

環境大気及び排ガス中の有機ヒ素化合物(くしゃみ剤関連化合物)に関する
試料採取方法及び分析法(暫定版)

1) 標準物質

| | |
|------------------|----------|
| ジフェニルシアノアルシン(DC) | 純度 99%以上 |
| ジフェニルアルシン酸(DPAA) | 純度 99%以上 |

2) 試薬

| | |
|---------------------|------------------|
| トルエン | 残留農薬・PCB 試験用 |
| メタノール | LC/MS 用 |
| 酢酸アンモニウム | 特級 |
| プロパンチオール | 一級以上 |
| スチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤 | Supelpak 2 又は同等品 |
| 5%塩化水素メタノール | ガスクロマトグラフ用 |
| 酢酸アンモニウム | 特級 |

3) 機器・機材

| | |
|----------------|-----------------------------|
| ガスクロマトグラフ質量分析計 | |
| 液体クロマトグラフ質量分析計 | |
| ミニポンプ | 流量 0.25 L/min で吸引可能なもの |
| 超音波洗浄槽 | 55 に加温可能なもの |
| ガラス管(内面不活性化) | 外形 6 mm, 内径 4 mm, 長さ 180 mm |
| 窒素パージ装置 | 40 に加温可能なもの |
| 排ガス採取用ガラス管 | 内面を不活性化処理したもの |

4) 操作方法

(1) 標準溶液の調製

DC をトルエンで溶解し、0.1 µg/mL~1.0 µg/mL の濃度範囲で検量線用標準液を調製する。

DPAA をメタノールで溶解し、0.001µg/mL ~ 0.1 µg/mL の濃度範囲で検量線用標準液を調製する。

(2) 捕集管の作成

不活性化処理したガラス管にスチレンジビニルベンゼン共重合体充填剤を長さ 10 cm 程度に充填する。

(3) 試料の採取方法

環境大気試料は地表から 1.5 m の高さに捕集管を同時に 2 本固定し、ミニポンプ等を用いて各々 0.25 L/min で 40 分間採取する。

排ガス試料を採取する場合は煙道の採取口に試料採取用ガラス管を挿入し、出口側末端に捕集管を接続する。ミニポンプを用いて各々 0.25 L/min で 40 分間採取する。排ガスの採取は DC 分析用と分解物分析用として最低でも 2 本の採取管を使用する。

大気試料、排ガス試料共に採取後は捕集管のうち1本は速やかにトルエン4 mLを採取管に通液して溶出液を不活性化処理した遠沈管に入れ、密栓して冷蔵状態で運搬、保管する。

もう1本の捕集管はメタノール5 mLを通液してDPAAを溶出したものを遠沈管に入れ、密栓して冷蔵状態で運搬、保管する。

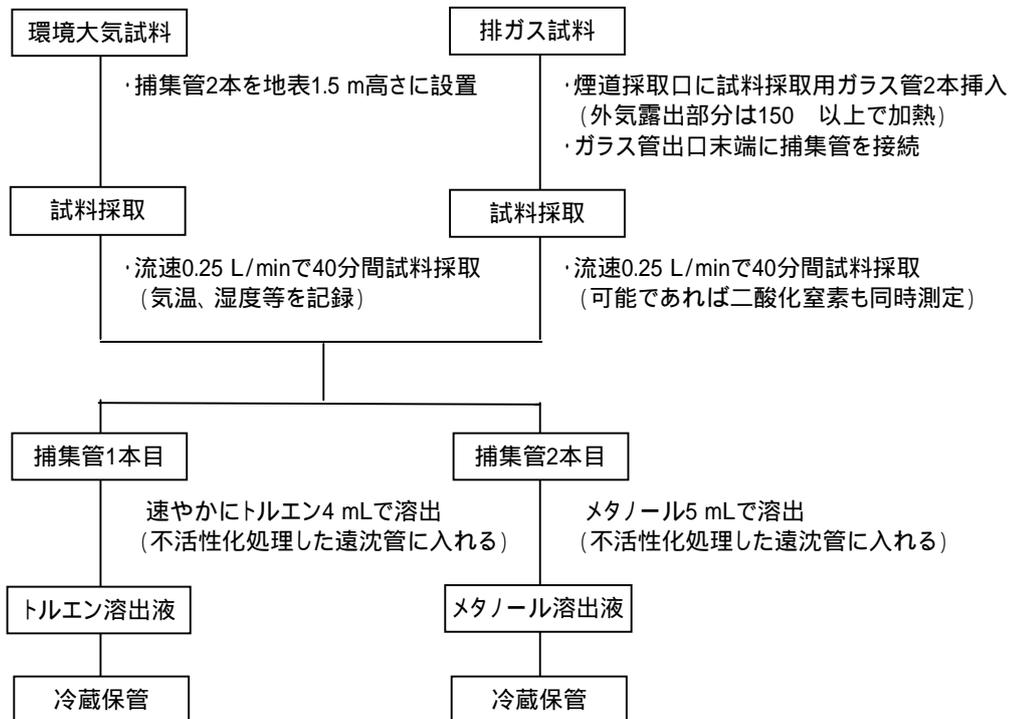


図1 試料採取のフロー

(4)前処理操作

トルエン溶出液を 40 で緩やかな窒素気流により 1 mL に濃縮し、試験液とする。

試験液の一部をバイアルに取り DC 直接分析用試験液とする。

試験液 0.5 mL を別の遠沈管に分取し、プロパンチオール 20 μ L、5%塩化水素メタノール 20 μ L を加え、55 に加温しながら 20 分間超音波照射する。

遠沈管に水 0.5 mL を加えて激しく攪拌した後 1000 rpm で遠心分離し、上層をバイアルに分取して誘導体化 GC/MS 分析用試験液とする。

メタノール溶出液を室温に戻し、40 で緩やかな窒素気流により 1 mL に濃縮し、LC/MS 分析用試験液とする。

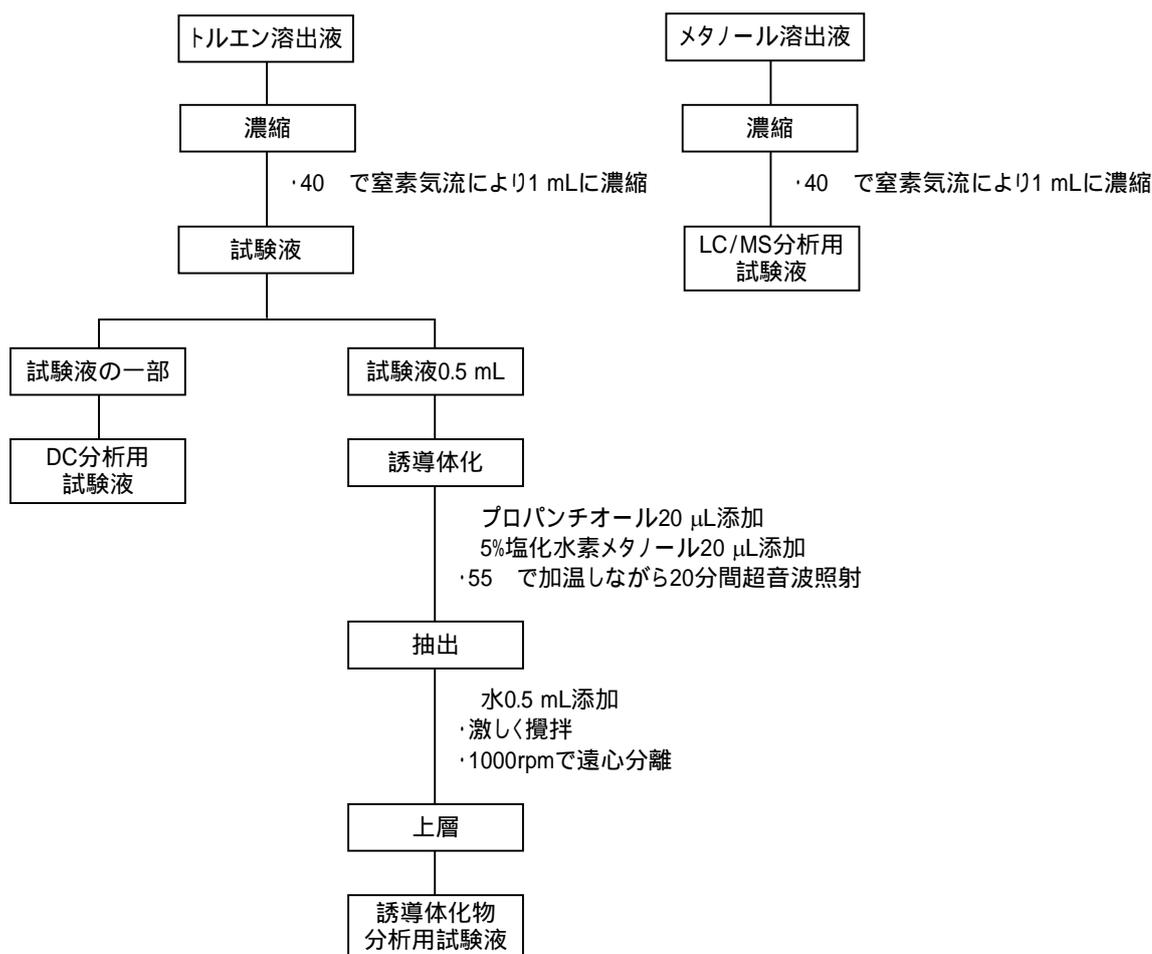


図2 試料前処理操作のフロー

5) 機器分析条件

(1) GC/MS による DC の直接分析

| | |
|--------------|---|
| カラム: | (5%フェニル)-メチルポリシロキサン を液相とするカラム (30.0 m × 250 µm i.d. 膜厚 0.25 µm) |
| カラム温度: | 70 (0 min) 10 /min 280 (5 min) |
| キャリアーガス(流量): | He(1.0 mL/min, コンスタントフローモード) |
| 注入口: | パルスドスプリットレス |
| 注入口温度: | 230 |
| 注入量: | 1 µL |
| 検出器: | 質量分析計(MSD) |
| イオン源温度: | 230 |
| 四重極温度: | 150 |
| 測定モード: | 選択イオンモニタリング(SIM) |

表1 測定イオン

| 化合物 | 定量用(m/z) | 確認用(m/z) |
|-----|----------|----------|
| DC | 154 | 152, 227 |

(2) 誘導体化 GC/MS 法による DC 誘導体の分析

カラム: (5%フェニル)-メチルポリシロキサン
を液相とするカラム
(30.0 m×250 μm i.d. 膜厚 0.25 μm)
カラム温度: 70 (0 min) 15 /min 280 (5 min)
キャリアーガス(流量):He(1.0 mL/min,コンスタントフローモード)
注入口: パルスドスプリットレス
注入口温度: 230
注入量: 1 μL
検出器: 質量分析計(MSD)
イオン源温度: 230
四重極温度: 150
測定モード: 選択イオンモニタリング(SIM)

表2 測定イオン

| 化合物 | 定量用(m/z) | 確認用(m/z) |
|-------------------------------|----------|----------|
| ジフェニルアルシン- プロパンチオール誘 導体 | 261 | 304 |

(3) LC/MS 法による分解物(DPAA)分析

カラム: オクタデシルシリル化シリカゲルカラム
内径 2.1 mm, 長さ 250 mm, 粒径 5 μm
カラム温度: 35
移動相: 10 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液/
0.4%酢酸を含む 10 mmol/L 酢酸アンモニウム
メタノール溶液 = 90/10 (1 min) 15 min
0/100 (5 min)
流量: 0.2 mL/min
注入量: 10 μL
イオン化法: エレクトロスプレーイオン化法(ESI)
モニターイオン: 下表参照

表3 LC/MS 分析における DPAA のモニターイオン

| 化合物 | モニターイオン(m/z) | 極性(モード) |
|------|------------------------|----------|
| DPAA | 263 [M+H] ⁺ | Positive |

6) 注意事項

- (1)使用する標準物質には適切なものを使用すること。
- (2) DC は捕集管内の挙動が不安定であることから、速やかにトルエンで溶出し、溶液として適切な容器に回収・保管すること。