

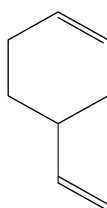
4-ビニル-1-シクロヘキセン

4-Vinyl-1-cyclohexene

IUPAC 名：4-Ethenylcyclohex-1-ene

別名：4-ビニルシクロヘキサ-1-エン

【対象物質の構造】



CAS 番号：100-40-3

分子式：C₈H₁₂

【物理化学的性状】

[分子量（平均分子量）]	108.18
[分子量（モノアイソトピック質量）]	108.0936
[融点]	-101°C ¹⁾
[沸点]	130°C ²⁾
[蒸気圧]	3.43 kPa ²⁾
[水溶解度]	50 mg/L ³⁾
[log P _{ow}]	3.93（測定値） ²⁾

【毒性、用途】

【毒性】

- (経口) LD₅₀： 2600 mg/kg（ラット）²⁾
(吸入) LC₅₀： 6095ppm（マウス）²⁾
5940ppm（ラット）²⁾
(経皮) LD₅₀： 17000 mg/kg（ウサギ）²⁾

【用途】⁴⁾

難燃剤、塗料用樹脂、透明プラスチックポリマー原料

出典

- 1) SIGMA-ALDRICH MSDS
- 2) 初期リスク評価書-厚生労働省
- 3) 平成 22 年度化学物質分析法開発調査報告書（化審法の既存化学物質安全性点検データ集, 日本化学物質安全・情報センター(1992)より引用）
- 4) 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)

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

塩化ナトリウムを入れたバイアルに水質試料を採り、内標準としてトルエン- d_8 を添加する。バイアルを密栓して混和した後、ヘッドスペース-GC/MS-SCAN法で定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

4-ビニル-1-シクロヘキセン	: SIGMA-ALDRICH 製 analytical standard (以上 99.5%)
トルエン- d_8	: Cambridge Isotope Laboratories 製 (99.94%)
塩化ナトリウム	: 和光純薬工業製 水質試験用
メタノール	: 和光純薬工業製 トリハロメタン測定用
精製水	: ミネラルウォーター (Volvic)

【標準液の調製】

〔標準液〕

メタノールを少量入れたメスフラスコに、4-ビニル-1-シクロヘキセンを 100 mg 量り取り、メタノールを加えて 100 mL に定容し、1000 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製する。

〔内標準液〕

メタノールを少量入れたメスフラスコにトルエン- d_8 を 100 mg 量り取り、メタノールを加えて 100 mL に定容し、1000 $\mu\text{g/mL}$ の内標準原液を調製する。内標準原液を分取し、メタノールで希釈して 100 $\mu\text{g/mL}$ 及び 5.0 $\mu\text{g/mL}$ の内標準液を調

製する。

〔検量線用混合標準液〕

1000 µg/mL の標準原液と 100 µg/mL の内標準液をそれぞれ分取し、メタノールで希釈する。0.10～100 ng/mL の検量線を作成するため、各標準濃度が 0.50 µg/mL～500 µg/mL、内標準濃度が 5.0 µg/mL となるように検量線用混合標準液を調製する。

【器具】

バイアル瓶 (20 mL)、バイアルキャップ、メスピペット (20 mL)、ホールピペット、パスツールピペット、マイクロシリンジ (5 µL) (注 1)、ロート、計量スプーン、メスフラスコ、スピッツ型共栓付き試験管 (10 mL)

ガラス器具：対象物質を含まない洗剤で洗浄後、水ですすぎ乾燥する。さらにメタノールで洗浄し乾燥する。JIS R 3505 に記載のクラス A のガラス器具を使用する。

(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 28 年 3 月）」に従って 100 mL のねじ口瓶に採水し、冷蔵搬送する。試料搬入後は速やかに分析する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料 10 mL を、あらかじめ塩化ナトリウム 3 g を入れたヘッドスペース用バイアル瓶に、メスピペットを用いて泡立てないように分取し、5.0 µg/mL の内標準液を 2 µL 添加し、密栓して充分混合したものを試験液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔GC/MS 測定条件〕

機種	: GC ; Agilent 製 7890、MS ; JEOL 製 Jms-Q1000GC K9
カラム	: AQUATIC-2 (60 m×0.32 mm, 1.8 µm) (ジーエルサイエンス製)

カラム温度	: 40°C (5 min) → 5°C/min → 75°C (0 min) → 15°C/min → 170°C (0 min) → 25°C/min → 220°C (5 min)
注入法	: ダイレクト
カラム流量	: He 3.5 mL/min (10 min) → 2 mL/min (Ramped flow)
インターフェース温度	: 200°C
イオン源温度	: 200°C
モニターイオン	: 4-ビニル-1-シクロヘキセン m/z 93 (定量用)、91 (確認用) (注 2) トルエン- <i>d</i> ₈ m/z 98 (定量用)、100 (確認用)
測定モード	: SCAN (測定範囲: m/z 45 ~ 200)

〔ヘッドスペース測定条件〕

機種	: JEOL 製 12031 HSA
加熱温度	: 60°C
加熱時間	: 30 min
トランスファーライン温度	: 150°C
バルブブロック温度	: 100°C

〔検量線〕

あらかじめ塩化ナトリウム 3 g を入れたヘッドスペース用バイアル瓶に、精製水 10 mL をメスピペットを用いて泡立てないように分取し、0.50 µg/mL～500 µg/mL の検量線用混合標準液を 2 µL 添加し、密栓して充分混合したものをヘッドスペースオートサンプラーで GC/MS に注入して分析する。対象物質と内標準物質の濃度比及び得られたピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕 (注 3)

試験液をヘッドスペースオートサンプラーで GC/MS に注入して分析する。対象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〕

試料水中濃度 C (ng/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濃度の比

Q : 試料中に添加した内標準物質の量 (ng)

(添加する内標準の濃度 (ng/μL) × 添加する内標準の容量 (μL))

V : 試料水量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

添加した内標準物質の量 : 10 ng

試料量 : 0.010 L

即ち、

$$C = R \times 1000 \text{ (ng/L)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析の検討に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 4)。

表 1 IDL の算出結果

対象物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	試料換算値 (ng/mL)
4-ビニル-1-シクロヘキセン	0.036	0.010	10	0.036

〔分析方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) 〕

本分析方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 5)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (μg/L)	MQL (μg/L)
4-ビニル-1-シクロヘキセン	0.010	10	0.047	0.12

注 解

(注 1) マイクロシリンジ及びマイクロピペットを使用する場合は、精度管理ないしはバリデーションされたものを用いることを基本とし、測定誤差 2% 以下となることを担保しておくのが望ましい。

- (注 2) モニターイオンのピークが検出された場合は、マススペクトルより対象物質に由来するピークであることを確認する。試料中に妨害イオンが確認された場合はモニターイオンの変更を行う。対象物質に由来しないと判断される場合は、検出下限値を妨害物質の測定値として報告する。また、 m/z 91 において、対象物質の検出時間の前後にトルエンやキシレン等のピークが観測される場合があるため、対象物質と混同しないよう注意する。
- (注 3) 対象物質が高濃度で含まれる場合、キャリーオーバーが起きるため、ブランク試料を間に入れる等で対応すること。
- (注 4) 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。以下に結果を示す。

表 3 IDL の算出結果

物質名	4-ビニル-1-シクロヘキセン
試料量 (L)	0.010
注入液濃度 (ng/mL)	0.20
結果 1 (ng/mL)	0.199
結果 2 (ng/mL)	0.194
結果 3 (ng/mL)	0.180
結果 4 (ng/mL)	0.196
結果 5 (ng/mL)	0.177
結果 6 (ng/mL)	0.182
結果 7 (ng/mL)	0.198
平均値 (ng/mL)	0.189
標準偏差 (ng/mL)	0.00938
IDL (ng/mL)*	0.036
S/N	13
CV (%)	5.0

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

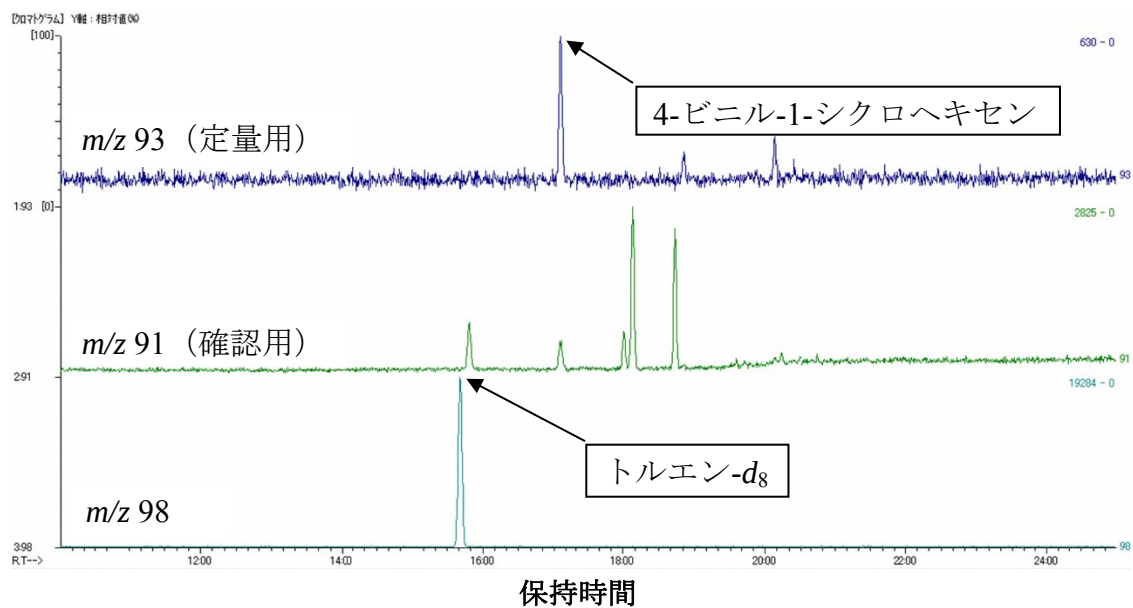


図 1 IDL 測定時 (0.20 ng/mL) のクロマトグラム

(注 5) 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)に従って算出した。結果を以下に示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	4-ビニル-1-シクロヘキセン	回収率 (%)
試料	河川水	-
試料量 (L)	0.010	-
標準添加量 (ng)	2.0	-
注入液濃度 (ng/L)	200	-
操作ブランク (ng/L) ^{*1}	< 47	-
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	< 47	-
結果 1 (ng/L)	201	101
結果 2 (ng/L)	206	103
結果 3 (ng/L)	197	99
結果 4 (ng/L)	192	96
結果 5 (ng/L)	208	104
結果 6 (ng/L)	177	89
結果 7 (ng/L)	180	90
平均値 (ng/L)	194.4	97.4
標準偏差 (ng/L)	12.2	
MDL (μg/L) ^{*3}	0.047	
MQL (μg/L)	0.12	
S/N	12	
CV (%)	6.2	

*1 空試験液を測定した値 (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 $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

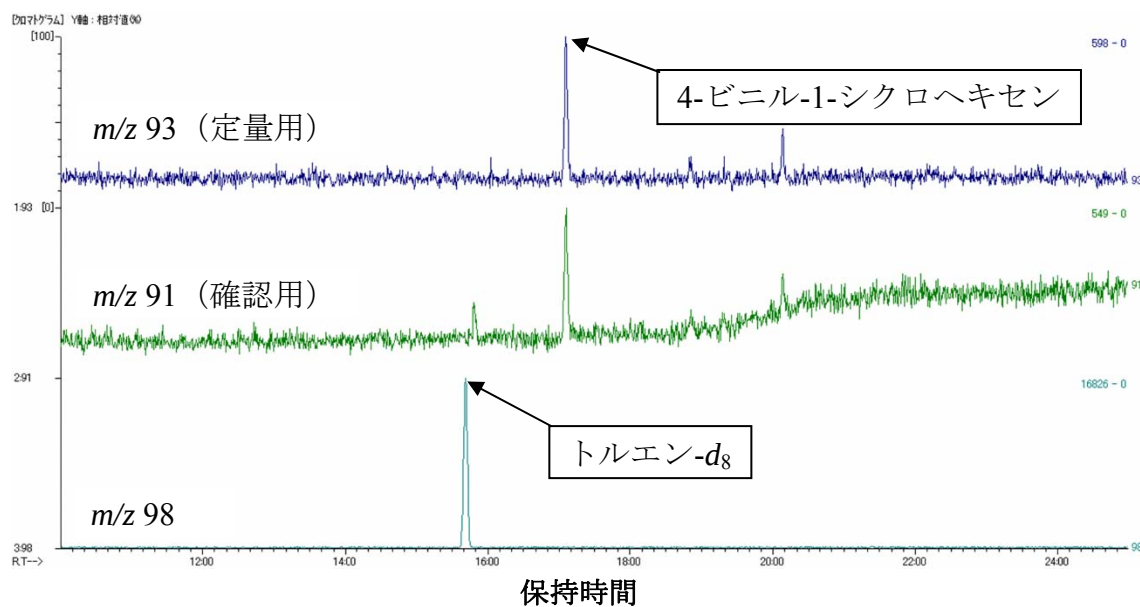


図2 MDL 測定時の代表的なクロマトグラム

§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。

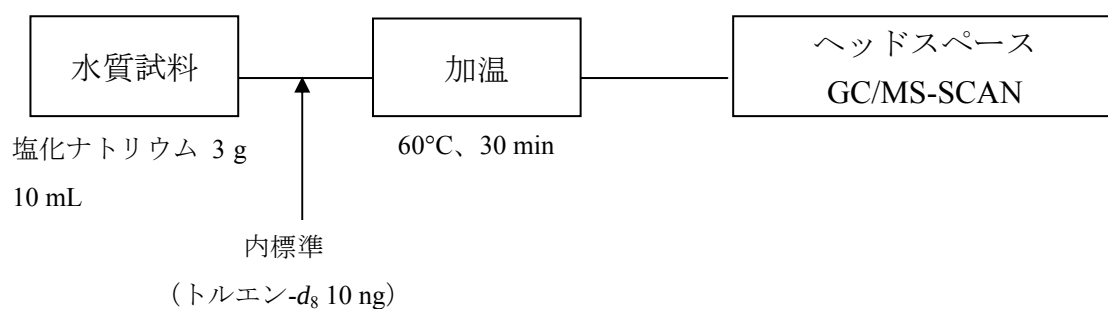


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4、5 に、検量線作成用データを表 5 に示す。

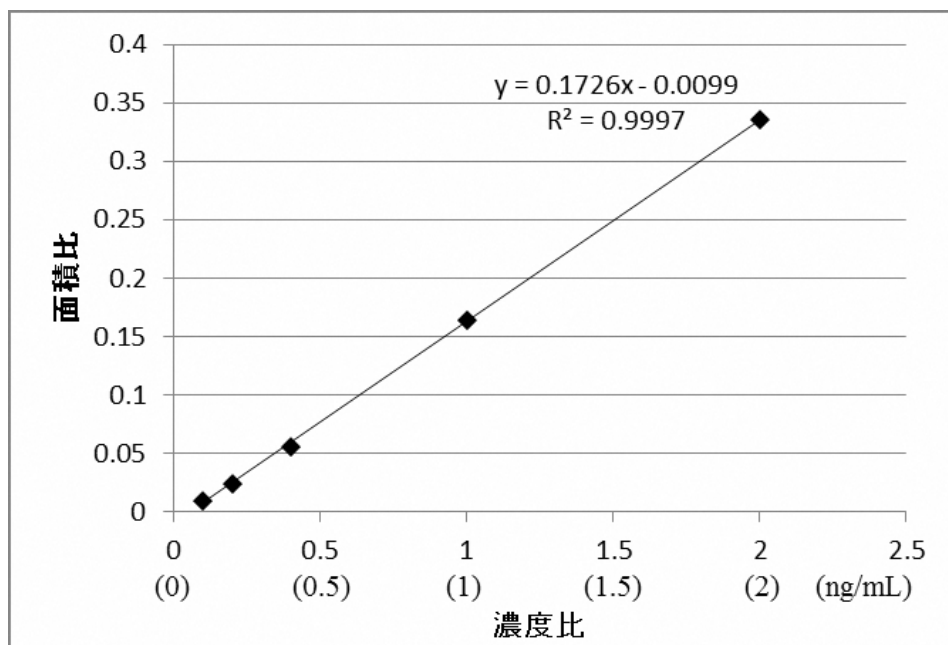


図 4 低濃度検量線(対象物質濃度範囲 0.10 ~ 2.0 ng/mL)

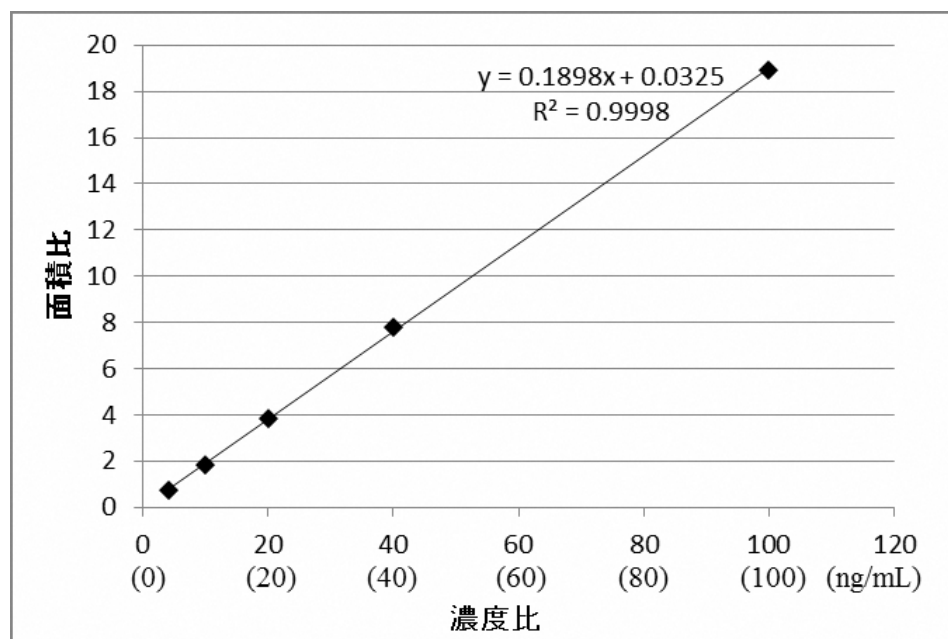


図 5 高濃度検量線(対象物質濃度範囲 4.0 ~ 100 ng/mL)

表 5 検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	濃度比 (C_s/C_{is} *)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
		4-ビニル-1-シクロヘキセン (A_s) (m/z 93)	トルエン- d_8 (A_{is}) (m/z 98)	
0.10	0.10	1442	154315	0.00935
0.20	0.20	4099	166036	0.0247
0.40	0.40	9233	166124	0.0556
1.0	1.0	24431	148742	0.164
2.0	2.0	51280	153033	0.335
4.0	4.0	105463	141770	0.744
10	10	267773	145713	1.84
20	20	555153	143839	3.86
40	40	1022681	131200	7.79
100	100	2690518	142025	18.9

* 内標準濃度：1.0 ng/mL

〔クロマトグラム〕

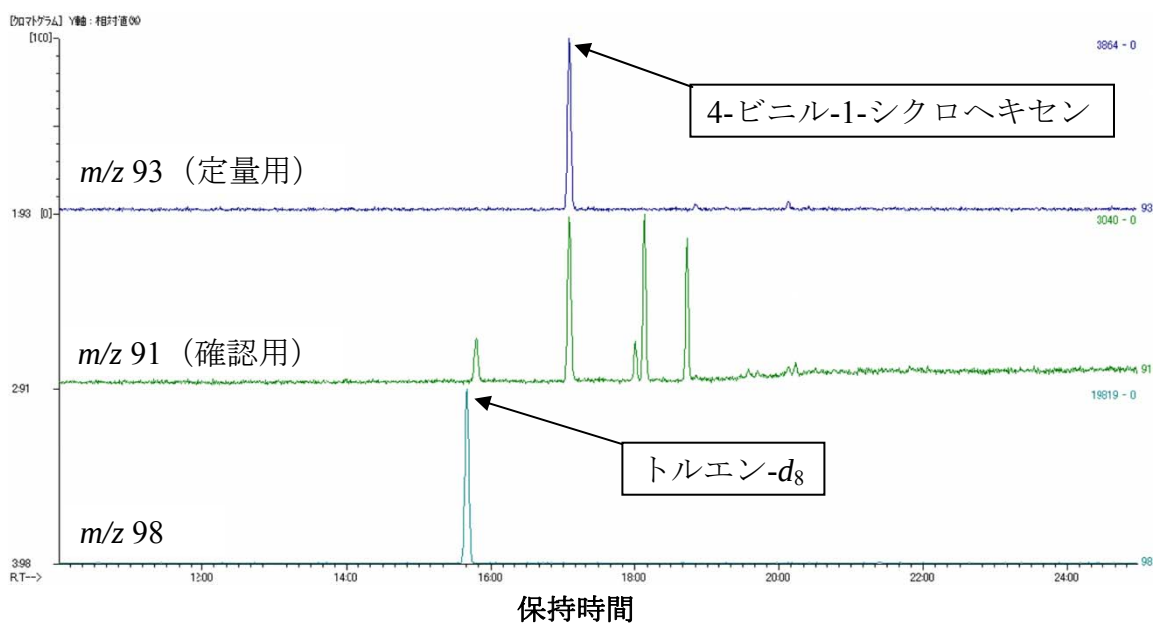


図 6 4-ビニル-1-シクロヘキセン(1.0 ng/mL) のクロマトグラム

[マススペクトル]

4-ビニル-1-シクロヘキセン及びトルエン- d_8 のマススペクトルを図7に示す。

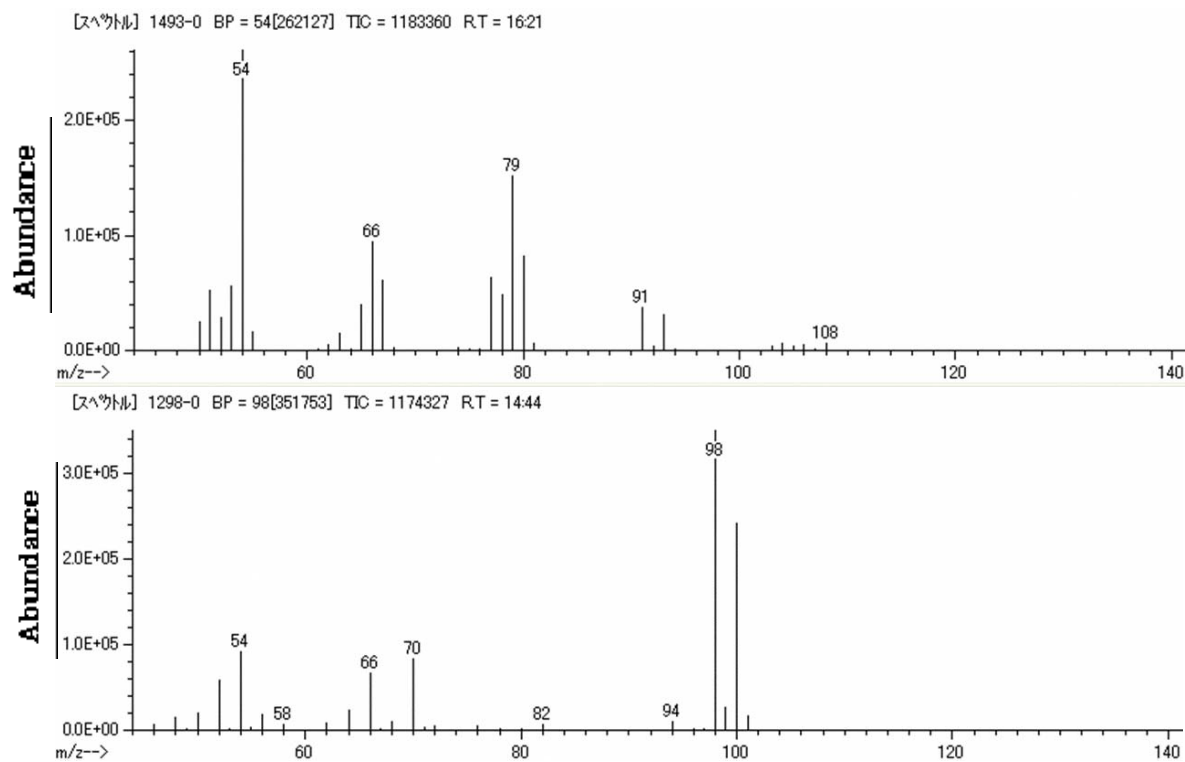


図7 4-ビニル-1-シクロヘキセンのマススペクトル(上図)及びトルエン- d_8 のマススペクトル(下図)

〔操作ブランク試験〕

操作ブランク試験の結果を図 8 に示した。対象物質は検出下限値未満であった。

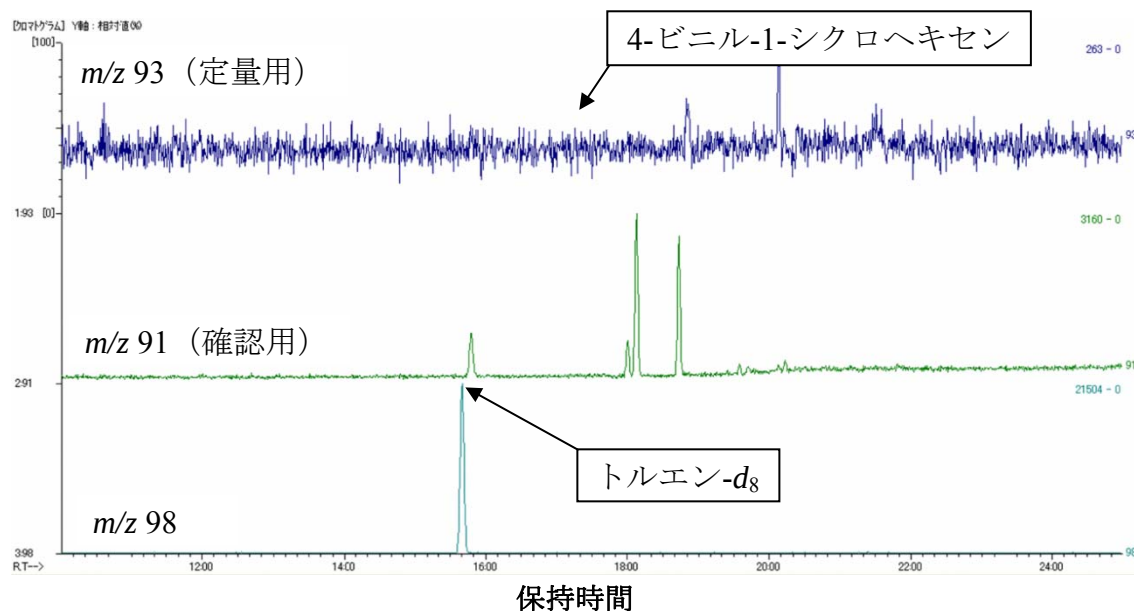


図 8 操作ブランクのクロマトグラム

〔添加回収試験〕

本方法による河川水及び海水試料を用いた添加回収試験を行った。結果を表 6、添加回収試験時のクロマトグラムを図 9～12 に示す。

表 6 添加回収試験結果

試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	検体数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水 (笹ヶ瀬橋)	0.010	0	1	<47	-	-
	0.010	20	5	1900	95	0.8
海水 (水島沖)	0.010	0	1	<47	-	-
	0.010	20	5	1870	94	0.7

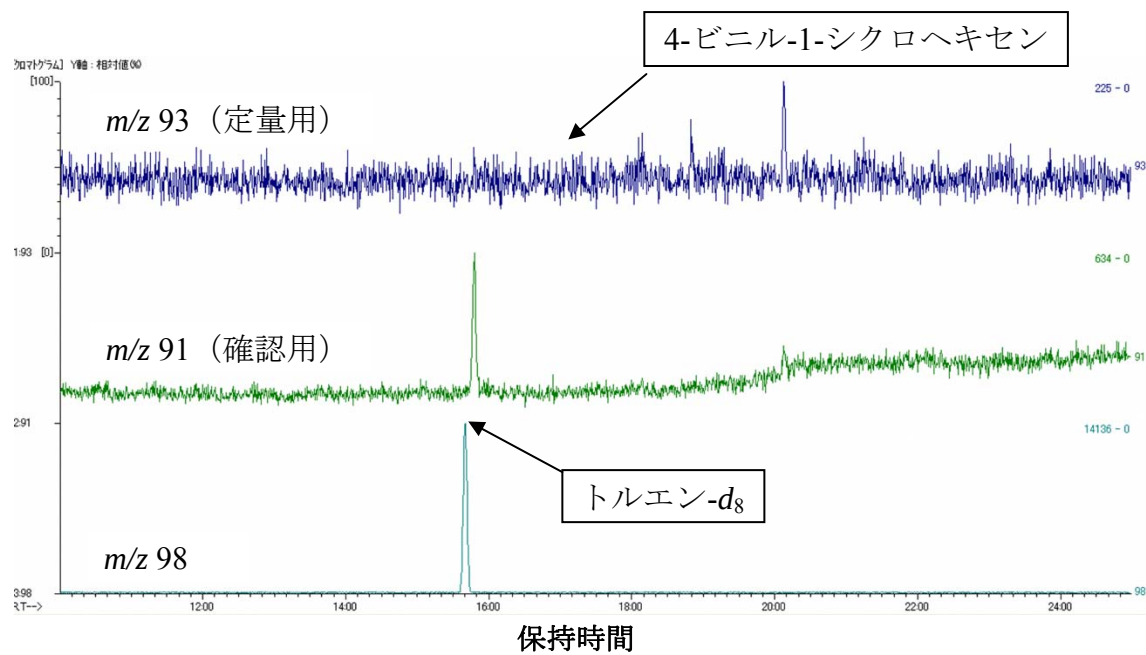


図 9 無添加試料（河川水）のクロマトグラム

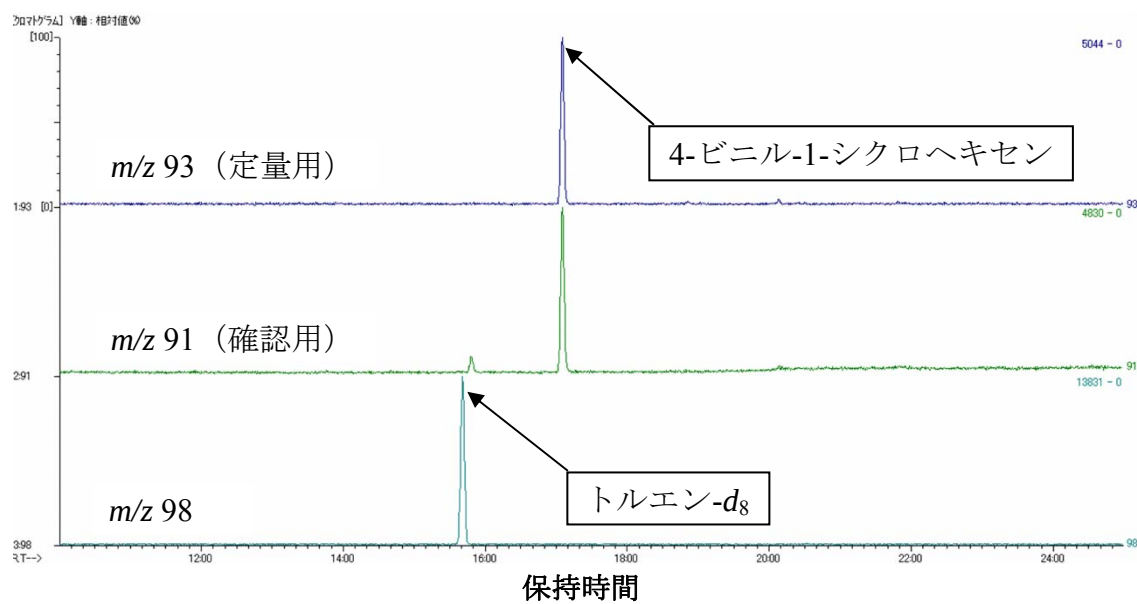


図 10 添加試料（河川水）のクロマトグラム

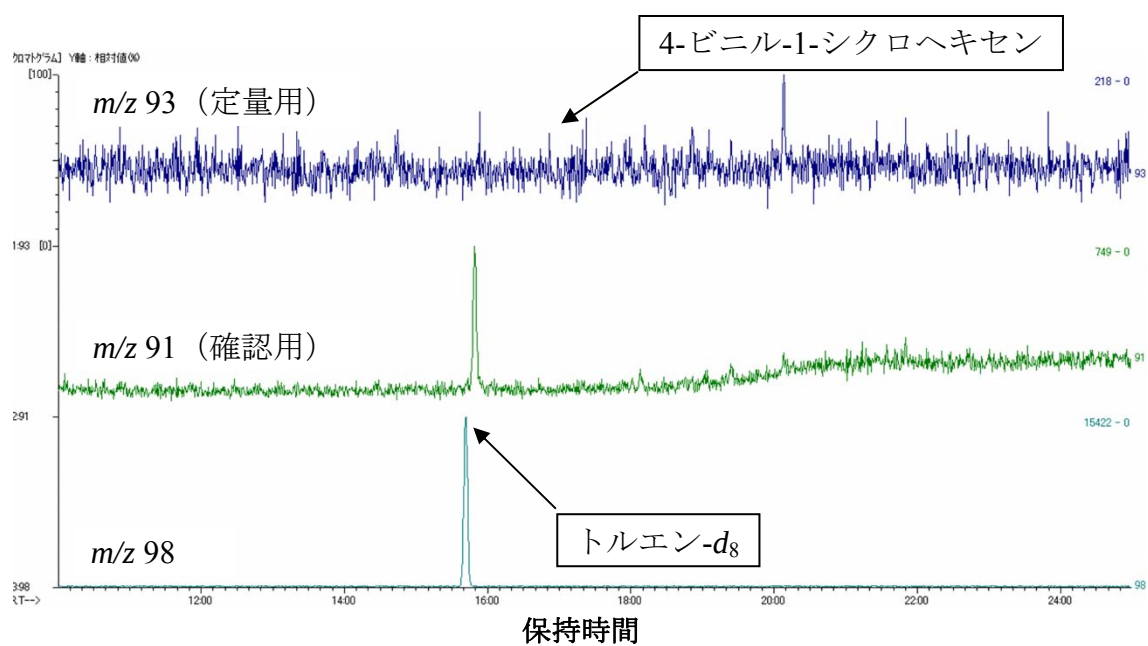


図 11 無添加試料（海水）のクロマトグラム

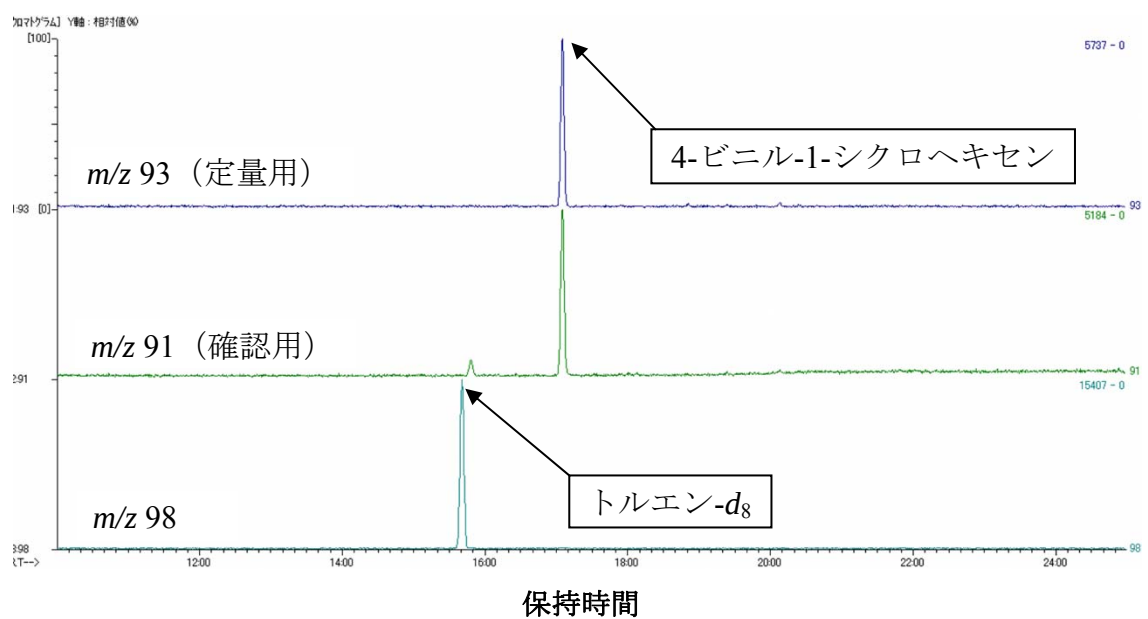


図 12 添加試料（海水）のクロマトグラム

〔分解性スクリーニング〕

分解性スクリーニング試験の結果を表 7 に示す。

pH5、pH7（暗所及び明所）及び pH9 に調整した試料については、7 日間安定であった。

表 7 分解性スクリーニング試験結果

pH	調製濃度 (ng/mL)	検出濃度(ng/mL)（残存率(%) [*] ）		
		1 時間放置後	7 日間放置後	
			暗所	明所
5	1.0	0.96 (96)	0.96 (96)	-
7	1.0	1.0 (100)	0.96 (96)	0.98 (98)
9	1.0	0.99 (99)	0.97 (97)	-

* 残存率(%)：調製濃度に対する検出濃度の割合

〔保存性試験〕

河川水及び海水の保存性試験結果を表 8 に示す。

河川水、海水の保存性試験は各試料に濃度が 1.0 ng/mL となるように 4-ビニル-1-シクロヘキセンを添加後、冷蔵保存し、7 日後に測定を行った。

水質試料中の 4-ビニル-1-シクロヘキセンは 7 日後に 80～90%の残存率であることから、可能な限り早く分析を行うことが望ましい。また、標準液については、各濃度の検量線用標準溶液を 1 ヶ月後に、新たに標準原液から作製した。それらを測定して得られた検量線を使用して、1 ヶ月前に作製した検量線最高濃度の標準液の残存率を測定した。その結果、標準液はメタノール中で長期間保存できることが分かった。

表 8 保存性試験結果

試料名	検体数	調製濃度 (ng/mL)	検出濃度（残存率 (%) [*] ）	
			7 日後	1 ヶ月後
河川水	2	1.0	0.87 (87)	-
海水	2	1.0	0.86 (86)	-
検量線 最高濃度	2	100	-	99 (99)

* 残存率(%)：調製濃度に対する検出濃度の割合

〔異性体についての検討〕

市販品で今回入手できた 4-ビニル-1-シクロヘキセンの異性体である、ビスクロ [3.2.1] オクタ-2-エン（東京化成、>96.0%）、1,3-シクロオクタジエン（東京化成、>95.0%）、1,5-シクロオクタジエン（東京化成、>98.0%）との同時分析を行った。結果を図 13 に示す。いずれの物質も 4-ビニル-1-シクロヘキセンとピークが重なっておらず、これら 3 物質は 4-ビニル-1-シクロヘキセンの分析に影響を与えないと考えられた。

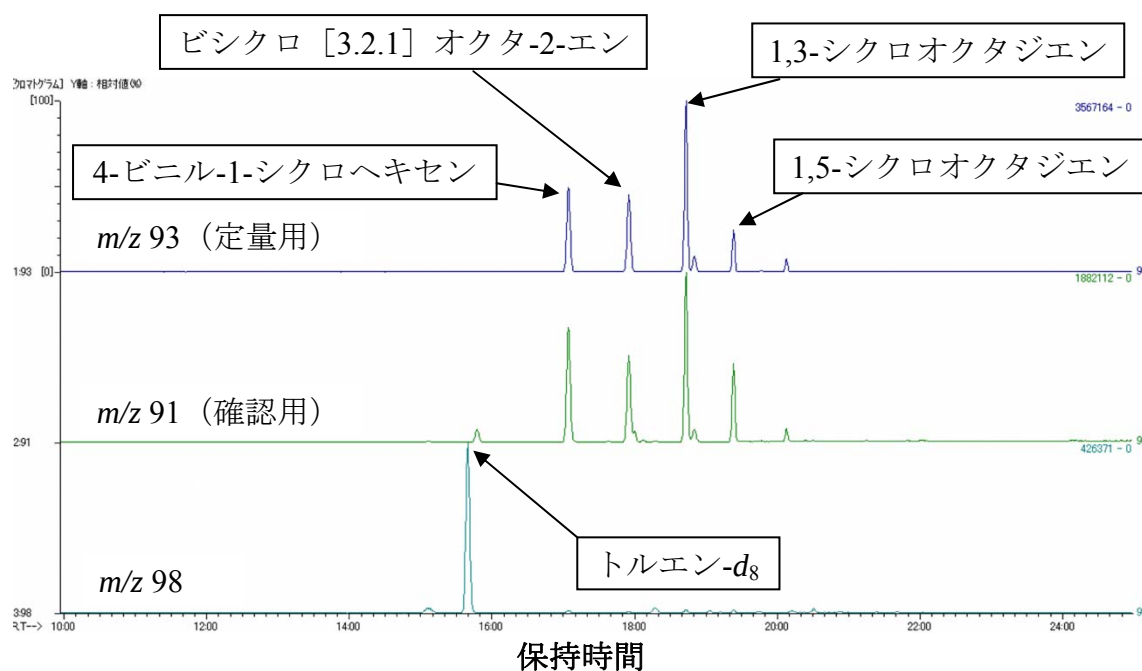


図 13 4-ビニル-1-シクロヘキセン他 3 物質のクロマトグラム



図 14 ビシクロ [3.2.1] オクタ-2-エン（左図）、1,3-シクロオクタジエン（中図）、1,5-シクロオクタジエン（右図）の構造式

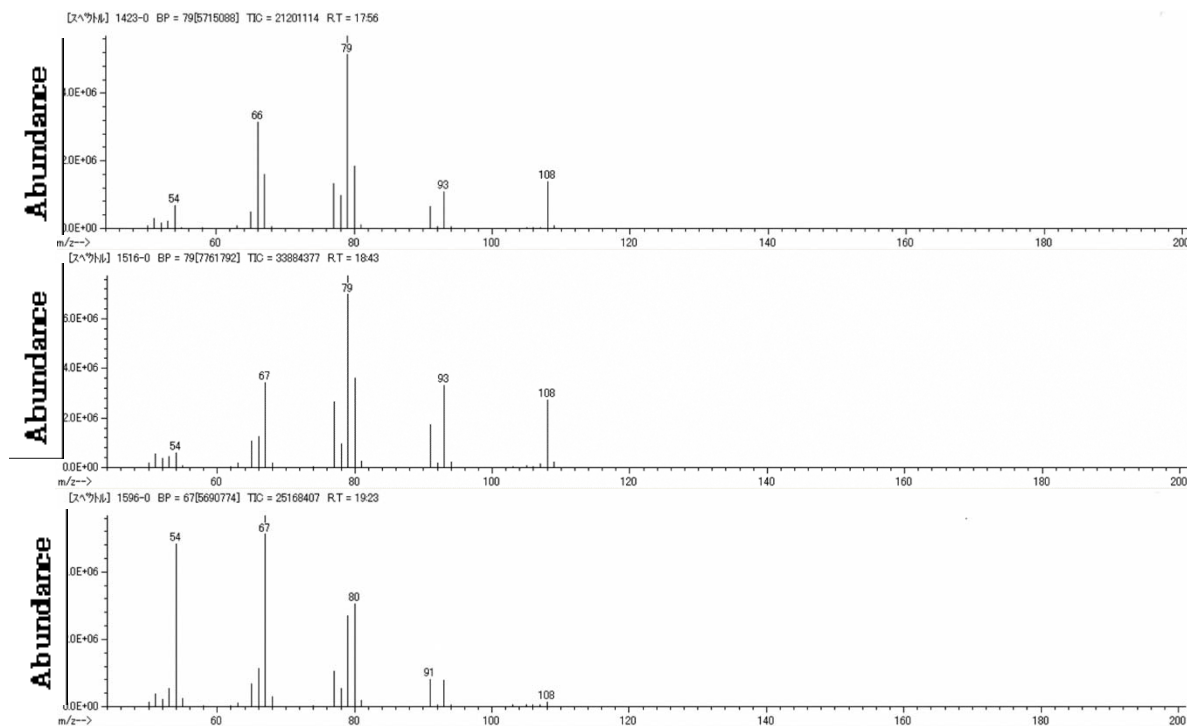


図 15 ビシクロ[3.2.1]オクタ-2-エン（上図）、1,3-シクロオクタジエン（中図）及び 1,5-シクロオクタジエン（下図）のマススペクトル

〔環境試料の分析例〕

河川水及び海水試料の分析結果を図 16、17 に示す。

河川水、海水ともに 4-ビニル-1-シクロヘキセンの異性体である、ビシクロ[3.2.1]オクタ-2-エン、1,3-シクロオクタジエン、1,5-シクロオクタジエンは検出されなかった。

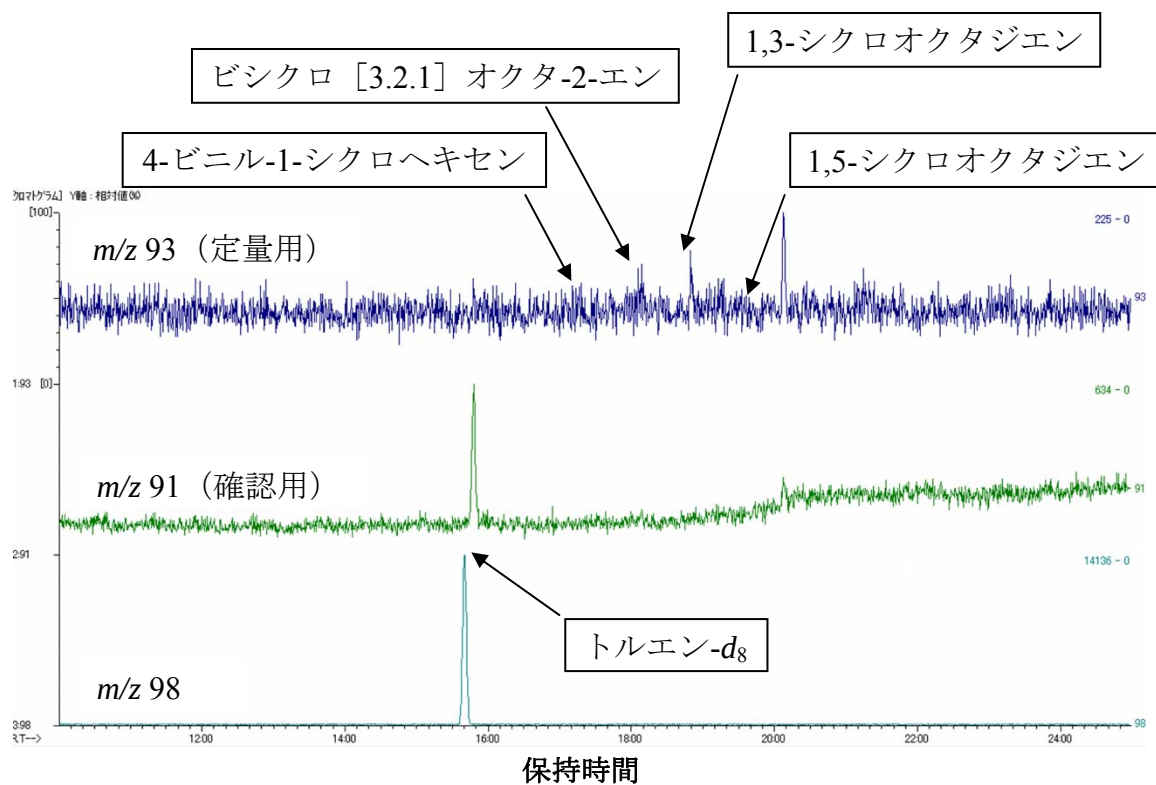


図 16 河川水試料のクロマトグラム

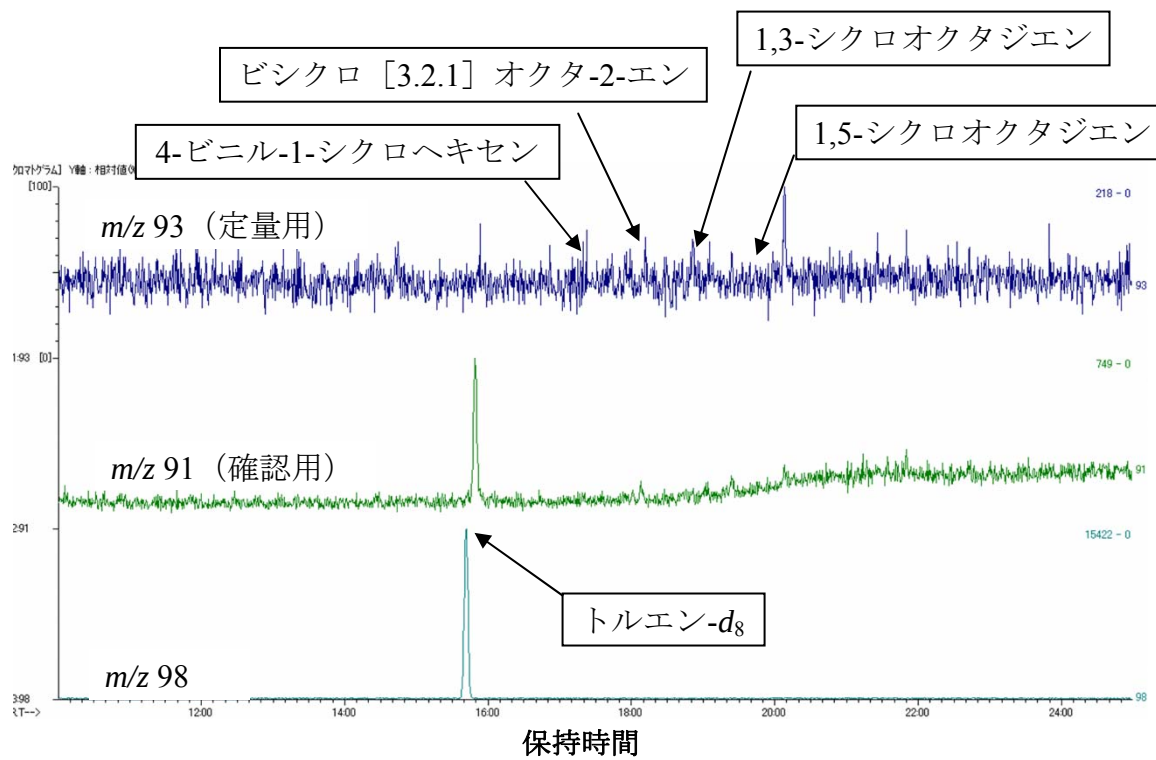


図 17 海水試料のクロマトグラム

【評価】

本法は、水質試料中の 4-ビニル-1-シクロヘキセンの分析に適用でき、MDL は 0.047 µg/L, MQL は 0.12 µg/L であった。操作ブランクは不検出であり、河川水及び海水の環境試料から対象物質は検出されなかった。河川水及び海水を用いた添加回収試験（河川水、海水ともに 20 ng 添加）の回収率は、それぞれ 95%、94%であった。

【参考文献】

- 1) 環境省環境保健部環境安全課. 化学物質と環境(平成 22 年度 化学物質分析法開発調査報告書) 4-ビニル-1-シクロヘキセン

【担当者連絡先】

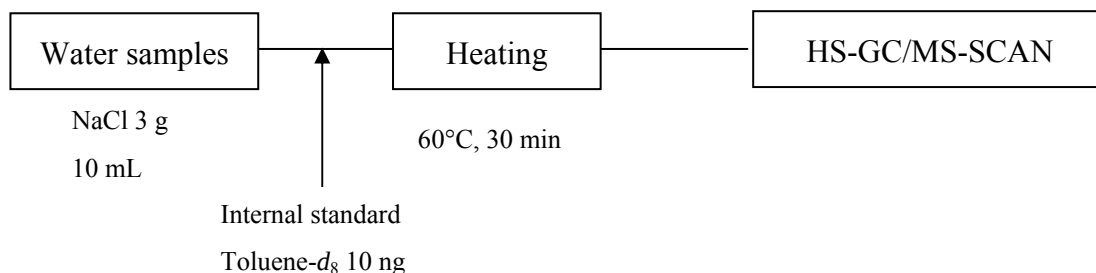
所属先名称 : 岡山県環境保健センター
所属先住所 : 〒701-0298 岡山市南区内尾 739-1
TEL : 086-298-2681 FAX : 086-298-2088
担当者名 : 山本浩司
E-mail : kanpo@pref.okayama.lg.jp

4-Vinyl-1-cyclohexene

The method provides procedures for the determination of 4-vinyl-1-cyclohexene in water samples by the combination of automated headspace sampler and gas chromatography/mass spectrometry with total ion monitoring (HS-GC/MS-SCAN). A 10 mL of water sample is pipetted in a 20 mL headspace vial containing 3 g of NaCl, followed by spike with 10 ng of toluene- d_8 as an internal standard. Immediately, the headspace vial is hermetically sealed and the sample is shaken well manually. The vial is heated at 60°C in the headspace autosampler oven. After 30 min equilibration, the gaseous phase is transferred to the head of a capillary column via a heated transfer line. Quantitative analysis is performed with a GC/MS system.

The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) are 0.047 and 0.12 $\mu\text{g/L}$, respectively. The averages of recoveries ($n = 5$) using 10 mL of water samples spiked with 20 ng were 95% (river water) and 94% (seawater).

By this method, 4-vinyl-1-cyclohexene was not detected in river water and seawater in Okayama prefecture.



物質名	分析法フローシート	備考
4-ビニル-1-シクロ ヘキセン IUPAC 名 : 4-ethenylcyclohex-1- ene 別名 : 4-ビニルシクロヘ キサ-1-エン	【水質】 <pre> graph LR A[水質試料 塩化ナトリウム 3 g 10 mL] --> B[加温 60°C、30 min] B --> C[ヘッドスペース -GC/MS-SCAN] D[内標準添加 トルエン-d8 10 ng] --> A </pre>	分析原理 : ヘッドスペース GC/MS-SCAN 検出下限値 : 【水質】 (μg/L) 0.047 分析条件 : 機器 GC : Agilent7890 MS : JMS-Q1000GC K9 (JEOL) ヘッドスペース : 12031HSA (JEOL) カラム AQUATIC-2 (GL Sciences) 60 m × 0.32 mm, 1.8 μm