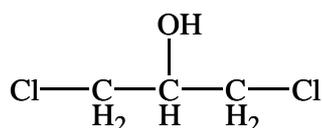


1,3-ジクロロ-2-プロパノールの分析法

1 対象物質

セルロース系材料の架橋剤、プラスチック・合成樹脂用の溶剤、合成中間体などの用途をもつ。水溶解度は 99,000 mg/L と高く、蒸気圧は 1.3×10^2 Pa である。



1,3-dichloro-2-propanol

表 1 対象物質

項目番号	物質名	分子式 (分子量)	CAS NO.
102	1,3-ジクロロ-2-プロパノール 1,3-dichloro-2-propanol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ (128.9858)	96-23-1

2 目標検出下限値及び定量下限値

本法が目標とする検出下限値は表 2 の通りであり、定量下限値はその 3 倍値となる。

表 2 目標とする検出下限値

物質名	水質 ($\mu\text{g/L}$)	底質 ($\mu\text{g/kg}$)
1,3-ジクロロ-2-プロパノール	0.02	30

3 分析法の概要

本法は同位体希釈法によって水質および底質試料中の 1,3-ジクロロ-2-プロパノールを定量する。試料は、水蒸気蒸留を経て、カーボンモレキュラーシープ型吸着剤（注 1）で固相抽出し、アセトンで溶出して GC-MS（SIM）で測定する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ① 1,3-ジクロロ-2-プロパノール：標準物質、純度 98% 以上

- ② 1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₅：標準物質、純度 98%以上
- ③ ヘプタデカン-d₃₆：標準物質、純度 98%以上
- ④ アセトン、メタノール：残留農薬試験用
- ⑤ 沸石
- ⑥ 硫酸銅（Ⅱ）五水和物：試薬特級
- ⑦ 精製水：蒸留水を超純水製造装置で精製したもの
- ⑧ 固相カラム：50 mL 容のリザーバーにカーボンモレキュラーシーブ型吸着剤（注 1）を 500 mg 充てんし、アセトン 10 mL、1N-塩酸 10 mL、精製水 10 mL で順次洗浄したもの

（2）器具及び装置

- ① 水蒸気蒸留セット：試料の抽出・精製に用いる
- ② 遠心分離器
- ③ 固相抽出装置
- ④ ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）：キャピラリーカラムが装着できる GC に四重極型、磁場型またはイオントラップ型 MS を連結したもの

5 試料の採取・運搬

予めアセトン、ヘキサン等でよく洗浄した容量 1 L 程度の共栓またはねじ栓つき硬質ガラス瓶を試料瓶とする。試料水は、2、3 回共洗いした後、満水に入れ、氷冷・遮光して、実験室へ持ち帰る。分析操作は可能な限り速やかに行う。やむを得ず保管が必要な場合は、1～2 日を限度として冷暗所（4℃）に置く。

底質試料は、エクマンバージ型採泥器等によって表層泥（0～10 cm）を採取し、目視できる夾雑物を除いて、硬質ガラス瓶、ポリエチレン製袋または箱等に入れ、氷冷・遮光状態で実験室へ持ち帰る。この試料は、孔径 2 mm 目の篩に通した後、20 分間の遠心分離（3,000rpm）で間隙水を除き、均質に混合したものを分析に供する。底質試料の保存は、調製試料を-4℃で凍結させる。

なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、本マニュアルの「Ⅲ. 試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

6 試験操作

(1) 前処理

(ア) 水質試料

水蒸気蒸留による前処理を行う。水質試料 500 mL を 1 L 容の水蒸気蒸留フラスコに入れ、サロゲート標準物質として 1,3-ジクロロ-2-プロパノール- d_5 を 2 μg (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトン溶液、0.2 mL) 加え、沸石を入れて十分に混合する。水蒸気蒸留では約 10 mL/min の留出速度で蒸留し、200 mL までの留出分をメスシリンダーに採取し前処理液とする。

(イ) 底質試料

水蒸気蒸留による前処理を行う (注 2)。底質試料 10 g を 100 mL 容のビーカーに採って、サロゲート標準物質として 1,3-ジクロロ-2-プロパノール- d_5 を 1 μg (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトン溶液、0.2 mL) 加えガラス棒で十分に混和して、精製水 400 mL で攪拌しながら全量を蒸留フラスコ (1 L 容) に入れる。これに 10% 硫酸銅水溶液を 100 mL 加え、水質試料と同様に水蒸気蒸留を行い前処理液を得る。

(2) 試料液の調製

水質及び底質試料の前処理液は、アセトン、1N 塩酸、精製水の各 10 mL を順次通して活性化させた固相カラムに 10 mL/min で通水し、1,3-ジクロロ-2-プロパノールを吸着捕集する (注 3)。通水後、固相カラムは遠心分離 (3,000rpm、10 min) で水分を除去し (注 4)、アセトン 5 mL で溶出させる。溶出液に内標準物質としてヘプタデカン- d_{36} を 20 μg (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ アセトン溶液、2 mL) 添加して 10 mL 定容とする。

(3) 空試験液の調製

水質試料はそれと同量、底質は 10 mL の精製水を用い、試験操作の「前処理」および「試料液の調製」と同様な操作を行って空試験液を調製する。

(4) 添加回収試験液の調製

任意の水質試料 500 mL、底質 10 g に定量下限値の 5~10 倍になるよう検量線作成用標準液のアセトン溶液を加え、試験操作の「前処理」および「試料液の調製」と同様な操作を行って添加回収試験液を得る。

(5) 標準液の調製

1,3-ジクロロ-2-プロパノール、1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₅およびヘプタデカン-d₃₆は、正確に 25 mgを採り、アセトン 25 mLに溶解して 1,000 µg/mLの標準原液を調製する。各標準原液はそれぞれ個別に 1 mLを分取し、アセトンで 100 mLとして 10 µg/mLの試料添加用内標準液、検量線作成用標準液、内標準液を調製する。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件

GC/MS 測定条件の一例を示す。

(a) ガスクロマトグラフ

- ① 試料注入部：スプリットレスなどの非分割方式のもの
- ② キャピラリーカラム：WAX系、内径 0.2~0.3 mm、長さ 20~30 m、膜厚 0.2~0.3 µm。
- ③ キャリヤーガス：純度 99.999%以上の高純度ヘリウム、流速 1 mL/min、線速度 35 cm/sec
- ④ カラム恒温槽：40°C(1 min 保持)→10°C/min→200°C
- ⑤ 注入口温度：200°C

(b) 質量分析計

- ① イオン化法：電子衝撃イオン化(EI)法、イオン化電圧 70eV
- ② イオン源温度：200°C
- ③ インタフェース部：ダイレクトカップリング(200°C)
- ④ イオン検出法：選択イオンまたは全イオン検出
- ⑤ モニターイオン質量

1,3-ジクロロ-2-プロパノール	m/z	81、79
1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d ₅	m/z	84、82
ヘプタデカン-d ₃₆	m/z	114、146

(イ) 検量線

1,3-ジクロロ-2-プロパノールの 10 mg/mL標準液を個別に 0、0.5、1、1.5、2、2.5 mLを分

取して、それぞれに内標準として 10 µg/mL の 1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₆ を 0.1 mL、ヘプタデカン-d₃₆ 標準液を 1 mL 加え、アセトンで 5 mL に定容する。この標準列は 1,3-ジクロロ-2-プロパノールを 0~0.25 µg/mL、1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₆ を 0.2 µg/mL、ヘプタデカン-d₃₆ を 2 µg/mL で含む検量線作成用標準液である。

検量線は個々の標準液の 1 µL を GC/MS に導入して測定し、1,3-ジクロロ-2-プロパノールと 1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₆ の間の濃度比と検出強度面積比の関係をプロットして定量用の検量線を作成する。また、1,3-ジクロロ-2-プロパノールとヘプタデカン-d₃₆ についても同様に検量線を作成し、添加回収率試験の評価に用いる（注 5）。

（ウ） 試料液の測定

検量線を作成した後、空試験液、添加回収試験液および試料液の 1 µL を GC/MS に注入測定を行う。

なお、一定時間ごとに検量線標準列の中位を測定し、変動が 20% 以内であることを確かめる。

7 同定、定量及び計算

（1） 同定

1,3-ジクロロ-2-プロパノール、1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₆ およびヘプタデカン-d₃₆ の定量イオンおよび確認イオンのピークが予想保持時間の ±5 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンの強度比が理論値と ±20% 以内で一致した場合、対象物質が存在しているとみなす。

（2） 定量および計算

得られた 1,3-ジクロロ-2-プロパノール、1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₆ およびヘプタデカン-d₃₆ の検出強度の面積から対応する強度比を算出して、検量線により検出量を求め、次式により試料中の濃度を計算する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

$$\text{水質試料濃度 (}\mu\text{g/L)} = \text{検出量} / \text{試料量 (L)}$$

$$\text{底質試料濃度 (}\mu\text{g/kg 乾泥)} = \text{検出量} / \text{試料量 (kg)}$$

8 分析精度管理

本調査マニュアルの「Ⅱ. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

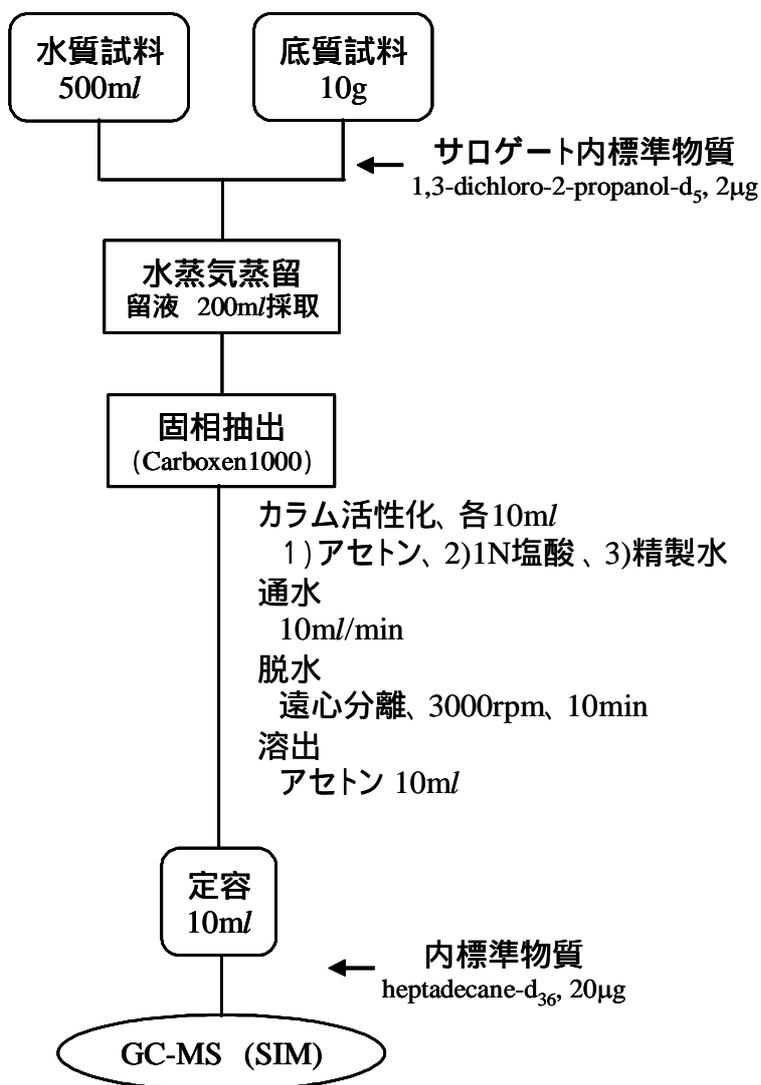
9 注意事項

- (注1) 例 Carboxen 1000 (スペルコ社製)。(備考1)
- (注2) 底質試料は蒸留中に突沸する場合があります、加熱温度や水蒸気量を調節して防ぐ。
- (注3) カーボンモレキュラーシーブ型吸着剤を充填した固相カラムの前に ODS あるいはポリスチレン系樹脂のカラムを連結すると、疎水性物質を除去することができ、精製効果が期待できる。
- (注4) 固相カラムに水分が残存していると回収率の低下やクロマトグラム形状の乱れにつながり、精度の低下をきたす。
- (注5) サロゲート標準物質である 1,3-ジクロロ-2-プロパノール-d₆の回収率の確認は重要であり、50%以上の確保が望まれる。
- (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掲げたが、これ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) 山口之彦, 先山孝則: 1-ノナノール, 3-メトキシ-1-ブタノール, 2-ブトキシエタノール, 1,3-ジクロロ-2-プロパノール, 2-エチルヘキサノール, 2-オクタノール, 「平成6年度化学物質分析法開発調査報告書」, pp33-65, 環境庁環境保健部環境安全課 (平成7年6月)

分析法フローチャート



GC/MS操作条件例

カラム: WAX系、30m × 0.25mm、df=0.25μm
 オープン: 40 (1min) 10 /min 200
 注入口: 200
 キャリヤーガス(ヘリウム): 1.0ml/min (35cm/sec)
 注入モード: スプリットレス
 イオン化: EI、70eV、イオン源: 230
 モニターイオン
 1,3-dichloro-2-propanol m/z 81, 79
 1,3-dichloro-2-propanol-d₃ m/z 84, 82
 heptadecane-d₃₆ m/z 114