

有機スズ化合物の測定について

(生物試料について)

Measurement of Organotin Compounds (Biological Samples)

久保 正弘
Masahiro KUBO

古川 恵美
Emi FURUKAWA

はじめに

有機スズ化合物は、船底塗料、漁網防汚剤などに使用されていたことから、使用禁止措置が取られた後も、環境中に多く残留している。環境庁の調査では、有機スズ化合物による汚染レベルは横ばい状況にあり、今後とも環境汚染状況を監視していく必要があるとしている。

有機スズ化合物の分析法^{1), 3)-5)}として種々の方法が公開されているが、いずれの分析法も最終の検出方法として、一般に広く普及しているキャピラリー-GCで分離し、FPD (Snフィルター)²⁾で検出する方法が採用されている。この検出器は選択性にすぐれており、有機スズ化合物分析には欠かせないものとなっている。

今回、生物試料を大阪府の方式¹⁾に従って分析を行っているなかで、GC注入の最終液を希釈した場合に、トリフェニルスズ化合物の検出値が高くなる現象が認められた。そこで、この点について検討するために、検出器としてMSおよびFPDを用いて比較測定を行い、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 分析項目 トリブチルスズ (TBT)
 トリフェニルスズ (TPT)

2. 分析方法

- 1) 試料 ムラサキガイ 試料量 10g
- 2) 前処理およびクリーンアップ法
大阪府の方式に従って処理した
GC注入前試料液 (液量 2ml)
↓
1mlを分取
↓
5mlに定用
SEP-PAK Florisil カラム処理³⁾
ヘキサン10mlを通す。試料を負荷

5%エーテル 含有ヘキサン10mlで溶出
(溶出液は試料を負荷した時点からすべてを取る)

↓

1 mlに濃縮

GC-FPDおよびGC/MS分析

3) 検出方法

GC-FPD (Snフィルター)

MS (EI+)

SCAN測定

SIM 測定 (モニターイオン)

メチルトリブチルスズ (MTBT, IS) 249, 247, 193

プロピルトリブチルスズ (PTBT) 277, 275, 179

プロピルトリフェニルスズ (PTPT) 351, 349, 197

分析条件は次のとおりである。

GC条件

装置 島津GC-14A

カラム DB-1 0.25mm×30m 膜厚 0.25 μ m

カラム温度 80(2min)80-(10deg/min)-270

キャリアガス He 1.0kg/cm²

メイクアップガス N₂ 0.5kg/cm²

注入口温度 240°C (スプリットレス)

検出器 FPD(Snフィルター)

検出器温度 280°C

Air 0.7kg/cm²

H₂ 0.8kg/cm²

GC/MS条件

装置 日本電子 JMS SX-102A

カラム DB-1 0.32mm×30m 膜厚 0.25 μ m

カラム温度 80(2min)80-(15deg/min)-260(2min)260

キャリアガス He head圧 7.8psi

注入口温度 240°C(スプリットレス)

イオン化電圧 70eV

イオン化電流 300 μ A

加速電圧 10kV

イオン源温度 260°C

結果および考察

1. 大阪府の方式に従い調整した標準のTICおよび各物質のマスパターンを図1に示す。
2. 図2にはGC/MS(SIM)による測定例を示す。
3. 大阪府の方式に従い処理した試料液をGC-FPD分析した結果を図3に示す。
4. フロリジルカラム処理なしで、GC-FPDおよびGC/MS測定した場合の比較を図4に示す。
5. フロリジルカラム処理をして、GC-FPDおよびGC/MS測定した場合の比較を図5に示す。

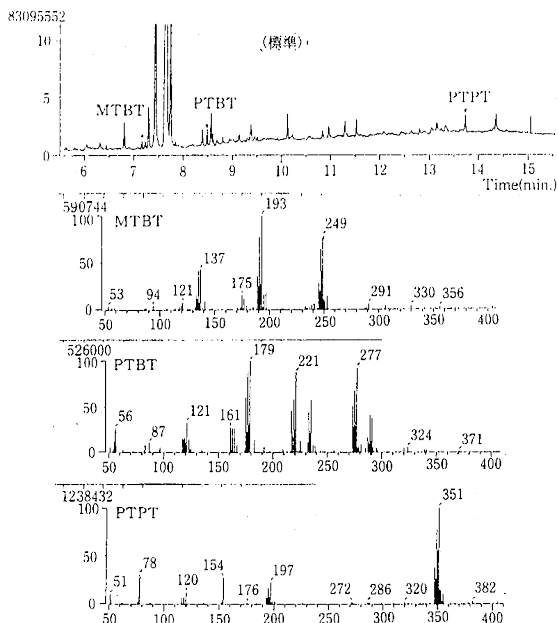


図1 GC/MS(SCAN)測定でのTICおよびマスパターン

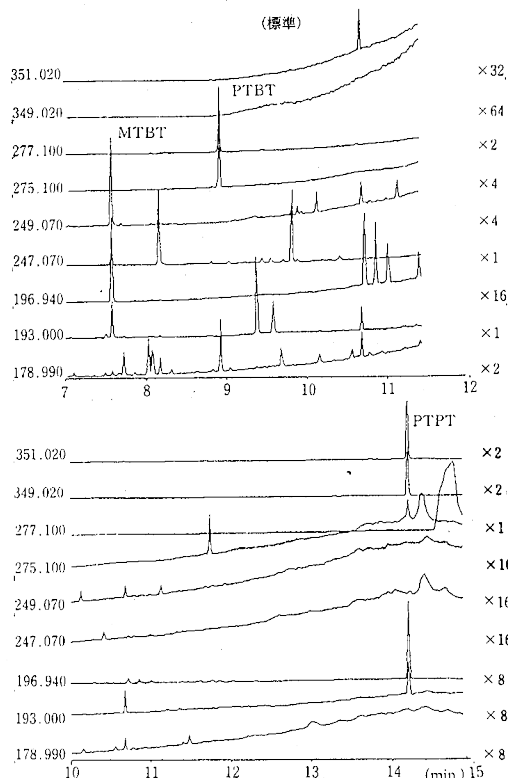


図2 GC/MS(SIM)測定例

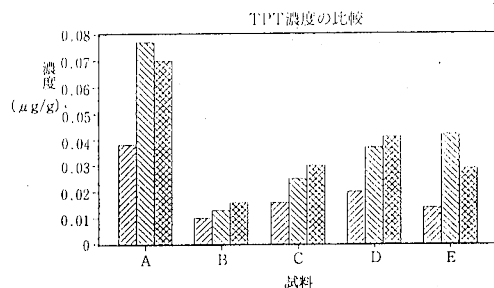


図3 GC-FPDでの測定結果(TPTのみ)
 □ GC注入液そのまま □ GC注入液を5倍希釈 □ GC注入液をフロリジルカラム処理

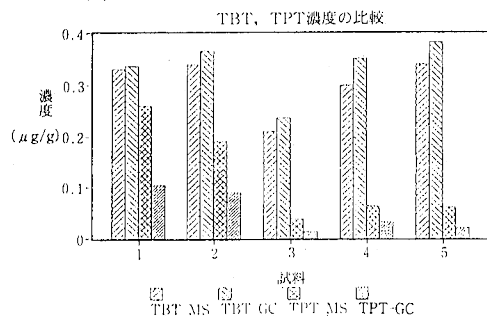


図4 GC-FPDおよびGC/MS測定結果
(フロリジルカラム処理なし)

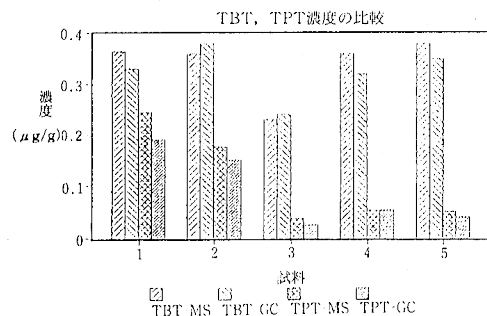


図5 GC-FPDおよびGC/MS測定結果
(フロリジルカラム処理あり)

図1よりSIM測定でのモニターイオンとして、それぞれ、MTBTは249,247,193、PTBTは277,275,179、PTPTは351,349,197を用いることにした。

図3は、GC注入液を希釈した場合、あるいはフロリジルカラム処理を行った場合、TPT濃度の検出値が高くなることを示している。このことは、PTPTからの放射光が、夾雑物によって吸収されているのではないと思われる。

図4はフロリジルカラム処理をせずに、GC-FPD、GC/MS測定を行った結果であるが、TBTはいずれの方法でもほぼ一致した値を示したが、TPTはGC/MSで測定したほうが2~3倍程度高くなった。このことは、TBTでは、FPD測定の場合にも、夾雑物の影響があまりないことを示していると思われる。

なお、試料液をGC/MSでSCAN測定した場合は、夾雑物のピークのなかにPTPTの存在を確認するのが困難な状態であった。

図5はフロリジルカラム処理を行ったものをGC-FPD、GC/MS測定した結果であり、両測定法での濃度差は、TBTで95~110%(MS/FPD)、TPTで100~145%(MS/FPD)程度であった。フロリジルカラム処理により、夾雑物が除かれることによって、FPDへの負が除かれたためと思われる。

フロリジルカラム処理を行った試料液をGC/MSでSCAN測定した場合は、PTPTの存在を確認することが容易になった。なお、フロリジルカラム処理の場合にエーテルを含有させたヘキサンを用いないとPTPTが溶出しないことがわかった。

以上まとめると、生物試料などの油分等の多い試料では、イオン交換樹脂でのクリーンアップが不十分になる場合がある。その場合に、検出器としてFPDを用いるとTPT濃度を低く評価していることがわかった。これを避けるためには、GC/MS測定を行うか、5%エーテル含有ヘキサンを用いたフロリジルカラム処理を行って、GC/FPD測定をする必要がある。

ま と め

生物試料中のTBT、TPTを大阪府の前処理およびクリーンアップを行い、GC-FPD、GC/MS測定を行った結果、次のことがわかった。

1. 試料中の夾雑物の影響は、FPD検出器を用いた測定では、TBTにはほとんどないが、TPTにはかなり負の影響があり、検出値が小さくなる。
2. 5%エーテル含有ヘキサンを用いてフロリジルカラム処理を行うことにより、TPTへの夾雑物の影響をかなり除くことができる。

3. TBT、TPTの測定にはGC/MS(SIM)を用いる方がよい。できない場合はフロリジルカラム処理を行う必要がある。

文 献

- 1) 高見勝重, 奥村為男, 山崎裕康, 他: 分析化学, 37, 9, 449 (1988)
- 2) 環境庁: キャピラリーカラムGC(GC/MS)使用法指針, 78(1988)
- 3) 環境庁: 平成元年度化学物質分析法開発調査報告書, 127 (1990)
- 4) 環境庁: 「TBT, TPT化合物食事試料に係る分析法について」事務連絡(1991)
- 5) 環境庁: 「有機スズ化合物に関する水質保全対策について」水質保全局長通達(1991)