



有機金属化合物の 誘導体化法

2014年5月
アジレント・テクノロジー
GC懇談会

The Measure of Confidence

内容

1. クロマトグラフィによる有機金属化合物の分析
2. 有機金属化合物の誘導体化法
3. 自動誘導体化アプリケーションの紹介

1.クロマトグラフィーによる有機金属化合物の分析

GCを用いた分析例



スズ、水銀、鉛、ヒ素、鉄、マンガン、
ニッケル、セレン、バナジウム
(GC-AED分析で対象となる金属元素)

LCを用いた分析例



ヒ素、クロム、鉛、水銀、セレン、スズ

クロマトを用いることで化学形態別に金属化合物の分析が可能

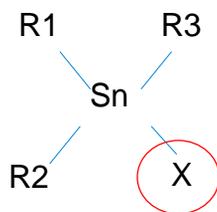
3

Agilent Technologies

2014/6/3

GCで分析対象となる有機金属化合物の例

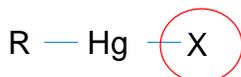
有機スズ



- ・過去に船体のフジツボ除去剤に使用
→ 貝のオス化(環境ホルモン)
1ppt(ng/L)のTBTで海洋生物へ影響
- ・プラスチック安定剤、有機合成触媒
- ・3置換体は毒性が高い

極性(吸着性)が高いため、高感度・高精度に
分析するには、誘導体化が必要

有機水銀



- ・水俣病の原因物質
- ・水質規制物質
(パックド-ECD分析,検出されてはいけない)
- ・非常に強い毒性を持つ

R : アルキル基またはフェニル基, X : 陰性基 (OH, Cl, NO₃ など)

4

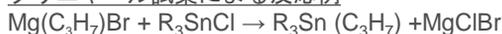
Agilent Technologies

2014/6/3

2. 有機金属の誘導体化法

2-1. グリニヤール試薬による誘導体化

グリニヤール試薬による反応例



- ・最も一般的なアルキル化反応
- ・外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアルに採用
- ・試薬が安価に入手できる。



- ・操作が煩雑で時間がかかる。
- ・メタノールなどの極性分子があると効率が落ちる。(水の存在下では、取り扱えない。)
- ・懸濁物質があると無極性溶媒では、回収率が悪い。

前処理フロー例

1mL分取
(サロゲート添加済み)

Mg(C₃H₇)Br液1mL

0.5mol/L硫酸
添加(氷冷)

エーテル含有ヘキサン
2.5mL抽出×2

フロリジルカラム

窒素パージ
0.2mL濃縮後測定

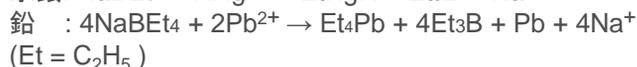
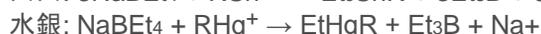
5

Agilent Technologies

2014/6/3

2.2. テトラアルキルホウ酸ナトリウムによる誘導体化

テトラエチルホウ酸ナトリウムによる反応例



- ・簡便な操作で誘導体化が可能
- ・グリニヤール試薬と同様な結果が得られる。
- ・エチル化が良く用いられるが同種の試薬を用い、水素化、プロピル化、フェニル化等が可能

エチル化 → 試薬が高価、開封後は長期保存不可

水素化 → 感度が低くなるが、試薬が安価でかつ長期保存可能

プロピル化、フェニル化

→ 無機水銀、エチル水銀を区別して分析可能

エチル化フロー

2mL分取

酢酸緩衝液 5mL

内標0.25mL添加

NaBEt₄溶液 1mL
添加

20分間激しく
振とう

1時間静置後
ヘキサン層を測定

6

Agilent Technologies

2014/6/3

有機スズ(DBT, TBT, DOT, TPT)の分析

GC: Agilent 7890A
 カラム: VF-5ms(30m,0.25mm,0.25 μ m)
 注入量: 1 μ L
 注入法: パルスドスプリットレス25psi (0.8min)
 注入口温度: 270 $^{\circ}$ C
 オープン: 45 $^{\circ}$ C(1min) -15 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(10min)
 キャリアガス: ヘリウム、流量 1.2mL/min
 サンプルング深さ: 10.4mm(ヘキサン層のみ分取)

MS: Agilent 5975C TAD
 トランスファーライン280 $^{\circ}$ C, イオン源温度280 $^{\circ}$ C,
 四重極温度 150 $^{\circ}$ C

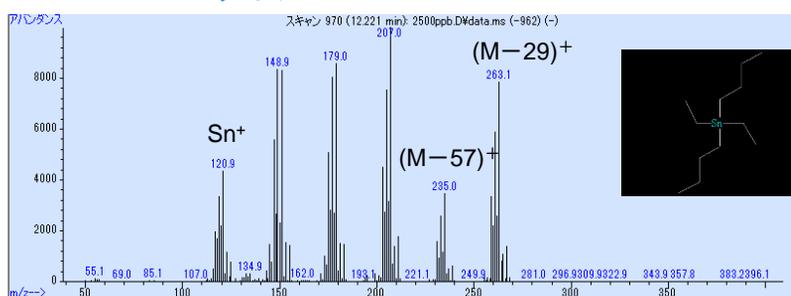
前処理: テトラエチルほう酸ナトリウムによるエチル化

SIM条件(RT: min, 各イオン:m/z)

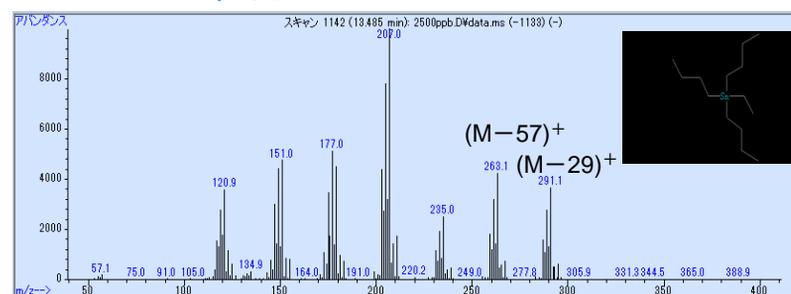
化合物	RT	定量イオン	確認イオン		
DBT(TBT-d ₂₇)	9.167	207	205	261	263
TBT-d ₂₇	10.268	217	190	215	318
TBT(TBT-d ₂₇)	10.420	291	289		
DOT(TBT-d ₂₇)	14.676	375	373		
TPT-d ₁₅	15.982	366	364		
TPT(TPT-d ₁₅)	16.032	351	349		

7

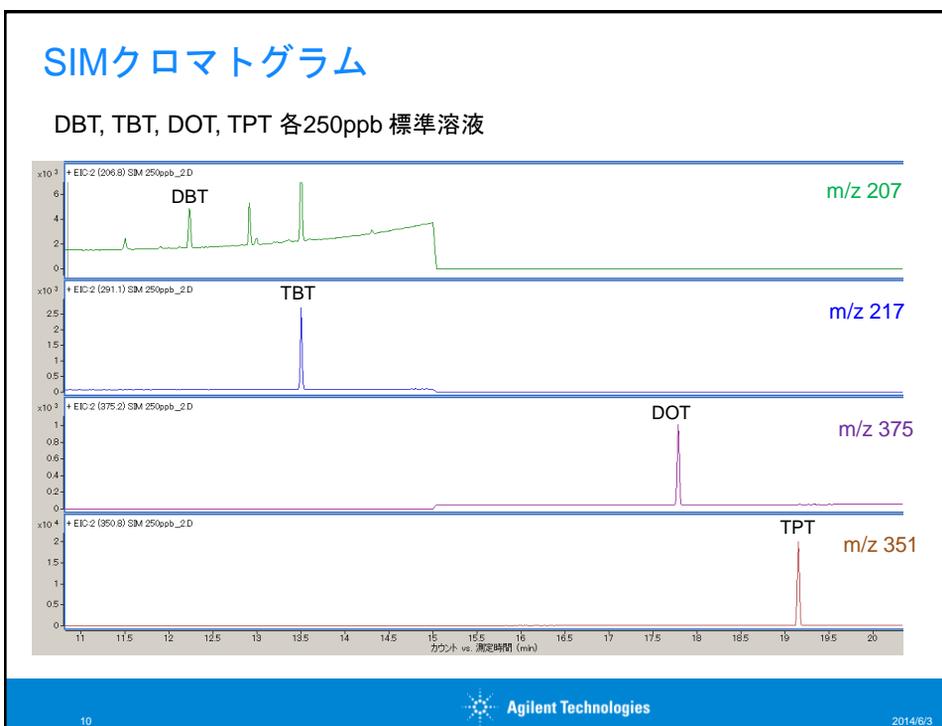
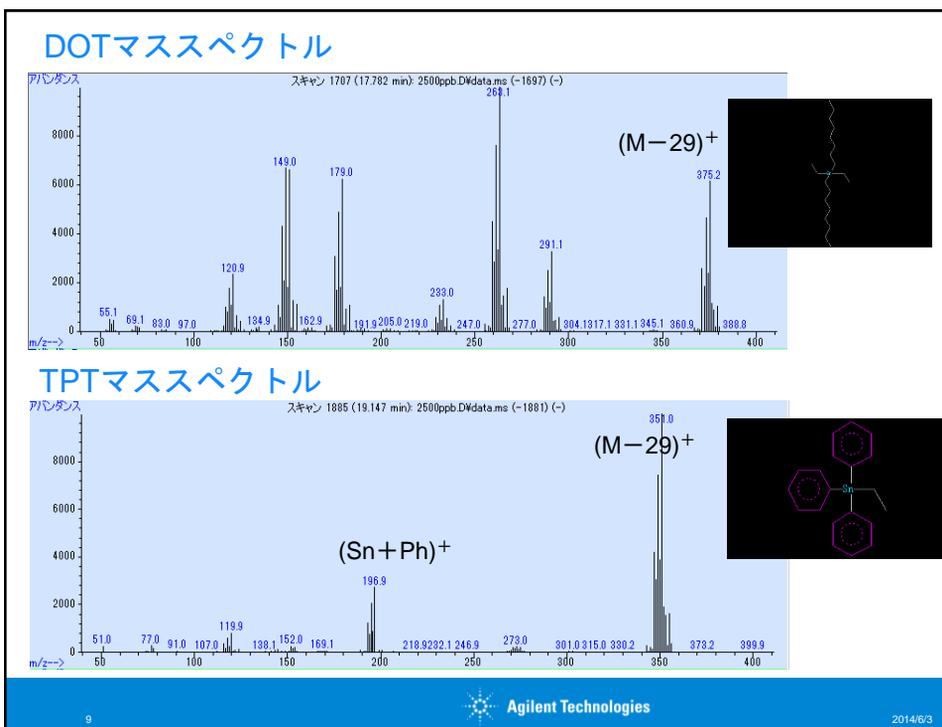
DBTマススペクトル



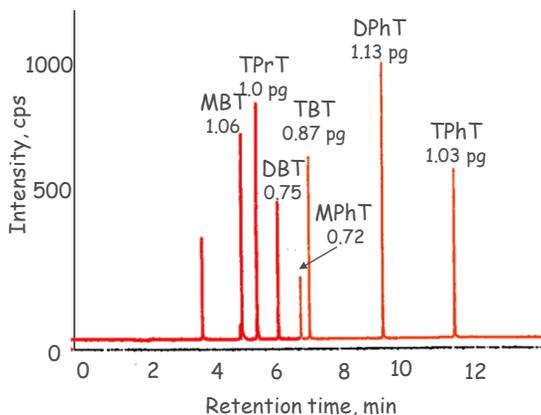
TBTマススペクトル



8



GC-ICP-MSIによる飲料水、海水、海産物中の 有機スズ化合物分析例



ADL, fg	
MBT 56	MPhT 80
DBT 50	DPhT 62
TBT 52	TPhT 75

ppqレベルでの検出が可能

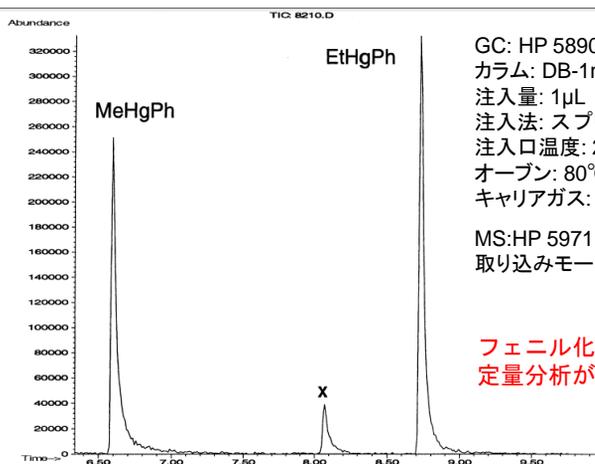
US EPA, シンシナティー
大学、ポー大学、産総研
田尾先生

I. Rodriguez, S. Mounicou, R. Lobinski, V. Sidelnikov, N. Patrushev, M. Yamanaka, *Anal. Chem.*, 1999, **71**, 4534-4543.

Data : CNRS

フェニル化有機水銀の分析

フェニル化したメチル水銀、エチル水銀 (80 µg as Hg)



GC: HP 5890 II
 カラム: DB-1ms(30m,0.25mm,0.25µm)
 注入量: 1µL
 注入法: スプリットレス
 注入口温度: 280°C
 オープン: 80°C(1min) -8°C/min-240°C(5min)
 キャリアガス: ヘリウム

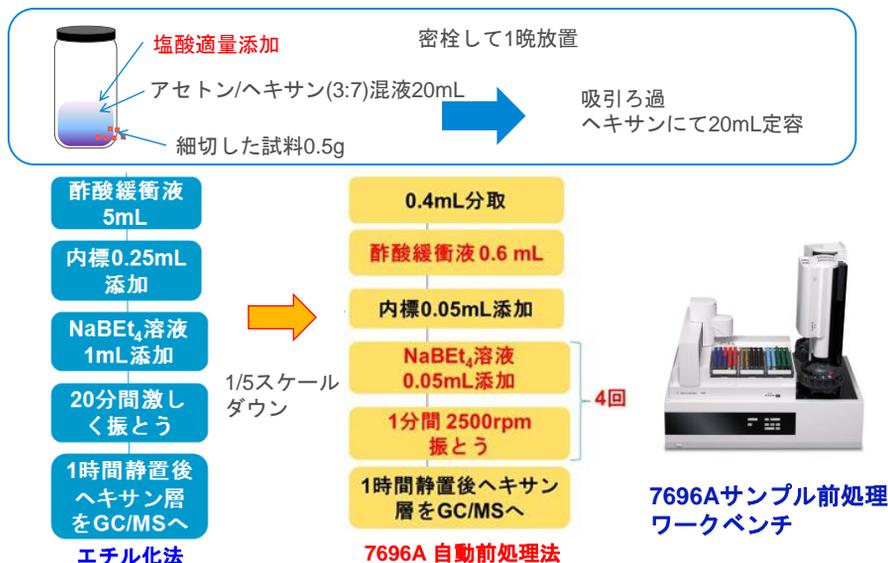
MS: HP 5971 A
 取り込みモード: スキャン

フェニル化によりエチル水銀の
定量分析が可能になります。

Young Cai, Sugunya Monsalud, Rodolf Jaffe, Ronald D. Jones, *Journal of Chromatography A*, 876 (2000) 147-155

3.自動誘導体化アプリケーション

前処理フロー



15

Agilent Technologies

2014/6/3

背景

REACH ANNEX 17 有機スズ規制

REACH ANNEX 17

上市が制限される物質名、使用条件、許容濃度が記載されている

- トリブチルスズ(TBT)およびトリフェニルスズ (TPT)を含む 三置換体
2010年7月1日以降、スズ換算0.1wt%超の含有を禁止
(日本では化審法第2種特定化学物質に指定)
- ジブチルスズ化合物(DBT)およびジオクチルスズ化合物(DOT)
2012年1月1日以降、スズ換算0.1wt%超の含有を禁止
除外規定：2015年1月1日まで室温硬化型接着剤、塗料、
コーティング剤などは適用が除外される。

16

Agilent Technologies

2014/6/3

各種試料のSIMクロマトグラム例

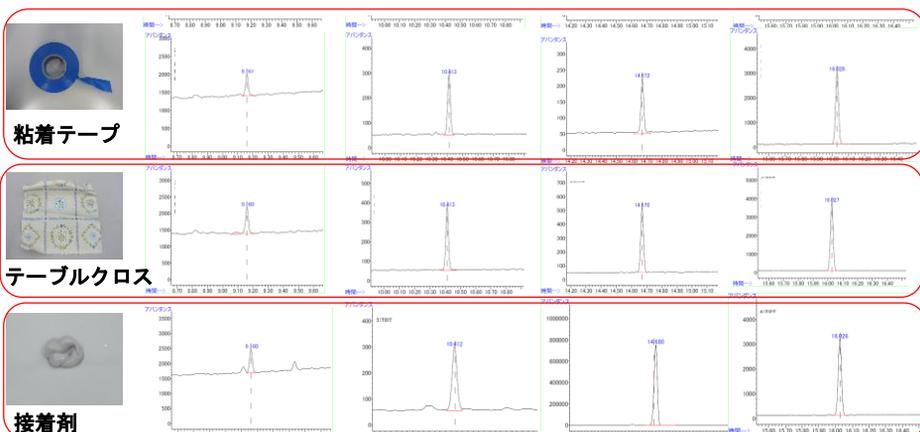
各数十ppbレベル

DBT

TBT

DOT

TPT



17

Agilent Technologies

2014/6/3

有機水銀分析条件

分析条件

GC: Agilent 7890A
 カラム: HP-5(30m,0.32mm,0.25 μ m)
 注入量: 1 μ L
 注入法: スプリットレス
 注入口温度: 200 $^{\circ}$ C
 オープン: 60 $^{\circ}$ C(2min) -20 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C(0min)
 キャリアガス: ヘリウム、流量 2 mL/min(コンスタントフロー)
 トランスファーライン250 $^{\circ}$ C

ICP-MS : Agilent 7700x
 RF パワー : 1300 w
 サンプリング位置 : 6.0 mm
 キャリアガス : Ar 0.56 L/min
 オプションガス (酸素20%・アルゴン80%) : 0.10 L/min
 測定質量数 : 202 (Hg) 、 13 (C) 、 124 (Xe)
 サンプリング時間 : 200 msec

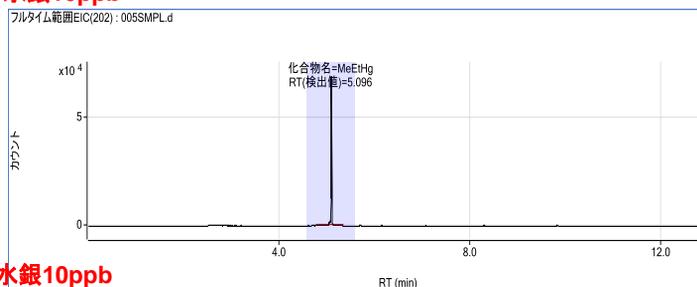
18

Agilent Technologies

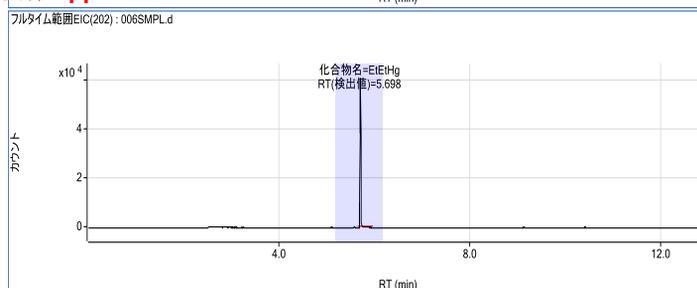
2014/6/3

分析クロマトグラム

メチル水銀10ppb



エチル水銀10ppb



19

Agilent Technologies

2014/6/3

まとめ

- ・GCを用いることで、スズ、水銀などの有機金属化合物の分析が可能になります。
- ・有機金属化合物の微量分析をGCで分析するためには、誘導体化を用いる必要があります。
- ・有機スズ、有機水銀の誘導体化は、グリニャール試薬、テトラアルキルほう酸ナトリウムなどによるアルキル化が一般的な手法です。
- ・臭素化ドーブ法や自動前処理アプリケーションにより前処理を簡便化することができます。

20

Agilent Technologies

2014/6/3