

水質, 底質中のジシクロペンタ ジェンの分析法について

Analytical Method of Dicyclopentadiene in Water and Sediment

担当者 西野茂幸

1. はじめに

本報告は, 昭和 63 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, 底質中のジシクロペンタジェンの分析法を開発したものである。

2. 分析法

水質試料は, n-ペンタンで抽出後, 脱水, 濃縮し, シリカゲルカラムによりクリーンアップを行い, GC/MS (MF) で定量する方法である。

底質試料は, メタノール・n-ペンタン混合液で抽出後, 液液抽出を行い, 以下水質試料と同様に操作する。

試験法

【試料の前処理】

〔水質〕 試料 500ml を 1ℓ の分液ロートに取り, 塩化ナトリウム 50g, n-ペンタン 50ml (注 1) を加え, 15 分間振とうし, 抽出する。静置後(注 2)n-ペンタン層を分取し, 精製水 50ml で 2 回水洗後, 無水硫酸ナトリウムで脱水し, 減圧 KD 濃縮器で約 10ml まで濃縮して (注 3) さらに窒素ガスで 5ml にして前処理液とする。

〔底質〕 試料 20g を共栓 300ml の三角フラスコに取り, 塩化ナトリウム(注 4), メタノール 120ml, n-ペンタン 50ml を加え, 30 分間振とう抽出した後, 3,000rpm で 15 分間遠心分離を行う。上澄液をあらかじめ塩化ナトリウム 20g, 精製水 200ml を入れた 1ℓ の分液ロートに移し(注 5), 5 分間振とう抽出する。静置後, n-ペンタン層を分取し, 精製水 50ml で 3 回水洗を行い, 以下水質試料と同様に n-ペンタン層を脱水, 濃縮して前処理液とする。

【試料液の調整】

水質, 底質の各前処理液をシリカゲルカラムに移

し, 濃縮受器, カラム管壁を 2ml の n-ペンタンで洗浄後, n-ヘキサン 26ml を流下させ, 最初の 10ml は捨て, 残りの 16ml を分取し, 窒素ガスで正確に 5ml にして, GC/MS (MF) 試料液とする。

【空試料液の調整】

試料と同量の精製水を用い, 【試料の前処理】及び【試料液の調整】と同様に操作を行い, 得られたものを空試料液とする。

【標準液の調整】

標準品 100mg を精秤し, n-ヘキサンで正確に 100ml として, これを標準原液 (約 1,000 μ g/ml) とする。使用時に, 添加用はメタノール, 検量線用は n-ヘキサンを用いて, それぞれ適宜希釈して使用する。

【測定】

〔GC/MS (MF) の条件〕

カラム・SPB-1 (メチルシリコン) 0.53mm \times 30m, 膜厚 1.5 μ m (注 6, 7)

カラム温度・50 $^{\circ}$ C (2 min 保持) \rightarrow 75 $^{\circ}$ C, 5 $^{\circ}$ C/min 昇温

注入口温度・140 $^{\circ}$ C

注入法・スプリットレス法

キャリアーガス・ヘリウム 0.6kg/cm²

セパレータ温度・250 $^{\circ}$ C

イオン源温度・250 $^{\circ}$ C

イオン化電圧・70eV

設定質量数・m/z 66

〔検量線〕

標準液をそれぞれ 2 μ l GC/MS に注入して得られたピーク面積により作成する。

〔定量〕

試料液 2 μ l を GC/MS に注入して得られたピー

ク面積と検量線から定量値を求める。

〔計算〕 計算値(μg/ml 又は μg/g)

$$= \text{GC検出量(ng)} \times \frac{\text{最終試料量(ml)}}{\text{GC注入量(μl)} \times \text{試料量(ml 又はg)}}$$

〔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。(注8)

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	500ml	0.05μg/l	0.16μg/l
底質試料	20g	0.79μg/kg	—

試薬・器具

【試薬】

ジシクロペンタジエン・東京化成工業K K 試薬1級

n-ペンタン・試薬特級

n-ヘキサン・残留農薬試験用

塩化ナトリウム・特薬特級

無水硫酸ナトリウム・PCB分析用

シリカゲル・メルク製 Kieselgel 60, 70~230mesh を 160℃で3時間以上活性化し、30分間放冷して使用する。

【器具】

シリカゲルカラム・クロマト管(10mm×30cm)にシリカゲル5gをn-ペンタンで湿式充てんし無水硫酸ナトリウム1gを積層したものを使用する。

ガラス器具・分液ロート, 共栓三角フラスコ, 遠沈管, 減圧KD濃縮器, クロマト管

注 解

- (1) 測定時に、ジシクロペンタジエンの前にn-ペンタン由来の不明ピークが出現するので、45℃以下で蒸留して使用する。
- (2) エマルジョンが生成して、静置しても液層が分離しない場合はエタノールを5ml~10ml加える。
- (3) 10ml以下に濃縮するとジシクロペンタジエンが損失する。
- (4) 底質試料量の水分含量の10%相当の塩化ナトリウムを加える。
- (5) n-ペンタン層と水層の間に浮遊物が生じるので石英ウールでろ過し分液ロートに移す。
- (6) カラムはレギュラーポアのOV-1, SE-52, PEG-20Mでも測定可能である。
- (7) ピークの確認は極性の異なったカラムを使用して

行う。

(8) 検出限界及び定量限界は「検出限界等の定め方について」(昭和61年5月29日)により算出した。

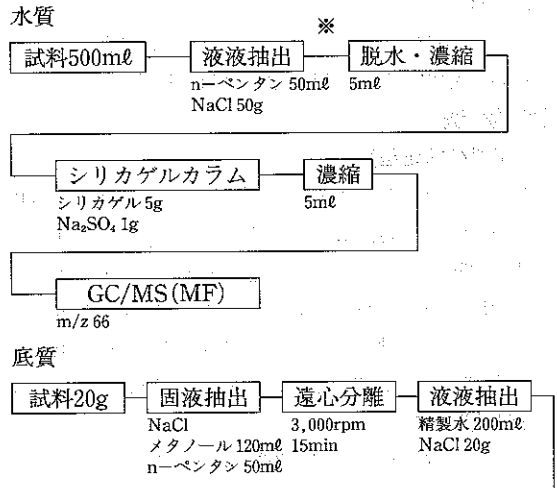
	水	質	
試料濃度 (μg/l)	0.1	0.2	0.3
応答値 (X̄)	2,901	5,976	9,122
標準偏差 (σR)	232	430	266
検出力 (Dn)	0.0139	0.0229	0.0127
検出限界 (D̄×3)	0.049		
定量限界 (D̄×10)	0.165		

	底	質
検出限界推定値 (μg/kg)	1.0	
試料濃度 (μg/kg)	5.0	
分析値 (X̄)	3.39	
標準偏差 (Sc)	0.25	
検出限界 (DL)	0.79	
95%信頼区間	0.51~1.74	

3. 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕



以下水質の※に続く

〔分析法の検討〕

3-1. 検量線 検量線の例を図1に示す。

3-2. 低濃度添加回収実験結果

水質試料500ml, 底質試料20gに標準物質を添加し、本分析法に従って行った回収実験の結果を次頁に示す。

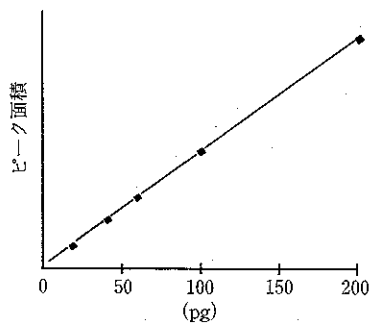


図1 検量線

試料	添加量 (μg)	試料量	回数	回収率 (%)	CV (%)
精製水	0.05	500ml	4	78.6	6.3
河川水	0.1	500ml	4	80.6	4.9
海水	0.1	500ml	4	77.0	5.7
底質	0.1	20g	7	67.8	7.3

3-3. 分解性スクリーニング結果

HPLC 法により測定した結果を下記に示す。

pH	放置時間	初期濃度 (μg/ml)	1時間放置後 (%)	5日間放置後	
				暗所 (%)	光照射 (%)
5		2.5	102	98	—
7		2.5	100	99	93
9		2.5	97	99	—

3-4. 抽出条件の検討

(1) 溶媒抽出法

溶媒抽出は、n-ヘキサン、ジクロロメタン、ベンゼン、n-ペンタンについて検討した。各溶媒とも1回の抽出で85%以上の抽出率であったが、n-ペンタン以外の溶媒ではジクロロペンタジエンの濃縮損失が認められたので、抽出溶媒はn-ペンタンとした。

塩析効果について、塩濃度を0, 2, 5, 10, 15, 20%としてn-ペンタンで抽出したところ、塩濃度10%以上で抽出率が95%以上となったので、抽出時に試料に対し10%の塩化ナトリウムを添加した。pHの変化による抽出率への影響はなかった。

(2) 蒸留等による抽出法

精製水500mlに標準品200μgを添加し、単蒸留を行ったところ、最初の50mlで38%留出したが、その後は留出しなかった。またヘキサン5mlを使用

し60分~90分間循環式水蒸気蒸留を行ったが回収率は60%~70%と低く、蒸留による抽出方法は採用できなかった。その他XAD樹脂、ODSカラムによる固液抽出についても検討したが、いずれも回収率は70%に満たなかった。

3-5. クリーンアップの検討

シリカゲル、フロリジル、アルミナによるカラムクロマトについて検討した結果、ジシクロペンタジエンはいずれのカラムにも分配、吸着がほとんどなかった。シリカゲル、アルミナに硝酸銀を0.1%~1%添加し、さらに検討したところ硝酸銀0.1%添加で保持時間は顕著に長くなったが、回収率が90%弱で、再現性も悪かったので、シリカゲル5gを使用することにした。シリカゲルカラムの溶出パターン

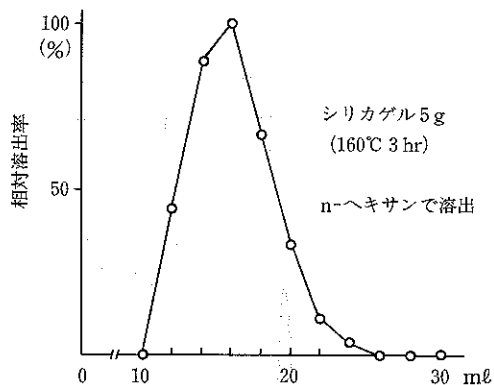


図2 シリカゲルの溶出パターン

を図2に示す。

3-6. GC/MS (MF) 質量数の設定

ジシクロペンタジエンのマススペクトルを図3に示す。マススペクトルからMF測定にはm/z66を使用することにした。m/z39はバックグラウンドが高く使用できなかった。

3-7. クロマトグラム

図4にSPB-1, 図5にWAX-10を使用した実試料の代表的なマスフラグメントグラムを示す。標準底質から検出限界以下であるが、ジシクロペンタジエンのピークが認められた。

3-8. 標準底質のTIC

図6に標準底質に標準品を25μg添加したTICを示す。なお回収率は2回行い、70%と79%であっ

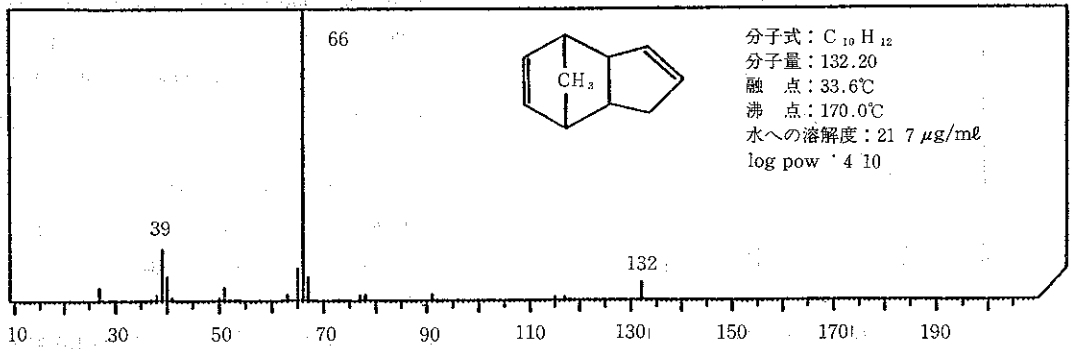


図3 ジシクロペンタジエンのマススペクトル

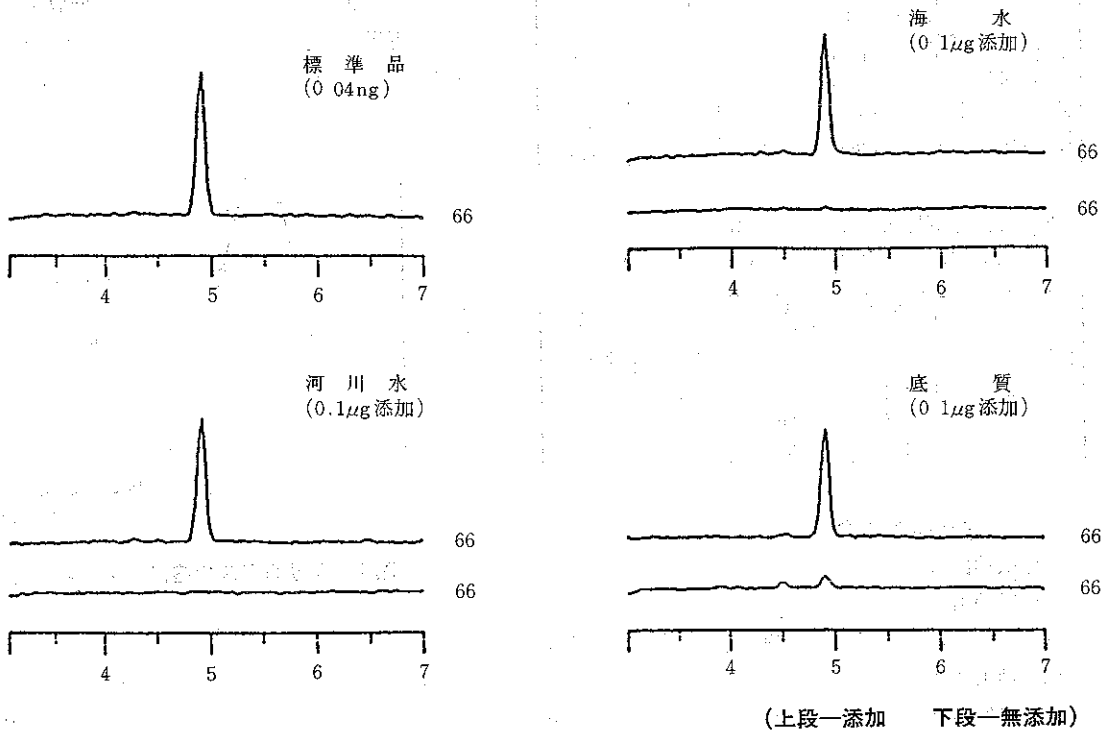


図4 実試料のマスフラグメントグラム (SPB-1)

た。

3-9. 追加解説

(1) クリンアップの展開溶媒について、ペンタンを使用する場合は試薬由来の妨害ピークを除去するため蒸留精製を行い用いるが、ロットにより1回蒸留では十分精製されず、2回蒸留をおこなわなければならない。操作の簡便さを考慮して、妨害のないヘキサンを使用した。

(2) 前処理の溶媒濃縮について、常圧と減圧濃縮の

比較検討を行ったところ、常圧では約10%の濃縮損失が認められ、減圧ではほとんど濃縮損失がなかった。溶媒濃縮は減圧で行った。常圧では減圧濃縮に比べ約2倍の時間がかかり濃縮時間が長くなると損失が大きくなるものと考えられる。なお、濃縮時の水浴温度は、ペンタンの沸点が $36.1^{\circ}C$ と低いため $30\sim 33^{\circ}C$ で行った。

(3) GC/MSへの注入は、今回スプリットレスで行ったがワイドボアカラムの場合は操作の簡便等

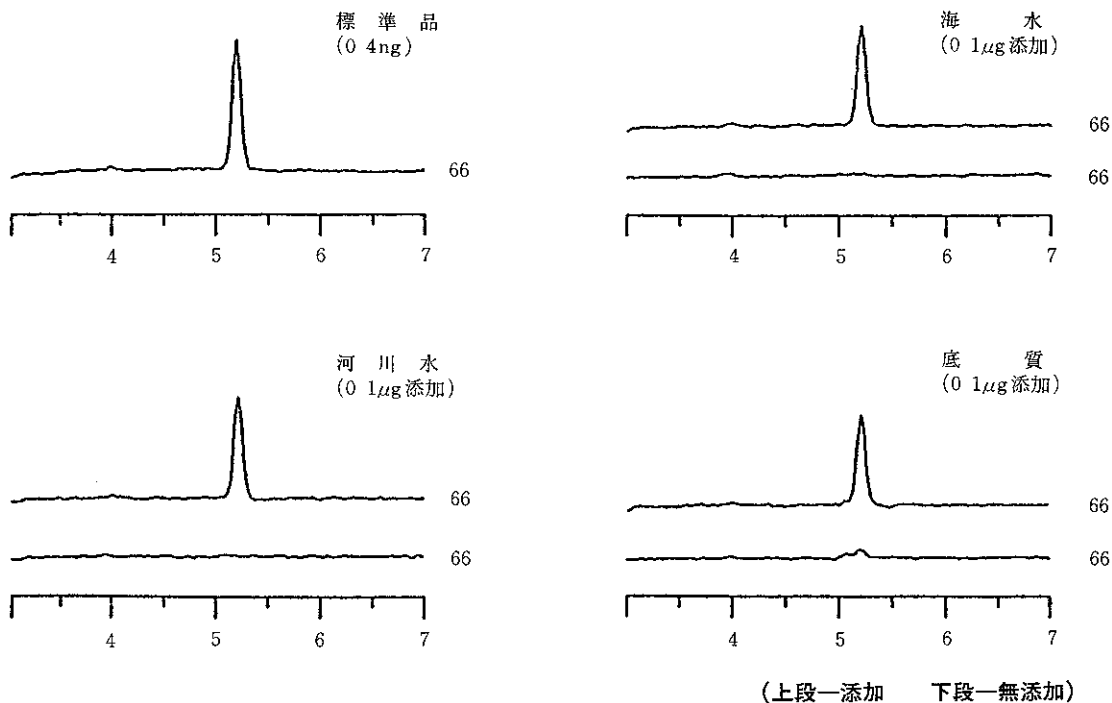


図5 実試料のマスフラグメントグラム (WAX-10)

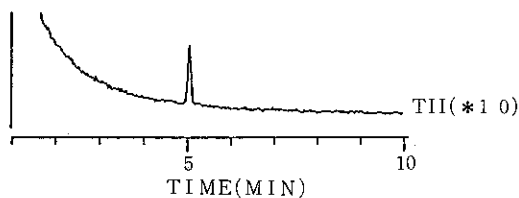


図6 標準底質のTIC

からダイレクト注入の方が良いと考えられる。

【評価】

本分析法により、環境中に ppb レベルで存在するジシクロペンタジエンの定量を行うことができる。

参考文献

- 1) 環境庁保健調査室編, 昭和 52 年度化学物質分析法開発調査報告書
- 2) 杉本成子, 鳴田勝・関税中央分析所報 25, 35-41(1985)

あとがき

本分析法により、環境庁実施の平成元年度化学物質環境調査が全国 21 地点で行われた。

(公害検査課 水質検査係)