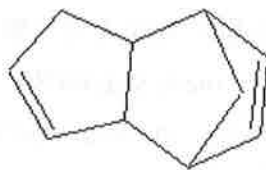


ジシクロペンタジエン

Dicyclopentadiene

【対象物質の構造】



CAS 番号 : 77-73-6

分子式 $C_{10}H_{12}$

【物理化学的性状】

分子量	沸点 (°C)	融点 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	水溶解度 (mg/L)	log P_{ow}	ヘリー定数 ($atm\ m^3/mol$)
132.21	170	-1	2.29(25°C)	26.5(25°C)	3.16 (計算値)	0.0625

(SRC PhysProp Database)

【毒性、用途等】

毒性情報 : ラット (経口 LD_{50}) 1041 mg/kgマウス (経口 LD_{50}) 353 mg/kg用途 : 農薬全般 (中間体を含む)、医薬、医薬中間体、合成樹脂、
合成中間体

(神奈川県化学物質安全情報提供システム (kis-net))

§ 1 分析法

(1) 分析法概要

大気試料を 0.1 L/min の流速で 24 時間 (計 144 L) 活性炭に吸着捕集し、パーキンエルマー社製加熱脱着システムを用いて GC/MS-SIM 法で分析する。(注 1)

(2) 試薬・器具

【試薬】

ジシクロペンタジエン：和光純薬工業株式会社製 (含量 90%以上)

Carbopack B：表面積 100 m²/g、mesh size 60/80、SUPELCO 社製

Carboxen 1000：表面積 1200 m²/g、mesh size 60/80、SUPELCO 社製

メタノール：環境分析用、和光純薬工業株式会社製

トルエン-*d*₈：1ppm 住友精化社製

【器具】

空チューブ：パーキンエルマー社製

ガス採取装置：柴田科学社製

メスフラスコ、ホールピペット、マイクロシリンジ

【試薬の安定性・毒性】

光により変質する。

吸入または飲み込むと有害。眼、皮膚への接触、呼吸器への刺激作用がある。長期又は反復曝露による臓器の障害がある。

(3) 分析法

【捕集管の調製】

Carbopack B 100 mg/ Carboxen 1000 150 mg を秤量したものを、空チューブへ充填しガラスウールで固定する。パーキンエルマー社製加熱脱着システムを用い 300 °C で 2 時間加熱しエージングを行う。

捕集管は両端を密閉し、活性炭入りデシケーターに保存する。

【試料捕集法】

捕集管をガス採取装置に接続し、流速 0.1 L/min で 24 時間、計 144 L の環境大気試料を採取する。

【標準溶液の調製】

ジシクロペンタジエンをメタノールに溶かし 1000 ng/μL の標準原液を調製する。この標準原液をメタノールで順次希釈し、0.020 ~ 2 ng/μL の標準溶液を調製する。

【測定】

捕集管に内部標準ガスであるトルエン-*d*₈ (1ppm) を 0.1 mL 添加し、窒素ガスを展開させる。この捕集管をパーキンエルマー社製加熱脱着システムに装着し、280 °C で

10 分間加熱することで捕集管内のジシクロペンタジエンを加熱脱着させる。加熱脱着された成分をトラップ管で濃縮、320 °C に急速加熱し GC/MS へ導入する。

[加熱脱着条件]

装置名 : PERKIN ELMER ATD400

試料捕集管 : 熱脱離装置用捕集管 1/4 in. OD×3.5 in

脱着流量 : 50 mL/min

脱着温度 : 280 °C

入口スプリット : 3 mL/min

コールドトラップ : エアモニタリングトラップ

トラップ温度 : 20 °C (ペルティエ冷却)

加熱温度 : 320 °C

加熱速度 : 40 °C/sec

加熱保持時間 : 10 min

出口スプリット : 10 mL/min

バルブ温度 : 200 °C

トランスファーライン温度 : 200 °C

キャリアガス : He 13.3 psi

[GC/MS 測定条件]

GC/MS 機器 : GC ; HP5890、MS ; JEOL Automass SYSTEM II

カラム : DB-WAXETR (50 m×0.32 mm、膜厚 1.0 μm)

昇温条件 : 40 °C (1 min) → <15 °C/min> → 230 °C (3 min)

キャリアガス : He (流量 1.7 mL/min)

インターフェース温度 : 200 °C

イオン源温度 : 200 °C

検出モード : SIM

モニターイオン : ジシクロペンタジエン 定量用 66 確認用 132

トルエン-*d*₈ 定量用 98 確認用 100

[検量線]

ジシクロペンタジエン標準原液 (1000 ng/μL) をメタノールで順次希釈し、0.020 ng/μL から 2 ng/μL の範囲内に亘る 4 種類以上の濃度で、検量線用標準溶液を調製する。各濃度の標準溶液には内部標準ガスであるトルエン-*d*₈ (1ppm) を 0.1 mL 添加し窒素ガスを展開させる。

内標準物質のみを添加したブランクを含めて、5 種類以上の検量線用捕集管をパーキンエルマー社製加熱脱着システムに装着し、GC/MS に導入する。

得られる各クロマトグラムにおいて、標準物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割って得られる比を計算し、検量線の縦軸とする。分析した検量線用標準溶液に含まれる標準物質の濃度を内標準物質の濃度で割って得られる比を計算し、検

量線の横軸とする。

最小二乗法により、関係式及び寄与率 (r^2) を計算する。寄与率が 0.995 以上であることを確認する。(注 2)

[定量]

上記の測定条件で捕集管内のジシクロペンタジエンを測定する。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被検物質濃度を内標準物質濃度で割った比(R)を求める。

[濃度の算出]

大気中の物質濃度 $C(\text{ng}/\text{m}^3)$ は、次式により算出する。

$$C = (R \cdot Q/V) \times ((273+t)/(273+20)) \times (101.3/P)$$

R : 検量線から求めた被検物質濃度を内標準物質濃度で割った比

Q : 試料中に添加した内標準の量(ng)

t : 試料採取時の平均気温($^{\circ}\text{C}$)

V : 大気採取量(m^3)

P : 試料採取時の気圧(kPa)

【装置検出下限 (IDL)】

本分析法に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す。(注 3)

表 1 装置検出下限 (IDL)

物質	試料量(m^3)	IDL(ng)	試料換算値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ジシクロペンタジエン	0.144	0.0026	0.000018

【装置方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)】

本分析法に用いた GC/MS の MDL 及び MQL を表 2 に示す。(注 4)

表 2 検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)

物質	試料量(m^3)	MDL($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MQL($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
ジシクロペンタジエン	0.144	0.000028	0.000073

§ 2 注解

(注 1)

恒温槽内を 40°C 一定に保ち、純水を入れたガス洗浄瓶を繋げることによって湿度 70% 以上を確保した条件で、ジシクロペンタジエンを 0.5 ng 添加した捕集剤を用いて、添加回収を行った結果を表 3 に示す。(水分除去のため、除湿剤 (過塩素酸マグネシ

ウム) を連結して行った。)

表 3 過酷な条件で実施した添加回収試験結果

添加量 (ng)	試行回数	回収率 (%)
0.5	1	82.2

(注 2)

高濃度の標準試料及び環境試料を測定した場合、ATD 装置にメモリーが残る場合があるので、空チューブの測定を行い、対象物質のピークの有無を確認すること。

(注 3)

装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 18 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。

表 4 装置検出下限(IDL)の算出

物質名	ジシクロペンタジエン
試料量(m ³)	0.144(全量分析)
装置注入量(ng)	0.025
結果1(ng)	0.0258
結果2(ng)	0.0259
結果3(ng)	0.0256
結果4(ng)	0.0246
結果5(ng)	0.0263
結果6(ng)	0.0268
結果7(ng)	0.0255
平均値	0.02579
標準偏差	0.000681
IDL(ng)	0.0026
IDL試料換算値(μg/m ³)	0.000018
S/N	13
CV(%)	2.6

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

(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実施の手引き」(平成 18 年 3 月) により、表 5 のとおり算出した。ただし、大気試料では、ジシクロペンタジエンのピークが見られたことから、標準物質を添加した捕集管の前に活性炭カラム(Waters 社製 AC-2)を連結して測定を行った。

表 5 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

物質名	ジシクロペンタジエン
試料量(m ³)	0.144 (全量分析)
標準添加量(ng)	0.025
試料換算濃度(μg/m ³)	0.000174
装置注入量(ng)	0.025
操作ブランク平均(μg/m ³) ^①	0
無添加平均(μg/m ³) ^②	0
結果1(μg/m ³)	0.000163
結果2(μg/m ³)	0.000180
結果3(μg/m ³)	0.000181
結果4(μg/m ³)	0.000176
結果5(μg/m ³)	0.000187
結果6(μg/m ³)	0.000178
結果7(μg/m ³)	0.000180
平均値	0.0001779
標準偏差	0.00000729
MDL(μg/m ³)	0.000028
MQL(μg/m ³)	0.000073
S/N	8.3
CV(%)	4.1

※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

§ 3 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図 1 に示す。

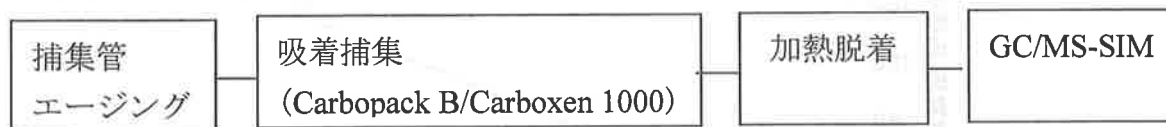


図 1 分析フロー

〔標準物質のマスペクトル〕

標準物質のマスペクトルを図 2 に示す。

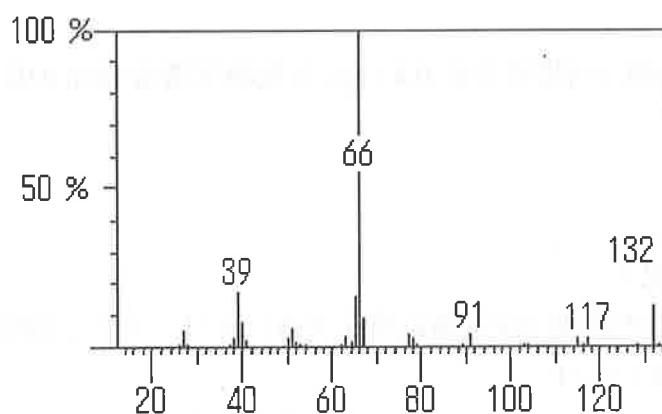


図 2 標準物質のマスペクトル

〔標準物質のクロマトグラム〕

標準物質 0.025 ng の SIM クロマトグラム($m/z=66$)を図 3 に示す。

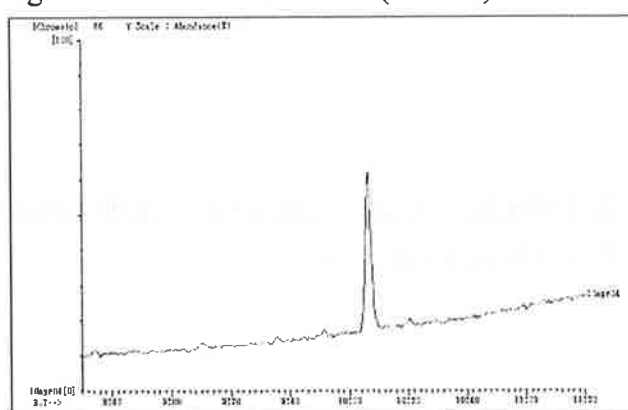


図 3 標準物質の SIM クロマトグラム

〔検量線〕

検量線を図 4 に示す。

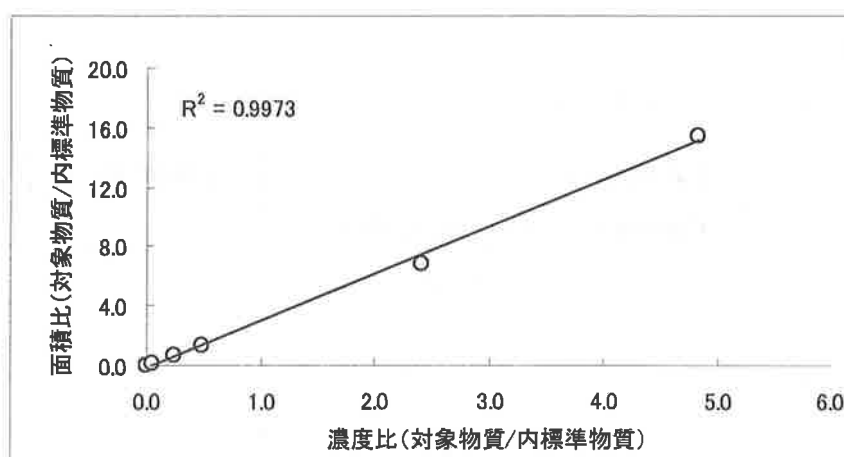


図 4 検量線 (内標準物質 0.41 ng、対象物質濃度範囲 0.02 ng～2 ng)

〔添加回収試験結果〕

本方法による標準添加回収実験結果を表 6 に示す。また、添加回収試験のクロマトグラム例を図 5～6 に示す。

表 6 添加回収試験結果

物質	添加量(ng)	回数	回収率(%)	変動係数(%)
ジシクロペンタジエン	0.2	5	103	12.6

〔環境試料分析例〕

大気試料として工業専用地域の大気（気温 12℃ 湿度 63%）について本分析方法を適用したクロマトグラムを図 5～6 に示す。

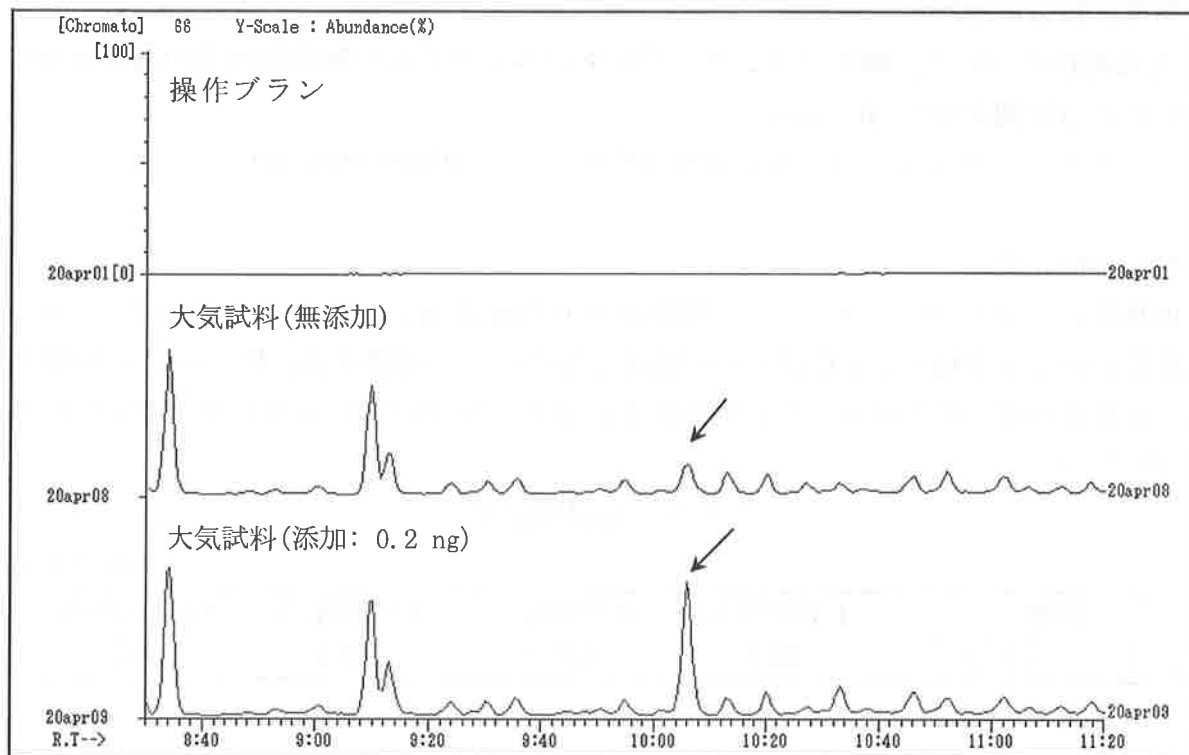


図5 大気試料 クロマトグラム($m/z=66$)

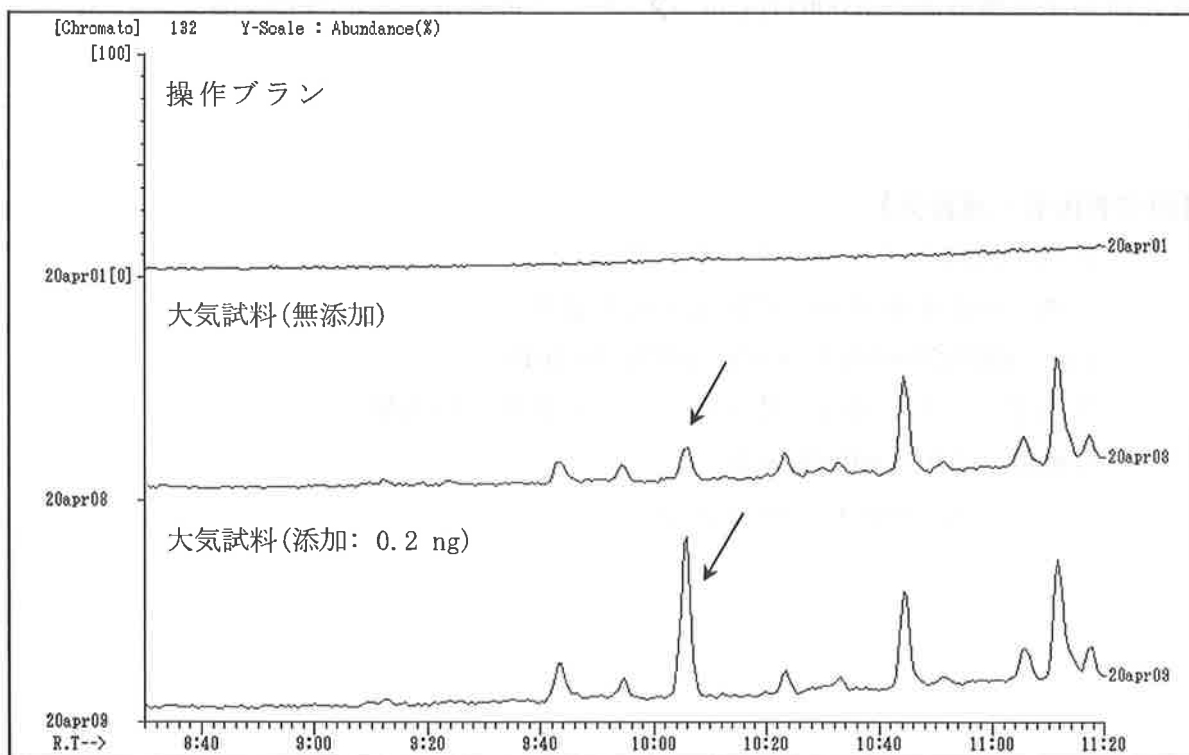


図6 大気試料 クロマトグラム($m/z=132$)

〔環境試料分析結果〕

大気試料について、操作ブランク、ジシクロペンタジエン無添加のもの及び添加したものの分析例を図 5～6 に示す。

ジシクロペンタジエンは、大気試料で検出された ($0.00030 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。

〔試料の保存性〕

捕集管にジシクロペンタジエンの標準液を 0.2 ng 添加し、 N_2 ガスを展開させた後、捕集管の両端を密栓し、 4°C 以下の冷暗所で保管した。時間経過に伴う回収率を調査し、捕集後の安定性を検討した結果を表 7 に示す。(回収率は、0 日目を 100% として算出した。)

表 7 保存性試験結果

物質	回収率(%)			
	1 日間保存	2 日間保存	7 日間保存	14 日間保存
ジシクロペンタジエン	98.7	102.2	109.4	86.2

【評価】

本分析方法によって、環境試料（大気）に存在するジシクロペンタジエンを、MDL 算出時の試料換算濃度 $0.00017 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 : (079)239-9715 FAX : (079)236-2618

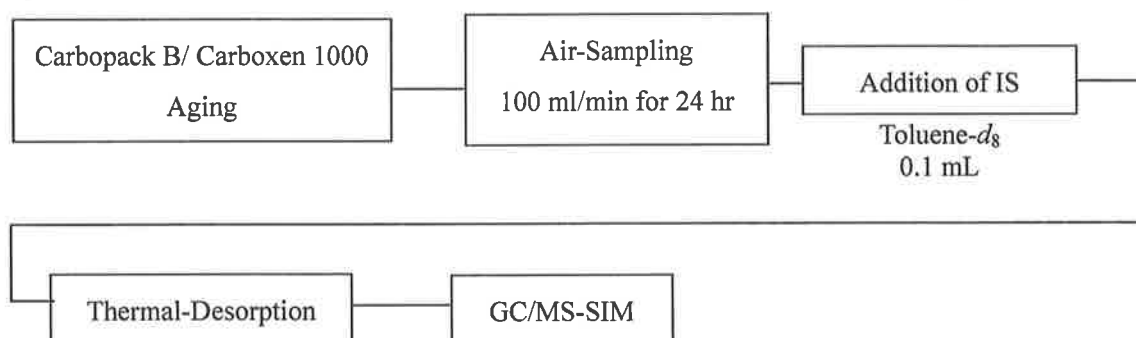
担当者 山本志穂子 森下綾一 古元智裕 宮崎徹

E-mail : ntr03@nittech.co.jp

tmiyazaki@nittech.co.jp

Dicyclopentadiene

An analytical method is developed for Dicyclopentadiene existing in the environmental air by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS). Before sampling and analysis, Carbopack B/Carboxen 1000-adsorbent-tube must be conditioned with pure nitrogen gas for 2 hours under 300 °C. After that, Air-sample is collected at flow-rate of 100 mL/min for 24 hours (total volume: 144 L). This tube is added internal standard (toluene- d_8), and inserted into the thermal desorption, thermally desorbed, and analyzed with GC/MS. The analytes are determined in the selected ion monitoring (SIM) mode as the target/relative ion pair of m/z 66/132 for dicyclopentadiene and m/z 98/100 for the internal standard toluene- d_8 . The instrument detection limit (IDL) is 0.000018 microg/m³ for dicyclopentadiene. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) are 0.000028 and 0.000073 microg/m³, respectively. The average of recoveries (N=5) from 0.2 ng dicyclopentadiene added adsorbent-tube with collecting air-sample is 103%, and the relative standard deviation is 12.6%.



物質名	分析法フローチャート	備考
ジシクロペンタジエン	<pre> graph LR A[捕集管エージング] --> B[大気捕集 CarbopackB/Carboxen 1000 0.1 L/min x 24 hr] B --> C[IS 添加 トルエン-d₈ 0.1 mL] C --> D[加熱脱着] D --> E[GC/MS-SIM] </pre>	GC/MS-SIM カラム DB-WAXETR (0.32 mm×50 m×1.0 μm) 検出下限 <大気> 0.000028 μg/m³