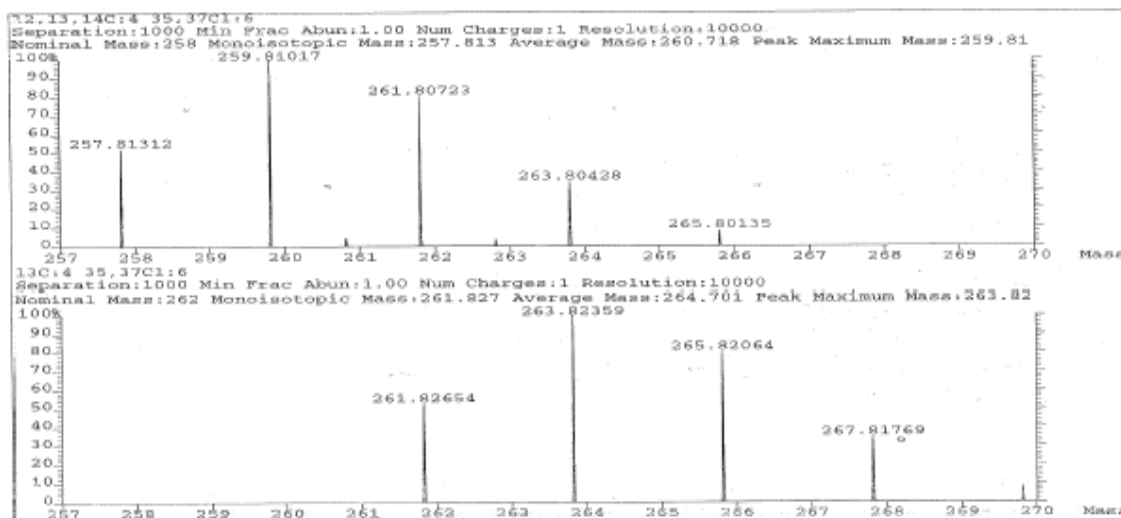


図 6. 同位体分布

[添加回収実験結果]

水質試料（静岡県 海水）への標準物質添加回収実験結果を表 5 に示す。

表 5. 添加回収実験結果

試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (%)	変動係数 (%)
海水	0.2	無添加	3	ND	—	—
	0.2	600	5	2.82	94	4.4

底質試料（静岡県 底質）への標準物質添加回収実験結果を表 6 に示す。

表 6. 添加回収実験結果

試料名	試料量 (g)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/g)	回収率 (%)	変動係数 (%)
底質	10	無添加	3	ND	—	—
	10	100	5	10.5	105	1.2

[環境試料分析例]

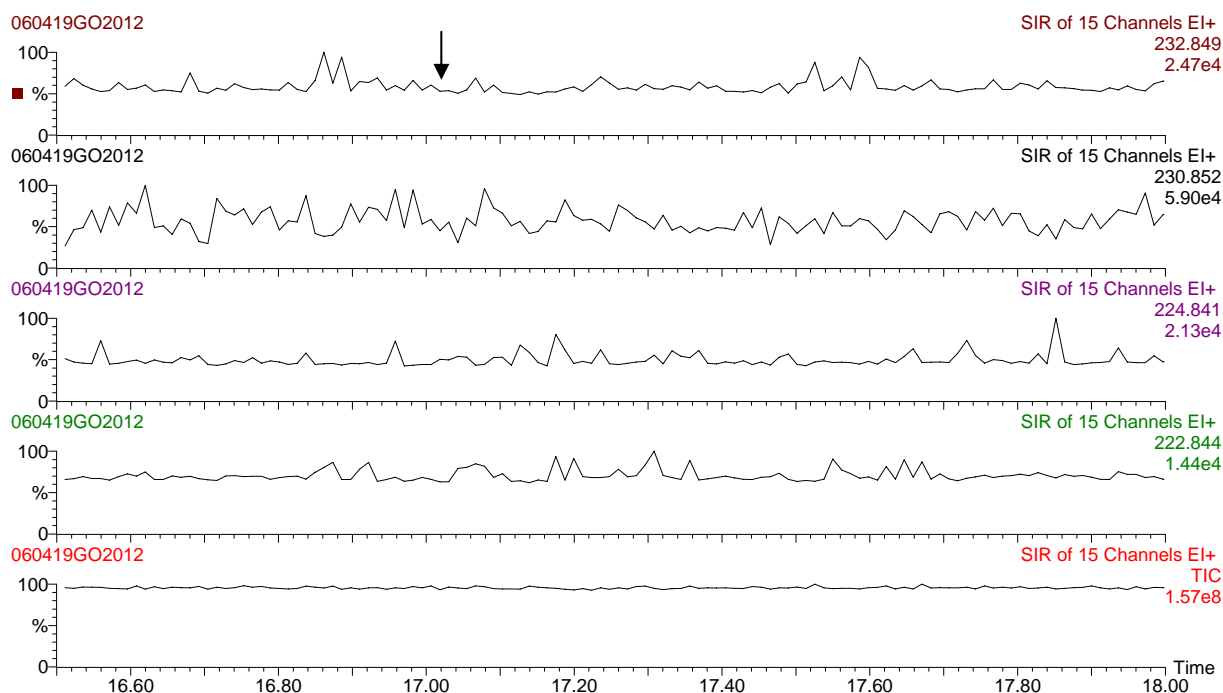


図 7. 水質試料（静岡県 海水）クロマトグラム

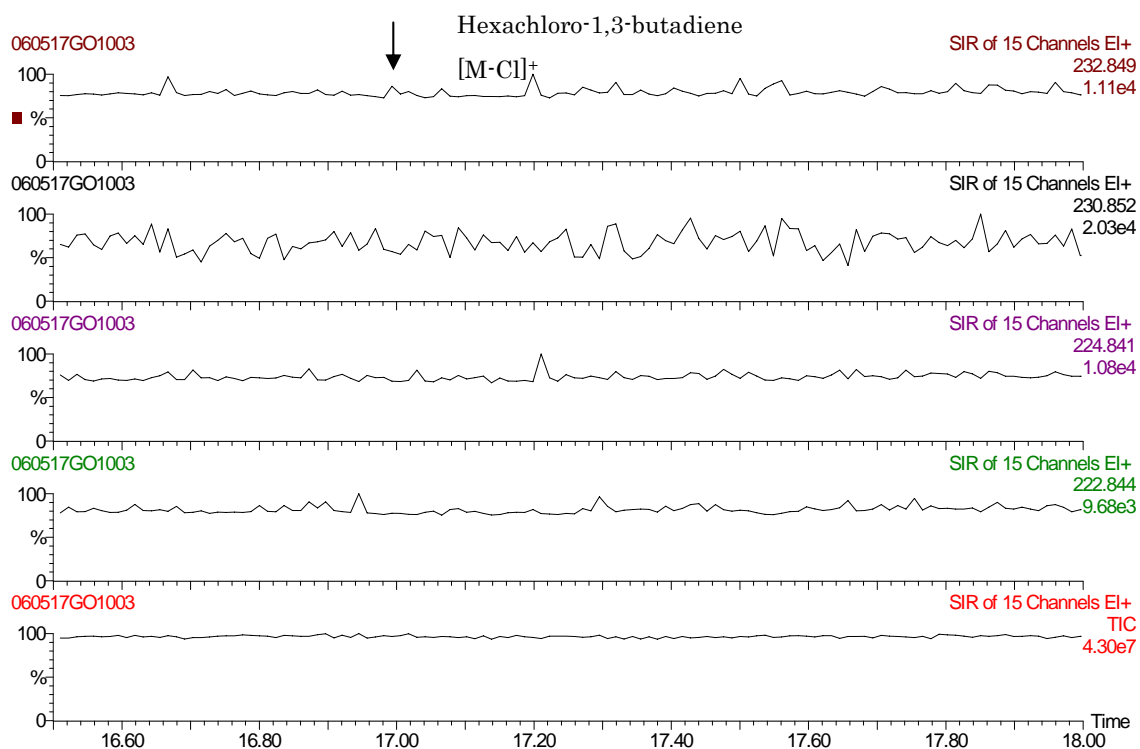


図 8. 底質試料（静岡県底質）クロマトグラム

[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 7 に示す。なお、超純水 100 mL にそれぞれヘキサクロロブタ-1,3-ジエンを 2000 ng 添加し、5 mL 分取し分析に供した。

表 7. 分解性スクリーニング試験結果

pH	初期濃度 (ng/mL)	1 時間経過後の 残存率 (%)	5 日間経過後の残存率 (%)	
			暗所	光照射
5	20	99.2	105	-
7	20	100	103	101
9	20	98.5	105	-

【評価】

本法により、水試料中のヘキサクロロブタ-1,3-ジエンは 0.031 ng/L レベルで測定 (0.081 ng/L レベルで定量)、底質試料中のヘキサクロロブタ-1,3-ジエンは 0.0092 µg/kg-dry レベルで測定 (0.024 µg/kg-dry レベルで定量) が可能である。

【担当者氏名・連絡先】

担当 株式会社島津テクノリサーチ  
住所 〒604-8436 京都市中京区西之京下合町 1 番地  
TEL : 075-811-3182 FAX : 075-811-3278  
担当者 伊吹 剛 [t\\_ibuki00@shimadzu-techno.co.jp](mailto:t_ibuki00@shimadzu-techno.co.jp)  
井上 毅 [t\\_inoue00@shimadzu-techno.co.jp](mailto:t_inoue00@shimadzu-techno.co.jp)

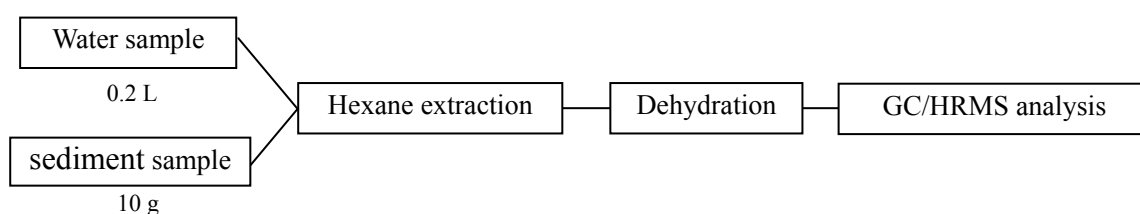
## Hexachloro-1,3-butadiene

Water and sediment sample extraction, cleanup and analytical methodology were developed for Hexachloro-1,3-butadiene.

0.2 L of water sample and 10 g of sediment sample were extracted with hexane followed by de-hydration, and analyzed with GC/HRMS after spike recovery standard.

As for hexachloro-1,3-butadiene by a fundamental law of water samples, the detection limit was 0.031 ng/L. The recovery of hexachloro-1,3-butadiene in sea water containing 3.0 µg/L was 94%. The relative standard deviation was 4.4%.

And sediment samples, the detection limit was 0.0092 ng/g. The recovery of hexachloro-1,3-butadiene in the sediment sample containing 10 ng/g was 105%. The relative standard deviation was 1.2%.





物質名	分析フローチャート	備考
ヘキサクロロブタ -1,3-ジエン	<p>[水試料]</p> <pre>           graph LR             A["水質試料 0.2 mL サロゲート添加"] --&gt; B["DeanSteak (ヘキササン溶媒抽出)"]             B --&gt; C["脱水"]             C --&gt; D["GC/HRMS 内標準物質添加"]           </pre> <p>[底質試料]</p> <pre>           graph LR             E["底質試料 10g サロゲート添加"] --&gt; F["DeanStark (ヘキササン溶媒抽出)"]             F --&gt; G["濃縮"]             G --&gt; H["GC/HRMS 内標準物質添加"]           </pre>	GC/HRMS-SIM  カラム  DB-5  0.25mm×30m×0.25μm  検出下限  〈水質〉 6 pg/mL