

GCを搭載したICP-MSによる飲料水中の ブチルスズのスペシエーション分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

編集発行：事業企画部 プロダクトラインマーケティンググループ（エレメンタル）

EL09002

Key Words

- 有機スズ化合物
- ブチルスズ
- ガスクロマトグラフ (GC)
- ICP-MS
- スペシエーション
- 水

はじめに

有機スズ化合物は、農薬、防かび剤、木材保存処理剤、接着剤に使用され、またポリ塩化ビニル (PVC) をはじめとする樹脂の熱安定剤や触媒としても使用される有用な工業用添加剤であり、広く流通しています。有機スズは広く使用され、多分野で需要が増大しており、2007年の国内出荷量は年間約6,000 tで、環境への放出に対して懸念が持たれています。

有機スズ化合物の毒性は、アルキル化の程度とアルキル基のサイズに影響され、トリ体が最も毒性が強いとされています。船底の防汚塗料中のトリブチルスズ (TBT) は魚介類の生態濃縮や、巻貝類の生殖器異常などが大きな環境問題となり、日本では早くから使用が規制され、国際海事機関 (IMO) においても、2001年に船底塗料への有機スズ化合物の使用を禁止する条約が制定されました (2008年発効)。

有機スズ化合物は海産動物相における奇形の誘発だけでなく、白血球に作用し免疫抑制を招くことや、内分泌系や神経系にも有害な作用を及ぼすことが知られています。おもちゃや衣類、一部の玩具に有機スズ化合物が含まれていたという報告もあり、特に免疫系が未発達の子供への影響が懸念されています。そのため、欧州連合 (EU) と米国有害物質・疾病登録庁 (ATSDR) の両機関はTBTを優先有害物質 (PHS) に分類しています。国内では化学物質審査規制法により酸化トリブチルスズは第一種化学特定物質として製造、販売、輸入、使用が禁止され、その他のトリブチルスズ化合物、トリフェニルスズ化合物についても第二種化学特定物質に定められ、製造輸入量の事前届け出が義務付けられるなどの規制がなされています。国連食糧農業機関 (FAO) と世界保健機構 (WHO) の合同残留農薬専門家会議 (JMPR) では、トリフェニルスズの1日許容摂取量 (ADI) を体重1kg当たり $0.5 \mu\text{g}$ と設定しています。厚生労働省では酸化トリブチルスズの暫定1日許容摂取量 (ADI) を体重1kg当たり $1.6 \mu\text{g}$ としています。

ジメチルスズ、ジブチルスズ、またはジオクチルスズはPVCの熱安定化剤として使用されており、製造中の熱劣化と最終製品の光誘起劣化を防止します。家庭用品に使用されるPVCや樹脂は増え続け、一般市民にとっても健康上の懸念材料となっています。塩化ビニル管は、上水の給水本管、下水管、下水設備に使用されています。塩ビ管が製造されている環境では有機スズが検出されますが、塩ビ管を通る水にも浸出するという報告もあります。塩ビ安定化剤が嫌気性雰囲気中で分解され、循環することにより、上下水系には複数の有機スズ化合物が存在する可能性があります。したがって、飲料水に溶出する有機スズのレベルを測定することはきわめて重要です。日本の水道水質基準では、

有機スズ化合物は要検討項目に加えられており、酸化トリブチルスズの暫定目標値が 0.0006 mg/L 以下と設定されています。

有機スズ分析のためのEPAプロトコルは2通りあり、一つは固液抽出とGC-ECD (電子捕獲型検出器) による海水と淡水の分析に関するもので (Method 282.3)、もう一つはマイクロ液体クロマトグラフィーを接続したエレクトロスプレーイオントラップ質量分析装置を使用するものです (Method 8323)。後者では1Lの試料を要し、分析操作が容易ではありません。

このアプリケーションノートでは、Thermo Fisher Scientific社のGC-ICP-MSパッケージを使用した、塩化ビニル管 (以下塩ビ管) から水道水に溶出する微量濃度のブチルスズ化合物のスペシエーション分析例をご紹介します。



機器構成

Thermo Scientific FOCUS™ ガスクロマトグラフ (GC) とAS3000 オートサンプラーをGCインターフェイスキット (P/N 4600503) と FOCUS GC接続ハーネス (P/N 4600510) を用いてXSERIES 2 ICP-MSに連結します。このインターフェイスキットには、GCとICP-MSとの電気的および分析的接続に必要な構成部品が全て含まれています。GC-ICP-MSの概略図を図1に示します。

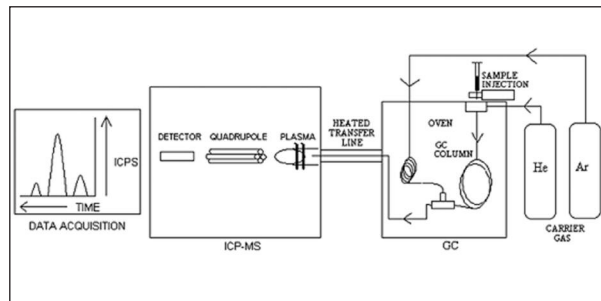


図1 GC-ICP-MSの概略図

Heキャリアガスを用いて、GCカラムにスプリットレスモードで試料を注入し、誘導体化したスズ化合物を分離します。GCトランスファーラインは、内管が1/16インチのフレキシブルキャピラリー、外管が断熱性のステンレス製チューブの二重構造で、GCカラムの出口と、XSERIES 2 ICP-MSのトーチを接続します。一定流量の加熱したArメイクアップガスをGCトランスファーラインのキャピラリーに流し、ICP-MSに試料を導入します。このインターフェイスにより、GCトランスファーラインを均一に加熱し、凝縮による試料損失を防いでクロマト分離された試料をICP-MSに安定して導入します。GCトランスファーラインは、300℃以上に恒温保持できます。

XSERIES 2はXs（高感度）インターフェースコーンの使用により装置の感度が向上し、また独自のデュアルモード試料導入インターフェイスにより液体および気体試料の同時導入が容易にできます。このデュアルモード試料導入インターフェイスは、GCトランスファーラインを、標準の試料導入開口部よりトーチに接続します。同軸ネブライザーとインパクトビードスプレーチャンバーをGCトランスファーライン上に配置し、図2に示すようにGC-ICP-MSトーチの第2の導入部に接続します。

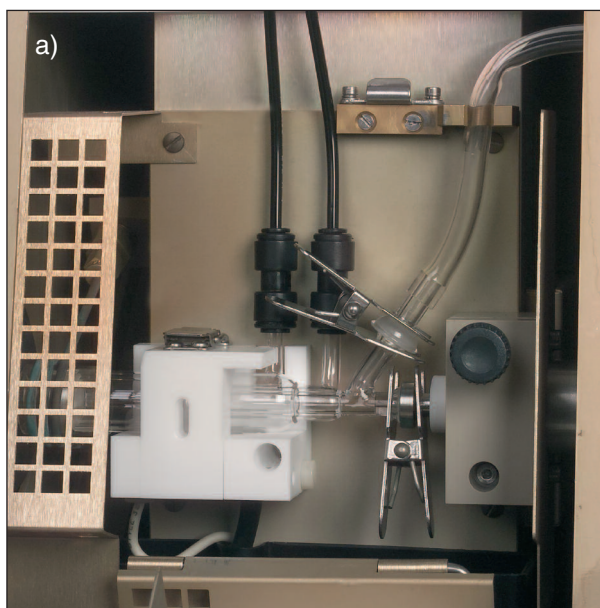


図2 GC-ICP-MSのデュアルモード試料導入
a) デュアルモードICPトーチ
b) GCトランスファーラインと内部標準溶液の接続

GCの分析条件

FOCUS GCとAS3000オートサンプラーは、ChromCardソフトウェアを用いてXSERIES 2 ICP-MS PCよりプログラムされ、プロピル化したスズ化合物の分離が可能となります。GCとGCトランスファーラインに使用される分析条件を表1に示します。

カラム	100% PDMS, 30 m x 0.53 mm x 1 μm
注入モード	スプリットレス
注入ポート温度	250℃
注入量	1 μL
キャリアガス流量	He @ 25 mL / min
メイクアップガス流量*	Ar @ 400 mL / min
スプリットレス時間	30 s
トランスファーライン温度	300℃ 恒温
オープンパラメーター	
初期温度	60℃
保持時間	1 min
温度上昇速度	50℃/min
最終温度	250℃
保持時間	1 min
オートサンプラー	
注入深さ	標準
バイアル深さ	Bottom
シリンジ洗浄サイクル	3
注入前シリンジ試料洗浄	7
注入後シリンジ洗浄	5

表1 GC、GCトランスファーラインおよびオートサンプラーの条件

* XSERIES 2の添加ガスマスフローコントローラから供給

ICP-MSの分析条件

XSERIES 2 ICP-MSは、パフォーマンステストおよびオートチューン機能を用いてGC-ICP-MS分析に必要な性能確認と調整を行い、最適化します。ICP-MSの分析条件を表2に示します。独自のデュアルモード試料導入インターフェイスにより、GC-ICP-MS定量分析中に、2つ目のポートから1 μg/L Sb標準溶液が連続的に吸引され、必要に応じてクロマトグラフィーベースラインドリフトの補正が可能です。

RF出力	1350 W
ネブライザーガス流量	0.5 L/min
補助ガス流量	0.9 L/min
冷却ガス流量	14 L/min
データ取得モード	トランジェント時間分解分析 (TRA)
同位体と積算時間	¹¹⁸ Sn, ¹²⁰ Sn (50 ms) ¹²¹ Sb, ²⁰² Hg, ²⁰⁸ Pb (20ms)
AMU当たりのチャンネル	1
タイムスライス時間	167 ms
タイムスライス内部標準	水性 Sb 溶液 (1 μg/L) を 400 μL/minで送る
測定時間	350 s
スプレーチャンバー	インパクトビード型コニカルチャンバー
ネブライザー	ガラス同軸型、負圧吸引
コーン	Xsインターフェイス

表2 ICP-MS条件

有機スズ標準溶液の調製

モノブチルスズ (MBT)、ジブチルスズ (DBT)、TBTの各標準原液 (スズとして約1000 mg/L) は、市販の塩 (それぞれ BuSnCl_3 , Bu_2SnCl_2 , Bu_3SnCl) を適量超高純度メタノールに溶解して調製します。この原液を1% HCL+超純水 (18.2 M Ω) で希釈して10 ng/gの混合標準液を作成します。検量線用標準液は、分取した混合原液を以下の手順で誘導体化し希釈することによって0.1-2 ng Sn/gに調製します。

10 ng/g原液0, 10, 25, 50, 100および200 μL をpH 4.9の酢酸ナトリウム/酢酸緩衝液 (0.1M) 5 mLに添加し、さらにイソオクタン1 mLと1% NaBPr_4 (超純水) 1 mLを添加して、混合物を約5分間振とうして、検量線標準液を誘導体化します。2つの液相はバイアル中で分離し、有機層 (上層) の一部を2 mL GCバイアルに移して標準液とします。

水道水と塩ビ管浸出試料の調製

試料調製：

1 mの長さの塩ビ管 (直径約3 cm) の一端を塞ぎ、水道水を満たします (容量約500 mL)。塩ビ管は室温で静置して、有機物を溶出させ、その後1分間攪拌してサンプリングします。浸出時間0, 0.5, 1.5, 3.5, 5, 10, 15, 36, 60および84時間でそれぞれ10 mLをサンプリングし、清潔なTeflon[®]キャップ付きのバイアルに移し誘導体化します。

試料の誘導体化：

塩ビ管浸出水試料10 mLそれぞれにpH4.9の酢酸ナトリウム/酢酸緩衝液 (0.1M) を5 mLずつ添加し、少量の酢酸を加えてpHを調整します。次いで、イソオクタン1 mLを添加し、1% NaBPr_4 溶液1 mLを加えてプロピル化します。直ちにバイアルにキャップをし、5分間手で振とうします。相分離後、誘導体化した有機スズを含む有機層 (上層) を2 mL LGCバイアルに移します。誘導体化した試料は、測定まで-18℃の暗所で保存します。

結果と考察

GC-ICP-MSにより3種のブチルスズ化合物を分析しました。クロマトグラムは分析後PlasmaLabソフトウェアで自動的に表示されます。誘導体化したブチルスズ化合物のクロマトグラフ分離の例を図3(a)に示します。

上述のGC設定条件により、MBT, DBT, TBTがそれぞれ247, 258, 269秒で分離可能でした。232秒で出現する小さなピークは無機スズであり、誘導体化におけるブチル化合物の分解により生じます。PlasmaLabソフトウェアを用いて、MBT, DBT, TBTとして約0.1, 0.25, 0.5, 1 および2 ng Sn/gを含有する検量線を作成し、水試料中のブチルスズの定量を行いました。MBT, DBT, TBTの検量線を図4に示します。

塩ビ管からの溶出水を同一条件で分析しました。溶出時間が15時間以上の各試料からは、保持時間168, 203, 233, 246および258秒に5つのピークが観察され、後者の2つのピークはそれぞれMBT、DBTの保持時間に相当しています。各ブチルスズ化合物 (約0.1 ng Sn/g) を添加した塩ビ管浸出水 ($t=60$ 時間) のクロマトグラムを図3 (b) に示します。233秒でのピークは、ブチルスズ化合物が分解された無機スズに相当します。168秒と203秒の出現ピーク (図3(b)の U_A と U_B) は同定されていません。試料中の化合物の濃度はng Sn/Lに換算しました。溶出実験におけるMBTおよびDBTの最終溶出濃度はそれぞれ3.1 および2.1 ng Sn/Lでした。塩ビ管からのMBTとDBTの溶出パターンを図5に示します。分取試料で測定された濃度はブランク補正しました。TBTおよび未知化合物 U_A と U_B は定量限界値以下の濃度でした。

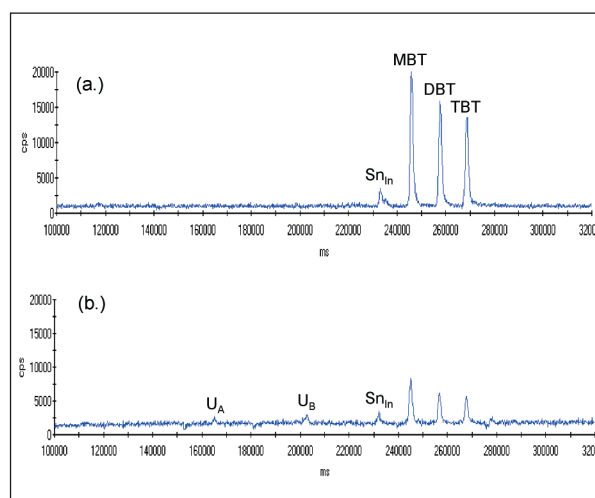


図3 a) 誘導体化したMBT、DBT、TBTのクロマトグラム (それぞれの濃度は0.4, 0.37, 0.39 ng Sn/g)。図3 b) MBT, DBT, TBTそれぞれ0.112, 0.098, 0.101 ng Sn/gを添加した塩ビ管溶出水 ($t=60$ 時間) のクロマトグラム

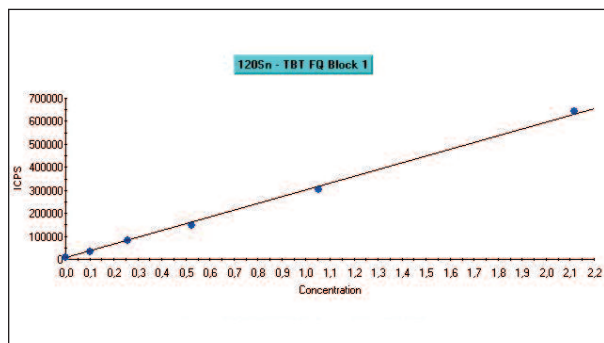
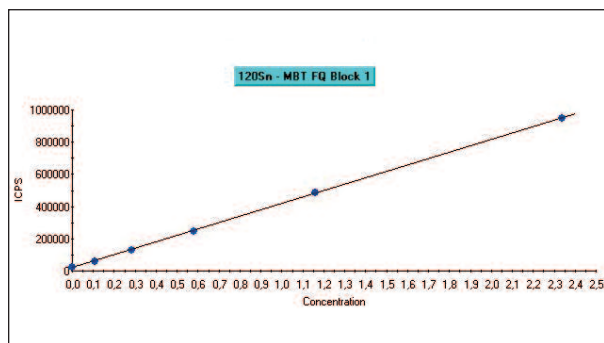
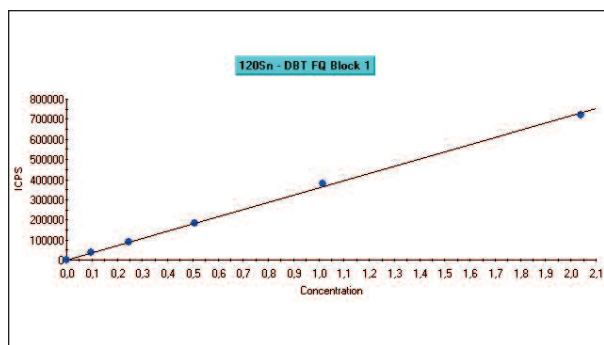


図4 MBT, DBT, TBTの検量線

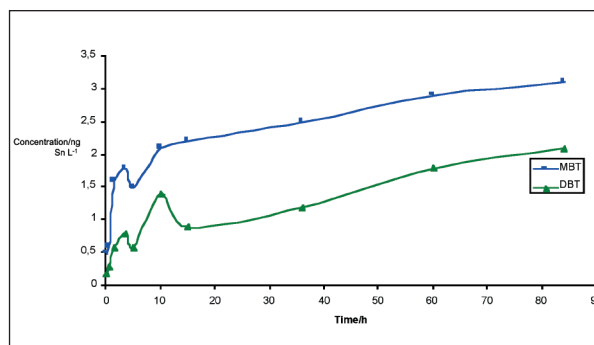


図5 塩ビ管の水道水へのMBT、DBTの溶出プロフィール (溶出時間3.5日以上)

ブチルスズ化合物0.1 ng Sn/gを塩ビ管溶出試料 (t=60時間) に添加し、添加回収率を求めました。表3に回収率を示します。この良好な回収率 (92~97%) は分析メソッドの妥当性を立証するものです。

ブチルスズ化合物の検出限界を検量線ブランク (n=6) の3 σ より、算出し、表3に示しました。

	MBT	DBT	TBT
回収率 (%)	94	97	92
検出限界 (pg Sn/g)	3.0	3.0	1.7

表3 塩ビ管溶出水の添加回収率 (MBT, DBT, TBT 約0.1 ng Sn/g) およびブチルスズ化合物の検出限界

まとめ

Thermo Scientific GC-ICP-MS パッケージは、水中の有機スズ化合物を高感度かつ正確に定量できる完全なソリューションを提供します。PlasmaLabソフトウェアと外部トリガーカードにより処理能力を向上し、ルーチンのスペシエーション分析において失敗のないの自動分析を可能します。

EL09002

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

横浜本社
045-453-9211

大阪支店
06-6863-1585

E-mail
info-jp@thermo-fisher.com

www.thermoscientific.jp
(日本)

www.thermo.com
(グローバル)

© 2006 Thermo Fisher Scientific Inc.
All trademarks are the property of
Thermo Fisher Scientific Inc. and its
subsidiaries.
Specification, terms and pricing are
subject to change. Not all products
are available in all countries. Please
consult your local sales representative
for details.