

## ジメチルスズ化合物

Dimethyltin compounds

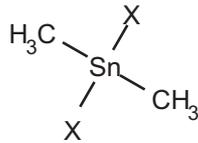
## モノブチルスズ化合物

Butyltin compounds

## ジブチルスズ化合物

Dibutyltin compounds

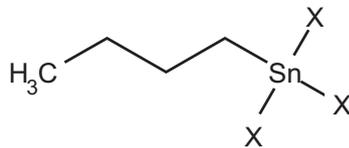
### 【対象物質の構造】



ジメチルスズ化合物

CAS 番号：-

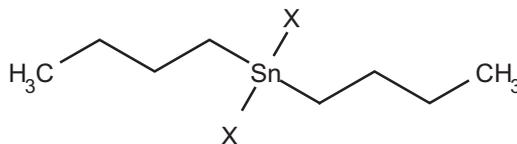
分子式：C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SnX<sub>2</sub>



モノブチルスズ化合物

CAS 番号：-

分子式：C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SnX<sub>3</sub>



ジブチルスズ化合物

CAS 番号：-

分子式：C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>SnX<sub>2</sub>

## 【物理化学的性状】

本法では、それぞれ下記の塩化物を検量線の作成に使用した。

対象物質名	塩化物名	CAS 番号	分子式
ジメチルスズ化合物	二塩化ジメチルスズ	753-73-1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SnCl <sub>2</sub>
ブチルスズ化合物	三塩化ブチルスズ	1118-46-3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SnCl <sub>3</sub>
ジブチルスズ化合物	二塩化ジブチルスズ	683-18-1	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> SnCl <sub>2</sub>

物理化学的性状を下記に示す。

物質名	分子量 (モノイットビッド 質量)	融点 沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	水溶解度 (mg/L)	log P <sub>ow</sub>
二塩化ジメチルスズ	219.67 <sup>1)</sup> (219.8868)	90 <sup>1)</sup> 190 <sup>1)</sup>	0.127 <sup>5)</sup> (25°C) (計算値)	20000 <sup>5)</sup> (20°C)	-1.06 <sup>5)</sup> (計算値)
三塩化ブチルスズ	282.18 <sup>2)</sup> (281.8791)	-63 <sup>3)</sup> 93 (10 mmHg) <sup>4)</sup>	1.25 <sup>5)</sup> (25°C) (計算値)	73090 <sup>5)</sup> (25°C) (計算値)	0.41 <sup>5)</sup>
二塩化ジブチルスズ	303.85 <sup>1)</sup> (303.9808)	43 <sup>1)</sup> 135 <sup>1)</sup>	2 <sup>4)</sup> (100°C)	92mg/L <sup>6)</sup> (20°C)	1.56 <sup>6)</sup> 0.97 <sup>6)</sup>

## 【毒性、用途等】

### 〔毒性〕

二塩化ジメチルスズ	ラット（経口）	LD <sub>Lo</sub> : 160 mg/kg <sup>1)</sup>
三塩化ブチルスズ	ラット（経口）	LD <sub>50</sub> : >2000 mg/kg <sup>7)</sup>
二塩化ジブチルスズ	ラット（経口）	LD <sub>50</sub> : 100 mg/kg <sup>1)</sup>

### 〔用途〕

二塩化ジメチルスズ	透明導電膜原料 <sup>4)</sup>
三塩化ブチルスズ	ガラス表面処理剤、塩化ビニル樹脂安定剤、触媒 <sup>8)</sup>
二塩化ジブチルスズ	塩ビ安定剤中間体、触媒 <sup>4)</sup>

## 出典

- 1) 神奈川県化学物質安全情報提供システム(KIS-NET)
- 2) Webkis-plus（化学物質データベース）

- 3) Concise International Chemical Assessment Document 73
- 4) 化学物質総合情報提供システム(CHRIP)
- 5) SRC PhysProp Database
- 6) 環境省：化学物質の環境リスク評価 第8巻
- 7) SIGMA-ALDRICH MSDS
- 8) 環境省：化学物質ファクトシート

## §1 分析法

### (1) 分析法の概要

あらかじめ塩酸を添加した採水容器に水質試料を採る。サロゲート内標準を加えて pH 調整後、テトラエチルホウ酸ナトリウムを加えて誘導体化する。ヘキサンで誘導体化物を抽出、脱水後、フロリジルカートリッジカラムを用いて精製する。濃縮後、シリンジスパイク内標準を添加して GC/MS-SIM で測定する。

### (2) 試薬・器具

#### 【試薬】

二塩化ジメチルスズ	：東京化成工業製 >98.0%
三塩化ブチルスズ	：SIGMA-ALDRICH 製 95%
二塩化ジブチルスズ	：和光純薬工業製 96%
二塩化ジメチルスズ- $d_6$	：林純薬工業製 99.9%
三塩化ブチルスズ- $d_9$	：林純薬工業製 99.7%
二塩化ジブチルスズ- $d_{18}$	：林純薬工業製 99.9%
p-ブロモフルオロベンゼン	：関東化学製 水質試験用 (1 mg/mL、メタノール溶液)
テトラエチルホウ酸ナトリウム	：林純薬工業製 >98%
酢酸	：和光純薬工業製 試薬特級
酢酸ナトリウム	：和光純薬工業製 試薬特級
ヘキサン	：和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)
アセトン	：和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮)
エタノール	：和光純薬工業製 試薬特級
硫酸ナトリウム	：和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用
塩化ナトリウム	：和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用
2 mol/L 塩酸	：和光純薬工業製 容量分析用

精製水	: Milli-Q 水
フロリジルカートリッジカラム	: Waters 製 Sep-Pak Florisil Plus Long Cartridge 910 mg
濃塩酸	: 和光純薬工業製 有害金属測定用
メタノール	: 和光純薬工業製 LC/MS 用
アセトン	: 和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用 (300 倍濃縮)

### 【試薬の調製】

#### 〔2 mol/L 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH5)〕

酢酸 30.0 g に精製水を加えて 250 mL とした酢酸溶液と酢酸ナトリウム 41.0 g に精製水を加えて 250 mL とした酢酸ナトリウム溶液を調製する。次に、酢酸ナトリウム溶液に酢酸溶液を加えながら、pH5 となるように混合する。

#### 〔2%(w/v)テトラエチルホウ酸ナトリウム-エタノール溶液〕

テトラエチルホウ酸ナトリウム 0.1 g をエタノール 5 mL に溶解する。この試薬は劣化しやすいため、使用時に調製する。

#### 〔0.4 mol/L 塩酸〕

2 mol/L 塩酸 20 mL に精製水を加えて 100 mL とする。

#### 〔1 mol/L 塩酸-メタノール溶液〕

メタノール 3 L に濃塩酸 273 mL を加える。

### 【標準液の調製】

#### 〔標準液〕

二塩化ジメチルスズ、三塩化ブチルスズ及び二塩化ジブチルスズをそれぞれ 10.0 mg 量り取り、ヘキサン（ヘキサンに溶解しにくい場合にはアセトンを加える）で 10 mL として各 1000 µg/mL の標準原液を調製する。

二塩化ジブチルスズの標準原液をホールピペットで 3 mL 分取し、ヘキサンで 10 mL として 300 µg/mL の二塩化ジブチルスズ標準液を調製する。

標準液をそれぞれホールピペットで 1 mL 分取し、アセトンで 100 mL として、混合標準液（二塩化ジメチルスズ 10.0 µg/mL、三塩化ブチルスズ 10.0 µg/mL、二塩化ジブチルスズ 3.00 µg/mL）を調製する。

#### 〔サロゲート内標準液〕

二塩化ジメチルスズ- $d_6$ 、三塩化ブチルスズ- $d_9$  及び二塩化ジブチルスズ- $d_{18}$  をそれぞれ 10.0 mg 量り取り、ヘキサン（ヘキサンに溶解しにくい場合にはアセトンを加える）で 10 mL として各 1000 µg/mL のサロゲート内標準原液を

調製する。

サロゲート内標準原液をそれぞれ1 mL分取し、アセトンで100 mLとして、10.0 µg/mL サロゲート混合内標準液を調製する。

#### 〔シリンジスパイク内標準液〕

*p*-ブロモフルオロベンゼン 1.00 mg/mL (メタノール溶液) を 2.00 mL 分取し、アセトンで 20 mL として、100 µg/mL シリンジスパイク内標準原液を調製する。シリンジスパイク内標準原液を 1.00 mL 分取し、アセトンで 10 mL として、10.0 µg/mL シリンジスパイク内標準液を調製する。

#### 〔検量線用標準液〕

50 mL 容分液ロートに塩化ナトリウム 0.9 g、精製水 30 mL、ヘキサン 3 mL を加えて振とう混合した後、混合標準液 (二塩化ジメチルスズ 10.0 µg/mL、三塩化ブチルスズ 10.0 µg/mL、二塩化ブチルスズ 3.00 µg/mL) 5.00~150 µL、サロゲート混合内標準液(10.0 µg/mL)100 µL、2 mol/L 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 1 mL を加え、軽く振り混ぜる。次に 2%(w/v)テトラエチルホウ酸ナトリウム-エタノール溶液 0.5 mL を添加して 10 分間振とうし、静置後、ヘキサン層を三角フラスコに分取する(注 1)。水層を分液ロートに戻し、ヘキサン 3 mL を添加して 10 分間振とうし、静置後、ヘキサン層を分取し、三角フラスコに合わせる。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ろ過して目盛り付き試験管に取り、シリンジスパイク内標準液(10.0 µg/mL)を 100 µL 加え、ヘキサンで 10 mL に定容し、二塩化ジメチルスズ 5.00~150 ng/mL、三塩化ブチルスズ 5.00~150 ng/mL、二塩化ブチルスズ 1.5~45 ng/mL の検量線用標準液とする。

#### 【器具】

分液ロート (50 mL、1000 mL)、メスフラスコ、メスシリンダー、ホールピペット、マイクロシリンジ、ビーカー、三角フラスコ、目盛付試験管(10 mL、20 mL、50 mL)、注射筒 (ガラス製)、分液ロート用振とう器

ガラス器具は、理化学用洗剤による洗浄後、1 mol/L 塩酸-メタノール溶液 (誘導体化後に使用するガラス器具を除く)、精製水、アセトン、ヘキサンの順で洗浄したものを使用する。

### (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 21 年 3 月)に従う。採取容器にはガラス製ねじ口ビン (PTFE 張りセプタム付き蓋) を用い、あらかじめ 0.4 mol/L 塩酸 6 mL を入れて重量を秤量しておく (注 2)。この採取容器に水質試料 1000 mL を採取する。試料は採取後、速やかに試験操作を行う。

速やかに行えない場合は冷暗所に保存するとともに、2日を超えて保存する場合は、採取後2日以内にサロゲート混合内標準液を添加し、6日以内に抽出操作までを完了する。

#### 【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料にサロゲート混合内標準液(10.0 µg/mL)10 µLを加えて混合した後、全量を1000 mL分液ロートに移し、ヘキサン 25 mL、塩化ナトリウム 30 g (注3)、2 mol/L 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 25 mLを加え、振とう混合する。次に2%(w/v)テトラエチルホウ酸ナトリウム-エタノール溶液 0.5 mLを添加して10分間振とうし、静置後、ヘキサン層を三角フラスコに分取する。水層を分液ロートに戻し、ヘキサン 10 mLを添加して10分間振とうし、静置後、ヘキサン層を分取し、三角フラスコに合わせる。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ろ過して目盛り付き試験管に取り、窒素気流下(0.5 L/min)で10 mL程度まで濃縮する(注3)。この溶液をヘキサン 10 mLでコンディショニングした Sep-Pak Florisil Plus カートリッジに負荷し、通過した溶液を目盛り付き試験管に回収する。さらにヘキサン 5 mLで溶出し、目盛り付き試験管に合わせる。これを窒素気流下(0.5 L/min)で濃縮(注4)し、1 mLに定容後、シリジスパイク内標準液(10.0 µg/mL)を10 µL添加して試験液とする。

#### 【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】に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

#### 【測定】

##### 〔GC/MS 条件〕

使用機種	: GC 6890N (Agilent Technologies 製) MS 5973N (Agilent Technologies 製)
使用カラム	: DB-5ms 60 m×0.25 mm, 0.25 µm (Agilent Technologies 製)
カラム温度	: 40°C(2 min)→3°C/min→80°C→10°C/min→ 200°C→20°C/min→300°C(5 min)
注入口温度	: 280°C
試料導入方法	: パルスドスプリットレス法(48 psi(0.7 min))
試料注入量	: 2 µL
キャリアーガス	: ヘリウム (定流量 1 mL/min)
インターフェース温度	: 280°C
イオン源温度	: 230°C
イオン化電圧	: 70 eV
検出モード	: SIM

## モニターイオン

DMT-2Et <sup>*1</sup>	: 定量	<i>m/z</i> 179.0	確認	<i>m/z</i> 177.0
MBT-3Et <sup>*2</sup>	: 定量	<i>m/z</i> 235.0	確認	<i>m/z</i> 233.0
DBT-2Et <sup>*3</sup>	: 定量	<i>m/z</i> 263.0	確認	<i>m/z</i> 261.0
DMT- <i>d</i> <sub>6</sub> -2Et <sup>*4</sup>	: 定量	<i>m/z</i> 185.0	確認	<i>m/z</i> 183.0
MBT- <i>d</i> <sub>9</sub> -3Et <sup>*5</sup>	: 定量	<i>m/z</i> 244.0	確認	<i>m/z</i> 242.0
DBT- <i>d</i> <sub>18</sub> -2Et <sup>*6</sup>	: 定量	<i>m/z</i> 281.0	確認	<i>m/z</i> 279.0
<i>p</i> -ブロモフルオロベンゼン	: 定量	<i>m/z</i> 174.0		

\*1:ジメチルスズ化合物のエチル化誘導体

\*2:モノブチルスズ化合物のエチル化誘導体

\*3:ジブチルスズ化合物のエチル化誘導体

\*4:二塩化ジメチルスズ-*d*<sub>6</sub>のエチル化誘導体

\*5:三塩化ブチルスズ-*d*<sub>9</sub>のエチル化誘導体

\*6:二塩化ブチルスズ-*d*<sub>18</sub>のエチル化誘導体

## 〔検量線〕

検量線用標準液 2 μL を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート内標準物質のピーク面積比及び濃度比から検量線を作成する。

## 〔定量〕

試験液 2 μL を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート内標準物質のピーク面積比から対象物質の濃度（塩化物）を求める。また、*p*-ブロモフルオロベンゼンはサロゲート内標準物質の回収率の計算に使用する。サロゲート内標準物質の回収率は、50～120 % の範囲内にある必要がある。

## 〔濃度の算出〕

試料水中濃度 *C* (ng/L) は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q / V$$

*R* : 検量線から求めたサロゲート内標準物質濃度に対する対象物質濃度の比

*Q* : 試料中に添加したサロゲート内標準物質の量(ng)  
(= 添加するサロゲート内標準液の濃度(ng/μL)×添加するサロゲート標準液の容量(μL))

*V* : 試料量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 100 \text{ (ng)}$$

(= サロゲート内標準液の濃度(10 ng/μL)×サロゲート内標準液の容量(10 μL))

$$V = 1.00 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 100 \text{ (ng/L)}$$

である。

### 〔装置検出下限値(IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 5)。

表 1 IDL の算出結果\*

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (μg/L)
ジメチルスズ化合物	0.49	1000	1	0.00049
モノブチルスズ化合物	0.17	1000	1	0.00017
ジブチルスズ化合物	0.20	1000	1	0.00020

\*：濃度は全て塩化物換算

### 〔測定方法の検出下限値(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 6)。

表 2 MDL 及び MQL 算出の結果\*

物質名	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL (μg/L)	MQL (μg/L)
ジメチルスズ化合物	1000	1	0.00080	0.0021
モノブチルスズ化合物	1000	1	0.0017	0.0043
ジブチルスズ化合物	1000	1	0.00026	0.00068

\*：濃度は全て塩化物換算

## 注解

(注 1) 平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書 (環境省(1998)) で検討された誘導体化反応条件に基づく。

(注 2) モノブチルスズ化合物の濃度減衰を防ぐため塩酸を添加する。採取容

器にはガラス製のものを用いる。本法では、ガラス製ねじ口ビン（PTFE 張りセプタム付き蓋）を用いた。

試料採取の際、採取容器にあらかじめ 0.4 mol/L 塩酸 6 mL を添加し重量を量っておく。試料採取後、再び重量を量り、重量差から水質試料の体積を求める（海水の体積は、重量を 1.03 で除して求める）。

(注 3) 海水試料には塩化ナトリウムを添加しない。

(注 4) 誘導体化後のジメチルスズ化合物は揮発しやすいため、窒素气流濃縮する。この時、濃縮しすぎないように注意する。

(注 5) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）に準じて算出した。算出結果を表 3 に示す。また図 1-1～1-3 に IDL 測定時のクロマトグラムを示す。

表 3 IDL の算出結果\*1

対象物質名	ジメチルスズ <sup>a</sup> 化合物	モノメチルスズ <sup>a</sup> 化合物	ジブチルスズ <sup>a</sup> 化合物
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00
最終液量 (mL)	1	1	1
注入液濃度 (ng/mL)	5.0	5.0	1.5
装置注入量 (μL)	2.0	2.0	2.0
結果 1 (ng/mL)	4.83	5.24	1.57
結果 2 (ng/mL)	4.85	5.29	1.55
結果 3 (ng/mL)	4.89	5.18	1.64
結果 4 (ng/mL)	4.71	5.25	1.50
結果 5 (ng/mL)	5.02	5.24	1.53
結果 6 (ng/mL)	5.08	5.28	1.49
結果 7 (ng/mL)	4.85	5.31	1.56
平均値 (ng/mL)	4.890	5.254	1.548
標準偏差 (ng/mL)	0.125	0.0426	0.0507
IDL (ng/mL) <sup>*2</sup>	0.49	0.17	0.20
IDL 試料換算値 (μg/L)	0.00049	0.00017	0.00020
S/N 比	11	62	12
CV (%)	2.6	0.81	3.3

\*1：濃度は全て塩化物換算

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

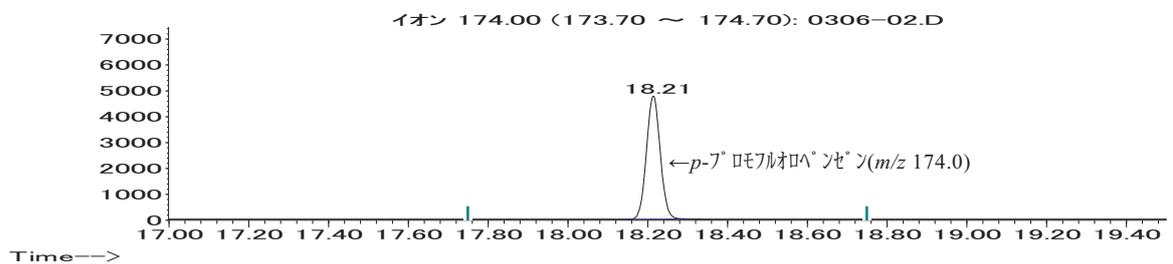
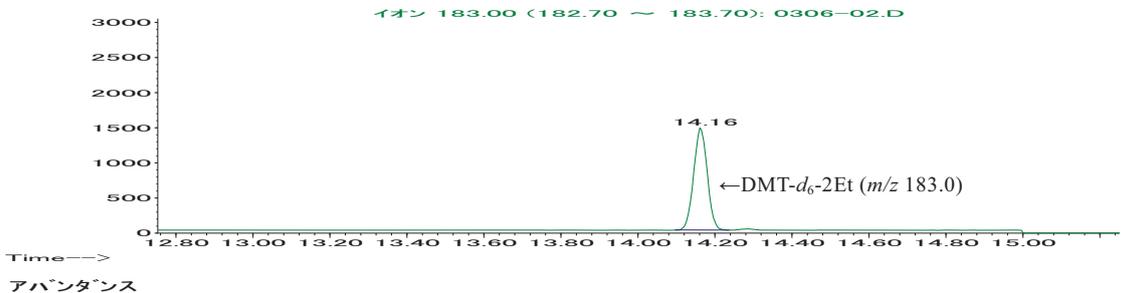
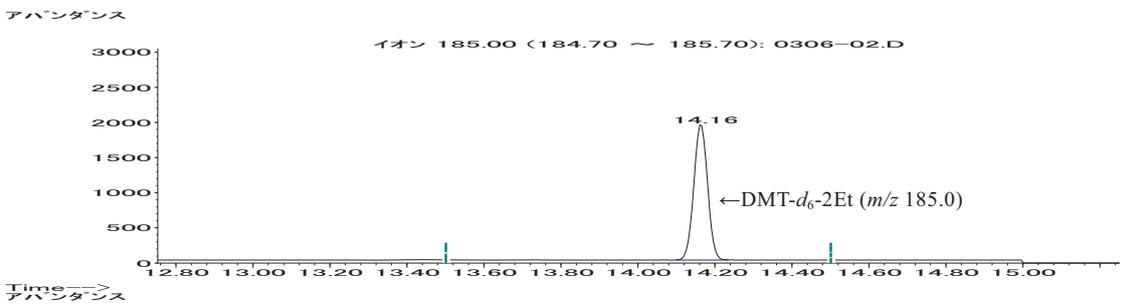
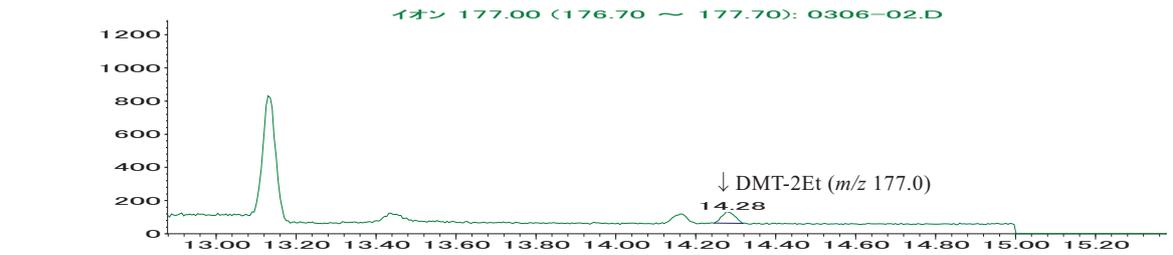
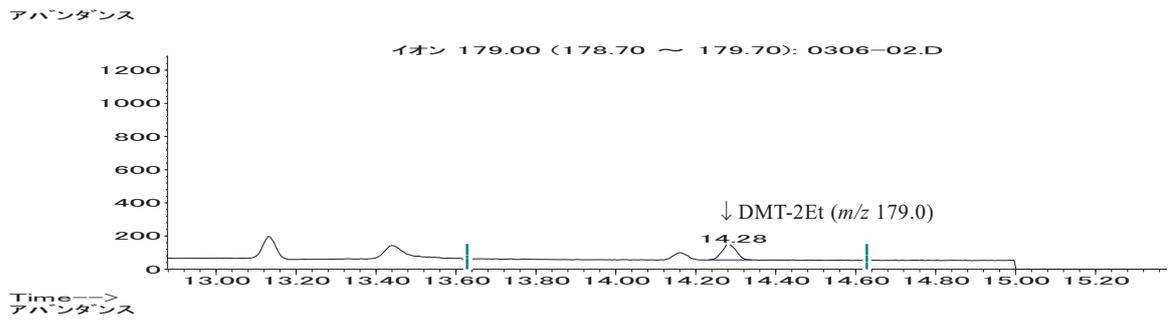


図 1-1 IDL 測定時のクロマトグラム (ジメチルスズ化合物)  
 (ジメチルスズ化合物 5.00 ng/mL サロゲート内標準物質 100 ng/mL  
 シリンジスパイク内標準物質 100 ng/mL)

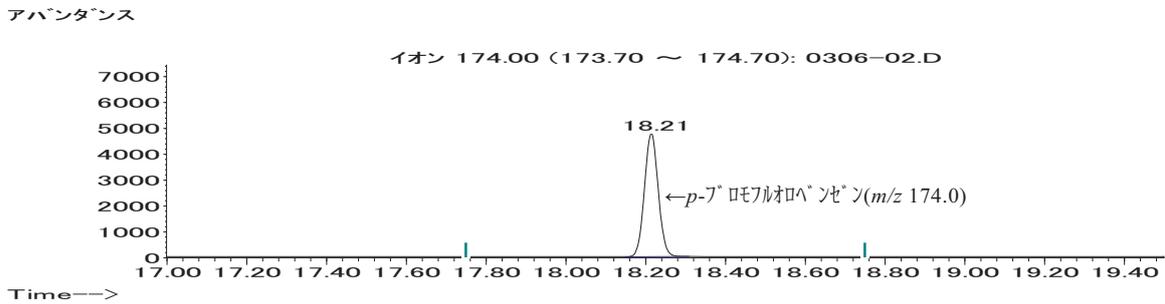
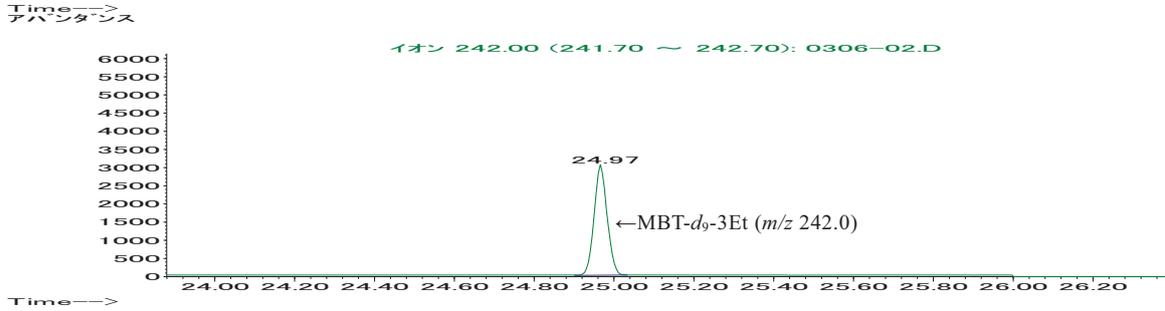
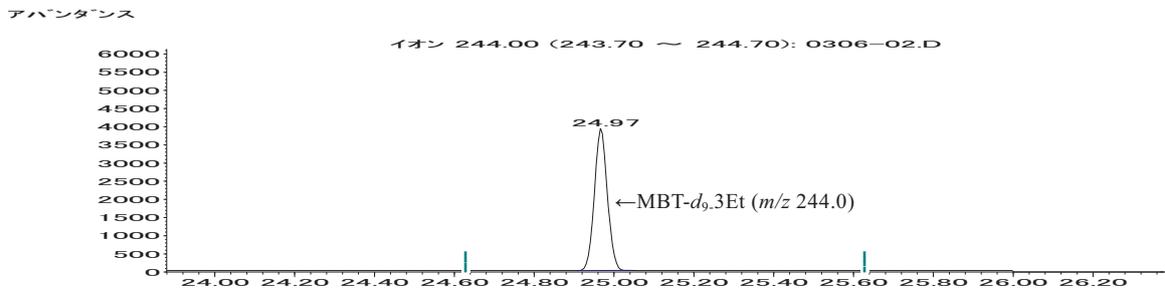
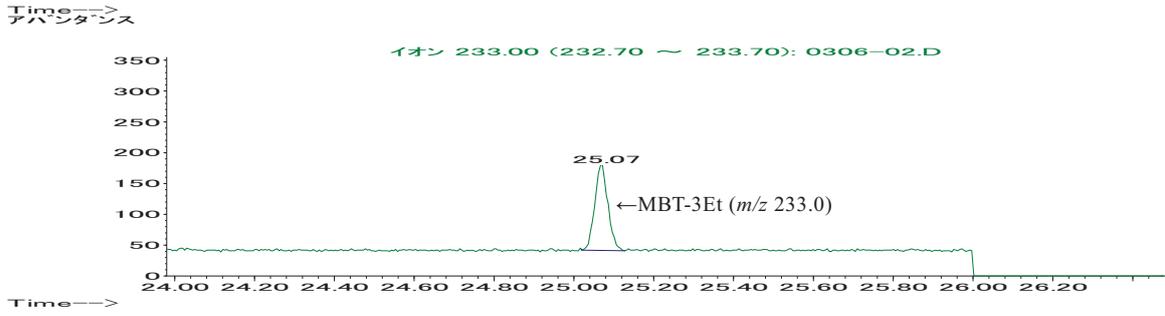
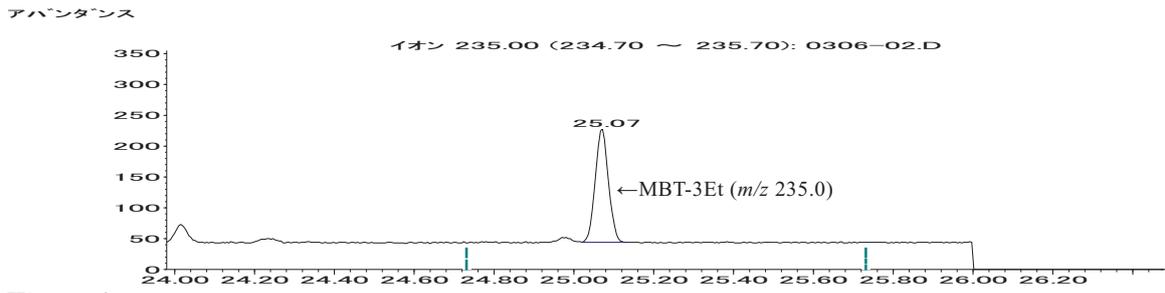


図 1-2 IDL 測定時のクロマトグラム (モノブチルスズ化合物)  
 (モノブチルスズ化合物 5.00 ng/mL サロゲート内標準物質 100 ng/mL  
 シリンジスパイク内標準物質 100 ng/mL)

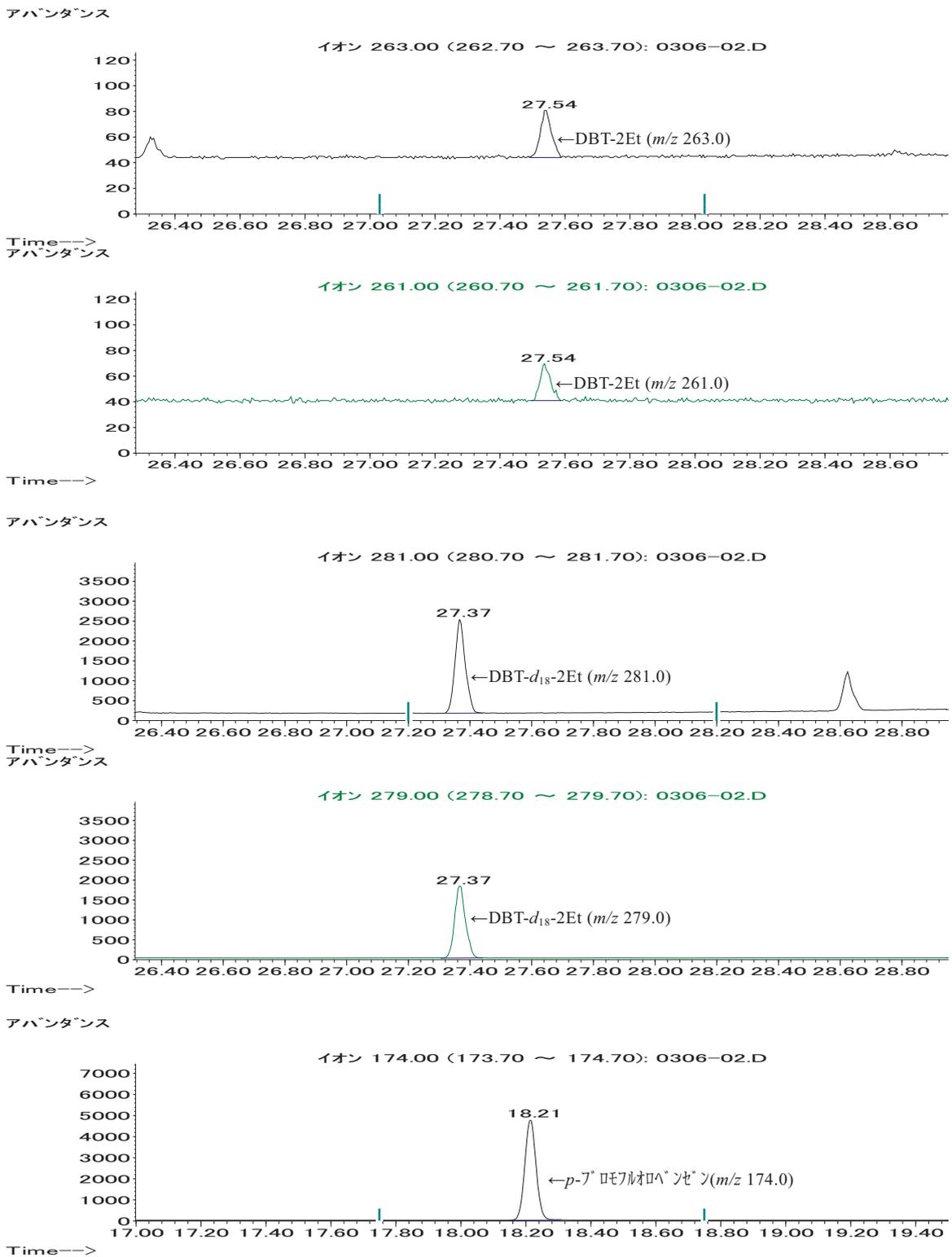


図 1-3 IDL 測定時のクロマトグラム (ジブチルスズ化合物)  
 (ジブチルスズ化合物 1.50 ng/mL サロゲート内標準物質 100 ng/mL  
 シリンジスパイク内標準物質 100 ng/mL)

(注 6) 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) に準じて算出した。算出結果を表 4 に示す。また図 2-1~2-3 に MDL 測定時のクロマトグラムを示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果\*1

対象物質名	ジメチルス 化合物	モノメチルス 化合物	ジブチルス 化合物
試料	河川水	河川水	河川水
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	10.0	10.0	3.00
試料換算濃度 (µg/L)	0.0100	0.0100	0.00300
最終液量 (mL)	1	1	1
注入液濃度 (ng/mL)	10.0	10.0	3.00
装置注入量 (µL)	2.0	2.0	2.0
操作ブランク平均 (µg/L)*2	ND(73)	ND(108)	ND(113)
無添加平均 (µg/L)*3	0.00080(75)	<0.0017(106)	0.0036(116)
結果 1 (µg/L)	0.0104(71)	0.0101(90)	0.00333(97)
結果 2 (µg/L)	0.0107(68)	0.0108(90)	0.00337(97)
結果 3 (µg/L)	0.0108(70)	0.0107(78)	0.00347(84)
結果 4 (µg/L)	0.0111(69)	0.0115(87)	0.00347(95)
結果 5 (µg/L)	0.0107(73)	0.0109(102)	0.00351(110)
結果 6 (µg/L)	0.0110(77)	0.0108(100)	0.00343(108)
結果 7 (µg/L)	0.0106(75)	0.0110(93)	0.00337(98)
平均値 (µg/L)	0.01076(71.6)	0.01082(91.3)	0.003421(98.5)
標準偏差 (µg/L)	0.000206	0.000425	0.0000677
MDL (µg/L)*4	0.00080	0.0017	0.00026
MQL(µg/L)*5	0.0021	0.0043	0.00068
S/N 比	30	33	22
CV (%)	1.9	3.9	2.0

\*1：濃度は全て塩化物換算

\*2：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=2)

\*3：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=2)

\*4：MDL =  $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

\*5：MQL =  $\sigma_{n-1} \times 10$

\*6：括弧内の数値はサロゲート回収率

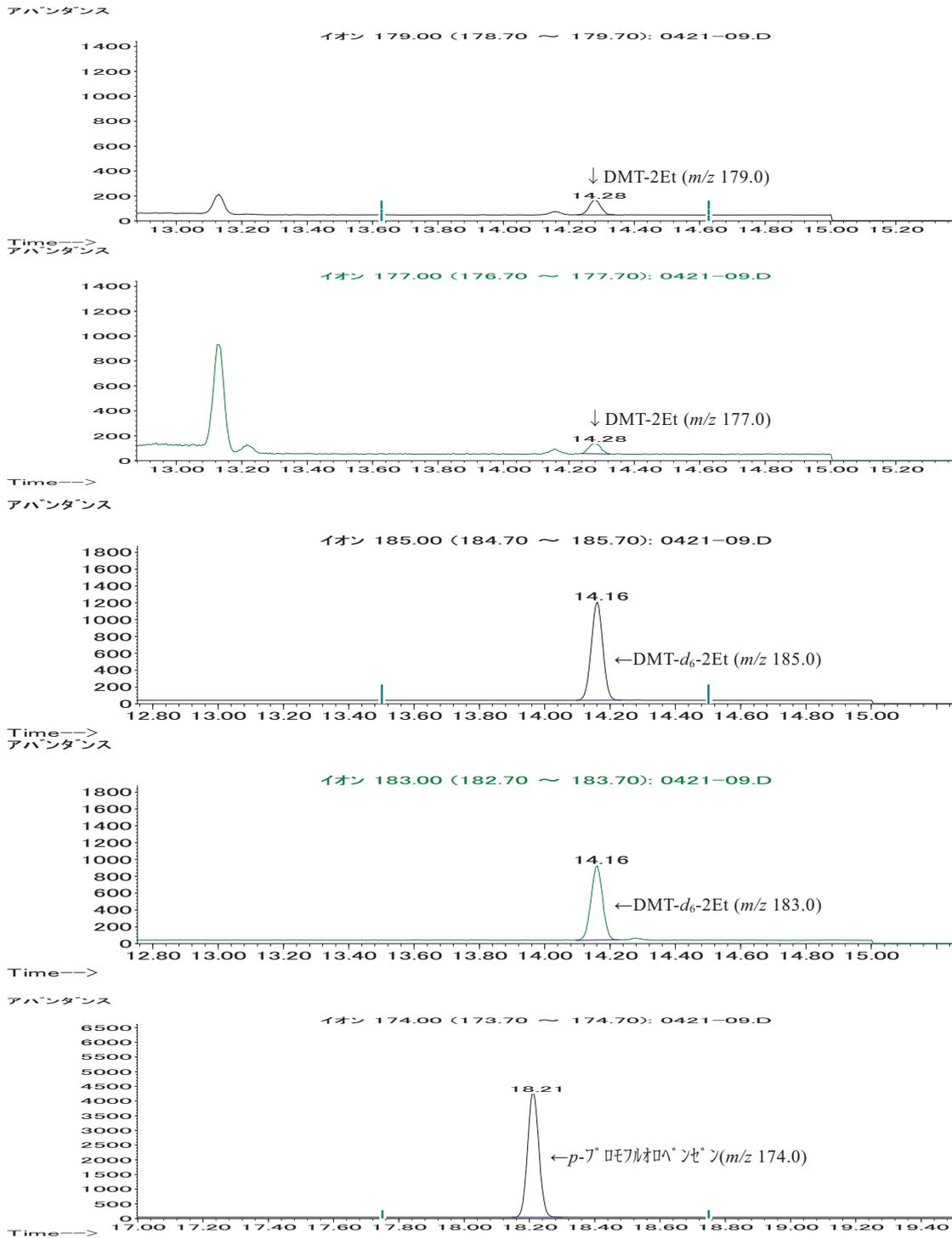


図 2-1 MDL 測定時のクロマトグラム (ジメチルスズ化合物)  
 (サロゲート内標準物質 100 ng/mL  
 シリンジスパイク内標準物質 100 ng/mL)

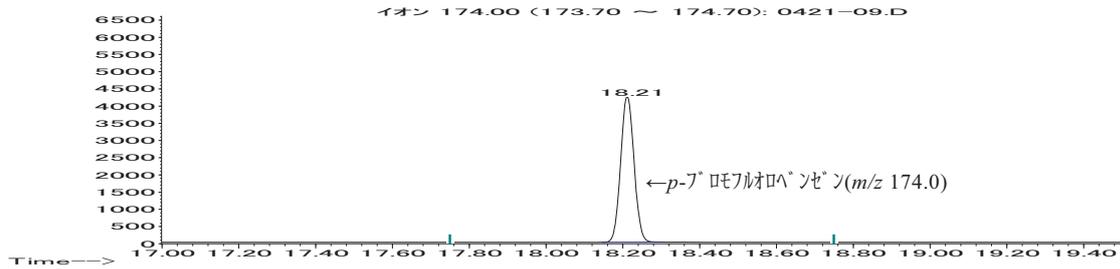
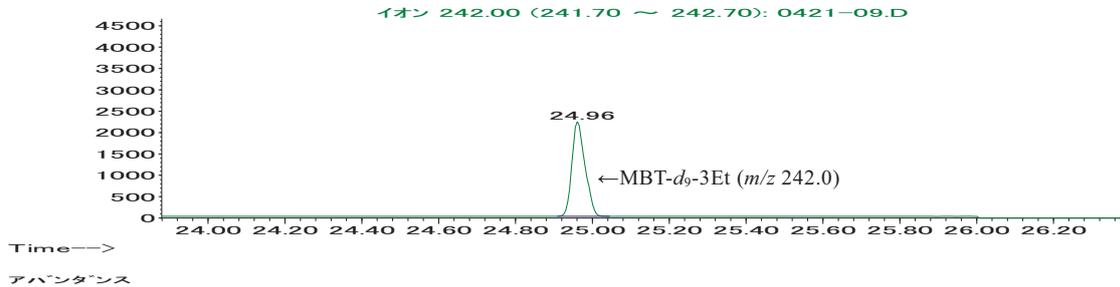
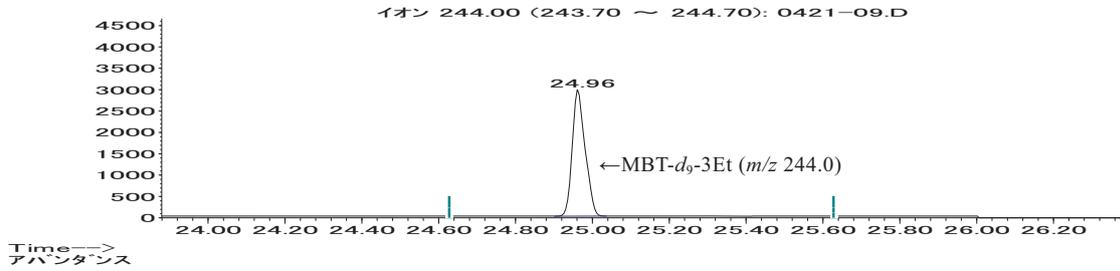
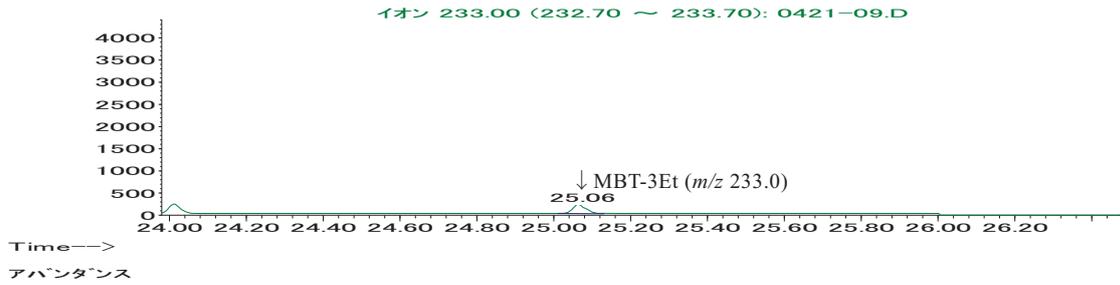
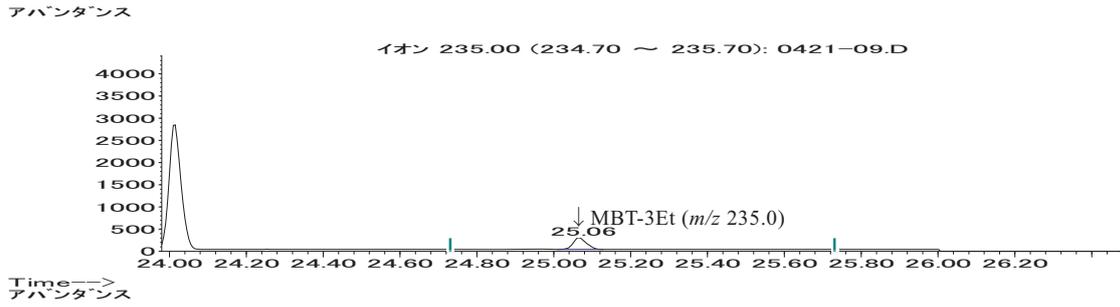


図 2-2 MDL 測定時のクロマトグラム (モノブチルスズ化合物)  
 (サロゲート内標準物質 100 ng/mL  
 シリンジスパイク内標準物質 100 ng/mL)

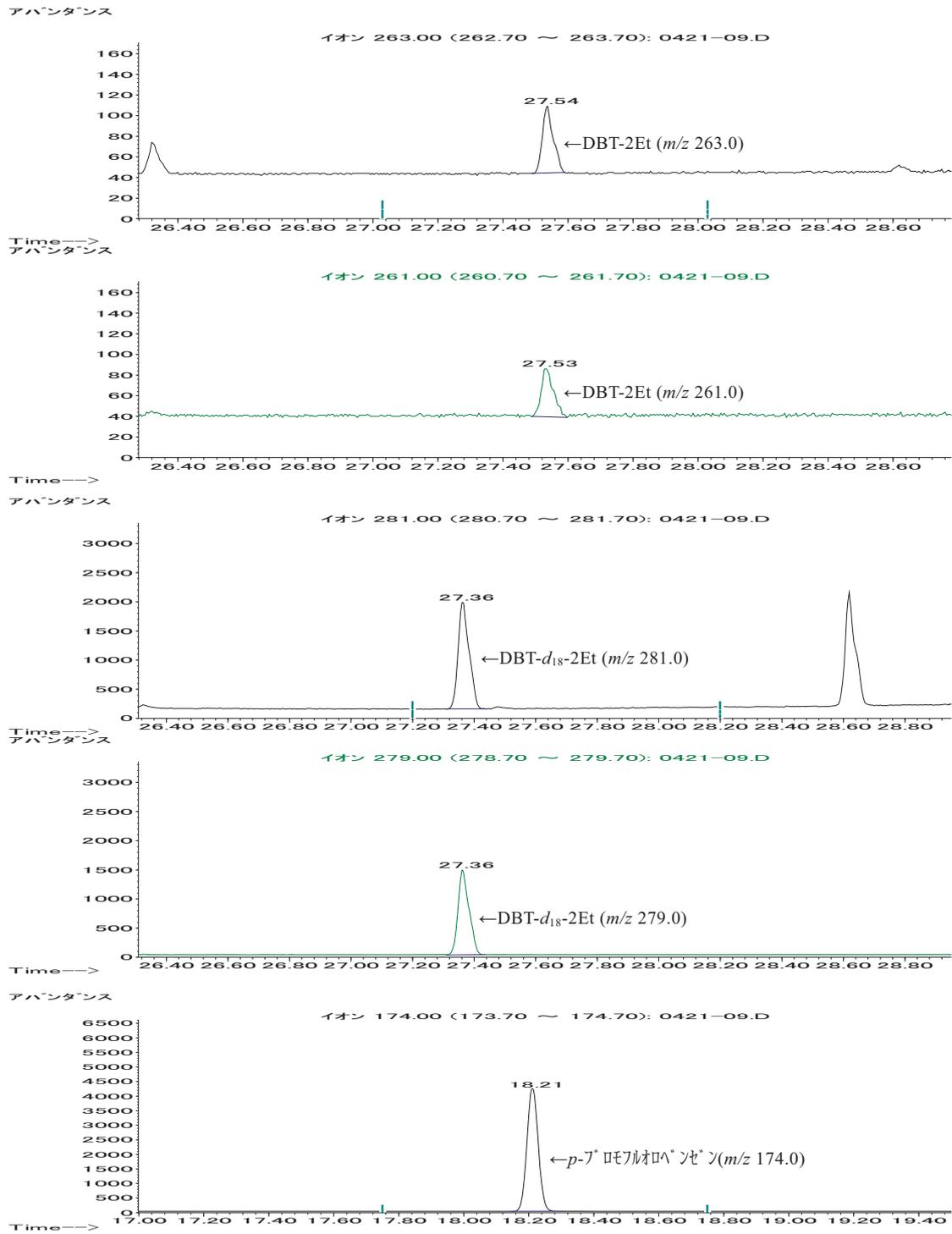


図 2-3 MDL 測定時のクロマトグラム (ジブチルスズ化合物)  
 (サロゲート内標準物質 100 ng/mL  
 シリンジスパイク内標準物質 100 ng/mL)

## §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。

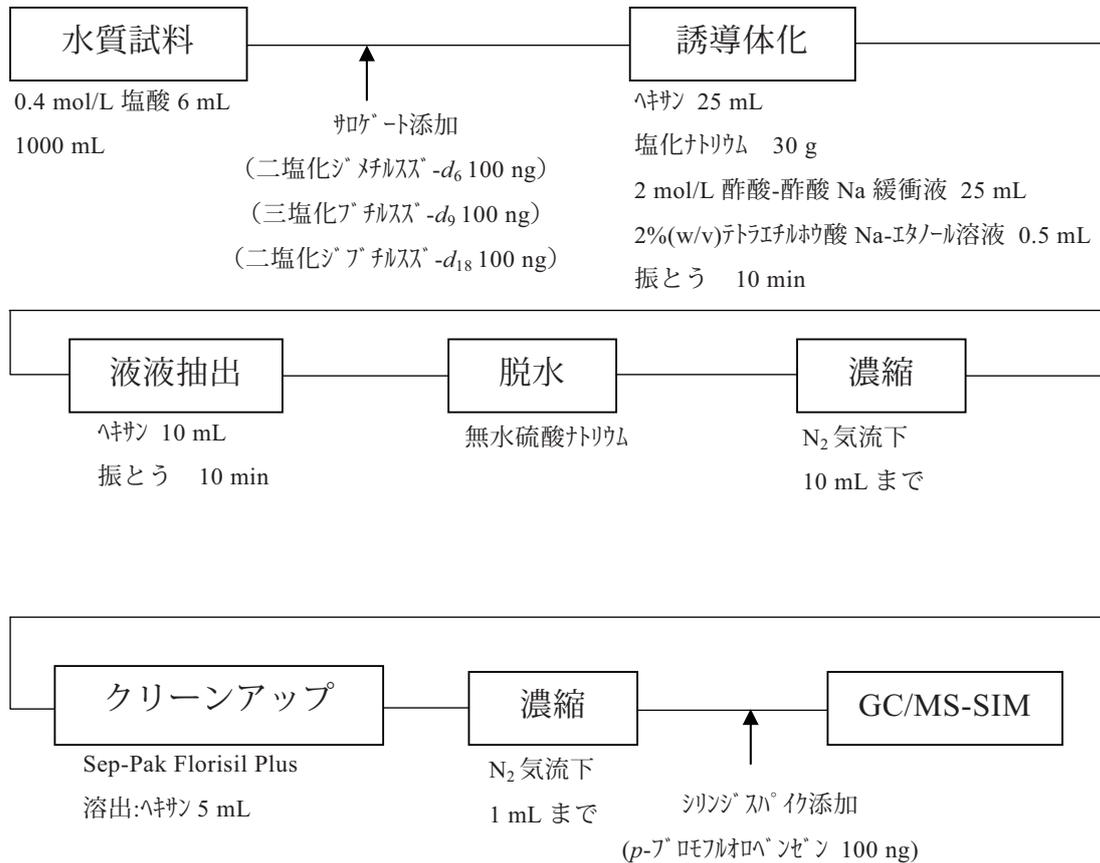


図3 分析法のフローチャート

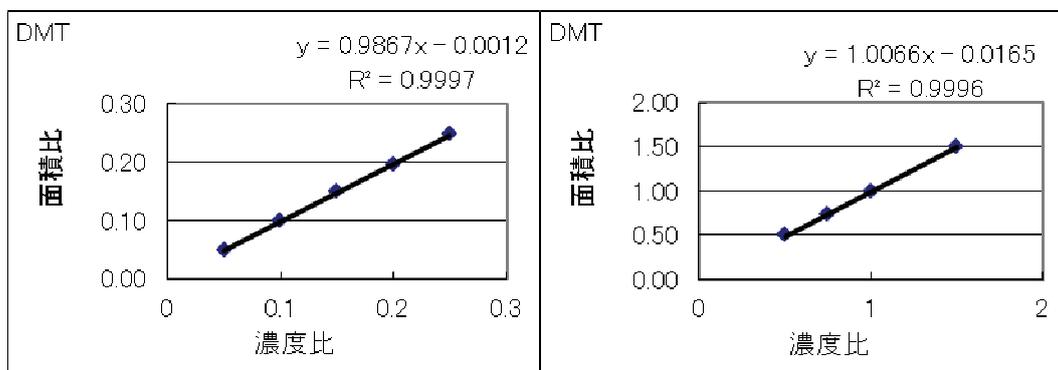
テトラエチルホウ酸ナトリウムの劣化については、本件分析法では重要な留意点であるが、分析法に記述がなく、これを載せる必要があるとの意見があった。以下に、各種資料からの引用を数例、記載する。

・ 底質調査法、II 6.5 有機すず化合物、6.5.2 (参考法)エチル誘導體化法、注(1)(336ページ)には次の記述がある。「テトラエチルホウ酸ナトリウムは白色の粉末であるが、開封後は徐々に黄変する。試薬ビンをチャック付きビニール袋に入れて冷凍保存することにより黄変を抑えることができる。また、試薬が紙製のワイパー等に付着すると数十秒後に発火するため、試薬をふき取ったワイパー等は直ちに水に浸ける。」日本分析学会の資料に「エチル化は試薬が高価で開封後は長期保存不可」とある。(http://www.jsac.or.jp/~gc/pdf/330/330\_03.pdf)

・ 国立医薬品食品衛生研究所「平成20年度家庭用品検査費報告書トリフェニル錫化合物及びトリブチル錫化合物の試験法の改定」(http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/2r9852000002ngtu-att/2r9852000002ngzi.pdf)にも「エチル化誘導體は、誘導體後は比較的安定である。しかし、テトラエチルホウ酸ナトリウムは高価であり、試薬瓶(アンプル)開封後は、分解(黄変)し易く長期保存に適さない。」とある。この報告書にはテトラエチルホウ酸ナトリウムは「冷暗所で一週間保存した5%エタノール溶液でも、反応効率の変化はなかった。」との記述がある。(2016(H28)精査等検討会コメント)

〔検量線〕

検量線を図 4-1～4-3 に、検量線作成データを表 5-1～5-3 に示す。



濃度(ng/mL) → (5) (10) (15) (20) (25)

(対象物質 5.00～25.0 ng/mL)

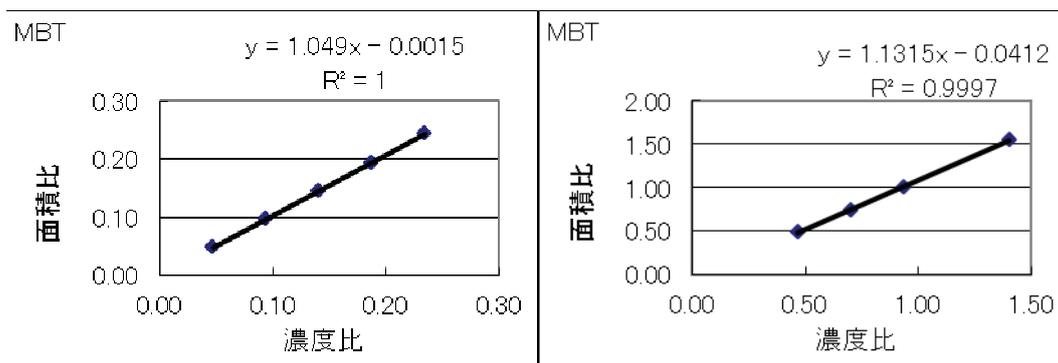
(サロゲート内標準 100 ng/mL)

濃度(ng/mL) → (50)(75)(100)(150)

(対象物質 50.0～150 ng/mL)

(サロゲート内標準 100 ng/mL)

図 4-1 ジメチルスズ化合物の検量線



濃度(ng/mL) → (5) (10) (15) (20) (25)

(対象物質 5.00～25.0 ng/mL)

(サロゲート内標準 100 ng/mL)

濃度(ng/mL) → (50)(75)(100)(150)

(対象物質 50.0～150 ng/mL)

(サロゲート内標準 100 ng/mL)

図 4-2 モノブチルスズ化合物の検量線

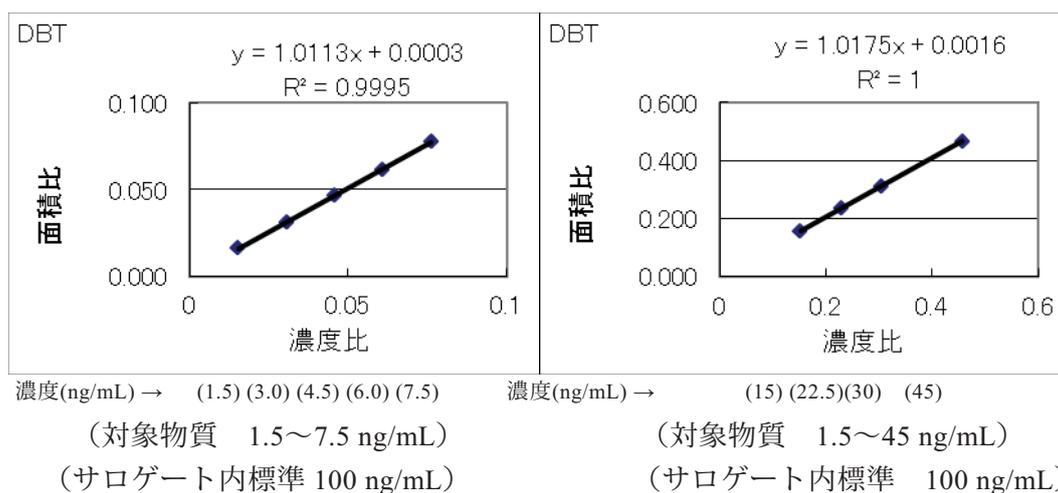


図 4-3 ジブチルスズ化合物の検量線

表 5-1 ジメチルスズ化合物検量線作成用データ

濃度比	濃度* <sup>1</sup> (ng/mL) ( <i>C<sub>s</sub></i> )	応答値		応答値比 ( <i>A<sub>s</sub>/A<sub>is</sub></i> )
		対象物質応答値 ( <i>A<sub>s</sub></i> )	サロゲート内標準物質 応答値( <i>A<sub>is</sub></i> )* <sup>2</sup>	
		DMT-2Et ( <i>m/z</i> 179.0)	DMT- <i>d</i> <sub>6</sub> -2Et ( <i>m/z</i> 185.0)	
0.05	5.03	2017	42608	0.0473
0.10	10.1	4248	43386	0.0979
0.15	15.1	5904	39858	0.148
0.20	20.1	8308	42878	0.194
0.25	25.1	10871	44262	0.246
0.50	50.3	25234	50981	0.495
0.75	75.4	31563	43199	0.731
1.0	101	41344	42223	0.979
1.5	151	67694	45236	1.50

\*1：濃度はすべて塩化物換算

\*2：サロゲート内標準濃度(*C<sub>is</sub>*)100 ng/mL

表 5-2 モノブチルスズ化合物検量線作成用データ

濃度比	濃度* <sup>1</sup> (ng/mL) (Cs)	応答値		応答値比 (As/Ais)
		対象物質応答値 (As)	サロゲート内標準物質 応答値(Ais) * <sup>2</sup>	
		MBT-3Et (m/z 235.0)	MBT-d <sub>9</sub> -3Et (m/z 244.0)	
0.05	5.32	4277	89234	0.0479
0.09	10.6	8463	87915	0.0963
0.14	16.0	12578	86127	0.146
0.19	21.3	17262	88901	0.194
0.23	26.6	21523	88071	0.244
0.47	53.2	44952	90696	0.496
0.70	79.8	68288	91322	0.748
0.94	106	92119	91160	1.01
1.4	160	139522	89906	1.55

\*1：濃度はすべて塩化物換算

\*2：サロゲート内標準濃度(Cis)100 ng/mL

表 5-3 ジブチルスズ化合物検量線作成用データ

濃度比	濃度* <sup>1</sup> (ng/mL) (Cs)	応答値		応答値比 (As/Ais)
		対象物質応答値 (As)	サロゲート内標準物質 応答値(Ais) * <sup>2</sup>	
		DBT-2Et (m/z 263.0)	DBT-d <sub>18</sub> -2Et (m/z 281.0)	
0.015	1.55	908	56120	0.0162
0.030	3.11	1715	55870	0.0307
0.046	4.66	2485	53450	0.0465
0.061	6.22	3405	55563	0.0613
0.076	7.77	4207	53968	0.0779
0.15	15.5	8765	55813	0.157
0.23	23.3	13334	56922	0.234
0.31	31.1	17616	56727	0.311
0.46	46.6	26337	56377	0.467

\*1：濃度はすべて塩化物換算

\*2：サロゲート内標準濃度(Cis)100 ng/mL

### 〔クロマトグラム〕

標準物質、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質のクロマトグラムを図 5-1～5-7 に示す。

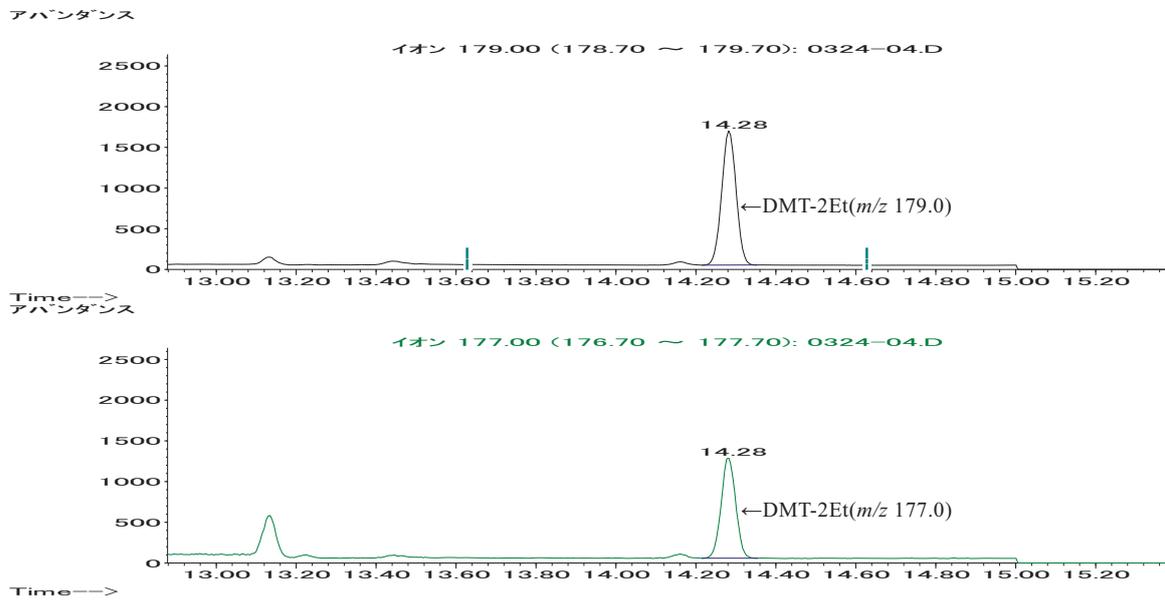


図 5-1 DMT-2Et のクロマトグラム(100 ng/mL)

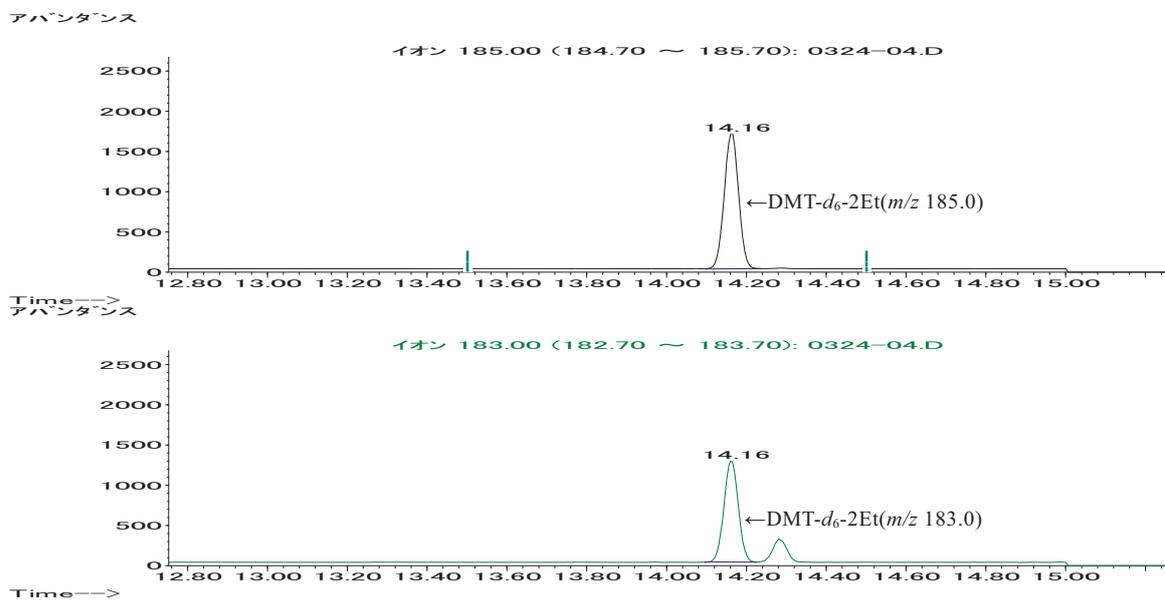


図 5-2 DMT-*d*<sub>6</sub>-2Et のクロマトグラム(100 ng/mL)

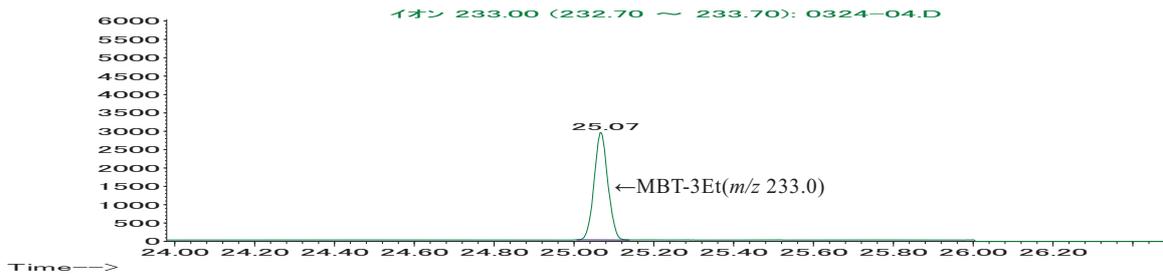
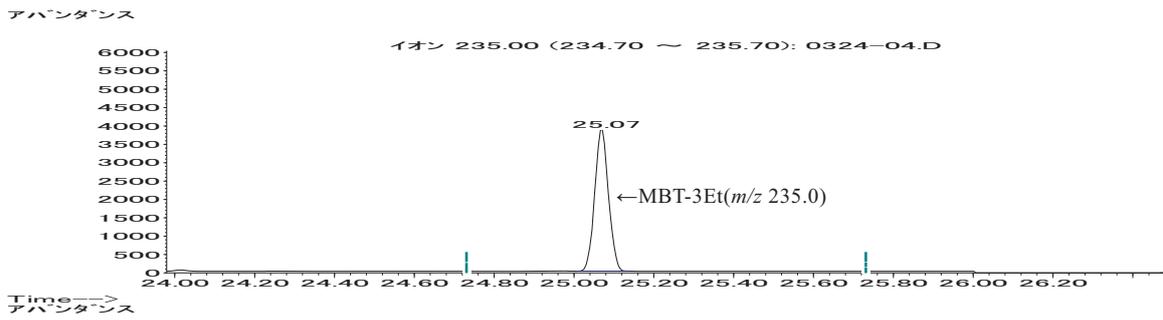


図 5-3 MBT-3Et のクロマトグラム(100 ng/mL)

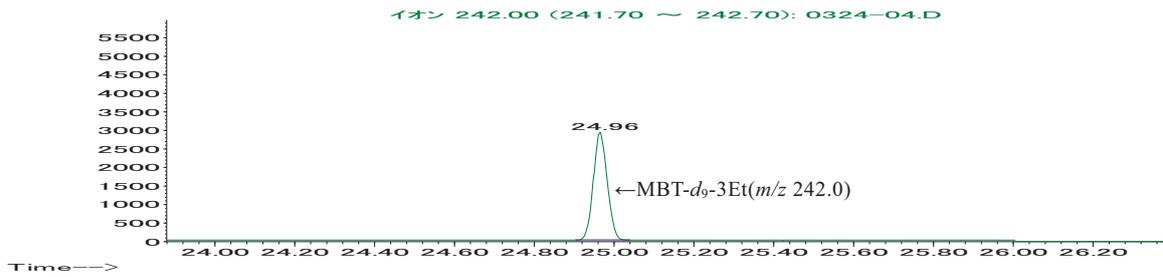
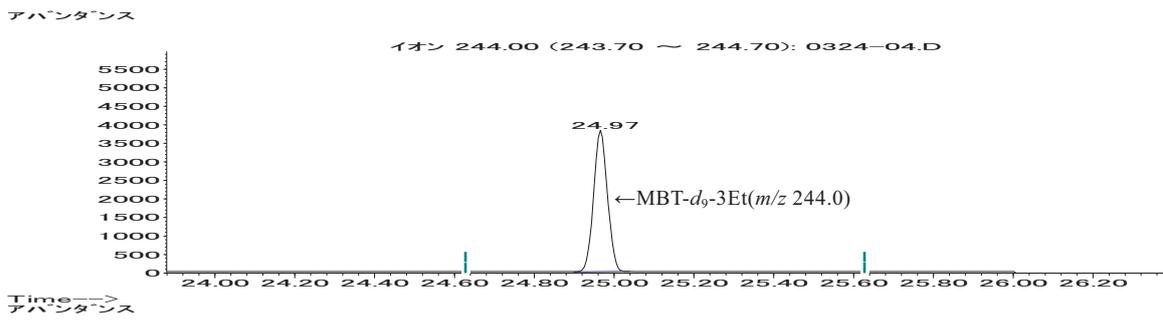


図 5-4 MBT-d<sub>9</sub>-3Et のクロマトグラム(100 ng/mL)

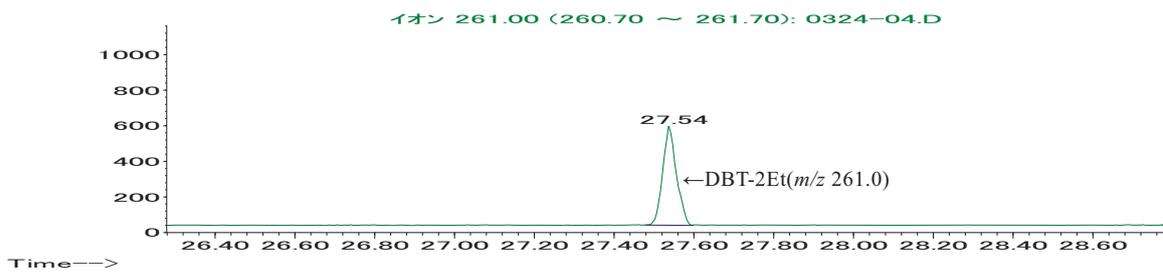
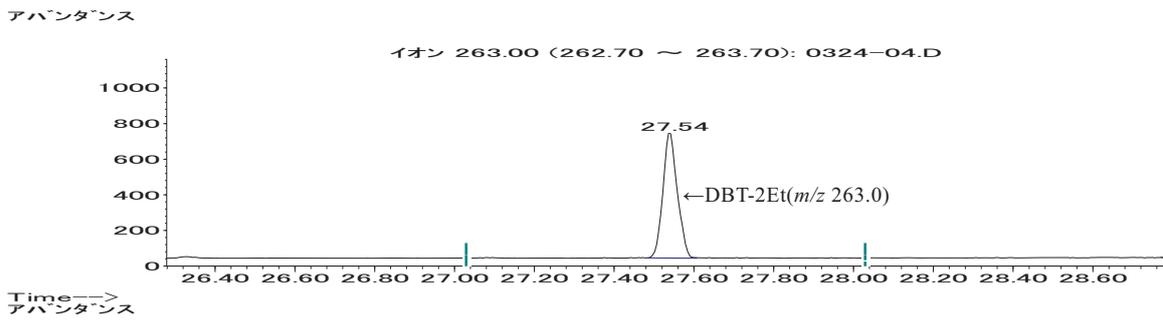


図 5-5 DBT-2Et のクロマトグラム(100 ng/mL)

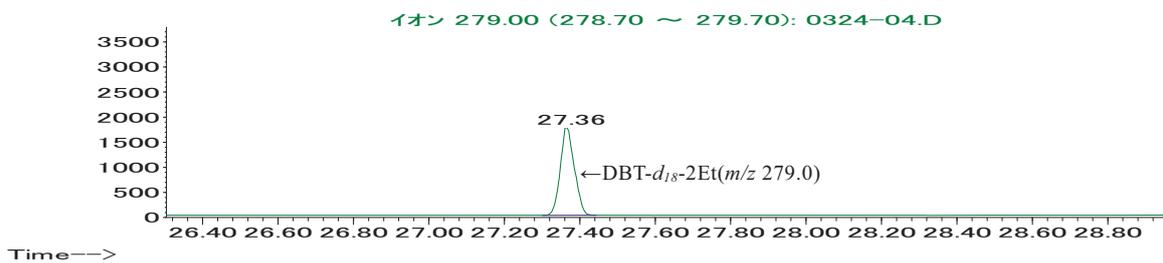
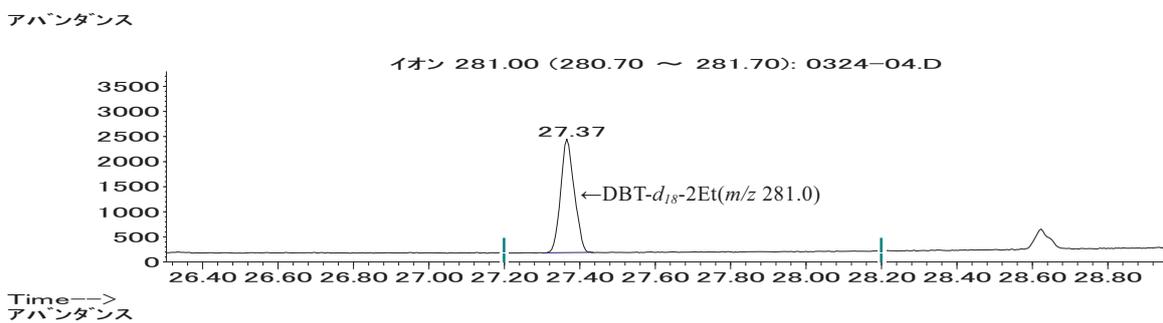


図 5-6 DBT-d<sub>18</sub>-2Et のクロマトグラム(100 ng/mL)

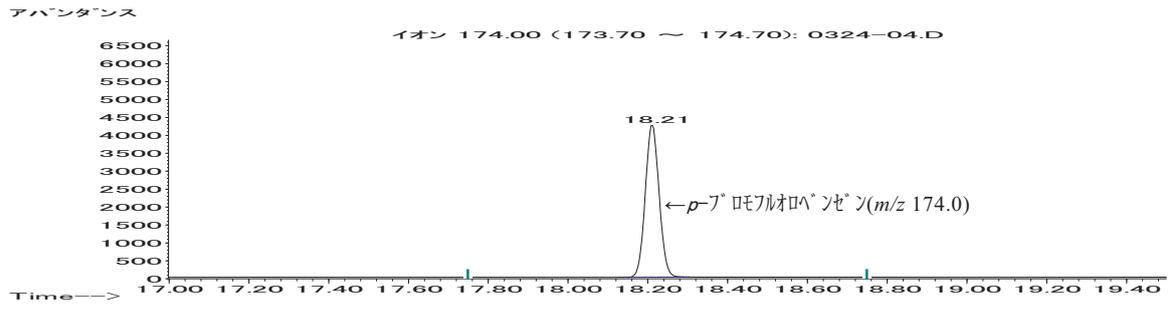


図 5-7 シリンジスパイク内標準物質のクロマトグラム(100 ng/mL)

〔マススペクトル〕

標準物質、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質の誘導体化物のマススペクトルを図 6-1～6-7 に示す。

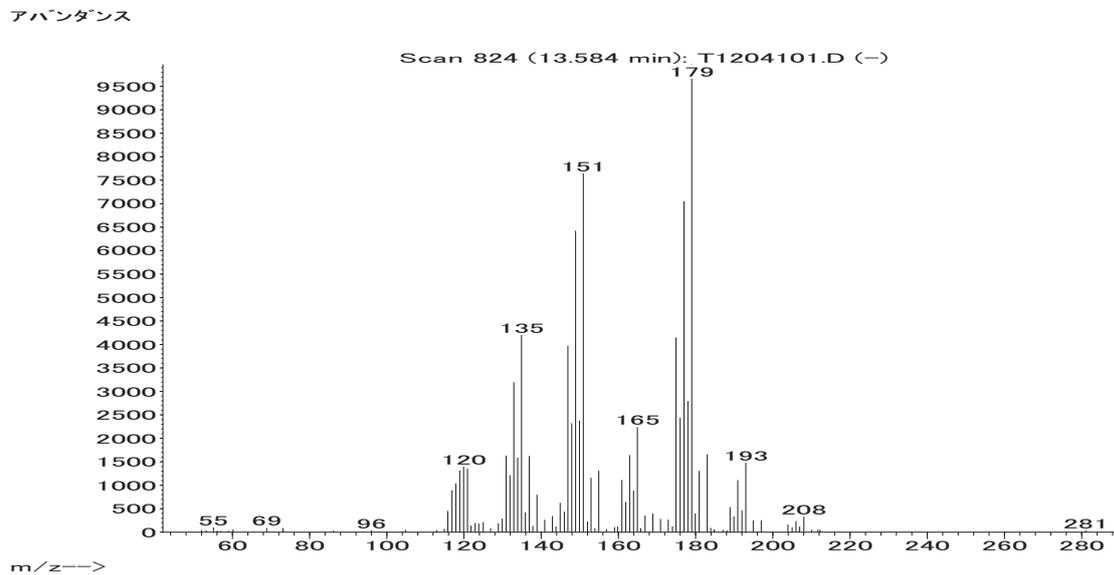


図 6-1 DMT-2Et のマススペクトル

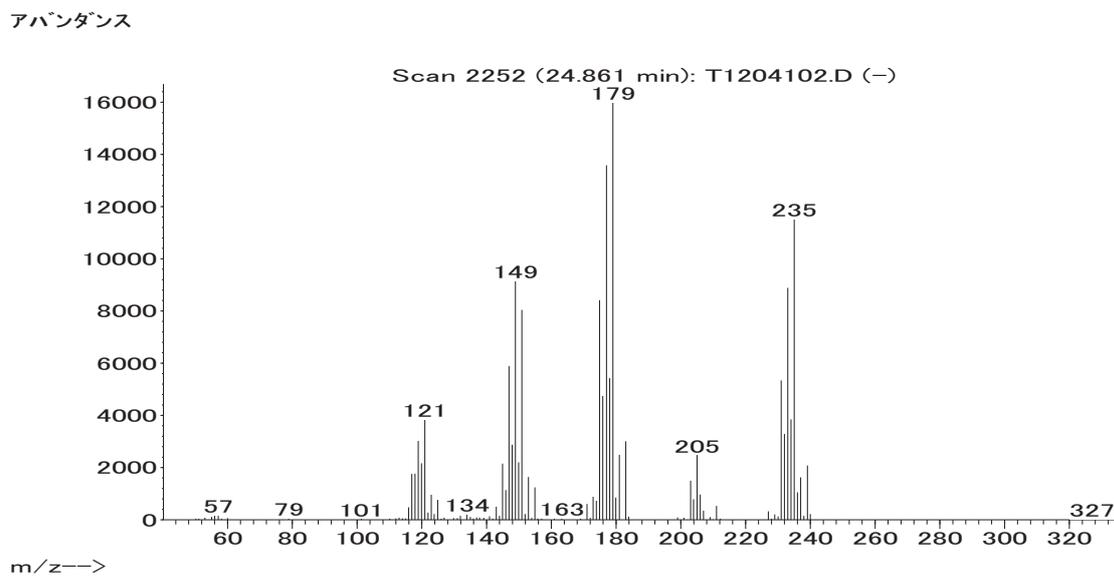


図 6-2 MBT-3Et のマススペクトル

アバundance

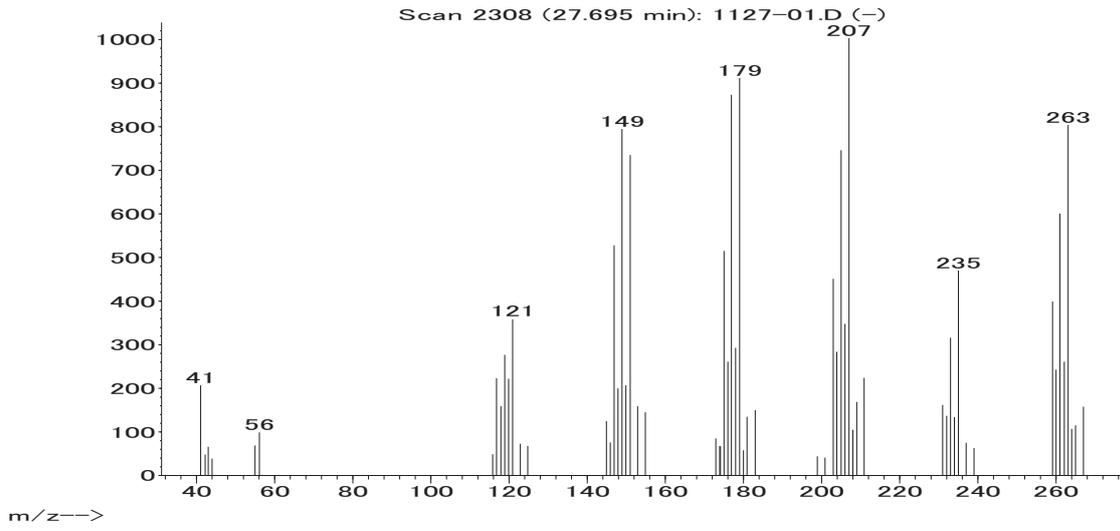


図 6-3 DBT-2Et のマススペクトル

アバundance

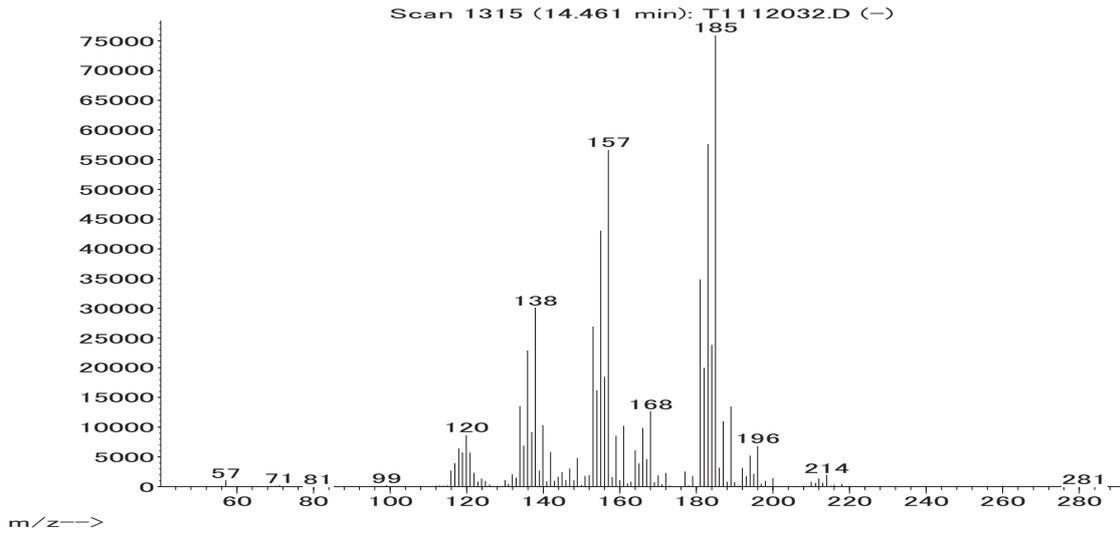


図 6-4 DMT-*d*<sub>6</sub>-2Et のマススペクトル

アバundance

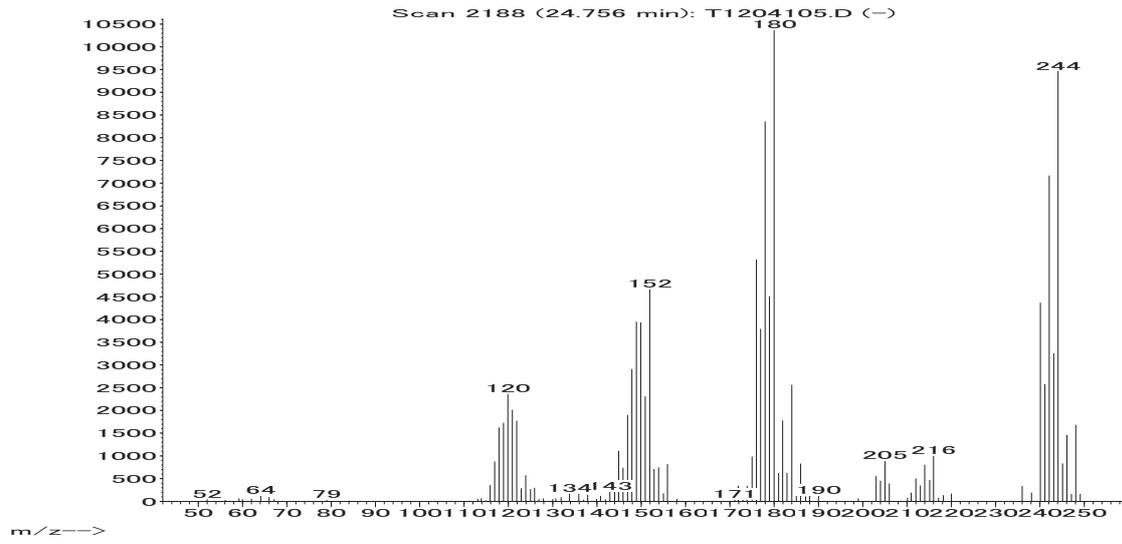


図 6-5 MBT- $d_9$ -3Et のマススペクトル

アバundance

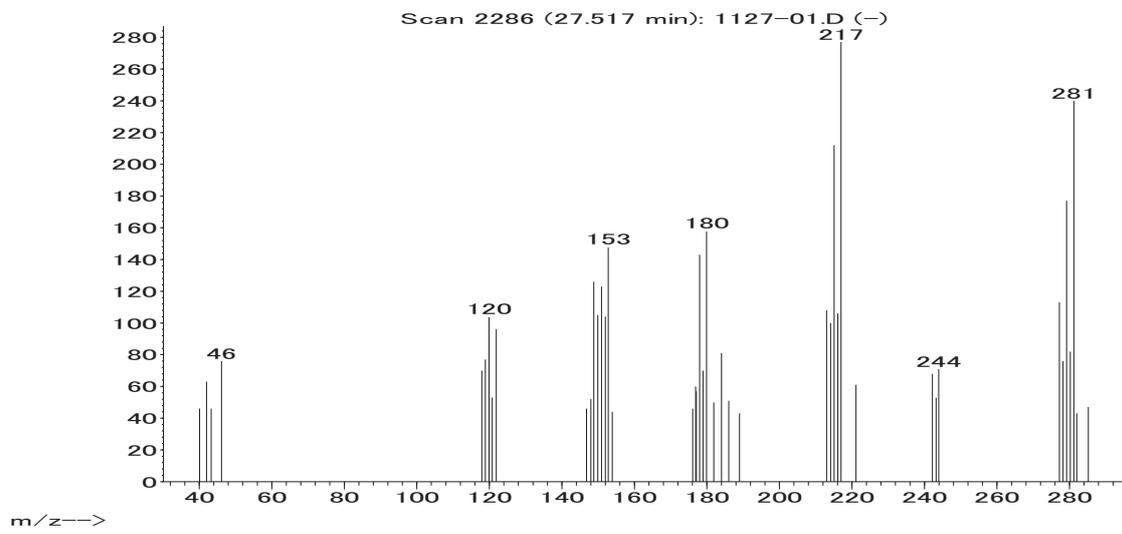


図 6-6 DBT- $d_{18}$ -2Et のマススペクトル

アバンダンス

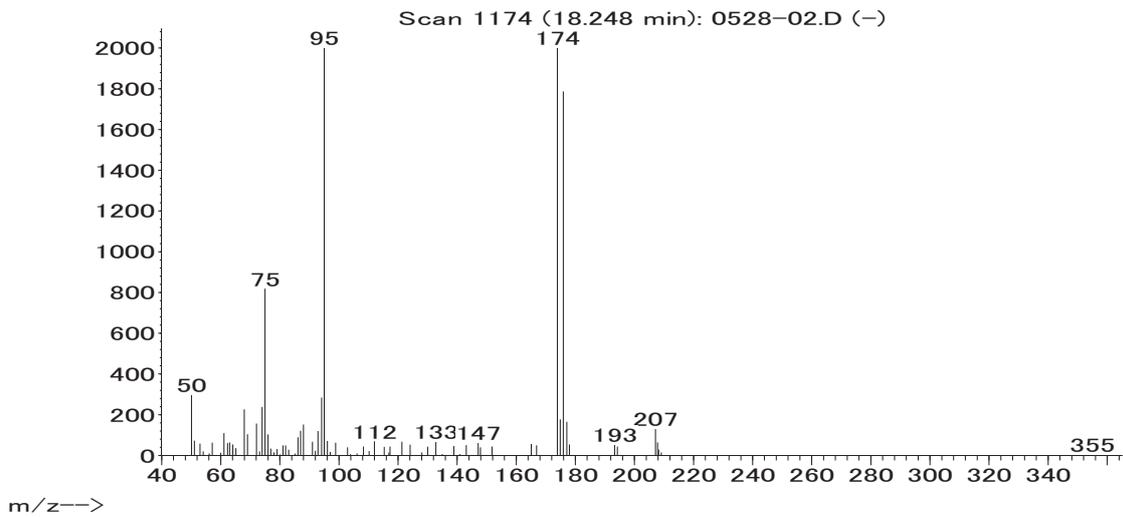


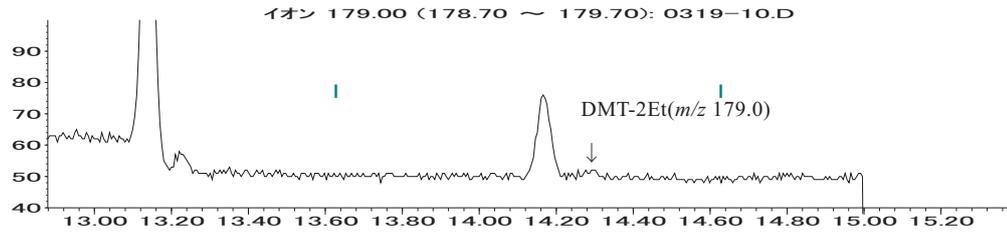
図 6-7 シリンジスパイク内標準物質のマススペクトル

### 〔操作ブランク試験〕

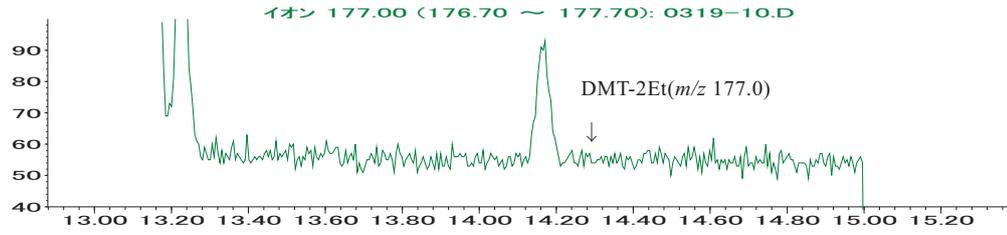
操作ブランク試験の結果はジメチルスズ化合物、モノブチルスズ化合物及びジブチルスズ化合物ともに不検出（モノブチルスズ化合物については MDL 未満）であった。操作ブランクのクロマトグラムを図 7-1～7-3 に示す。

2014(H26)分析法では、MBTの分解抑止のためあらかじめ塩酸を入れた採取容器を使用しているが、2015(H27)調査において、これがブランク発生の要因となっていると考えられる事例があった。ブランクの発生箇所を明確にするという観点からも、試料採取前に十分にブランク確認を行っておく必要がある。MBTを測定対象としない場合は、塩酸添加を行ってない H9 白本分析法を考慮して操作手順を変更することも必要である。(2016(H28)年度精査等検討会コメント)

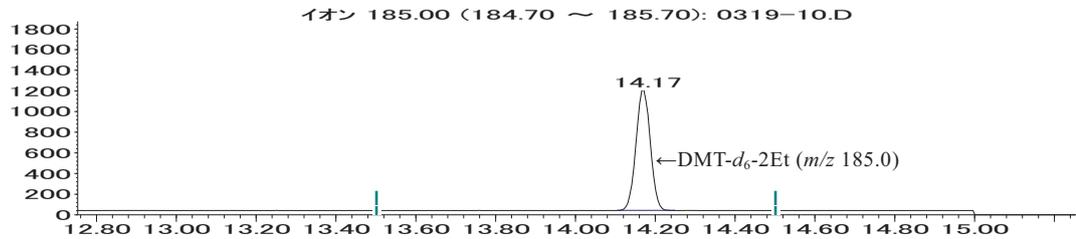
アバundance



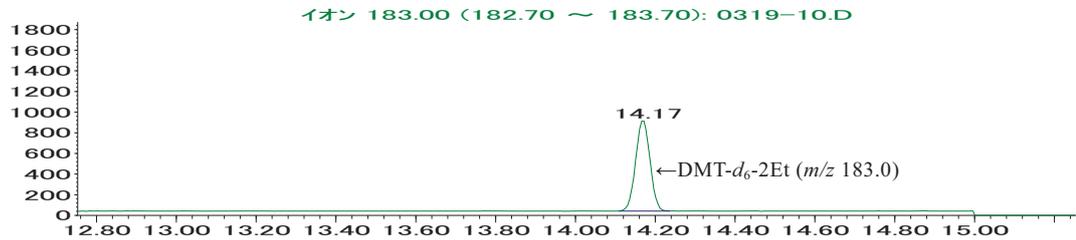
アバundance



アバundance



アバundance



アバundance

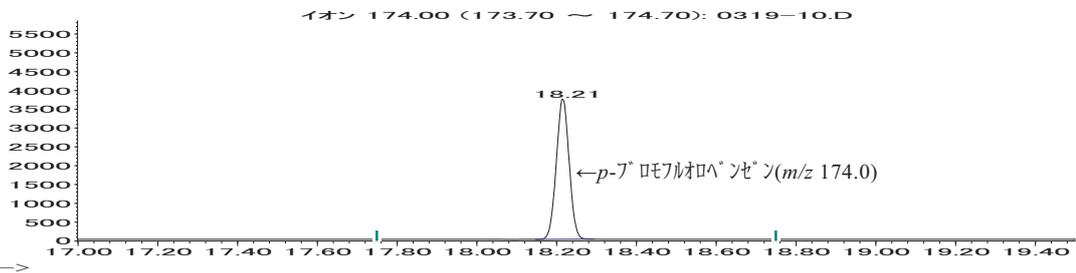
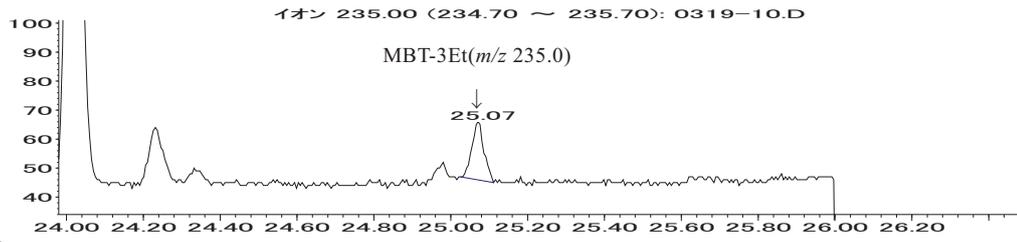
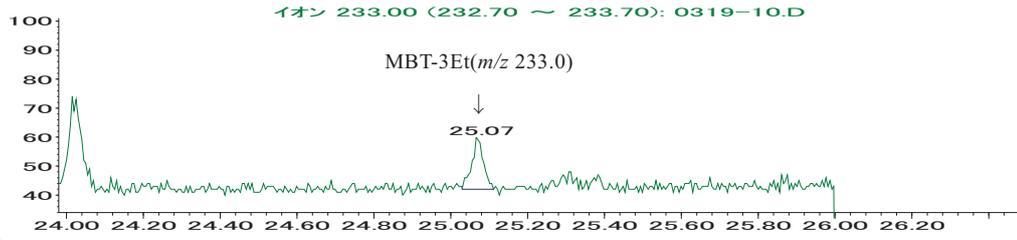


図 7-1 操作ブランクのクロマトグラム (ジメチルスズ化合物)

アバundance

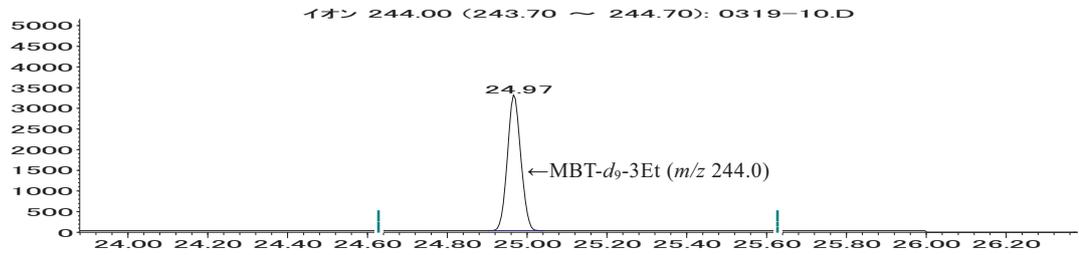


Time-->  
アバundance

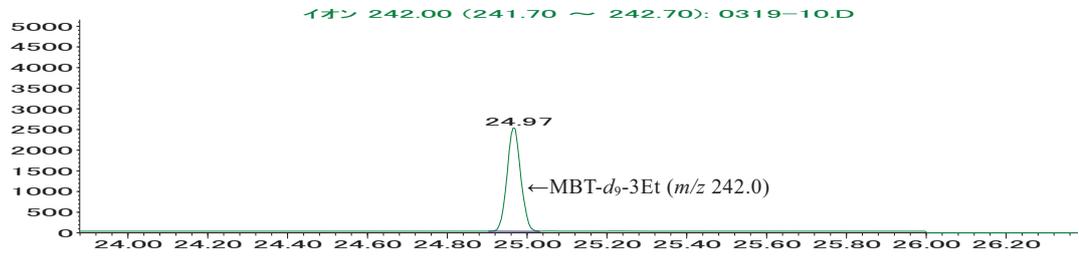


Time-->  
アバundance

アバundance



Time-->  
アバundance



Time-->  
アバundance

アバundance

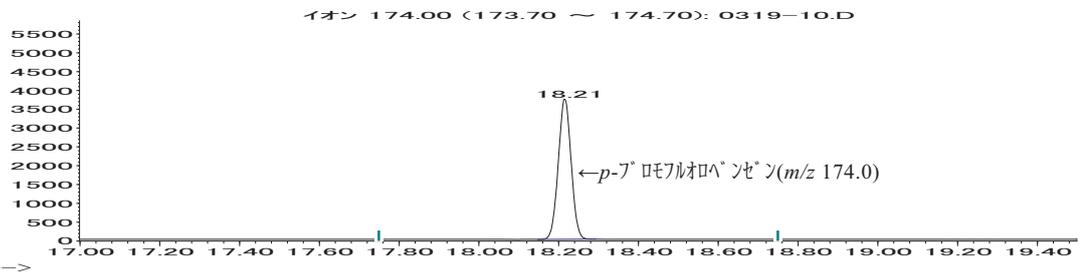
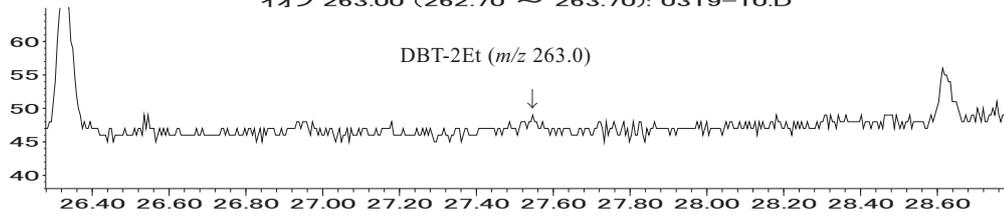


図 7-2 操作ブランクのクロマトグラム (モノブチルスズ化合物)

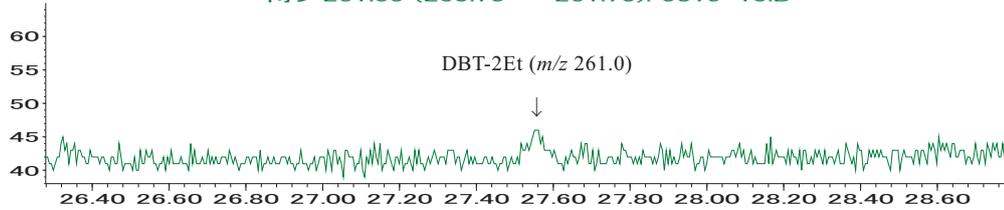
アバundance

イオン 263.00 (262.70 ~ 263.70): 0319-10.D



Time-->  
アバundance

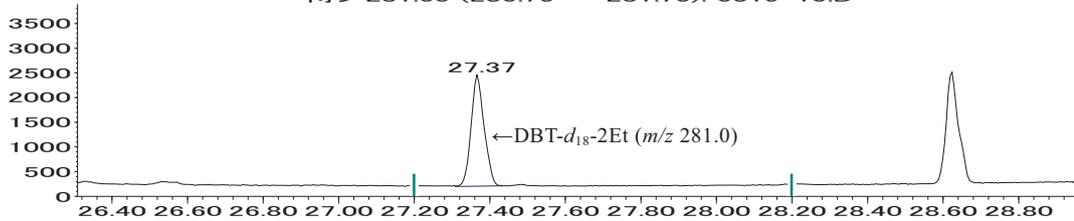
イオン 261.00 (260.70 ~ 261.70): 0319-10.D



Time-->

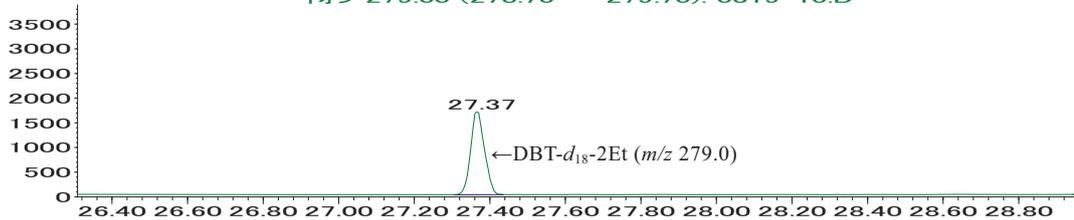
アバundance

イオン 281.00 (280.70 ~ 281.70): 0319-10.D



Time-->  
アバundance

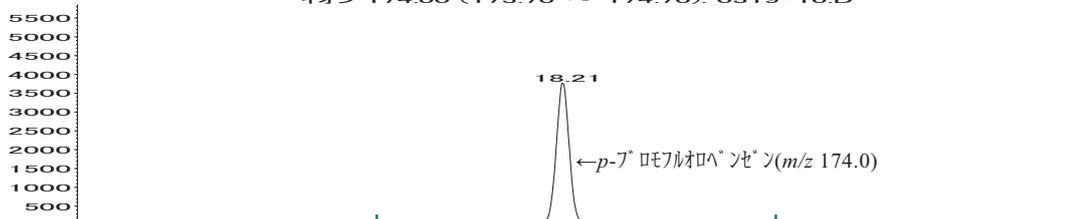
イオン 279.00 (278.70 ~ 279.70): 0319-10.D



Time-->

アバundance

イオン 174.00 (173.70 ~ 174.70): 0319-10.D



Time-->

図 7-3 操作ブランクのクロマトグラム (ジブチルスズ化合物)

〔添加回収試験〕

海水（和歌浦港）への標準物質添加回収試験結果を表 6 に、また測定時のクロマトグラムを図 8-1～8-4 に示す。回収率は良好であった。

表 6 添加回収試験結果

物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	最終液 量(mL)	試験 数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動 係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
ジメチル スルホン 化合物	1000	無添加	1	2	1.49	—	—	73
	1000	101	1	5	99.2	99	1.3	76
モノメチル スルホン 化合物	1000	無添加	1	2	1.24	—	—	89
	1000	106	1	5	103	96	1.4	102
ジブチル スルホン 化合物	1000	無添加	1	2	0.706	—	—	99
	1000	31	1	5	31.0	97	4.3	110

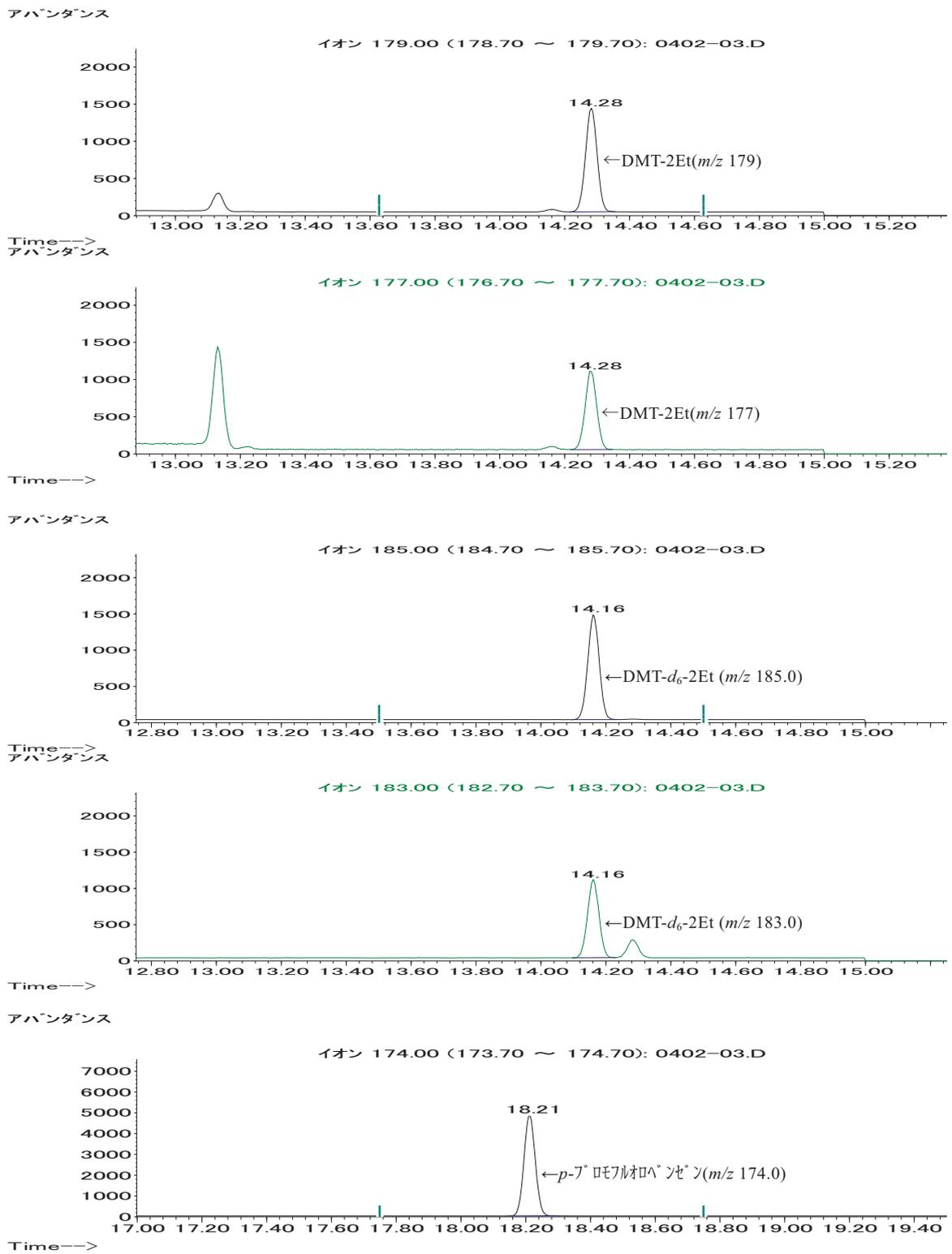


図 8-1 添加回収試験のクロマトグラム (ジメチルスズ化合物)

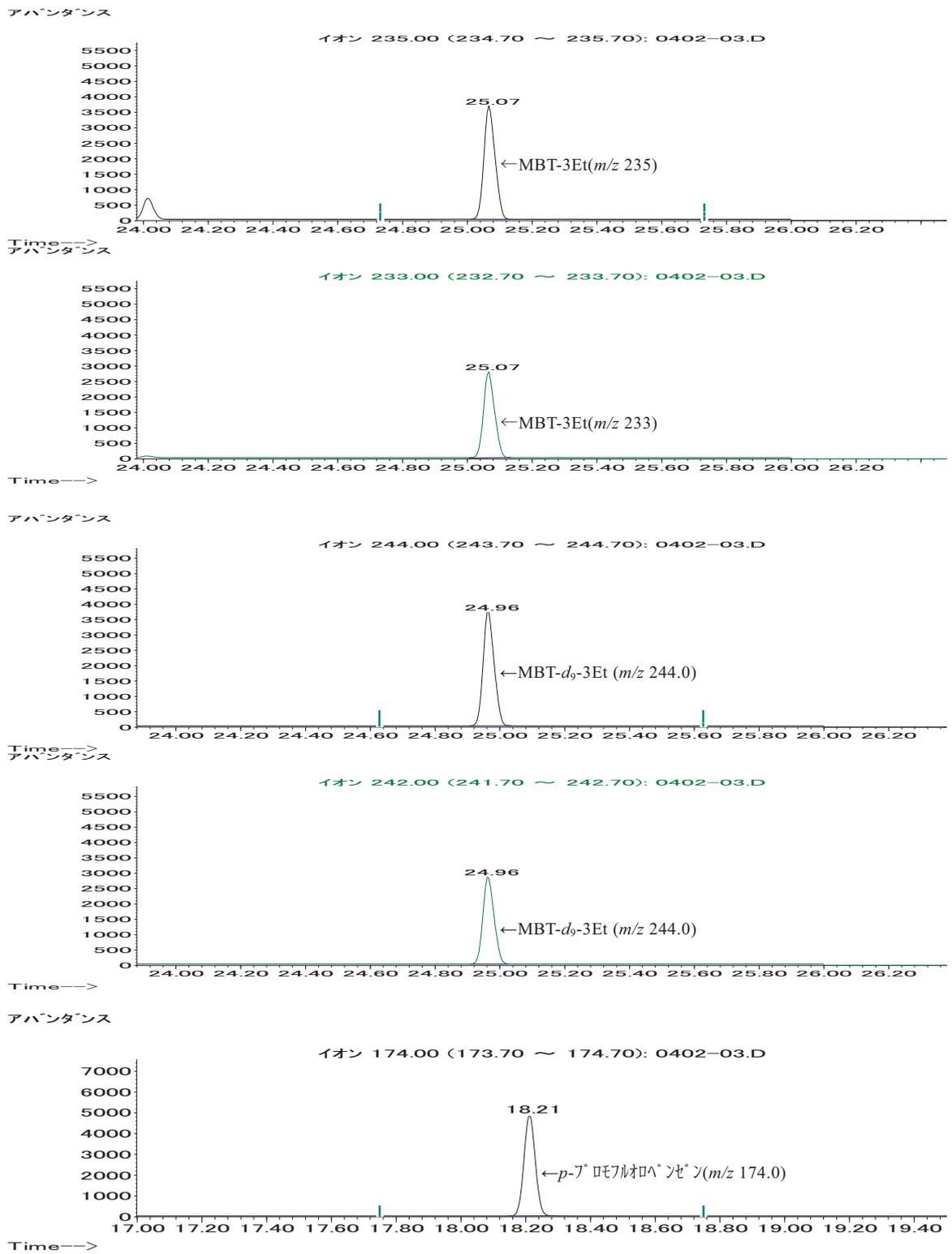


図 8-2 添加回収試験のクロマトグラム (モノブチルスズ化合物)

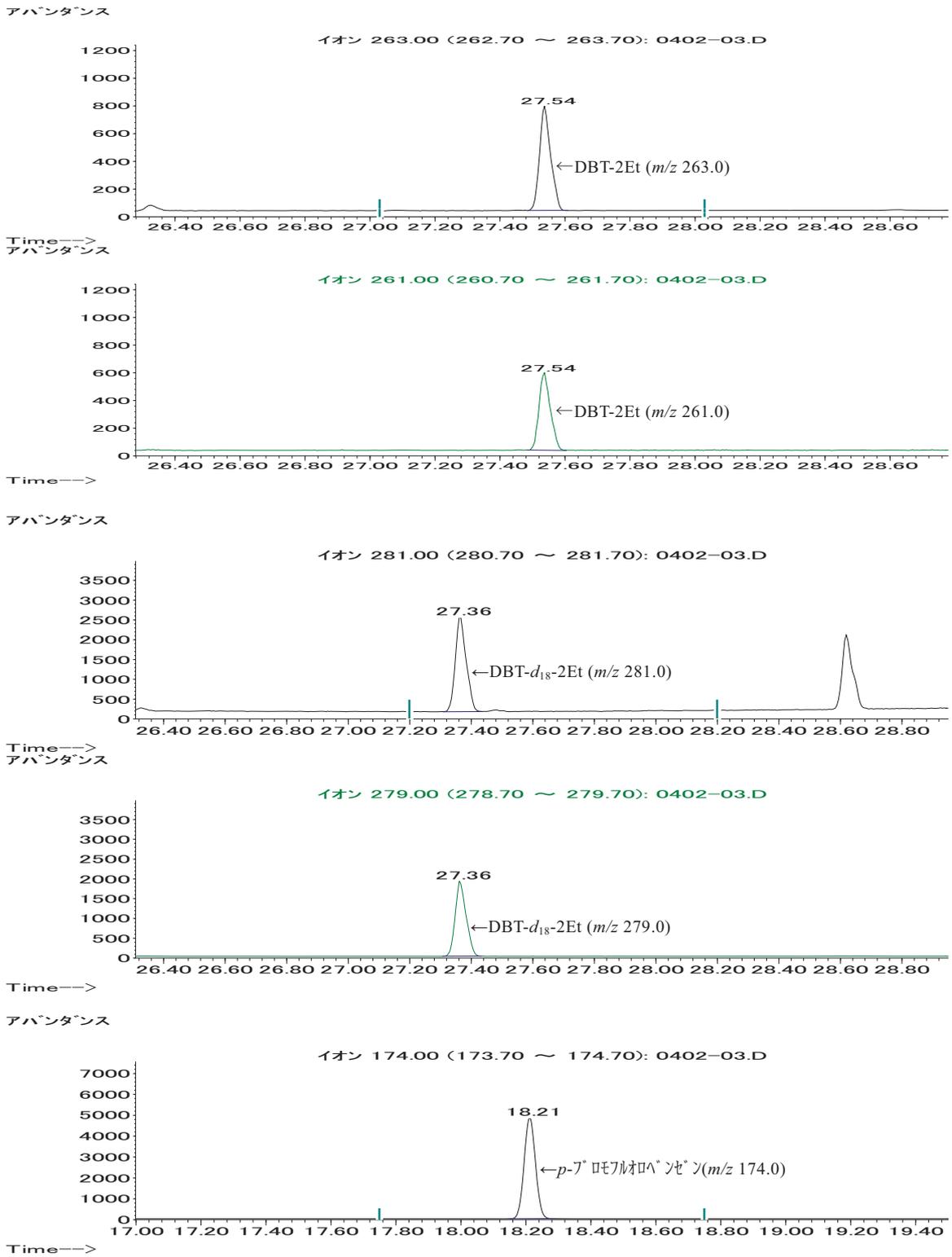


図 8-3 添加回収試験のクロマトグラム (ジブチルスズ化合物)

### 〔保存性試験〕

環境水、抽出液及び標準液における保存性試験結果を表7に示す。

環境水については【試料の採取及び保存】に示したように、ジメチルスズ化合物、モノブチルスズ化合物、ジブチルスズ化合物を添加した水質試料を冷暗所保存した後、【試料の前処理及び試験液の調製】に従って前処理を行い、その濃度を測定した。

抽出液については、【試料の前処理及び試験液の調製】に従って前処理したものを冷蔵保存し、14日後にその濃度を測定した。

標準液については検量線用標準液を冷蔵保存し、1ヶ月後にその濃度を測定した。

ジメチルスズ化合物は河川水、海水ともに濃度低下はみられなかった。一方、モノブチルスズ化合物は河川水、海水ともに濃度低下がみられ、保存7日後にサロゲートを添加すると70%を下回る残存率となり、保存2日目にサロゲートを添加すると90%程度の残存率となった。

このことから、試料は採取後、速やかに試験操作を行うこととし、速やかに行えない場合は冷暗所に保存するとともに、2日を超えて保存する場合は、採取後2日以内にサロゲートを添加し、6日までに抽出操作を完了することとした。

表7 保存性試験結果

物質名	試料名 (サロゲートを添加した時期)		初期濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	残存率(%)		
				7日間	14日間	1ヶ月
ジメチルスズ化合物	環境水	河川水 (保存	0.101	99(72)	—	—
		海水 2日目)	0.101	101(75)	—	—
	環境水	河川水 (保存	0.101	99(72)	—	—
		海水 7日後)	0.101	99(76)	—	—
	抽出液	河川水	101	—	98(64)	—
		河川水	10.1	—	96(64)	—
		海水	101	—	97(65)	—
	標準液	検量線の最低濃度	5.03	—	—	98(102)
		検量線の最高濃度	151	—	—	99(87)
	モノブチルスズ化合物	環境水	河川水 (保存	0.106	89(56)	—
海水 2日目)			0.106	89(71)	—	—
環境水		河川水 (保存	0.106	69(68)	—	—
		海水 7日後)	0.106	66(90)	—	—
抽出液		河川水	106	—	84(54)	—
		河川水	10.6	—	88(74)	—
		海水	106	—	94(80)	—
標準液		検量線の最低濃度	5.32	—	—	102(111)
		検量線の最高濃度	160	—	—	95(90)
ジブチルスズ化合物		環境水	河川水 (保存	0.0311	96(77)	—
	海水 2日目)		0.0311	96(94)	—	—
	環境水	河川水 (保存	0.0311	89(73)	—	—
		海水 7日後)	0.0311	88(91)	—	—
	抽出液	河川水	31.1	—	92(70)	—
		河川水	3.11	—	98(80)	—
		海水	31.1	—	94(85)	—
	標準液	検量線の最低濃度	1.55	—	—	102(108)
		検量線の最高濃度	46.6	—	—	96(88)

\*1: 括弧内の数値はサロゲート回収率

〔クリーンアップの検討〕

対象物質のエチル化誘導体 (ジメチルスズ化合物 1000 ng、モノブチルスズ化合物 1000 ng、ジブチルスズ化合物 1000 ng)、サロゲート内標準物質のエチル化誘導体(1000 ng)を含むヘキサン溶液 10 mL を Sep-Pak Florisil Plus カート

リッジに負荷し、通過した溶液を回収する。さらにヘキサン 10 mL で溶出した溶液を合わせて、溶出液とする。この溶出液への溶出パターンを図 9-1~9-2 に示す。

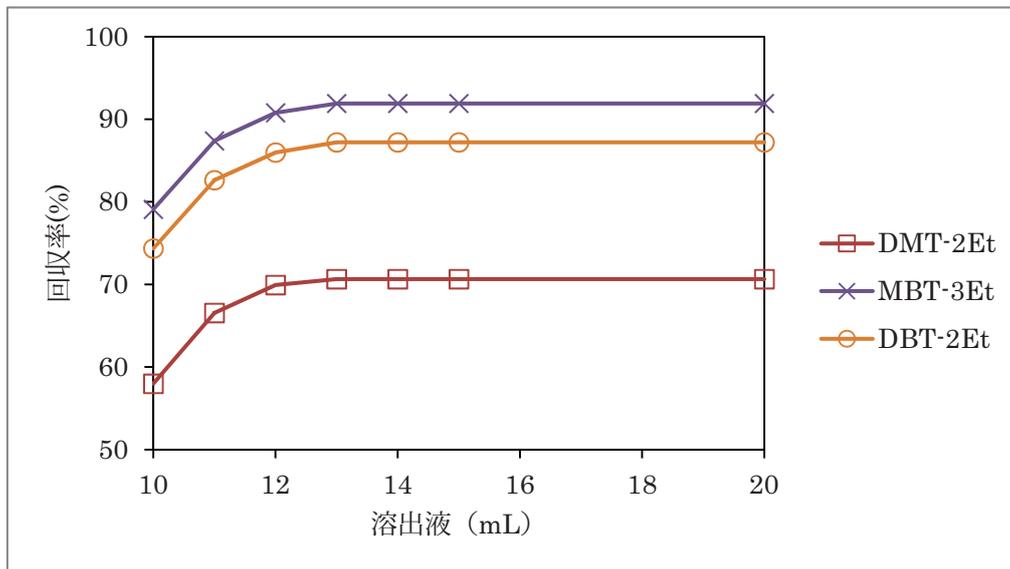


図 9-1 対象物質のエチル化誘導体の溶出パターン

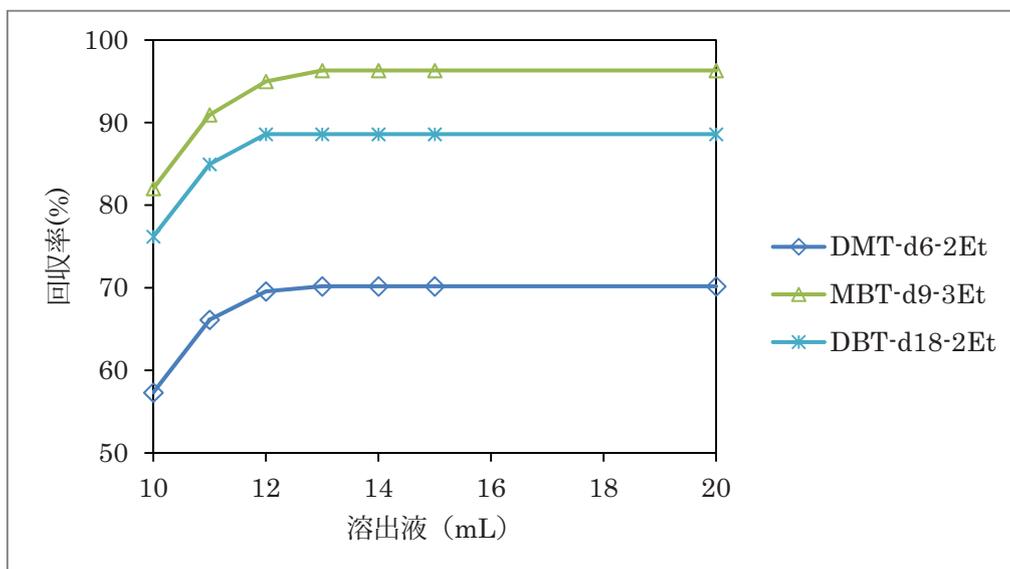


図 9-2 サロゲート内標準物質のエチル誘導体の溶出パターン

〔環境試料の分析例〕

本法を用いて、和歌山県内の河川水（紀の川）を測定した結果、ジメチルスズ化合物については 0.00080  $\mu\text{g/L}$ 、モノブチルスズ化合物については MDL 未満、ジブチルスズ化合物については 0.000366  $\mu\text{g/L}$  検出された。環境試料のクロマトグラムを図 10-1～10-3 に示す。

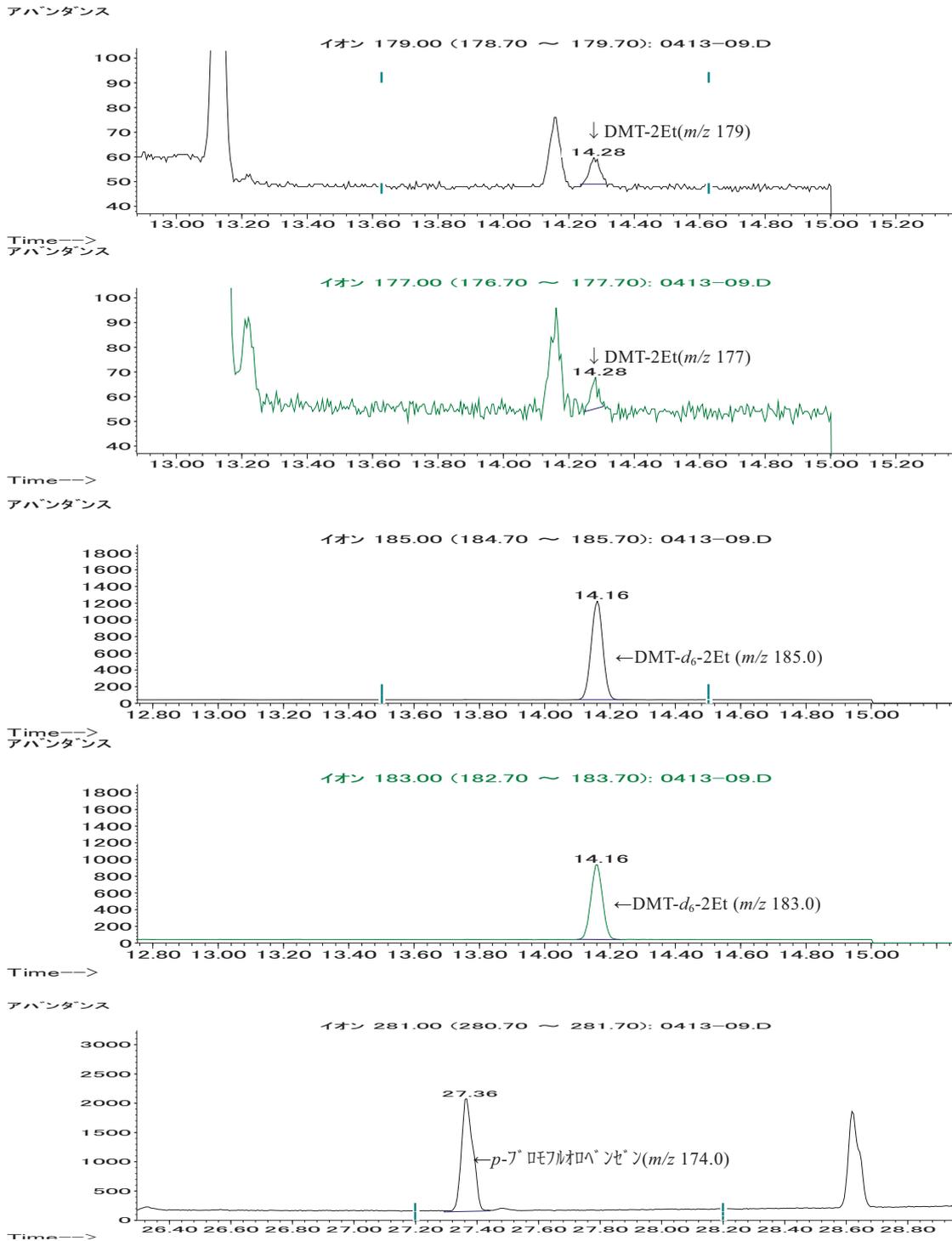


図 10-1 環境試料のクロマトグラム（ジメチルスズ化合物）

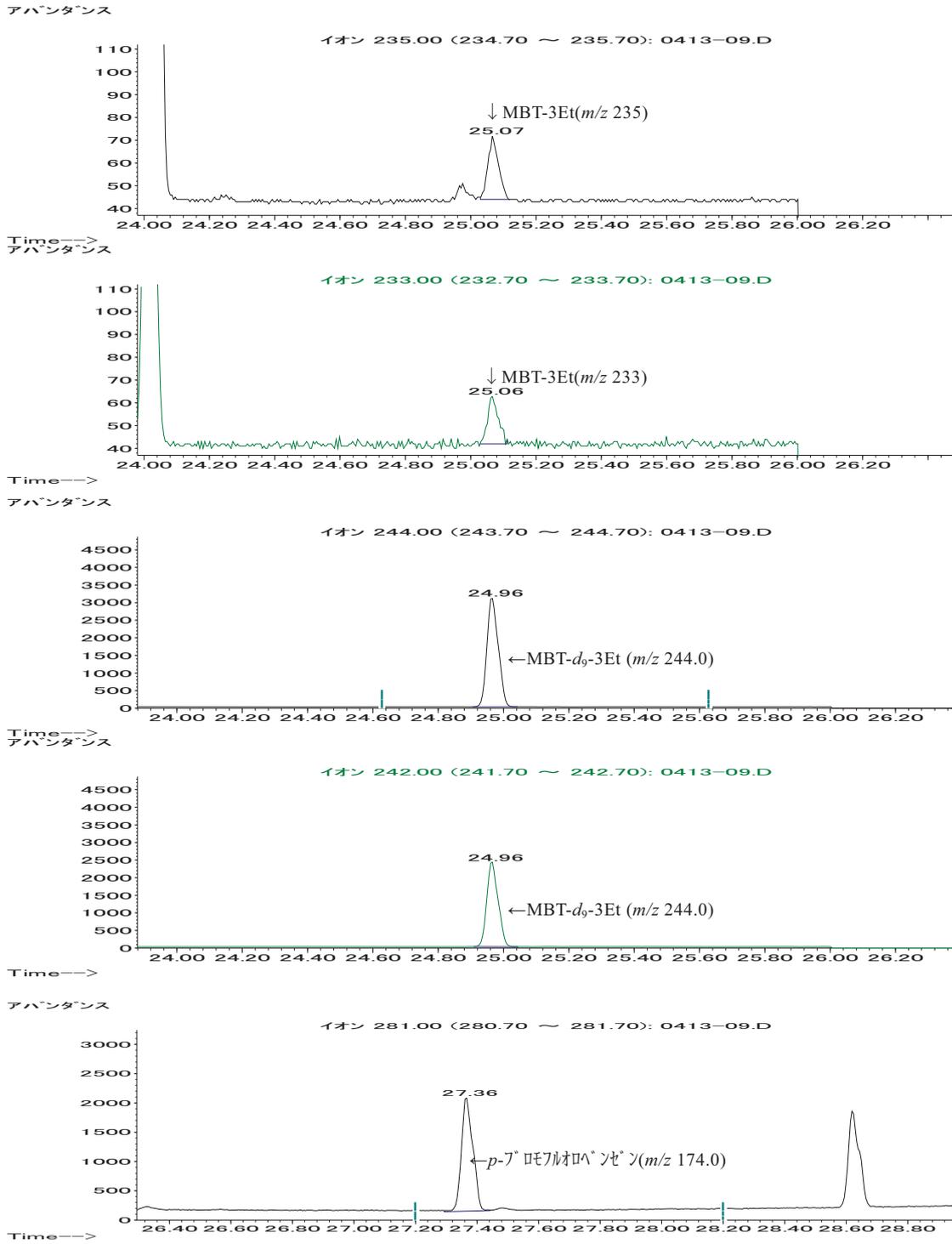


図 10-2 環境試料のクロマトグラム (モノブチルスズ化合物)

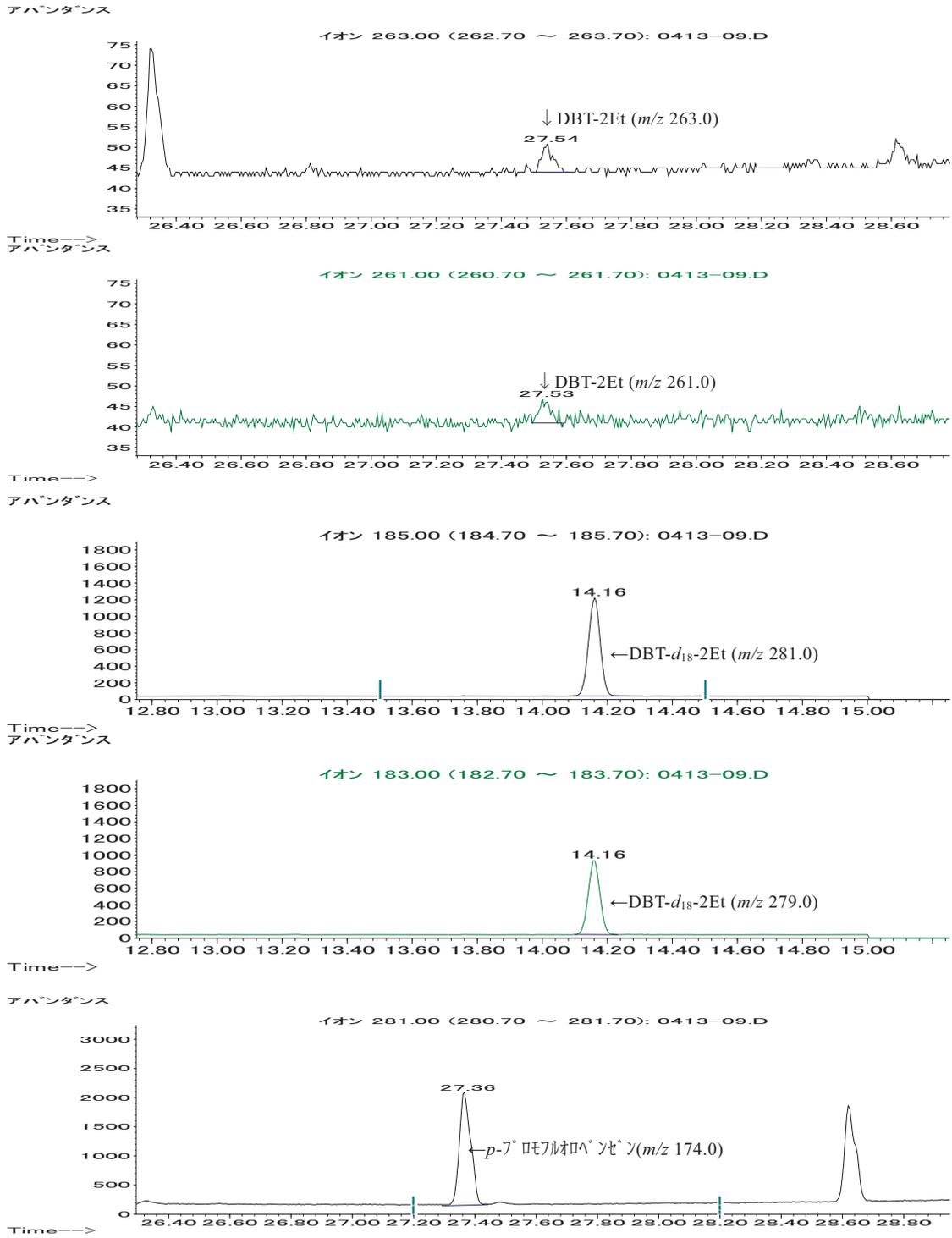


図 10-3 環境試料のクロマトグラム (ジブチルスズ化合物)

### 【評価】

本分析法で用いた GC/MS での IDL は、ジメチルスズ化合物、モノブチルスズ化合物、ジブチルスズ化合物の順に 0.49 ng/mL、0.17 ng/mL、0.20 ng/mL (試料換算濃度 0.00049 µg/L、0.00017 µg/L、0.00020 µg/L) であり、ジメチルスズ化合物の検量線では 5.00~150 ng/mL の範囲で直線性( $r^2>0.99$ )、モノブチルスズ化合物では 5.00~150 ng/mL の範囲で直線性( $r^2>0.99$ )、ジブチルスズ化合物は 1.50~45.0 ng/mL の範囲で直線性( $r^2>0.99$ )が確認された。分析法の MDL 及び MQL は、ジメチルスズ化合物で 0.00080 µg/L 及び 0.0021 µg/L、モノブチルスズ化合物で 0.0017 µg/L 及び 0.0043 µg/L、ジブチルスズ化合物で 0.00026 µg/L 及び 0.00068 µg/L であった。また、添加回収試験の回収率は、ジメチルスズ化合物で 99%、モノブチルスズ化合物で 96%、ジブチルスズ化合物で 97% であった。

### 【参考文献】

- 1) 要調査項目等調査マニュアル (平成 13 年度版)、環境省(2002)
- 2) 化学物質と環境 平成 23 年度化学物質分析法開発調査報告書、環境省 (2012)
- 3) 家庭用品に含有されるトリブチルスズ、トリフェニルスズの分析法 ー 公定分析法の改定にむけてー、薬学雑誌、130、945-954(2010)
- 4) 化学物質と環境 平成 25 年度化学物質分析法開発調査報告書、環境省 (2014)

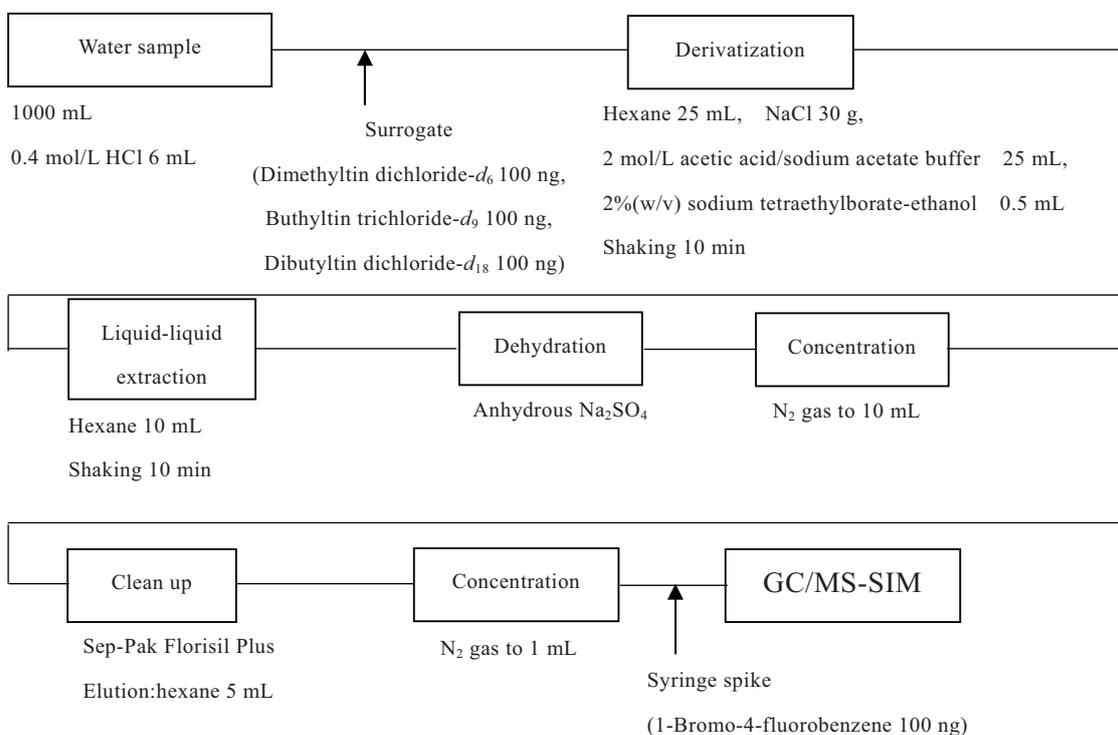
### 【担当者連絡先】

所属先名称 : 和歌山県環境衛生研究センター  
所属先住所 : 〒640-8272 和歌山県和歌山市砂山南 3 丁目 3-45  
TEL:073-423-9570、FAX:073-423-8798  
担当者名 : 山本 道方、奥本 木の実  
E-mail : yamamoto\_m0096@pref.wakayama.lg.jp

## Summary

### Dimethyltin compounds, Butyltin compounds, Dibutyltin compounds

This method provides procedures for the determination of dimethyltin (DMT) compounds, butyltin (MBT) compounds and dibutyltin (DBT) compounds in environmental waters by gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring (GC/MS-SIM). A water sample is taken in a glass bottle containing 6 mL of 0.4 mol/L HCl. The sample is spiked with dimethyltin dichloride- $d_6$ , butyltin trichloride- $d_9$  and dibutyltin dichloride- $d_{18}$  (100 ng each) as surrogates (internal standards). After dimethyltin compounds, butyltin compounds and dibutyltin compounds are derivatized with sodium tetraethyl borate, the ethyl derivatives of dimethyltin compounds, butyltin compounds are extracted with hexane. The extract is dehydrated with anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , and concentrated to approximately 10 mL under nitrogen flow. The concentrate is applied to a Sep-Pak Florisil Plus Long Cartridge. The cartridge is eluted with 5 mL of hexane. The eluate is concentrated to 1 mL under nitrogen flow, and spiked with 100 ng of 1-bromo-4-fluorobenzene as a syringe spike (internal standard). The analytes are determined GC/MS-SIM. The method detection limit (MDL) of dimethyltin compounds, butyltin compounds and dibutyltin compounds are 0.00080  $\mu\text{g/L}$ , 0.0017  $\mu\text{g/L}$  and 0.00026  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The method quantification limit (MQL) of dimethyltin compounds, butyltin compounds and dibutyltin compounds are 0.0021  $\mu\text{g/L}$ , 0.0043  $\mu\text{g/L}$  and 0.00068  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The average recoveries of dimethyltin compound, butyltin compounds and dibutyltin compounds were 99%, 96% and 97%, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
[1] ジメチルス ズ化合物 [2] モノブチル ズ化合物 [3] ジブチルス ズ化合物	<p><b>【水質】</b></p> <pre>           graph TD             A["水質試料 0.4 mol/L 塩酸 6 mL 1000 mL ↑ スパイク添加 (二塩化ジメチルスルフィド-d<sub>6</sub> 100 ng) (三塩化モノブチルスルフィド-d<sub>9</sub> 100 ng) (二塩化ジブチルスルフィド-d<sub>18</sub> 100 ng)"] --&gt; B["誘導体化 アセチル 25 mL 塩化ナトリウム 30 g 2 mol/L 酢酸-酢酸 Na 緩衝液 25 mL 2%(w/v)アトリエチル酢酸 Na-エタノール溶液 0.5 mL 振とう 10 min"]             B --&gt; C["液液抽出 ヘキサン 10 mL 振とう 10 min"]             C --&gt; D["脱水 無水硫酸ナトリウム"]             D --&gt; E["濃縮 N<sub>2</sub> 気流下 10 mL まで"]             E --&gt; F["クリーンアップ Sep-Pak Florisil Plus 溶出:アセチル 5 mL"]             F --&gt; G["濃縮 N<sub>2</sub> 気流下 1 mL まで"]             G --&gt; H["↑ スパイク添加 (p-テロフェニルベンゼン 100 ng)"]             H --&gt; I["GC/MS-SIM"]           </pre>	<p>分析原理: GC/MS-SIM</p> <p>検出下限値: 【水質】(μg/L) [1]0.00080 [2]0.0017 [3]0.00026</p> <p>分析条件: 機器 GC:Agilent 製 6890N MS:Agilent 製 5793N カラム (Agilent 製) DB-5ms 60 m×0.25 mm, 0.25 μm</p>