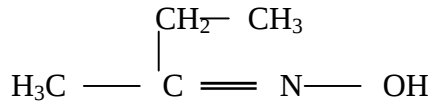


ブタン-2-オン=オキシム

Butane-2-one=oxime

別名：2-ブタノンオキシム、メチルエチルケトキシム
2-Butanone oxime、Methyl ethyl ketone oxime

【対象物質の構造】



CAS番号：96-29-7
分子式：C₄H₉NO

【物理化学的性状】

物質名	分子量	沸点*) (°C)	蒸気圧*) (mmHg)	水溶解度*) (g/L)	LogPow*)
2-ブタノンオキシム	87.12	152.5	0.904(25°C)	0.114	0.63 (実測値)

*) SRC PhysProp Database

【毒性及び用途】

AIHA(米国産業衛生協会)勧告値 TWA：10 ppm (36 mg/m³)

急性経口毒性：LD₅₀；4 mL/kg (ラット)

急性吸入毒性：LC₅₀；>4.8 mg/kg (ラット)

発ガン性：高濃度 (375 ppm) でのラット及びマウスの生涯試験 (約2年) でオスのみに肝腫瘍

用途：皮張り防止剤、硬化剤

§ 1 分 析 法

(1) 分析法の概要

水試料500 mLにサロゲート物質を添加し、固相カートリッジカラムに通水してブタン-2-オン=オキシムを濃縮する。これを酢酸エチルで溶出し、脱水濃縮後、GC/MS(SIM)法で定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

ブタン-2-オン=オキシム：

ブタン-2-オン=オキシム-d₅：合成による

2-ブタノン-1,1,1,3,3-d₅ (アルドリッチ)

塩酸ヒドロキシルアミン

ヘキサン、アセトン、酢酸エチル、メタノール：残留農薬5000倍濃縮

精製水：純水製造装置による蒸留水

無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

固相カートリッジカラム：OASIS HLB(1 g) (ウオーターズ社製)
：Sep-Pak Plus C18 (ウオーターズ社製)

【器具】

メスシリンダー、メスフラスコ、遠心管 (10 mLスピッツ型)

コンセンレーター：ウオーターズ社コンセンレーター、

(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18年3月）に従う。

ブタン-2-オン=オキシムは酸性で不安定なため、試料はpH 7以上で保存するとともに採取後なるべく速やかに分析する。

【試料の前処理（水質）】

水質試料500 mLを取りサロゲート溶液（ブタン-2-オン=オキシム- d_5 1 mg/Lメタノール溶液）を100 μ L添加し均一に混合する。固相カラム通水時に目詰まりが予想される場合は試料水を孔径1 μ m程度のガラス繊維濾紙で濾過し試料水とする(通常的环境水では必要無い)。

アセトン 20 mL、メタノール 10 mL、精製水 20 mLの順に洗浄しコンディショニングしたHLB(1g)カートリッジカラムの前段に、プレカラムとしてメタノール 10 mL、精製水 10 mLの順にコンディショニングしたC18カートリッジカラムを接続し、毎分 6 mLの速度で試料水を通水し抽出する。

通水終了後、精製水 10mLで洗浄しプレカラムを取り外す。HLBカートリッジカラムは遠心分離（5000rpm、30分）により脱水する。

脱水後のHLBカートリッジカラムから酢酸エチル7 mLで溶出させ、スピッツ型の10 mL遠心管に採取する。遠心管に水分(1~2 mL程度)が溶出するので下層（水層）をパスツールピペットを用いて除去した後、無水硫酸ナトリウムを加え脱水する。パスツールピペットを用いて酢酸エチルを別の試験管に移し、窒素気流下で1 mLまで濃縮し、試験液とする。

【試験液の調製】

測定用内標準として4-ブロモフルオロベンゼン 5 μ g/mLを10 μ L添加しGC/MS試験液とする。

【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【試験液の調製】の項に従って操作し得られた試験液を空試験液とする。

【標準液の調製】

標準原液（ブタン-2-オン=オキシム）をアセトンで適時希釈しアセトン溶液を調製する。サロゲート物質は適時希釈し、メタノール溶液（試料添加用）及び酢酸エチル（検量線用）の標準液を調製する。

内標準は25 mgを精秤し25 mLに溶解後アセトンで希釈して添加用標準原液とする。

各標準液を混合し標準物質を0.005~0.1 μ g/mL、サロゲートのオキシム- d_5 は0.1 μ g/mL、内標準は0.05 μ g/mLを含むよう標準液を段階的に酢酸エチルにより調製し検量線用標準とする。

それぞれの溶液は冷暗所にて保存する。

【測定】

〔GC/MS条件〕

GC/MS機器： GC:HP6890 MS:JEOL JMS-GCmate

カラム： HP： INNOWax（ポリエチレングリコール系）
(30 m×0.25 mm×0.25 μ m)

昇温条件： 60 $^{\circ}$ C(1 min)→7 $^{\circ}$ C/min→130 $^{\circ}$ C→25 $^{\circ}$ C/min→260 $^{\circ}$ C(3 min)

注入法： パルスドスプリットレス

(パルスド圧力： 30 psi、時間： 1.1 min、ページ開始： 1 min)

注入口温度： 250 $^{\circ}$ C

キャリアーガス： He 1 mL/min（定流量モード）

注入量： 2 μ L

インターフェース温度： 250 $^{\circ}$ C

イオン化電流： 600 μ A

検出モード： SIM

モニターイオン：
 オキシム： 87（定量用）、86（確認用）
 サロゲート： 92（定量用）
 4-ブロモフルオロベンゼン：174

〔検量線〕
 標準液2 μLをGC/MSに注入しオキシムとサロゲートの濃度比及びピーク面積比を用いて検量線を作成する。
 サロゲートと内部標準の濃度比及びピーク面積比を用いて回収率計算用の相対感度係数を算出する。

〔定量〕
 試験液2 μLをGC/MSに注入しピーク面積より試料中オキシムの濃度を測定する。

〔濃度の算出〕
 水質： 濃度 (μg/L) = 検量線からの求めた検出量/分析試料量

〔装置検出限界 (IDL)〕
 本分析に用いたGC/MSのIDLを下表に示す

対象物質	IDL (ng/mL)	試料量	最終液量	IDL試料換算濃度
ブタン-2-オン=オキシム	1.1	500 mL	1 mL	2.2 ng/L

〔測定法の検出下限 (MDL)、定量下限(MQL)〕

本測定における測定法の検出下限 (MDL)、定量下限(MQL)を次に示す。

対象物質	試料量	最終液量	検出下限	定量下限
ブタン-2-オン=オキシム	500 mL	1 mL	4.4 ng/L	11 ng/L

注 解

注 1) サロゲートは市販されていないため 2-ブタノン-1,1,1,3,3- d_5 と塩酸ヒドロキシルアミンから合成した。合成は次の方法による。

塩酸ヒドロキシルアミン 0.5 g を精製水 20 mL に溶解し、2%水酸化ナトリウム溶液で pH 5.8 に調整後 2-ブタノン-1,1,1,3,3- d_5 0.1 g を加え一夜暗所で放置した。この溶液を HLB(1 g)カラムに通水し、生成したブタン-2-オン=オキシム- d_5 を捕集する。精製水 40 mL で洗浄後、酢酸エチルで溶出、脱水・濃縮しサロゲート標準原液とした。

なお、本法により得られたサロゲートの収率は 10%程度であった。

サロゲートの濃度はサロゲートの分子イオンピーク ($m/z=92$) のイオン強度がネイティブ(ブタン-2-オン=オキシム)のそれ ($m/z=87$) とほぼ等しいと仮定し、ネイティブの標準系列を用いて算出した。



注 2) HLB カートリッジカラムへの通水速度を遅くする (7 mL/min 以下) ことで回収率が安定する。

- 注 3) HLB (1.0 g)カートリッジカラムは充填量が多いため、通水後は多量の水分（約 2 mL）を含み、遠心分離や短時間のパージで取り除くことは困難である。長時間のパージやドライカートリッジカラムの使用も考えられるが、測定物質が低分子量であり、妨害物質の混入が懸念されることから遠心分離のみで溶出し、流出した水分はパスツールピペットで引き抜いた後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。
- 注 4) ブタン-2-オン=オキシムは *anti*-体（Z-体）と *syn*-体（E-体）の幾何異性体が存在するが、溶出時間等の関係から本法では WAX 系のカラムを用い、両者の分離が不完全な 1 本のピークとして測定する。
- 注 5) 操作ブランクが検出される場合がある。分析前に操作ブランクを確認するとともに、試料中から操作ブランク値を超えて検出された場合には解説に示す確認試験を行う。
- 注 6) 測定法の検出下限値及び定量下限値(MQL)は「化学物質環境実態調査の手引き」（平成 18 年 3 月）に従って算出した。

表 1 装置検出限界（IDL）の算出

物質名	ブタン-2-オン=オキシム
試料量 (L)	0.5
最終液量(mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	10
装置注入量(μL)	2
結果 1 (ng/mL)	9.14
結果 2 (ng/mL)	9.30
結果 3 (ng/mL)	9.08
結果 4 (ng/mL)	9.90
結果 5 (ng/mL)	9.27
結果 6 (ng/mL)	9.44
結果 7 (ng/mL)	9.72
結果 8 (ng/mL)	9.28
平均値(ng/mL)	9.39
標準偏差	0.29
S/N	10
IDL (ng/mL)	1.1
IDL 試料換算値(ng/L)	2.2
CV (%)	3.1
IDL=t(n-1,0.05)×σ×2	

表 2 測定方法の検出限界（MDL）及び定量下限の算出（水質）

物 質 名	ブタン-2-オン=オキシム
試料量・水質 (L)	0.5
標準添加量 (ng)	15
試料換算濃度 (ng/L)	30
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	15
注入液量 (μL)	2
操作ブランク平均 (ng/L)	1.0
無添加平均 (ng/L)	1.0
結果 1 (ng/L)	30.2
結果 2 (ng/L)	31.4
結果 3 (ng/L)	28.8
結果 4 (ng/L)	31.8
結果 5 (ng/L)	32.8
結果 6 (ng/L)	29.2
結果 7 (ng/L)	31.8
平均値	30.9
標準偏差	1.13 ← 個別値からの計算では 1.49
MDL (ng/L)	4.4 ← 同、6ng/L(SDより整数値が適当)
MQL (ng/L)	11.3 ← 同、15ng/L
S/N 比	17
CV (%)	3.7 ← 同、4.8%
※MDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$	
2010/12/10補足	
※MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$	

- ①操作ブランク平均: 試料マトリックスが無い状態で他は同様の操作を行い測定した平均
- 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]

フローチャートを図 1に示す。

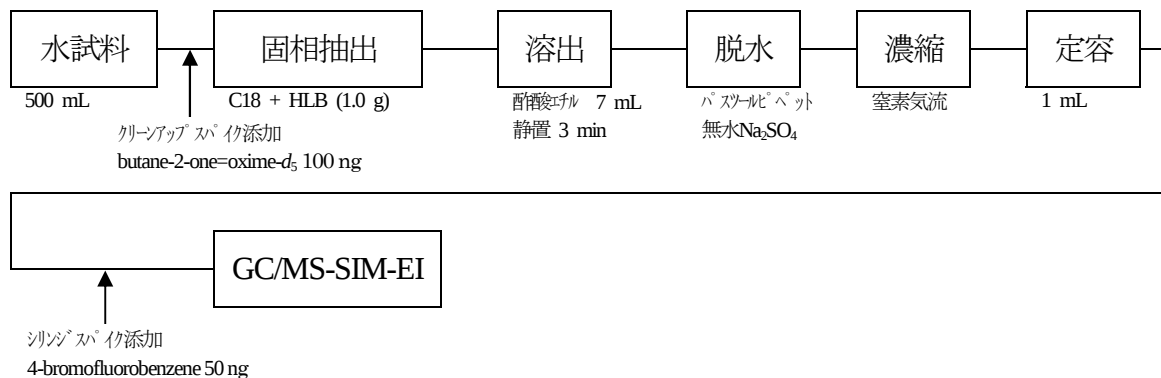


図1 分析法フローチャート

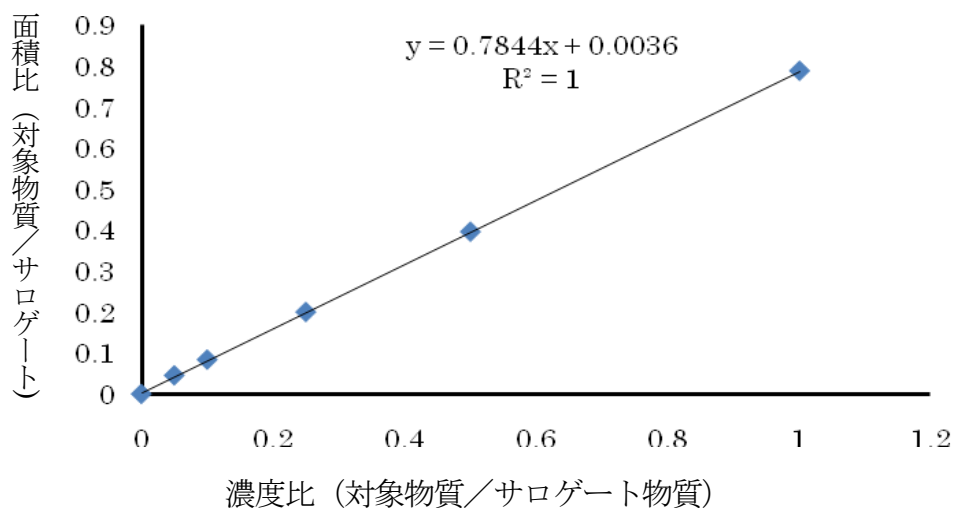
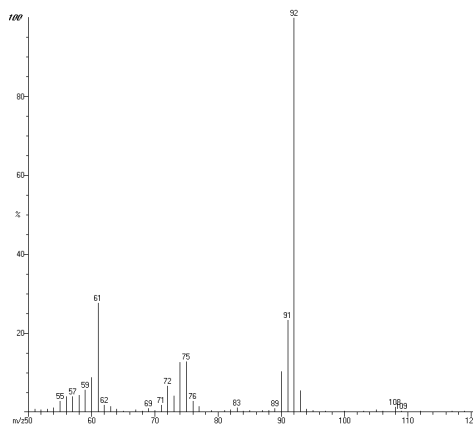
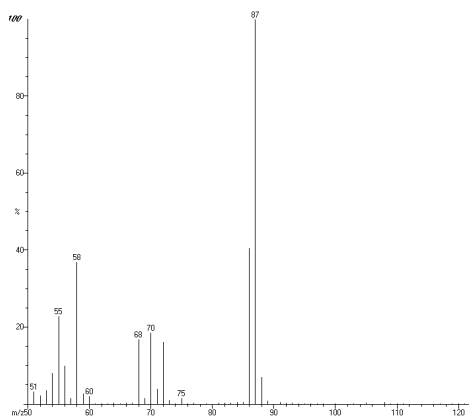


図2 検量線 (サロゲート物質100 ng/mL、対象物質0~100 ng/mL)



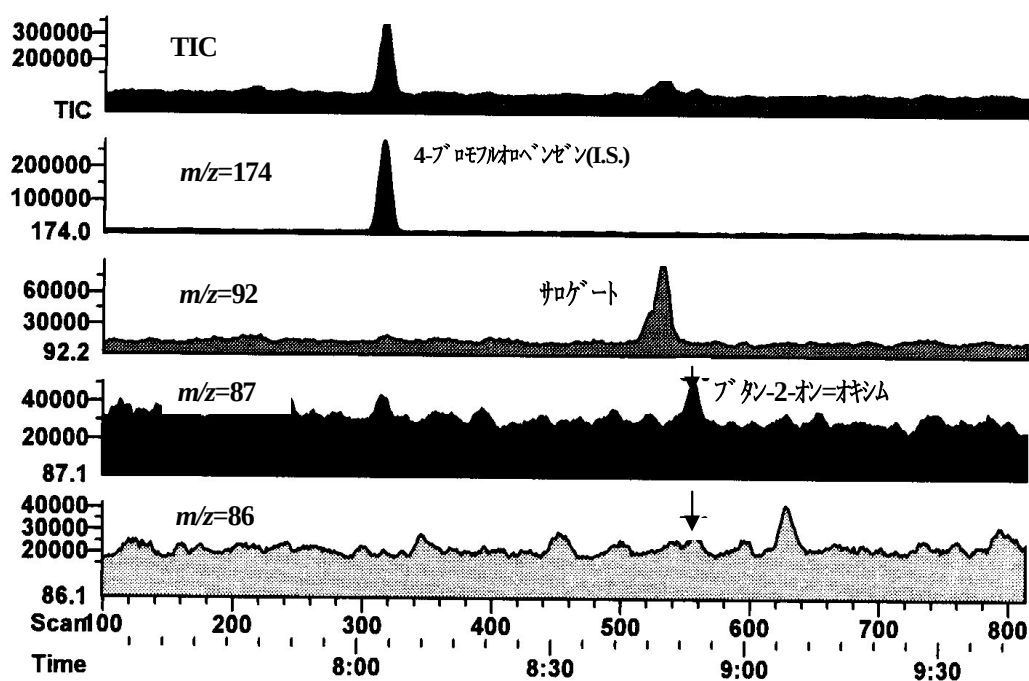


図5 標準物質のクロマトグラム

(ブタン-2-オン=オキシム : 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、サロゲート : 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 、I.S. : 0.05 $\mu\text{g/mL}$)

[添加回収実験結果]

表3 添加回収実験結果

試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定 回数	検出量 (ng)	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収 率 ^{*)} (%)	変動係 数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
精製水	500	無添加	2	1.0	0.002			78
	500	30	6	28.0	0.056	90	4.7	80
海水	500	無添加	2	1.0	0.002			82
	500	30	6	30.2	0.060	97	2.5	79
河川水	500	無添加	2	1.0	0.002			80
	500	30	6	31.5	0.063	102	1.9	80

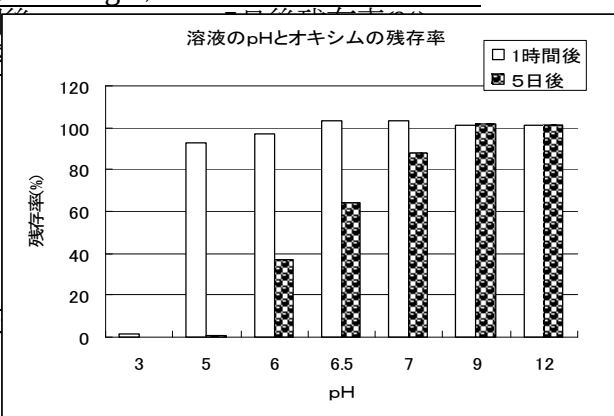
^{*)} 回収率は無添加時の検出量を引いて算出した

〔分解性スクリーニング試験〕

ブタン-2-オンオキシム（初期濃度：0.2 mg/L）

pH	1時間後 残存率
3	1.5
5*	93
6	97
6.5	103
7*	103
9*	101
10	101

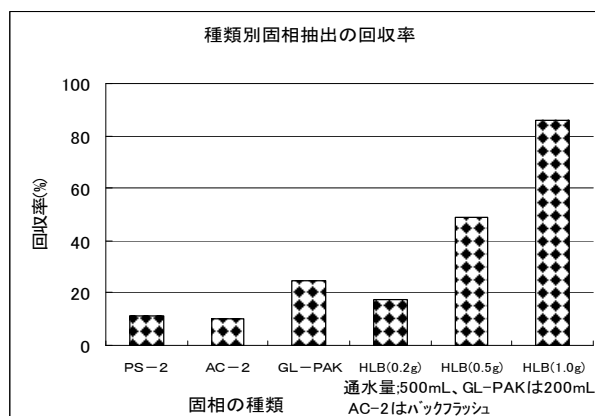
*：規定の分解性スクリーニング試験



〔オキシムの分解性スクリーニング結果〕

図6 溶液のpHとオキシムの残存率

オキシムはpH 3で速やかに分解し、pH 7以下で5日後に減少傾向が見られ、特にpH 5ではほぼ消失した。アルカリ領域では5日後も安定であり、試料を保存する場合はpH 7より高くする必要がある。また、試料はpH 6以上で分析する必要があると考えられる。



〔固相抽出の検討〕

図7 固相カラムの種類別回収率

精製水500 mLにオキシム 0.1~1.0 µg添加し、固相カートリッジカラムの種類別に回収率を検討した。HLB(1.0 g)からの回収率が最も良く本法で使用する。

〔固相カラムからのオキシムの溶出〕

アセトン、ジクロロメタン、酢酸エチルの何れの溶媒でもオキシムは固相カートリッジカラムから溶出するが、アセトンは脱水の問題、ジクロロメタンはGC/MS測定でオキシムの測定マス $m/z=86$ 、 87 に影響を与えることから、溶出溶媒は酢酸エチルとした。

精製水にオキシムを添加し ($1\ \mu\text{g}$)、固相カラムに通水後、酢酸エチルを分画採取した。オキシムは酢酸エチル $7\ \text{mL}$ までの分画に 95% 以上溶出することから、本法での溶出溶媒量は $7\ \text{mL}$ とした。

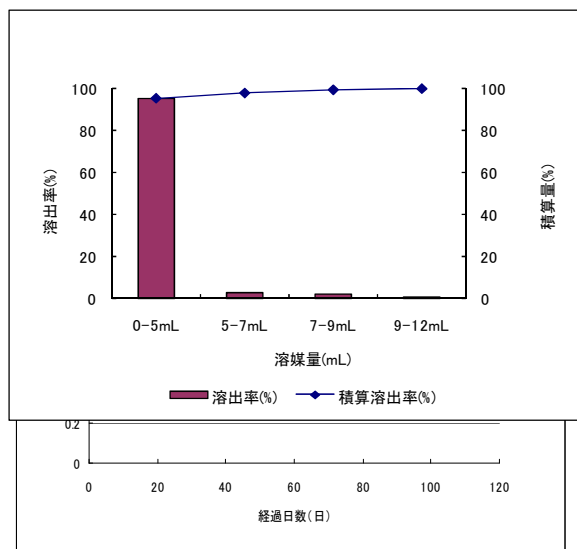


図9 試料の保存性

〔試料の保存性〕

ガラス瓶に入れた河川水 ($\text{pH}=8.9$) と $\text{pH}=7.2$ に調整した河川水にブタン-2-オン=オキシムを添加し (濃度 $0.1\ \mu\text{g/L}$)、冷蔵庫中で試料の保存性を検討した。20日以上経過で約8割の残存であった。

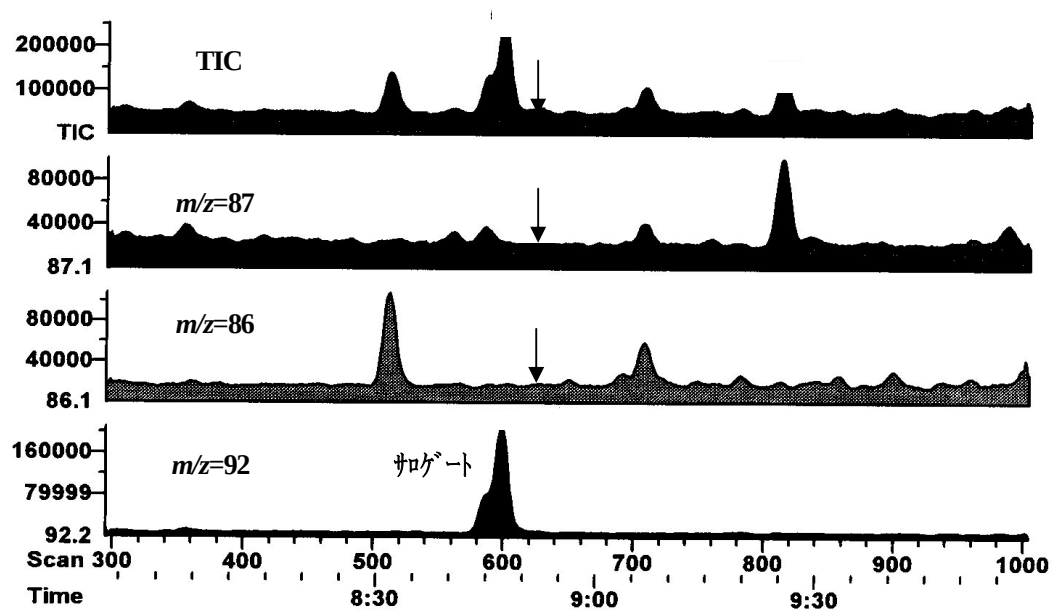


図 10 環境試料（河川水）のクロマトグラム

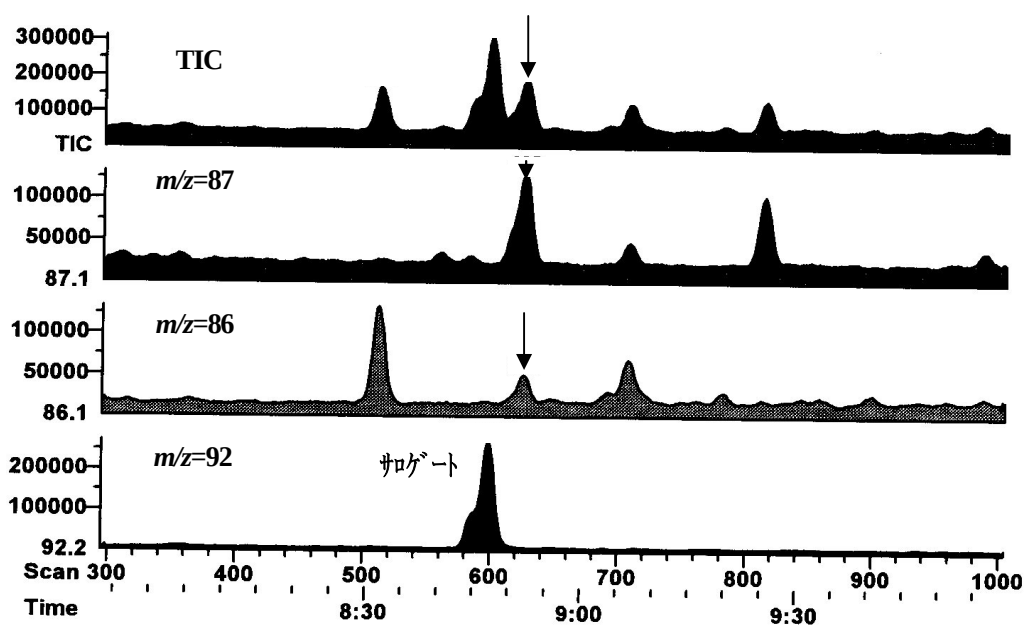


図 11 環境試料（河川水、添加）のクロマトグラム

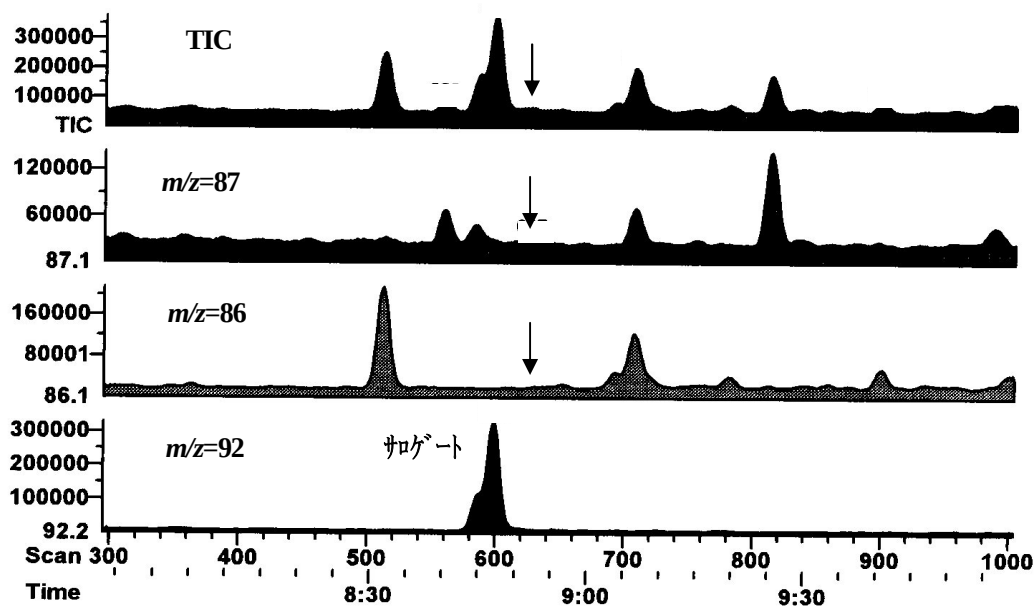


図 12 環境試料（海水）のクロマトグラム

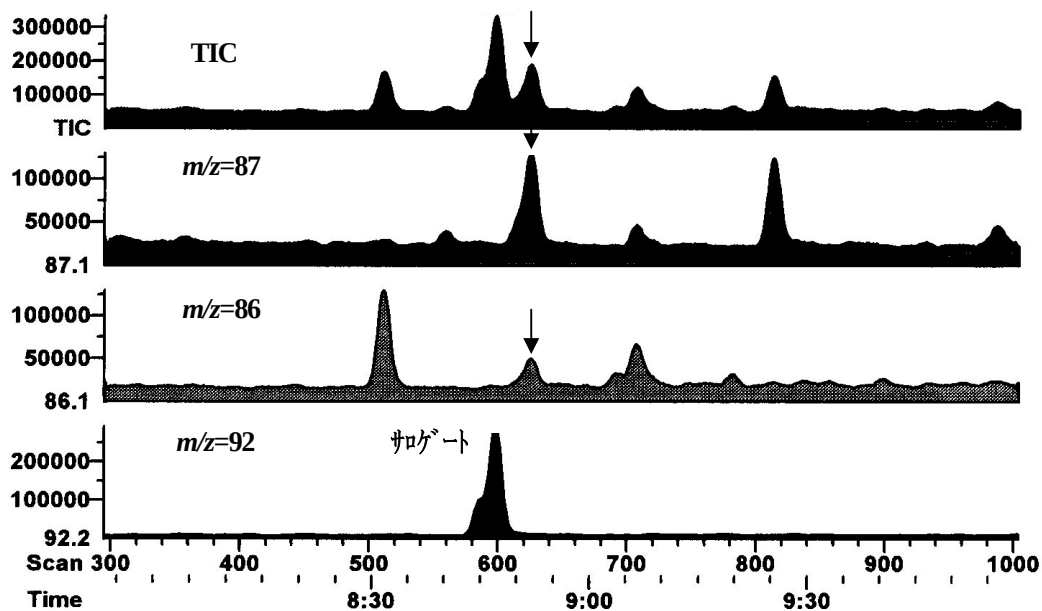


図 13 環境試料（海水、添加）のクロマトグラム

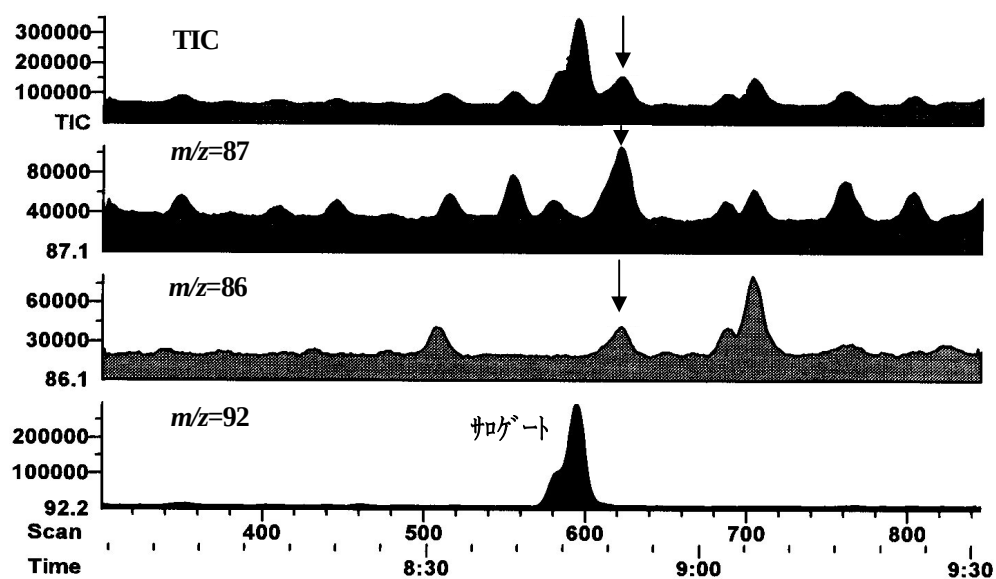


図 14 下水処理水のクロマトグラム

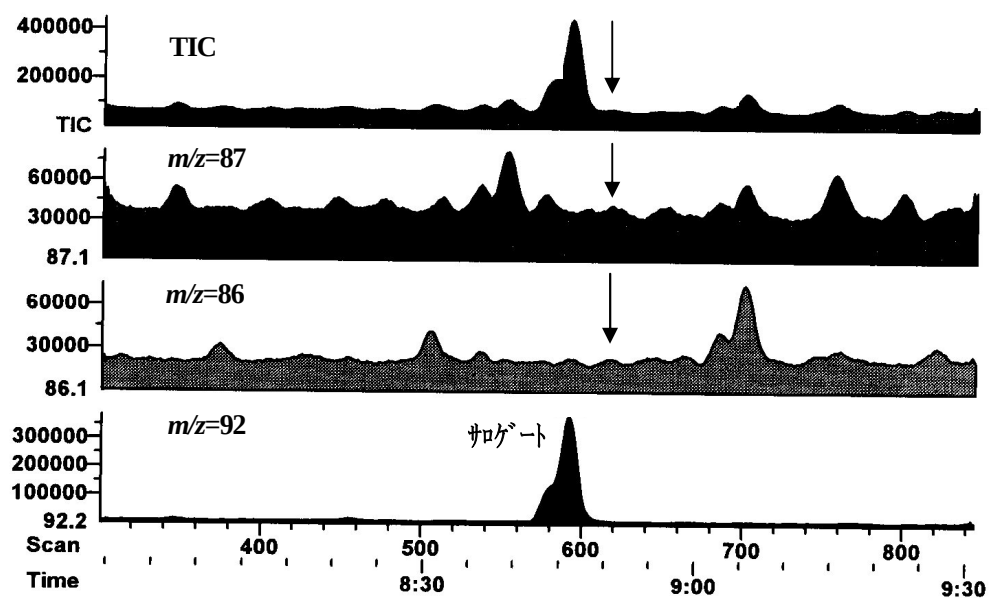


図 15 下水処理水の酸処理後のクロマトグラム
(pH=3 に調整、一夜放置後中和し、測定)

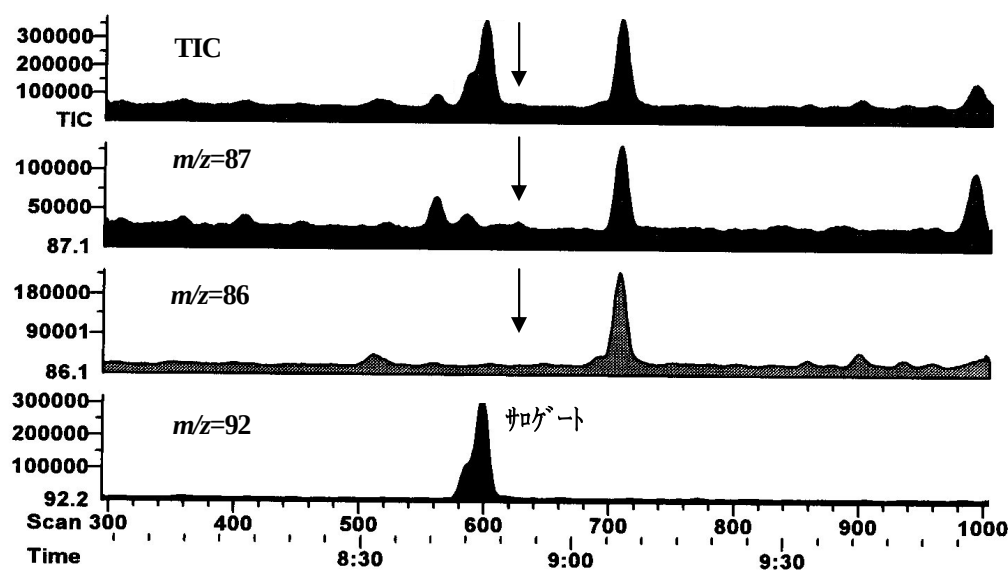


図 16 精製水無添加（操作ブランク）のクロマトグラム

〔確認法〕 オキシムが検出された場合は下記のいずれかにより確認する。

- (1) 試料を酸性（pH=3以下）にし、一夜放置後再度測定し比較する。
 オキシムの場合は分解され、ピークが消滅する（図14及び15参照）。
 なお、酸処理によりサロゲートも分解されるので、酸処理はサロゲート添加前の試料で行い、中和後フローシートに従って分析する。
- (2) 高分解能GC/MSを用いた精密質量数による測定を行う。

〔測定例〕

(測定条件)

GC条件

装置	: HP 6890
カラム	: INNOWax(HP) 0.25 mm x 30 m 0.25 μ m
昇温条件	: 60 $^{\circ}$ C (1 min) $\rightarrow$ 7 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 130 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 25 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 260 $^{\circ}$ C (5min)
注入口温度	: 250 $^{\circ}$ C
カラム入口圧	: He 8.2 psi
注入方法	: スプリットレス (パージ開始 1.5 min)
注入量	: 1 μ L

MS条件

装置	: JEOL JMS-700
インターフェース温度	: 260 $^{\circ}$ C
イオン源温度	: 260 $^{\circ}$ C
イオン化電流	: 500 μ A
イオン化エネルギー	: 70 eV

検出方法 : ロックマス方式(M/Z=68.9952)によるSIM法
分解能 : >9000
モニターイオン : オキシム 70.0657, 86.0606, 87.0684
オキシム-d₅ 75.0971, 91.0920, 92.0998
(アンダーラインは定量用イオン)

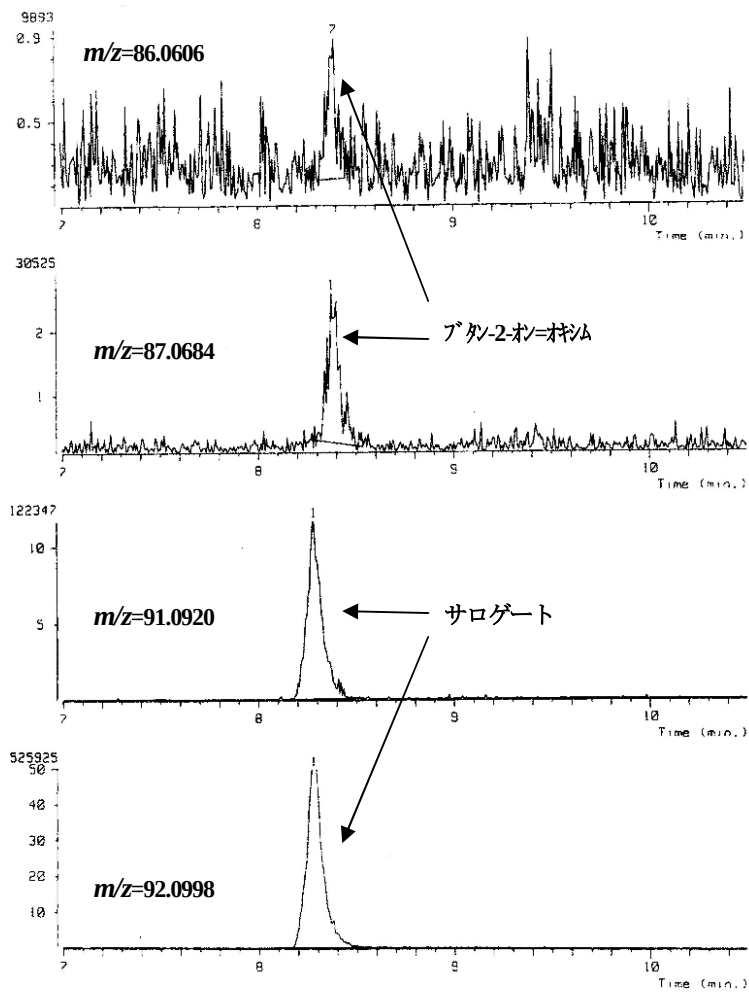


図 17 高分解能 GC/MS による標準物質のクロマトグラム。
(ブタン-2-オン:オキシム: 0.005 µg/mL、サゲート: 0.1 µg/mL)

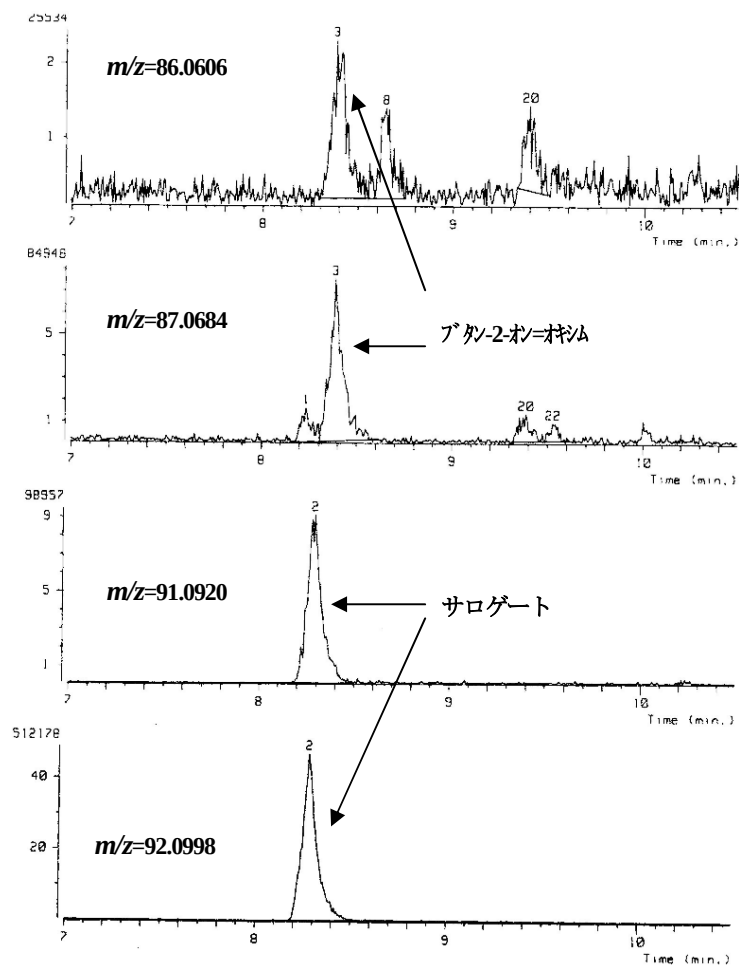


図 18 高分解能 GCMS による下水処理水のクロマトグラム

【評価】

本法で目標検出限界10 ng/Lの分析は可能である。ただし、本法では使用する試薬等のブランクの影響を受ける可能性がある。測定前に操作ブランクを確認するとともに試料中から操作ブランク値を超えて検出された場合には〔確認法〕による確認が必要である。

なお、本法を環境水及び下水処理水に適用したところ、河川水及び海水からは痕跡程度、下水処理水からは 20 ng/Lのブタン-2-オン=オキシムが検出された。

【参考文献】

- ・(財)日本環境協会、昭和53年度化学物質環境調査分析方法報告書、福岡県衛生公害センター
- ・化学大辞典、共立出版株式会社

【担当者氏名・連絡先】

担当：長野県環境保全研究所

住所：〒380-0944 長野市安茂里米村1978

TEL：026-227-0354 FAX：026-224-3415

担当者：寺澤潤一、渡辺哲子

E-mail：terasawa-junichi@pref.nagano.jp、watanabe-tetsuko@pref.nagano.jp

Butane-2-one=oxime

A method is described for the determination of Butane-2-one-oxime in water by gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring (GC-MS-SIM).

A 500 mL of water sample is spiked with Butane-2-one=oxime- d_5 as the surrogate standard (100 ng in methanol).

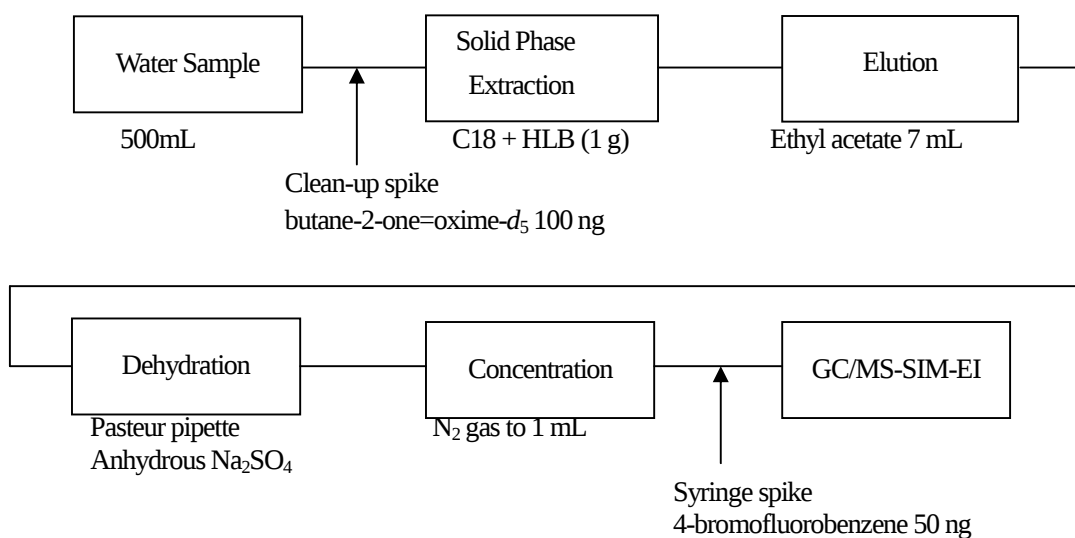
If necessary, the water sample is filtered through a glass-fiber filter (pore size 1 μm). The sample water is passed through two types of solid phase extraction cartridges (Sep-Pak C18 and Oasis HLB) preconditioned in successive connection at flow rate of 6 mL/min or less.

After washing the cartridges with 5 mL of water, residual water in the HLB cartridge is removed by centrifugation (300 rpm, 5 min). Butane-2-one=oxime is eluted from the HLB cartridge with 7 mL of ethyl acetate.

If the eluate contains appreciable volume of water, the aqueous layer should be removed with a small pipette. The eluate is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and concentrated to 1 mL (under gentle stream of nitrogen).

Finally this concentrate is spiked with internal standard (4-bromofluorobenzene 50 ng), and measured by GC/MS-SIM.

The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) is 4.4 ng/L and 11 ng/L, respectively. The average recovery of Butane-2-one=oxime (30 ng, $n=6$) from added river water sample was 102% with a relative standard deviation of 1.9%.



物質名	分析法フローチャート	備 考
ブタン-2-オン =オキシム 別名:2-ブタノ ンオキシム、 メチルエチル ケトキシム	【水質】 <pre> graph TD A[水質試料 500 mL] --> B[固相抽出 C18 + HLB(1g)] B --> C[溶出 酢酸エチル 7 mL] C --> D[脱水 パスツールビレット 無水 Na2SO4] D --> E[濃縮 窒素気流 1 mL] E --> F[GC/MS-SIM-EI] </pre> クリーンアップスパイク添加 ブタン-2-オン=オキシム-d₅ 100 ng 酢酸エチル 7 mL パスツールビレット 無水 Na₂SO₄ 窒素気流 1 mL シンジススパイク添加 4-ブロモフルオロベンゼン 50 ng	分析原理：GC/MS-SIM 検出下限値： 【水質】 (ng/L) 4.4 定量下限値： 11 分析条件： 機器 GC：HP6890 MS：JEOL MS-GCmate カラム HP-INNOWax 30 m×0.25 mm、0.25 μm