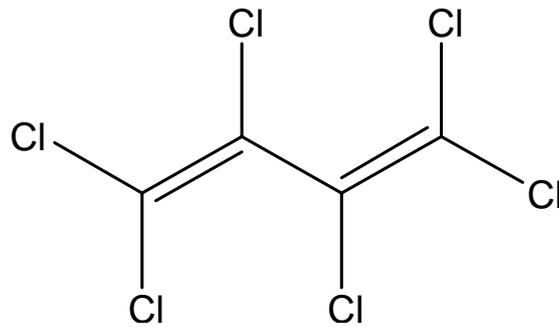


ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン
(Hexachloro-1,3-butadiene)

【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* ¹ (25°C)	4.78 (実測値) * ² 4.72 (計算値) * ³

*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

(生物)

生物試料 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
¹³ C ₄ -Hexachloro-1,3-butadiene	: 林純薬工業製
¹³ C ₄ - ¹³ C ₆ -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

100 mL メスシリンダー

試験管

1PS ろ紙 : Whatmann

【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】

〔生物〕

生物試料 10g 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 5mL 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抽出液は 1PS ろ紙で脱水ろ過し、内標準物質(¹³C₆-Fluoranthene)溶液 50 ng/mL を 20 μL 添加後、5 mL に定溶し、測定試料液とする。

【空試験液の調製】

〔生物〕

市販品のカレイ試料を用い、【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】

5,000 µg/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、サロゲート準物質(¹³C₄- Hexachloro-1,3-butadiene)及び内標準物質(¹³C₆-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 部	: HP 6890 (HEWLETT PACKARD 社製)		
カラム	: DB-5 (5%-phenyl-95%-dimethylsiloxane) (J&W)		
	30 m x 0.25 mm I.D. (0.25 µm)		
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 µL		
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 µA		
イオン化法	: EI		
イオン化電圧	: 35 eV		
トラップ電流	: 600 µA		
加速電圧	: 8 kV		
イオン源温度	: 300°C		
分解能	: M/ΔM > 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] ⁺ 222.8443	[M-Cl] ⁺² 224.8413
サロゲート物質	¹³ C ₄ - Hexachloro-1,3-butadiene	[M-Cl] ⁺⁴ 230.8518	[M-Cl] ⁺⁶ 232.8488
内標物質	¹³ C ₆ -Fluoranthene	208.0984	—

〔検量線〕

標準溶液 2 µL を GC/MS に注入し、内標準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]

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

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/μL)または注入量(ng)

Csis: 標準液中の内標準物質物質の濃度 (ng/μL) または注入量(ng)

$$\text{濃度 (ng/g)} = \frac{\text{A} \times \text{CIS}}{\text{AIS} \times \text{RRF}} \times \frac{\text{V}}{\text{V}'} \times \frac{1}{\text{W}}$$

A: 対象物質のピーク面積

AIS: 内標準物質のピーク面積

CIS: 内標準物質の添加量 (ng)

W: 試料量 (g)

V: 抽出液量 (mL)

V': 分取量 (mL)

[装置の検出下限 (IDL) :生物]

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) : 生物]

本測定方法における MDL 及び MQL を次に示す (注2)。

物質	試料量 (g)	最終液 (mL)	検出下限値 (μg/kg)	定量下限値 (μg/kg)
Hexachloro-1,3-butadiene	10	5	0.0145	0.0373

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のとおり算出した。

表1. 装置検出下限(IDL)の算出

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
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)	0.012
S/N	13
CV(%)	6.7

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

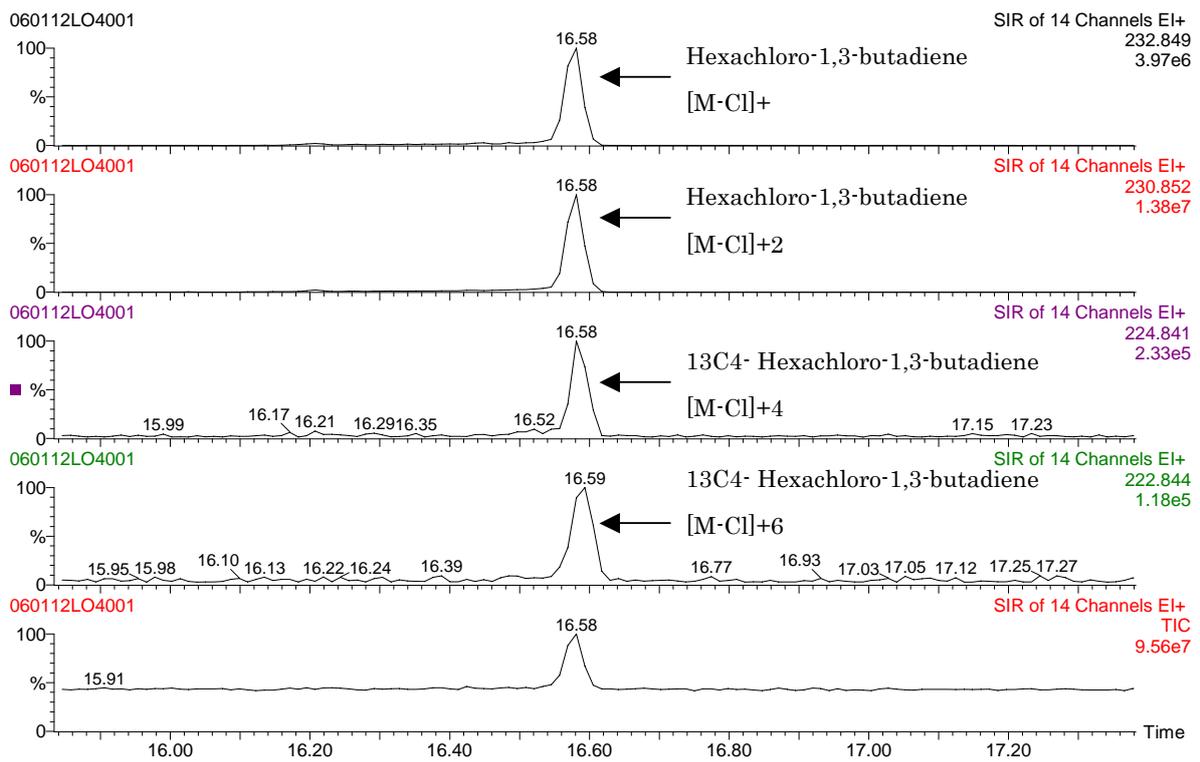


図1. IDL 算出時のクロマトグラム(検量線最低濃度 0.1 pg/μL)

(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、次のとおり算出した。

表 2. 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

対象物質名	ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン
試料	生物
試料量 (g)	10
標準添加量(ng)	0.5
試料換算濃度(ng/g)	0.05
最終液量 (mL)	5
注入液濃度 (ng/mL)	0.05
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)	0.059
結果2 (ng/g)	0.053
結果3 (ng/g)	0.049
結果4 (ng/g)	0.053
結果5 (ng/g)	0.048
結果6 (ng/g)	0.050
結果7 (ng/g)	0.048
平均 (ng/g)	0.051
標準偏差 (ng/g)	0.0037
MDL (ng/g)	0.0145
MQL (ng/g)	0.0373
S/N	19
CV(%)	7.3

※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。

〔生物〕

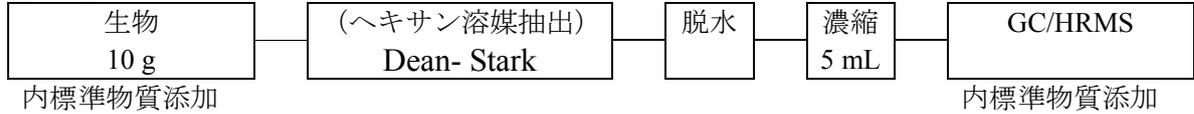


図 2. 分析フロー

〔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。

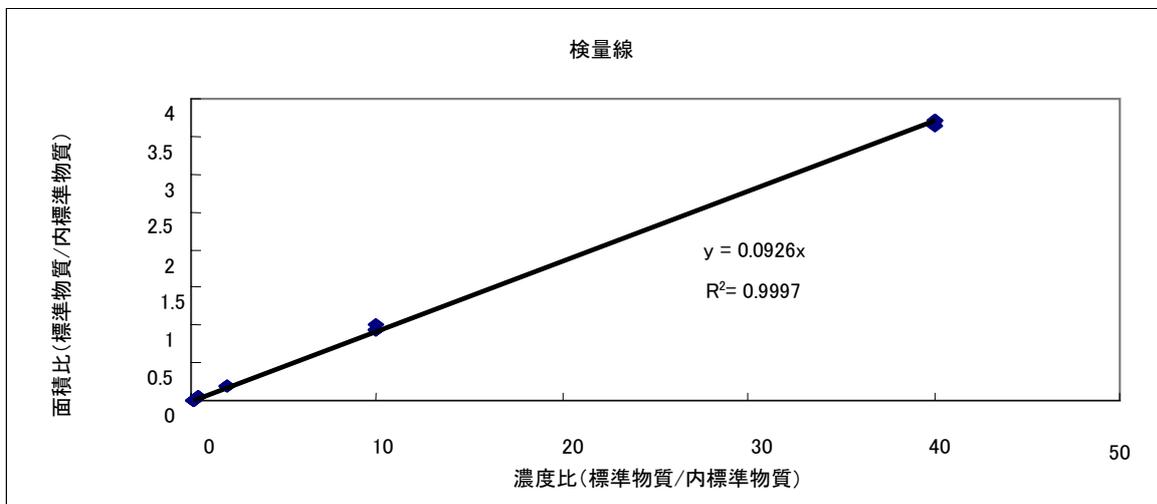


図 3. ヘキサクロロブタ-1,3-ジエン検量線 (濃度 0.1 ~ 40 ng/mL)

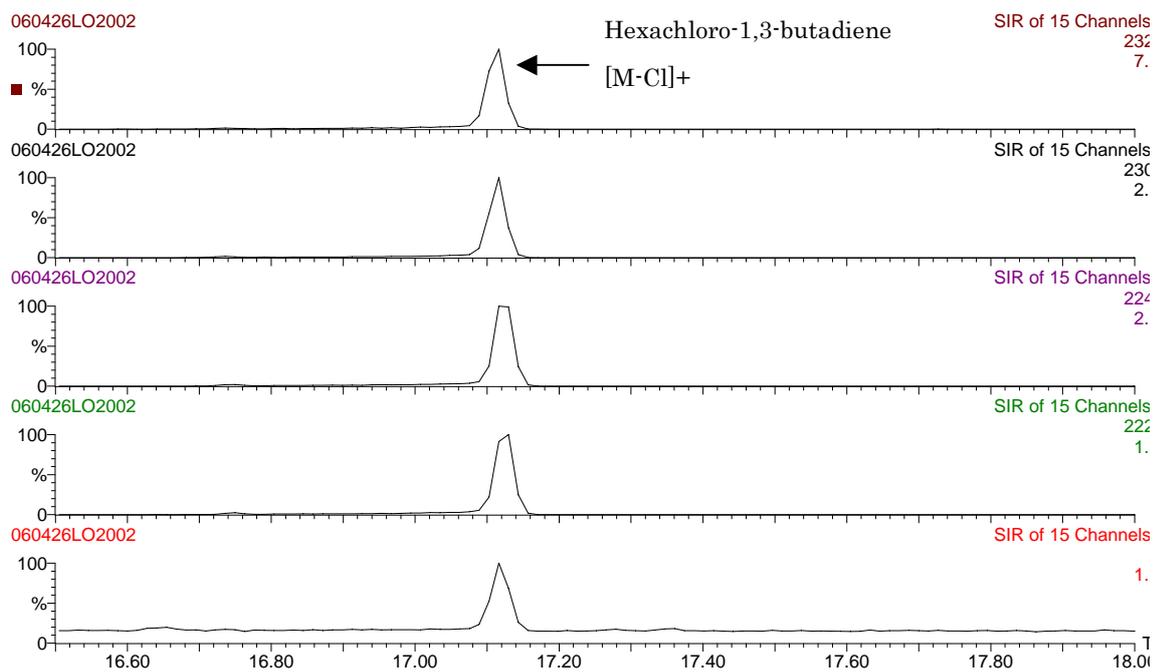


図 4. 定量用と確認用のクロマトグラム(検量線最低濃度 10 pg/μL)

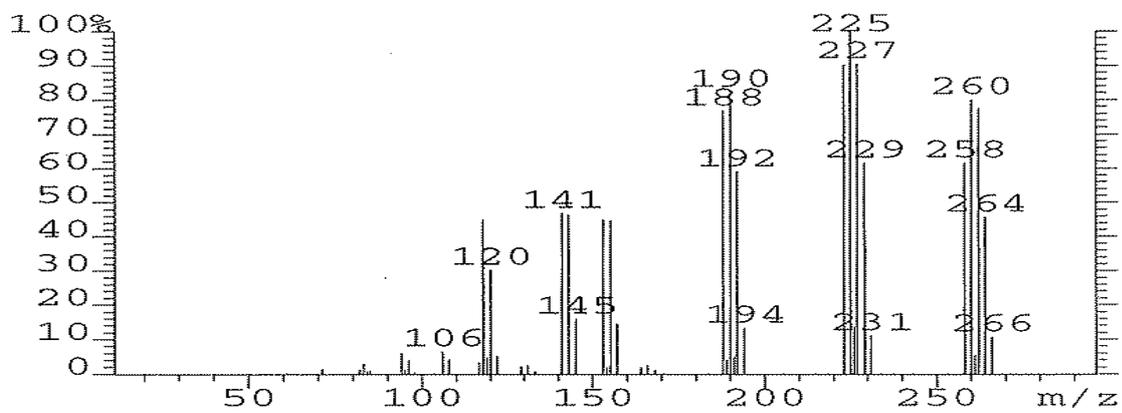


図 5. ヘキサクロブタ-1,3-ジエンのマススペクトル

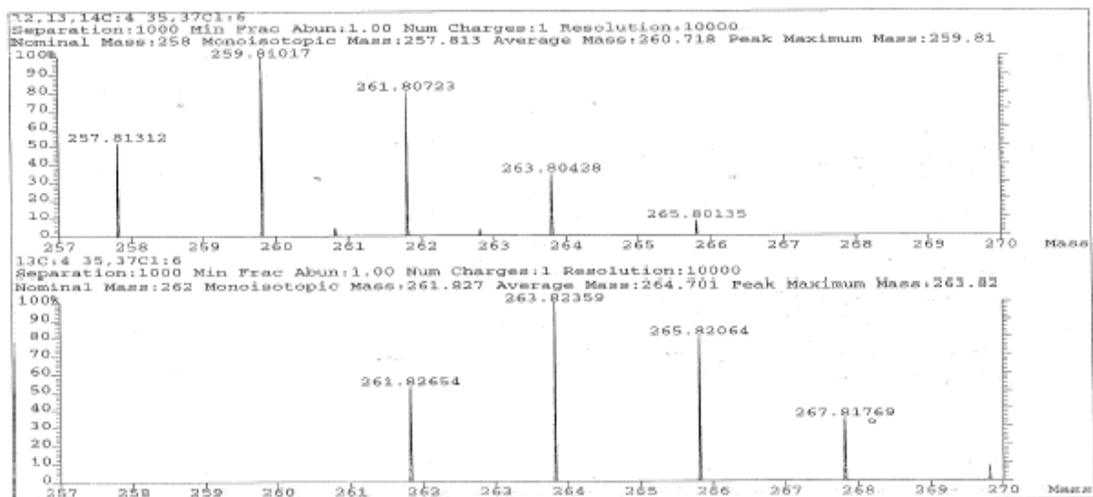


図 6. 同位体分布

[添加回収実験結果]

生物への標準物質添加回収実験結果を表 3 に示す。

表 3. 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 (%)
カレイ	10	無添加	3	ND	—	—
	10	100	5	10.2	102	3.3

[環境試料分析例]

生物試料 (カレイ) からヘキサクロロブタ-1,3-ジエンは検出されなかった。

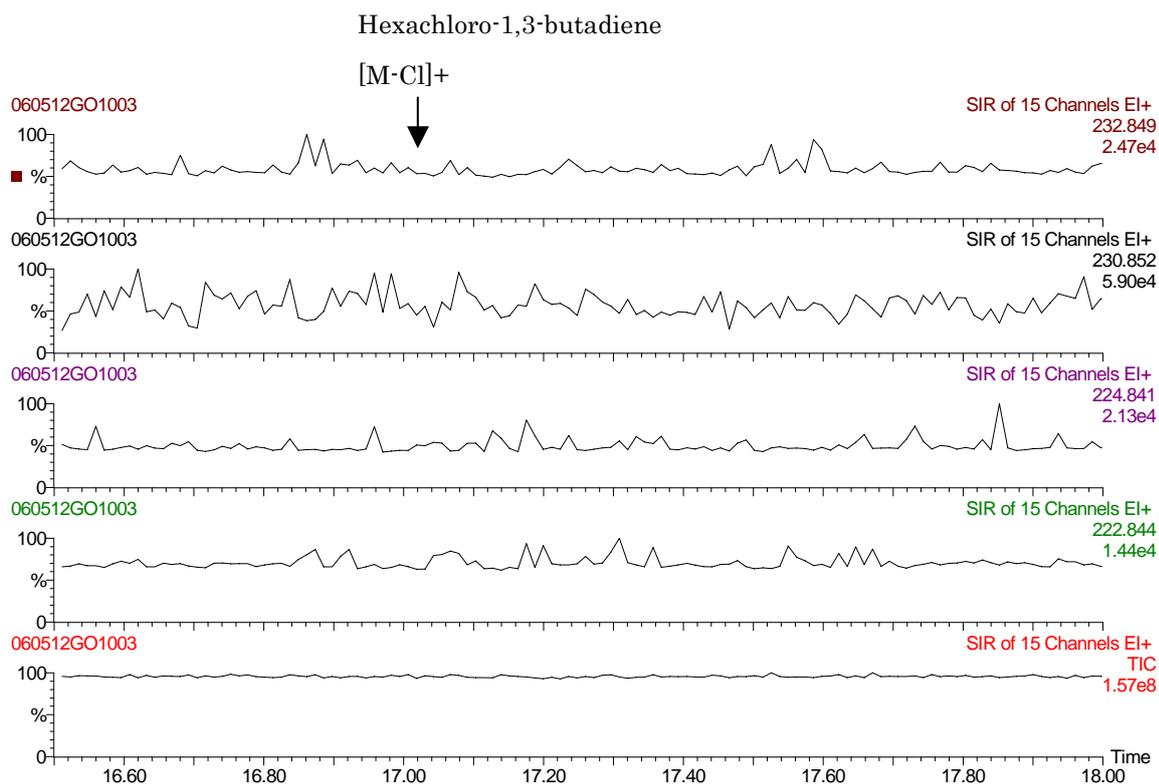


図 7. 生物試料（カレイ）クロマトグラム

【評価】

本法により、生物試料中のヘキサクロロブタ-1,3-ジエンは 0.015 ng/g レベルの測定 (0.037 ng/g レベルの定量) 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
 井上 毅 t_inoue00@shimadzu-techno.co.jp

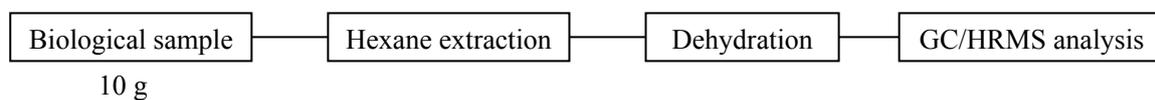
Hexachloro-1,3-butadiene

Digest of Scheme

For biological sample, extraction, cleanup and analytical methodology was developed for Hexachloro-1,3-butadiene.

Ten gram of biological sample was 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 Biological samples, the detection limit was 0.015 ng/g. The recovery of hexachloro-1,3-butadiene in sea water containing 10 ng/g was 102%. The relative standard deviation was 3.3%.



物質名	分析フローチャート	備考
ヘキサクロブタ-1,3-ジエン	<p>[生物試料]</p> <pre> graph LR A["生物試料 10 g サロゲート添加"] --> B["(ヘキサン溶媒抽出) Dean- Stark"] B --> C["脱水"] C --> D["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 〈生物〉 00145 μg/kg