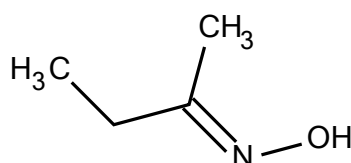


ブタン-2-オン=オキシム

Butane-2-one=oxime

別名：2-ブタノンオキシム、メチルエチルケトオキシム

【対象物質の構造】



分子式：C₄H₉NO
CAS 番号：96-29-7

【物理化学的性状】¹⁾

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (hPa)	水溶解度 (g/L)	log P _{ow}
87.12	152.5	0.680 (25°C)*	0.114	0.63 (実測値)

*：換算値（1 mmHg = 1.33 hPa による。）

【毒性】²⁾

AIHA（米国産業衛生協会）勧告値 TWA：10ppm (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）

発がん性：高濃度 (375ppm) 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】³⁾

皮張り防止剤、硬化剤

出典：

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム (CHRIP) (<http://www.safe.nite.go.jp/japan/db.html>)
- 2) 化学物質と環境「平成 20 年度化学物質分析法開発調査報告書」（環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課）
- 3) 化学工業日報社

§1 分析法

(1) 分析法の概要

大気試料を固相カートリッジに捕集し、酢酸エチルで抽出後、4-ブロモフルオロベンゼンを内標準物質として GC/MS で定量を行う。

(2) 試薬・器具

【試薬】

ブタン-2-オン=オキシム : 和光純薬工業製 (特級、純度 99%以上)
4-ブロモフルオロベンゼン : 和光純薬工業製 (和光特級、純度 98%以上)
酢酸エチル : 和光純薬工業製 (残留農薬・PCB 試験用、5000 倍濃縮)
固相カートリッジ : OASIS HLB Plus (Waters 製)

【標準液の調製】

〔標準原液〕

ブタン-2-オン=オキシム 0.100 g を 100 mL 共栓付メスフラスコに量り取り、酢酸エチルを加えて 100 mL とし、1000 µg/mL の標準原液とする。

〔内標液〕

4-ブロモフルオロベンゼン 0.100 g を 100 mL 共栓付メスフラスコに量り取り、酢酸エチルを加えて 100 mL とし、1000 µg/mL の内標準原液とする。

標準原液を酢酸エチルで希釈し、1000 ng/mL の内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

標準原液を酢酸エチルで希釈し、2.00～200 ng/mL の検量線用標準液を調製する。各濃度の検量線用標準液には内標準液を 100 ng/mL の濃度になるように添加する。

【器具】

100 mL 共栓付メスフラスコ、50 mL 共栓付メスフラスコ、20 mL 共栓付メスフラスコ、10 mL 共栓付試験管、ホールピペット、駒込ピペット

(3) 分析法

【捕集管の調製】

固相カートリッジ Oasis HLB Plus に酢酸エチル 10 mL を通液し、超高純度窒素を 0.1 L/min 程度の速度で 30 分間流して乾燥させたものを捕集管とする。

【試料の捕集方法及び保存】

固相カートリッジ Oasis HLB Plus を試料採取用ポンプに接続し、0.2 L/min の

流速で 24 時間 (288 L) の試料採取を行う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

固相カートリッジ Oasis HLB Plus に捕集した大気試料を酢酸エチル 5 mL で抽出する。抽出液は超高純度窒素を用いて 5 mL 以下に濃縮し、内標準物質として 4-ブロモフルオロベンゼンを 500 ng 添加し、正確に 5 mL に定容したものを試験液とする。

【空試験液の調製】

試料と同一の固相カートリッジ Oasis HLB Plus を【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。

【測定】

〔測定条件〕

使用機種	: GC : Agilent6890GC、MS : 5973NMSD (アジレント製)
カラム	: DB-Wax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) (アジレント製)
昇温条件	: 60°C (1 min) → 5°C/min → 150°C → 10°C/min → 200°C (3 min)
試料導入方法	: スプリットレス
注入口温度	: 200°C
キャリアガス	: ヘリウム、1 mL/min
インターフェース温度	: 250°C
試料注入量	: 1 μL
イオン源温度	: 230°C
検出モード	: SIM
モニターイオン	: ブタン-2-オン=オキシム : 定量用イオン : m/z 87 確認用イオン : m/z 86 4-ブロモフルオロベンゼン : m/z 174

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた対象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を作成する。

〔定量〕

試験液の 1 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

大気中の物質濃度 C (ng/m³) は次式により算出する。

$$C = (Ra - Rb) \cdot Q / V \times (273 + t) / (273 + 20) \times (101 / P)$$

Ra : 検量線から求めた試験液中の内標準物質に対する対象物質の濃度比
 Rb : 検量線から求めた空試験液中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中（本法の場合は 5 mL）に添加した内標準物質の量 (ng)

V : 試料量 (m^3)

t : 捕集時の平均気温 ($^{\circ}C$)

P : 捕集時の平均気圧 (kPa)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$Q = 500 \text{ ng}$

(= 添加内標準の濃度 (1000 ng/mL) $\times$ 添加内標準の容量 (0.5 mL))

$V = 0.288 \text{ m}^3$

即ち、

$C = (Ra - Rb) \times 1736 \times (273 + t) / (273 + 20) \times (101 / P) \text{ (ng/m}^3\text{)}$

である。

〔装置検出下限(IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す（注 1）。

表 1 IDL の算出結果

物質	IDL (ng/mL)	試料量 (m^3)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/ m^3)
ブタン-2-オン=オキシム	0.35	0.288	5.0	6.1

〔測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す（注 2）。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質	試料量 (m^3)	最終液量 (mL)	MDL (ng/ m^3)	MQL (ng/ m^3)
ブタン-2-オン=オキシム	0.288	5.0	13	32

注 解

（注 1）IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）に従って、表 3 のとおり算出した。測定時のクロマトグラムを図 1 に示す。

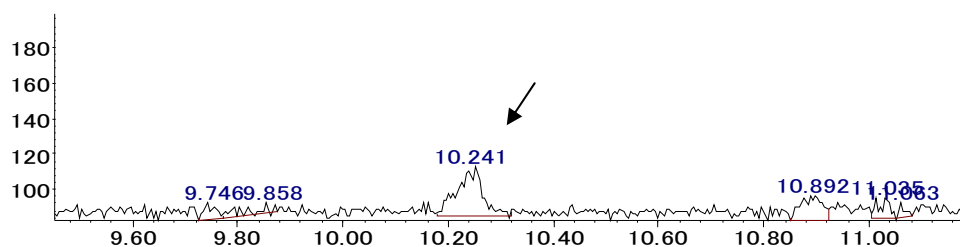
表 3 IDL の算出結果

物質名	ブタン-2-オン=オキシム
試料量 (m ³)	0.288
最終液量 (mL)	5
注入液濃度 (ng/mL)	2.00
装置注入量 (μL)	1.0
結果 1 (ng/mL)	1.87
結果 2 (ng/mL)	1.85
結果 3 (ng/mL)	2.06
結果 4 (ng/mL)	2.00
結果 5 (ng/mL)	1.90
結果 6 (ng/mL)	1.85
結果 7 (ng/mL)	1.81
平均値 (ng/mL)	1.91
標準偏差 (ng/mL)	0.09
IDL (ng/mL)*	0.35
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	6.1
SN 比	13
CV (%)	4.8

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

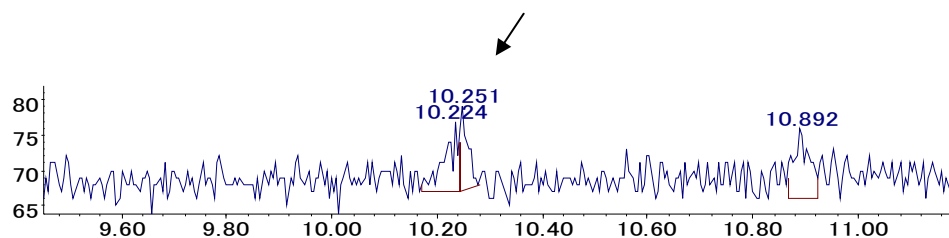
アバダンス

イオン 87.00 (86.70 ~ 87.70): STD1.D\data.ms



時間→
アバダンス

イオン 86.00 (85.70 ~ 86.70): STD1.D\data.ms



時間→

図 1 IDL 測定時 (2.00 ng/mL) のクロマトグラム

(注 2) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。MDL 測定時のクロマトグラムを図 2 に示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	ブタン-2-オン=オキシム
試料 (m ³)	0.288
標準添加量 (ng)	10.0
試料換算濃度 (ng/m ³)	35
最終液量 (mL)	5
注入濃度 (ng/mL)	2.0
装置注入量 (μL)	1.0
操作ブランク平均 (ng/m ³)* ¹	不検出
無添加平均 (ng/m ³)* ²	不検出
結果 1 (ng/m ³)	44.76
結果 2 (ng/m ³)	43.33
結果 3 (ng/m ³)	41.63
結果 4 (ng/m ³)	46.88
結果 5 (ng/m ³)	37.99
結果 6 (ng/m ³)	46.53
結果 7 (ng/m ³)	40.63
平均値 (ng/m ³)	43.11
標準偏差 (ng/m ³)	3.24
MDL (ng/m ³)* ³	13
MQL (ng/m ³)* ⁴	32
SN 比	59
CV (%)	7.5

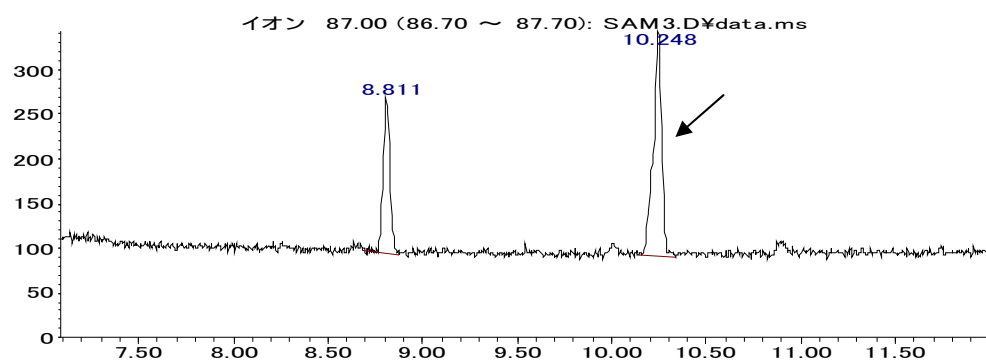
*1：試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値(n=5)

*2：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(n=5)

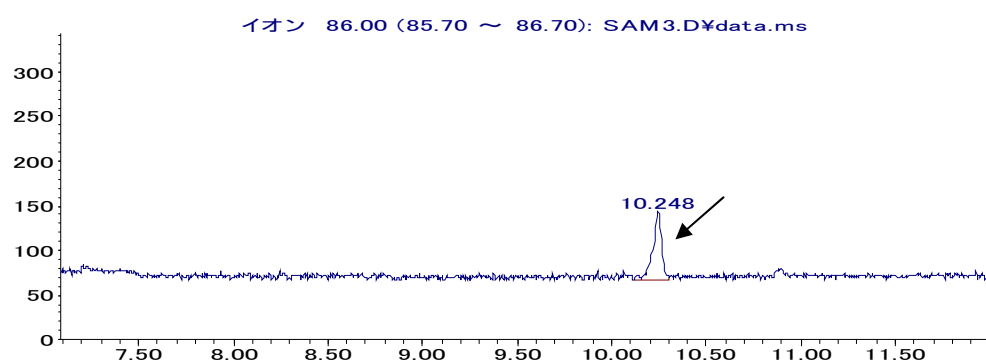
*3：MDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4：MQL = $\sigma_{n-1} \times 10$

アバundance



時間-->
アバundance



時間-->

図2 MDL 測定時のクロマトグラム

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図3に示す。

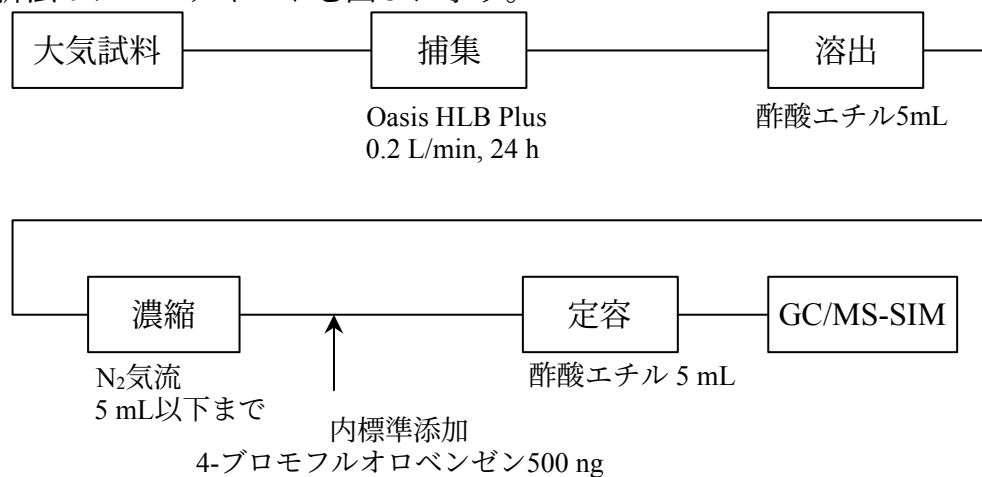


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図4に、検量線作成用データを表5に示す。また検量線測定時のクロマトグラムを図5に示す。

表5 検量線作成用データ

濃度 (ng/mL) (C_s)	濃度比	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
		ブタン-2-オン=オ キシム(A_s)(m/z 87)	4-ブロモフルオロベ ンゼン(A_{is})(m/z 174)*	
2	0.02	351.44	47521.37	0.0070
5	0.05	2132.97	75353.63	0.0273
10	0.10	4063.95	106988.18	0.0407
20	0.20	9922.03	107291.35	0.0925
50	0.50	22766.09	96760.35	0.2353
100	1.00	47257.42	107290.69	0.4405
200	2.00	99371.41	109985.01	0.9035

*：内標準濃度：100 ng/mL

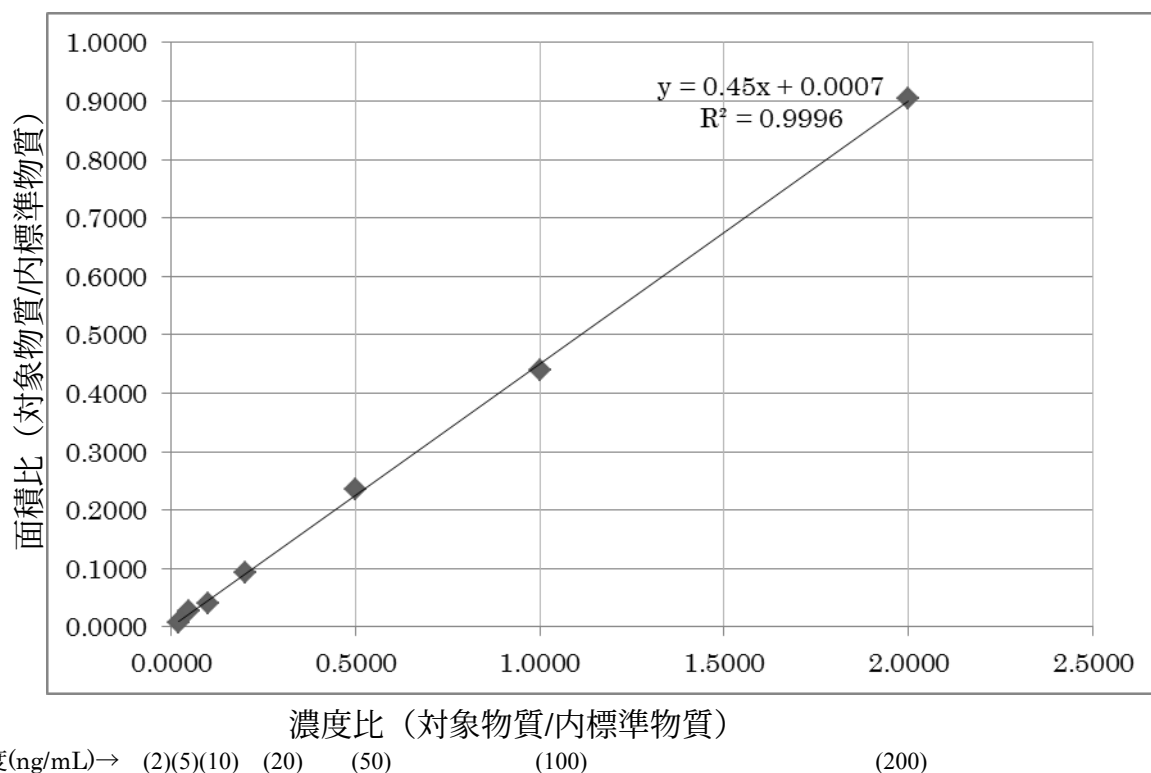
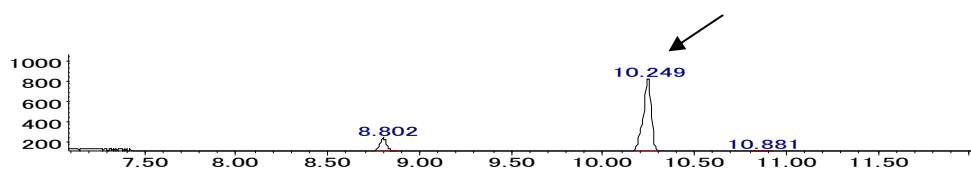


図4 検量線 (2.00~200 ng/mL)

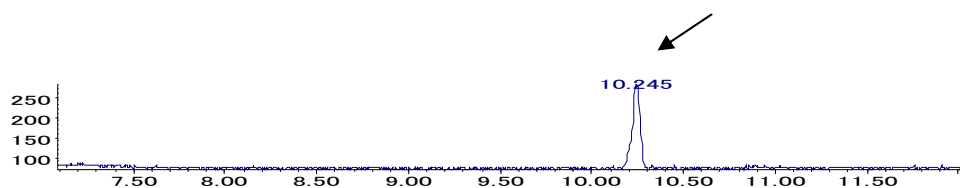
アバUNDANCE

イオン 87.00 (86.70 ~ 87.70): STD5.D\data.ms



イオン 86.00 (85.70 ~ 86.70): STD5.D\data.ms

時間-->
アバUNDANCE



イオン 174.00 (173.70 ~ 174.70): STD5.D\data.ms

時間-->

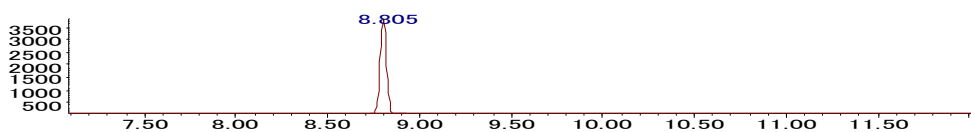


図5 検量線用標準液測定時のクロマトグラム (50 ng/mL)

〔マススペクトル〕

標準物質及び内標準物質のマススペクトルを図 6、図 7 に示す。

アバundance

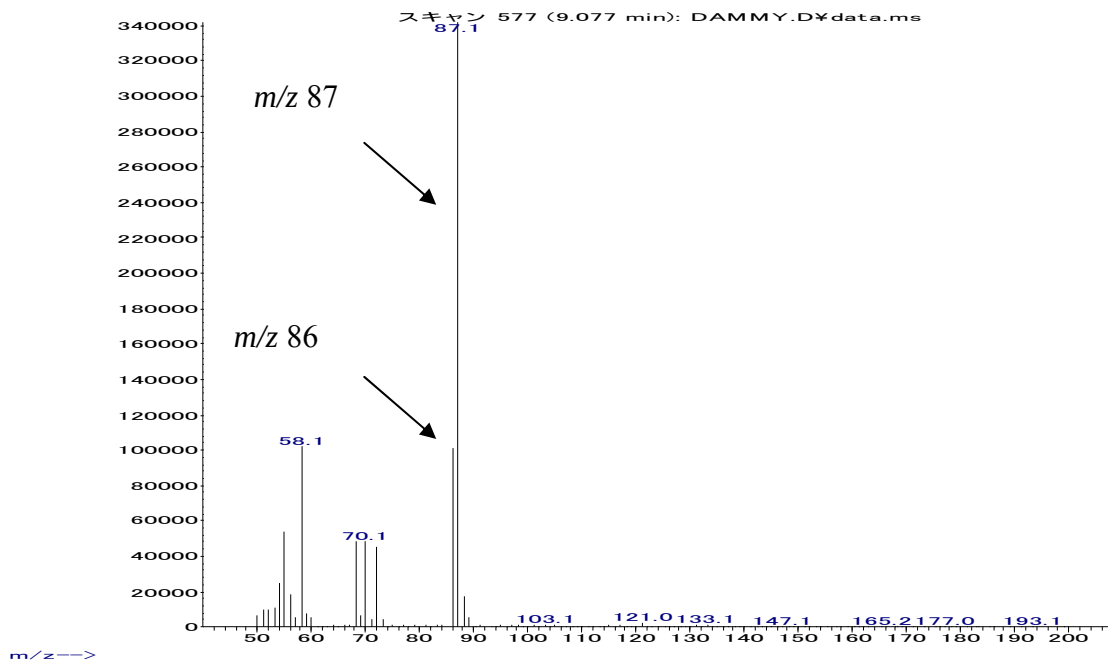


図 6 ブタン-2-オン=オキシムのマススペクトル

アバundance

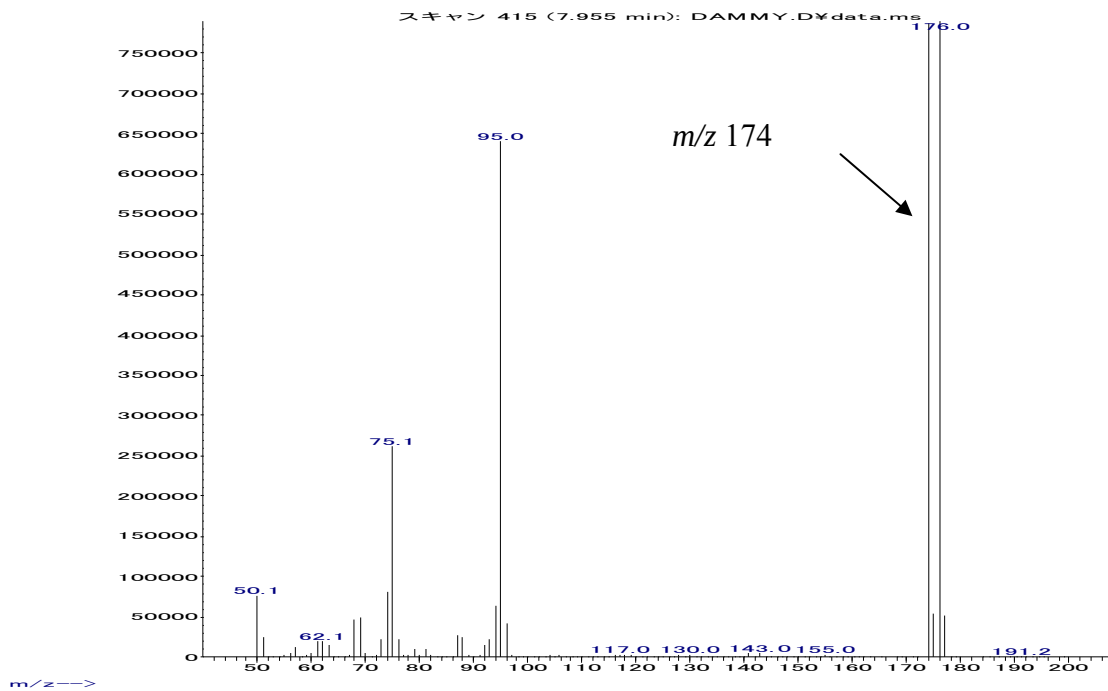


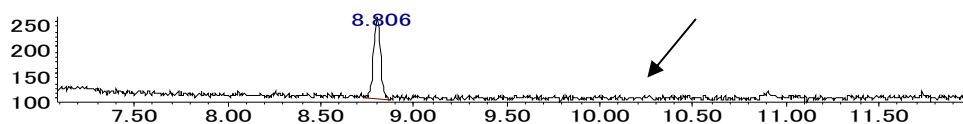
図 7 4-ブロモフルオロベンゼンのマススペクトル

〔操作ブランク試験〕

操作ブランク試験の結果は MDL 未満（不検出）であった。

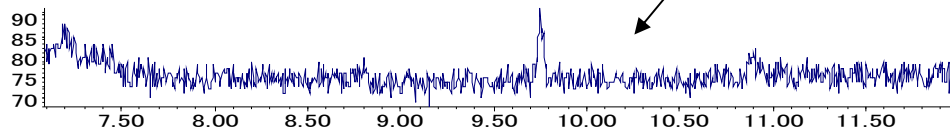
アバundance

イオン 87.00 (86.70 ~ 87.70): SAM1.D\data.ms



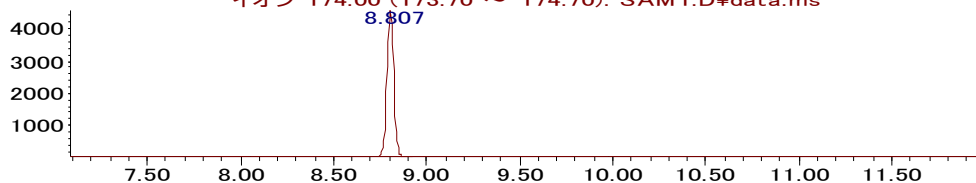
時間-->
アバundance

イオン 86.00 (85.70 ~ 86.70): SAM1.D\data.ms



時間-->
アバundance

イオン 174.00 (173.70 ~ 174.70): SAM1.D\data.ms



時間-->

図 8 操作ブランク試料のクロマトグラム

〔添加回収試験〕

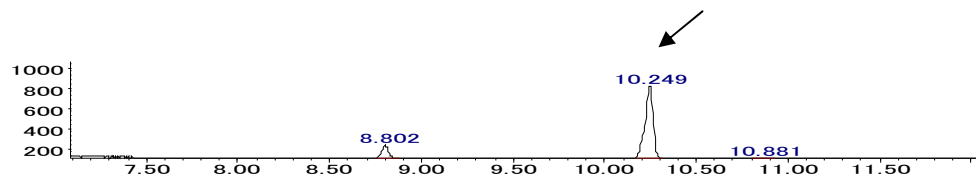
ブタン-2-オン=オキシム 250 ng を添加した固相カートリッジ Oasis HLB Plus を試料採取用ポンプに接続し、0.2 L/min の流速で 24 時間 (288 L) の試料採取を行った。試料採取後の捕集剤及びブタン-2-オン=オキシムを添加していない固相カートリッジ Oasis HLB Plus を【試料の前処理及び試験液の調製】に従って分析し、回収率を算出した。その結果を表 6 に、また添加回収試験測定時のクロマトグラムを図 9 に示す。

表 6 添加回収試験結果（気温：25℃、湿度：60%）

物質	添加量 (ng)	濃度 (ng/m ³)	検出量 (ng/m ³)	回収率 (%)
	ND	ND	ND	-
ブタン-2-オン=オキシム	250	868	927	107
			970	112
			936	108
			950	109
			913	105
平均回収率 (%)				108
変動係数 (%)				2.4

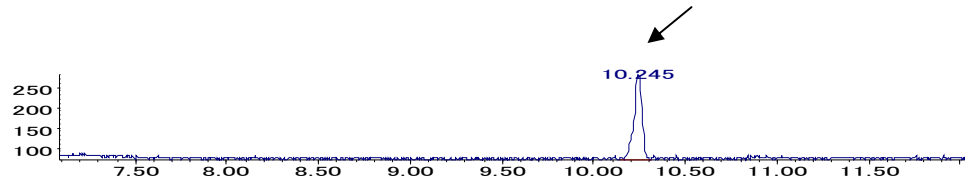
アバundance

イオン 87.00 (86.70 ~ 87.70): STD5.D\data.ms



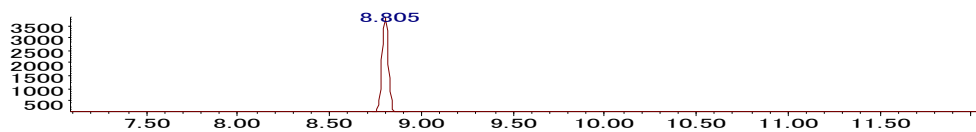
時間→
アバundance

イオン 86.00 (85.70 ~ 86.70): STD5.D\data.ms



時間→
アバundance

イオン 174.00 (173.70 ~ 174.70): STD5.D\data.ms



時間→

図 9 添加回収試験測定時のクロマトグラム

〔高温高湿時に対応した添加回収試験〕

ブタン-2-オン=オキシム 250 ng を添加した固相カートリッジ Oasis HLB Plus を用いて、気温 35℃、湿度 80% に調製した恒温槽内で大気を 288 L 捕集した。

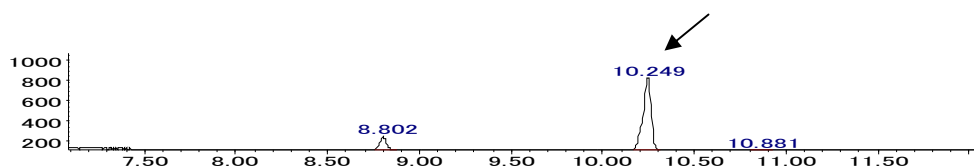
この試料を【試料の前処理及び試験液の調製】に従って分析し、回収率を算出した。その結果を表 7 に、また添加回収試験測定時のクロマトグラムを図 10 に示す。

表 7 高温高湿時の保存性試験の結果（気温 35℃、湿度 80%）

物質	初期濃度 (ng/m ³)	検出量 (ng/m ³)	回収率 (%)
ブタン-2-オン=オキシム	175	184	105
		187	107
		194	109

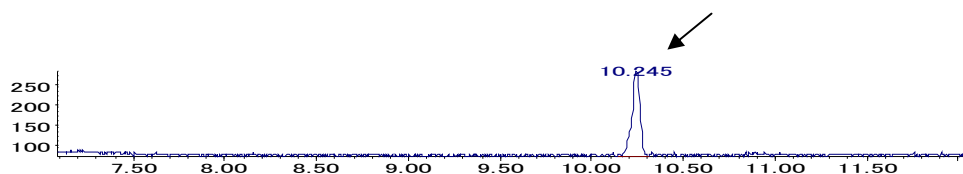
アバUNDANS

イオン 87.00 (86.70 ~ 87.70): STD5.D\data.ms



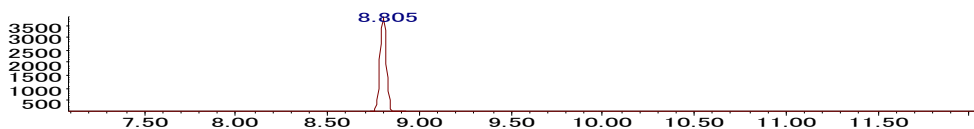
時間-->
アバUNDANS

イオン 86.00 (85.70 ~ 86.70): STD5.D\data.ms



時間-->
アバUNDANS

イオン 174.00 (173.70 ~ 174.70): STD5.D\data.ms



時間-->

図 10 高温高湿時に対応した添加回収試験時のクロマトグラム

〔保存性試験〕

ブタン-2-オン=オキシム 250 ng を添加した固相カートリッジ Oasis HLB Plus を用いて、同時に大気を 288 L 捕集した後、カートリッジの両端をキャップで密栓し、汚染のないアルミホイルでカートリッジを包装して 5℃ で冷蔵保存した。

この試料を【試料の前処理及び試験液の調製】に従って分析し、保存性試験を行い、時間に伴う回収率の変化を表 8-1 及び表 8-2 に示す。

表 8-1 保存性試験の結果（捕集剤）

物質	添加量 (ng)	経過日数	1 日目を 100 とした ときの回収率(%)
ブタン-2-オン=オキシム	250	1 日目	100
		7 日目	100
		14 日目	96

表 8-2 保存性試験の結果（抽出液）

物質	添加量 (ng)	経過日数	1 日目を 100 とした ときの回収率(%)
ブタン-2-オン=オキシム	250	1 日目	100
		7 日目	100
		14 日目	100

〔環境試料の分析〕

札幌市白石区にある札幌市衛生研究所の屋上で採取した大気試料を分析した。図 11 のクロマトグラムに示すように大気試料からは、ブタン-2-オン=オキシムは検出されなかった。

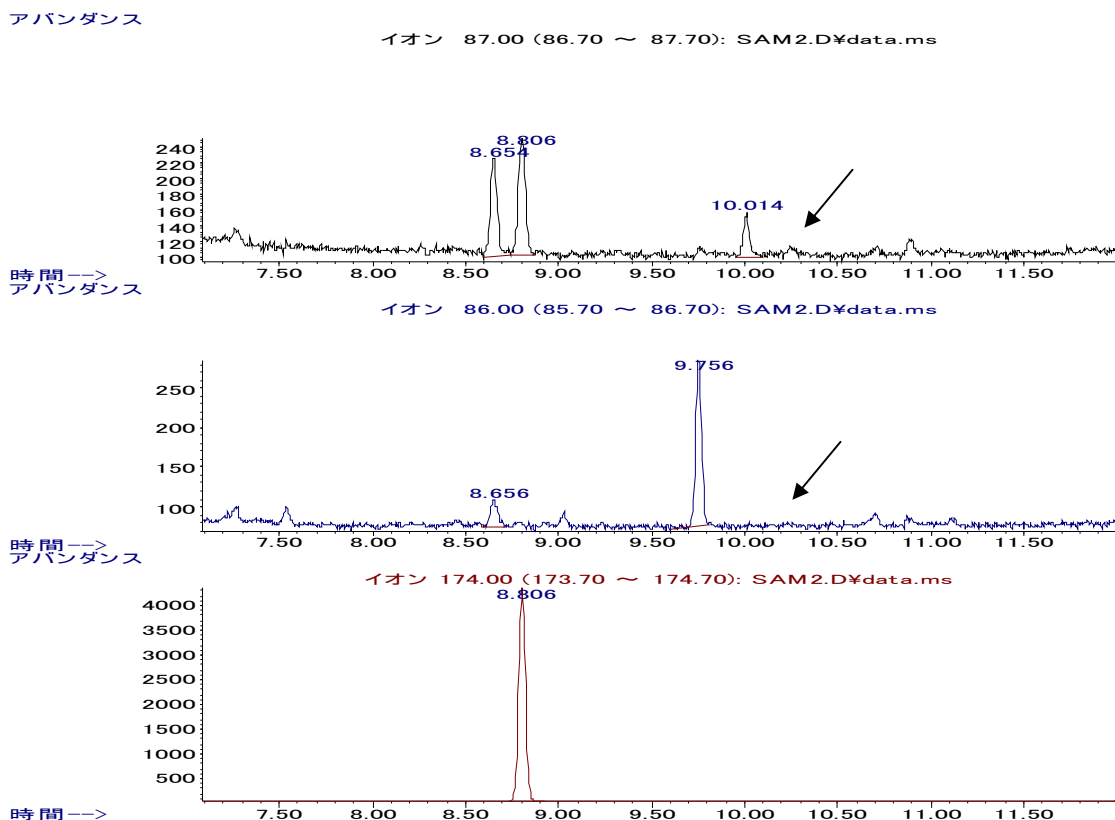


図 11 大気試料のクロマトグラム（札幌市、気温 3.2℃、湿度 84%）

【評価】

本分析法により、大気中のブタン-2-オン=オキシムを定量下限値 32 ng/m³ で定量することが可能である。また、添加回収試験の結果も 70%から 120%の範囲であった。

本分析法を用いて札幌市内の大気中のブタン-2-オン=オキシムを分析したところ検出下限値以下であった。

【担当者連絡先】

所属先名称：札幌市衛生研究所

所属先住所：〒003-8505 札幌市白石区菊水 9 条 1 丁目

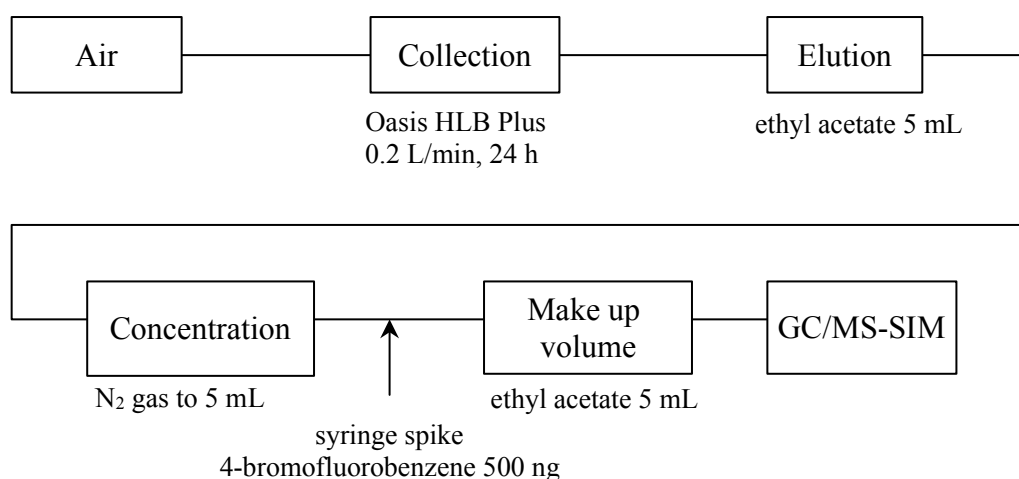
TEL:011-841-9596、FAX011-841-7073

担当者名：生活科学課 立野 英嗣

E-mail：hidetsugu.tateno@city.sapporo.jp

Butane-2-one=oxime

This method provides a procedure for the determination of butane-2-one=oxime in ambient air by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). An Oasis HLB cartridge is used for air sampling. Air is drawn into the cartridge at a flow rate of 0.2 L/min for 24 hours to collect butane-2-one=oxime. After collection, the target compound is eluted with 10mL of ethyl acetate. Then 4-bromofluorobenzene was added to the solution as an internal standard. The solution is concentrated to 5mL under the stream of nitrogen gas. The target compound is determined by GC/MS-SIM. The method detection limit (MDL) of butane-2-one=oxime is $0.013 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the method quantification limit (MQL) of butane-2-one=oxime is $0.032 \mu\text{g}/\text{m}^3$. The average of the recoveries was 108% with the standard deviation of 2.4% ($n = 5$) in the case of adding 250 ng of butane-2-one=oxime. Using this method, butane-2-one=oxime in the ambient air in Sapporo City was below the MDL.



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 メチルエチルケトオキシム	【大気】 <pre> graph LR A[大気試料] --> B[捕集 Oasis HLB Plus 0.2 L/min, 24 h] B --> C[溶出 酢酸エチル 5 mL] C --> D[濃縮 N2気流 5 mL以下まで] E[内標準添加 4-ブロモフルオロベンゼン 500 ng] --> D D --> F[定容 酢酸エチル 5 mL] F --> G[GC/MS-SIM] </pre>	分析原理： GC/MS-SIM 検出下限値 【大気】 (ng/m ³) 13 分析条件： 機器 GC/MS-5975C カラム DB-WAX (30 m × 0.25 mm, 0.25μm)