

. 有機スズ化合物の分析法

1 対象物質

本分析法の対象物質及びその物理化学的性状を以下に示す。

- | | |
|-----------------------|--|
| (1) ジブチルスズ化合物 (DBT) | (C ₄ H ₉) ₂ SnX ₂ |
| (2) トリブチルスズ化合物 (TBT) | (C ₄ H ₉) ₃ SnX |
| (3) モノフェニルスズ化合物 (MPT) | (C ₆ H ₅)SnX ₃ |
| (4) ジフェニルスズ化合物 (DPT) | (C ₆ H ₅) ₂ SnX ₂ |
| (5) トリフェニルスズ化合物 (TPT) | (C ₆ H ₅) ₃ SnX |

(X=陰性基)

表 1 対象物質及びその物理化学的性質 (塩化物)

	二塩化ジブチルスズ	塩化トリブチルスズ	三塩化フェニルスズ	二塩化ジフェニルスズ	塩化トリフェニルスズ
分子式	(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	(C ₆ H ₅)SnCl ₃	(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂	(C ₆ H ₅) ₃ SnCl
分子量	303.83	325.49	302.18	343.81	385.46
比重		1.200	1.839		
融点	39-41			41-43	108
沸点	135 /10 mmHg	171-173 /25 mmHg	142-143 /25 mmHg	333-337	240 /13.5 mmHg
水溶解度	295 mg/L	976 mg/L	> 10 mg/mL	11.5 mg/L	
logPow	0.949	1.725	0.831	1.014	2.11
蒸気圧		0.01 mmHg/20			

2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表 2 に示す。

表 2 目標検出下限値及び目標定量下限値

	水質 (µg/L)		底質 (µg/kg dry)		生物 (µg/kg wet)	
	目標検出 下限値	目標定量 下限値	目標検出 下限値	目標定量 下限値	目標検出 下限値	目標定量 下限値
ジブチルスズ化合物	0.0004	0.0012	1	3	1	3
トリブチルスズ化合物	0.0003	0.0009	1	3	1	3
モノフェニルスズ化合物	0.002	0.006	5	15	5	15
ジフェニルスズ化合物	0.0002	0.0006	0.5	1.5	0.5	1.5
トリフェニルスズ化合物	0.0002	0.0006	0.5	1.5	0.5	1.5

3 分析法の概要

水質試料は、サロゲート物質を添加後、テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt_4) を加えて誘導体化する。次に、ヘキサンを加えて誘導体化物を抽出し、脱水・濃縮後、GC/MS-SIMで測定する。

底質試料及び生物試料は、サロゲート物質を添加後、1M臭化水素酸-メタノール/酢酸エチル混合溶液を加えて抽出し、さらに酢酸エチル/ヘキサン混合溶液で再抽出する。抽出液を脱水・濃縮後、エタノールに溶解して水及び緩衝液を加え、テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt_4) 溶液を添加して誘導体化する。次に 1M KOH-エタノール溶液を加えて室温で 1 時間振とうし、アルカリ分解を行う。分解液に水及びヘキサンを加えて振とう抽出し、脱水・濃縮後、フロリジルカートリッジカラムによるクリーンアップを行い、GC/MS-SIMで定量する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・ヘキサン、アセトン、メタノール、エタノール、酢酸エチル：残留農薬試験用 (1,000 倍濃縮検定品以上)
- ・塩酸、酢酸、臭化水素酸：特級試薬
- ・酢酸ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、水酸化カリウム：特級試薬
- ・無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用
- ・二塩化ジブチルスズ：市販試薬 (注 1)
- ・塩化トリブチルスズ：市販試薬 (注 1)
- ・三塩化フェニルスズ：市販試薬 (注 2)
- ・二塩化ジフェニルスズ：市販試薬 (注 3)
- ・塩化トリフェニルスズ：市販試薬 (注 2)
- ・二塩化ジブチルスズ- d_{18} 、塩化トリブチルスズ- d_{27} 、三塩化フェニルスズ- d_5 、二塩化ジフェニルスズ- d_{10} 、塩化トリフェニルスズ- d_{15} 、テトラブチルスズ- d_{36} ：市販標準試薬 (注 4)
- ・テトラエチルホウ酸ナトリウム (注 5)：市販試薬 (注 6)
- ・2% NaBEt_4 溶液、10% NaBEt_4 溶液：用時調製し、残った溶液は捨てる。
- ・酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5)：2M 酢酸と 2M 酢酸ナトリウムを pH 5 になる

ように混合する。(酢酸：酢酸ナトリウム = 5.9 : 14.1 (v : v))

(2) 器具及び装置

- ・ 共栓付三角フラスコ：200 mL
- ・ 減圧ろ過装置
- ・ 分液ロート：200 mL、300 mL
- ・ スピッツ管：10 mL
- ・ ナス型フラスコ：300 mL
- ・ 減圧 KD 濃縮装置：100 mL
- ・ 振とう機
- ・ 遠心分離機
- ・ ロータリーエバポレーター
- ・ フロリジルカートリッジカラム (注7)：使用前にヘキサン 10 mL で洗浄する。

ガラス器具は使用前に 1M 塩酸 (または臭化水素酸) -メタノール、精製水、アセトンの順で洗浄する (注8)。

5 試料の採取・運搬

有機スズ化合物は保存容器に吸着されやすいため、以下の方法で試料を採取、保存し、試料採取後速やかに前処理操作を行う。

(1) 水質試料

2L の共栓付ガラスビンを洗剤で洗浄後、水道水でよくすすぎ、乾燥させる。これを 1M 塩酸-メタノールで洗浄し、精製水、アセトンの順で洗浄する。この容器に試料水を正確に 1 L 採取し、直ちに試験を行う。直ちに行えない場合はサロゲート物質を添加して冷暗所 (4 以下) で保存する。

(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瓶に入れ密栓し、-20 以下で保存する。

(3) 生物試料

水質試料と同様の方法で洗浄した広口ガラス瓶にホモジナイズした試料を入れて密栓し、
-20 以下で保存する。

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「
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

試料水に 1 µg/mL サロゲート混合溶液 10 µL (注 9、注 10) 及び塩化ナトリウム 30 g を添加し (注 11)、軽く振り混ぜる。これに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) 2 mL を加えて pH を調製し、2% NaBEt₄ 水溶液 0.5 mL を添加して 10 分間振とうし、誘導体化を行う。次に試料を 2 L 分液ロートに移し、容器をヘキサン 100 mL で洗浄する。洗浄したヘキサンは分液ロートに移し、10 分間振とう抽出する。静置してヘキサン層を分取し、水層を別の分液ロートに移す。ヘキサン 50 mL で再び容器を洗浄し、抽出操作を繰り返す。ヘキサン抽出液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧 KD 濃縮装置 (注 12) を用いて約 2 mL に濃縮し、試料前処理液とする。

(イ) 底質試料

均一化した試料 5 g (乾泥換算) を精秤して 200 mL 三角フラスコに取り、1 µg/mL サロゲート混合溶液 50 µL (注 9) 及びアスコルビン酸 1 g (注 13) を加え、十分攪拌して 1 時間放置する (注 14)。これに 1M 臭化水素酸-メタノール/酢酸エチル (1:1) 混合溶液 70 mL を加えて 30 分間振とう抽出し、No.5A のろ紙で吸引ろ過する。三角フラスコを 1M 臭化水素酸-メタノール/酢酸エチル混合溶液 30 mL で洗浄して、洗浄液を抽出液と合わせる。得られた抽出液をあらかじめ飽和 NaBr 溶液 100 mL を入れた 300 mL 分液ロートに移し、酢酸エチル/ヘキサン (3:2) 混合溶液 30 mL を加えて 10 分間振とう抽出する (注 15)。静置後水層を別の分液ロートに移し、さらに酢酸エチル/ヘキサン (3:2) 混合溶液 30 mL を加えて、同様の抽出操作を繰り返す。有機層を合わせ、ヘキサン 200 mL を加えて混合し、20 分間放置する。生じた水層を廃棄後、無水 Na₂SO₄ で脱水する。これをロータリーエバポレーターで約 5 mL まで濃縮し、さらに乾固しないように注意しながら窒素ガスを穏やかに吹き付

けて溶媒を揮散させる。残渣にエタノール 5 mLを加えて溶解し(注 16)、試料前処理液を得る。

(ウ) 生物試料

ホモジナイズした試料 5 gを精秤して 200 mL三角フラスコに取り、1 µg/mLサロゲート混合溶液 50 µL(注 9)を添加し、十分攪拌して 1 時間放置する(注 14)。これに 1M臭化水素酸-メタノール/酢酸エチル(1:1)混合溶液 70 mLを加えて 30 分間振とう抽出し、No.5A のろ紙で吸引ろ過する。三角フラスコを 1M臭化水素酸-メタノール/酢酸エチル混合溶液 30 mLで洗浄して、洗浄液を抽出液と合わせる。得られた抽出液をあらかじめ飽和NaBr溶液 100 mLを入れた 300 mL分液ロートに移し、酢酸エチル/ヘキサン(3:2)混合溶液 30 mLを加えて 10 分間振とう抽出する(注 15)。静置後水層を別の分液ロートに移し、さらに酢酸エチル/ヘキサン(3:2)混合溶液 30 mLを加えて、同様の抽出操作を繰り返す。有機層を合わせ、ヘキサン 200 mLを加えて混合し、20 分間放置する。生じた水層を廃棄後、無水Na₂SO₄で脱水する。これをロータリーエバポレーターで約 5 mLまで濃縮し、さらに乾固しないように注意しながら窒素ガスを穏やかに吹き付けて溶媒を揮散させる。残渣にエタノール 5 mLを加えて溶解し(注 16)、試料前処理液を得る。

(2) 試料液の調製

(ア) 水質試料

試料前処理液をヘキサン 10 mLでコンディショニングしたフロリジルカートリッジカラムに負荷し、負荷時に流出する液も回収する。次に 5 %ジエチルエーテル-ヘキサン 6 mLで溶出し、負荷時の流出液と合わせ、溶出液とする。この溶出液に窒素ガスを穏やかに吹きつけ、0.2 mLまで濃縮する。これに 1 µg/mLの内標準溶液 10 µLを正確に添加したものを測定用試料液とする。なお、妨害物質の少ない水質試料の場合は、フロリジルカートリッジカラムによるクリーンアップ操作を省略できる。

(イ) 底質試料、生物試料

試料前処理液を少量のエタノールを用いて 200 mLの分液ロートに洗い込む。これに酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5) 5 mL及び精製水 10 mLを加えて混合後(注 17)、10%NaBEt₄溶液 1 mLを添加し、10 分間振とうして有機スズ化合物を誘導体化する。これに 1M KOH-

エタノール溶液 40 mLを加えて 1 時間振とう・アルカリ分解する。分解終了後、精製水 25 mL及びヘキサン 40 mLを加えて 10 分間振とう抽出する。水層を別の分液ロートに移し、ヘキサン 40 mLを加えて同様の抽出操作を繰り返す。ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧KD濃縮装置を用いて約 2 mLまで濃縮する（注 12、注 18）。得られた濃縮液をあらかじめコンディショニングしたフロリジルカートリッジカラムに負荷し、流出液を回収する。さらにカートリッジに 5%ジエチルエーテル含有ヘキサン 6 mLを流して有機スズ化合物を溶出する。溶出液を合わせ、窒素ガスを穏やかに吹き付けて 1 mLまで濃縮し、1 µg/mLの内標準溶液 50 µLを正確に添加して、測定用試料液とする。

（ 3 ） 空試験液の調製

（ア）水質試料

試料と同量の精製水を用いて、「（ 1 ） 試料の前処理」及び「（ 2 ） 試料液の調製」と同様の操作を行って得た試料液を空試験液とする。

（イ）底質試料、生物試料

試料を用いずに、「（ 1 ） 試料の前処理」及び「（ 2 ） 試料液の調製」と同様の操作を行って得た試料液を空試験液とする（注 8）。

（ 4 ） 添加回収試験液の調製

任意の試料水 1L、底質試料 5 g（乾泥換算）、生物試料 5 g に検出下限値の 5～10 倍になるように対象物質の混合標準液を加え、十分に混合した後、「（ 1 ） 試料の前処理」及び「（ 2 ） 試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする。

（ 5 ） 標準液の調製

・対象物質

二塩化ジブチルスズ 10 mg、塩化トリブチルスズ 10 mg、三塩化フェニルスズ 10 mg、二塩化ジフェニルスズ 10 mg、塩化トリフェニルスズ 10 mg を正確に秤り取り、ヘキサンでそれぞれ正確に 100 mL として標準原液（100 µg/mL）を調製する（注 19）。各標準原液の所定量を混合し、酢酸エチルまたはアセトンで希釈して 0.1 µg/mL～1 µg/mL の混合標準溶液を作成する（注 10）。

・ サロゲート物質

二塩化ジブチルスズDBT-d₁₈、塩化トリブチルスズTBT-d₂₇、三塩化フェニルスズMPT-d₅、二塩化ジフェニルスズDPT-d₁₀、塩化トリフェニルスズTPT-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としてサロゲート標準原液(100 µg/mL)を調製する(注 19)。各サロゲート標準原液を混合し、酢酸エチルまたはアセトンで希釈してサロゲート混合溶液(1 µg/mL)を調製する(注 10)。

・ 内標準物質

テトラブチルスズ(TeBT)-d₃₆を 10 mg正確に秤り取り、ヘキサンで正確に 100 mLとして内標準原液(100 µg/mL)を調製する。内標準原液から 1 mLを正確に分取し、ヘキサンで 100 mLとして内標準溶液(1 µg/mL)とする。

・ 検量線作成用混合標準溶液

あらかじめ3%塩化ナトリウム溶液 30 mLを入れた 50 mL分液ロートに混合標準溶液(0.1 µg/mLまたは 1 µg/mL)の所定量とサロゲート混合溶液(1 µg/mL) 500 µLを添加した後、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液(pH 5) 1 mLを加えて軽く振り混ぜる。次に、2%NaBEt₄溶液 0.5 mLを添加して 10 分間振とうする。これをヘキサン 3 mLで 2 回抽出し、抽出液を合わせて脱水後、内標準溶液(1 µg/mL) 500 µLを正確に添加し、ヘキサンを加えて 10 mL定容として検量線作成用混合標準溶液とする。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件の例

(a) ガスクロマトグラフ部

- ・ カラム：溶融シリカキャピラリーカラム(30 m × 0.25 mm i.d.)(注 20)
- ・ 液相：5% フェニルメチルシリコン 膜厚 0.25 µm
- ・ カラム温度：60 (2 min) 20 /min 130 10 /min 210 5 /min
260 10 /min 300 (2min)
- ・ 注入口温度：270
- ・ 注入法：スプリットレス(1分間パージオフ)
- ・ 注入量：1 µL
- ・ キャリアーガス流速：1 mL/min(定流量モード)

(b) 質量分析部

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70 eV
- ・インターフェイス温度：280
- ・イオン源温度：230

(c) 測定イオン

DBT	: 261 (263)	DBT-d ₁₈	: 279 (281)
TBT	: 263 (261)	TBT-d ₂₇	: 318 (316)
MPT	: 253 (255)	MPT-d ₅	: 260 (258)
DPT	: 303 (301)	DPT-d ₁₀	: 313 (311)
TPT	: 351 (349)	TPT-d ₁₅	: 366 (364)
TeBT-d ₃₆	: 318 (316)	()	は確認用イオン

(イ) 検量線

検量線作成用標準溶液1 μLをGC/MSに注入し、各対象物質の重水素化物（サロゲート）を内標準として、内標準法により検量線を作成する。また、サロゲート物質の回収率を計算するため、TeBT-d₃₆に対する各サロゲート物質のピーク面積比をそれぞれ求めておく。

(ウ) 試料液の測定

検量線作成後、空試験液、測定用試料液及び添加回収試験液の各 1 μL を GC/MS に注入して測定を行う。一定時間ごとに、検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の 20% 以内の変動であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

7 同定、定量及び計算

(1) 同定

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の定量イオン及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ピーク強度比が予想値と ±20% 以内で一致した場合、物質が存在していると見なす。

(2) 定量及び計算

対象物質と対応するサロゲート物質とのピーク面積比を求め、検量線から濃度比を求める。また、サロゲート物質と内標準物質とのピーク面積比を同様に求める。

トリブチルスズ化合物は、次式により TBTO 換算として試料中の濃度を求める。

$$\text{計算値} (\mu\text{g}/L \text{ または } \mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{\text{濃度比} \times \text{サロゲート物質添加量} (\mu\text{g})}{\text{試料量} (L \text{ または } \text{kg})} \times 0.916$$

その他の有機スズ化合物は次式により塩化物換算としての濃度を求める。

$$\text{計算値} (\mu\text{g}/L \text{ または } \mu\text{g}/\text{kg}) = \frac{\text{濃度比} \times \text{サロゲート物質添加量} (\mu\text{g})}{\text{試料量} (L \text{ または } \text{kg})}$$

なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

8 分析精度管理

本マニュアルの「 . 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) 東京化成工業株式会社製市販試薬など(備考1)。

(注2) 和光純薬工業株式会社製市販試薬、Strem Chemicals Inc.社製市販試薬など(備考1)。

(注3) アルドリッチ社製市販試薬など(備考1)。

(注4) 林純薬株式会社製市販試薬など(備考1)。

(注5) テトラエチルホウ酸ナトリウムは白色の粉末であるが、開封後は徐々に黄変する。

試薬ビンをチャック付きビニール袋に入れて冷凍保存することにより黄変を抑えることができる。また、試薬がキムワイブ等に付着すると数十秒後に発火するため、ふき取ったキムワイブ等は直ちに水に浸ける。

(注6) Strem Chemicals Inc.から市販されており、林純薬工業株式会社や和光純薬工業株式会社などで輸入販売を行っている(備考1)。

- (注7) セツパックプラスフロリジル(ウォーターズ社製)(910 mg 充填)または、同等品を用いる(備考1)。
- (注8) MBT、DBT、MPT 及び DPT がブランクから出ることがある。特に、DBT は安定剤としてプラスチックに添加されており、プラスチックを使用する精製水製造装置からの汚染、即ち精製水からの汚染にも注意が必要である。使用するガラス器具を 1M 塩酸-メタノールで洗浄することで低減できるが、器具以外からの汚染も考えられる。実試料の分析開始前に、ブランク値を下げる努力を行って一定レベル以下に低減する。この場合、検出値からブランク値を差し引いた値を測定値とする。
- (注9) 試料中濃度が予測できる場合は、予測濃度と同程度になるようにサロゲート物質を添加する。
- (注10) 水質試料への添加は、アセトン溶液とする。なお、アセトン及びエタノール中ではMPTCl₃が特に不安定であるため、試料添加用標準溶液は用時調製する。
- (注11) 海水の場合は不要。
- (注12) DBT、TBT、MPT のエチル化体に濃縮損失が見られるため注意が必要である。減圧 KD 濃縮装置がない場合はロータリーエバポレーターを用いてもよい。ロータリーエバポレーターを使用する場合は、湯浴上の温度を 40 以下とし、バキュームコントローラー等を用いて必要以上に減圧しないよう注意する。
- (注13) 嫌気性の底質の場合に、湿泥 1 g に 0.1 g の割合で加える。砂状で嫌気性ではない底質には、添加の必要はない。
- (注14) サロゲート物質を試料に十分なじませるため、添加後 1 時間放置する。
- (注15) 飽和 NaBr 溶液を加えた際に、NaBr が析出する可能性があるが、析出物も水層として操作する。
- (注16) MPT はエタノール中で不安定であるため、試料前処理液を長く保存せず、できるだけ早く次の操作を行う。
- (注17) pH 試験紙を用いて pH 5 であることを確認する。pH 5 になっていない場合は、緩衝液の添加量を増やす。その場合は、精製水の添加量を減らし、緩衝液と精製水の添加量の合計を 20 mL とする。
- (注18) 試料によっては濃縮液に濁りが生じて柔らかいゲル状になることがある。このような試料は次のクリーンアップ操作においてカートリッジが詰まるが、注射筒な

どで上から加圧すればよい。なお、濁りの有無による回収率の差は見られなかった。

(注 19) MPTCl_3 は有機溶媒中で不安定であり、時間の経過と共にMPTが減少してDPTが生成する現象が見られる。そのため、定期的にDPTの生成の有無を確認し、必要に応じて標準原液を作成しなおす。

(注 20) J&W DB-5ms など (備考 1)。

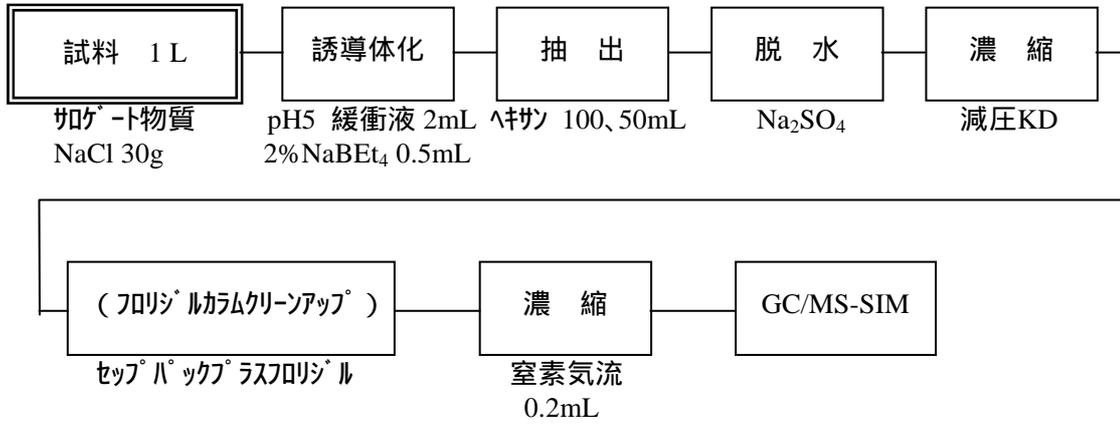
(備考 1) ここで示す商品は、このマニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

参考文献

- 1) 北九州市環境科学研究所：ジブチルスズ化合物，トリブチルスズ化合物，フェニルスズ化合物，ジフェニルスズ化合物，トリフェニルスズ化合物，pp1-33，「平成 9 年度化学物質分析法開発調査報告書」，環境庁環境保健部環境安全課，東京（1998）
- 2) 北九州市環境科学研究所：ジブチルスズ化合物，トリブチルスズ化合物，フェニルスズ化合物，ジフェニルスズ化合物，トリフェニルスズ化合物，pp1-31，「平成 10 年度化学物質分析法開発調査報告書（その 1）」，環境庁環境保健部環境安全課，東京（1999）
- 3) 岩村幸美，門上希和夫，陣矢大助，花田喜文，鈴木學：同位体希釈/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による水質及び底質中の有機スズ化合物の一斉分析，分析化学，**48**，555-561 (1999)
- 4) 岩村幸美，門上希和夫，陣矢大助，棚田京子：エチル誘導體化/ガスクロマトグラフィー/質量分析法による生物試料中の有機スズ化合物の一斉分析，分析化学，**49**，523-528 (2000)

分析法フローチャート

水質試料



底質試料、生物試料

