

## 水質中のピリジン-トリフェニルボランの分析法について

### Analytical Method of Pyridine-triphenylborane in Water

担当者 小田達也 菅原雅哉 西野茂幸

#### 1. はじめに

本報告は、平成9年度に環境庁より化学物質環境汚染実態調査の一環として、化学物質分析法開発調査の委託を受け、水質・底質中のピリジン-トリフェニルボランの分析法の開発を検討したものである。

水質試料は、塩酸酸性下でディスク型固相抽出を行い、これをアセトニトリルで溶出しHPLC/PDAで測定・定量する。但し、この分析法ではトリフェニルボラン部分の測定をしているので、ピリジン-トリフェニルボランと他のトリフェニルボラン錯体の区別はつかない。

底質試料については、分析法を開発できなかった。

#### 2-1 分析方法

##### (1) 試料の前処理及び調製

###### ・水質試料

SS成分が多い場合は試料250mlをガラス繊維ろ紙でろ過する。ろ過をした場合はろ液に、ろ過をしない場合は試料250mlに塩酸5mlを加え、抽出用ディスク(オクタデシル, C18)<sup>1)</sup>に減圧下で通水する。通水後、<sup>2)</sup>アセトニトリル5mlで受け器に溶出させる。これを窒素吹き付けで1mlに濃縮し試料液とする。

##### (2) 空試料液の調製

試料と同じ量の精製水等を用い、「試料の前処理及び調製」と同様に操作を行う。

##### (3) 測定

###### ・HPLC/PDA条件

カラム: Mightysil Rp-18 150-4.6(5 $\mu$ m)<sup>3)</sup>

移動相: 60:40=アセトニトリル:50mMリン酸一カリウム溶液(pH2.5)<sup>4)</sup>

流量: 1.0ml/min

検出器: フォトダイオ-ドアレイ(PDA)

波長: 200~300nm

モニタ-波長: 240nm

注入量: 10 $\mu$ l

温度: 40

###### ・定量

試料液10 $\mu$ lをHPLCに注入し、得られたクロマトグラムのパイク面積から検量線により定量値を求める。<sup>5)</sup>

〔検出限界及び定量限界〕 本分析法に基づく検出限界及び定量限界を下記に示す。

試料量	検出限界	定量限界
250ml	3.23 $\mu$ g/l	10.7 $\mu$ g/l

##### (4) 試薬・器具

###### ・試薬

ピリジン-トリフェニルボラン: 北興化学工業

アセトニトリル: 残留農薬測定用

塩酸(特級)

リン酸(特級)

リン酸一カリウム(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)(特級)

精製水: Milli-Q SP超純水装置(Millipore製)

で精製したもの

固相ディスク Octadecyl(C18) 47mm: 3M製

ガラス繊維ろ紙



スペクトルを示したものです。

1分30秒のピークはピリジンのもので、この条件ではHPLC測定中に分離していることがわかる。

図4はピリジン-トリフェニルボランを $t_{C_{18}}$ カ-トリッジで固相抽出を行ったもので、ピリジンのピークが消失している。

トリフェニルボロン-n-オクチルデシルアミン(TPB-18)は、ピリジン-トリフェニルボランのピリジンの代わりにn-オクチルデシルアミンが付加したもので、同じく防汚塗料として使用される。図5はTPB-18溶液(アセトニトリル)をそのままHPLC/PDAに注入し、測定したもののPDAクロマトグラム(240nm)と矢印部分のPDAスペクトルを示したものである。ピリジンのピークはなく、ピークのPDAスペクトルも異なる。

図6はTPB-18を $t_{C_{18}}$ カ-トリッジで固相抽出を行ったもので、ピークのスペクトルは同一となった。

トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物もピリジンの代わりに水酸化ナトリウムが付加したものである。図7はトリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物溶液(アセトニトリル)をそのままHPLC/PDAに注入し、測定したもののPDAクロマトグラ

ム(240nm)と矢印部分のPDAスペクトルを示したものである。TPB-18と同様の結果となる。

図8はトリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物を $t_{C_{18}}$ カ-トリッジで固相抽出を行ったもので、ピークのスペクトルはピリジン-トリフェニルボランやTPB-18と同一となった。

以上のことから、トリフェニルボラン錯体はこの条件の分析では区別をつけることができない。従って、この分析法ではトリフェニルボラン部分の定量値となる。

#### (6)環境試料の分析

図9に河川水に標準品無添加と添加(32ppb)のPDAクロマトグラムを示す。図10に海水に標準品無添加と添加のPDAクロマトグラムを示す。ここで用いた環境試料中からピリジン-トリフェニルボランは検出されなかった。

本調査の詳細は、「平成9年度化学物質分析法開発調査報告書」(平成10年7月 環境庁環境保健部環境安全課)に掲載されている。

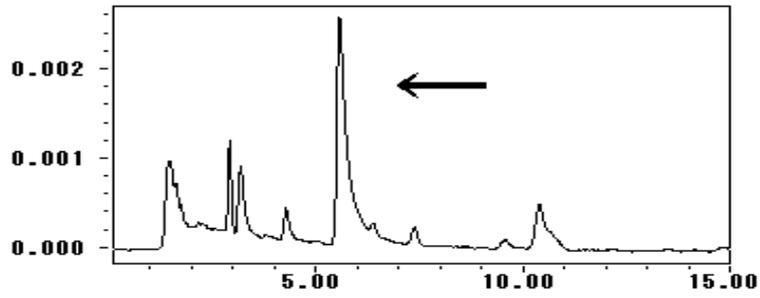


図1 標準品3ppbのPDAクロマトグラム(240nm)

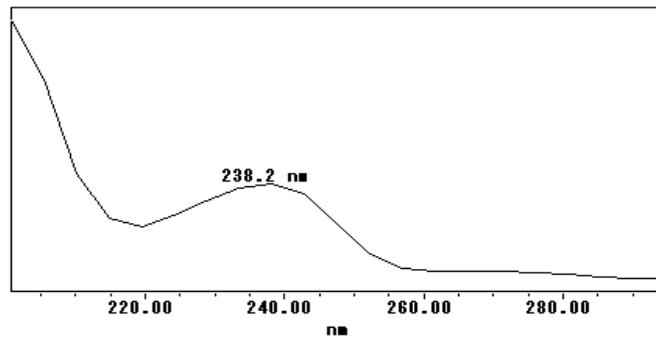


図2 PDAスペクトル(図2の矢印部分)

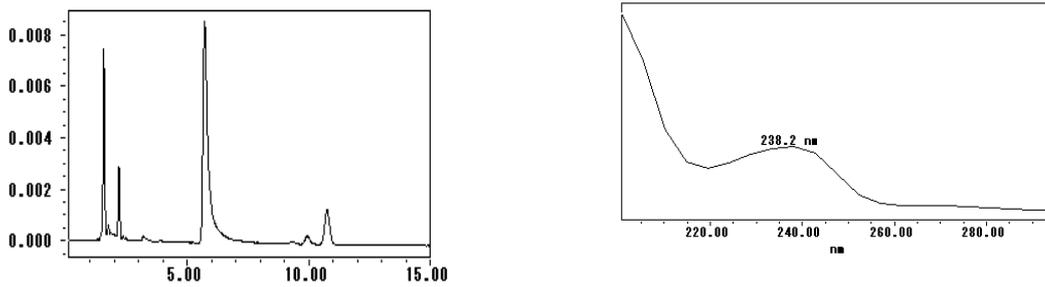


図3 ピリジン-トリフェニルボラン(標準液)のPDAクロマトグラム(240nm)とPDAスペクトル

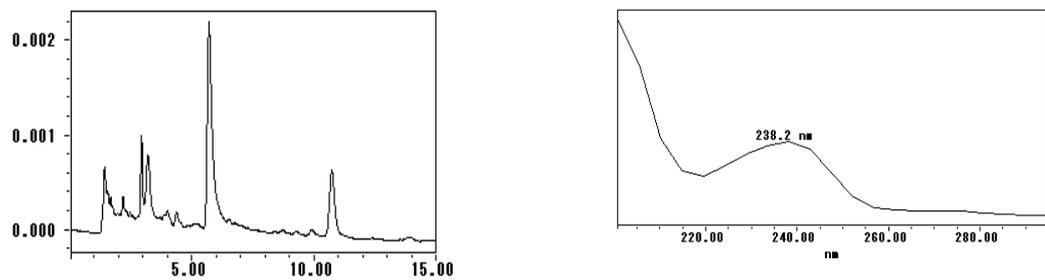


図4 ピリジン-トリフェニルボラン(tC<sub>18</sub>抽出)のPDAクロマトグラム(240nm)とPDAスペクトル

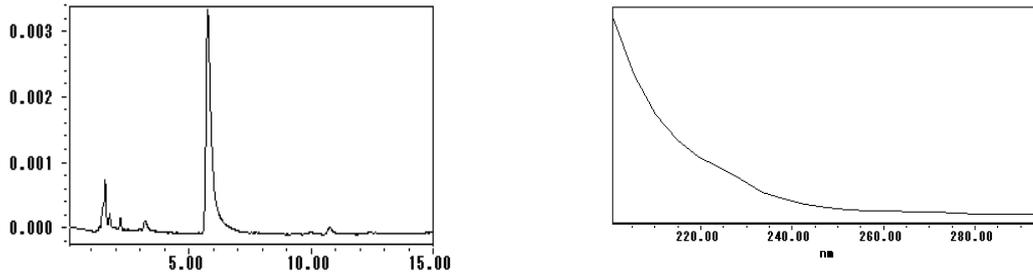


図5 TPB-18 (標準液) のPDAクロマトグラム (240nm) とPDAスペクトル

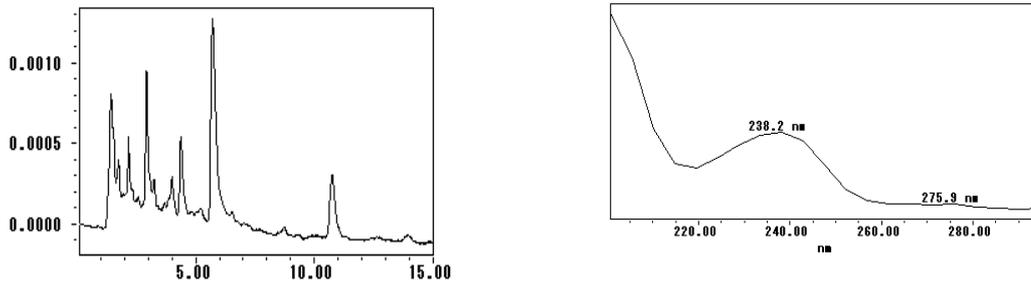


図6 TPB-18 ( $tC_{18}$ 抽出) のPDAクロマトグラム (240nm) とPDAスペクトル

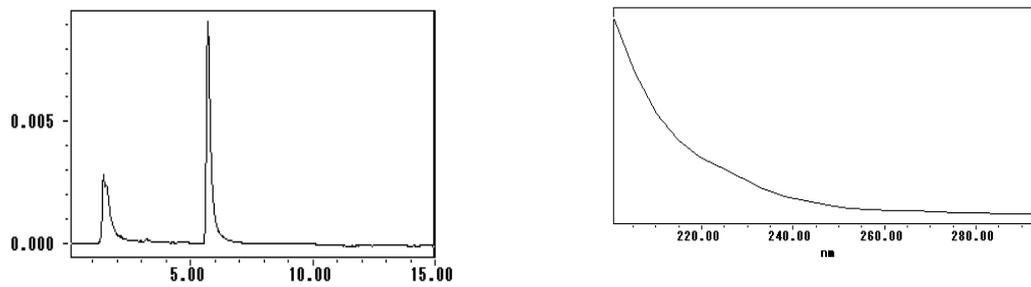


図7 トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物 (標準液) のPDAクロマトグラム (240nm) とPDAスペクトル

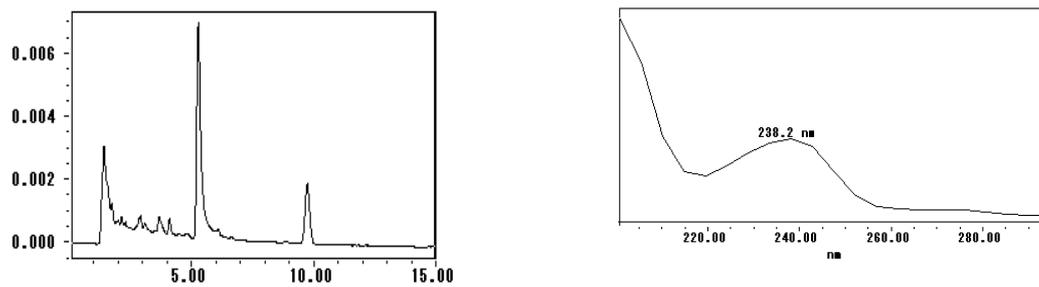
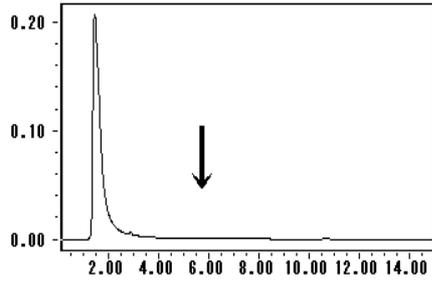
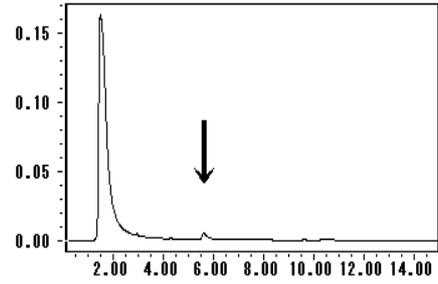


図8 トリフェニルほう素水酸化ナトリウム付加物 ( $tC_{18}$ 抽出) のPDAクロマトグラム (240nm) とPDAスペクトル

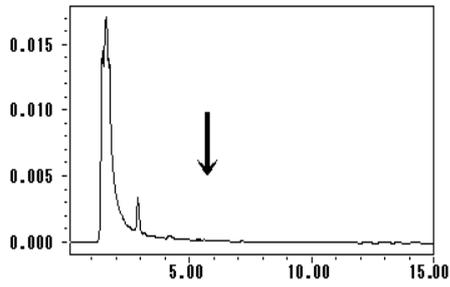


無添加

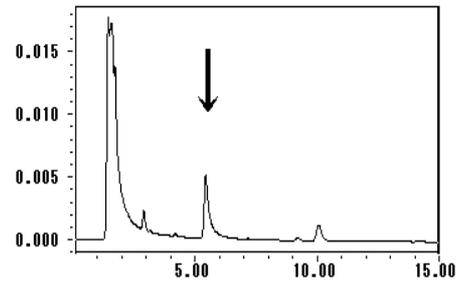


添加(32ppb)

図9 河川水のPDAクロマトグラム(240nm)



無添加



添加(32ppb)

図10 海水のPDAクロマトグラム(240nm)