

報 文

塩化ビニル樹脂中における有機スズ化合物のガス
クロマトグラフィーによる定量高見勝重^{Ⓞ*,**}, 奥村為男, 山崎裕康, 中本雅雄*

(1987年8月24日受理)

塩化ビニル樹脂などにおける有機スズ化合物をテトラアルキル化して炎光光度検出器 (FPD) 付き GC で分析する方法について検討した。塩化ビニル樹脂をテトラヒドロフラン (THF) に溶かし、水浴中で還流冷却器をセットし、ブチルスズ化合物を抽出した。抽出液中の有機スズ化合物はプロピルマグネシウムブロミドの THF 溶液を加えてプロピル化し、反応溶液に残存する過剰のグリニヤール試薬を 0.5 M 硫酸で分解した後、生成したテトラアルキルスズ化合物はヘキサンで抽出した。抽出液を濾した後、脱水、濃縮して GC 用試験溶液とした。試験溶液をキャピラリー GC-FPD (600-nm 透過フィルター付き) で分析、保持時間で同定、ピーク高さで定量した。本法による有機スズ化合物の検出限界は、塩化物換算で 0.1 ng であり、定量限界は、樹脂 1 g を処理した場合 2 μg/g であった。又、9 種の有機スズ化合物による添加回収実験の回収率は 88.3~99.6%、測定値の相対標準偏差はそれぞれ 2.7~6.8% であった。

1 緒 論

有機スズ化合物 (OTC) は、ハロゲン含有樹脂類の安定剤、触媒などとして多量に使用されており、又、微生物に対する毒性が強いことから船底塗料の防汚剤として使用されている¹⁾²⁾。特に、塩化ビニル樹脂 (PVC) などの透明度を良くするための添加剤として、OTC は重要な物質であり、一般に食品などの容器類に使用される樹脂についてはオクチルスズ化合物、その他の樹脂類にはブチルスズ化合物 (BTC) が添加剤として使用されている。最近、OTC、特に BTC が環境試料や生物試料 (魚肉) から検出され、これらの化合物による環境汚染と、生体系への影響が懸念されている³⁾。PVC 製品などに添加された OTC がどの程度残存し、どの程度溶出されるのか、PVC そのものが廃棄物として環境中に放出された場合、溶出して環境汚染の原因とならないのか、その形態について把握し検討しておく必要がある。そのためには、PVC など樹脂類に残存する有機ス

ズ化合物の簡便かつ有効な分析法を確立しておく必要がある。

OTC の分析法については、メチル、ブチル、ヘキシル、フェニルなどのスズ化合物などについて、比色法⁴⁾、TLC⁵⁾、AAS⁶⁾⁷⁾、HPLC⁸⁾ 及び GC^{9)~16)} などの報告がある。GC は、OTC を塩化物⁹⁾、水素化物¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾ として電子捕獲型検出器 (ECD) で、あるいはテトラアルキル化物¹⁰⁾¹¹⁾ として後炎光光度検出器 (FPD) で分析する方法などが報告されている。しかし、これらの報告は環境試料や生体試料などについての分析例であり、樹脂などのように特殊な試料についての報告は少なく¹⁷⁾¹⁸⁾、公定法として、厚生省法による TLC⁵⁾ で測定されている程度である。

著者らは既に、魚肉試料及び環境試料中における BTC¹⁴⁾¹⁵⁾ やトリシクロヘキシルスズ化合物¹⁰⁾ をイオン交換樹脂を充てんしたカートリッジで処理し、水素化物として GC-ECD で分析する方法について報告した。本研究では、樹脂中の OTC をテトラヒドロフラン (THF) で抽出し、グリニヤール試薬 {プロピルマグネシウムブロミド (PMB)} でテトラアルキル化合物に誘導体化した後、キャピラリーカラムで分離し、600-nm 透過フィルター付き FPD で測定した。その結果、混在

* 大阪府公害監視センター : 537 大阪府大阪市東成区中道 1-3-62

** 現在 大阪府環境局泉州分室 : 大阪府堺市石津西町 7, 大阪府臨海センタービル内

有機物の妨害もなく、樹脂中の OTC を選択的に定量できることが判明した。

2 実験

2.1 試薬及び器具

THF は東京化成工業製スペクトル測定用を使用し、ヘキサン、エタノールなどの溶媒類はすべて和光純薬工業製残留農薬試験用を使用した。PMB は東京化成工業製の THF 溶液 (2 mol) をそのまま使用し、他の試薬類はすべて特級試薬を使用した。又、有機スズ化合物の標準試薬は塩化トリブチルスズ、水酸化トリシクロヘキシルスズ及び塩化トリフェニルスズについては和光純薬工業製、二塩化ジブチルスズは東京化成工業製、その他の試薬類は Aldrich 製の市販品をそのまま使用した。

2.2 標準試料の調製

塩化物として、メチルスズ化合物 3 種をそれぞれ 2.5 $\mu\text{g/l}$ 、エチル、ブチル、ヘキシル、フェニル及びオクチルスズ化合物 11 種をそれぞれ 5 $\mu\text{g/l}$ 含むベンゼン溶液を調製した。この溶液 0.2~1 ml を 25 ml 共栓付き比色管 (目盛り付き) に採り、PMB の THF 溶液 1 ml を加えて振り混ぜ、30 分間放置した。反応溶液に 0.5 M 硫酸 8 ml を徐々に加えて過剰の PMB を分解した後、水 10 ml 及びヘキサン 3 ml を加えて振り混ぜて静置し、生成したテトラアルキルスズ化合物を抽出した。このヘキサン相を 5 ml 定容とした後、パスツールピペットで別の共栓付き試験管に移し、無水硫酸ナトリウムで脱水して標準試料とした。

2.3 装置

ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-7AM {FPD (同社製 600 nm 透過フィルター付き)}。

カラム：横河・ヒューレットパッカード製 Ultra-2 (crosslinked 5% phenyl methyl silicone gum, 0.32 mm i.d. \times 25 m, $df=0.52 \mu\text{m}$)、キャリアガス：ヘリウム (2 ml/min)、検出器及び試料注入口温度：260 $^{\circ}\text{C}$ 、カラム温度：70 $^{\circ}\text{C}$ (4 min) から 240 $^{\circ}\text{C}$ に 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温して使用した。スプリット比：1/4、メイクアップガス：30 ml/min。

ガスクロマトグラフ/質量分析装置：日本電子製 JMS-DX300 型に、ヒューレットパッカード製 5970 型ガスクロマトグラフを装備して使用した。

2.4 分析方法

数ミリ角に裁断した試料 0.1~1 g を平底フラスコに採り、THF 15 ml を加え、還流冷却器をセットして水浴中で 1 時間抽出した。抽出液を共栓付き試験管に採り、更にフラスコを少量の THF で洗浄し、洗液と抽出液を合わせて 20 ml 定容とした。

抽出試料液 0.1~5 ml (1~5 μg の OTC を含む) を共栓付き試験管に採り、PMB の THF 溶液 (1~5 ml)

を PMB が分解しなくなるまで添加して混合し、30 分間放置した。反応溶液に 0.5 M 硫酸 10 ml を徐々に加えて過剰の PMB を分解して振り混ぜ、反応溶液を No. 5A の濾紙で濾過した。残留物、濾紙及び試験管を 5 ml のエタノールでそれぞれ 2 回洗浄した後、濾過した。濾液と洗液を合わせて分液漏斗に入れ、水 70 ml を加え、ヘキサン 10 ml で 2 回、生成したテトラアルキルスズを抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後濃縮し、5 ml 定容として GC 用試験溶液とした。

試験溶液 2 μl を GC に注入して BTC のアルキル化合物を分析し、標準試料の保持時間と比較して同定、ピーク高さで定量した。

3 結果と考察

3.1 有機スズ化合物のアルキル化

OTC はグリニヤール試薬で処理すると、以下に示す反応式により、テトラアルキルスズ化合物を生成する。

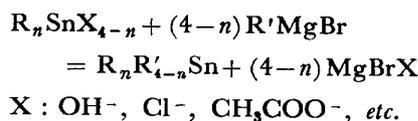


Fig. 1 に主な OTC についてテトラアルキル化合物の生成と反応時間の関係を示した。Fig. 1 より、室温で 30 分以上であれば、定量的にテトラアルキルスズ化合物が生成されることが判明した。又、グリニヤール試薬

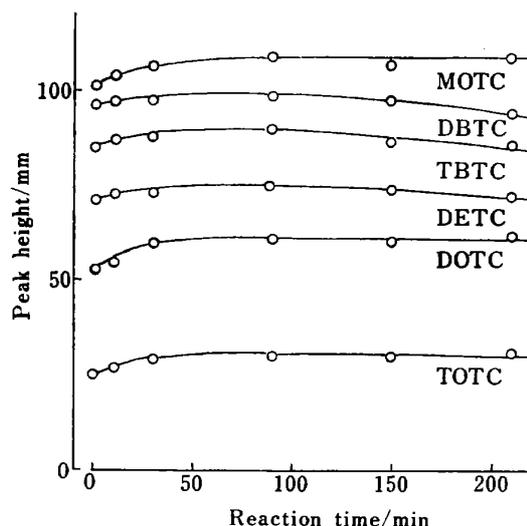


Fig. 1 Propylation of organotin compounds

DETC : diethyltin dichloride, DBTC : dibutyltin dichloride, TBTC : tributyltin chloride, MOTC : mono-octyltin chloride, DOTC : di-octyltin dichloride, TOTC : tri-octyltin chloride

は水やアルコール類と激しく反応して分解されるが, 過剰のグリニヤール試薬が存在すれば, 微量の水やアルコール類はあまり収率に影響しなかった. これまで, OTC をグリニヤール試薬でアルキル化して分析するための誘導体化の方法として, メチル, ペンチル化などについての報告がある. 特に, ペンチルスズ化合物は工業的に生産されていないことから, すべての OTC を同時分析するためには, ペンチル化が最適であるとされている. しかし, 試薬の入手が比較的容易である点を考慮し, 本実験では PMB でプロピル化して分析することにした.

3.2 有機スズ化合物の GC

テトラアルキルスズ化合物は, 比較的安定な化合物で, 極性の弱い液相, 例えばメチルシリコンやフェニルシリコン系の OV-1 及び OV-17 などを使用すれば, パックドカラム及びキャピラリーカラムいずれにおいても再現性の良いクロマトグラムが得られた. Fig. 2 はフェニルメチルシリコン系のキャピラリーカラムで OTC 16 種のプロピル化物を分離したクロマトグラム例である. すべての OTC は 50 分以内で完全に分離された. クロマトグラム上のテトラプロピルスズは標準試料中に不純物として含まれていた無機のスズ化合物であり, ジフェニルスズはトリフェニルスズ化合物の不純物として含まれていたものである. 又, メチルシリコン系のカラムを使用するとフェニルスズとヘキシルスズ化合物の保持時間は逆転した.

Fig. 2 において, すべての OTC のピークはテイリングしているが, このテイリング現象は他の液相を使用しても改善できなかったが, 同一のカラム及び分析条件で分離した FID 検出器や GC-MS (TIC) のクロマトグラムではテイリング現象は認められなかった. 従って, このテイリング現象は本実験で使用した FPD 検出器の石英筒とスズ化合物との相互作用によるものと推定された. しかし, OTC 濃度とピーク高さ及びピーク面積とによる検量線の直線性は, 0.02~2.0 mg/l の濃度範囲 (塩化物換算) で, 両者とも良好な結果が得られ, クロマトグラム上でのテイリング現象は定量値にほとんど影響しなかった. 又, キャピラリーカラムの試料注入方法として, スプリット方式を採用したが, 本法によるクロマトグラムの再現性は, ピーク高さで比較すると, 相対標準偏差 2% 以下と非常に良好であった. これは, スプリット比を 1/4 と大きくしたためと考えられる.

OTC の水素化物は ECD で高感度に検出可能であるが, テトラアルキルスズ化合物は ECD に対して感度が低い. 又, アルキル基の分子量やモノ, ジ及びトリ化合

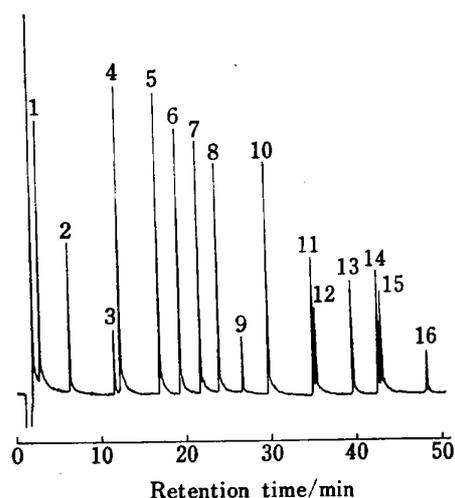


Fig. 2 Typical gas chromatogram of standard tetraalkyltin compounds

Chromatographic conditions—column: Ultra-2 (0.32 mm i.d. × 25 m, df=0.52 μm), carrier gas: helium (2 ml/min), injection temp.: 260 °C, detection temp.: 260 °C, column temp.: initial temp. 70 °C (4 min), 4 °C/min, final temp. 240 °C, split ratio=1/4, sample size: 2 μl (Standard solution containing 0.5 μg/ml of methyltin compounds and 1.0 μg/ml of other organotin compounds was injected.). Peaks: (1) propyltrimethyltin, (2) dimethyl dipropyltin, (3) methyl tripropyltin, (4) diethyl dipropyltin, (5) tetrapropyltin, (6) tripropylbutyltin, (7) dipropyl dibutyltin, (8) propyl tributyltin, (9) tripropylphenyltin, (10) tripropyloctyltin, (11) dipropyldicyclohexyltin, (12) dipropyl diphenyltin, (13) dipropyl dioctyltin, (14) tricyclohexylpropyltin, (15) propyl triphenyltin, (16) propyl trioctyltin

物による沸点が大きく異なり, すべての有機スズ化合物を水素化物として同時分析することは困難である. FPD は水素化物及びテトラアルキルスズ化合物に対して高感度であり, ECD 検出器と比較して選択性が高いことから, OTC 分析用の GC 検出器として非常に有用である. FPD の測定波長としては, 有機リン用のフィルター (300~550 nm) や 600 nm 透過フィルター¹²⁾が使用されているが, 本実験では, 妨害物質の影響が少ない点を考慮し, 600 nm 透過フィルターを使用することにした.

OTC の FPD に対する検出感度は, 水素フレーム用の水素と空気の流量比で変化した. Fig. 3 にジプロピルジブチルスズにおける, 水素及び空気流量と感度の関係について示した. Fig. 3 の結果を参考にして, 本実験に使用した FPD 検出器では, 空気流量 50 ml/min, 水素流量 90 ml/min に設定して分析することにした.

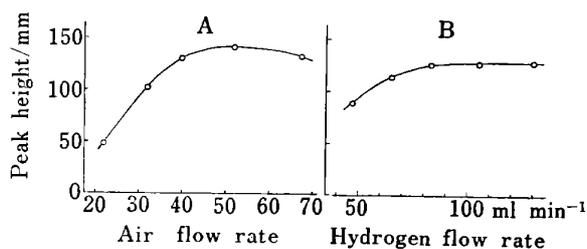


Fig. 3 Relation between air and hydrogen flow rates for FPD response of tetraalkyltin compound

A: Hydrogen flow rate was adjusted at 80 ml/min. B: Air flow rate was adjusted at 50 ml/min. *Dipropyl dibutyltin was used.

3.3 有機スズ化合物の抽出

厚生省法⁵⁾では、樹脂における BTC の抽出は四塩化炭素-メタノール混合溶媒を使用することになっているが、この溶媒では樹脂中の BTC を定量的に抽出することは不可能である。本実験では、樹脂中における BTC の分析を目的として、塩化ビニル樹脂類に対して可溶性であること、グリニヤール試薬に対して可溶性であり不活性である点を考慮し、THF を抽出溶媒として使用することにした。

THF で抽出した樹脂成分は、PMB でアルキル化した後、エタノール又は水と混合することによって沈殿させ、濾過操作によって除去できた。又、濾過溶液中のテトラアルキルスズ化合物は、一定量の水を加えることによって、ヘキサンで定量的に抽出された。この場合、添加する水の量は抽出効率にほとんど影響しなかった。しかし、ヘキサン相に抽出される THF 量をできるだけ少なくするため、濾過溶液に加える水の量は 70 ml とした。ヘキサン抽出液中に THF が多量に抽出されると、無水硫酸ナトリウムによる脱水が困難となり、試験溶液中に硫酸や塩類が混入しカラム劣化の原因となる。

3.4 添加回収実験

数ミリ角に裁断した塩化ビニル樹脂を平底フラスコに採り、9種の OTC 標準ベンゼン溶液 100 μ l を添加して振り混ぜて混和させ、本法で分析して回収率を測定し、結果を Table 1 に示した。それぞれ回収率 88~99%、相対標準偏差 2.7~6.8% と良好な結果が得られた。又、ジブチルスズ化合物系の安定剤を一定量添加して製造した塩化ビニル樹脂や、市販の食料品用容器類中に残存するジブチルスズ (DBT) を本法で分析した結果を Table 2 に示した。本実験で分析した食料品用容器類からは有機スズ化合物は検出されなかったが、ジブチ

Table 1 Recovery test of organotin compounds from polyvinyl chloride resin^{a)}

Compound	Found ^{b)} / μ g	Recovery ^{c)} , %	R.S.D. ^{d)} , %
Diethyltin dichloride	19.9 \pm 0.61	99.3	3.0
Monobutyltin trichloride	17.8 \pm 0.88	88.3	4.4
Dibutyltin dichloride	19.0 \pm 0.53	99.3	2.7
Tributyltin chloride	19.7 \pm 0.46	98.4	2.7
Monooctyltin trichloride	18.9 \pm 1.10	94.4	5.5
Dicyclohexyltin dibromide	19.4 \pm 1.18	97.1	5.9
Diocetyl tin dichloride	18.9 \pm 1.17	94.6	5.8
Tricyclohexyltin hydroxide	19.9 \pm 1.35	99.0	6.8
Triocetyl tin chloride	18.3 \pm 1.17	91.5	5.9

a) 0.2 g of resin containing no organotin compounds was used. b) Added amount of each organotin was 20 μ g. c) Average from five runs. d) Relative standard deviation

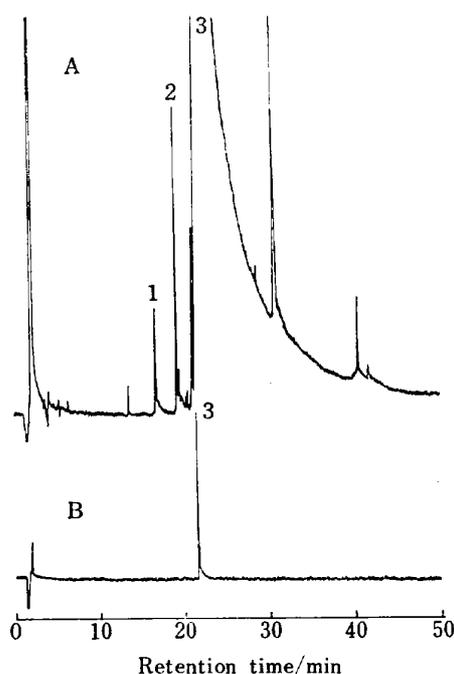


Fig. 4 Typical gas chromatograms of dibutyltin compounds obtained from polyvinyl chloride product

A: 250 mg of PVC containing 12.5 mg/g of DBT was analyzed. B: 2.5 mg of the same samples was analyzed. Chromatographic conditions: the same as those in Fig. 2. Sample size: 2 μ l. Peaks: (1) tetrapropyltin, (2) tripropylbutyltin, (3) dipropyl dibutyltin

ルスズ化合物系の安定剤を添加して製造した樹脂では測定値の相対標準偏差も 2.3~4.1% と良好な結果が得られた。Fig. 4 は樹脂から抽出された DBT のクロマト

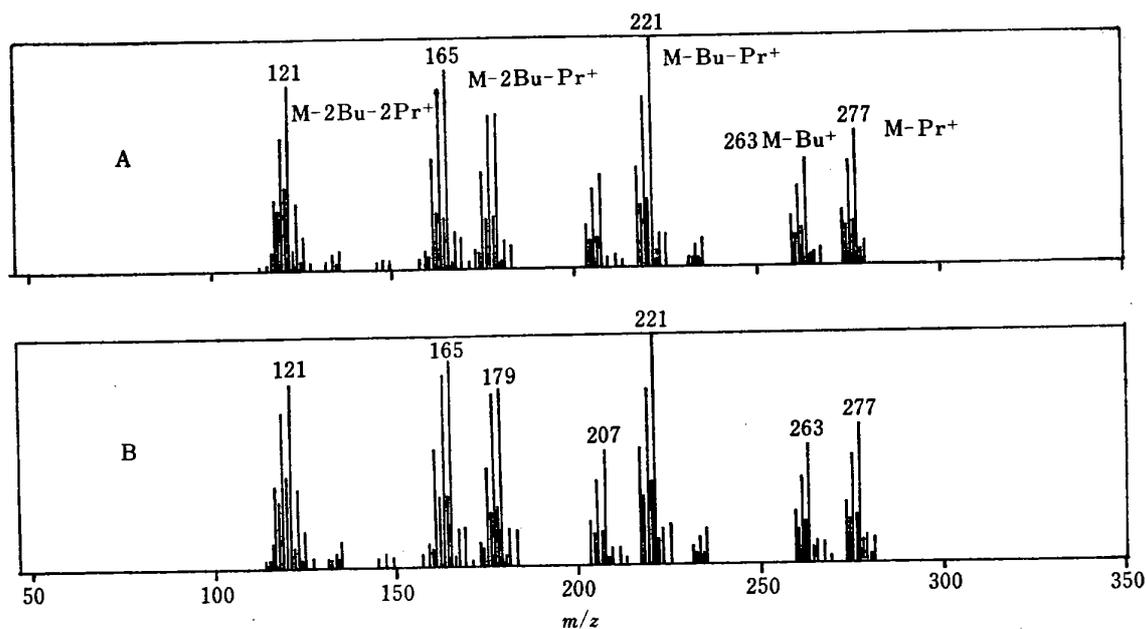


Fig. 5 Mass spectra of dipropyl dibutyltin

A : standard, B : DBT detected from polyvinyl chloride product. Chromatographic conditions—splitless; sample size : 1 μ l; other conditions : the same as Fig. 2. Operating conditions of mass spectrometer—ionization voltage : 70 eV, ionization chamber temp. : 220 $^{\circ}$ C, separator temp. : 250 $^{\circ}$ C

Table 2 Contents of dibutyltin compounds in polyvinyl chloride products

Sample	Sample amount/g	DBT ^{a)} concn./ μ g g ^{-1b)}	R.S.D. ^{c)} , %
A	0.081~0.184	4380 \pm 140	2.3
B	0.136~0.742	8170 \pm 275	3.4
C	0.114~0.252	12500 \pm 511	4.1
D	0.520	ND ^{d)}	—
E	0.500	ND ^{d)}	—

a) DBT were determined as their chloride. b) Average of five runs. c) Relative standard deviation. d) Not detectable (<2 μ g/g). Samples A, B and C are polyvinyl chloride product containing DBT as stabilizer; D and E are food container made of polyvinyl chloride.

グラム例である。Fig. 4A で検出されているモノブチルスズ化合物や無機のスズより生じた化合物 (テトラブチルスズ) は, 添加剤として使用されている DBT の分解生成物と推定された。Fig. 4B は同じ試料を 100 倍に希釈した試料のクロマトグラム例である。特別なクリーンアップ操作をしなくても, 妨害ピークも少なく, 非常に良好なクロマトグラムが得られた。これは, FPD が非常に選択性が良いこと, 樹脂類などのように高濃度の OTC を含む試料を分析対象にしたためと考えられる。なお, 本実験で分析した試料からはオクチルスズ化合物は検出されなかった。

Fig. 5 に標準試料及び樹脂から検出されたジプロピルジブチルスズの質量スペクトルを示した。本実験で使用した PMB の THF 溶液中には, 安定剤として, 高濃度のジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエン (BHT) が含まれており, ジプロピルジブチルスズのピーク付近に溶離された。BHT は FPD では検出されないが, 低濃度のジプロピルジブチルスズの質量スペクトルを測定する場合に妨害ピークとなることがある。この場合, 実試料から検出された DBT の同定は 263 及び 277 m/z のマスフラグメントグラムを測定し, ピーク高さの比で同定した。

本法は非常に分析操作が簡便であり, 特別なクリーンアップ操作も必要なく, 樹脂中の OTC を同時に分析することが可能で, 有用な方法である。又, 樹脂からの OTC の溶出試験法としても応用可能であるが, この場合, 水溶液から OTC を抽出するためにはトロポロン錯体としてベンゼンなどの有機溶媒で抽出¹⁹⁾する必要がある。

本研究を実施するに当たって, PVC 試料を提供していただきました(財)高分子素材センター竹島成昭氏, 大阪市環境科学研究所斎藤穰博士に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 和田 攻, 真鍋重夫, 岩井秀明, 荒川泰昭: *Jpn. J. Ind. Health*, **24**, 24 (1982).

- 2) 筒井 勉：化学と工業，**37**，472 (1984)。
- 3) 環境庁環境保健調査室：“化学物質と環境”，p. 69 (1985)。
- 4) 後藤真康，加藤誠哉：“残留農薬分析法”，p. 159 (1980)，(ソフトサイエンス社)。
- 5) 厚生省告示第 20 号，1982，2，16。
- 6) Y. K. Chau, P.T.S. Wong, G. A. Bengert : *Anal. Chem.*, **54**, 246 (1982)。
- 7) U. F. Hodge, S. L. Seidel, E. D. Goldberg : *Anal. Chem.*, **51**, 1256 (1979)。
- 8) T. H. Yu, Y. Arakawa : *J. Chromatogr.*, **258**, 189 (1983)。
- 9) R. J. Maguire, R. J. Tkacz : *J. Chromatogr.*, **268**, 99 (1983)。
- 10) C. J. Soderquist, D. G. Crosby : *Anal. Chem.*, **50**, 1435 (1978)。
- 11) R. J. Maguire, H. Huneault : *J. Chromatogr.*, **209**, 458 (1981)。
- 12) C. L. Matthias, J. M. Bellama, G. J. Olson, F. E. Brinckman : *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 609 (1986)。
- 13) Y. Hattori, A. Kobayashi, S. Takemoto, K. Takami, A. Sugimae, M. Nakamoto : *J. Chromatogr.*, **315**, 341 (1984)。
- 14) 山本仁史，高見勝重，服部幸和，杉前昭好，中本雅雄：日本分析化学会第 33 年会講演要旨集，p. 518 (1984)。
- 15) K. Takami, H. Yamamoto, T. Okumura, A. Sugimae, M. Nakamoto : *Anal. Sci.*, **3**, 63 (1987)。
- 16) 高見勝重，奥村為男，杉前昭好，中本雅雄：分析化学，**36**，143 (1987)。
- 17) 竹内正博，伊藤弘一，森 謙一郎，原田祐文：東京都立衛生研究所年報，**28**，69 (1977)。
- 18) 山崎 壮，石綿 肇，谷村顕雄：国立衛生試験所報告，**102**，129 (1984)。
- 19) H. A. Meinema, T. B. Wiersma, G. V. Hann, E. C. Gevers : *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 288 (1978)。

☆

Determination of organotin compounds in polyvinyl chloride products by GC. Katsushige TAKAMI, Tameo OKUMURA, Hiroyasu YAMASAKI and Masao NAKAMOTO (Environmental Pollution Control

Center, Osaka Prefectural Government, 1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka-shi, Osaka 537)

Organotin compounds (OTC) in polyvinyl chloride (PVC) products were converted to their propyl derivatives and determined simultaneously with a GC apparatus equipped with a flame photometric detector (FPD). A 0.1~1.0 g amount of a PVC sample was dissolved in 15 ml of tetrahydrofuran (THF) under refluxing condition for 1 h. The THF extract was made up 20 ml with THF. A 0.1~5 ml volume of the extract (containing below 5 μg of OTC) was mixed with a 2~5 ml volume of 2 M propylmagnesium bromide (PMB) THF solution and allowed to stand for 30 min. The excess PMB in the mixture was deactivated by adding 10 ml of 0.5 M sulfuric acid. The mixture was filtered, and the residue was washed twice with 5 ml of ethanol. The propyl derivatives ($R_n\text{-Pr}_4\text{-}_n\text{Sn}$) in the combined filtrates, mixed with water, was extracted with hexane. The hexane extract was dehydrated with anhydrous sodium sulfate, filtered and concentrated to 5 ml. An aliquot of the concentrated sample was analyzed by GC with FPD which was equipped with a 600-nm cut-on interference filter to monitor the tetraalkyltin compounds. GC conditions were as follows: column, Ultra-2 (crosslinked 5% phenyl methyl silicone gum, 0.32 mm i.d. × 25 m, df = 0.52 μm), column temp. = 70 °C (4 min) - 4 °C/min - 240 °C, helium (2 ml/min), injection and detection temp. = 260 °C, split ratio = 1/4. OTC in the PVC products were identified on the basis of retention times and determined by peak height method. Recoveries of OTC from a PVC resin product were 88.3~99.6% and relative standard deviations were 2.7~6.8%. The detection limits of OTC were 0.1 ng as their chloride. The limit of determination was 2 μg/g, when 1 g of the resin was analyzed.

(Received August 24, 1987)

Keyword phrases

determination of organotin compounds by capillary GC; alkylation of organotin compounds with Grignard reagent; GC-flame photometric detection; polyvinyl chloride resin.