

資料

GC-ICP-MSによる微量有機スズ化合物の誘導体化分析

打田雅敏¹⁾, 長谷川圭司, 阪本晶子²⁾, 山中葉子, 橋爪清

Derivatization and Analysis for Trace Organotin Compounds with GC-ICP-MS

Masatoshi UCHIDA, Keishi HASEGAWA, Akiko SAKAMOTO, Yoko YAMANAKA
and Kiyoshi HASHIZUME

GC-ICP-MSによる水中の微量有機スズ化合物の分析について検討を行った。テトラエチルホウ酸ナトリウムをエチル化剤とする誘導体化は、操作手順が極めて簡易で、水層中で直接反応を行うことができ、溶媒層への高い回収率が得られた。誘導体化後の有機スズ化合物は、GC-ICP-MSシステムでの分析において、形態別に分離定量が可能となり、水試料において1pptレベルの有機スズ化合物の分析が可能である。

キーワード：環境ホルモン，有機スズ化合物，トリブチルスズ，GC-ICP-MS，誘導体化，テトラエチルホウ酸ナトリウム

はじめに

イボニシ¹⁾やバイ²⁾等の貝類のメスがオス化する現象を引き起こすこと等が知られているトリブチルスズ等の有機スズ化合物は、海水中の濃度が1pptレベルで環境ホルモン作用を示す³⁾とされている。このレベルの有機スズ化合物の検出を行うには、ガスクロマトグラフィ(GC)の高選択性と高感度で元素特異的な誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)との組み合わせが有効⁴⁾⁵⁾⁶⁾とされる。有機金属化合物のGC分析のためには、揮発性の化学種に誘導体化する必要があり、従来、とくにGrignard試薬によるアルキル化⁷⁾⁸⁾が用いられてきた。

本研究では、近年Ashby⁹⁾¹⁰⁾らによって導入された、テトラエチルホウ酸ナトリウムをエチル化剤とする水層中での微量有機スズ化合物誘導体化について検討を行ったので、その概要を報告する。

実験方法

1. 試薬

各有機スズ化合物類標準品：テトラフェニルスズ，テトラブチルスズ，塩化トリプロピルスズ，塩化トリペンチルスズ，塩化トリフェニルスズ，塩化トリブチルスズ，二塩化ジフェニルスズ，二塩化ジブチルスズ，三塩化ブチルスズ，三塩化フェニルスズ(Aldrich)を用いた。

溶媒類：超純水(ウルトラピュア，関東化学)，メタノール(インフィニティピュア，和光純薬)，トルエン，

ジエチルエーテル，ヘキサン，ノナン(特級，和光純薬)，イソオクタン(ドータイト，和光純薬)を用いた。

誘導体化試薬，緩衝液：酢酸(精密分析用，和光純薬)，酢酸ナトリウム(Suprapur，Merck)，テトラエチルホウ酸ナトリウム(水質試験用，林純薬)，マグネシウム(グリニヤール反応用，関東化学)，プロモプロパン(Aldrich)を用いた。

2. 装置及び測定条件

テトラフェニルスズ，テトラブチルスズ標準品をトルエンに溶解してスズとして1ppmにし、分析条件を検討した結果、以下のように定めた。

ガスクロマトグラフ：Hewlett-Packard社製 HP6890

キャピラリーカラム：Hewlett-Packard社製

HP-1 0.32mm i.d. × 30m，膜厚0.25 μm

カラム槽温度：70 (1min)-30 /min-190 (0min)-15 /min-270 (4min)

注入口温度：290

キャリアガス：He(1.0mL/min)

注入量：1 μL (splitless)

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

：Hewlett-Packard社製 HP4500

R F出力：1300W

サンプル位置：8mm
 キャリアガス：Ar(0.8L/min)
 酸素流量 (100%)：0.02L/min
 チューニングガス：Xe(50ppm)5ml/min
 測定質量数：126m/z
 測定質量数：118m/z 及び 120m/z
 サンプル時間：50msec

実験結果及び考察

1. 誘導体化試薬の検討

市販の有機スズ類 (TBTCI, DBTCI₂ 等) 標準品を用いてメタノールに溶解し有機スズ類標準液を調製した。プロモプロパンとして2%グリニャール試薬 (PrMgBr) ジエチルエーテル溶液及びpH 5 酢酸緩衝液中で2%テトラエチルホウ酸ナトリウム (NaBEt₄) 水溶液を用いて、これらの標準液をアルキル化し、両者の試薬を比較した。

グリニャール試薬及びテトラエチルホウ酸ナトリウムを用いたアルキル化を比較したところ両者に大きな差はなく、操作手順が極めて簡易で扱いやすいテトラエチルホウ酸ナトリウムを用いる方法が有効であることが確認された。図1に示すように、各種有機スズ化合物の形態別の分離は良好であった。

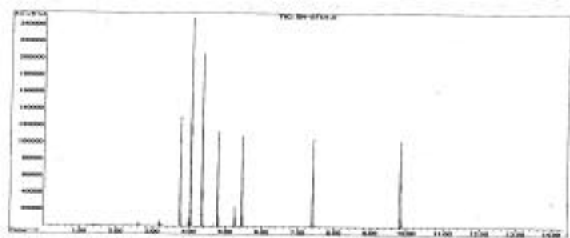


図1 イソオクタン中の有機スズエチル化物のGC-ICP-MSクロマトグラム

順に無機、モノブチル、トリプロピル、ジブチル、モノフェニル、トリブチル、ジフェニル、トリフェニルのピークが分離されている。

2. 誘導体化方法の検討

テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いた誘導体化について、分液漏斗を用いた振盪抽出 (30 分間)、マイクロ波 (80W 3分間 低出力電子レンジ使用) 抽出¹¹⁾、スターラーを用いた攪拌抽出 (60 分間) 及び5%ジエチルエーテルを含むヘキサン溶出による固相抽出¹²⁾ (Sep-Pak フロリジル, Waters) について比較検討を行った。

4通りの方法を比較検討したところ、分液漏斗による振盪抽出が最も抽出効率が高く、次いでスターラーによる攪拌抽出、固相抽出、マイクロ波抽出の順であった。

しかし、振盪抽出と攪拌抽出の差はほとんどなく、操作手順が極めて簡易で、使用する溶媒量も少量に抑えることができる図2に示す攪拌抽出方法が有効であると考えられた。

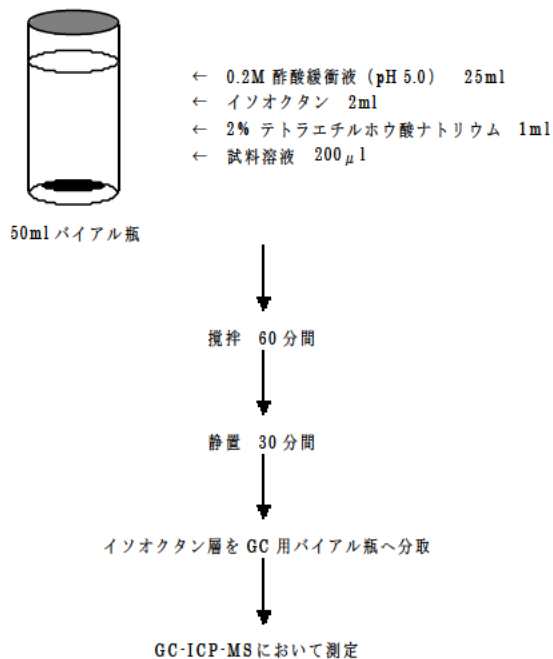


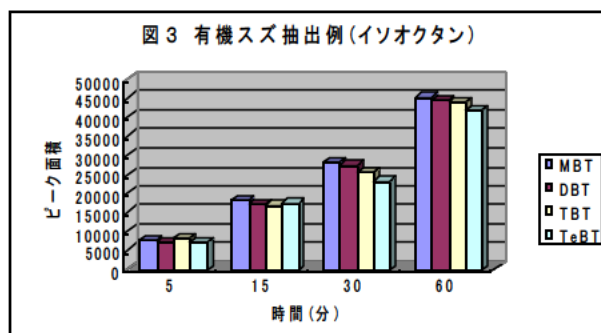
図2 誘導体化及び溶媒抽出フローチャート

また、緩衝液のpHは、0.2M酢酸ナトリウム水溶液を酢酸でpH 5に調整したものを以後の実験手順としたが、pHの範囲は4~6であれば、反応時間や抽出率に影響を与えなかった。

3. 誘導体化条件の検討

スターラーを用いた誘導体化及び攪拌抽出について、反応時間、抽出溶媒、テトラエチルホウ酸ナトリウム濃度等について検討を行った。

テトラエチルホウ酸ナトリウム濃度については、3通りの1%、2%、3%の濃度で検討を行ったが、結果に大きな差は見られなかった。抽出溶媒に関しては、イソオクタン、ノナン、ヘキサンで比較したところ、イソオクタンとヘキサンはほぼ同等の溶媒抽出率を示し、ノナ



ンはやや劣った。

また反応時間については,反応開始後 60 分でほぼ 100 %の回収率が得られることがわかった。図3に示されるように,この場合エチル化反応の進行速度ではなく,誘導体化物の有機層への抽出速度が,律速であると考えられた。

4. 検出限界値についての検討

トリブチルスズ,トリフェニルスズの 1ppb から 1ppm の濃度の有機スズ標準液を調製し,上記で検討した誘導体化条件に従って処理し,GC-ICP-MS 及び GC-FPD¹³⁾を用いて測定し,検出限界値について比較検討を行った。

GC-ICP-MS を用いてエチル誘導体化した標準液を測定した結果,図4上図に示すように $10^0 \sim 10^{0.1}$ ppb (1 ~ 1.3ppb) の有機スズ化合物濃度でピークの確認が可能である。しかし,図4下図のガスクロマトグラフ (FPD) では $10^{1.8}$ ppb (100ppb 弱)程度より高い有機スズ濃度でなければ検出できない。すなわち,GC-ICP-MS の検出感度は,従来の GC-FPD を用いた場合の約100倍に相当する。実試料においては,前処理段階において通常の海水であれば1000~2000倍濃縮が可能であることから 1ppt レベルの有機スズ化合物の形態別分離定量を実現できる。

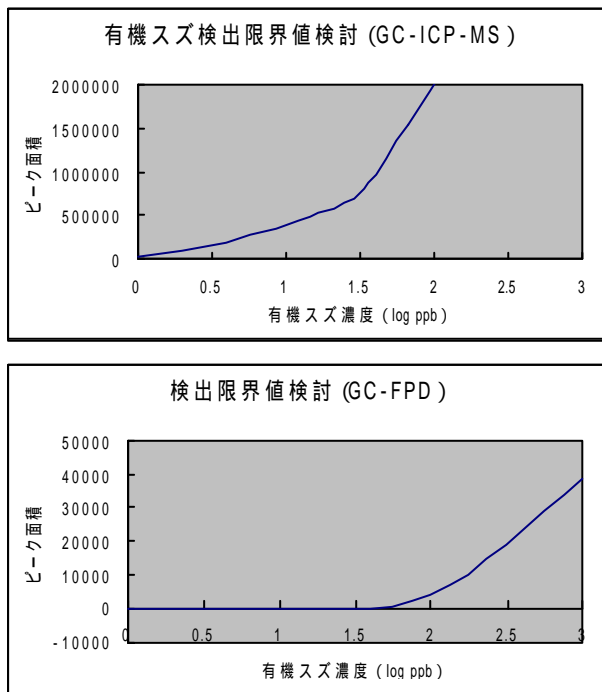


図4 検出下限値の比較

ま と め

GC-ICP-MS による水中の微量有機スズ化合物の分析について検討を行った。有機スズ化合物のエ

チル誘導体化物は, 25ml の試料水に対し 0.2M となるように酢酸ナトリウムを加え, 更に酢酸を加えて pH 5 にした後, 2 %テトラエチルホウ酸ナトリウム水溶液 1ml とイソオクタン 2ml を加え, 室温で 60 分間攪拌して得られる。テトラエチルホウ酸ナトリウムを用いる誘導体化は, 操作手順が極めて簡易で, 水層中で 1 step で反応, 抽出を行うことが可能で, 高い回収率が得られた。誘導体化後の有機スズ化合物は, GC-ICP-MS システムにより環境ホルモン作用を発現するとされる 1ppt レベルの有機スズ化合物の分析が可能である。

文 献

- 1) T.Horiguchi, H.Shiraishi, M.Shimizu, S.Yamazaki, M.Morita : *Mar. Pollut.Bull.*, **31**,402-405, (1995)
- 2) 竹内正博 : *ぶんせき*, 海産巻貝のインポセックス, **2**, 126-130, (1999)
- 3) P.E.Gibbs, P.L.Pascoe, G.R.Burt : *J.mar. biol. Ass. U.K.*, **68**,715,(1988)
- 4) 山中理子 : 環境ホルモンのモニタリング技術 - 分析方法の実際 (監修森田雅敏) - 分析機器の開発 GC-ICP-MS による極微量有機 Sn のスペシエーション, (株)シーエムシー, 1999年11月
- 5) J.C.VanLoon, L.R.Alcock, W.H.Pinchin, J.B.French : *Spectrosc.Lett.*, **19**,1125, (1986)
- 6) N.S.Chong, R.S.Houk : *Apply.Spectrosc.*, **41**,66, (1987)
- 7) J.Szpunar, V.O.Schmitt, R.Lobinski, J-L.Monod : *J. Anal.At.Spectrom.*, **11**,193,(1996)
- 8) R. J.Maguire, R. J. Tkacz : *J. Chromatogr.*, **268**, 99-101, (1983)
- 9) J.Ashby, P.J.Craig, : *Appl.Organomet.Chem.*, **5**, 173-181,(1991)
- 10) J. Ashby, P. J. Craig, : *Sci.Total. Environ.*, **78**,219-232. (1989)
- 11) I.R.Pereiro, V.O.Shmitt, J.Szpunar, O.F.X.Donard, R.Lobinski : *Anal.Chem.*, **68**,4135-4140,(1996)
- 12) M. Ceulemans, J. Szpunar-Lobinska, W. M. R.Dirckx, R. Lobinski, F.C. Adams : *Int.J. Environ. Anal. Chem.*, **52**, 113,(1993)
- 13) H.Harino, M.Fukushima, M.Tanaka : *Anal.Chim.Acta.*, **264**,91-96,(1992)