

ジフェニルジスルファン

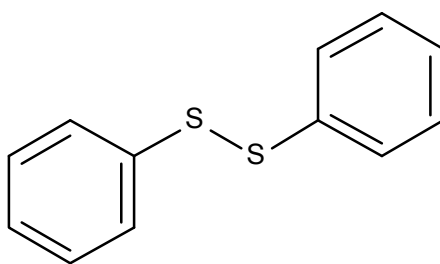
Diphenyldisulfane

別名：ジフェニルジスルフィド

Diphenyl Disulfide

同時分析：ジフェニルジスルフィド、*p*-トリルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド、
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド
diphenyl sulfide, *p*-tolyl disulfide, dibenzyl disulfide, bis (4-chlorophenyl) disulfide,
bis (4-methoxyphenyl) disulfide

【対象物質の構造】



CAS 番号：882-33-7

分子式：C₁₂H₁₀S₂

【物理化学的性状】

[分子量 (平均分子量)]	218.33
[分子量 (モノアイソトピック質量)]	218.0224
[融点]	62°C ¹⁾
[沸点]	310°C ¹⁾
[密度]	1.353 g/cm ³ (20°C) ¹⁾
[蒸気圧]	0.00022 mmHg (25°C) ²⁾
[溶解性]	水：6.02 mg/L (25°C) ²⁾
[log P _{ow}]	4.41 (実測値) ³⁾
[ヘンリー定数]	4.84E-05 atm·m ³ /mol (25°C) ⁴⁾

【毒性、用途】

〔毒性〕

データなし

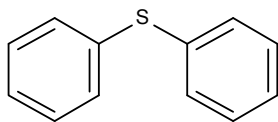
〔用途〕

酸化防止剤、潤滑油極圧添加剤、触媒⁵⁾

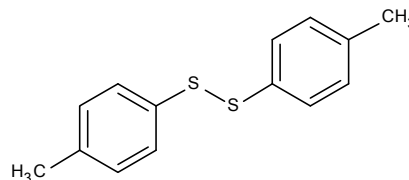
出展

- 1) Lide, D.R (ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition, CRC Press LLC: Boca Raton. 2003
- 2) Howard, P.H and Meylan, W.M.(eds) Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals, CRC Press, 1996
- 3) Hansch, C., A. Leo and D. Hoekman, Exploring QSAR-Hydrophobic, Electronic and Steric Constants, American Chemical Society, Washington DC. 1995)
- 4) web sites of SRC (<http://esc.syrres.com/fatepointer/search.asp>); Data from SRC PhysProp Database
- 5) 16716 の化学商品, 化学工業日報社, 2016

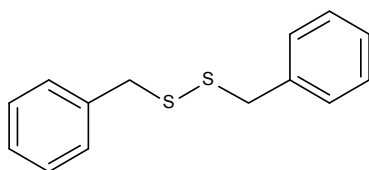
〔同時分析検討物質〕



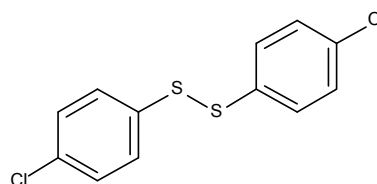
ジフェニルスルフィド
分子量 186.27



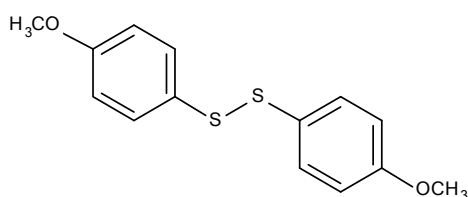
p-トリルジスルフィド
分子量 246.39



ジベンジルジスルフィド
分子量 246.39



ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド
分子量 287.23



ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド
分子量 278.39

§1 分析法

(1) 分析法の概要

あらかじめヘキサンを添加したねじロガラス瓶に水質試料を採取し、現場で振とうする。運搬及び保管は冷蔵保存する。試料は全量使用し、振とう抽出し、脱水、濃縮する。必要に応じシリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップ後、シリンジスパイク内標準（以下、「内標準」という）を添加し、GC/MS-SIM法で測定する。

対象物質以外にもジフェニルスルフィド、*p*-トリルジスルフィド、ジベンジルジスルフィド、ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド、ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドの5物質を同時分析することができる。

(2) 試薬・器具

【試薬】

フェニルジスルフィド	: アルドリッチ製（純度 99%）
フェナントレン- <i>d</i> ₁₀	: Cambridge Isotope Laboratories 製（純度 98%）
ヘキサン、ジエチルエーテル	: 和光純薬工業製 残留農薬・PCB 試験用（5000 倍濃縮品）
塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム	: 関東化学工業製 残留農薬・PCB 試験用
LC-Si(1 g/6 mL)	: SUPELCO 製(Glass Tube w/PTFE Frits)(注 1)

※ 以下は同時分析の検討に用いた試薬

ジフェニルスルフィド	: Fluka 製（純度 99.4%）
<i>p</i> -トリルジスルフィド	: アルドリッチ製（純度 98%）
ジベンジルジスルフィド	: アルドリッチ製（純度 98%）

ビス(4-メトキシフェニル) : アルドリッチ製 (純度 97%)
ジスルフィド

【標準液の調製】

〔内標準液〕

〔検量線用標準液の調製〕

【器具】

ねじロガラス瓶 (1L)、分液ロート (2 L)、トールビーカー (200 mL)、ナス型
フラスコ (200 mL)、メスシリンダー (2 L、100 mL)、(スピッツ型共栓付き試
験管(10 mL))、マイクロシリンジ、パスツールピペット、駒込ピペット

(3) 分析法

【試料の採取及び保存等】

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。ただし、フェニルジスルフィドは環境水中で分解することから、あらかじめヘキサン 100 mL を添加したねじロガラス瓶に水質試料を約 1 L 採取し、現場で振と

うする（注 3）。運搬及び保管は冷蔵保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料はメスシリンダーに移し、試料量を量る（注 4）。試料水は、全量を 2 L 分液ロートに移し、振とう器で 10 分間振とうする。静置後、水層は採取容器に移し、ヘキサン層は 200 mL トールビーカーに採取する。水層は、分液ロートに戻し、ヘキサン 50 mL でねじロガラス瓶とメスシリンダーを洗浄し、洗浄液を分液ロートに加え、再度 10 分間振とう抽出を行う。抽出液を合わせた後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。抽出液は、ヘキサンで 200 mL ナス型フラスコに洗いこみ、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮し、約 1 mL とする。

試料の精製を行う場合は、シリカゲルカートリッジカラムをヘキサン 10 mL でコンディショニング（注 5）し、溶出液の受器として 10 mL スピッツ型試験管をセットする。試料抽出液(1 mL)をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、ヘキサン 5 mL で濃縮容器及びカラム壁面を洗い込む(溶出液量 6 mL)。

（ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィドを測定する場合はエーテル/ヘキサン (5:95) 5 mL で溶出する）。溶出液は、窒素気流下で 1 mL まで濃縮し、内標準液 (2.00 µg/mL) をマイクロシリンジで 5.00 µL 添加し、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】の項に従った操作をして得た試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

使用機種	: GC : Agilent7890A、MS : JMS-Q1000GC Mk II
使用カラム	: DB-5MS+DG 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (Agilent 製)
カラム温度	: 50°C (2 min) → 20°C/min → 120°C (0 min) → 7°C/min → 310°C (5 min)
注入方法	: スプリットレス パージ開始時間 1.5 min
注入口温度	: 250°C
注入量	: 1 µL
キャリアーガス	: ヘリウム(1 mL/min)
インターフェース温度	: 240°C
イオン源温度	: 210°C
イオン化電圧	: 70eV
検出モード	: SIM

モニターイオン(m/z) :

ジフェニルジスルファン	: 218 (定量)	109 (確認)
ジフェニルスルフィド	: 186 (定量)	109 (確認)
<i>p</i> -トリルジスルフィド	: 123 (定量)	246 (確認)
ジベンジルジスルフィド	: 91 (定量)	246 (確認)
ビス(4-クロロフェニル)ジスルフィド	: 143 (定量)	286 (確認)
ビス(4-メトキシフェニル)ジスルフィド	: 139 (定量)	278 (確認)
フェナントレン- d_{10} (内標準)	: 188	
フルオランテン- d_{10} (内標準)	: 212	

〔検量線〕

検量線用標準液 1.00 μL を GC/MS に注入し、標準物質と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 1.00 μL を GC/MS に注入し、標準物質と内標準物質の濃度比及びピーク面積比から検量線により検出量を求める。

〔濃度の算出〕

試料中の濃度 C (ng/L) は、次式により算出する。

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

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 (ng)

V : 試料量 (L) (注 6)

〔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 7)。

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 (ng/L)
ジフェニルジスルファン	0.52	1000	1.00	0.52

表 2 同時分析物質の IDL

物質名	試料 量 (mL)	最終 液量 (mL)	注入液 濃度 (ng/mL)	注入 量 (μL)	平均 値 (ng/mL)	標準 偏差 (ng/mL)	IDL (ng/mL)	IDL 試料 換算値 (ng/L)	S/N	CV (%)
ジフェニルスルフト [®]	1000	1	1	1	1.05	0.06	0.22	0.22	14	5.4
<i>p</i> -トリルスルフト [®]	1000	1	5	1	5.22	0.25	0.97	0.97	10	4.8
ベンジルスルフト [®]	1000	1	5	1	4.92	0.23	0.88	0.88	15	4.6
<i>p</i> -クロロフェニルスルフト [®]	1000	1	5	1	5.7	0.27	1.0	1.0	8.5	4.7
<i>p</i> -メキシフェニルスルフト [®]	1000	1	5	1	5.4	0.42	1.6	1.6	7.1	7.7

〔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 3 に示す（注 8）。

表 3 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
ジフェニルスルファン	1000	1.00	0.57	1.5

表 4 同時分析物質の MDL 及び MQL（注 9）

対象物質	試料	添加量 (ng)	無添加 平均 (ng/L)	平均値 (ng/L)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)	CV (%)
ジフェニルスルフト [®]	海水	2.5	ND	2.50	0.46	1.2	4.8
<i>p</i> -トリルスルフト [®]	海水	2.5	ND	2.97	0.53	1.4	4.6
ベンジルスルフト [®]	海水	2.5	ND	2.88	1.0	2.6	9.0
<i>p</i> -クロロフェニルスルフト [®]	海水	2.5	ND	2.76	0.72	1.9	6.7
<i>p</i> -メキシフェニルスルフト [®]	海水	2.5	ND	2.92	1.1	2.8	9.6

注解

- (注 1) 市販カートリッジカラムは、メーカーやロットにより対象物質が含まれていたり、妨害ピークが見られたりすることがある。あらかじめ、分析に支障が無いか確認する必要がある。なお、カートリッジカラムをアセトンで洗浄した後、ヘキサンに置換して使用すれば対象物質の分析にはほとんど支障ない場合もある。
- (注 2) 内標準物質の添加量は、使用する GC/MS の感度等により適宜変更しても良い。
- (注 3) 対象物質は環境水中で分解性があり、試料の保存ができないため試料採取時に現場でヘキサン抽出する。試料採取量はヘキサン振とうが出来るように上部に空隙を残し、振とうは、手で激しく 30 秒以上振り混ぜる。ヘキサンと水が共存した状態で 1 週間以上保存できるが、出来るだけ早く抽出操作を行うのが望ましい。
- (注 4) ヘキサンも一緒にメスシリンダーに移し、ヘキサンと試料水の境界の目盛を読み取る。
- (注 5) 妨害ピークや対象物質のコンタミが認められる場合は、アセトン 5mL で 3 回程度洗浄後、ヘキサン 5 mL を 3～5 回程度流し、ヘキサンに十分置換して使用する。
- (注 6) 試料量は、あらかじめメスシリンダーで測定した値である。
- (注 7) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 28 年 3 月）に従って算出した。算出結果を表 5 に、IDL 測定時のクロマトグラムを図 1 に示す。

表 5 IDL の算出結果

物質名	ジフェニルジスルファン
試料量 (mL)	1000
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	2.0
注入量 (μL)	1.0
結果 1 (ng/mL)	2.20
結果 2 (ng/mL)	2.03
結果 3 (ng/mL)	2.19
結果 4 (ng/mL)	2.22
結果 5 (ng/mL)	1.98
結果 6 (ng/mL)	2.21
結果 7 (ng/mL)	1.89
平均値 (ng/mL)	2.103
標準偏差 (ng/mL)	0.134
IDL (ng/mL)	0.52
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.52
S/N	9.9
CV (%)	6.4

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

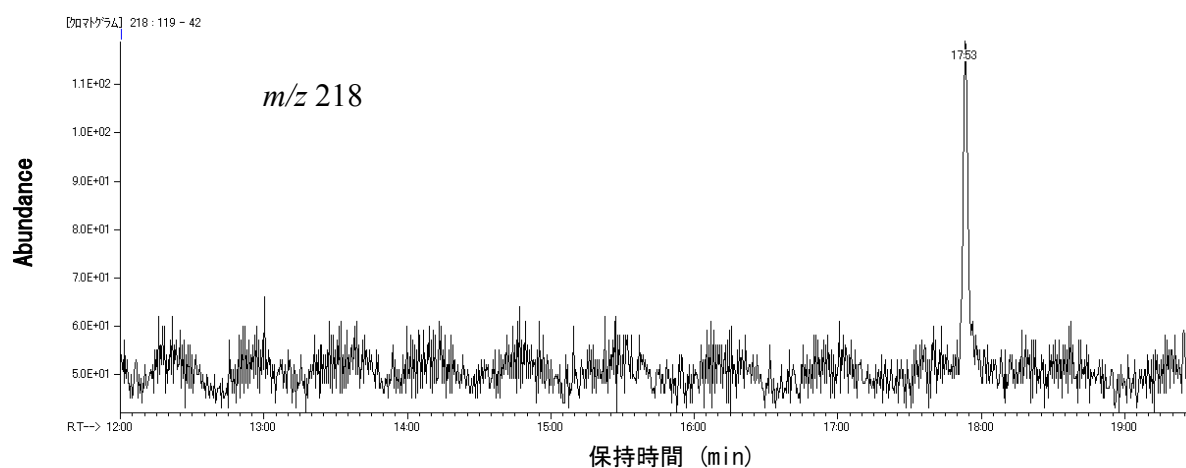


図 1 IDL 測定時のクロマトグラム

(注8) MDL及びMQLは、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成28年3月)により、表6のとおり算出した。測定時の代表的なクロマトグラムを図2に示す。

表6 MDL及びMQLの算出結果

物質名	ジフェニルジスルファン
試料	海水
試料量 (mL)	1000
標準添加量 (ng)	2.5
試料換算濃度 (ng/L)	2.5
最終液量 (mL)	1.00
注入量濃度 (ng/mL)	2.50
装置注入量 (μL)	1.0
操作ブランク (ng/L) ^{*1}	ND
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	ND
結果 1 (ng/L)	2.71
結果 2 (ng/L)	2.86
結果 3 (ng/L)	2.55
結果 4 (ng/L)	2.74
結果 5 (ng/L)	2.60
結果 6 (ng/L)	2.73
結果 7 (ng/L)	2.42
平均値 (ng/L)	2.659
標準偏差 (ng/L)	0.146
MDL (ng/L) ^{*3}	0.57
MQL (ng/L) ^{*4}	1.5
S/N 比	19
CV(%)	5.5

*1 試料マトリクスのみがない状態で水質試料と同様の操作を行い測定した値 (n = 1)

*2 MDL 算出用試料に標準物質を添加しない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

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

*4 $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

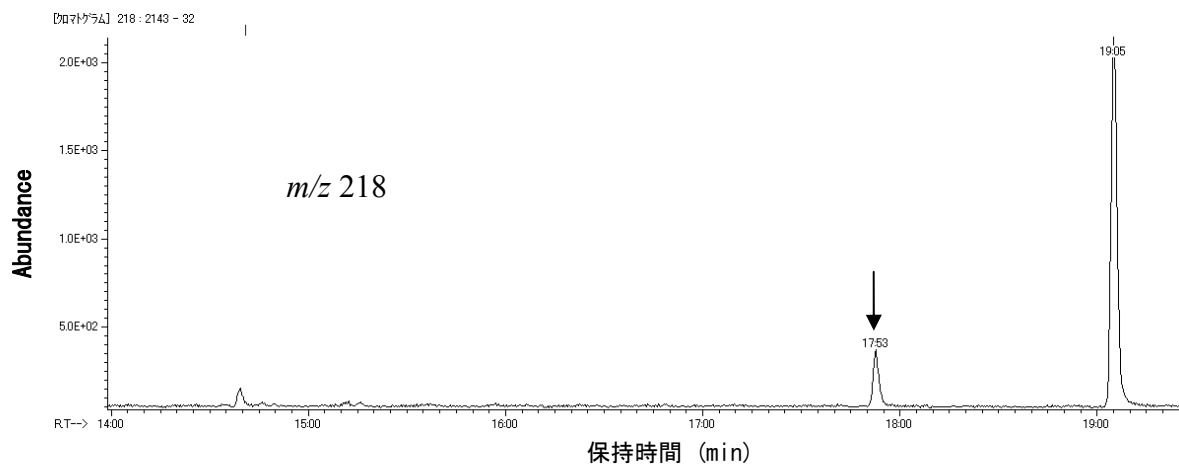


図2 MDL測定時の代表的なクロマトグラム

(注9) IDL 試料換算値から算出される理想的な添加量と比較して、ジフェニルジスルファンは添加量が多く、その他の物質は添加量が少ないため、参考値とする。

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

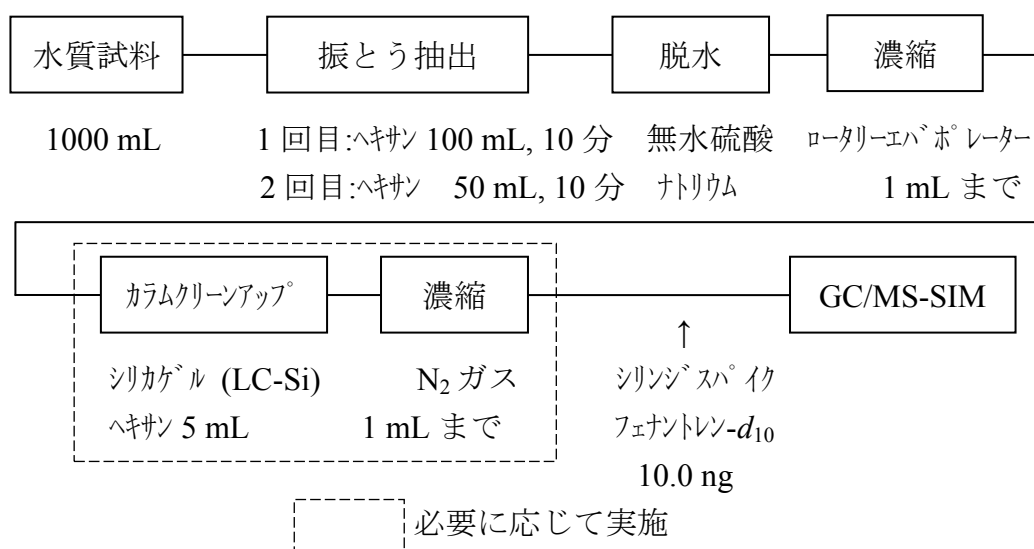


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線:直線
面積(比率)= $0.0058175 \times Q - 0.015061$
相関係数=0.9996556

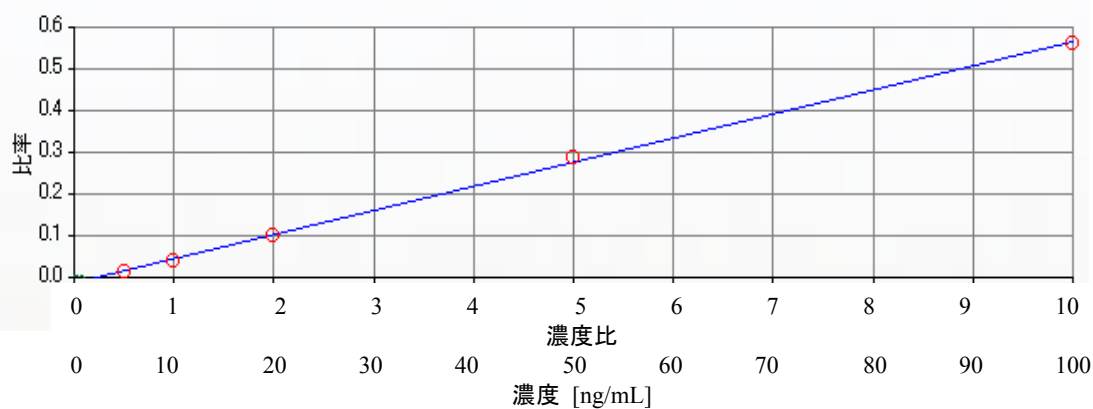


図4 高濃度領域用検量線
(内標準物質 10.0 ng/mL、対象物質濃度範囲 5.00～100 ng/mL)

検量線:2次曲線
面積(比率)= $0.00010591 \times Q^2 + 0.0028872 \times Q - 0.0013223$
相関係数=0.9998357

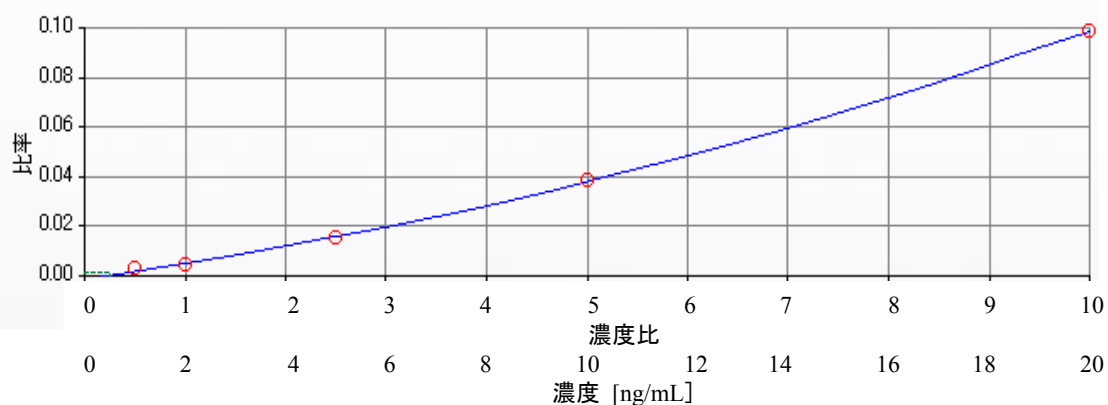


図5 低濃度領域用検量線
(内標準物質 10.0 ng/mL、対象物質濃度範囲 1.00～20.0 ng/mL)

表7 検量線作成用データ

標準液 濃度(Cs) (ng/mL)	濃度比	応答値 (面積)		応答比 (As/Ais)
		対象物質	内標準物質	
		【ジフェニルジスルファン】 (As) (m/z 218)	【フェナントレン- <i>d</i> ₁₀ 】 (Ais) (m/z 188)	
100	10.0	59868	106414	0.563
50.0	5.00	30293	105987	0.286
20.0	2.00	9537	96642	0.0987
10.0	1.00	3201	82677	0.0387
5.00	0.500	1325	87612	0.0151
2.00	0.200	379	91492	0.00414
1.00	0.100	212	82248	0.00257

内標準物質濃度：10 ng/mL(Cis)

〔クロマトグラム〕

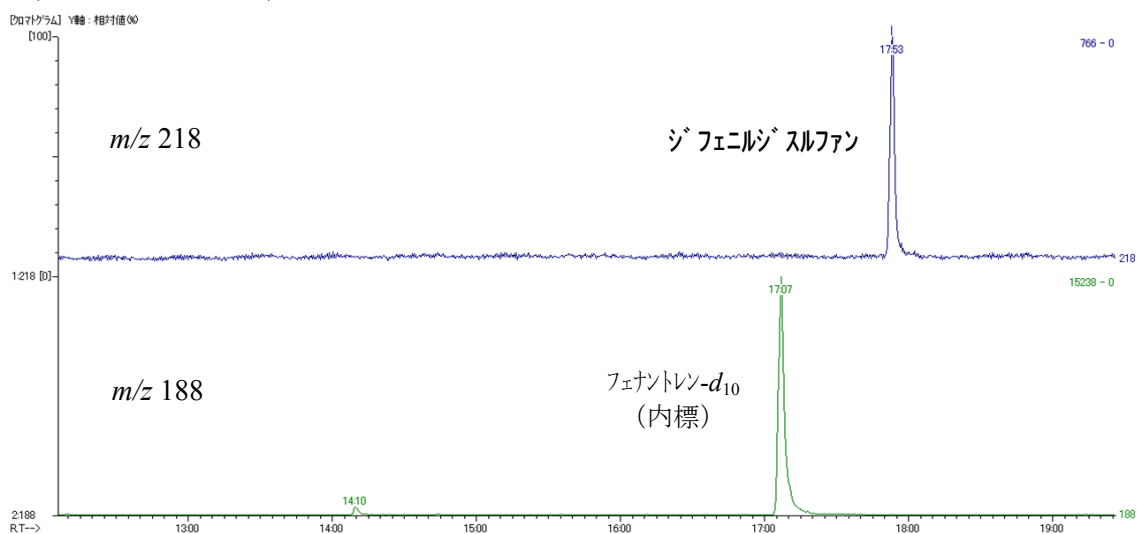


図6 ジフェニルジスルファンのクロマトグラム

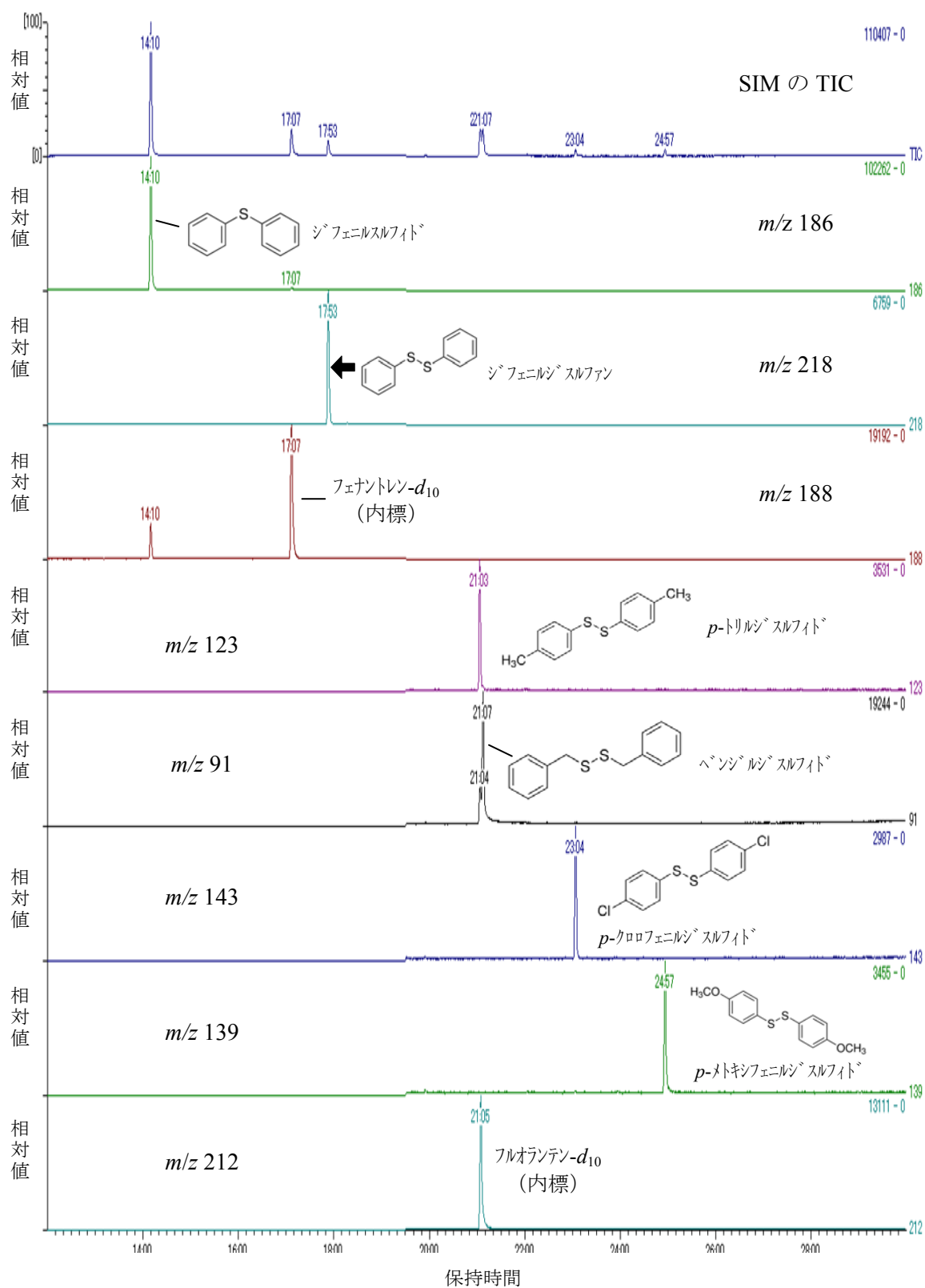


図7 ジフェニルジスルファン及び類似物質、計6物質のクロマトグラム

〔マススペクトル〕

ジフェニルジスルファンのマススペクトルを図 8 に示す。

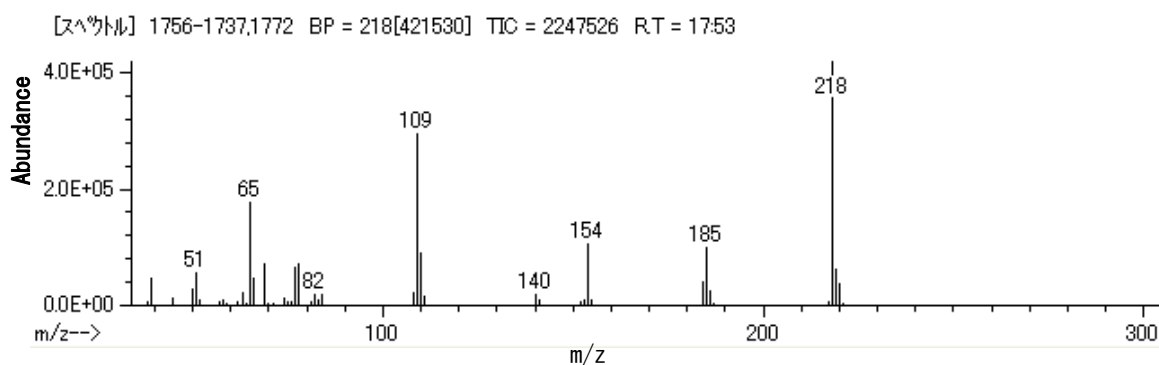


図 8 ジフェニルジスルファンのマススペクトル

〔添加回収試験〕

添加回収試験結果を表 8 に示す。添加回収試験に用いた試料は、河川水は笹ヶ瀬川笹ヶ瀬橋、海水は岡山県倉敷市水島沖で採取した。

表8 添加回収試験結果

物質名	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出 濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動 係数 (%)
ジフェニ ルジスル ファン	河川水	1000	無添加	1	ND	—	—
		1000	15.0	5	17.3	115	2.1
	海水	1000	無添加	1	ND	—	—
		1000	2.50	7	2.66	106	5.5

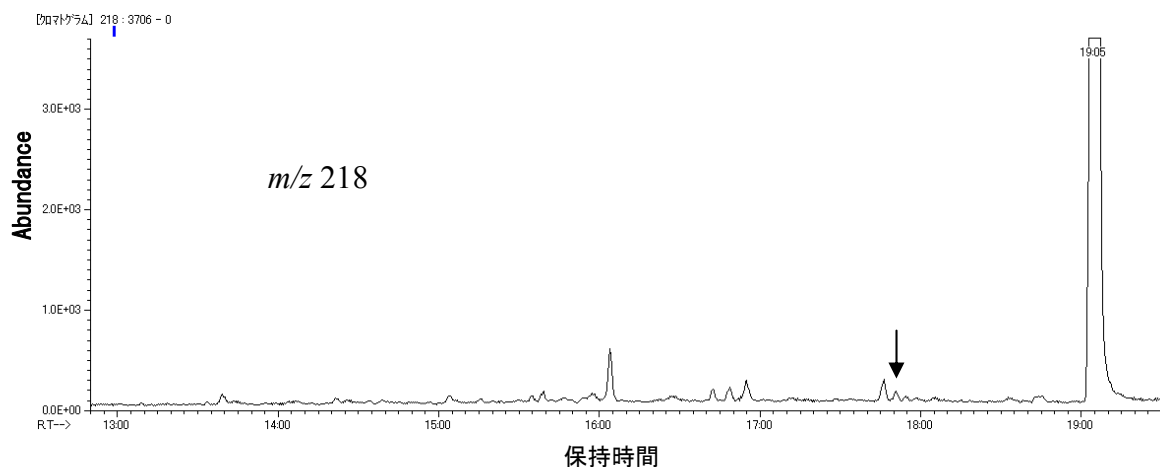


図 9 無添加試料（河川水）のクロマトグラム

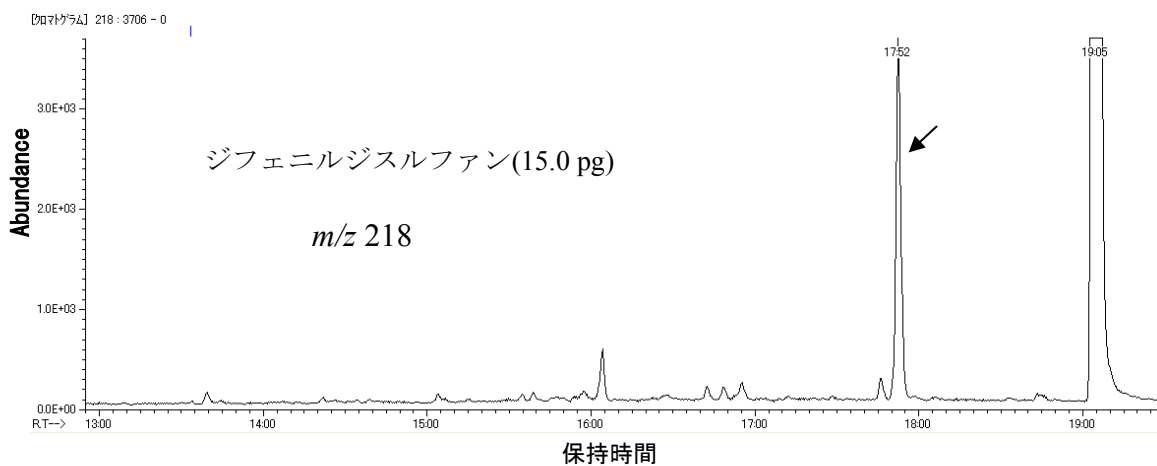


図 10 添加試料（河川水）のクロマトグラム

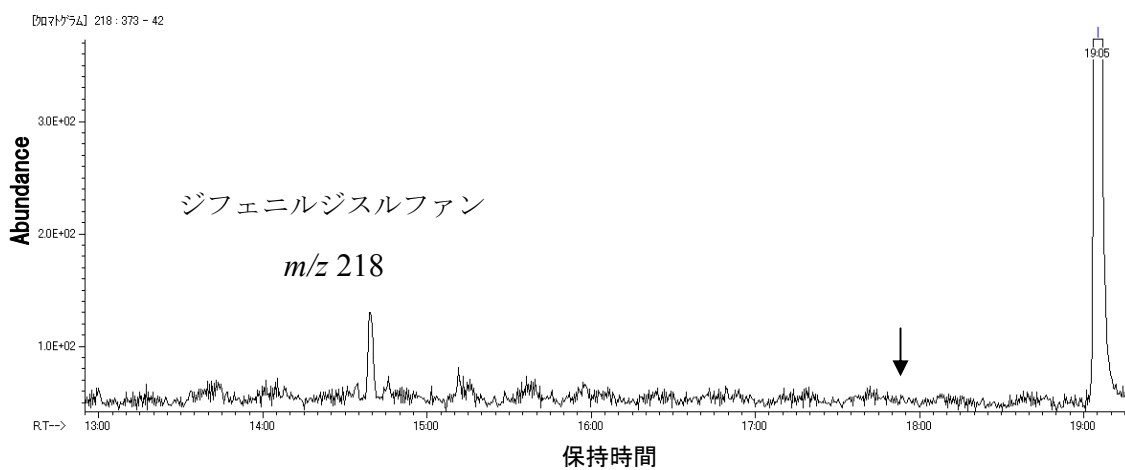


図 11 無添加試料（海水）のクロマトグラム

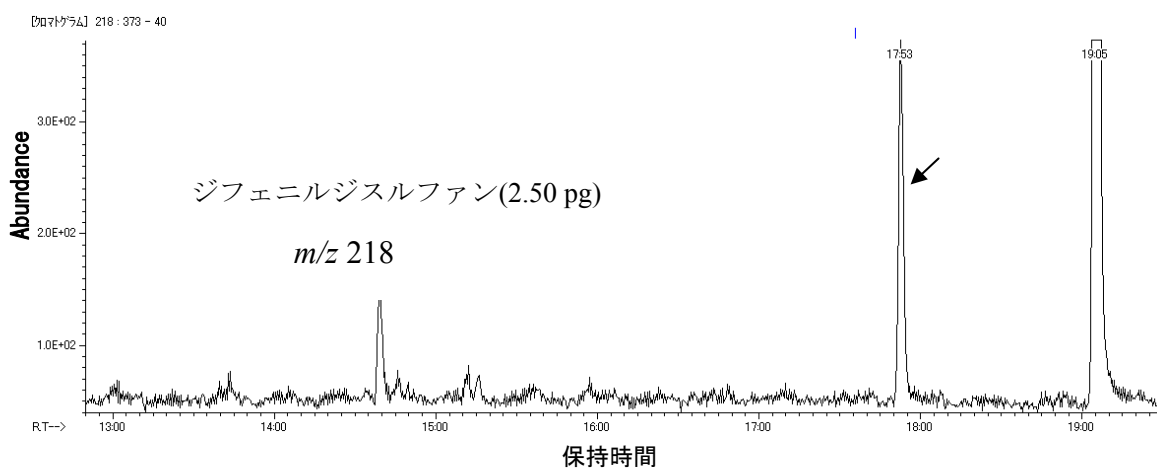


図 12 添加試料（海水）のクロマトグラム

表 9 同時分析物質の添加回収試験結果（河川水）

対象物質	試料名	試料量 (mL)	無添加		添加(15 ng)			
			試験 数	検出 濃度 (ng/L)	試験 数	検出 濃度 (ng/L)	回収 率 (%)	変動 係数 (%)
ジフェニルスルフィット [®]	河川水	1000	2	ND	5	15.0	100	3.3
<i>p</i> -トリルジ [®] スルフィット [®]	河川水	1000	2	ND	5	14.6	97	1.3
ベンジ [®] ルジ [®] スルフィット [®]	河川水	1000	2	ND	5	14.9	99	0.8
<i>p</i> -クロロフェニルジ [®] スルフィット [®]	河川水	1000	2	ND	5	15.5	103	4.9
<i>p</i> -メトキシフェニルジ [®] スルフィット [®]	河川水	1000	2	ND	5	17.3	115	3.7

表 10 同時分析物質の添加回収試験結果（海水）

対象物質	試料名	試料量 (mL)	無添加		添加(2.5 ng)			
			試験 数	検出 濃度 (ng/L)	試験 数	検出 濃度 (ng/L)	回収 率 (%)	変動 係数 (%)
ジフェニルスルフィット [®]	海水	1000	2	ND	7	2.50	100	4.8
<i>p</i> -トリルジ [®] スルフィット [®]	海水	1000	2	ND	7	2.97	119	4.6
ベンジ [®] ルジ [®] スルフィット [®]	海水	1000	2	ND	7	2.88	115	9.0
<i>p</i> -クロロフェニルジ [®] スルフィット [®]	海水	1000	2	ND	7	2.76	111	6.7
<i>p</i> -メトキシフェニルジ [®] スルフィット [®]	海水	1000	2	ND	7	2.92	117	9.6

〔分解性スクリーニング試験〕（S57 白本から引用）

表 11 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	初期濃度 (μg/L)	1 時間後の 残存率(%)	5 日後の残存率(%) [*]	
				暗所	明所
ジフェニルジスルファン	5	40.0	91.0	92.7	—
	7	40.0	86.0	99.1	100
	9	40.0	83.5	97.7	—

^{*}：5日後の残存率は、1時間後の残存量を100とした値である。

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表に示す。環境試料中の目的物質は7日後に分解しており、通常の冷暗所保存では保存できないことが分かった。

表12 保存性試験結果1

物質名	試験対象	試料名	試験数	調製濃度 (ng/L 又は ng/mL)	検出濃度(ng/L 又は ng/mL) (残存率(%)) *		
					7 日後	14 日後	1 月後
ジフェニ ニルジ スル ファン	試料	河川水	2	5.00	<0.50 (<10)	—	—
	粗抽出液	河川水	2	5.00	—	4.9 (98)	—
	標準液	標準液	2	5.00	—	—	4.9 (99)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

次に、通常の冷暗所保存で何日間保存できるかを確認したところ、1 日で分解することが分かった。

表13 保存性試験結果2

物質名	試験対象	試料名	試験数	調製濃度 (ng/L)	検出濃度(ng/L) (残存率(%)) *			
					1 日後	2 日後	3 日後	7 日後
ジフェニ ルジスル ファン	試料	河川水	2	10.0	<0.50 (<5)	<0.50 (<5)	<0.50 (<5)	<0.50 (<5)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

また、酸化防止剤の添加等により 7 日間保存できるか確認したところ、ヘキサンを加えて振とうすることで、保存が可能であることが分かった。

表14 保存性試験結果3

物質名	試験対象	試料名	試験数	調整濃度 (ng/L)	保存方法	検出濃度(ng/L) (残存率(%)) *
						7 日後
ジフェニ ルジスル ファン	試料	河川 水	2	10.0	アスコルビン酸添加	8.2 (82)
			2	10.0	パルミチン酸アスコルビル添加	2.8 (28)
			2	10.0	ヘキサン添加	9.8 (98)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

以上の結果から、試料採取方法を「予めヘキサン 100 mL 添加したねじ口瓶に試料を約 1 L 採取し、手で振とうした後、冷蔵輸送する。」こととする。

【その他の検討結果】

〔固相抽出の検討 1〕

精製水 100 mL に標準物質各 50.0 ng 添加して通水し、固相に窒素ガスを 5 分間流して乾燥してアセトン 5 mL で溶出した後、ヘキサン 5 mL で溶出した。その結果、アセトン 5 mL のみでは溶出しきれず、ヘキサン画分に残留した。

表15 使用固相と回収率

物質名	アセトン 5 mL				ヘキサン 5 mL				計			
	C18	HLB	PS2	RP1	C18	HLB	PS2	RP1	C18	HLB	PS2	RP1
ジフェニルジスルファン	51	51	71	50	22	8	10	19	72	59	81	69
ジフェニルスルフィド	41	32	55	36	11	6	5	14	52	38	60	50
p-トリルジスルフィド	50	49	67	53	22	10	11	18	72	60	78	71
ベンジルジスルフィド	54	52	71	59	18	5	9	18	71	58	80	77
p-クロロフェニルジスルフィド	60	57	76	64	24	8	12	18	84	65	88	82
p-メキシフェニルジスルフィド	89	73	97	82	18	0	0	9	106	73	97	91

〔固相抽出の検討 2〕

精製水 100mL に標準物質各 50 ng 添加して通水し、固相を 3000rpm、10 分間遠心分離した後窒素ガスを 10 分間流して乾燥してヘキサンで溶出した。その結果、Sep-pak C18 でバックフラッシュした方法の回収率が最も高かったが、十分な回収率ではなかった。

表16 溶出溶媒量と回収率

物質名	Sep-pak PS2			Sep-pak C18				C18(バックフラッシュ)		
	0~5 mL	5~10 mL	計	0~5 mL	5~10 mL	10~15 mL	計	0~5 mL	5~10 mL	計
ジフェニルジスルファン	63	14	78	68	5	4	77	77	4	81
ジフェニルスルフィド	55	4	59	56	0	0	56	62	0	62
p-トリルスルフィド	55	9	64	57	6	5	68	64	5	69
ベンジルジスルフィド	46	6	52	54	2	2	58	64	2	65
p-クロロフェニルジスルフィド	60	17	76	59	0	6	65	55	7	61
p-メキシフェニルジスルフィド	11	24	35	65	0	0	65	79	0	79

〔振とう抽出の検討〕

精製水 1000 mL に標準物質各 2.5 ng 添加し、ヘキサン 100 mL 及び 50 mL で、計 2 回振とう抽出した結果、固相抽出とは異なり、ほぼ 100%の回収率となったため、振とう抽出を採用することとした。

表17 振とう抽出での回収率

物質名	回収率
ジ ^o フェニルジ ^o スルファン	101
ジ ^o フェニルスルフィド ^o	91
<i>p</i> -トリルジ ^o スルフィド ^o	100
ベンジ ^o ルジ ^o スルフィド ^o	105
<i>p</i> -クロロフェニルジ ^o スルフィド ^o	108
<i>p</i> -メトキシフェニルジ ^o スルフィド ^o	111

〔シリカゲルカートリッジカラムクリーンアップの検討〕

各 50 ng/mL のヘキサン標準液 1 mL を市販のシリカゲルカラムカートリッジ (LC-Si (1g)、SUPELCO 製) に負荷し、ヘキサン 5 mL、エーテル/ヘキサン(5:95) 5 mL、エーテル/ヘキサン(10:90) 5 mL、エーテル/ヘキサン(20:80) 5 mL の順に加え、分画を確認した結果、*p*-メトキシフェニルジスルフィドを除き、ヘキサン画分に溶出することが分かった。

表18 シリカゲルカートリッジカラムでの分画

物質名	ヘキサン 5 mL	エーテル/ヘキサ ン(5:95)	エーテル/ヘキサ ン(10:90)	エーテル/ヘキサ ン(20:80)
		5 mL	5 mL	5 mL
ジ ^o フェニルジ ^o スルファン	80	0	0	0
ジ ^o フェニルスルフィド ^o	85	0	0	0
<i>p</i> -トリルジ ^o スルフィド ^o	79	0	0	0
ベンジ ^o ルジ ^o スルフィド ^o	77	0	0	0
<i>p</i> -クロロフェニルジ ^o スルフィド ^o	78	0	0	0
<i>p</i> -メトキシフェニルジ ^o スルフィド ^o	0	83	0	0

〔ポリエチレングリコール(PEG)の種類と添加量の検討〕

各 5 ng/mL の混合標準液 1 mL に対し、ポリエチレングリコール 200 (PEG200) を 10 ng、20 ng、50 ng、100 ng 添加したもの、ポリエチレングリコール 300 (PEG300)を 50 ng 添加したものを、添加していない標準液を 100 として定量した。

目的物質は PEG200 を 10 μ g 添加でも面積が増加し、添加量を増やしても大きく増加しないが、*p*-トリルジスルフィドや *p*-メキシフェニルジスルフィドは 10 μ g 添加より 20 μ g 添加の方が増加しており、ジフェニルジスルフィドは 50 μ g 以上の添加で面積値が減少する現象が確認されたため、PEG200 の添加量は 20 μ g とした。

PEG 添加によりピーク形状がシャープになり、PEG300 50 μ g 添加を PEG200 50 μ g 添加と比較した場合、*p*-トリルジスルフィドや *p*-メキシフェニルジスルフィドにおいて PEG200 の面積値が大きかったことから、PEG200 を使用することとした。

表 19 PEG 添加量とピーク面積値

物質名	PEG 添加なし	PEG200				PEG300
		10 μ g	20 μ g	50 μ g	100 μ g	50 μ g
ジフェニルジスルファン	100	117	120	120	124	118
ジフェニルジスルフィド	100	98	96	84	85	100
<i>p</i> -トリルジスルフィド	100	117	127	135	135	123
ベンジルジスルフィド	100	94	96	96	96	100
<i>p</i> -クロロフェニルジスルフィド	100	121	122	123	121	117
<i>p</i> -メキシフェニルジスルフィド	100	128	149	155	149	136

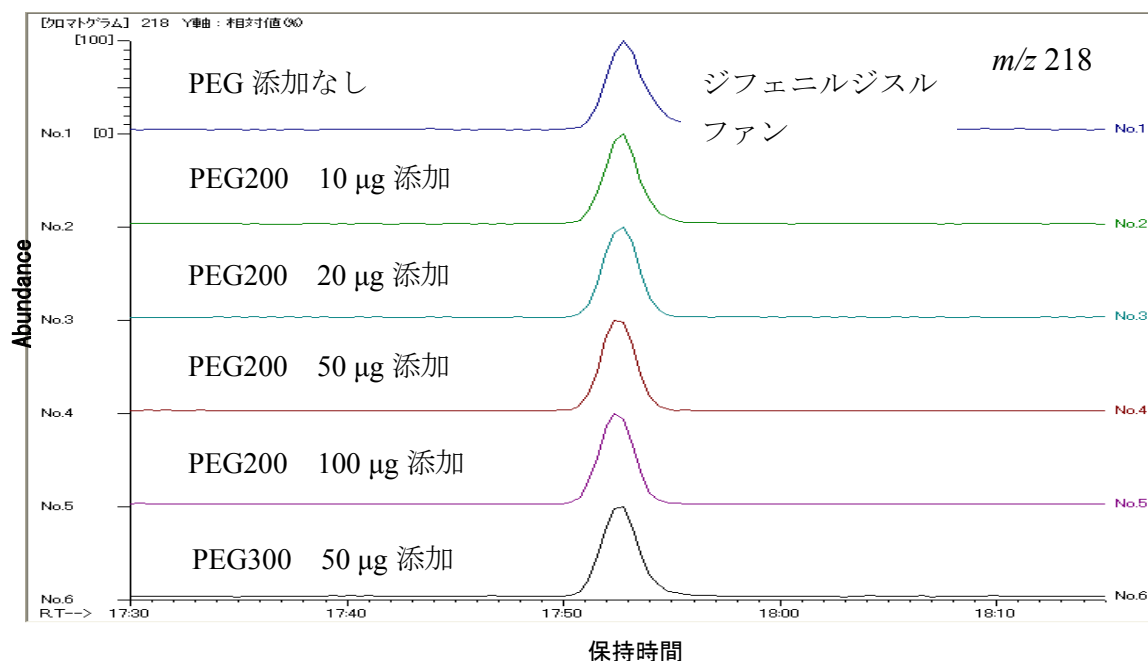


図 13 PEG 添加量とピーク形状

〔ポリエチレングリコール (PEG) 添加による検量線に対する効果の確認〕

ポリエチレングリコールを加えることで、検量線の切片がマイナスになる現象と低濃度領域で 2 次曲線になる現象について若干改善されたが、目立った効果は見られなかった。

〔検量線〕

検量線直線
面積(比率)=0.013102*Q-0.016844
相関係数=0.9996334

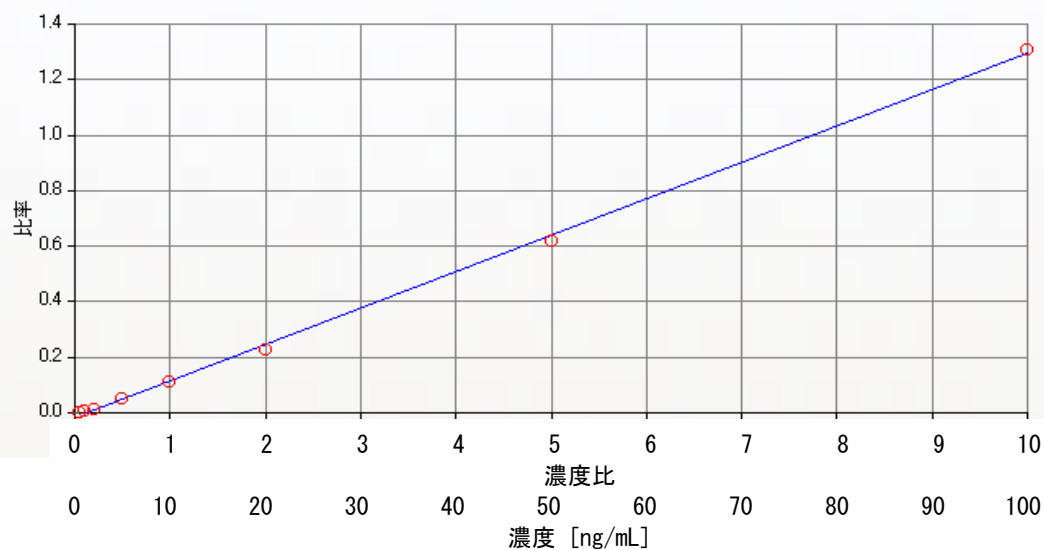


図 14 高濃度用検量線 (PEG 添加) (対象物質濃度範囲 0.500~100 ng/mL)

検量線直線
面積(比率)=0.011174*Q-0.0071204
相関係数=0.9995742

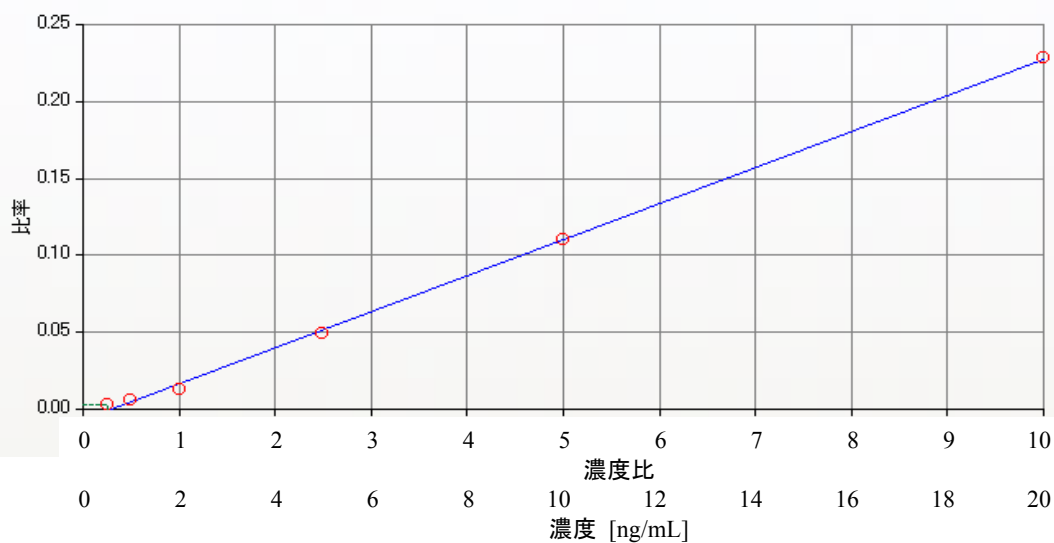


図 15 低濃度用検量線 (PEG 添加) (対象物質濃度範囲 0.500~20.0 ng/mL)

〔PEG 添加による MDL、MQL、及び回収率の変化（海水添加）〕

PEG を添加することで、MDL は低くなったが、回収率には変化はなかった。

表 20 PEG 添加による MDL、MQL、及び回収率の変化

	PEG200、20 ng 添加	PEG なし（再掲）
平均値 (ng/L)	2.65	2.66
標準偏差 (ng/L)	0.123	0.146
MDL (ng/L) ^{*3}	0.479	0.566
MQL (ng/L) ^{*4}	1.23	1.46
S/N 比	35	19
CV(%)	4.65	5.47
回収率(%)	106	106

〔PEG 添加による添加回収試験結果の変化（河川水添加）〕

PEG を添加することで、変動係数は小さくなったが、回収率が 100%を大きく超える現象はむしろ悪化したため、標準液のみに PEG を添加する等の対策を検討する必要がある。

表21 PEG添加による添加回収試験結果の変化

条件	試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験 数	検出 濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動 係数 (%)
PEG200 20 ng 添加	河川水	1000	15.0	5	18.2	121	0.72
PEG なし (再掲)	河川水	1000	15.0	5	17.3	115	2.1

The chromatogram displays three stacked traces for the analysis of benzoyl peroxide. The x-axis represents retention time (保持時間) in minutes, ranging from 8.00 to 24.00. The y-axis represents relative intensity (Y軸: 相対強度) from 0 to 100.

- TIC (SCAN):** Total Ion Chromatogram showing peaks at retention times 09.25, 11.55, 13.37, 14.30, 16.53, and a major peak at 17.18.
- m/z 186:** Selected Ion Monitoring trace for the base peak at m/z 186. It shows peaks at 13.38 and 17.18 minutes. The chemical structure of benzoyl peroxide is shown: O=C(Oc1ccccc1)Oc2ccccc2.
- m/z 218:** Selected Ion Monitoring trace for the molecular ion at m/z 218. It shows a single sharp peak at 17.18 minutes. The chemical structure of benzoyl peroxide is shown: O=C(Oc1ccccc1)Oc2ccccc2.

Peak data summary:

Retention Time (min)	m/z	Trace
09.25	-	TIC
11.55	-	TIC
13.37	-	TIC
13.38	186	m/z 186
14.30	-	TIC
16.53	-	TIC
17.18	186	m/z 186
17.18	218	m/z 218

〔ジフェニルスルフィドが注入口での分解生成物かどうかの確認〕

注入口温度によって面積比が変わらなかったため、注入口での分解生成物ではなく、標準物質中の不純物と推測された。

なお、目的物質の標準液中のジフェニルスルフィドを、ジフェニルスルフィドの検量線で定量したところ、目的物質の 0.13% の含有量であり、標準液を混合して検量線測定用標準液を作成しても問題ないと考えられた。

注入口 温度	ジフェニルスルフィド ^① 面積	ジフェニルジスルファン (目的物質) 面積	面積比
210℃	15,963	1,590,401	0.010
230℃	17,433	1,545,025	0.011
250℃	16,547	1,485,312	0.011
270℃	15,136	1,404,308	0.011

〔夾雑物質のピークについての考察〕

保存性試験（結果 2）に用いた試料において、MDL 以上の面積の夾雑物質のピークが確認され、夾雑物質のピークは目的物質よりも保持時間が 5 秒長かった。

夾雑ピークは m/z 218 以外のイオンのピーク面積の方が大きいため、定量イオンの変更では回避はできなかったため、夾雑物質のピークが確認される試料では精製を行う必要がある。

なお、図 17 はクロマトグラムはシリカゲルカラムでの精製を実施していない試料である。

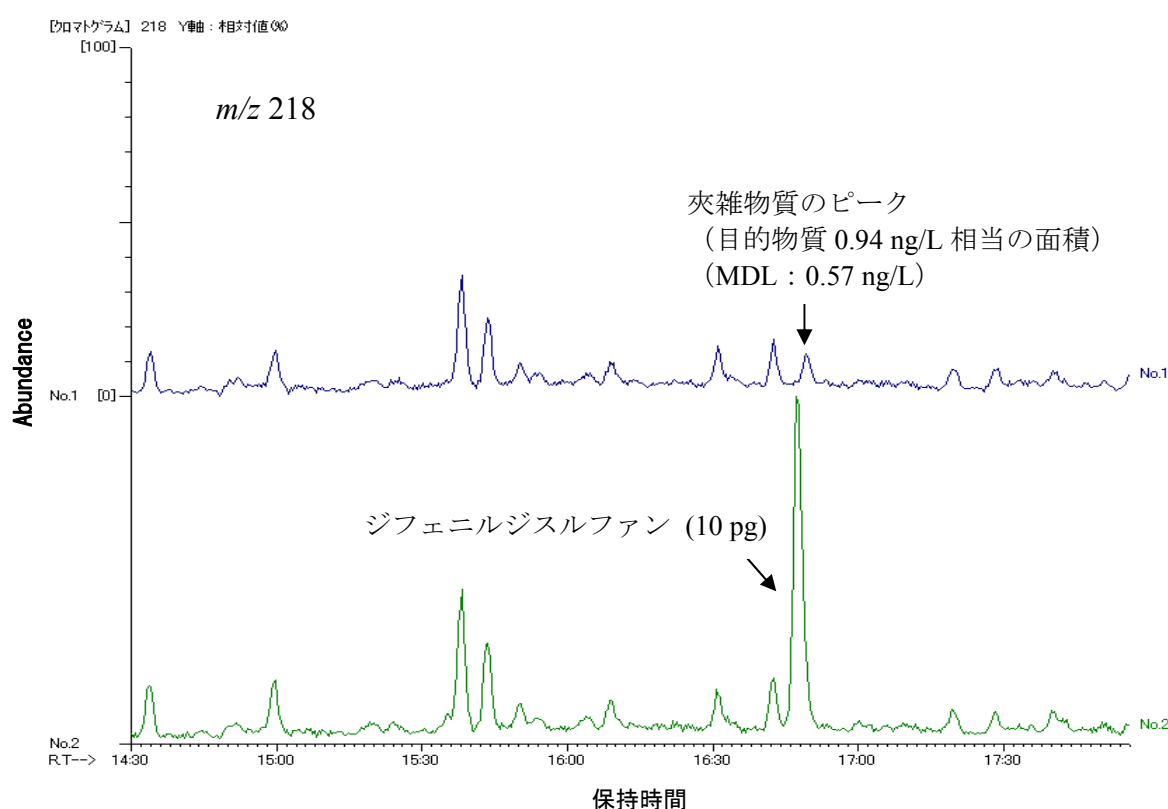


図 17 無添加試料（河川水）（上段）及び添加試料（河川水）（下段）のクロマトグラム

表23 モニターイオンと夾雑物質のIQ比

モニターイオン	m/z 218	m/z 109	m/z 185	m/z 154
標準物質の IQ 比	1.00	0.68	0.24	0.20
（保持時間）	(16:48)	(16:48)	(16:48)	(16:48)
夾雑物質の IQ 比	1.00	2.71	11.39	3.58
（保持時間）	(16:53)	(16:49)	(16:53)	(16:53)

〔各環境試料における夾雑ピークの定量値について〕

各環境試料（無添加試料）における夾雑ピークの定量値を確認したところ下表のとおりで、MDL 試験に用いた海水及び添加回収試験に用いた河川水では MDL 濃度 (0.57 ng/L) 未満であったが、保存性試験 1 及び 2 に用いた河川水では MDL 濃度を超える定量値が確認された。

なお、目的物質と夾雑ピークの保持時間の違いが 2 秒の場合と 5 秒の場合があるが、これは測定カラムのロットや劣化具合の違いによるものと考えられる。

表24 各環境試料における夾雑ピークの定量値と保持時間の差

試験名	試料名	定量値	保持時間の差
MDL	海水	0.05 ng/L	2 秒
添加回収	河川水	0.16 ng/L	2 秒
保存性試験 1	河川水	0.68 ng/L	2 秒
保存性試験 2	河川水	0.94 ng/L	5 秒

【評価】

本法は、水質試料中のジフェニルジスルファンの分析に適用でき、MDL は 0.57 ng/L、MQL は 1.5 ng/L であった。

操作ブランクは不検出であり、環境試料から対象物質は検出されなかった。

なお、河川水及び海水を用いた添加回収試験（河川水は 15.0 ng/L、海水は 2.50 ng/L 添加）の回収率は、それぞれ 115%、106%であった。

また、この分析法は対象物質を含む同系 6 物質を同時分析することが可能である。

【担当者連絡先】

所属先名称 : 岡山県環境保健センター

所属先住所 : 〒701-0298 岡山市南区内尾 739-1

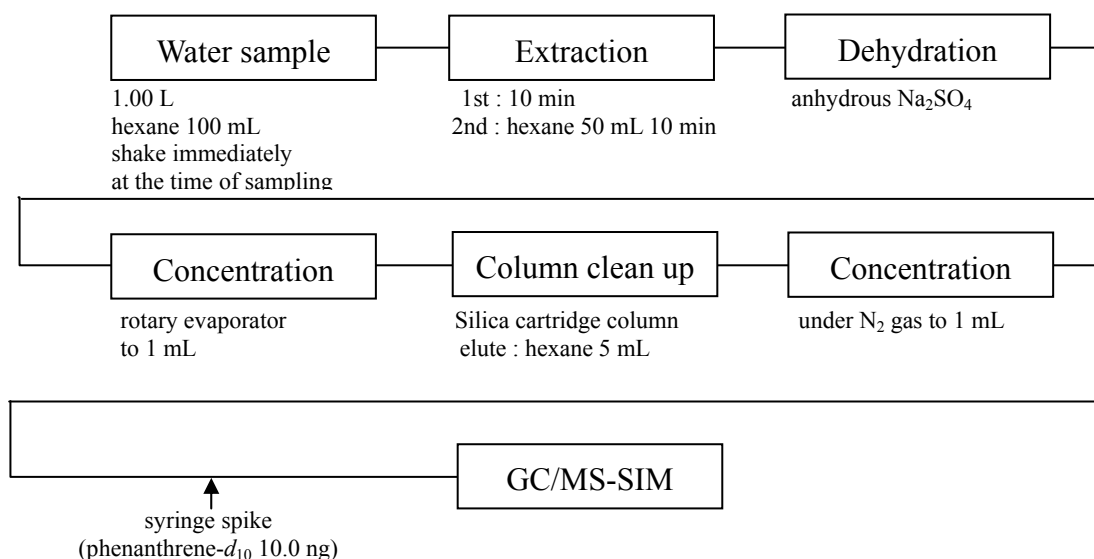
TEL : 086-298-2681 FAX : 086-298-2088

担当者名 : 浦山豊弘

E-mail : kanpo@pref.okayama.lg.jp

Diphenyldisulfane

An analytical method is developed for the determination of diphenyldisulfane in water by gas-chromatography mass spectrometry (GC/MS). This method can also be applied to the simultaneous determination of diphenyl sulfide, *p*-tolyl disulfide, dibenzyl disulfide, bis (4-chlorophenyl) disulfide and bis (4-methoxyphenyl) disulfide. One liter of water sample is collected in the glass bottle added with 100 mL of hexane, and shaken immediately at the time of sampling. Water sample is took to the laboratory and transferred to a separatory funnel. The water sample is extracted with hexane. After separating hexane from the water sample, the glass bottle is washed with 50 mL of hexane, added to the water sample and extracted with hexane again. The extract is dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and concentrated to about 1 mL using a rotary evaporator. The extract is applied to silica cartridge column, and eluted with 5 mL of hexane. The eluate is concentrated to 1 mL under gentle stream of ultra-pure grade nitrogen gas, and added with 10 ng of phenanthrene-*d*₁₀ as a syringe spike (internal standard). The analyte is determined by GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) of diphenyldisulfane is 0.52 ng/mL. The method detection limit (MDL) is 0.57 ng/L and the method quantification (MQL) is 1.5 ng/L. The average of recoveries (n = 5) from 15 ng added river water was 115 % and the average of recoveries (n = 7) from 2.5 ng added sea water was 106 %. Using this method, diphenyldisulfane was not detected in river and sea water in Okayama prefecture.



物質名	分析法フローチャート	備 考
ジフェニル ジスルファン 別名： ジフェニル ジスルフィド	【水質】 <pre> graph LR A["水質試料 1000 mL ヘキサン 100 mL 試料採取時に振とう"] --> B["振とう抽出 1回目:10分 2回目:ヘキサン50 mL、10分"] B --> C["脱水 無水硫酸 ナトリウム"] C --> D["濃縮 ロータリーエバポレータ 1 mLまで"] D --> E["カラムクリーンアップ シリカゲル (LC-Si) ヘキサン 5 mL"] E --> F["濃縮 N₂ガス 1 mLまで"] F --> G["GC/MS-SIM"] H["シリジン スパイク (フェナントレン-<i>d</i>₁₀) 10.0 ng"] --> G I["必要に応じて実施"] -.-> E </pre>	分析原理： GC/MS-SIM-EI 検出下限値： 【水質】 (ng/L) 0.57 分析条件： 機器 GC：Agilent 7890 MS：JEOL JMS-Q1000GC MK II カラム DB-5MS 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm