

X トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物の分析法

1 対象物質

トリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物

2 目標検出限界

本分析法の目標検出限界は、GC/MS-SIM法で水質が1 ng/L、底質及び生物試料が100 ng/kg、GC-FPDで水質が10 ng/L、底質及び生物が1 µg/kgである。

3 分析法概要

水質試料は、同位体標識した有機スズ化合物または塩化トリペンチルスズをサロゲート物質として添加後、塩酸酸性下ヘキサンで抽出して脱水・濃縮後、臭化プロピルマグネシウムでプロピル化する。次に、プロピル化体を有機溶媒で抽出し、フロリジルカラムでクリーンアップ後濃縮してGC-FPDあるいはGC/MS-SIM法で定量する。固体試料は、水質試料と同様に同位体標識した有機スズ化合物または塩化トリペンチルスズを添加し、塩酸酸性メタノール-酢酸エチル混合溶媒で抽出し、さらに酢酸エチル-ヘキサンで再抽出後、陰イオン及び陽イオン交換樹脂によりクリーンアップする。次に、水質と同様にプロピル化してGC-FPDあるいはGC/MS-SIM法で定量する。

4 試薬・器具

(1) 試薬

ヘキサン： 残留農薬試験用

アセトン： 残留農薬試験用

メタノール： 残留農薬試験用

エーテル： 残留農薬試験用

酢酸エチル： 残留農薬試験用

シクロヘキサン： 試薬特級以上の有機スズ化合物の保持時間に相当する位置にピークのないもの。

硫酸、塩酸： 試薬特級以上のもの。

臭化プロピルマグネシウム： 2 M臭化プロピルマグネシウムテトラヒドロフラン溶液

塩化ナトリウム： 試薬特級

無水硫酸ナトリウム： 試薬特級またはPCB分析用

陰イオン交換樹脂： 市販のカートリッジタイプのもの(注1)。使用する直前に0.2 M NaOH 10 ml、精製水20 ml、エタノール20 mlを流して調製する。

陽イオン交換樹脂： 市販のカートリッジタイプのもの(注1)。使用する直前に1 M HCl 10 ml、精製水20 ml、エタノール20 mlを流して調製する。

フロリジルミニカラム： 内径10 mm、長さ25 mmのカラムにカラムクロマトグラフィ用合成ケイ酸マグネシウム900 mgを充填したものまたはこれと同等の性能を有するもの(注2)。

トリブチルスズ化合物標準品： 本品は、トリブチルスズクロリドを99%以上含む。

トリフェニルスズ化合物標準品： 本品は、トリフェニルスズトリクロリドを99%以上含む。

トリブチルスズクロリド-d27標準品(注3)： 本品は、トリブチルスズクロリド

ド - d 2 7 を 9 9 % 以上含む。

トリフェニルスズトリクロリド - d 1 5 標準品：本品は、トリフェニルスズトリクロリド - d 1 5 を 9 9 % 以上含む。

テトラブチルスズ - d 3 6 標準品：本品は、テトラブチルスズ - d 3 6 を 9 9 % 以上含む。

(2) 器具及び装置

ロータリーエバポレーター（すり合わせ減圧濃縮器）

分液ロート

振とう機

ガスクロマトグラフ質量分析計または炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフ

5 試料の前処理

(1) 水質試料

洗剤、水、1 M塩酸 - メタノール、水、アセトンの順で洗浄した1 Lの共栓付ガラスビンに試料水を採取し、冷暗所（4℃以下）で保存する（注4）。

(2) 底質試料

水質試料と同様の方法で洗浄した広口ガラスビンに入れて密栓し、- 1 0℃以下で保存する。

(3) 生物試料

試料を、ミキサーで摩砕均一化し、底質試料と同様にして保存する。

6 試験溶液の調整

(1) 水質

1) 試料1 Lを正確に分液ロートにはかりとり、0 . 1 μ g / m l サロゲート溶液1 0 0 μ l（注5）塩酸1 0 m l 及び塩化ナトリウム2 0 gを加え、ヘキサン1 0 0 m lを加えて振とう抽出する。ヘキサン5 0 m lで抽出を繰り返し、ヘキサン層を合わせる。ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水・ろ過した後、すり合わせ減圧濃縮器を用いて4 0℃以下で、約5 m lまで減圧濃縮する。濃縮液を共栓付試験管に窒素ガスを吹き付けて約1 m lまで濃縮する。

2) この溶液に臭化プロピルマグネシウム溶液1 m lを加えて軽く振り混ぜて、室温で3 0分間放置する。0 . 5 M硫酸1 0 m lを水冷しながら徐々に加えて、分液ロートに移し、メタノール1 0 m l及び水1 0 m lを加える。これを5 %エーテル含有ヘキサン2 . 5 m lで2回抽出する。抽出液を水1 0 m lで2回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水する。あらかじめヘキサン1 0 m lを通して洗浄したフロリジルミニカラムに後、カラム処理用試験液を負荷する。5 %エーテル含有ヘキサン1 0 m lで溶出させて共栓付試験管に受ける（注6）。溶出液に窒素ガスを吹き付けて0 . 2 m lまで濃縮する。

(1) 底質・生物

1) 試料1 0 gを遠沈管にはかりとり、0 . 1 μ g / m l サロゲート溶液1 0 0 μ l（注7）加えて十分混合する。次に、1 M塩酸含有メタノール - 酢酸エチル（1 : 1 v / v）7 0 m lを加えて3 0分振とう抽出後、吸引濾過器を用い吸引ろ過する（注8）。遠沈管を1 M塩酸含有メタノール - 酢酸エチル（1 : 1 v / v）3 0 m lで洗浄し、吸引ろ過して残さを洗浄する。ろ液を合わせて分液ロートに入れ、1 0 %塩化ナトリウム溶液1 0 0 m lと酢酸エチル - ヘキサン（3 : 2 v / v）

50 mlを加え5分間振とう抽出する。この抽出操作を、別の酢酸エチル - ヘキサン(3:2 v/v)30 mlを用いて繰り返す。有機溶媒層を分液ロートに合わせ、ヘキサン150 mlを加えて20分以上放置して、生じた水層を除く(注9)。これに10%塩化ナトリウム溶液100 mlを加えて有機溶媒層を振とう洗浄する。この洗浄操作を水層のpHが中性になるまで繰り返す(注10)。洗浄後、有機溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、すり合わせ減圧濃縮器を用いて40以下で約1 mlまで濃縮し、さらに窒素ガスを緩やかに吹き付け溶媒を除去する。残留物を10 mlのエタノールで溶解し、あらかじめ調整ずみの陰イオン交換カラムと陽イオン交換カラム(上が陰イオン交換カラム)を直列に接続したカラムに1 ml/minの速度で流し入れる。エタノール20 mlでカラムを洗浄後、陰イオン交換カラムを取り除く。1 M塩酸含有メタノール15 mlを陽イオンカラムに通し、有機スズを溶出する。溶出液を分液ロートに受け、これに水30 mlとヘキサン - シクロヘキサン(1:1 v/v)5 mlを加えて5分間振とう抽出する。ヘキサン - シクロヘキサン(1:1 v/v)5 mlを用いて再度抽出する。有機溶媒層をナス型フラスコに合わせ、すり合わせ減圧濃縮器を用いて40以下で約5 mlまで濃縮した後、共栓付遠沈管に移し、窒素ガスを緩やかに吹き付けて約1 mlまで濃縮して、プロピル化用試料液とする。

2) 以後、水質2)と同様の操作を行なう。

7 空試験液の調整

試料と同量の精製水を用いて、試料と同時に、同操作を行い空試験溶液とする。

8 標準液の調整

サロゲート混合溶液： トリブチルスズクロリドd27及びトリフェニルスズクロリドd15をそれぞれ10 mg正確に秤り取り、ヘキサンでそれぞれ正確に100 mlとし、100 µg/mlのサロゲート標準原液を調製する。サロゲート標準原液からそれぞれ1 mlを正確に分取し、ヘキサンで10 mlとしてサロゲート物質10 µg/mlを含む混合溶液を作成する。サロゲート混合溶液をアセトンで100倍希釈し、0.1 µg/mlの混合溶液とする。

内部標準物質溶液： テトラブチルスズ - d36を10 mg正確に秤り取り、ヘキサンでそれぞれ正確に100 mlとし、100 µg/mlの内部標準原液を調製する。内部標準原液からそれぞれ1 mlを正確に分取し、ヘキサンで10 mlとして内部標準物質10 µg/mlを含む混合溶液を作成する。混合溶液から1 mlを正確に分取し、ヘキサンで10 mlとして1 µg/mlの混合溶液とする。

9 測定

(1) ガスクロマトグラフの測定条件

カラム： 内径0.25~0.3 mm、長さ30 m の溶融シリカ製の管の内面に5%フェニルメチルポリシロキサンを0.1~1.5 µmの厚さで被覆したもの又はこれと同等の分離性能を有するもの(注11)。

カラム槽温度： 60 で2分保持した後、毎分5~20 の速度で300 まで昇温し2分間保持する(注12)。

キャリアーガス： ヘリウム、流量1 ml/min (定流量モード)

注入法： スプリットレス (1分後パージ)

注入口温度： 290

(2) 質量分析計の測定条件

インターフェース温度： 280

イオン源温度： 180~230

イオン化エネルギー 70 eV

感度： 有機スズ化合物の5 pgから誘導されるプロピル体が十分確認できるように感度を調整する。

測定質量数(注13)

[対象物質]

プロピルトリブチルスズ 277 (275)、プロピルトリフェニルスズ 351 (349)

[サロゲート物質]

プロピルトリブチルスズ-d27 295 (293)、プロピルトリフェニルスズ-d15 366 (364)

[内部標準物質]

テトラブチルスズ-d36 318 (316)

(3) 炎光度型検出器の測定条件

スズ用フィルター付を装着し、水素ガスおよび空気の流量を至適条件になるように調整する。

検出器温度： 300

感度： 有機スズ化合物の50 pgから誘導されるプロピル体が十分確認できるように感度を調整する。

(4) 検量線

トリブチルスズクロリド10 mg及びトリフェニルスズクロリド10 mgを正確に秤り取り、ヘキサンでそれぞれ正確に100 mlとして(注14)、100 µg/mlの標準原液を調製する。各標準原液からそれぞれ1 ml分取し、ヘキサンで10 mlとして有機スズ化合物(塩化物)10 µg/mlを含む混合標準溶液を作成する。混合標準溶液をヘキサンで希釈し、10 µg/ml、1 µg/ml及び0.1 µg/mlの混合標準溶液とする(注15)。

100 mlのナス型フラスコに対象物質の10 µg/ml、1 µg/ml及び0.1 µg/mlの混合標準溶液を用いて対象物質を段階的に0.01~5 µgの範囲で添加し、各々のナス型フラスコに10 µg/mlのサロゲート混合溶液を0.5 ml(各0.5 µg)ずつ添加した後、ヘキサンで1 mlとする。次に、臭化プロピルマグネシウム溶液1 mlを加えてプロピル化を行い、0.5 M硫酸10 ml、メタノール10 ml及び精製水10 mlを加えて処理した後、ヘキサン4 mlで2回抽出する。抽出液を合わせて脱水後、10 µg/mlの内部標準混合溶液100 µl(各1 µg)を正確に添加し、ヘキサンで10 ml定容とする(注16)。

この溶液1 µl(注17)をガスクロマトグラフに注入し、TBTはTBT-d27とのピーク面積比、TPTはTPT-d15とのピーク面積比を用いて横軸に対象物質(塩化物)とサロゲート物質との濃度(重量)比を、縦軸にピーク面積比をとり検量線を作成する。また、TBT-d27およびTPT-d15のテトラブチルスズ-d36とのピーク面積比をサロゲート物質と内部標準物質との濃度(重量)比で割って相対感度係数を算出する。GC-FPDによる測定にあっては、ピーク面積比のかわりにピーク高比を用いてもよい。

1 0 同定、定量及び計算

検量線と同様に測定用試料液（1 μ l）をガスクロマトグラフに注入し、対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比から、検量線により対象物質（塩化物）とサロゲート物質との濃度（重量）比を求める。これに添加したサロゲート物質の重量を乗じて対象物質の重量を求め、これを試料量で除し、検体中の有機スズ濃度を塩素化合物として算出する。なお、トリブチルスズ化合物については、得られた重量に係数0.916を乗じて、ビストリブチルスズ オキシドの重量に換算し、検体中のトリブチルスズ化合物濃度とする。

また、サロゲート化合物と内部標準物質とのピーク面積比を求め、相対感度係数からサロゲート化合物の重量を求め、その回収率を求める。

1 1 分析精度管理

空試験による濃度が、定量下限値以下であり、かつ、相対感度係数を用いて算出したサロゲート物質の回収率が70%～130%の範囲内にある測定値を採用し、それ以外の測定値は棄却する。

（注1）イオン交換樹脂の種類により回収率に差が出る場合があるため、事前に回収率を確認しておく。陰イオン交換カラムにはボンドエリユートJ R S A X（Varian）アクセルQMA（Waters）MCI GEL CP08P（三菱化学）など、陽イオン交換カラムにはボンドエリユートJ R S C X（Varian）TOYOPAK IC-SP（東ソー）などの市販の製品がある。

（注2）例えば、Sep-Pak フロリジル（Waters）ボンドエリユートF L（Varian）などの市販の製品がある。

（注3）以下に記載してある重水素標識化合物は、林純薬などより入手できる。トリペンチルスズクロリド標準品（本品は、トリペンチルスズクロリドを99%以上含む）をサロゲート物質としてもよいが、トリフェニルスズ化合物との類似性は、同位体標識化合物より劣るので注意が必要である。また、テトラペンチルスズなどの標準品をテトラブチルスズ-d36かわりに内部標準物質としてもよい。

（注4）有機スズ化合物は保存容器に吸着されやすいため、試料採取後速やかに前処理操作を行う。

（注5）この添加量は、水質試料中濃度に換算すると10 ng / Lに相当する。試料中の有機スズ化合物のおおよその濃度がわかっている場合は、試料濃度と同程度になるようにサロゲート物質を添加してもよいが、この場合、検量線作成標準液の添加量も変更する必要がある。

（注6）フロリジルカラムクリーンアップは、GC分析を妨害する物質がない場合は省略できる。

（注7）この添加量は、試料中濃度に換算すると1 μ g / k gに相当する。試料中の有機スズ化合物のおおよその濃度がわかっている場合は、試料濃度と同程度になるようにサロゲート物

質を添加してもよいが、この場合、検量線作成標準液の添加量も同様に変更する必要がある。

(注8) 吸引ろ過が困難な場合は、遠心分離する。

(注9) 酢酸エチルの含量が高く無水硫酸ナトリウムでは脱水が困難なため、ヘキサンを加えて疎水性を増し脱水可能とする。

(注10) 酢酸エチルが加水分解して生成した酢酸が残ると、陽イオン交換樹脂での回収率が低下するため、水洗(4回程度)を充分に行う。

(注11) 例えば J & W DB - 5 ms 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm などがある。GC - FPDで、重水素標識体を用いる場合には非標識体との分離が重要であるので、事前に分離度を確認しておく。

(注12) 例えば、60 で2分保持した後、毎分20 の速度で130 まで、次いで、毎分10 の速度で210 まで、毎分5 の速度で260 、毎分10 /minの速度で300 まで昇温し2分間保持する

(注13) () は確認用イオン

(注14) 混合すると組成が変化する恐れがあるため、標準原液は別々に調製する。

(注15) 混合標準溶液は用時調製とする。

(注16) 水質試料として0.2 ~ 100 ng/L、底質試料に対して0.02 ~ 10 μg/kgに相当する。

(注17) FPDによる測定においてガスクロマトグラフへの注入量を増加させることによつてのみ所定の感度が得られる場合は、ガスクロマトグラフへの注入量をふやしてもよい。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：平成5年度化学物質分析法開発報告書
- 2) 環境庁環境保健部保健調査室：昭和63年度化学物質分析法開発報告書

有機スズ（水質・底質・生物中）の分析

