

VII . 1,2-ジブromo-3-クロロプロパン、スチレン及び *n*-ブチルベンゼンの分析法 (ヘッドスペース法)

1 対象物質

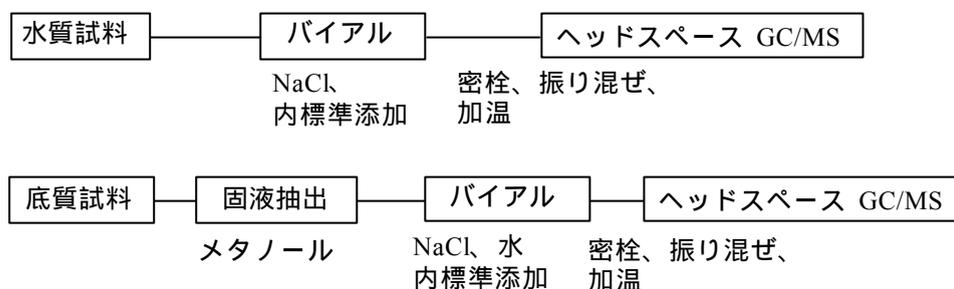
1,2-ジブromo-3-クロロプロパン (DBCP)、スチレン及び *n*-ブチルベンゼン

2 目標検出下限値

本分析法の目標検出下限は、水質試料は0.01 µg/L、底質及び生物質では 1 µg/kg である。

3 分析法の概要

水質試料については、バイアルに採り内標準を加えて密栓して混和する。底質試料については、試料中の対象物質をメタノールで抽出後、一部を水及び塩化ナトリウムを入れたバイアルにとり、内標準を加えて密栓して混和する。これらのバイアルは一定温度で保持し、対象物質を気液平衡状態とし、気相の一部をGC/MS-SIMで定量する (注 1 ~ 3)。



4 試薬・器具・装置

(1) 試薬

- ・メタノール：残留農薬分析用。
- ・塩化ナトリウム：残留農薬分析用。約 105 の電気乾燥器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で冷却したもの。
- ・水：対象物質の分析に影響のないもの (注 4)。
- ・DBCP、スチレン及び *n*-ブチルベンゼン：試験に支障のない純度のもの (注 5)。
- ・標準原液：メタノールを 30~50 ml 入れた 100 ml メスフラスコに、DBCP、スチレン及び *n*-ブチルベンゼンの標準品 100 mg を精秤し、メタノールで 100 ml とし標準原液とする (注 6)。
- ・内標準原液：メタノールを 50~90 ml 入れた 100 ml メスフラスコに、4-プロモフルオロベンゼン 100 mg を秤量し、メタノールで 100 ml とする (注 7)。
- ・内標準溶液：メタノールを 50~80 ml 入れた 100 ml メスフラスコに、内標準原液 10 ml をとり、メタノールで 100 ml とし内標準溶液とする。

(2) 器具・装置

- ・試料採取容器：水質試料用は、容量50~250 ml 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓付きスクリュウキャップ用ネジ口ガラス瓶。底質試料用は、容量50~250 ml 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓付きスクリュウキャップ用広口ネジ口ガラス瓶、またはこれと同等以上の瓶。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約105 の電気乾燥器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを強くしめ、汚染のない場所に保管する。
- ・遠心管：容量 50 ml の共栓付きガラス製のもの。洗浄し、水ですすぎ、メタノールで洗浄後、乾燥する。約105 の電気乾燥器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、

キャップを堅くしめ、汚染のない場所に保管する。

- ・バイアル：試料 (10 ~ 100 ml) を入れた時に、試料量の10 ~ 30%の空間が残るガラス製容器で、その上部の口に四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコンゴム栓 (注 8)、アルミニウムキャップをキャップ締め器で固定し、加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの (注 9)。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約105 ℃の電気乾燥器内で3時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。
- ・ヘッドスペースサンプラー (注10、11)
- ・GC/MS：キャピラリーカラム取付可能なGC付き四重極型、または二重収束型MS。

5 分析操作

(1) 試料採取

(ア) 水質試料

試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立たないように静かに採取容器に満たし、直ちにキャップをする。このとき、瓶内に空気層を残さないよう注意する。前処理操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合は、汚染のない冷暗所 (4 ℃以下) で凍結しないように保存する。

(イ) 底質試料

試料は採泥器で採取後、採泥器内で水切りをし、小石、貝類、動植物片等の固形物を含まないよう混和し、速やかに試料採取容器に移し入れ、空隙が残らないように直ちに密栓する。試験操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合は、汚染のない冷暗所 (4 ℃以下) で凍結しないように保存する (注12)。試料はフルイを通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部をかき取った下層とし、固形物を含まないものを試験する。

(2) 試験操作

(ア) 水質試料の前処理

塩化ナトリウムをバイアルに入れる (注13)。試料10 ~ 100 mlの適量を静かに泡立たないようにバイアルにホールピペットで入れ、内標準溶液 1 μl を添加する。四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコンゴム栓及びアルミシールで直ちに密栓してふりまぜる。

(イ) 底質試料の前処理

試料 20 g を遠心管に採り、3000 rpm で20 分間遠心分離し、上澄みは捨てる。試料にメタノール 10 ml を加え、10分間超音波抽出を行う。3000 rpm で10 分間遠心分離し、液層を全量フラスコに入れる。残さにメタノール 10 ml を加え、10分間超音波抽出を行う。3000 rpm で10 分間遠心分離し、液層を全量フラスコに加え、定容(25 ~ 50 ml)とし、試料液とする。

塩化ナトリウムをバイアルに入れる (注13)。バイアルに、水9.4 mlに対して試料液0.6 mlの割合となるように、水 9.4 ~ 94 ml 及び試料液 0.6 ~ 6 ml を静かに泡立たないように入れ (注 14)、内標準溶液 1 μl を添加する。四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコンゴム栓及びアルミシールで直ちに密栓してふりまぜる。

(ウ) ヘッドスペース分析

前処理操作により得られたバイアルは、ヘッドスペースサンプラーにより20 ~ 70 ℃の範囲の一定温度で、30 ~ 120分の範囲で一定時間放置する。ヘッドスペースガスの一定量を採取し、GC/MSに注入する (注15)。内標準物質と対象物質の面積比を求め、試料中の対象物質の濃度を内標準法で求める。

(3) 空試料液の調製

水質試料については、試料と同量の水を用いて、また、底質試料については、試料と同量の水及びメタノールを用いて、「試験操作」に従って試料と同様の処理をして得た試料液を空試料液とす

る。

(4) 標準液の調製

少量のメタノールを入れた 10 mlメスフラスコに標準原液各 1 ml をとり、メタノールで 10 mlとし標準混合原液 (100 µg/ml) とする。標準混合原液をメタノールで希釈し、1 ~ 50 µg/mlの標準混合溶液を調製する。

(5) 測定

(ア) ヘッドスペース条件の例 (注16)

注入圧：10 psi

ループ温度：140

トランスファーライン温度：150

ループ充填時間：0.01 分

ループ平衡時間：0.05 分

注入時間：0.1 分

(イ) GC-MS条件の例

(a) GC

- ・カラム：フェニルメチルシリコン化学結合型 (内径 0.2~0.75 mm、長さ 25~120 m、膜厚 0.1~3.0 µm 程度) カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの (注17)
- ・カラム温度：35 (3 分) 10 /分 230 (7分)
- ・注入口温度：200
- ・キャリアガス：ヘリウム (線速度 40 cm/秒)
- ・注入法：スプリットレス (1分後パージ)

(b) MS

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化エネルギー：70eV
- ・イオン化電流：300 µA
- ・イオン源温度：230

(c) 定量イオン

- ・DBCP：75 (157)
 - ・スチレン：104 (78)
 - ・*n*-ブチルベンゼン：134 (91)
 - ・4-ブロモフルオロベンゼン：174
- () 内のイオンは確認用に用いる。

(6) 検量線

「試験操作」に従って水質試料の場合は試料と同量の水に、また、底質試料の場合は、試料と同量の水及びメタノールに、標準混合溶液を添加して 0.02~50 µg/lとし (注18)、内標準溶液 1 µl を添加する。「試験操作」に従って試料と同様の処理をし、GC/MS測定をする。内標準物質と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する。

(7) 計算

次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。

$$\text{濃度 (}\mu\text{g/L)} = \text{検出量 (ng)} / \text{試料量 (ml)}$$

注意事項

- 注 1) 本法において適当なモニタリーオンを用いてGC/MS測定することにより、ジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、テトラクロロメタン、トリクロロメタン (クロロホルム)、トリプロモメタン (プロモホルム)、プロモジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、*cis*-1,2-ジクロロエチレン、*trans*-1,2-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロ-1-プロペン、1,4-ジクロロベンゼン、キシレン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン等の分析が可能である。
- 注 2) 十分な感度が得られればSIM測定の代わりにスキャン測定でもよい。
- 注 3) 底質試料を直接バイアルにとり、水及び塩化ナトリウムを加えてヘッドスペース法で測定した場合の回収率は、対象物質や底質の性状等により異なるが、11 ~ 55 % 程度である。
- 注 4) 蒸留水、逆浸透膜により精製した水、イオン交換水等の 1~3 L を三角フラスコにとり、これをガスコンロ等で強く加熱して、液量が約 1/3 になるまで煮沸する。直ちに環境からの汚染がない場所に静置して冷却する。蒸留水等を炭素系吸着剤を充填したカラムや紫外線照射等より精製したもの、市販の揮発性有機化合物試験用の水、市販のミネラルウォーター等を用いても良い。いずれも使用前に空試験を行い、使用の適否を確認すること。
- 注 5) 市販の揮発性有機化合物混合メタノール溶液 (1 mg/ml) を用いても良い。
- 注 6) 標準原液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはアセトン・ドライアイスなどの冷媒を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば 1 ~ 3 か月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。
- 注 7) 標準原液と同様にアンプルに封入し、冷暗所に保存すれば 1 ~ 3 か月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。
- 注 8) 四フッ化エチレン樹脂はりシリコーンゴム栓を用いてもよい。
- 注 9) バイアルによっては多少の誤差があるので、使用前に容量を確認し、誤差が大きいバイアルは除いて使用する。
- 注10) ヘッドスペースサンプラーの取り扱い説明書等に従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害等がないことを確認する。
- 注11) ヘッドスペースサンプラーを用いない場合は、0.5~5 ml の容量が正確に採取できるガスタイトシリンジと 20~60 程度の範囲で ± 0.5 に調節可能な恒温水槽を用いる。
- 注12) 保存中は試料体積の変動にともない汚染されることがあるので、この場合は、試料採取容器をチャック付きポリエチレン製袋等に入れて密封し、試料採取容器の口を下にした状態で保存する。
- 注13) 塩化ナトリウムは試料量に対し、濃度が 30 % となるように加える。
- 注14) または、あらかじめ、全量フラスコに容量の90%程度の水を入れ、水9.4 mlに対して試料液 0.6 mlの割合となるように静かに泡立てないように加え、水で標線までメスアップする。泡立てないように静かに混和後、その 10~100 ml を塩化ナトリウムを入れたバイアルに静かに泡立てないように入れる。
- 注15) ヘッドスペースサンプラーの取り扱い説明書等に従って操作する。ヘッドスペースサンプラーを用いない場合は、一定温度に保った恒温水槽中にバイアルをくびまで入れ、一定時間放置する。バイアル瓶の気相の一定量をシリコーンゴム栓を通じてガスタイトシリンジで採取し、GC/MSに注入する。
- 注16) ヘッドスペースサンプラーの構造等により、最適な条件を設定する。
- 注17) 例えば、VOCOL、Aquatic、DB-624、DB-WAX、DB-1301等 (備考 1)。
- 注18) 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲とする。

備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これらを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

参考文献

- 1 環境庁水質保全局水質規制課：環境水質分析マニュアル、環境化学研究会 (1993).
- 2 環境庁水質保全局水質規制課：新しい排水基準とその分析、環境化学研究会 (1994).
- 3 JIS K0125 (1990).
- 4 田辺顕子ほか：環境化学, 7, 69-79 (1997).