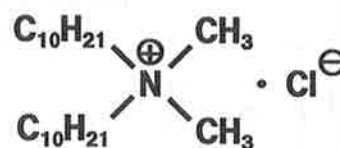
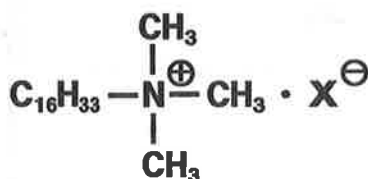


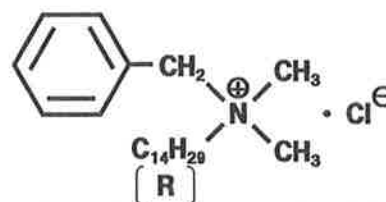
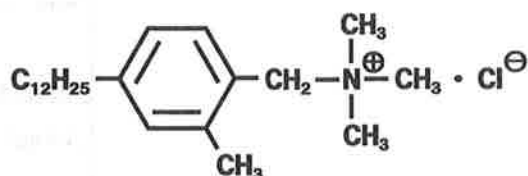
n*-ヘキサデシル(トリメチル)アンモニウム=ブロミドn*-Hexadecyltrimethylammonium bromide

【対象物質及び関連物質の構造】



X=Br: *n*-ヘキサデシル(トリメチル)アンモニウム=ブロミド ジデシルジメチルアンモニウムクロリド
(慣用名: 臭化セチルトリメチルアンモニウム)(受託物質) (鳥インフルエンザ消毒薬「アストップ」の成分)

C₁₉H₄₂NBr、CAS: 57-09-0 略称: Cetrimide



モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン
(鳥インフルエンザ消毒薬「パコマ」の主成分)

アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド
(塩化ベンザルコニウム(主成分はR=C₁₄H₂₉))

【物理化学的性状】

分子量	沸点(°C)	蒸気圧(Pa)	水溶解度(mg/L)	log P _{ow}
364.45	235	5.36E-09 (計算値)	9.651 (計算値)	3.18 (計算値)

【毒性、用途】

毒性情報: LD₅₀(経口) ラット 410 mg/kg

用途(塩化物を含む): ヘアーリンスベース、制汗・防臭剤、パーマ剤(第2剤)、
帯電防止剤、乳化剤、殺菌剤

§1 分析法

(1) 分析法概要

水試料500 mLをジクロロメタンで抽出後、脱水・濃縮を行いメタノール溶液に転溶後、陰イオン交換固相カートリッジ(SAX)に負荷し、メタノール5

mLで溶出する。濃縮後、1%ギ酸メタノール0.1 mLを添加後メタノールを用いて1 mLに定容し、LC/MS/MS-SRM (ESI+) で分析を行う。

(2) 試薬・器具

【試薬】

n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド：東京化成製EP
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド (70%プロパノール)：和光純薬製
モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン) アルキルトルエン：科学飼料研究所製
ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド：Fluka製
ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド：SIGMA-Aldrich製
ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド：SIGMA-Aldrich製
メタノール：LC/MS用
ジクロロメタン：残留農薬・PCB試験用、5000倍濃縮検定品
無水硫酸ナトリウム：残留農薬・PCB試験用
精製水：ミリポア製 Milli-Q Gradientにより調製し、ジクロロメタンで2回洗浄したもの。
陰イオン交換カートリッジカラム：Phenomenex社製 Strata SAX 55um、500 mg/6 mL

【試薬の安定性・毒性】

メタノール：引火性。吸入、摂取すると有毒。眼、皮膚を刺激する。皮膚吸収の恐れあり。

急性毒性;LD₅₀(経口、ラット) 5628 mg/kg。LD_{Lo}(経口、ヒト) 340 mg/kg。

【器具】

ロータリーエバポレータ(恒温槽付き)：抽出液の濃縮に用いる。
振とう器：分液ロートの振とうに用いる。
注射筒(10 mL)：固相カートリッジからの溶出に用いる。
マイクロメスフラスコ(1 mL)：試料液の定容に用いる。
試料採取瓶(1 L・細口瓶)、スピッツ型共栓付試験管(13 mL)、分液ロート(1 L)、トールビーカー(200mL)、ナス型フラスコ(200mL)、メスシリンダー、パスツールピペット(注1)：アセトン(またはメタノール)で洗浄し、乾燥して用いる。

(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】

水試料500 mLを1 L容分液ロートに採取し、塩化ナトリウム25 gを加えて溶解した後(注2)、ジクロロメタン50 mLを添加し、約10分間振とうする。十分静置した後、

ジクロロメタン層を200 mLトールビーカーに移す。水層は再度ジクロロメタン25 mLで抽出し、ジクロロメタン層を先のトールビーカーにあわせて、無水硫酸ナトリウムで脱水する。抽出液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて乾固寸前まで減圧濃縮し、更にメタノール5 mLを加えて約1 mLまで減圧濃縮しジクロロメタンを留去して試料抽出液を得る。

【試料液の調製】

陰イオン交換カートリッジ(注3)カラムをメタノール20 mLで洗浄した後、溶出液の受器として13 mLスピッツ型試験管をセットする。試料抽出液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、メタノール5 mLで濃縮容器及びカラム壁面を洗いながら試料をカラムに負荷する。溶出液をロータリーエバポレータで約0.5 mLまで減圧濃縮し、1%ギ酸メタノール0.1 mLを添加した後メタノールを用いて1 mLに定容し、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】

標準試薬25 mgを正確に秤取り、メタノール25 mLに溶解し1000 mg/Lの標準原液を作成する。標準原液をメタノールで順次希釈し、最終的に0.1%ギ酸メタノール溶液に溶解し、0.1~10 ng/mLの検量線用標準液を作成する。

【測定】

[LC/MS条件] (注5)

(LC条件)

使用機種：Waters社製 Alliance2695

カラム：TSKgel SuperAW2500 2.0 mm ϕ ×150 mm L (東ソー製)

移動相：A：0.1%ギ酸、B：メタノール

0~0.1 min A：B=80：20

0.1~5 min A：80→0 B：20→100 linear gradient

5~17 min A：B=0：100

17~17.5 min A：0→80 B：100→20 linear gradient

17.5~30 min A：B=80：20

流量：0.2 mL/min

カラム温度：40 °C

注入量：10 μ L

(MS条件)

使用機種：Micromass Quattro micro API

Capillary：3 kV, SourceTemp：100 °C, DesolvationTemp：500 °C,

DesolvationGas : 600 L/hr

ConeGas : 50 L/hr

Cone : 54 V

Collision : 28 eV

イオン化法 : ESI Positive

モニターイオン : いずれもハロゲンイオンが脱離したイオンをSRM測定する。

n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド : 284→60

ジデシルジメチルアンモニウムクロリド (70%プロパノール) : 326→186

モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン) アルキルトルエン : 332→119

ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド : 304→212

ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド : 332→240

ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド : 360→268

[検量線]

検量線用標準液10 µLをLC/MSに注入し、標準物質の注入量とピーク面積を用いて検量線を作成する。

[定量]

試料液10 µLをLC/MSに注入し、得られたピーク面積から検量線により、対象物質の検出量を求める。

[濃度の算出] (注6)

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

[装置検出下限 (IDL)]

本分析に用いたLC/MSのIDLを下表に示す (注7)。

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/L)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	0.041	500	1	0.083
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	0.029	500	1	0.058
モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	0.023	500	1	0.047
ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	R=C12H25 0.044	500	1	0.089
	R=C14H29 0.031	500	1	0.061
	R=C16H33 0.019	500	1	0.039

[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次に示す (注8)。

物質	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	検出下限値 (MDL)(ng/L)	定量下限値 (MQL)(ng/L)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	500	1	1.14	2.94
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	500	1	0.82	2.11
モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	500	1	0.38	0.98
ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	R=C12H25	500	1	1.72
	R=C14H29	500	1	1.26
	R=C16H33	500	1	0.54

注 解

(注1) ライムソーダガラス製のたパスツールピペットを用いると対象物質が減少するため、
ホウ珪酸ガラス製のパスツールピペットを用いる。

(注2) 海水の場合は不要である。

(注3) 共存する陰イオン界面活性剤を除去する目的で行う。陽イオン界面活性剤はSAXカラムには吸着しない。カラム由来のブランクの影響を避けるため、十分に洗浄する。

(注4) 吸着を防止する目的で終濃度0.1%のギ酸メタノール溶液としてLC/MSに注入する。

(注5) LC/MSの条件は、本測定に使用した機種 (Waters Alliance2695+Quattro micro API) 特有のものである。

(注6) 定量値は、標準液に使用した臭化物または塩化物に換算した値が得られる。
必要に応じて、イオン化物に換算する。

(注7) 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 (Waters Quattro micro API)

	n-ヘキサデシル トリメチルアンモニウム ブロミド (セトリミド)	ジデシル ジメチル アンモニウムクロリド (アストップ)	モノ(塩化トリメチル アンモニウムメチレン) アルキルトルエン (パコマ)	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)		
	(セトリミド)	(アストップ)	(パコマ)	R=C12H25	R=C14H29	R=C16H33
試料量(水質)(mL)	500	500	500	500	500	500
最終液量(mL)	1	1	1	1	1	1
注入濃度(ng/mL)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
装置注入量(μL)	10	10	10	10	10	10
結果1(ng/mL)	0.103	0.089	0.103	0.112	0.117	0.121
結果2(ng/mL)	0.083	0.091	0.103	0.096	0.099	0.119
結果3(ng/mL)	0.105	0.107	0.104	0.111	0.115	0.114
結果4(ng/mL)	0.102	0.102	0.099	0.116	0.103	0.114
結果5(ng/mL)	0.104	0.094	0.111	0.083	0.120	0.113
結果6(ng/mL)	0.114	0.091	0.101	0.100	0.105	0.123
結果7(ng/mL)	0.088	0.105	0.116	0.100	0.111	0.109
平均値(ng/mL)	0.100	0.097	0.105	0.103	0.110	0.116
標準偏差(ng/mL)	0.011	0.0075	0.006	0.011	0.0079	0.0050
IDL(ng/mL)	0.041	0.029	0.023	0.044	0.031	0.019
IDL試料換算値 (ng/L)	0.083	0.058	0.047	0.089	0.061	0.039
S/N	10	13	15	14	15	15
CV(%)	10.7	7.7	5.7	11.1	7.1	4.3

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

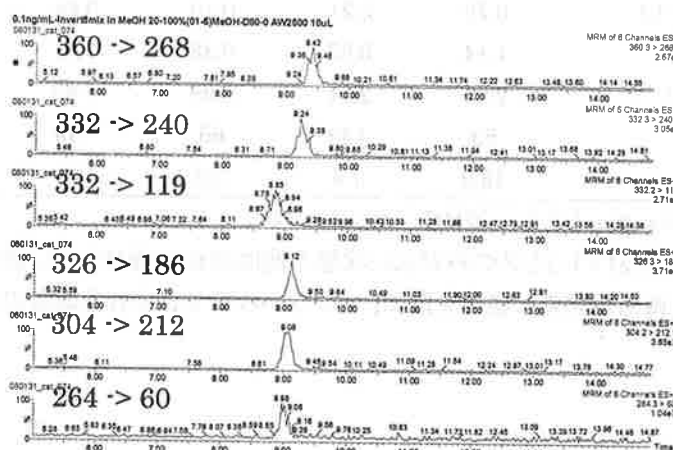


図1 IDL測定時のクロマトグラム

(注8) 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17年3月)により、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(水質)

	n-ヘキサデシル トリメチルアンモニウム ブロミド (セトリミド)	ジデシル ジメチル アンモニウムクロリド (アストップ)	モバ(塩化トリメチル アンモニウムメチレン) アルキルトルエン (パコマ)	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム) R=C12H25 R=C14H29 R=C16H33		
試料	海水	海水	海水	海水	海水	海水
試料量(mL)	500	500	500	500	500	500
標準添加量(ng)	1	1	1	1	1	1
試料換算濃度(ng/L)	2	2	2	2	2	2
最終液量(mL)	1	1	1	1	1	1
注入濃度(ng/mL)	1	1	1	1	1	1
装置注入量(μL)	10	10	10	10	10	10
操作ブランク平均(ng/L) ^①	0.19	0.29	ND	0.85	0.49	0.10
無添加平均(ng/L) ^②	0.42	0.71	0.06	1.43	0.93	0.20
結果1(ng/L)	1.72	2.77	2.08	4.00	2.86	2.24
結果2(ng/L)	1.35	2.77	1.84	3.39	2.71	2.09
結果3(ng/L)	1.66	2.70	2.09	3.14	3.39	2.24
結果4(ng/L)	1.45	2.72	2.06	3.37	2.94	2.32
結果5(ng/L)	2.05	2.98	1.93	3.80	3.24	2.32
結果6(ng/L)	1.92	2.53	1.93	4.00	3.33	1.95
結果7(ng/L)	1.26	2.31	1.91	4.39	2.55	2.08
平均値(ng/L)	1.63	2.68	1.98	3.73	3.00	2.18
標準偏差(ng/L)	0.29	0.21	0.10	0.44	0.32	0.14
MDL(ng/L)	1.14	0.82	0.38	1.72	1.26	0.54
MQL(ng/L)	2.94	2.11	0.98	4.43	3.24	1.40
S/N	53	130	66	139	94	107
CV(%)	18.0	7.9	5.0	11.9	10.8	6.4

※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

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

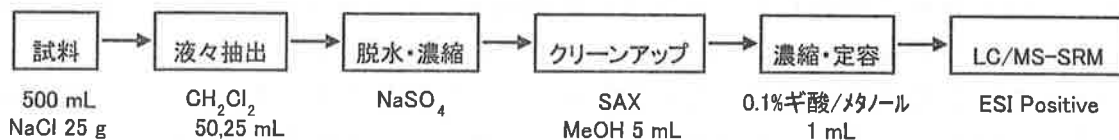


図2 分析フロー図

〔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。

Compound name: HDTMX
Correlation coefficient: $r = 0.999879$, $r^2 = 0.999758$
Calibration curve: $2053.29 \times x + 19.7169$
Response type: External Std, Area
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

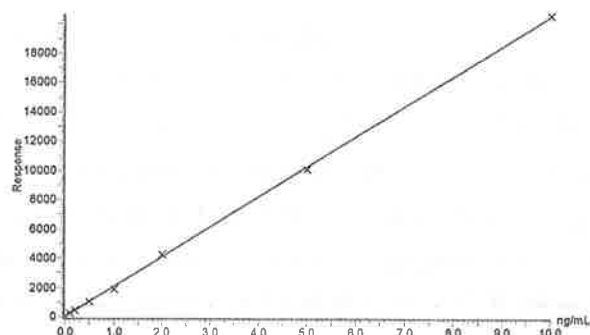


図3 *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドの検量線 (0.1~10 ng/mL)

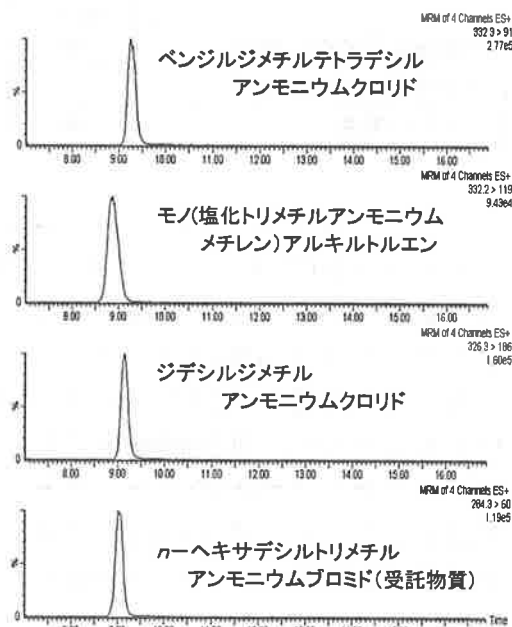


図4-1 標準品のクロマトグラム

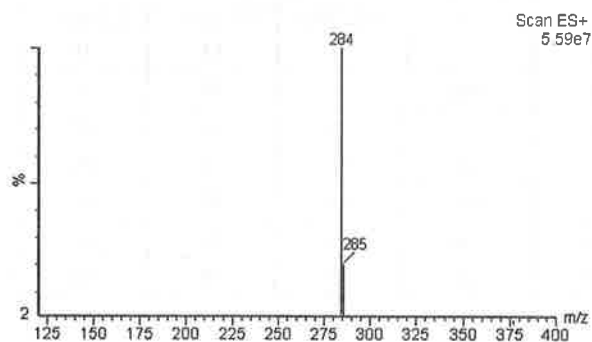


図4-2-1 *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドのマススペクトル

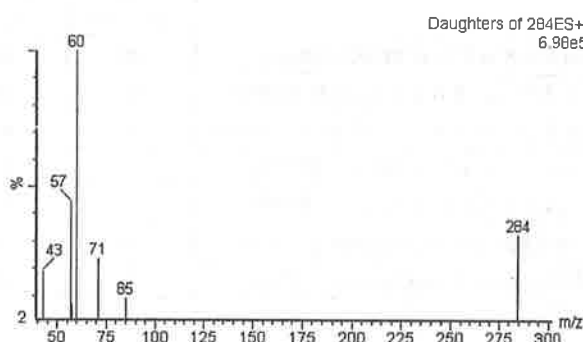


図4-2-2 プロダクトイオンのマススペクトル (of 284)

〔標準液(検量線)濃度が一定しない原因の検討〕

対象物質は、標準液(検量線)をメタノール溶液又は0.1%ギ酸／メタノール溶液で作成しないと検量線が直線にならなかったり、ゴーストピークが生じるなど、吸着する傾向を示した。

また、同じ濃度に調製したはずの標準液が、バイアル毎に濃度(面積値)が異なったりといった現象が確認されたので、その原因を調査した。

バイアルによる違いを確認したが、表3に示すとおりバイアルによって面積値が異なることはなく、またマイクロシリレンジへの吸着も認められなかった。

表3 バイアル瓶における安定性 (Waters社製)

	n-ヘキサデシル トリメチルアンモニウム ブロミド (セトリミド)	ジデシル ジメチル アンモニウムクロリド (アストップ)	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)		
			R=C12H25	R=C14H29	R=C16H33
品質保証バイアル・透明	100	99	100	99	97
不活性バイアル・透明	99	100	98	100	100
バイアル・褐色	98	96	97	100	100

パスツールピペットについて確認したところ、アセトン洗浄のみを行ったパスツールピペット(ライムソーダガラス製)に20分間接触させたところ、表4に示すとおり濃度が約20%まで減少することが確認された。また、パスツールピペット(ライムソーダガラス製)を水洗・アセトン洗浄しても、同様の濃度低下が確認され、メーカーによる違いも認められず、短時間(2~3秒)の接触でも濃度低下が確認された。以上のことから、前処理操作におけるばらつきの原因は、パスツールピペットの使用であったことがわかった。一方、ホウ珪酸ガラスでできたパスツールピペットを確認したところ、濃度の減少は認められず、ホウ珪酸ガラスでできたガラス器具を使用すれば問題ないことが判明した(表4)

表4 パスツールピペット使用による濃度低下現象

	n-ヘキサデシル トリメチルアンモニウム ブロミド (セトリミド)	ジデシル ジメチル アンモニウムクロリド (アストップ)	モノ塩化トリメチル アンモニウムメタレン アルキルトルエン (パコマ)	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)		
				R=C12H25	R=C14H29	R=C16H33
ライムソーダ・パスツール(IWAKI)・20min	20	28	—	71	54	38
水洗ライムソーダ・パスツール(IWAKI)・20min	40	50	103	79	66	55
水洗ライムソーダ・パスツール(Falcon)・20min	36	41	104	76	62	57
ライムソーダ・パスツール(IWAKI)・数秒間	91	85	94	82	90	89
ライムソーダ・パスツール(Falcon)・数秒間	90	85	94	83	87	84
ホウ珪酸・パスツール(Hilgenberg)・20min	98	100	100	100	98	96
ホウ珪酸・パスツール(Maruemu)・20min	97	99	99	98	98	96

〔抽出方法の検討〕

- ・ 固相抽出による環境試料の添加回収の検討

固相に由来するブランクが懸念されたことから、各種固相材のブランク試験を実施した。

表5 各種固相カートリッジからの溶出するブランク

			n-ヘキサデシル トリメチルアンモニウム プロピレート		ジデシル ジメチル アンモニウムクロリド		モノ(塩化トリメチル アンモニウムメチレン) アルキルトルエン		ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)					
			(セトリミド)		(アストップ)		(パコマ)		R=C12H25		R=C14H29		R=C16H33	
溶出溶媒 (MeOH)	5mL	平均	5		2		0		28		11		1	
	5mL		6	6	11	7	0	0	30	29	13	12	0	1
QMA	0-5mL	計	21		13		0		29		13		1	
	5-10mL		14	35	6	19	0	0	24	52	4	17	0	2
WAX 6cc	0-5mL	計	121		2		0		38		14		0	
	5-10mL		42	163	2	4	0	0	26	64	12	26	0	0
WAX Plus	0-5mL	計	177		6		0		27		14		0	
	5-10mL		71	248	26	32	0	0	32	60	20	34	1	2
MAX 6cc	0-5mL	計	43		0		0		21		9		0	
	5-10mL		37	79	2	2	1※	1※	19	40	7	16	0	0
HLB Plus	0-5mL	計	9		10		0		18		14		1	
	5-10mL		7	16	5	15	0	0	9	27	11	25	0	1
HLB 6cc	0-5mL	計	16		0		0		14		10		0	
	5-10mL		10	26	0	0	0	0	13	28	8	18	0	0
HLB glass	0-5mL	計	10		6		0		21		18		3	
	5-10mL		5	15	2	8	0	0	14	35	11	28	0	3
SAX strata	0-5mL	計	13		15		10		14		18		2	
	5-10mL		4	17	2	17	1	11	12	26	11	30	0	2
SAX Varian	0-5mL	計	6		1		0		13		15		1	
	5-10mL		8	13	6	8	1※	1※	16	28	13	28	0	2
SAX DSC	0-5mL	計	9		168		3※		50		70		15	
	5-10mL		10	19	2	170	1※	4※	11	60	14	84	0	15
EDS1	0-5mL	計	6		2		0		8		14		7	
	5-10mL		4	10	1	3	0	0	13	21	11	25	2	9
RP1 3M	0-5mL	計	5		5		0		13		11		1	
	5-10mL		5	10	4	9	0	0	12	25	12	23	0	1
AutoPS	0-5mL	計	4		1		50*		10		12		5	
	5-10mL		3	7	1	2	26*	76*	12	22	2	14	0	5
PS2 plus	0-5mL	計	74		2		53*		55		13		9	
	5-10mL		24	98	5	7	18*	70*	21	76	17	31	2	12
PS2 GL	0-5mL	計	4		0		97*		10		10		0	
	5-10mL		4	8	2	2	37*	134*	12	22	12	22	0	0
PLS3 GL	0-5mL	計	10		2		0		13		12		0	
	5-10mL		11	21	1	3	0	0	11	24	11	22	0	0
C18 Plus	0-5mL	計	16		8		1※		11		14		11	
	5-10mL		9	25	2	10	0	1※	10	21	4	18	8	19
tC18 Plus	0-5mL	計	143		4		0		12		12		1	
	5-10mL		87	230	6	10	0	0	13	25	13	24	1	2
C18 DSC	0-5mL	計	14		1		0		9		4		0	
	5-10mL		13	26	2	3	0	0	8	17	9	13	0	0
C18LT DSC	0-5mL	計	7		8		1※		15		12		2	
	5-10mL		5	12	2	10	0	1※	10	25	10	22	0	2
C18 Varian	0-5mL	計	5		1		1※		9		11		0	
	5-10mL		3	8	0	1	0	1※	8	17	11	21	0	0

※:対象物質ではないが、保持時間が近接しておりピーク面積に含まれるもの。

*:対象物質ではないが、保持時間がやや近く、すそが重なっただけピーク面積に含まれるもの。

注:測定値は溶出液5mL中に含まれる量(1ng)を100%として記載した。

表5において比較的ブランクが少なかったAutoprep EDS-1を用いて添加回収実験を行ったが、海水への添加回収試験では、回収率の変動が大きく、使用できなかった。また、EDS-1と類似した湿潤性逆相であるOasis HLBについても添加回収実験を実施したが、ロットによってブランク値が変動する場合があった。

表6 Autoprep EDS-1による固相抽出

物質名	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定 回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	精製水	100	無添加	2	1.6 (1.5-1.8)	—
		100	1	4	6.6 (8.6-10.8)	81
		—	ブランク	2	0.7 (0.5-0.9)	—
	海水	100	無添加	2	1.8 (1.3-2.4)	—
		100	1	7	6.6 (1.1-13.5)	48

次に、固相ディスクカートリッジであるRP-1で精製水及び海水への添加回収試験を行ったが、回収率は安定していたが、海水での回収率が低下した。また、同時分析を検討したジデシルジメチルアンモニウムクロリドの大きな値のブランクを持つ固相があり、ロット内のブランクの変動が大きいことがわかった。

表7 固相ディスクカートリッジRP-1による固相抽出

物質名	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定 回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	ブランク	—	ブランク	2	1.1 (0.7-1.3)	—
	精製水	100	無添加	2	0.8 (0.5-1.1)	—
		100	1	6	9.6 (8.4-10.5)	88
	海水	100	無添加	2	1.0 (1.0-1.1)	—
		100	1	7	7.6 (6.2-8.7)	66
	ブランク	—	ブランク	2	11.4 (1.3-21.5)	—
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド (アストップ)	海水	100	無添加	2	3.2 (3.1-3.4)	—
		100	1	7	15.6 (10.7-25.4)	124

固相ディスクはロットによりブランク値の変動が大きいこと、検出下限値を下げるため試料量を増大させると、海水の回収率が更に低下する可能性があったため、液々抽出法を検討したところ、試料量を500 mLに増やし、SAXカラムによるクリーンアップを追加しても、ブランクが小さかったので採用することにした。

表8 ジクロロメタン抽出法による精製水の回収率

物質名	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定 回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	精製水	—	ブランク	2	0.75 (0.64-0.86)	—
		500	無添加	2	0.67 (0.51-0.82)	—
		500	2.5	7	4.98 (3.92-6.00)	86

〔クリーンアップ方法の検討〕

陽イオン界面活性剤は陰イオン界面活性剤と複合体を形成し、分析が妨害される可能性があることから、陰イオン交換カラム処理を検討した。各種陰イオン交換カラムカートリッジのブランク値を検討したところ、VARIAN SAX又はStrata SAXでブランクが少なかったが、通液性の良いStrata SAXを使用した。

表9 各種陰イオン交換カラムのブランク値

	0～5mL	5～10mL	計
試薬	5	6	11
QMA	21	14	35
WAX 6cc	121	42	163
WAX Plus	177	71	248
MAX 6cc	43	37	79
SAX strata	13	4	17
SAX VARIAN	6	8	13
SAX DSC	9	10	19

(1ngを100%として表示)

〔添加回収実験結果〕

海水(瀬戸内海, 岡山県水島沖)への添加回収実験結果を表10に、河川水(岡山県旭川)への添加回収実験結果を表11に示す。

表10 添加回収実験結果(海水)

試料名	物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定 回数	検出 濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動 係数 (%)	
海水	n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	500	無添加	2	0.42	—	41	
		500	1	7	1.63	60	18	
	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	500	無添加	2	0.71	—	23	
		500	1	7	2.68	99	7.9	
	モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	500	無添加	2	0.06	—	29	
		500	1	7	1.98	96	5.0	
	R=C12H25	500	無添加	2	1.43	—	14	
		500	1	7	3.73	115	12	
	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	R=C14H29	500	無添加	2	0.93	—	31
		500	1	7	3.00	104	11	
	R=C16H33	500	無添加	2	0.20	—	42	
		500	1	7	2.18	99	6.4	

表 1 1 添加回収実験結果 (河川水)

試料名	物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定 回数	検出 濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動 係数 (%)	
河川水	n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド	500	無添加	2	0.44	—	3.1	
		500	1	7	2.14	85	17	
	ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	500	無添加	2	0.59	—	2.5	
		500	1	7	2.52	97	5.2	
	モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン)アルキルトルエン	500	無添加	2	0.06	—	11	
		500	1	7	1.97	96	2.1	
	ベンジルジメチルアルキルアンモニウムクロリド (塩化ベンザルコニウム)	R=C12H25	500	無添加	2	1.18	—	21
			500	1	7	3.50	116	17
		R=C14H29	500	無添加	2	0.81	—	15
			500	1	7	2.94	107	13
		R=C16H33	500	無添加	2	0.13	—	30
			500	1	7	2.10	99	2.4

〔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 1 2 に示す。

表 1 2 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	1時間後の 残存率(%)	5日後の残存率	
				暗所(%)	明所(%)
n-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブ ロミド	5	0.2	100	95	101
	7	0.2	100	99	93
	9	0.2	100	99	98
ジデシルジメチルアンモニウムクロリド	5	0.2	100	91	95
	7	0.2	100	97	91
	9	0.2	100	104	91
モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン) アルキルトルエン	5	0.2	100	95	96
	7	0.2	100	100	99
	9	0.2	100	102	87
ベンジルジメチルアル キルアンモニウムクロリ ド (塩化ベンザルコ ニウム)	R=C12H25	5	100	83	86
		7	100	100	95
		9	100	98	89
	R=C14H29	5	100	91	92
		7	100	102	99
		9	100	105	96
	R=C16H33	5	100	91	92
		7	100	102	98
		9	100	107	95

〔環境試料分析例〕

海水(瀬戸内海, 岡山県水島沖)及び河川水(岡山県, 旭川) から n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドのピークが確認されたが、操作ブランクと同程度であり、またMDLの約1/3の面積であった。

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

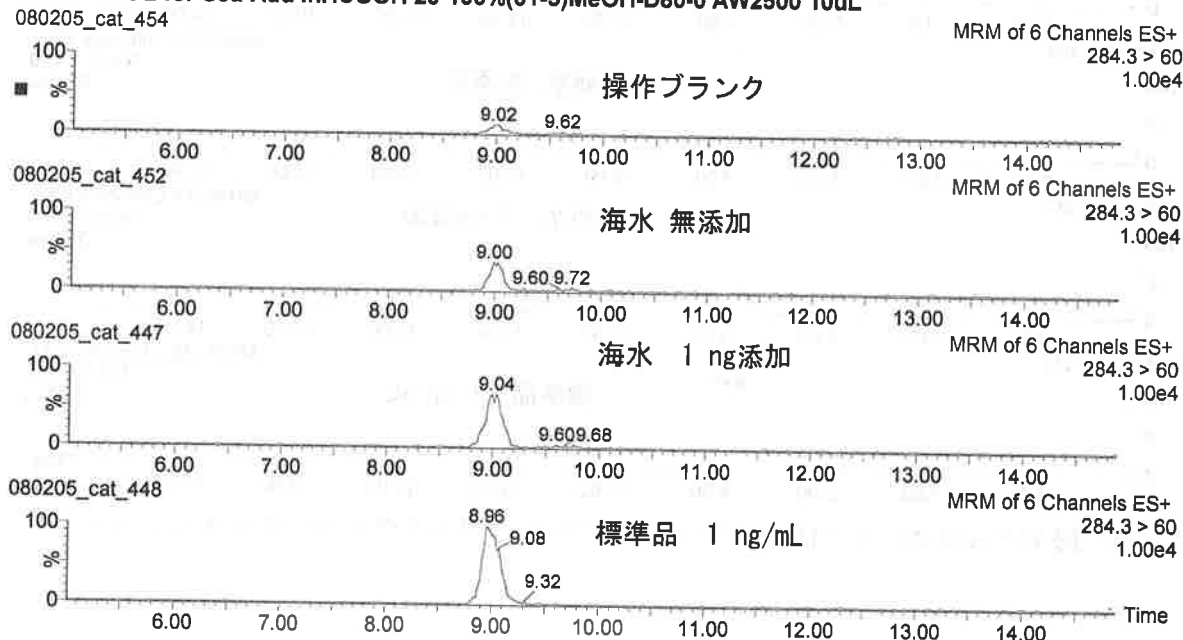


図 5-1 海水の分析例 (n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

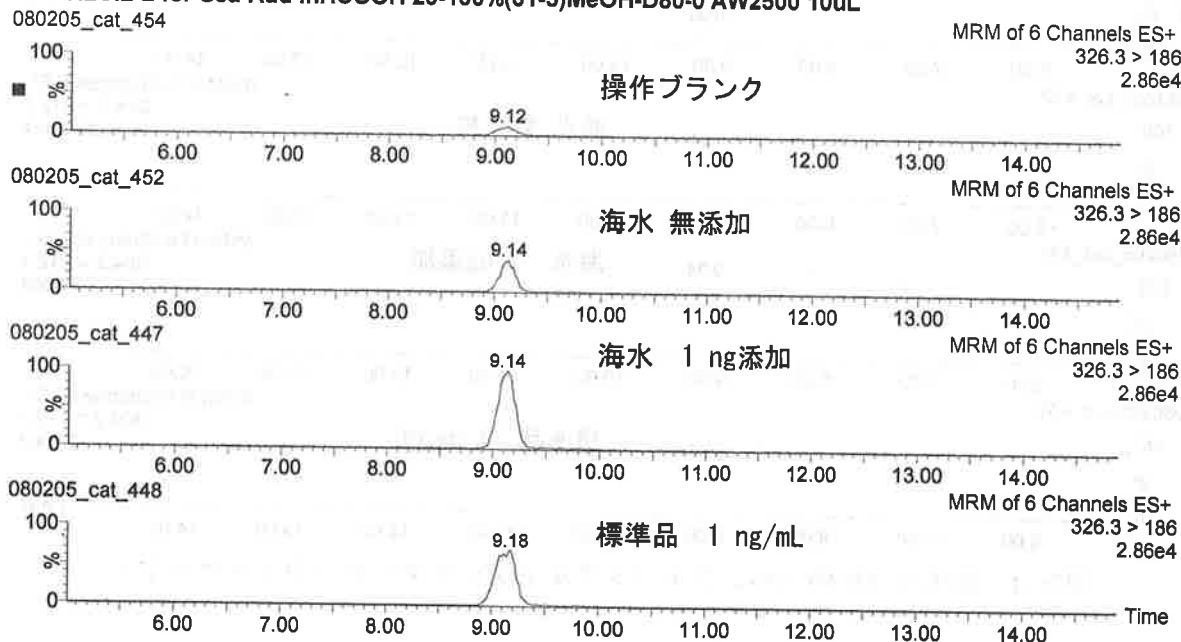


図 5-2 海水の分析例 (ジデシルジメチルアンモニウムクロリド)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

080205_cat_454

MRM of 6 Channels ES+
332.2 > 119
2.67e4

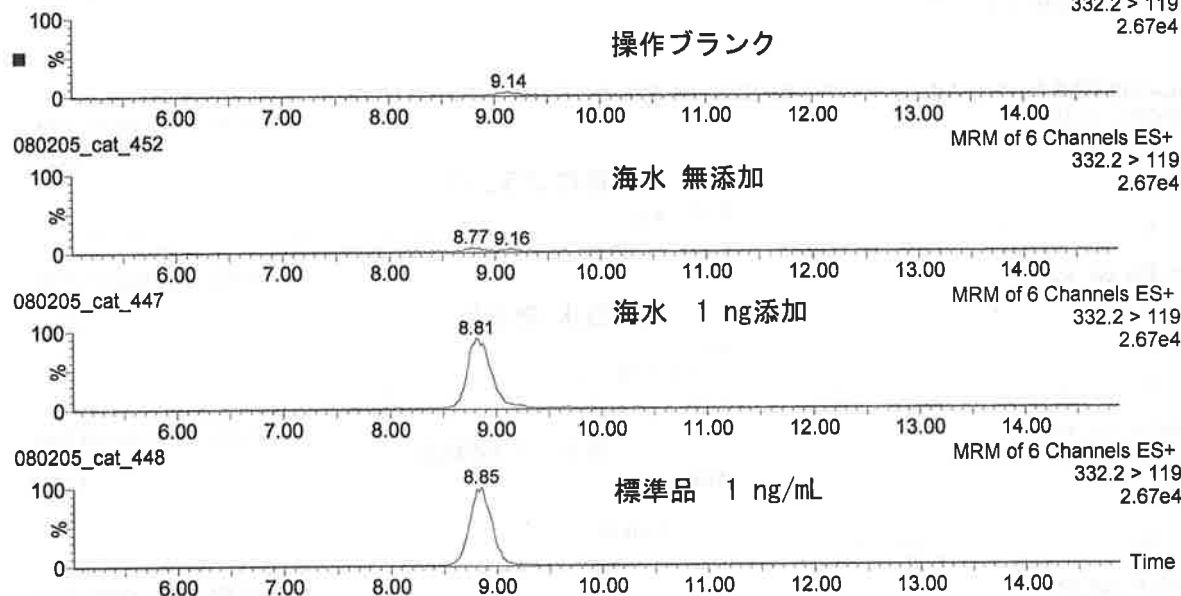


図 5-3 海水の分析例 (モノ(塩化トリメチルアンモニウムメチレン) アルキルトルエン)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

080205_cat_454

MRM of 6 Channels ES+
304.2 > 212.1
2.89e4

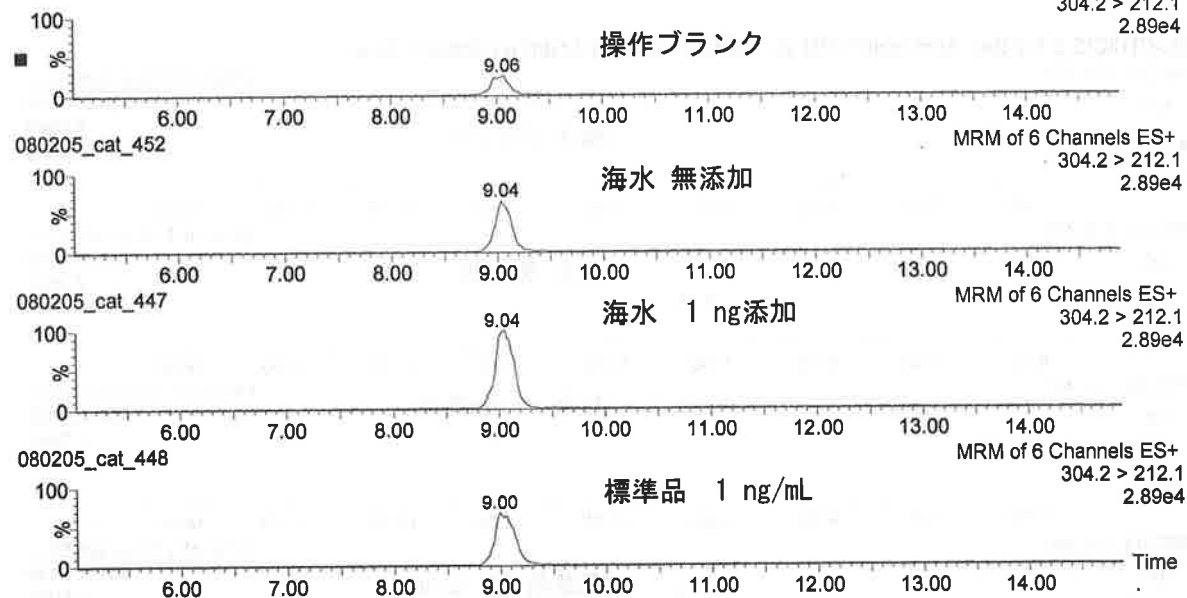


図 5-4 海水の分析例 (ベンジルジメチルドデシルアンモニウムクロリド)

Cont-CH2Cl2-1 Sea-500ml inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

080205_cat_454

MRM of 6 Channels ES+
332.3 > 240.2
2.08e4

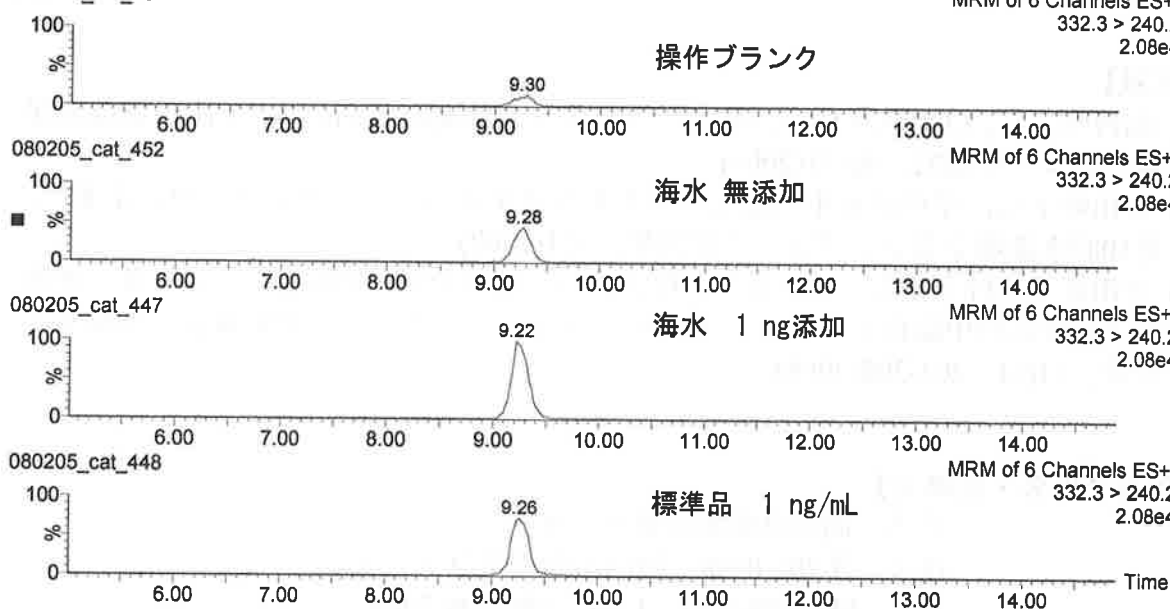


図 5-5 海水の分析例 (ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド)

BL-CH2Cl2-2 for Sea-Add inHCOOH 20-100%(01-5)MeOH-D80-0 AW2500 10uL

080205_cat_454

MRM of 6 Channels ES+
360.3 > 268.2
1.86e4

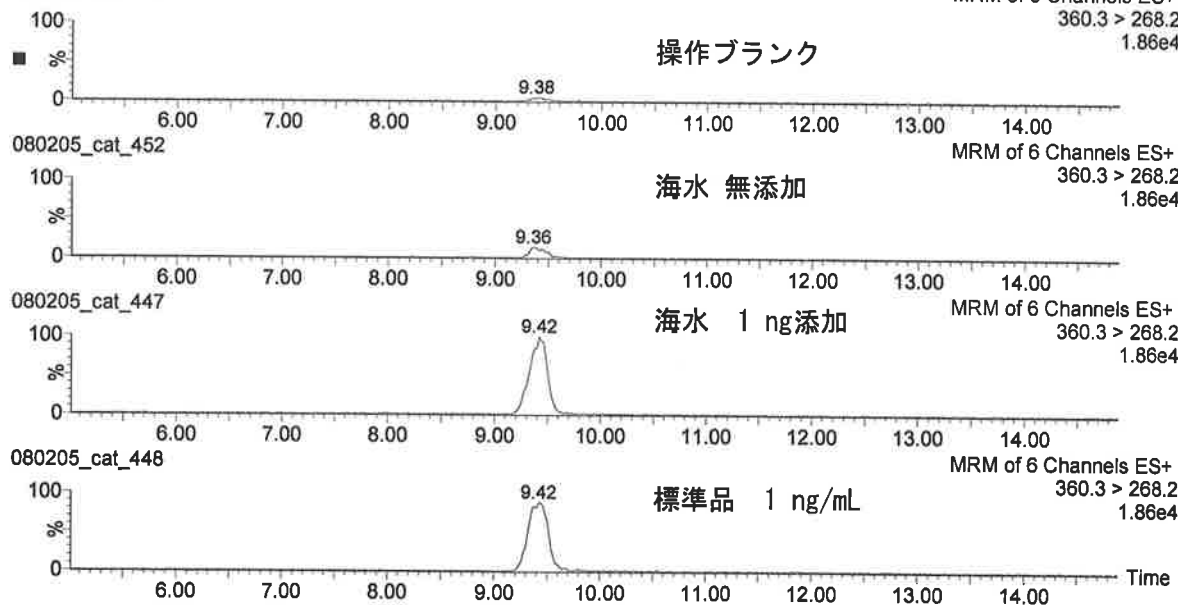


図 5-6 海水の分析例 (ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロリド)

【評価】

本法により、水試料中 n -ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩の数 n g / L レベルの定量が可能である。

【文献】

- 1) 劔持堅志ら，LC/MSを用いた鳥インフルエンザ関連消毒剤の分析，岡山県環境保健センター年報31，45-51(2007)
- 2) 吉田寧子ら，環境試料中の塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム定量法，第10回水環境学会シンポジウム要旨集，131(2007)
- 3) 吉田寧子、村上雅志、坂本保子、村上高行、富嶋公明、竹田菊男、鈴木茂、堀雅宏：環境試料中塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウムの定量法，水環境学会誌，31(4)，203-208(2008)

【担当者氏名・連絡先】

担当 岡山県環境保健センター

住所 〒701-0298 岡山市内尾739-1

TEL：086-298-2681 FAX：086-298-2088

担当者 劔持堅志、浦山豊弘

E-mail：kanpo@pref.okayama.lg.jp

***n*-Hexadecyltrimethylammonium bromide**

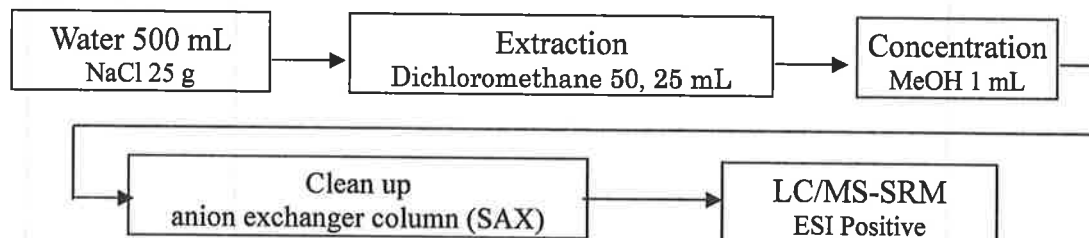
Didecyldimethylammonium chloride

Mono(trimethylammonium chloride)alkyltoluene

Alkylbenzyldimethylammonium chloride

An analytical method is applicable to the determination of *n*-hexadecyltrimethylammonium bromide, didecyldimethylammonium chloride, mono(trimethylammonium chloride) alkyltoluene and alkylbenzyldimethyl ammonium chloride in water by liquid chromatography / tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). Five hundred mL of water sample adding 25 g of sodium chloride is extracted with dichloromethane. The extract is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then transferred to methanol, and concentrated to 1 mL. The extract is passed through anion exchanger cartridge column (SAX) and eluted with 5 mL of methanol. The eluate is concentrated to 1 mL with 0.1% formic acid/methanol and analyzed by LC/MS/MS(ESI Positive). The recoveries and method detection limits (MDL) of *n*-hexadecyl trimethylammonium bromide, didecyldimethylammonium chloride, mono(trimethylammonium chloride) alkyltoluene and alkyl benzyldimethylammonium chloride, from surface water samples are 60-85, 97-99, 96, 99-116% and 1.1, 0.82, 0.38, 1.7ng/L.

Water sample



物質名	分析法フローチャート	備考
① n-ヘキサデシル トリメチルアンモニウムブロミド ② ジデシルジメチル アンモニウムクロリド ③ モノ(塩化トリメ チルアンモニウム メチレン)アルキル トルエン ④ アルキルベンジ ルジメチルアンモ ニウムクロリド	水質： <pre> graph LR A[試料 500 mL NaCl 25 g] --> B[抽出 ジクロロメタン 50, 25 mL] B --> C[脱水・濃縮 メタノール 1 mL] C --> D[精製 SAX カラム メタノール 5 mL] D --> E[濃縮・定容 0.1%ギ酸 MeOH 1 mL] E --> F[LC/MS-SRM ESI Positive] </pre>	LC/MS-SRM ESI Positive カラム TSKgel SuperAW2500 長さ 150 mm 内径 2.0 mm φ 検出下限(MDL) <水質> ① 1.2 ng/L ② 0.82 ng/L ③ 0.38 ng/L ④ 1.8 ng/L