

~ 付録 2 ~
分析手法

1. はじめに

ここでは、有機スズ化合物の分析を行うに当たり前処理の方法および分析方法について記載する。さらに分析手法のうちアットカラム濃縮試料大量導入を用いたGC-ICP-MSの分析条件の最適化について記載する。

TBTの海水濃度が1 ng/Lで巻貝（イボニシ）のインポセックスが、0.1 ng/Lで二枚貝（*larva*）の遊泳障害が発生するとまとめられており¹⁾、低濃度汚染域で生態系に影響を与える可能性が指摘されている。これまでの有機スズ化合物の分析には一般にGCが用いられ、検出器には電子捕獲型検出器（ECD）や炎光光度検出器（FPD）や質量分析計（MS）が用いられている²⁾。しかし海水試料の検出限界が約1~10 ng/L、堆積物試料の検出限界は0.4 ng/gであり、生態系への影響を考慮する上では不十分である。最近ではGC-ICP-MSが用いられ0.0001 ng/Lまでの検出が可能となっている³⁾。

本研究では、有機スズ化合物の前処理方法および分析に前処理時の試料濃縮作業を省略でき分析時に濃縮するアットカラム濃縮試料大量導入（GL Sciences OPTIC2）⁴⁾を併設したGC-ICP-MS（Agilent 6890N, 7500c）を用いる際の分析機器条件と検出限界値について記載する。

2. 前処理

(1) 試薬

本研究に使用した試薬を以下に示す。

- ・トルエン Wako ダイオキシン類測定用
- ・ヘキサン Wako 96.0% 環境分析用
- ・メタノール Wako 99.8% 環境分析用
- ・塩酸 Wako 35.0-37.0% 有害金属測定用
- ・酢酸（1+1）酢酸（Wako 99.7% 試薬特級）と超純水を1：1で混ぜたもの。
- ・アンモニア水（1+1）アンモニア水（Wako 25% 有害金属測定用）と超純水を1：1で混ぜたもの。
- ・テトラエチルホウ酸ナトリウム 林純薬 98%
- ・トロポロン Wako 97.0% 和光一級
- ・塩化ナトリウム（関東化学 99.5% 特級）を500 ，24時間加熱したもの。
- ・硫酸ナトリウム（Wako 残留農薬試験用）を500 ，24時間加熱したもの。
- ・塩化トリブチルスズ（ ）(TBTCI) Wako 98.0% 環境分析用
- ・ジブチルスズ = ジクロリド（DBT） Wako 97.0% 和光一級
- ・モノブチルスズ = トリクロリド（MBT） STREM CHEMICALS 95%
- ・塩化トリプロピルスズ（ ）(TPrT) STREM CHEMICALS 95%
- ・酢酸アンモニウム緩衝液 超純水100 mLに酢酸（1+1）30mL及びアンモニア水（1+1）20 mLを緩やかに混合した後、アンモニア水（1+1）を滴下してpH5.0に調整したもの。

- ・ 5%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液 (STEB) テトラエチルホウ酸ナトリウムを超純水に溶かして 5%テトラエチルホウ酸ナトリウム溶液としたものにヘキサンを添加して 2 分間振とうし、相分離を行った後ヘキサン層を捨てテトラエチルホウ酸ナトリウム溶液中の不純物を除去した。この不純物除去を更に 2 回繰り返したもの。
- ・ 1N 塩酸 メタノール 塩酸 8 mL とメタノール 92 mL を混合したもの。
- ・ 0.1%トロポロン トルエン トロポロン 86 mg をトルエン 100 mL に溶かしたもの。
- ・ 1000 mg-Sn/L TBT 標準液 トルエン少量に TBTCI 233 μ L を溶かした後に 100 mL にメスアップしたもの。
- ・ 1000 mg-Sn/L DBT 標準液 トルエン少量に DBT 265.2 mg を溶かした後に 100 mL にメスアップしたもの。
- ・ 1000 mg-Sn/L MBT 標準液 トルエン少量に MBT 148 μ L を溶かした後に 100 mL にメスアップしたもの。
- ・ 777.93 mg-Sn/L TPrT 標準液 トルエン少量に TPrT 93.8 mg を溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。
- ・ 10 mg-Sn/L 混合標準液 メタノール少量に 1000mg-Sn/L TBT 標準液、1000 mg-Sn/L DBT 標準液、1000 mg-Sn/L MBT 標準液をそれぞれ 500 μ L 溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。
- ・ 10 mg-Sn/L TBT 標準液 メタノール少量に 1000mg-Sn/L TBT 標準液 500 μ L を溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。
- ・ 7.78 mg-Sn/L TPrT 標準液 メタノール少量に 777.93 mg-Sn/L TPrT 標準液 500 μ L を溶かした後に 50 mL にメスアップしたもの。

(2) 水試料の前処理

500 mL 保存瓶に分析対象溶液を入れ質量を測定し、溶液が入る前の 500 mL 保存瓶質量との差から溶液の質量を求めた。

分析対象溶液を 500 mL 程度に純水でメスアップした。また、スタンダード溶液用の 500 mL 保存瓶に純水約 500 mL を入れた。

分析対象溶液・スタンダード溶液ともに、マグネティックスターラー (AS-ONE MAGNETIC STIRRER REMIX RS-6D)により 200rpm で攪拌しながら、酢酸アンモニウム緩衝液 1 mL を入れ pH を安定させた。

同様に攪拌しながら、7.8 mg-Sn/L TPrT を内標準物質として分析対象溶液およびスタンダード溶液に 50 μ L 加え、さらにスタンダード溶液には 10 mg-Sn/L 混合標準液 50 μ L 添加した。

分析対象溶液・スタンダード溶液ともに STEB を 1 mL 加え、十分混合されたのを確認した後、45 分間静置した。STEB を加えることにより BTs 化合物に結合している塩素がエチル基に置換される。

ヘキサン 15 mL を加え、マグネティックスターラーで 1500 rpm、45 分間攪拌し、エチル基置換が起きたブチルすず化合物をヘキサン相に抽出した。

20 分間静置した。静置開始 10 分経過時点で純水を加え、有機層を保存瓶の口の辺りまで上げ、回収しやすくした。

有機相をパスツールピペットで 50 mL 共栓沈殿管に回収した。有機相と水相及び有機物が混ざっている泡が生じた場合はパスツールピペットの先端で潰した。潰し切れなかった泡は回収しなかった。

50 mL 共栓沈殿管に硫酸ナトリウム 約 1 g を添加した後，1 分間激しく振り脱水を行い，2000 rpm，2 分間遠心分離を行った。

有機相をパスツールピペットで 10 mL スピッツ管に回収し，サンプルとした。

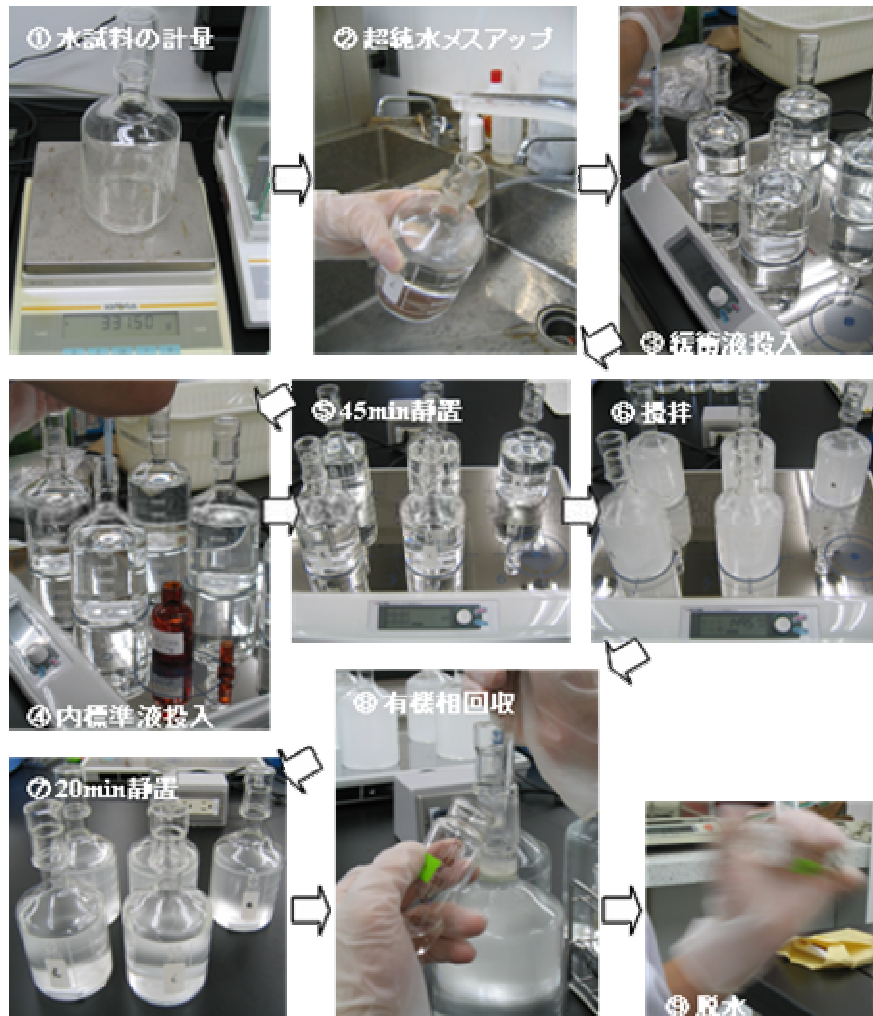


写真-1 水試料の前処理手順

(3) 堆積物試料の前処理

50 mL 共栓沈殿管に 0.5 g 程度の試料を入れ質量を測定し，試料が入る前の 50 mL 共栓沈殿管質量との差から試料の質量を求めた。また，スタンダード及びブランク用として空の共栓沈殿管を 2 本用意した。

試料が入った共栓沈殿管・スタンダード及びブランク用共栓沈殿管 2 本に 7.8 mg-Sn/L TPrT を内標準物質として 40 μ L 添加した。さらにスタンダード用共栓沈殿管には 10 mg-Sn/L 混合標準液を 30 μ L 添加した。

内標準物質を試料に浸透させるため，10 分間静置した後，塩化ナトリウム 2g，0.1% トロポロン トルエンを 12 mL，1N 塩酸 メタノールを 10 mL 加え，シェーカーにより 300 回/min，振幅 40mm で 60 分攪拌し，トルエン相に抽出した。

純水を 10mL 添加してさらに 10 分間，同様の攪拌速度で攪拌した。

2000rpm で 2 分間遠心分離し，50 mL 共栓沈殿管に有機相を 5 mL 分取した。

分取した有機相に酢酸アンモニウム緩衝液 5 mL，純水 15 mL，STEB 0.2 mL 加え，同様の攪拌速度で 10 分間攪拌した。この操作で水相において STEB により BTs 化合物に結合している塩素がエチル基に置換される。

2000rpm で 2 分間遠心分離を行い，有機相をパスツールピペットで 50 mL 共栓沈殿管に回収した。

回収した有機相に硫酸ナトリウム 約 2 g を添加した後，1 分間激しく振り脱水を行い，2000 rpm，2 分間遠心分離を行った。

有機相を 10 mL 共栓沈殿管に回収し，サンプルとした。

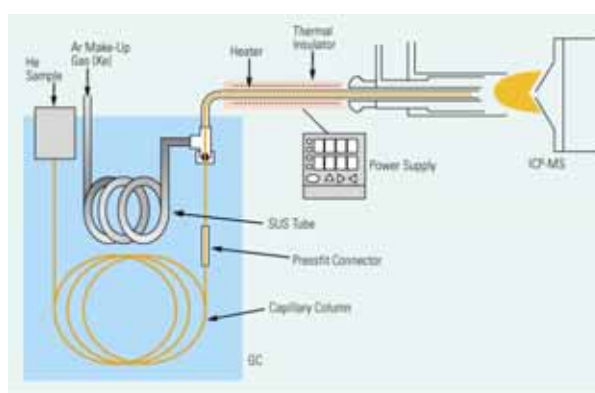


写真-2 堆積物試料の前処理手順

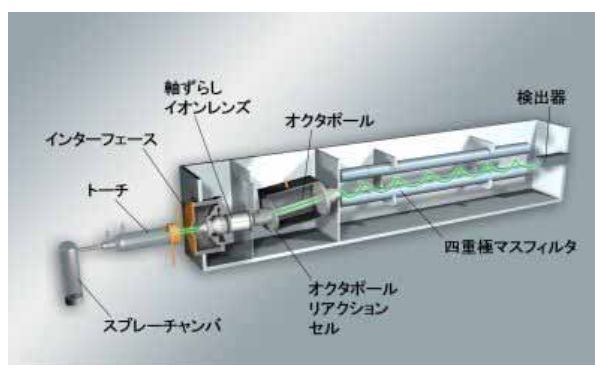
3. 分析

(1) 機器条件

本研究では、GC/ICP-MS を用いて分析を行った。ガスクロマトグラフィー（GC）による化合物の分離と誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）の質量数による元素の識別及び元素量の測定とを組み合わせた GC/ICP-MS は、有機金属を高感度に測定できる技術として注目されている。この分析法により、従来から検討されてきていた GC/ICP 発光分析法と比較して検出限界が 3 桁以上低くなり、実際の生体や環境濃度レベルの測定が可能になった。また、GC-ICP-MS を用いる際には前述の GC/ICP 発光分析法とは異なりサンプルのクリーンアップが不要になり、前処理が簡易になり、短時間で分析が可能なおことも特徴の一つである。以下に本研究における機器分析条件を示す。分析機器の概要図を図-1 に示す。



(a) GC



(b) ICP-MS

図-1 分析機器の概念図

ガスクロマトグラフ（GC） Agilent6890N

試料導入法：splitless

注入口温度：270

キャピラリーカラム：HP-5（液相:ジメチルポリシロキサン）

0.32 mm i.d. × 30 m 膜厚 0.25 μm

カラム槽温度：70（0 min） 15 /min 100（0 min） 30 /min 270（3.5 min）

キャリアガス：1% Xe He（2.0 mL/min）

注入量：1 μL

GC-ICP-MS インターフェース温度：250
誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS） Agilent7500c
キャリアガス：Ar（1.35 L/min）
チューニングガス：1% Xe He（2.0 mL/min）
測定質量数：118 m/z，120 m/z 及び 124 m/z
サンプリング時間：100 msec

(2) 分析結果の処理

分析して得られた 120 m/z のピークがどの有機スズ化合物によるものかをスタンダードのピークの出現時間と比較し，推定した．

各ピークのエリア面積を算出した．

本分析法では Xe をチューニング物質としてキャリアガスに含ませていることから，サンプル分析中，常時検出感度をモニターできるようになっている．一つのサンプルを分析中に検出感度が変化することがあるため，それぞれの測定対象物質（MBT, DBT, TBT）のピーク出現時間に得られた Xe のピーク高さで，それぞれの測定対象物質のエリア面積を割った数値で感度を補正した⁵⁾（以下，Xe 換算値とする）．

また，Xe の質量数 124 は Sn の同位体と同じ質量数であるため，Xe のピーク高さは質量数 124 のピーク高さから質量数 124 の Sn のピーク高さを差し引いて算出した．

スタンダードで検出された各物質の Xe 換算値から，測定対象物質の内標準物質に対する相対感度（RSs）を以下の式(1)により算出し，ブランク及び試料中の測定対象物質の Sn 量（Cs）を式(2)により定量した．

$$RS_s = \frac{Q_{is}}{Q_s} \times \frac{A_s}{A_{is}} \quad \dots (1)$$

RSs：測定対象物質の内標準物質に対する相対感度

Q_{is}：エチル体混合標準液中の内標準物質の Sn 量（ここでは TPrT の Sn 量）

Q_s：エチル体混合標準液中の標準試料の Sn 量（ここでは MBT，DBT，TBT それぞれの Sn 量）

A_s：エチル体混合標準液中の標準試料の Xe 換算値（ここでは MBT，DBT，TBT それぞれの Xe 換算値）

A_{is}：エチル体混合標準液中の内標準物質の Xe 換算値（ここでは TPrT の Xe 換算値）

$$C_s = \frac{B_s}{B_{is}} \times \frac{C_{ss}}{RS_s} \quad \dots (2)$$

C_s：試料中の測定対象物質の Sn 量

B_s：試料中の測定対象物質の Xe 換算値

B_{is}：試料中の内標準物質の Xe 換算値

C_{is}：試料中の内標準物質の Sn 量

4. アットカラム濃縮試料大量導入を用いた GC-ICP-MS の分析条件の最適化

(1) 試料と方法

試料は定量対象物質として MBTCl (STREM CHEMICALS 95%), DBTCl (Wako 97%), TBTCI (Wako 98%) および内標準物質として TPrT (STREM CHEMICALS 95%) をメタノールに溶解させた標準混合液を用いた。前処理方法を図-2(a)(b)に示す。海水試料は日本工業標準調査会⁶⁾を準用しヘキサン抽出とし、堆積物試料は Rajendran ら⁷⁾を準用しトルエン抽出とした。いずれも前処理での濃縮は行なわなかった。

機器分析での基本注入量をヘキサン試料およびトルエン試料とも 50 μ L とし、アットカラム濃縮試料大量導入と GC の最適条件を検討した。

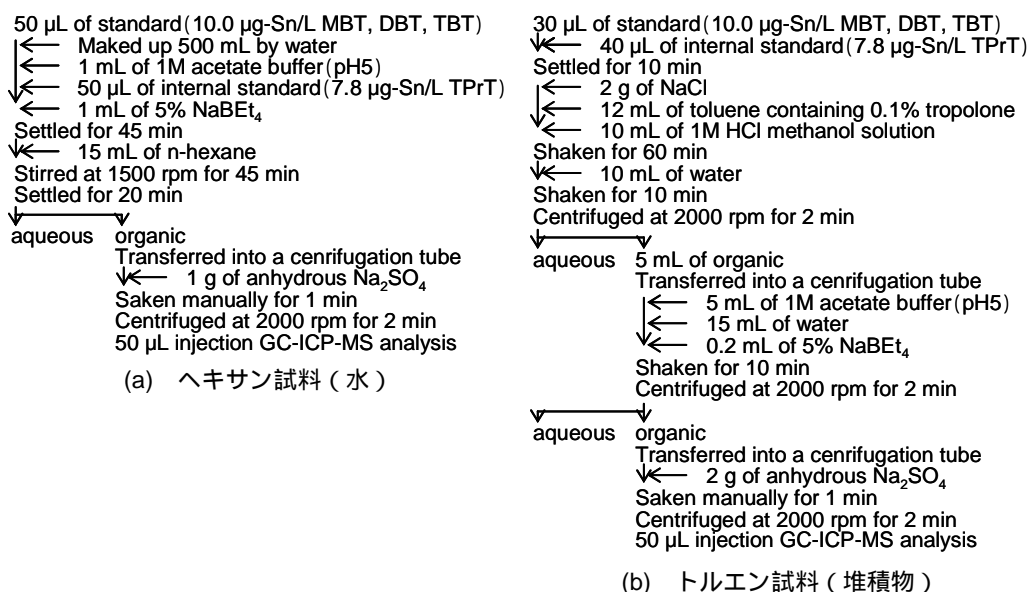


図-2 前処理の方法

(2) 結果と考察

アットカラム濃縮試料大量導入，GC，ICP-MS の最適条件をそれぞれ表-1, 2, 3 に示す。

表-1 アットカラム濃縮試料大量導入の設定条件 (GL Sciences OPTIC2)

Equilibration time	:30s	Split Open Time	:2.5min
Initial Temperature	: [Hex] 70 , [Tol] 114	Transfer Time	:2.5min
Ramp Rate	:16 /sec	Initial Pressure	:50kPa
Final Temperature	:280	Final Pressure	:150kPa
Vent time	: [Hex] 3.2min , [Tol] 10min	End Time	:11.0min
Purge Pressure	:25kPa	Split Flow	:10mL/min
Transfer Pressure	:50kPa	Vent Flow	:100mL/min
		Purge Flow	:3mL/min

表-2 GCの設定条件 (Agilent 6890N)

Capillary column	DB-1(Agilent), 30m x 0.32mmID, 0.25 μ m film thickness
Carrier Gas	Xe 1% - He 99%
Oven temp	[Hex] 81 (0min)- (15 /min)-100 (0min)- (30 /min)-270 (4.1min) [Tol] 129 (0min)- (15 /min)-150 (0min)- (30 /min)-300 (4.6min)
Injection Port Temp	270

表-3 ICP-MSの設定条件
(Agilent 7500c)

Plasma Gas	Ar 99.999% :0.6 ~ 1.35L/min
Option Gas	Ar 80% - O ₂ 20% :10%
Reaction Gas	Non
Detection Ion No.	:120,124

アットカラム濃縮試料大量導入の Initial Temperature (濃縮時の温度) および Vent Time (濃縮時間) は, 有機溶媒を気化し試料を濃縮させるパラメータである. 沸点はヘキサンが 68.95 , トルエンが 110.6 (at 14.5 , 14.56 mmHg) である. 濃縮が不十分の場合, GC に多量の有機溶媒が導入され, 検出チャートにおいて定量対象物質の検出時間幅が大きくピークが鋭敏でない形状となる. まず Vent Time を 10 min とした場合の Initial Temperature と検出時間幅の関係を図-3(a)(b)に示す. 最も検出時間幅が短く, 検出チャートの形状が鋭敏な条件は, ヘキサン試料で 70 , トルエン試料で 114 であった.

次に Initial Temperature を上記温度で一定とし, Vent Time を変化させた. ヘキサン試料では 3.0 min 以下では試料の濃縮が不十分であり, 3.5 min 以上では濃縮され過ぎていたため, 3.2 min とした (ライナーを取り替え後の再検討では, 6.0min が最適であった). 一方トルエン試料では, 7.5 min 以下で濃縮が不十分であったため最大設定の 10 min で十分濃縮されていることを確認した.

さらに注入量の影響について検討した. ヘキサン試料では注入量を 100 μ L とし vent time を 10 min とした場合でも, 試料の濃縮が不十分であった. そのため上記設定条件では 50 μ L の注入が適している. 一方トルエン試料では vent time を 10 min とした場合, 注入量 50, 100 μ L の回収率および検出チャートの形状に大きな差がなかったため, 上記設定条件で 100 μ L の注入が可能である.

GC の Oven Temp は, アットカラム濃縮試料大量導入による濃縮後の試料が GC のカラムに流入する前に受ける部位での温度である. 設定温度が低い場合は濃縮・気化した試料が再度液化することが, 温度が高い場合は低質量の定量対象物質が分解することが懸念される. これらは検出チャートにおけるベースラインが高くなり, 検出下限値の上昇につながる可能性がある.

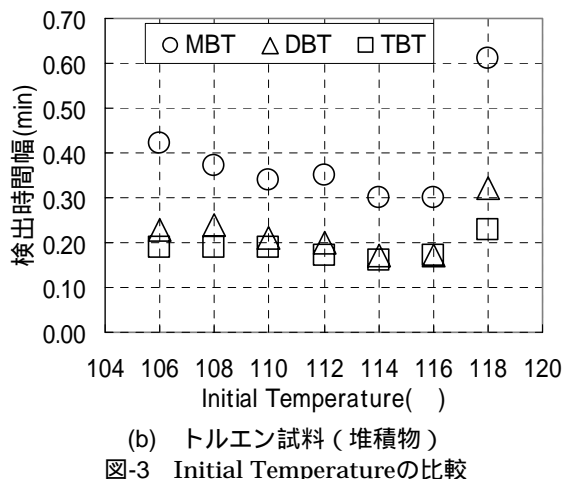
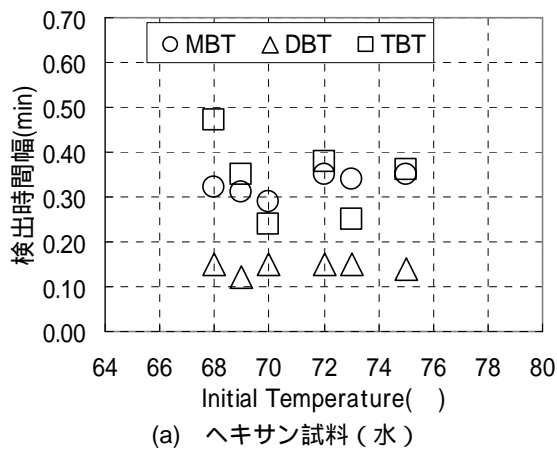


図-3 Initial Temperatureの比較

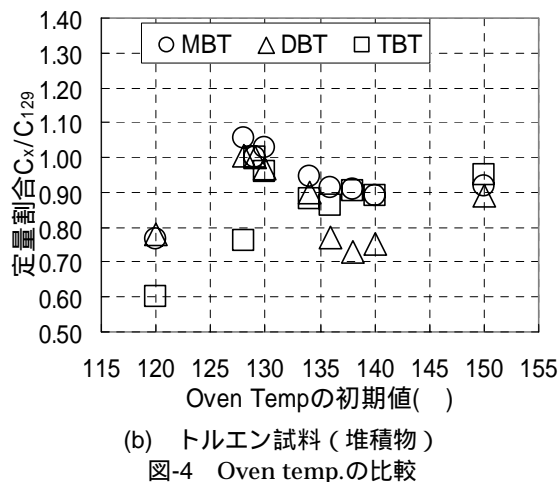
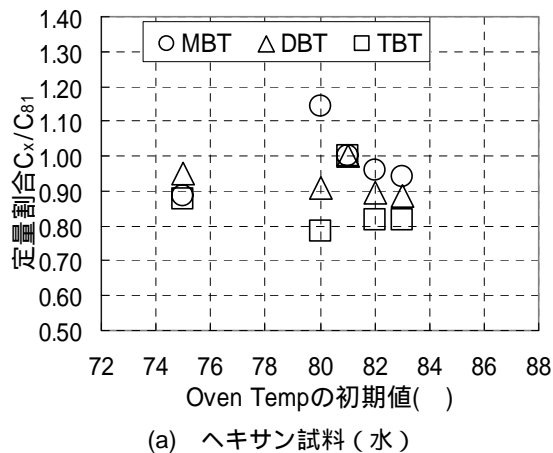


図-4 Oven temp.の比較

GC の Oven Temp の初期値をヘキサン試料では 75 ~ 83 に , トルエン試料では 120 ~ 150 の範囲で変化させた . その結果 , ベースライン高が最も低かったのはヘキサン試料で 81 , トルエン試料で 129 であった . それぞれの最適温度を基準にした各物質の定量割合を図-4(a)(b)に示す .

上記の条件での検出下限値は ICP-MS の感度により幅があるものの , ヘキサン試料で 0.01 ~ 0.001 ng-Sn/L , トルエン試料で 0.1 ~ 0.01 ng-Sn/g-dry であり , 環境中における低濃度の有機スズ化合物の分析が可能であることを確認した .

参考文献

- 1) 日本造船研究協会 (2003): 有機スズ系防汚剤の使用規制に関する調査研究 RR-E102 , 平成 14 年度報告書 .
- 2) 日本化学会 (2001): 内分泌かく乱物質研究の最前線 , 季刊化学総説 50 , pp.123-127 .
- 3) Tao, H. et al. (1999): Tin speciation in the femtogram range in open ocean seawater by gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry using a shield torch at normal plasma conditions, Anal.Chem., 71(19), pp.4208-4215.
- 4) Kitamura, K. et al. (2005): Development of a method for dioxin analysis of small serum samples with reduced risk of volatilization, Anal. Chem., 77, pp.1727-1733.
- 5) T. De Smaele, L. Moens, R. Dams, P. Sandra (1996) Capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry: a powerful hyphenated technique for the determination of organometallic compounds , Fresenius J. Anal.Chem. , 355 , pp.778-782 .
- 6) 日本工業標準調査会 (2003): 工業用水・工場排水中の有機スズ化合物測定方法 - ガスクロマトグラフィ / 誘導結合プラズマ質量分析法 , TR-K0007 , p.15 .
- 7) Rajendran, R.B. et al. (2000): GC-ICP-MS による底質中の極微量有機スズ化合物の定量 , 第 9 回環境化学討論会 , 講演要旨集 , pp.186-187 .

以下に、第15回環境化学討論会で発表したポスターを掲載する。

Objective(目的)

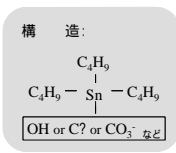
有機スズ化合物、特にTBT(トリブチルスズ)化合物は環境省により内分必かく乱物質に指定されている物質である。国内では1990年にTBTが化審法の第一種特定化学物質に指定されるなど、規制が続けられているが、いまだに環境中に存在している。日本造船研究協会(2003)によると、海水濃度が1 ng/Lで巻貝(イボニシ)のインボックスが、0.1 ng/Lで二枚貝(larva)の遊泳阻害が発生するとまとめられており、低濃度汚染域で生態系に影響を与える可能性が指摘されている。

これまでの有機スズ化合物の分析には一般にGCが用いられ、検出器には電子捕獲型検出器(ECD)や蛍光光度検出器(FPD)や質量分析計(MS)が用いられている(日本化学会, 2001)。しかし海水試料の検出限界が約1~10 ng/Lであり、生物影響を考慮する上で不十分である。最近ではGC-ICP-MSが用いられており、0.0001 ng/Lまで検出が可能となっている(Tao, et al., 1999)。また堆積物試料の検出限界は0.4 ng/gであるのが現状である。

本報告は有機スズ化合物の分析において、前処理時の濃縮作業を省略できるアットカラム濃縮試料大量導入(Kilamura et al., 2005)を併設したGC-ICP-MSを用い、その際の最適な分析条件と検出限界値について検討した。

TBT(トリブチルスズ)

使用時期: 1960年代半ば~1990年代
用途: 主に船舶や漁網の防汚剤
規制: 日本では1992年にTBT船舶用塗料塗布の使用自粛、1997年に製造中止、1998年に環境ホルモン物質指定
現状: 国内の数多くの港湾堆積物から高濃度のTBTが検出分解産物: DBT, MBT (分解することにより毒性低下)



Standard Sample and Preparation(標準試料と前処理)

試料はMBTCl, DBTCl, TBTCIをメタノールに溶解させた標準混合液を用いた。またTPrTをメタノールに溶解させた内標準液を用いた。前処理方法をFig. 1(a)(b)に示す。海水試料はヘキサンを抽出し日本工業標準調査会(2003)を準用した。堆積物試料はトルエン抽出としRajendran et al.(2000)を準用した。両試料とも濃縮は行なわなかった。準用元との違いをフロー右に記載する。

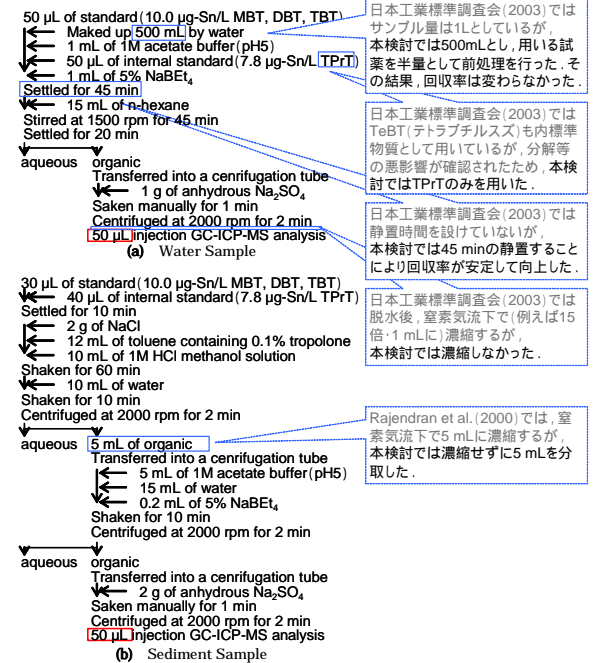


Fig. 1 Method of preparation

Analysis and Condition(分析機器と条件)

アットカラム濃縮試料大量導入(GL Sciences OPTIC2)の最適条件をTable 1に、GC(Agilent 6890N)の最適条件をTable 2に示す。ICP-MS(Agilent 7500c)の条件をTable 3に示す。

Table 1 Condition of At-column concentration (GL Sciences OPTIC2)	
Equilibration time	30s
Initial Temperature	DHexi 70 (Toll 114)
Ramp Rate	16 /sec
Final Temperature	280
Vent time	DHexi 3.2min (Toll 10min)
Purge Pressure	25kPa
Transfer Pressure	50kPa
Split Open Time	2.5min
Transfer Time	2.5min
Initial Pressure	50kPa
Final Pressure	150kPa
End Time	11.0min
Split Flow	10mL/min
Vent Flow	100mL/min
Purge Flow	3mL/min

Table 2 Condition of GC (Agilent 6890N)	
Capillary column	DB-1(Agilent), 30m x 0.32mm ID, 0.25 μm film thickness
Carrier Gas	He 1.5 (0min)-He 99.9 (15 /min)-100 (0min)-90 /min-270 (4.1min)-Toll 129 (0min)-15 /min-150 (0min)-99 /min-300 (4.6min)
Oven temp	
Injection Port Temp	70

Table 3 Condition of ICP-MS (Agilent 7500c)	
Plasma Gas	Ar 99.999%
Option Gas	Ar 50% - O ₂ 20%
Reaction Gas	Non
Detection Ion No.	120,124

Result and Discussion(結果と考察)

アットカラム濃縮試料大量導入におけるInitial TemperatureおよびVent Timeは、有機溶媒を気化した試料を濃縮させるパラメータである。GCのOven tempは、アットカラム濃縮試料大量導入による濃縮後の試料がGCのカラムに流入する前に受ける部位での温度である。

1) Initial Temperatureの検討

有機溶媒の沸点は、ヘキサンが68.95、トルエンが110.6 (at 14.5, 14.56 mmHg)である。
アットカラム濃縮試料大量導入での濃縮が不十分な場合、GCに有機溶媒が大量に導入するクロマトにおいて定量対象物質の検出時間帯が比較的幅を持ち、ピーク部が濡れた形状となる。
方法: Vent Timeを設定上限の10 minで一定とし、Initial Temperatureを変化させ、検出時間帯を比較した。
結果: 最も検出時間帯が短く、クロマトの形状が鋭敏な条件は、ヘキサン試料で70、トルエン試料で114であった。Fig. 2(a)(b)参照。

2) Vent Timeの検討

方法: Initial Temperatureを一定とし、Vent Timeを変化させ、クロマトの形状を比較した。
ヘキサン試料の結果: 3.0 minでは有機溶媒の排気が十分でなかった。3.5 min以上では溶媒が必要以上に排出され、低質量物質から順に定量対象物質の一部が高質量に置き換わりクロマトの形状が二つの山となった。クロマトの形状が最も鋭敏な3.2 minとした。
トルエン試料の結果: 7.5 min以下では有機溶媒の排気が十分でなかった。10 minとした。

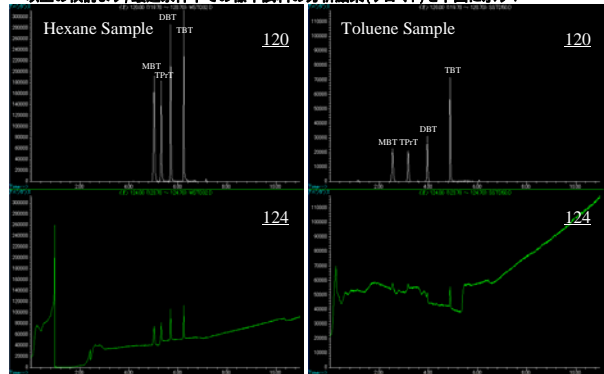
3) GCのOven Tempの初期設定値の検討

Oven Tempの初期設定値が低い場合、濃縮・気化した試料が再度液化する。また温度が高い場合は低質量の定量対象物質が分解することが懸念される。
クロマトにおけるベースラインが高くなり、検出下限値の上昇につながる。
方法: Oven Tempを変化させ、ベースライン高および回収率を比較した。
ヘキサン試料の結果: ベースライン高が最も低かったのは81であった。81を基準にした各物質の定量割合をFig. 3(a)に示す。
トルエン試料の結果: ベースライン高が最も低かったのは129であった。129を基準にした各物質の定量割合をFig. 3(b)に示す。

4) 注入量の検討

ヘキサン試料では、注入量100 μLでは十分に排気できなかったため、50 μLを最適とした。トルエン試料では、注入量20, 50, 100 μLにおいて回収率およびクロマト形状に大きな差がなかったため、100 μLの注入が可能である。

以上の検討より、最適条件下での標準試料の分析結果(クロマト)を下図に示す。



Summary(結論)

上記の条件での検出下限値はICP-MSの感度により幅があるものの、ヘキサン試料で0.01~0.001 ng-Sn/L、トルエン試料で0.1~0.01 ng-Sn/g-dryであり、環境中における低濃度の有機スズ化合物の分析が可能であることを確認した。

参考文献

- 1) 日本化学会(2001) 内分必かく乱物質の動態, 季刊化学雑誌50, pp.123-127.
- 2) 日本工業標準調査会(2003) 工業用水・工場排水中の有機スズ化合物測定方法・ガスクロマトグラフィー・誘導結合プラズマ質量分析法, TR-K0007, p.15.
- 3) 日本造船研究協会(2003) 有機スズ系防汚剤の使用規制に関する調査研究RR-E102, 平成14年度報告書。

山崎智弘, 中村由行, 武井義之: アットカラム濃縮試料大量導入を用いた有機スズ化合物の分析, 第15回環境化学討論会, 講演要旨集, pp. 644-645, 2006.