

エチレングリコール

Ethylene glycol

IUPAC 名：エタン-1,2-ジオール

ethane-1,2-diol

別名：1,2-エタンジオール

1,2-ethanediol

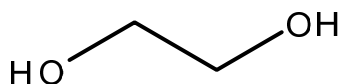
プロパン-1,2-ジオール

Propane-1,2-diol

別名：1,2-プロパンジオール、プロピレングリコール

1,2-propanediol, Propylene glycol

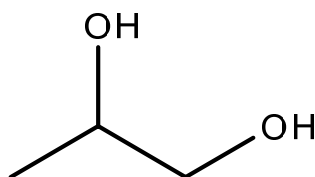
【対象物質の構造】



Ethylene glycol

CAS 番号：107-21-1

分子式：C₂H₆O₂



Propane-1,2-diol

CAS 番号：57-55-6

分子式：C₃H₈O₂

【物理化学的性状】

項目	エチレングリコール	プロパン-1,2-ジオール
分子量 (モノアイソトピック質量)	62.07 (62.0368)	76.10 (76.0524)
比重 (g/cm ³) (20°C)	1.11～1.13 ¹⁾	1.04 ¹⁾
沸点 (°C)	197.2～197.6 ¹⁾	187.4～188.2 ¹⁾
融点 (°C)	-13～-11.5 ¹⁾	-59.6 ¹⁾
蒸気圧 (hPa)	0.07 ¹⁾	0.11 ¹⁾
水溶解度 (g/L)	水に混和 ¹⁾	水に易溶 ¹⁾
log P _{ow}	-1.36～0.92 ¹⁾	-0.92 ²⁾
ヘンリー定数 (atm·m ³ /mol)	6.0E-08 ²⁾	1.3E-08 ³⁾ (計算値)

【毒性、用途等】

〔毒性〕

〔エチレングリコール〕

急性毒性	人（経口）LD _{Lo}	710 mg/kg ¹⁾
	人（経口）TD _{Lo}	7400 mg/kg ¹⁾
	ラット（経口）LD ₅₀	4700 mg/kg ¹⁾
刺激性	眼：軽微（ウサギ） ²⁾	
発がん性	ACGIH 発癌性評価	A4（ヒト発がん性に分類できない物質） ¹⁾
生分解性	生分解されやすい ²⁾	
生物濃縮性	低い ²⁾	

〔プロパン-1,2-ジオール〕

急性毒性	人（経口）TD _{Lo}	79000 mg/kg ¹⁾
	ラット（経口）LD ₅₀	20000 mg/kg ¹⁾
刺激性	眼：なし（ウサギ） ⁴⁾	
生分解性	生分解されやすい ⁴⁾	

〔用途〕¹⁾

エチレングリ コール	火薬、染料、顔料、香料、溶剤、界面活性剤、潤滑剤、医薬、 医薬中間体、合成樹脂、合成中間体、PET 原料、冷媒、各種 添加物等その他
---------------	--

プロパン-1,2-ジオール	溶剤、洗浄剤、殺菌剤、防汚剤、医薬、医薬中間体、合成樹脂、合成中間体、可塑剤、不凍液、低温用潤滑油
---------------	---

出典

- 1) 神奈川県化学物質安全情報提供システム (kis-net)
- 2) 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)
- 3) web sites ; Data from SRC PhysProp Database
- 4) 関東化学 安全データシート

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料に水酸化ナトリウムを加えて溶解し、トルエンを加えた後、塩化ベンゾイルを添加して振とうし、ジベンゾエート誘導体とする。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで脱水してロータリーエバポレーターで濃縮する。シリンジスパイク内標準（以下「内標準」という）を添加してトルエンで定容し、GC/MS-SIM で定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

エチレングリコール	: 和光純薬工業製、特級、>99.5% (GC)
プロピレングリコール	: 関東化学製、特級、>99.0% (GC)
フルオランテン- d_{10}	: Cambridge Isotope Laboratories 製、98%
水酸化ナトリウム (注 1)	: 和光純薬工業製、特級
塩化ベンゾイル (注 2)	: 和光純薬工業製、特級
アセトン	: 関東化学製、残留農薬試験用 (5000 倍濃縮)
トルエン	: 関東化学製、残留農薬試験用 (5000 倍濃縮)
精製水	: Barnstead 製超純水製造装置 NANOpure Diamond による超純水
無水硫酸ナトリウム	: 関東化学製、試薬特級を 600℃ で 4 時間以上加熱後、放冷する
過よう素酸ナトリウム	: 和光純薬工業製、特級
塩酸	: 和光純薬工業製、特級

【試薬の調製】

〔ブランク水〕

攪拌子を入れた 500 mL 共栓三角フラスコに精製水 500 mL を入れ、過よう素酸ナトリウム 0.05 g を添加して栓をし、マグネチックスターラーで 60 分間以上攪拌して精製水に含まれる対象物質を分解する。攪拌した水を 500 mL ナスフラスコに移し、沸騰石を数粒加える。ナスフラスコをマントルヒーターに設置し、リービッヒ冷却器等を接続して蒸留を行う。初留の 50 mL 程度は廃棄し、以後の 400 mL 程度を受器となる 500 mL ナスフラスコに受け、50 mL 程度を残して蒸留を終える。これで得た分解蒸留水をブランク水とする。(注 3)

【標準液の調製】

〔標準液〕

エチレングリコール（以下、EG と略す）の標準品を正確に 100 mg 量り取り、アセトンで 10 mL として 10.0 mg/mL の標準原液を調製する。同様に、プロピレングリコール（以下、PG と略す）の標準品を正確に 100 mg 量り取り、アセトンで 10 mL として 10.0 mg/mL の標準原液を調製する。これらを正確に 1.0 mL ずつ混合し、アセトンで 10 mL として 1000 µg/mL の標準混合原液を調製する。

〔内標準液〕

フルオランテン- d_{10} の標準品を正確に 10.0 mg 量り取り、アセトンで 10 mL として 1000 µg/mL の内標準原液を調製する。これをアセトンで希釈し、500 ng/mL の内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

ブランク水 100 mL に、標準原液を適宜希釈した標準液を 0 ～ 1500 ng の範囲になるように段階的に添加し、【試料の前処理及び試験液の調製】に従って誘導体化処理を行う。これにより濃度範囲 0～300 ng/mL の検量線用標準液が得られる。

【器具】（注 4）

沸騰石（和光純薬工業製、水質試験用）、300 mL 分液ロート、100 mL ポリプロピレン製遠心管（以下、PP 遠心管と略す）（注 5）、200 mL ナスフラスコ、目安付き試験管、ロータリーエバポレーター、マントルヒーター、リービッヒ冷却器、500 mL 共栓三角フラスコ、マグネチックスターラー、攪拌子、500 mL ナスフラスコ（蒸留用）、温度計、接続用ガラス管

(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 28 年 3 月）に従う。採取した試料 1 L に対して 2 mol/L 塩酸溶液 0.5 mL を加え、よく混ぜた後冷暗所にて保管する。塩酸の添加は試料採取時に行うことが望ましいが、採取現場での添加が困難な場合は採取当日に実験室で添加してもよい。

【試料の前処理及び試験液の調製】

100 mLPP 遠心管に水酸化ナトリウム 16 g（注 6）を入れ、水質試料 100 mL のうち 50 mL を加えてキャップを閉め、穏やかに攪拌して水酸化ナトリウムを溶解させる（注 7）。次いで残りの 50 mL を加えてキャップを閉め、均一に混ぜるように軽く揺らして攪拌する。遠心管を氷浴に 30 分ほど浸して試料を冷却する（注 8）。海水の場合は、アルカリ性にする事で水中のミネラル分が析出して白濁するので、冷却後に遠心分離（3000 rpm、20 分）で沈降させ、上澄みを以後の処理に供する（注 9）。

冷却した試料を 300 mL 分液ロートに注ぎ入れ、トルエン 60 mL を加える（注 10）。次いで塩化ベンゾイル 20 mL を駒込ピペットを用いて静かに加え、直ちに 30 分間以上激しく振とうする。10 分間静置し、水層は廃棄する。トルエン層を無水硫酸ナトリウムで脱水（注 11）して 200 mL ナスフラスコにとり、ロータリーエバポレーターで約 2 mL まで濃縮する。これを予め内標準液（フルオランテン- d_{10} 500 ng/mL）100 μ L を添加した目盛り付き試験管に移し入れる。ナスフラスコ内壁をトルエン 1 mL で洗い、先の試験管に移し入れる。これを数回行って液量を 5 mL としたものを試験液とする。

【空試験液の調製】

ブランク水 100 mL 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て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	: 島津製作所製 GCMS-QP2010 Ultra
使用カラム（注 12）	: DB-17MS（Agilent J&W 製）30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m
カラム温度	: 90°C (1 min) $\rightarrow$ 20°C/min $\rightarrow$ 200°C (0 min) $\rightarrow$ 5°C/min $\rightarrow$ 250°C (0 min) $\rightarrow$ 8°C/min $\rightarrow$ 300°C (3 min)
注入口温度	: 230°C

試料導入方法	: スプリットレス（高圧注入 140 kPa、1.0 min）
試料注入量	: 1 μ L
キャリアガス	: 1.0 mL/min（定流量）
インターフェース	: 280°C
温度	
イオン源温度	: 250°C
イオン化電圧	: 70 V
検出モード	: SIM
モニターイオン	: EG-ジベンゾエート誘導体(EG-DBz) m/z 227（定量）、 m/z 106（確認）
	: PG-ジベンゾエート誘導体(PG-DBz) m/z 162（定量）、 m/z 118（確認）
	: フルオランテン- d_{10} m/z 212（定量）

〔検量線〕

検量線用標準液の 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質と内標準物質の濃度比及びピーク面積比から濃度 0 ng/mL を含む検量線を作成する。

〔定量〕

対象物質と内標準物質とのピーク面積比から試験液中の対象物質と内標準物質との濃度比を求める。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C ($\mu\text{g/L}$) は次式により算出する。

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

R : 検量線から求めた内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加した内標準物質の量 (μg)

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。

$$Q = 0.0500 \text{ (}\mu\text{g)}$$

(= 添加内標準の濃度 (0.500 µg/mL) × 添加内標準の容量 (0.100 mL))

$V = 0.100 \text{ (L)}$

即ち、

$$C = R \times 0.5 (\mu\text{g/L})$$

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 13)

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 ($\mu\text{g/L}$)
エチレングリコール	0.64	0.100	5.0	0.032
プロパン-1,2-ジオール	0.57	0.100	5.0	0.029

〔測定方法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)〕

本測定方法による MDL 及び MQL を表 2 に示す(注 14)(注 15)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
エチレングリコール	0.100	5.0	0.072	0.18
プロパン-1,2-ジオール	0.100	5.0	0.041	0.11

注 解

- (注 1) ブランクの大部分は水酸化ナトリウム由来であり、ブランク値はロットによって異なるため、検量線用標準液の調製から試料の分析まで同じ製造ロットの試薬を一定量使用することがブランクレベルを安定化させる上で重要である。ロットが変わった場合は検量線用標準液を作り直すこと。
- (注 2) メーカーやロットによっては対象物質のピークの直後に妨害ピークを生じることがあるので事前に確認すること。例を図 1 に示す。妨害が認められた場合は別のメーカーやロットの製品を検討すること。

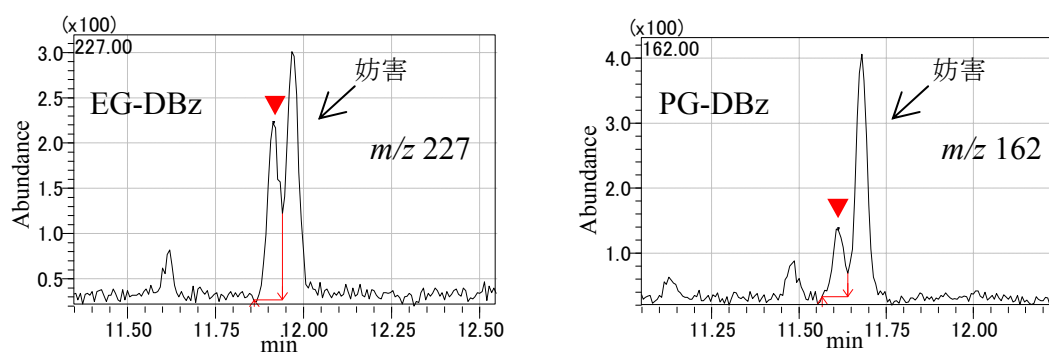


図1 試薬由来の妨害ピーク例

左図：エチレングリコール、右図：プロパン-1,2-ジオール

- (注3) 過よう素酸ナトリウムは水中で1,2-ジオールをアルデヒドあるいはケトンに分解する。これにより市販の蒸留水等の精製水に含まれるエチレングリコール及びプロパン-1,2-ジオールを分解するが、未反応の過よう素酸ナトリウムが残っていると検量線用標準液の調製において水に添加した標準物質が分解される可能性があり、従って濃度が正確でなくなるため、蒸留により過よう素酸ナトリウムを除いたブランク水を得る。検討の詳細は【ブランク水の選定】の通りである。
- (注4) 器具は予め水で洗い、よく水を切った後、アセトンで数回洗浄する。
- (注5) 本検討ではポリプロピレン製分解チューブ DigiTUBEs 100 mL 用（ジーエルサイエンス 8520-5195 / SCP SCIENCE 製 010-501-263）を使用した。100 mL 容で遠心分離が可能であればこれに拘らない。遠心分離時の容器破損の危険回避の観点からガラス製遠心管よりも PP 遠心管の方が望ましい。
- (注6) 誘導体化は Schotten-Baumann 反応により進行する。ここでは塩化ベンゾイルとアルコールの反応により HCl が生じ、また、塩化ベンゾイルと水との反応によっても HCl および安息香酸が生じる。これらの酸を中和するために、塩化ベンゾイル量に対してモル比で2倍強の水酸化ナトリウムが必要となる。本条件の場合、塩化ベンゾイル 20 mL (0.18 mol) に対して水酸化ナトリウム 16 g (0.4 mol) を添加する。
- (注7) 振とうして溶解させてはいけない。水酸化ナトリウムの溶解熱によって高温になった強アルカリ性の試料水が容器とキャップの間から吹き出すことがあり危険である。なお、ガラス製の遠心管を用いる場合はねじ口型を使用すること。共栓型では穏やかに攪拌してもガラス栓が内圧で持ち上がって試料水が噴き出し危険である。
- (注8) 誘導体化が発熱反応であるため、誘導体化処理前に十分に冷やしておく。

水温が高い状態で処理を行うと分液ロートの内圧が上がり、内容物が噴き出すことがある。

(注 9) ミネラル分で白濁した状態で誘導体化処理を行うと試料がエマルションになり、以後の処理が困難になる。

(注 10) 必ずトルエンを先に入れてから塩化ベンゾイルを加えること。トルエンを入れずに塩化ベンゾイルを添加すると回収率が低下することがある。

(注 11) 小ロートに少量のガラスウールを敷き、無水硫酸ナトリウムをのせて、その上からトルエン 5 mL で 2 回洗浄する。

(注 12) カラムは試料の分析により劣化するため、ガードカラムとして同じカラム 1 m 程度を注入口側に接続して使用するとよい。カラムの劣化が認められた場合はガードカラム部分を適宜交換する。

(注 13) 対象物質は誘導体化に用いる水酸化ナトリウムに起因するブランクが大きく、検量線ブランク (0 ng/mL) であっても図 2 に示すように EG-DBz で $S/N > 20$ のピークが検出される。そのため S/N 比 10 程度のピークを検量線最低濃度とすることは難しい。

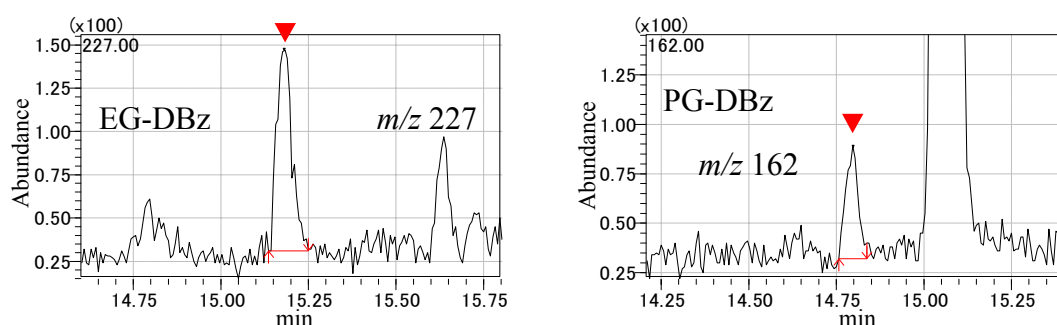


図 2 検量線ブランク(0 ng/mL)のクロマトグラム

左図：エチレングリコール(S/N 25)、右図：プロパン-1,2-ジオール(S/N 11)

そこで、検量線ブランクとの S/N 比の差が 10 程度になる濃度 2.00 ng/mL を検量線最低濃度とし、IDL 測定を行った。IDL は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 3 に、IDL 測定時のクロマトグラムを図 3 に示す。

表 3 IDL の算出結果

物質名	エチレングリコール	プロパン-1,2-ジオール
試料量 (L)	0.100	0.100
最終液量 (mL)	5.0	5.0
注入液濃度 (ng/mL)	2.00	2.00
装置注入量 (μL)	1	1
結果 1 (ng/mL)	2.00	2.09
結果 2 (ng/mL)	1.82	1.83
結果 3 (ng/mL)	1.89	1.94
結果 4 (ng/mL)	1.94	1.84
結果 5 (ng/mL)	2.08	2.24
結果 6 (ng/mL)	2.33	1.95
結果 7 (ng/mL)	1.99	2.06
平均値 (ng/mL)	2.008	1.992
標準偏差 (ng/mL)	0.165	0.147
IDL (ng/mL)*	0.64	0.57
IDL 試料換算値 (μg/L)	0.032	0.029
S/N 比	39	22
CV (%)	8.2	7.4

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

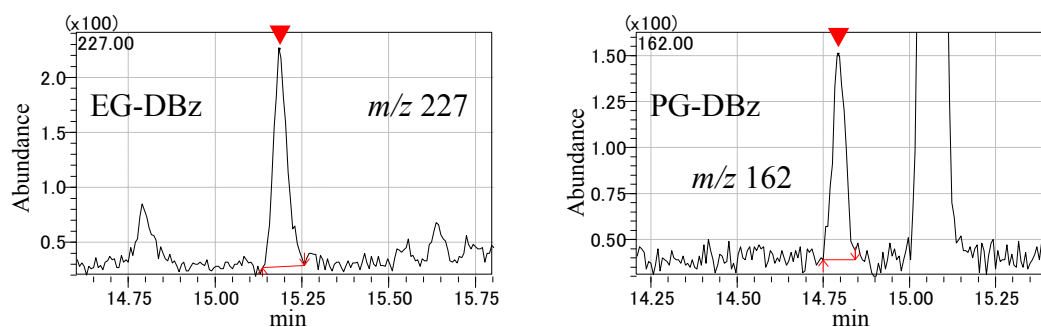


図 3 IDL 測定時のクロマトグラム(2.00 ng/mL)

左図：エチレングリコール(S/N 40)、 右図：プロパン-1,2-ジオール(S/N 22)

(注 14) MDL は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 4 に、MDL 測定時のクロマトグラムを図 4 に示す。

(注 15) エチレングリコールは保存性試験結果(表 9)に示すように、河川水中で濃度が漸次減少していく。そのため、採取後に塩酸を添加せずに数週間ほど冷暗所で保存するとエチレングリコール濃度の低い河川水を得ることができる。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	エチレングリコール	プロパン-1,2-ジオール
試料	河川水	河川水
試料量 (L)	0.100	0.100
標準添加量 (ng)	15.0	15.0
試料換算濃度 (μg/L)	0.15	0.15
最終液量 (mL)	5.0	5.0
注入液濃度 (ng/mL)	3.00	3.00
装置注入量 (μL)	1	1
操作ブランク平均(μg/L)* ¹	<0.072 (0.0443) * ³	<0.041 (0.0181) * ³
無添加平均 (μg/L) * ²	<0.072 (0.0489) * ³	0.0479
結果 1 (μg/L)	0.203	0.210
結果 2 (μg/L)	0.220	0.186
結果 3 (μg/L)	0.203	0.206
結果 4 (μg/L)	0.213	0.192
結果 5 (μg/L)	0.246	0.204
結果 6 (μg/L)	0.198	0.216
結果 7 (μg/L)	0.190	0.206
平均値 (μg/L)	0.2104	0.2029
標準偏差 (μg/L)	0.0185	0.0105
MDL (μg/L)* ⁴	0.072	0.041
MQL (μg/L)* ⁵	0.18	0.11
S/N 比	52	35
CV (%)	8.8	5.2

*1 : ブランク水を用いて同様の操作を行い測定した値の平均値 (n = 2)

*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 = 3)

*3 : 括弧内の数値は実測値。

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

*5 : $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

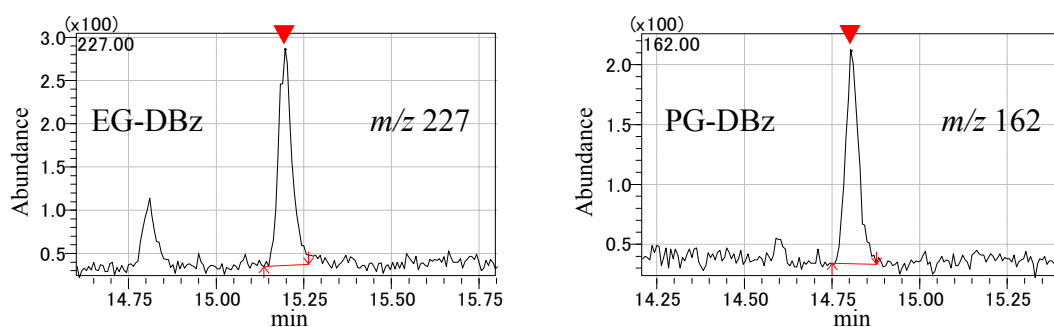


図4 MDL測定時のクロマトグラム（河川水、標準物質添加）
 左図：エチレングリコール (S/N 50)、右図：プロパン-1,2-ジオール (S/N 36)

§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5に示す。

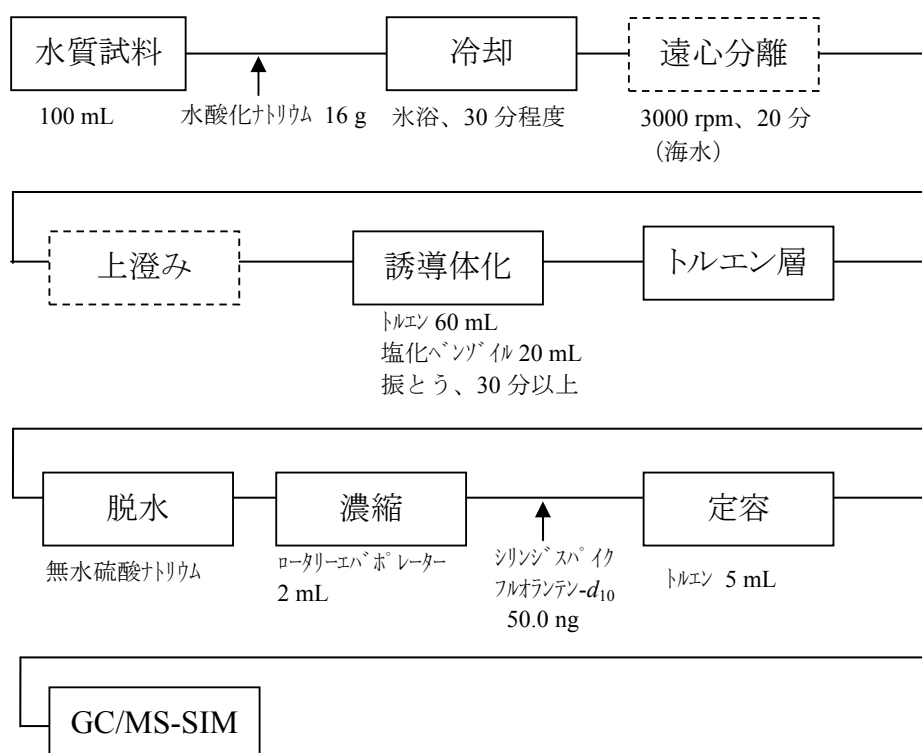


図5 分析法のフローチャート

〔検量線〕

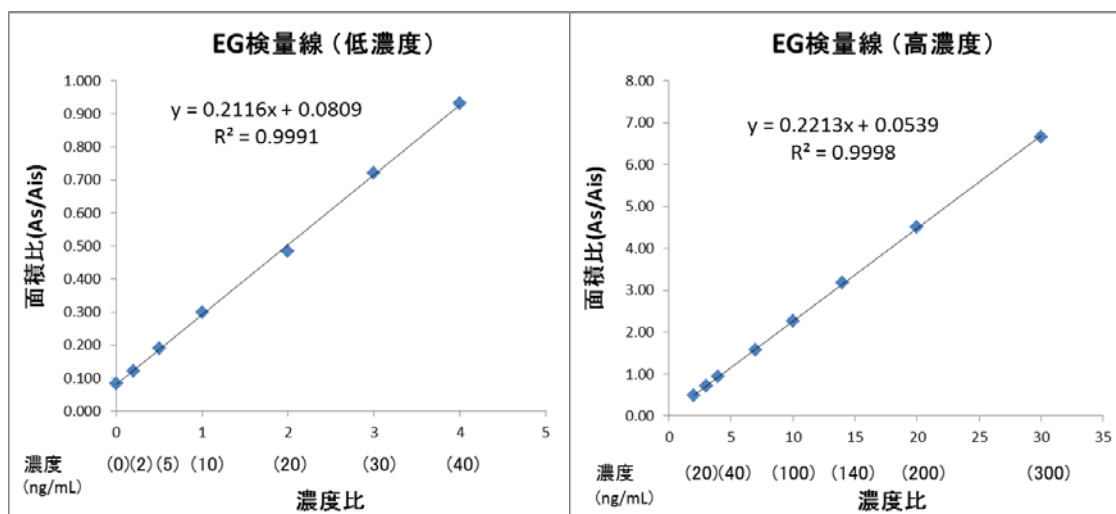


図 6 エチレングリコールの検量線

左図：低濃度領域 (0～40.0 ng/mL) 、右図：高濃度領域 (20.0～300 ng/mL)
(内標準物質濃度：10.0 ng/mL)

表 5 エチレングリコール検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})	EG-DBz S/N 比
	EG-DBz (A _s) (m/z 227)	フルオランテン- <i>d</i> ₁₀ (A _{is}) (m/z 212)*		
300	25737	3867	6.66	>100
200	17726	3923	4.52	>100
140	13037	4086	3.19	>100
100	9568	4209	2.27	>100
70.0	6341	4026	1.58	>100
40.0	3918	4202	0.932	>100
30.0	3067	4259	0.720	>100
20.0	1972	4079	0.483	>100
10.0	1256	4198	0.299	82
5.00	764	4002	0.191	55
2.00	490	4066	0.121	34
0	339	4028	0.0842	25

*：内標準物質濃度 10.0 ng/mL

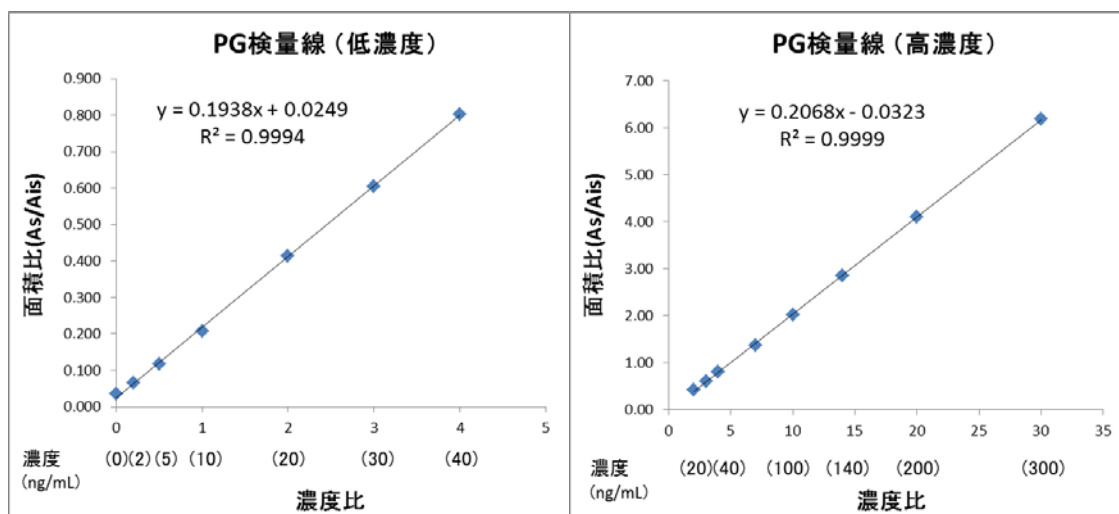


図7 プロパン-1,2-ジオールの検量線

左図：低濃度領域 (0～40.0 ng/mL)、右図：高濃度領域 (20.0～300 ng/mL)
(内標準物質濃度：10.0 ng/mL)

表6 プロパン-1,2-ジオール検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})	PG-DBz S/N 比
	PG-DBz (A_s)	フルオランテン- d_{10} (A_{is})		
	(m/z 162)	(m/z 212)*		
300	23952	3867	6.19	>100
200	16065	3923	4.10	>100
140	11652	4086	2.85	>100
100	8482	4209	2.02	>100
70.0	5538	4026	1.38	>100
40.0	3376	4202	0.803	>100
30.0	2580	4259	0.606	>100
20.0	1686	4079	0.413	>100
10.0	867	4198	0.207	62
5.00	470	4002	0.117	37
2.00	268	4066	0.0659	21
0	143	4028	0.0355	11

*：内標準物質濃度 10.0 ng/mL

[クロマトグラム]

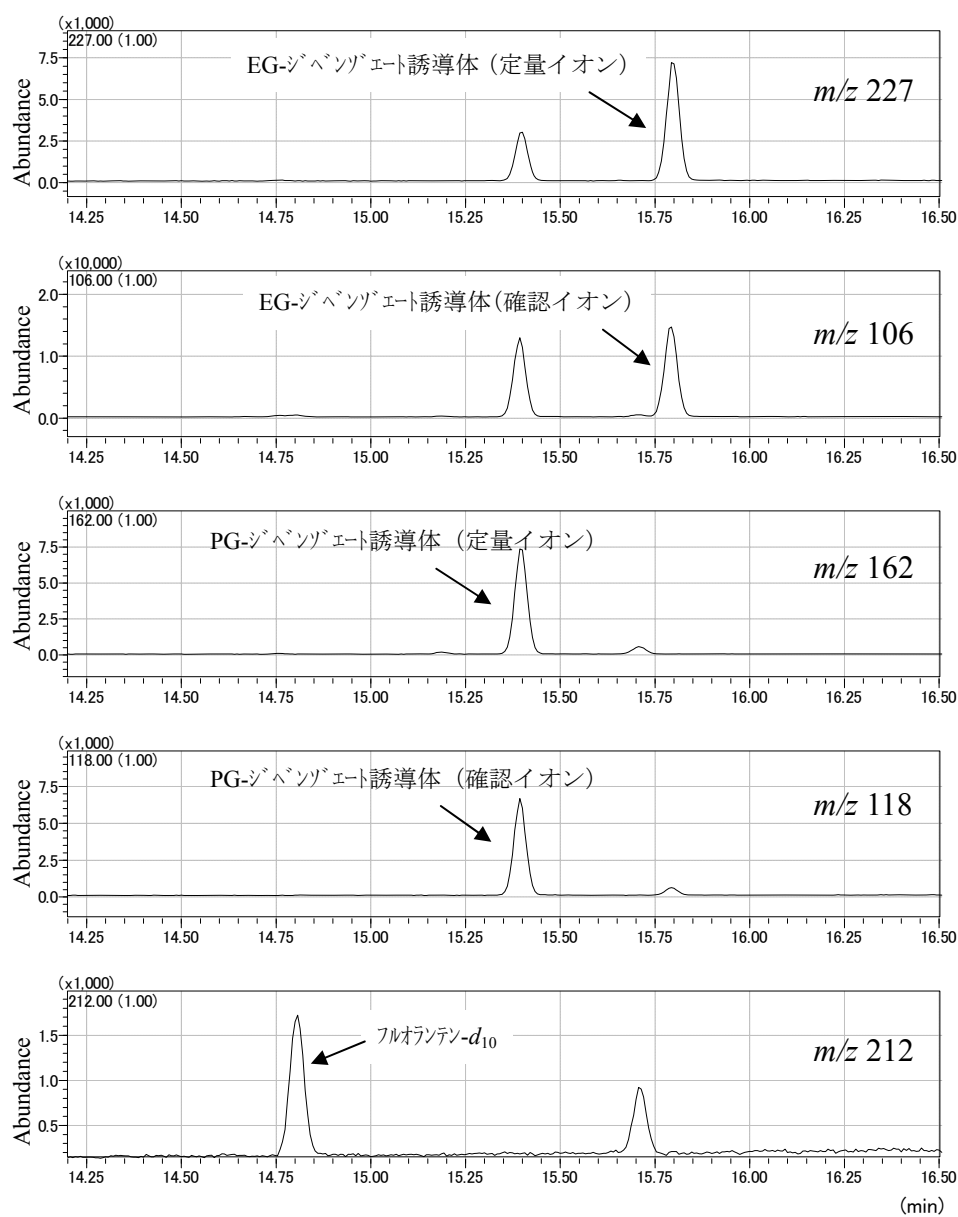


図 8 標準物質のクロマトグラム

[マススペクトル]

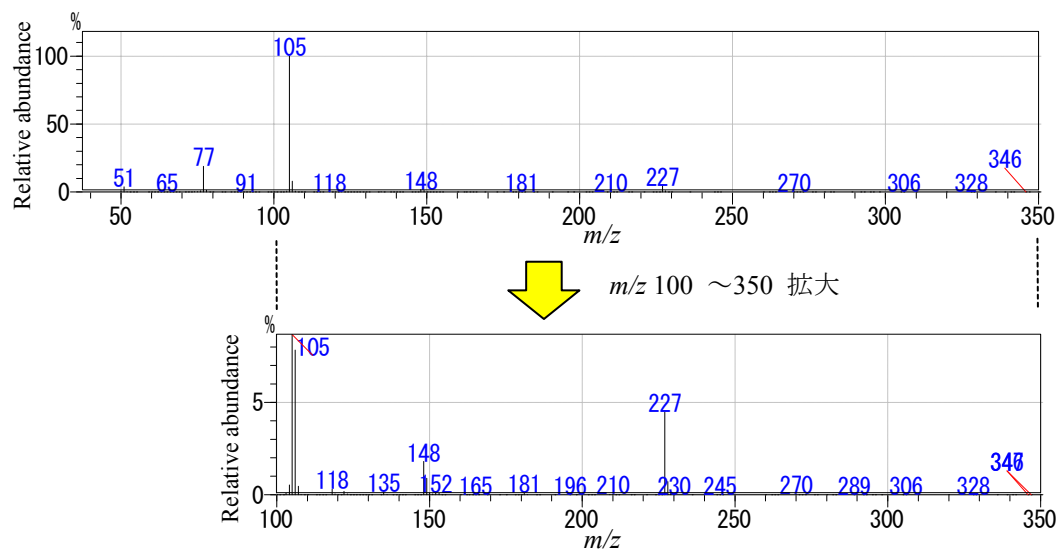


図 9 EG-ジベンゾエート誘導体のマススペクトル

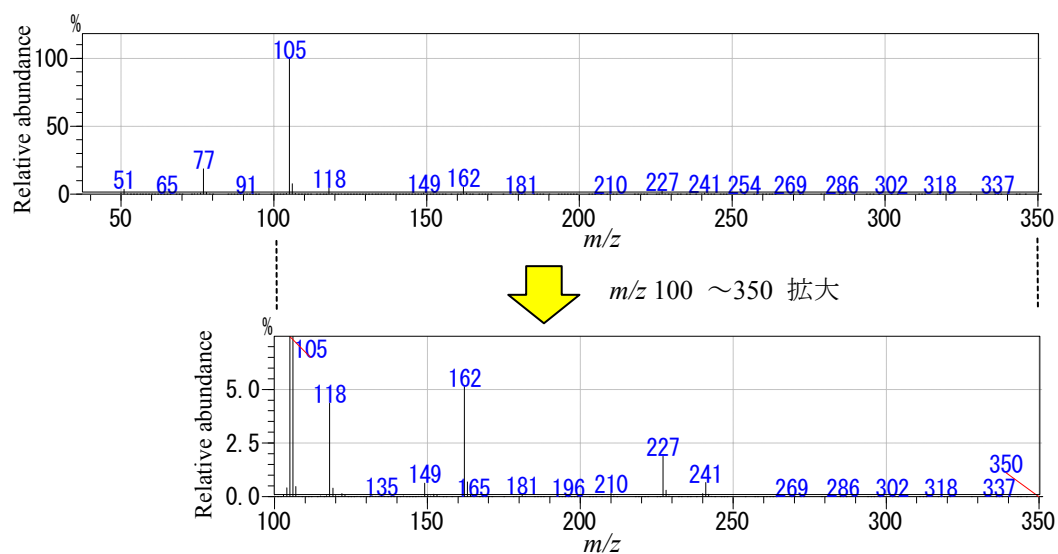


図 10 PG-ジベンゾエート誘導体のマススペクトル

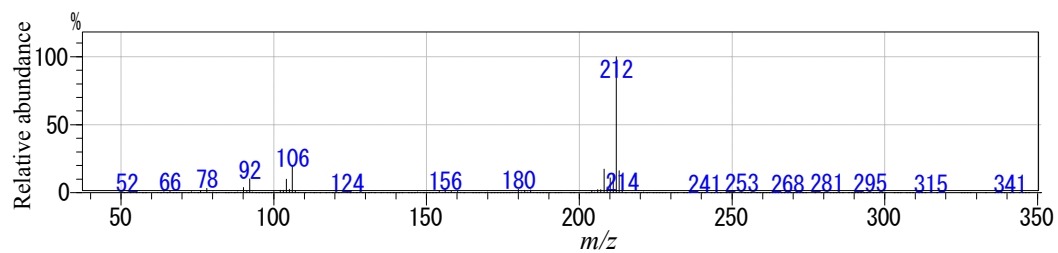


図 11 フルオランテン- d_{10} のマススペクトル

〔操作ブランク〕

ブランク水を使用した操作ブランク試料で $S/N > 10$ のピークが検出されたが、これらは誘導体化処理によって得られる検量線ブランクと同様のものであり、定量値は MDL 未満であった（仮に検量線の切片を 0 として定量すると EG ブランクは $0.2 \sim 0.3 \mu\text{g/L}$ 程度、PG ブランクは $0.1 \mu\text{g/L}$ 程度に相当する）。これらのブランクは誘導体化処理に用いる試薬由来（その大部分は水酸化ナトリウム由来）であると考えられるため、使用する試薬のロット及び量を一定に保つことによりブランクの安定化が可能と考えられる。

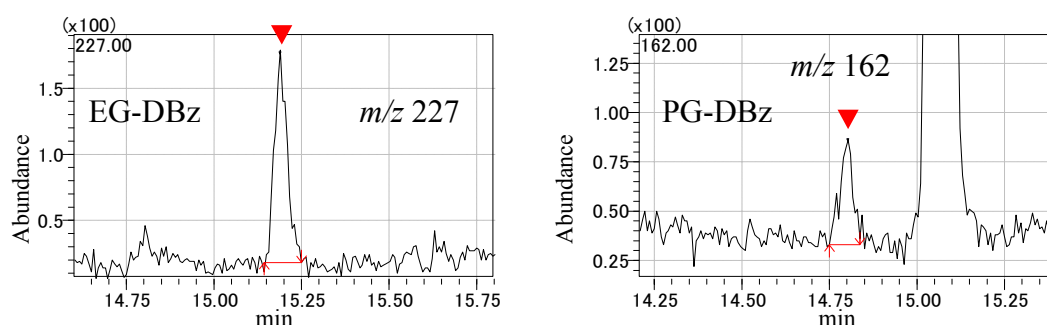


図 12 操作ブランク（ブランク水）のクロマトグラム

左図：エチレングリコール($0.037 \mu\text{g/L}$ 、 S/N 32)、

右図：プロパン-1,2-ジオール($0.018 \mu\text{g/L}$ 、 S/N 11)

〔添加回収試験〕

添加回収試験結果を表 7 に、河川水および海水のクロマトグラムをそれぞれ図 13 及び図 14 に示す。

表 7 添加回収試験結果

試料名	物質名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	変動 係数 (%)
河川水	エチレングリ	0.100	無添加	2	<0.072	-	-
	コール	0.100	250	5	2.50	100	1.4
	プロパン-1,2-	0.100	無添加	2	<0.041	-	-
	ジオール	0.100	250	5	2.54	102	1.3
海水	エチレングリ	0.100	無添加	2	0.162	-	-
	コール	0.100	250	5	2.70	102	5.8
	プロパン-1,2-	0.100	無添加	2	0.104	-	-
	ジオール	0.100	250	5	2.55	98	2.9

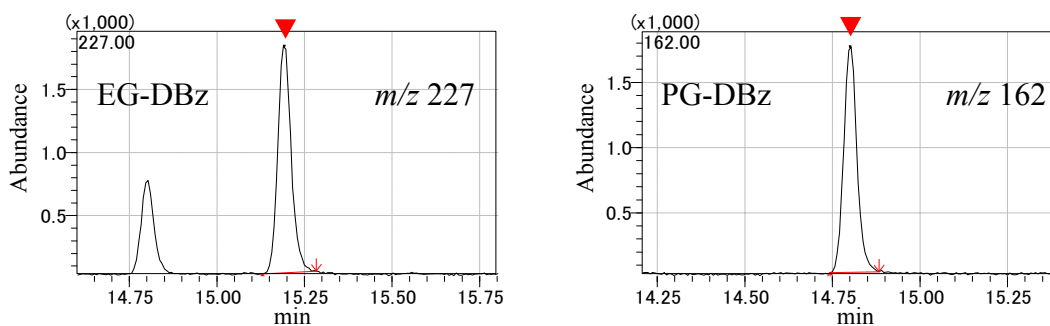


図 13 添加回収試験（河川水）のクロマトグラム
左図：エチレングリコール、右図：プロパン-1,2-ジオール

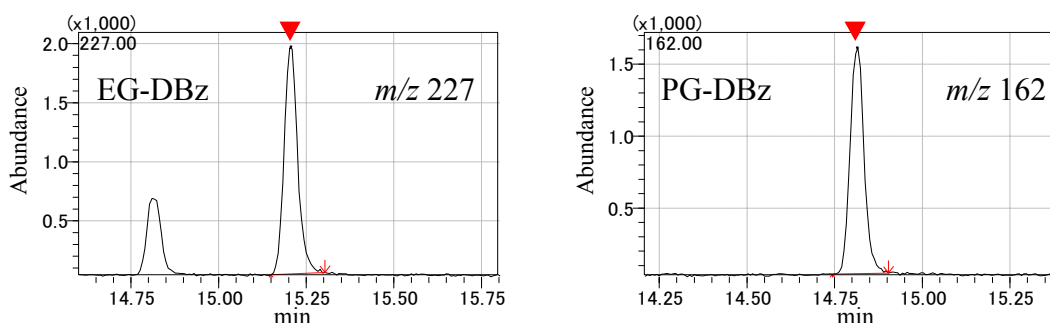


図 14 添加回収試験（海水）のクロマトグラム
左図：エチレングリコール、右図：プロパン-1,2-ジオール

〔分解性スクリーニング試験〕

市販蒸留水を用いた分解性スクリーニング試験結果を表 8 に示す。

表 8 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検出濃度($\mu\text{g/L}$) (残存率(%))*		
				1 時間 放置後	7 日間放置後	
					暗所	明所
エチレングリ コール	5	2	1.50	1.48 (99)	1.49 (99)	-
	7	2	1.50	1.42 (94)	1.52 (101)	1.64 (110)
	9	2	1.50	1.51 (101)	1.43 (96)	-
プロパン-1,2- ジオール	5	2	1.50	1.41 (94)	1.33 (88)	-
	7	2	1.50	1.43 (95)	1.34 (89)	1.30 (87)
	9	2	1.50	1.46 (97)	1.36 (91)	

* 残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表 9 に示す。河川水でエチレングリコール残存率の低下が認められた。試料 1000 mL に対して塩酸 (2 mol/L、0.5 mL) を添加することにより保存性の向上が認められた。なお、アスコルビン酸やピロガロールを使用すると対象物質のピークに妨害ピークが重なるため、これらの使用は適当ではなかった。妨害ピークの例を図 15 に示す。

表 9 保存性試験結果

	試料	試験 数	調製濃度 (μg/L)	検出濃度(μg/L) (残存率(%))*		
				7 日間	14 日間	1 ヶ月
エチレン グリコー ル	河川水	2	1.50	1.18 (79)	0.528 (36)	-
	河川水 (HCl 添加)	2	1.50	1.60 (107)	1.63 (108)	-
	海水	2	1.50	1.62 (108)	1.47 (98)	-
	標準液	2	10	-	-	9.70 (97)
		2	300	-	-	298 (99)
プロパン -1,2-ジオ ール	河川水	2	1.50	1.38 (92)	1.27 (84)	-
	河川水 (HCl 添加)	2	1.50	1.54 (103)	1.43 (95)	-
	海水	2	1.50	1.34 (90)	1.30 (86)	-
	標準液	2	10	-	-	10.3 (103)
		2	300	-	-	301 (100)

* 残存率(%)：調製濃度に対する検出濃度の割合

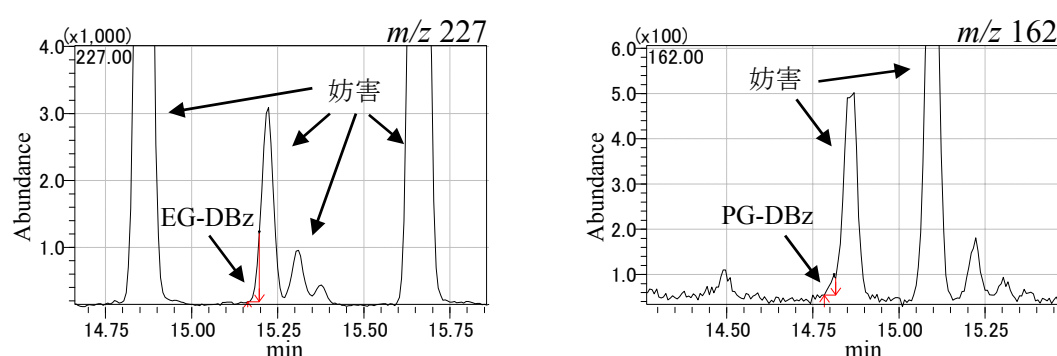


図 15 アスコルビン酸添加による妨害ピーク
左図：エチレングリコール、右図：プロパン-1,2-ジオール

〔誘導体化方法の検討〕

既存分析法に平成 6 年度化学物質分析法開発調査報告書及び昭和 60 年度化学物質分析法開発調査報告書があり、これらはフェニルホウ酸誘導体化法である。既存法での回収率をサロゲート内標準物質(エチレン- d_4 グリコール(以下、EG- d_4 と略す) 及び 1,2-プロパン- d_6 -ジオール(以下、PG- d_6 と略す))を用いて確認したところ、EG- d_4 で 5%程度、PG- d_6 で 20%程度の回収率しか得られなかった。

そこで、回収率の向上を目的として、ジベンゾイルエステル誘導体による分析法の検討を行った。誘導体化反応の例を図 16 に示す。

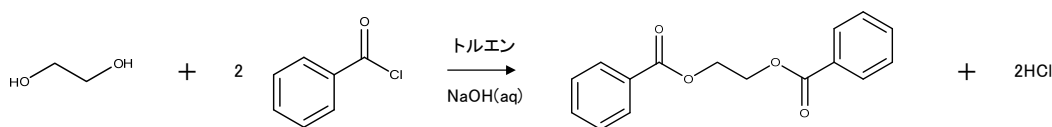


図 16 エチレングリコールのジベンゾイルエステル化反応の例

ここでは以下の 4 点について検討を行った。

- ① ブランク水の選定
- ② EG- d_4 のサロゲートとしての適用可能性の検討
- ③ 標準物質の誘導体化条件の検討
- ④ 水質試料の誘導体化条件の検討
- ⑤ 操作ブランクの原因についての検討

なお、本検討においてサロゲート内標準物質には以下の試薬を使用した。

エチレン- d_4 グリコール : CDN Isotopes 製 (99 atm%D)
 1,2-プロパン- d_6 -ジオール : CDN Isotopes 製 (99.4 atm%D)

モニターイオンを次に示す。また、マススペクトルを図 17 および図 18 に示す。

モニターイオン : EG- d_4 -ジベンゾエート誘導体 (EG- d_4 -DBz)
 m/z 228 (定量)、 m/z 151 (確認)
 : PG- d_6 -ジベンゾエート誘導体 (PG- d_6 -DBz)
 m/z 167 (定量)、 m/z 120 (確認)

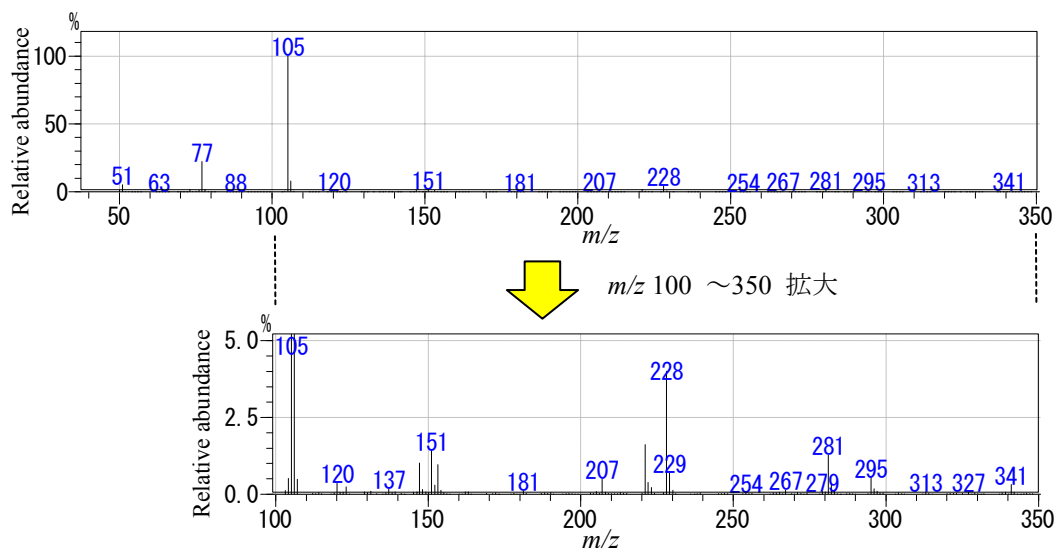


図 17 EG- d_4 -ジベンゾエート誘導体のマススペクトル

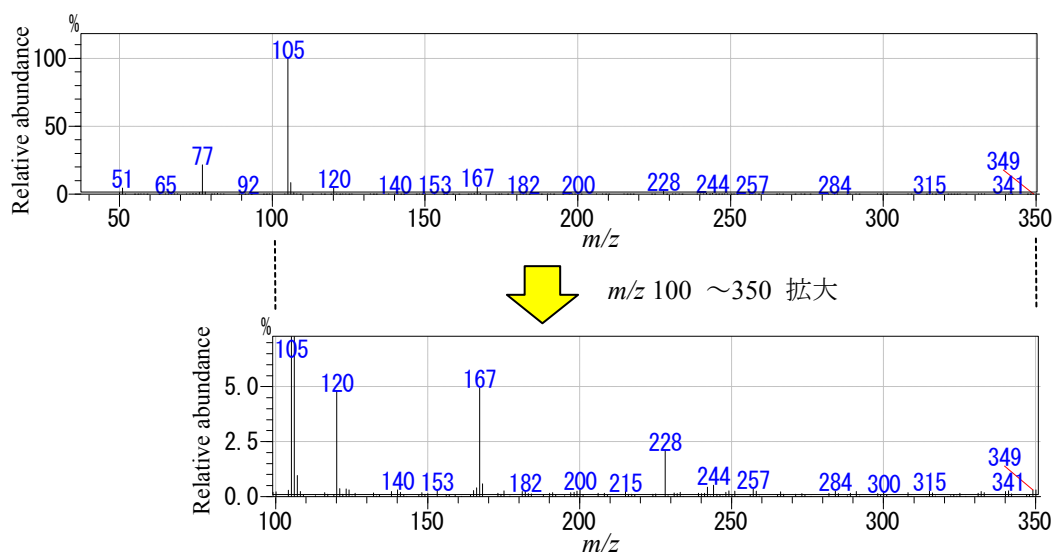


図 18 PG- d_6 -ジベンゾエート誘導体のマススペクトル

〔サロゲート内標準液の調製〕

エチレン- d_4 グリコールの標準品を正確に 100 mg 量り取り、アセトンで 10 mL として 10.0 mg/mL のサロゲート内標準原液を調製する。同様に、1,2-プロパン- d_6 -ジオールの標準品を正確に 100 mg 量り取り、アセトンで 10 mL として 10.0 mg/mL のサロゲート内標準原液を調製する。これらを正確に 1 mL ずつ混合し、アセトンで 10 mL として 1000 μ g/mL のサロゲート内標準混合原液を調製する。これをアセトンで希釈し、5.00 μ g/mL のサロゲート内標準液を調製する。

〔ブランク水の選定〕

各種検討を行う前に各ブランク水中の対象物質の含有濃度レベルをピーク面積で比較した。結果を表 10 に示す。市販ミネラルウォーターはエチレングリコール濃度が高くブランク水としては不適當であった。超純水装置の水道水処理は、PG には低減効果があるものの EG にはむしろ増加要因となった。市販蒸留水は、PG は超純水、市販ミネラルウォーターより濃度が高いが大きな差異はなく、また EG は 4 種の中で最も低かった。

表 10 精製水及びミネラルウォーター中の測定対象物質（ピーク面積）

物質名	蒸留水	超純水*	水道水	ミネラル ウォーター (Volvic)
エチレングリコール	612	1729	871	2157
プロパン-1,2-ジオール	328	209	2104	173

* : Barnstead 製超純水製造装置 NANOpure DIamond による超純水

しかし、後述の検討によって確立した【試料の前処理及び試験液の調製】に従った誘導体化により市販蒸留水で検量線を作成すると、実際の環境試料で定量値が負の値になった。そこで、ブランクのさらなる低減のために過よう素酸ナトリウム (NaIO_4) の添加について検討した。

過よう素酸ナトリウムは水中で 1,2-ジオールを分解し、アルデヒドあるいはケトンを生成する。これを利用してブランクの低減を図った。

分解に要する時間について検討した。500 mL 三角フラスコに予めエチレングリコール及びプロパン-1,2-ジオールをそれぞれ 1000 ng 添加した蒸留水 500 mL を入れ、過よう素酸ナトリウム 0.05 g を添加してマグネチックスターラーで攪拌し、一定時間ごとに 100 mL を分取して分析に供した。結果を表 11 に示す。ブランクピークは消えなかったが、60 分以上の攪拌でピーク面積はもとの蒸留水 (EG 及び PG 無添加) のピーク面積を下回る事が確認された。

表 11 NaIO₄ 添加及び攪拌時間と測定対象物質ピーク面積

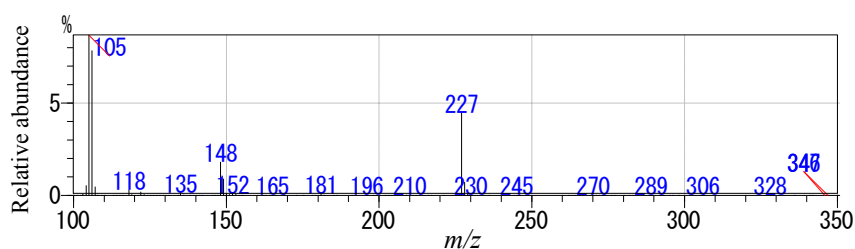
条件	蒸留水						ブランク水
EG、PG (ng)	0	100	100	100	100	100	蒸留水を NaIO ₄ 処理後 に再度蒸留し て得た水
NaIO ₄ (g)	0	0	0.05	0.05	0.05	0.05	
攪拌時間 (分)	0	0	15	30	60	120	
EG ピーク面積	820	3711	1617	952	731	623	397
PG ピーク面積	137	3313	169	154	128	124	127

ブランク水は、過よう素酸ナトリウムを含まない水を得る目的で、分解反応後（60 分以上攪拌）の水を蒸留し、これをブランク水とした。このブランク水を測定したところ、エチレングリコールのピーク面積が攪拌だけの場合よりもさらに小さくなった。表 11 に併せて示す。攪拌後の蒸留がブランク低減に効果的であったと考えられる。なお、本検討では市販蒸留水を使用した。が、過よう素酸ナトリウムの添加蒸留により対象物質は分解されるので、ブランク水の調製に超純水等の精製水を用いても問題ない。

こうして得たブランク水を用いても操作ブランクは解消しなかった。操作ブランクの主な原因については後述の「操作ブランクの原因についての検討」に記載した。

〔EG-*d*₄ のサロゲートとしての適用可能性の検討〕

EG-*d*₄ をベンゾイル誘導体化したところ、保持時間及びモニターイオン *m/z* がネイティブの EG-ジベンゾエート誘導体と非常に近く（EG-DBz 定量イオン *m/z* 227、EG-*d*₄-DBz 定量イオン *m/z* 228）、相互に干渉し合うため、本法ではサロゲート内標準として使用できないことが分かった。

図 19 EG-ジベンゾエート誘導体のマスペクトル (*m/z* 100～350)

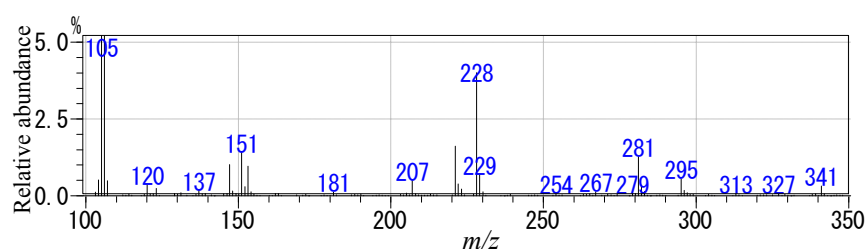


図 20 EG- d_4 -ジベンゾエート誘導体のマススペクトル (m/z 100~350)

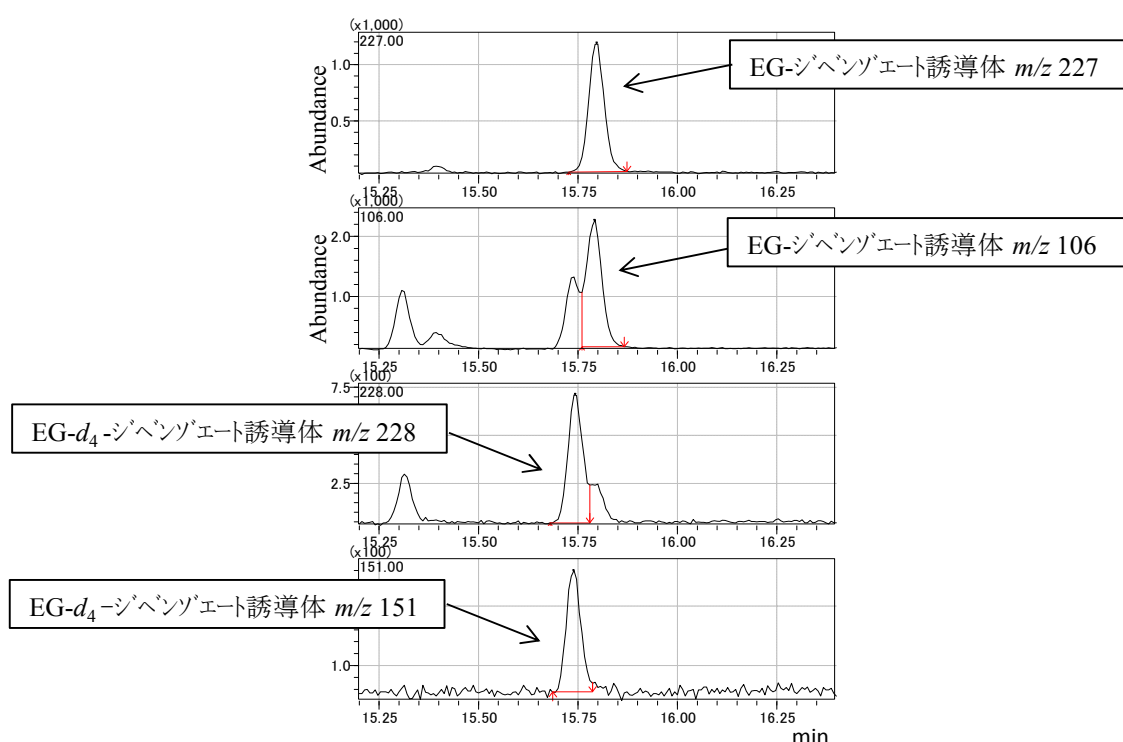


図 21 EG 及び EG- d_4 のジベンゾエート誘導体の相互干渉の例

〔標準物質の誘導体化条件の検討〕

サロゲート内標準物質 (EG- d_4 及び PG- d_6) は定量には使用できないが誘導体化条件の検討に使用することで検討結果を回収率で評価できる。しかしそのためには評価基準として高い回収率で誘導体化されたサロゲート内標準誘導体が必要である。そこで、サロゲート内標準物質を有機溶媒中で誘導体化し、高収率で誘導体を得る条件を検討した。

試験管に溶媒、サロゲート内標準、塩基、塩化ベンゾイルを添加し、室温あるいは加温して 1 時間静置して反応させた後、トルエンで 5 mL に定容した。反応で生じる HCl を捕捉する塩基としてピリジン及びトリエチルアミンを検討したが、トリエチルアミンではクロマトグラムが乱れてピークが確認できなか

った。よって、塩基はピリジンとした。

次に溶媒種類と加温の有無について検討した。溶媒量は 1 mL とした。結果を表 12 に示す。ジクロロメタンを用いた加温条件で最もピーク面積が大きかった。

表 12 溶媒種類及び反応温度と誘導体ピーク面積の比較

溶媒	トルエン		アセトン		ヘキサン		ジクロロメタン		酢酸エチル	
温度	室温	50°C	室温	50°C	室温	50°C	室温	50°C	室温	50°C
EG- <i>d</i> ₄	646	1355	548	728	477	592	1576	1779	442	926
PG- <i>d</i> ₆	95	278	75	121	57	80	290	433	82	152

反応温度と反応時間について検討した。溶媒がジクロロメタンであるため反応温度はあまり上げられず、40°C、60°C、80°C の 3 段階とし、反応時間は 15 分、30 分、45 分、60 分、90 分、120 分とした。塩化ベンゾイルの添加量は 30 μ L とした。結果を図 22 に示す。

EG-*d*₄ 及び PG-*d*₆ のどちらも 80°C で最もピーク面積が大きかった。しかし、この結果では反応時間が 2 時間では十分でない可能性が示唆された。

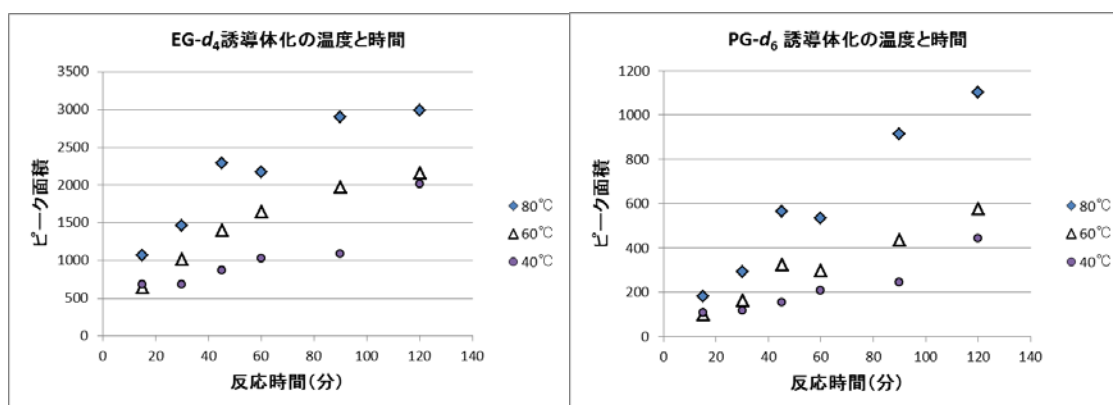


図 22 反応温度及び反応時間と誘導体ピーク面積の変化

左図：EG-*d*₄-ジベンゾエート誘導体、右図：PG-*d*₆-ジベンゾエート誘導体

塩化ベンゾイルの添加量と反応時間について検討した。反応温度は 80°C、添加量は 10 μ L、30 μ L、50 μ L、100 μ L の 4 段階とし、反応時間は 30 分、1 時間、2 時間、4 時間、6 時間とした。結果を図 23 に示す。

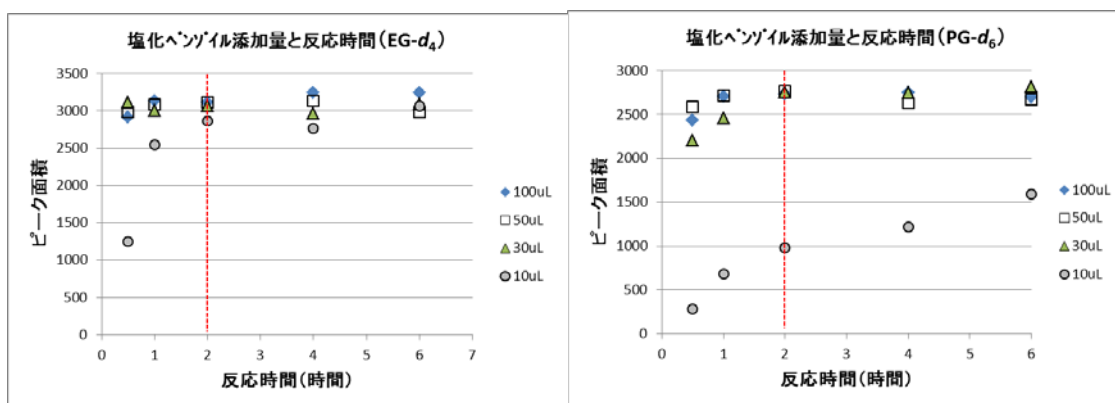


図 23 塩化ベンゾイル添加量及び反応時間と誘導体ピーク面積の変化
左図：EG-*d*₄-ジベンゾエート誘導体、右図：PG-*d*₆-ジベンゾエート誘導体

EG-*d*₄ 及び PG-*d*₆ のどちらも添加量が 30 μ L 以上で 2 時間以上反応させればピーク面積が最大になることが分かった。得られた処理条件を表 13 に示す。

表 13 標準物質の誘導体化処理条件

容器	10 mL 目安つき試験管
溶媒	ジクロロメタン 1 mL
試薬	ピリジン 60 μ L 塩化ベンゾイル 30 μ L
反応温度	80°C
反応時間	2 時間
処理後定容	トルエン 5 mL

〔水質試料の誘導体化条件の検討〕

水質試料中の EG 及び PG の誘導体化条件を検討するため、塩化ベンゾイルの添加量を段階的に変えて処理を行った。検討は市販蒸留水 100 mL に塩化ナトリウム 3 g を加え、サロゲート内標準を 250 ng 添加し、30 分間振とうした。評価は、上記表 13 の条件で別途誘導体化したサロゲート内標準のピーク面積を基準に用いてサロゲート回収率で行った。結果を表 14 に示す。

表 14 誘導体化反応試薬量とサロゲート回収率

条件	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
水酸化ナトリウム* (g)	1	4	8	12	16	20	8
塩化ベンゾイル (mL)	1	5	10	15	20	25	10
トルエン (mL)	30	30	30	30	30	30	0
EG- <i>d</i> ₄ 回収率 (%)	12	53	83	89	88	87	0
PG- <i>d</i> ₆ 回収率 (%)	4	22	43	60	71	77	0
備考	固体析出						固体析出

*：水酸化ナトリウムは塩化ベンゾイルに対してモル比で 2 倍量を添加（注 5）

水質試料中の PG を回収率 70%以上で誘導体化させるには条件⑤の水酸化ナトリウム 16 g 及び塩化ベンゾイル 20 mL という多量の試薬が必要であることが分かった。試薬量をさらに増す（条件⑥）と PG の回収率は向上するが白色固体が大量に析出してゲル状になった。また、処理時にトルエンがない場合（条件⑦）には回収率が 0%であったので、誘導体化処理にはトルエンによる同時抽出が必須であることが分かった。

誘導体化処理の振とう時間について検討した。条件⑤で振とう時間は 10 分、20 分、30 分、45 分、60 分、90 分の 6 段階とした。結果を図 24 に示す。

振とう時間 10 分で回収率 80%以上に達し、以後はあまり変化がないことが分かった。しかし、10 分や 20 分では未反応の塩化ベンゾイルが残っており、分析に支障を来す。30 分以上振とうすれば塩化ベンゾイルは十分に反応が進み、分析上問題ない程度にまで消費された。よって振とう時間は 30 分以上とした。

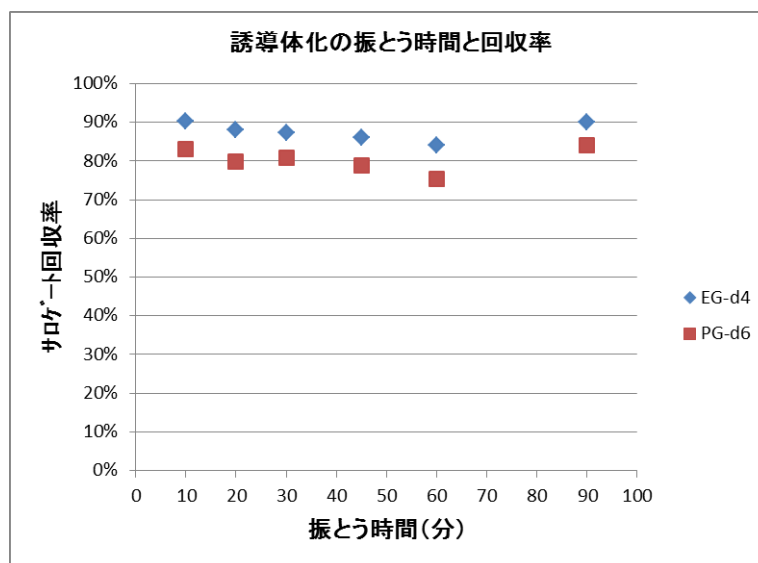


図 24 誘導体化の振とう時間とサロゲート回収率

抽出に用いるトルエン量について検討した。トルエン量 30 mL、60 mL、100 mL の 3 通りで抽出した。結果を表 15 に示す。いずれも同程度の回収率であった。

表 15 反応抽出溶媒量と回収率

トルエン量 (mL)	30	60	100
EG- <i>d</i> ₄ 回収率 (%)	78	82	79
PG- <i>d</i> ₆ 回収率 (%)	71	74	72

以上より得られた水質試料の誘導体化条件を表 16 に示す。この条件では処理によって 10 g 程度の塩化ナトリウムが生成するため処理前の塩化ナトリウム添加は不要である。

表 16 水質試料の誘導体化処理条件

試料量	100 mL
溶媒	トルエン 60 mL
試薬	水酸化ナトリウム 16 g 塩化ベンゾイル 20 mL
振とう時間	30 分以上
処理後定容	トルエン 5 mL

〔抽出溶媒の検討〕

反応抽出溶媒について検討した。表 16 の条件において、市販蒸留水 100 mL にサロゲート内標準を 250 ng 添加し、トルエン、ジクロロメタン、シクロヘキサン、ヘキサン（関東化学製）、ジエチルエーテルの 5 種類の溶媒について検討した。結果を表 17 に示す。

ジクロロメタン、シクロヘキサン、ヘキサン及びジエチルエーテルでは EG-*d*₄ 及び PG-*d*₆ のどちらかあるいは両方の回収率が不良であった。また、ジクロロメタン及びジエチルエーテルは振とう処理の際に反応熱による発泡が認められ、作業上の危険性があった。ヘキサン（関東化学製）及びジエチルエーテルでは相対的に EG のブランク濃度が高かった。以上より、反応抽出溶媒としてはトルエンが適していると判断された。

なお、蒸留水の PG 濃度がこれまでの検討のブランク濃度よりも高いが、これは蒸留水のロットが変わったことによるものである。（これ以後、この蒸留水は使用していない。）

表 17 溶媒種類とサロゲート回収率及びブランク濃度

溶媒	トルエン	ジクロロメタン	シクロヘキサン	ヘキサン	ジエチルエーテル
EG- <i>d</i> ₄ 回収率 (%)	80	83	50	21	46
PG- <i>d</i> ₆ 回収率 (%)	74	56	77	58	24
EG 濃度 (μg/L)	0.17	0.30	<0.072	1.6	19
PG 濃度 (μg/L)	0.99	0.67	1.0	0.87	1.6
反応時発泡 PG-<i>d</i>₆ 回収不良 EG-<i>d</i>₄ 回収不良 ブランク増 EG-<i>d</i>₄ 回収不良 反応時発泡 ブランク増 妨害ピーク多					

〔溶媒洗浄の検討〕

試料の溶媒洗浄について検討した。溶媒はトルエン、ジクロロメタン、シクロヘキサン、ヘキサン（関東化学）、ジエチルエーテルの 5 種類で行った。市販蒸留水 100 mL に溶媒 60 mL を加え、15 分間振とうして 20 分静置した後、水層を PP 遠心管にとり、表 16 の条件で誘導体化処理を行った。結果を表 18 に示す。

いずれの溶媒も洗浄しない場合に比べてブランクが増加し、特にジエチルエーテルで著しく増加した。また、ジクロロメタン及びジエチルエーテルで洗浄した水は水酸化ナトリウムを溶解する際に溶解熱で発泡して危険であった。以上より、試料の溶媒洗浄は行わないこととした。

表 18 溶媒洗浄の溶媒種類とブランク濃度

洗浄溶媒	なし	トルエン	ジクロロメタン	シクロヘキサン	ヘキサン	ジエチルエーテル
EG 濃度 (μg/L)	<0.072	0.18	0.38	0.17	6.4	40
PG 濃度 (μg/L)	<0.041	<0.041	0.20	0.16	0.13	9.7
			アルカリ溶解時 発泡	ブランク増		アルカリ溶解時 発泡 ブランク増 妨害ピーク大

〔ヘキサンについての確認〕

表 17 及び表 18 の結果において、関東化学製ヘキサンを用いた場合に EG 濃度の増加が認められたため、他社製ヘキサンについてブランクレベルを確認した。表 18 と同様に市販蒸留水を溶媒洗浄し、誘導体化処理を行った。結果を表 19 に示す。和光純薬工業製ヘキサンでは EG 及び PG 濃度の顕著な増加は認められなかった。

表 19 ヘキサンのメーカーとブランク濃度

洗浄溶媒	なし	ヘキサン	
メーカー	-	関東化学	和光純薬
EG 濃度 (μg/L)	<0.072	6.4	<0.072
PG 濃度 (μg/L)	<0.041	0.13	<0.041

〔操作ブランクの原因についての検討〕

市販蒸留水を用いて検量線溶液を調製すると実際の環境試料で定量値が負の値になった。蒸留水に含まれる測定対象物質がブランクとなって切片を押し上げたためと考えられたので、蒸留水の量を変えて操作ブランクを確認した。なお、本節の検討ではブランク量を明確に比較するために検量線の切片を 0 として定量した。結果を表 20 及び図 25 に示す。

ブランクが蒸留水含有量だけによるものであればブランク濃度はほぼ一定になり、ブランクの絶対量は試料量に単純比例するはずであるが結果はそうではなかった。蒸留水に含まれる対象物質はブランクを押し上げる要因の一つであり、その他、蒸留水に由来しないブランク要因が存在することが示唆された。

表 20 試料量（蒸留水）とブランク濃度及び絶対量の関係

蒸留水(mL)		100	200	300
ブランク値	濃度(μg/L)	EG 0.39	0.28	0.23
		PG 0.085	0.061	0.047
	絶対量(ng)	EG 39	55	69
		PG 8.5	12	14

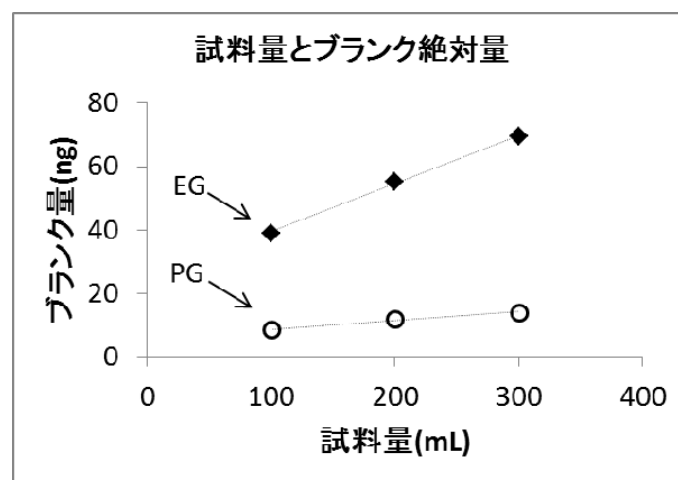


図 25 試料量とブランク絶対量の関係

水以外の要因としては、室内空気、溶媒（トルエン）、試薬（塩化ベンゾイル、水酸化ナトリウム）がある。溶媒についてトルエン量を変えて確認した。なお、この検討は表 20 の検討とは別ロットの蒸留水を用いた。結果を表 21 に示す。

トルエン量を変えてもブランク濃度に差はなく、トルエンのブランクへの寄与は小さいと考えられた。

表 21 トルエン量とブランク濃度の関係

トルエン(mL)		30	60	100
ブランク濃度	EG (μg/L)	0.40	0.41	0.43
	PG (μg/L)	0.23	0.23	0.25

反応試薬である塩化ベンゾイル中に不純物として対象物質のジベンゾエート誘導体が含まれている可能性を考慮し、検討した。ブランク水を用いてトルエンを加えずに塩化ベンゾイルを添加して振とうし、その後トルエンを加え、さらに振とう抽出した。対象物質のジベンゾエート体があればトルエンに抽出されると考えられたが、ピークは全く検出されなかった。これより、塩化ベンゾイルのブランクへの寄与も小さいと考えられた。

次いで水酸化ナトリウムについて検討した。同量のブランク水を用い、水酸化ナトリウムを 2 倍量添加して処理を行った。結果を表 22 に示す。

水酸化ナトリウムの増加によりブランクは明らかに増加した。EG 濃度が 2 倍になっていないが、誘導体化処理時に試料液が析出物で固まってしまったために反応が十分に進まなかったためと考えられた。これより、操作ブランクの主な原因は水酸化ナトリウムにあることが確認された。

表 22 水酸化ナトリウム量とブランク濃度の関係

NaOH (g)		16	32
ブランク濃度	EG (μg/L)	0.28	0.48
	PG (μg/L)	0.13	0.27
		固体析出	

水酸化ナトリウムの製造ロット及びメーカーの違いについて確認した。同量のブランク水を用い、表 16 の条件で誘導体化処理を行った。結果を表 23 に示す。

エチレングリコールについて、メーカーの違いだけでなく製造ロットによってもブランク濃度にばらつきが認められた。従って、検量線溶液調製と試料分

析において、同じロットの水酸化ナトリウムを使用し、かつ使用量を一定に保つことによってブランクレベルを安定化させることが可能であると考えられる。

表 23 水酸化ナトリウムの製造ロット及びメーカーとブランク濃度の関係例

水酸化ナトリウム メーカー		和光純薬		関東化学	林純薬	ナカライ テスク
		Lot. A	Lot. B			
ブランク 濃度	EG (μg/L)	0.28	0.44	0.36	0.30	0.43
	PG (μg/L)	0.13	0.11	0.092	0.10	0.10

〔環境試料の分析〕

環境試料として京都市内河川水（天神川）及び海水（大阪湾）の分析結果を表 24 に示す。エチレングリコールは河川水で 1.4 μg/L、海水で 0.13 μg/L が検出された。プロパン-1,2-ジオールは河川水で 0.50 μg/L が検出され、海水では MDL 未満であった。河川水のクロマトグラムを図 26 に、海水のクロマトグラムを図 27 に示す。

表 24 環境試料分析結果

試料名	河川水（天神川）	海水（大阪湾）
	(μg/L)	(μg/L)
エチレングリコール	1.4	0.13
プロパン-1,2-ジオール	0.50	<0.041

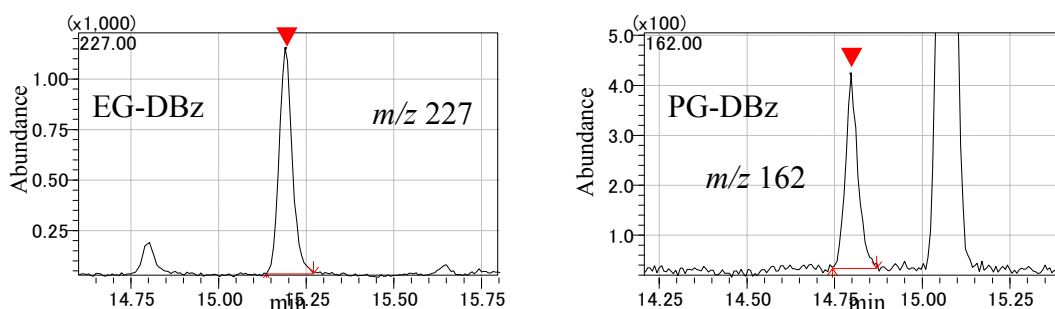


図 26 河川水（天神川）のクロマトグラム

左図：エチレングリコール、右図：プロパン-1,2-ジオール

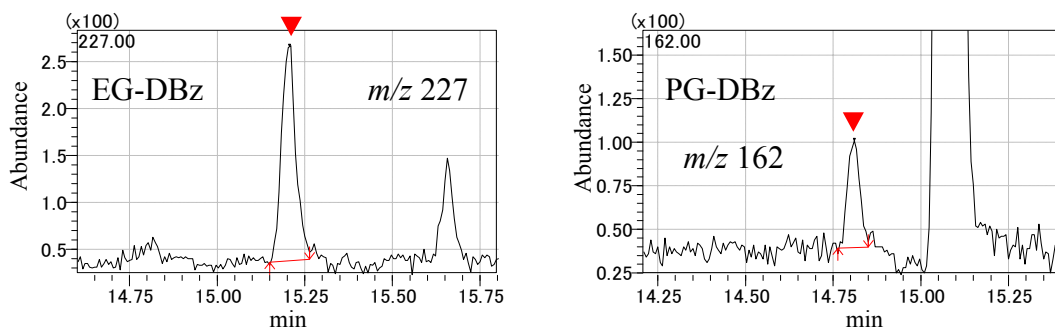


図 27 海水（大阪湾）のクロマトグラム
左図：エチレングリコール、右図：プロパン-1,2-ジオール

【評価】

本法は水質試料中のエチレングリコール及びプロパン-1,2-ジオールの分析に適用でき、MDL 及び MQL はエチレングリコールがそれぞれ 0.072 $\mu\text{g/L}$ 及び 0.18 $\mu\text{g/L}$ 、プロパン-1,2-ジオールが 0.041 $\mu\text{g/L}$ 及び 0.11 $\mu\text{g/L}$ であった。河川水及び海水を用いた添加回収試験の回収率はエチレングリコールでそれぞれ 100% 及び 102%、プロパン-1,2-ジオールでそれぞれ 102% 及び 98% であった。環境試料を分析した結果、エチレングリコールは河川水で 1.4 $\mu\text{g/L}$ 、海水で 0.13 $\mu\text{g/L}$ が検出された。プロパン-1,2-ジオールは河川水で 0.50 $\mu\text{g/L}$ が検出され、海水では MDL 未満であった。

【参考文献】

- 1) 門脇 怜, 本田富義：ペンタエリスリトール, 平成 8 年度化学物質分析法開発調査報告書, 128-143 (1997)
- 2) 吉田具弘, 上田重実：誘導体化 GC による多価アルコールの高感度分析, 高分子分析討論会講演要旨集 13 巻, 61-62 (2008)
- 3) 西野茂幸, 小田達也：1,2-エタンジオール他 2 物質, 平成 6 年度化学物質分析法開発調査報告書, 80-92 (1995)
- 4) 大熊和行, 荒木恵一, 早川修二, 金丸 豪：1,2-エタンジオール他 3 物質, 昭和 60 年度化学物質分析法開発調査報告書, 54-65 (1986)
- 5) vi.モノエタノールアミンの分析法, 平成 13 年度要調査項目等調査マニュアル, 77-85 (2002)
- 6) Blau, K., Halket, J. : p39, 「分離分析のための誘導体化ハンドブック」, 中村 洋 監訳, 丸善株式会社

- 7) 日本化学会 編： p44,「第 5 版 実験化学講座 15 有機化合物の合成Ⅲ アルデヒド・ケトン・キノン」, 丸善株式会社
- 8) Tran et al. : Determination of Trace Amounts of Ethylene Glycol and its Analogs in Water Matrixes by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry. Journal of AOAC International, 97, 232-237 (2014)

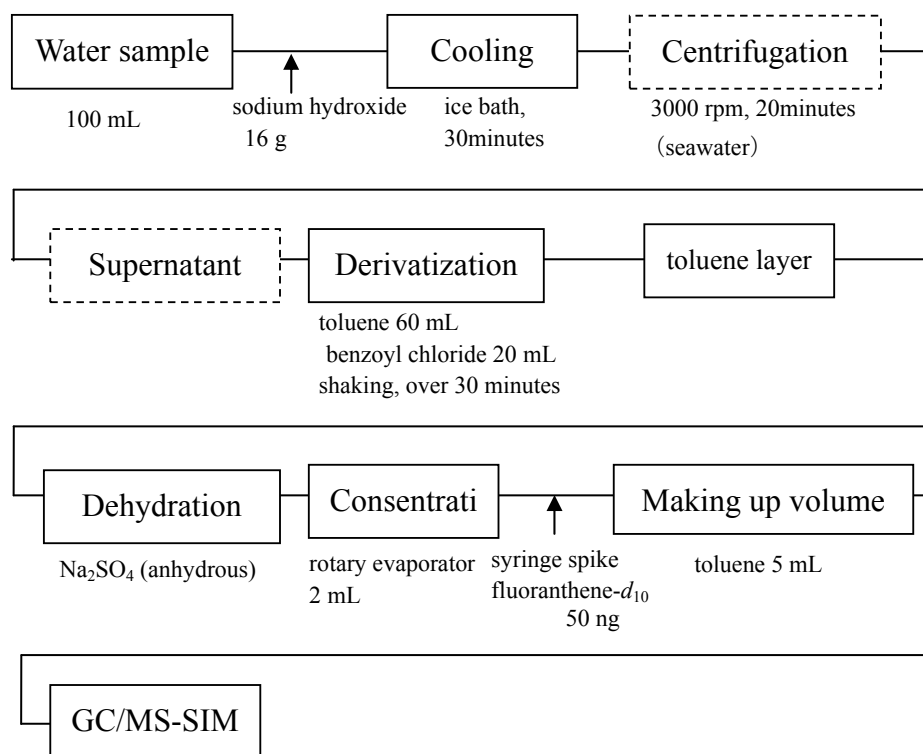
【担当者連絡先】

所属先名称 : 株式会社島津テクノリサーチ 分析研究センター
所属先住所 : 〒604-8436 京都府京都市中京区西ノ京下合町 1 番地
TEL : 075-811-3181 FAX : 075-821-7837
担当者名 : 上田宏明
E-mail : h_ueda00@shimadzu-techno.co.jp

Ethylene glycol

Propane-1,2-diol

An analytical method using selected-ion monitoring mode of gas chromatography/mass spectrometry has been developed for the determination of ethylene glycol and propane-1,2-diol by derivatization with benzoyl chloride. Sixteen grams of sodium hydroxide is added into 100 mL of water sample and dissolved. The sample solution is poured into a separating funnel. After 60 mL of toluene is poured into the funnel, 20 mL of benzoyl chloride is added into it. The sample mixture is shaken vigorously more than 30 minutes. The toluene layer is dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and then concentrated to around 2 mL with rotary evaporator. The extract volume is made up to 5 mL with toluene after spiking fluoranthene-*d*₁₀ as the syringe spike (internal standard) and an aliquot of extract is applied to GC/MS-SIM. It is because predominant source of method blank is suspected to be due to sodium hydroxide, it is important for stabilizing blank level that a fixed amount of sodium hydroxide of the same production lot should be used. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) of ethylene glycol is 0.072 µg/L and 0.18 µg/L, respectively. Similarly, MDL and MQL of propane-1,2-diol is 0.041 µg/L and 0.11 µg/L, respectively. The average recovery ratio (*n* = 5) from 250 ng of ethylene glycol added to river water was 100%, and the relative standard deviation was 1.4%. Besides that, the average recovery ratio (*n* = 5) from 250 ng of propane-1,2-diol added to river water was 102%, and the relative standard deviation was 1.3%.



物質名	分析法フローチャート	備考
[1] エチレングリ コール IUPAC 名： エタン-1,2-ジ オール 別名： 1,2-エタンジ オール	【水質】 <pre> graph TD A[水質試料 100 mL] -- "水酸化ナトリウム 16 g" --> B[冷却 氷浴、30分程度] B --> C[遠心分離 3000 rpm、20分 (海水)] C --> D[上澄み] D --> E[誘導体化 トルエン 60 mL 塩化ベンゼン 20 mL 振とう、30分以上] E --> F[脱水 無水硫酸ナトリウム] F --> G[濃縮 ロータリーエバポレーター 2 mL] G -- "シリジン・スハイ フルオランテン-d10 50.0 ng" --> H[定容 トルエン 5 mL] H --> I[GC/MS-SIM] </pre>	分析原理： GC/MS-SIM 検出下限値： 【水質】(μg/L) [1] 0.072 [2] 0.041 分析条件： 機器 GCMS：(島津 製作所製) GCMS-QP2010 Ultra カラム DB-17MS (Agilent J&W 製) 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm
[2] プロパン-1,2- ジオール IUPAC 名： プロパン-1,2- ジオール 別名： プロピレング リコール、 1,2-プロパン ジオール		