Ⅷ．1,2-ジブロモ-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（パージトラップ法）

1　対象物質

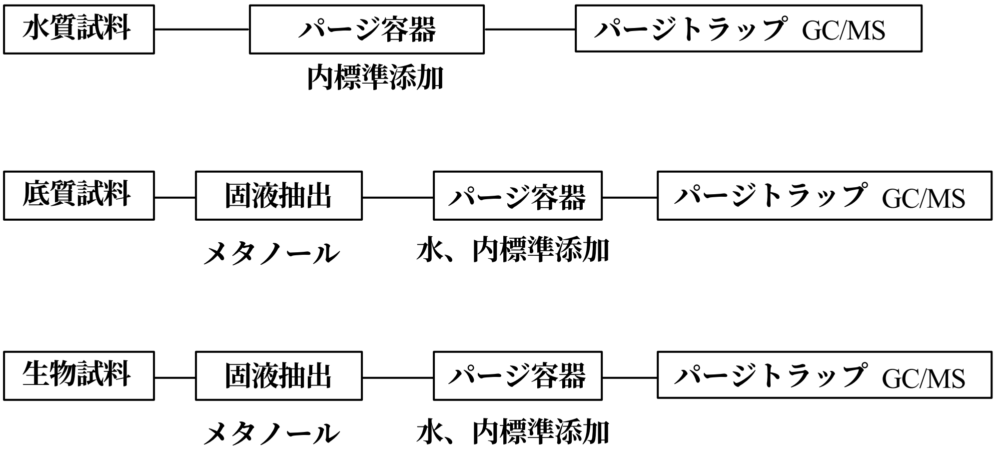
1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン (DBCP)、スチレン及び *n*-ブチルベンゼン

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、試料液中に不活性ガスを通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MS-SIM に導入して測定する。底質試料及び生物試料については、試料中の対象物質をメタノールで抽出後、抽出液の一部に水を加えたものに不活性ガスを通気することにより、水質試料と同様に測定する (注 1～ 3)。



4　試薬・器具・装置

(1) 試薬

・メタノール：ヘッドスペース法参照。
・水：ヘッドスペース法参照 (注 4)。
・DBCP、スチレン及び *n*-ブチルベンゼン：ヘッドスペース法参照。
・標準原液：ヘッドスペース法参照。
・内標準原液：ヘッドスペース法参照。
・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 1 ml をとり、メタノールで 100 ml とし内標準溶液とする。
・内標準原液：ヘッドスペース法参照。

(2) 器具・装置

・パージ瓶：試料 5～25 ml のパージが可能なガラス製容器またはそれに試料導入部を有するもので、試験操作中に加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの (注 5)。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。
・パージトラップ装置 (注 6)。
・ホモジナイザー：万能ホモジナイザー、超高速万能ホモジナイザー、撹拌分散器、又は同等品
・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

ヘッドスペース法参照。

(イ) 底質試料

ヘッドスペース法参照。

(2) 試験操作

(ア) 水質試料の前処理

試料5～25 mlの適量を静かに泡立てないようにパージ瓶にホールピペットで入れ、内標準溶液 1 μl　を添加する。

(イ) 底質試料の前処理

試料液の調製はヘッドスペース法参照。

パージ瓶に、水9.8 mlに対して試料液0.2 mlの割合となるように、水 4.9～24.5 ml 及び試料液 0.1～0.5 ml を静かに泡立てないように入れ (注 7)、内標準溶液 1 μl を添加する。

(ウ) 生物試料の前処理

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、3 分間ホモジナイズする。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。

パージ瓶に、水9.8 mlに対して試料液0.2 mlの割合となるように、水 4.9～24.5 ml 及び試料液 0.1～0.5 ml を静かに泡立てないように入れ (注 7)、内標準溶液 1 μl を添加する。

(エ) パージトラップ分析

パージ瓶をパージトラップ装置のトラップ部に接続する。パージガスを一定量通気して対象物質を気相中に移動させてトラップ管に捕集し、次にトラップ管を加熱し対象物質を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC/MSに導入して測定する (注 8 ～ 10)。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

水質試料及び生物試料については、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

標準原液：ヘッドスペース法参照。

(5) 測定

(ア) パージトラップ条件の例 (注 8 ～ 10)

パージ時間 ：10 分
パージ温度：室温
ドライパージ時間： 4 分
トラップ温度： -150℃
トラップ管加熱時間： 2 分
トラップ管加熱温度：220℃

注入時間：3 分
注入温度：220℃
トラップ管焼きだし時間： 20 分
トラップ管焼きだし温度：260℃

(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 0.1～3.0μm 程度）カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの (注11)
・カラム温度：40℃(5 分)→7℃/分→230℃(5分)
・注入口温度：180℃
・キャリアガス：ヘリウム (線速度40cm/秒)

(b) MS

・イオン化法：EI
・イオン化エネルギー：70eV
・イオン化電流：300μA
・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

( ) のイオンは確認用に用いる。

(6) 検量線

「試験操作」に従って、試料と同量の水に対象物質量が0.25～250 ngとなるように標準混合溶液を添加し (注12)、内標準溶液 1μl を添加する。「試験操作」に従って試料と同様の操作をし、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。

計算値 (μg/L) ＝ 検出量 (ng) ／ 試料量 (ml)

注意事項

注 1) クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのままGC/MSに導入する。

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) 本法において適当なモニターイオンを用いて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)、トリブロモメタン (ブロモホルム)、ブ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 4) 市販のミネラルウォーター等を用いる場合、パージトラップ装置の経路にアルカリ土類金属塩等が析出することがある。

注 5)　パージ瓶によっては、多少の誤差があるので、使用前に容量を確認し、誤差が大きいものは除いて使用する。

注 6)　パージトラップ装置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 7)　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9.8 mlに対して試料液0.2 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 5～25 ml をパージ瓶に静かに泡立てないように入れる。

注 8)　パージトラップ装置の取り扱い説明書等に従って操作する。

注 9)　クライオフォーカスを行わない場合は、対象物質をトラップ管に捕集後、トラップ管を加熱して、そのままGC/MSに導入する。

注10)　パージトラップの最適条件は使用する吸着剤の種類、量等によって異なるため、あらかじめ十分な回収結果のえられる条件を求めておく。パージ条件はトラップ管の破過容量を超えないよう注意する。

注11)　例えば、VOCOL、Aquatic、DB-624、DB-WAX、DB-1301等 (備考 1)。

注12)　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 環境庁環境保健部保健調査室：昭和61年度　化学物質分析法開発調査報告書 (1987).
2 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).
3 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).
4 JIS K0125 (1990).
5 EPA: Method 624, US EPA.