

水質および底質中のクロロベンゼン，スチレン，1-メチルエテニルベンゼン，2,4-ジクロロトルエンの分析法について

Analytical Methods of Chlorobenzene, Styrene, 1-Methylethenylbenzene, and 2,4-Dichlorotoluene in water and sediment

担当者 小田達也 西野茂幸

1.はじめに

本報告は、平成8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・底質中のクロロベンゼン、スチレン、1-メチルエテニルベンゼン、2,4-ジクロロトルエンの分析法の開発を検討したものである。

水質試料は、パージ&トラップを行い、GC/MS-SIMで測定する。底質試料は、単蒸留を行った後、水質試料と同様に測定する。

また、SPME(Solid Phase Micro-extraction)法でも測定可能である。

2.パージ&トラップ法

2-1 分析法

(1)試料の前処理

・水質試料

試料5mlをシリンジにとり、内部標準物質として0.25 µg/mlのp-プロモフルオロベンゼンを2 µl加え、パージ管に注入し、パージさせる。これをTenax管にトラップした後、加熱脱着し、GC/MS-SIMで測定する。

・底質試料

試料2gをフラスコにとり、蒸留水200mlを添加し、蒸留を行う。(注)受け器には、精製水20mlを入れ30ml程度蒸留し、50mlにメスアップする。(注)この時受け器は氷冷する。この試料を水試料と同様に測定する。(注)

(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」と同様に操作を行い、得られたものを空試料液とする。

(3)測定

・Purge & Trap条件

使用機種:Tekmar LSC-2000

吸着管:Tenax(注)

Standby:38

Purge:4min

Dry Purge:4min

Desorb:6min at 180

Bake:8min at 230

Cryo Cooledown:Not(注)

Transfer Line:0.53mm

・GC/MS条件

使用機種:MS AUTOMASS 50

GC HP 5890

使用カラム:VOCOL 0.25mm×30m, 膜厚1.5 µm

カラム温度:40 (1min)-10 /min-220 (1min)

キャリアガス:ヘリウム

インタ-フェ-ス温度:250

イオン源温度:220

イオン化電圧:70V

イオン化電流:300 µA

モニタ-質量数:m/z

クロロベンゼン 112,114

スチレン 104,102

1-メチルエテニルベンゼン 118,117

2,4 - ジクロロトルエン 125,160

p-プロモフルオロベンゼン 174

・定量

試料5mlに内部標準液2μlを加えパージさせ、GC/MSに注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積と内部標準物質のピーク面積の比から検量線により定量値を求める。

・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。

クロロベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5.0ml	0.0105 μg/l	0.0350 μg/l
底質試料	2.0g	1.11 μg/kg	-

スチレン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5.0ml	0.0097 μg/l	0.0326 μg/l
底質試料	2.0g	1.02 μg/kg	-

1-メチルエチルベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5.0ml	0.0104 μg/l	0.0348 μg/l
底質試料	2.0g	1.25 μg/kg	-

2,4-ジクロロトルエン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	5.0ml	0.0087 μg/l	0.0291 μg/l
底質試料	2.0g	1.76 μg/kg	-

(4) 試薬・器具

・試薬

クロロベンゼン, スチレン, 1-メチルエチルベンゼン (1-メチルスチレン), 2,4-ジクロロトルエン, p-プロモフルオロベンゼン

アセトン

精製水: Milli-Q SP超純水装置 (Millipore製) で精製したものを500ml蒸留し、留分を50ml程度出した残分を冷却し使用する

沸石

・器具

5mlシリンジ, 10μlシリンジ

500mlフラスコ, 共栓付50mlメスシリンダ

蒸留用具

これらのガラス器具は、精製水で十分洗浄後使用する。

注 解

消泡剤の中にはスチレンの妨害ピークを含むものがあるので使用しない。

受けとして、メタノールを使用した方が回収率が良いが、メタノールの中にスチレンの妨害ピークを含むものがあるので、精製水で受けることとした。

スチレン等は精製水では揮発しやすいので、蒸留後速やかにGC/MS測定を行う。

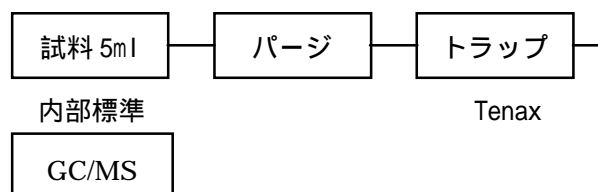
吸着管はTenaxの他にBTEXTRAPでもよい。

液体窒素を用いたクライオフォーカスを行った場合、比較的低沸点のクロロベンゼンとスチレンのピーク形状が良くなる。

2-2 解説

(1) フロ - チャ - ト

(水質試料)



(底質試料)



(2) 分析法の検討

・試料の濃縮・抽出法の検討

水質試料において、これら4物質は液液抽出(ヘキサン)、固相抽出(PS-2, ENVI-CARB)などの方法で抽出可能である。しかし、揮発性が高いために、抽出操作を行っても、溶媒を濃縮する際に揮散する恐れがある。そのため、パージ&トラップとSPMEで測定することにした。

底質については、単蒸留を行い、パージ&トラップすることとした。精製水250mlに標準品を添加し

て単蒸留を行い,流出液20mlごとの回収率を調べると,最初の20mlで流出は完了する。蒸留時間を長くするとスチレン等が揮散してしまう恐れがあるので,約30mlで蒸留を終了することとした。

(3)低濃度添加回収試験結果

水質試料5.0ml,底質試料2.0gに標準品を添加し,本分析法に従って行った添加回収試験の結果を下記に示す。

クロロベンゼン

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	135	6.0
精製水	5.0ml	0.0002	4	102	6.3
精製水	5.0ml	0.0003	4	101	4.7
河川水	5.0ml	0.0004	3	99	9.4
海水	5.0ml	0.0004	3	97	4.5
底質	2.0g	0.010	7	61	11.6

スチレン

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	142	3.4
精製水	5.0ml	0.0002	4	104	3.4
精製水	5.0ml	0.0003	4	98	6.8
河川水	5.0ml	0.0004	3	89	5.4
海水	5.0ml	0.0004	3	89	3.1
底質	2.0g	0.010	7	58	11.0

1-メチルエテニルベンゼン

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	123	9.0
精製水	5.0ml	0.0002	4	104	2.2
精製水	5.0ml	0.0003	4	105	6.4
河川水	5.0ml	0.0004	3	83	10.0
海水	5.0ml	0.0004	3	93	4.7
底質	2.0g	0.010	7	60	13.3

2,4-ジクロロトルエン

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C.V.(%)
精製水	5.0ml	0.0001	4	118	4.0
精製水	5.0ml	0.0002	4	102	3.3
精製水	5.0ml	0.0003	4	108	5.5
河川水	5.0ml	0.0004	3	95	4.4
海水	5.0ml	0.0004	3	97	10.5
底質	2.0g	0.010	7	97	11.5

(4)マススペクトル

図1から4に各物質のマススペクトルを示す。

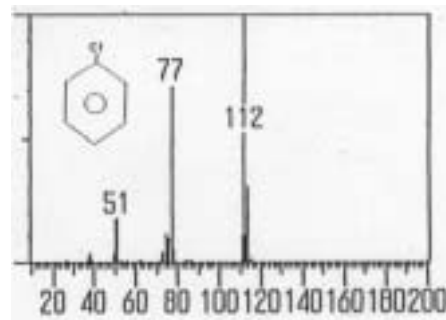


図1 クロロベンゼンのマススペクトル

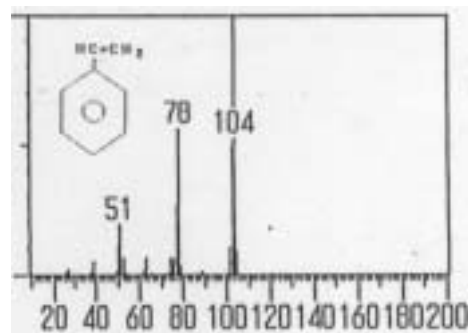


図2 スチレンのマススペクトル

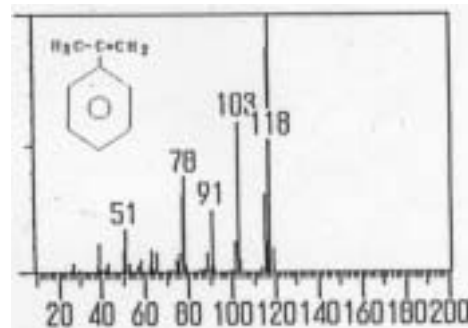


図3 1-メチルエテニルベンゼンのマススペクトル

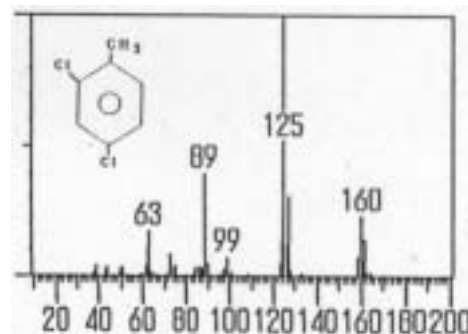


図4 2,4-ジクロロトルエンのマススペクトル

(5)クロマトグラム

図5に標準品のマスクロマトグラムを示す。

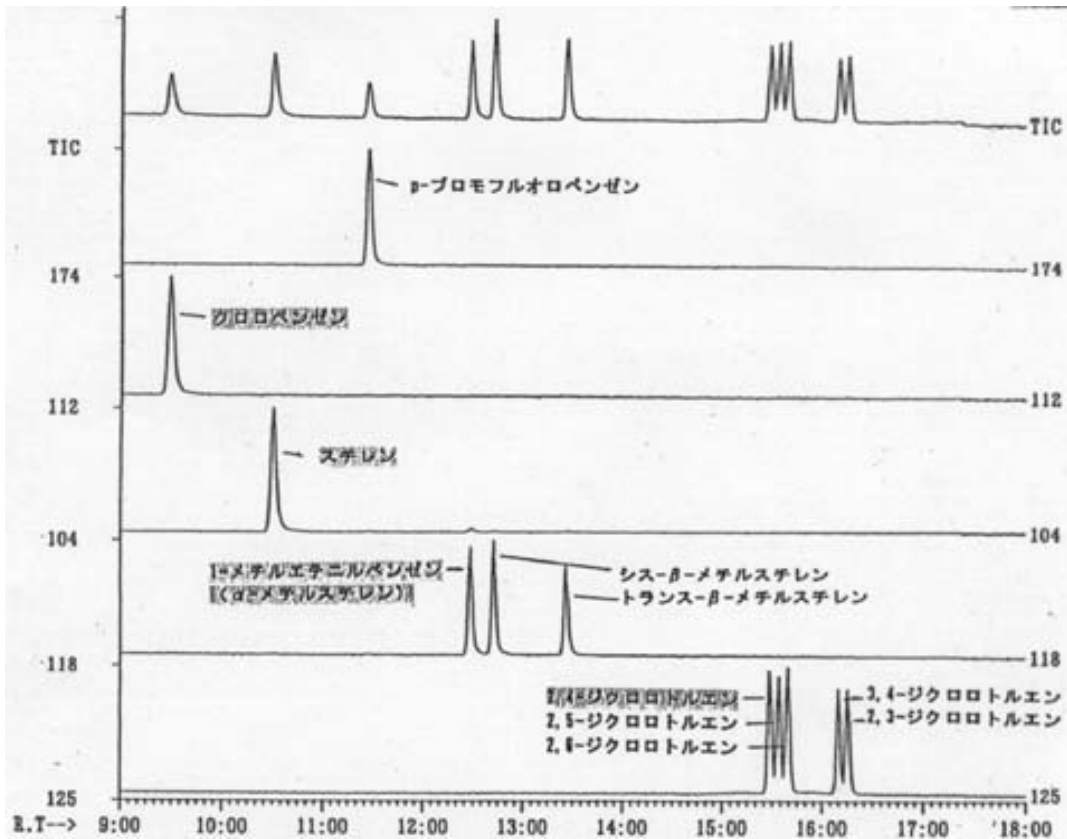


図5 標準品のマスクロマトグラム（パージ&トラップ法）

3. SPME法

3-1 分析法

(1)試料の前処理及び調製

・水質試料

試料4mlをバイアルビンにとり，内部標準物質として2.5 μg/mlのp-ブロモフルオロベンゼンを4 μl および炭酸カリウム5gを添加してかくはん子を入れ密栓し，手で振り混合する。次に100 μmポリジメチルシロキサン型SPMEファイバーをバイアルビンに差し込み，固相ファイバーをヘッドスペース部に露出させ，スターラーで気泡が起きない程度に攪拌しながら10分間室温で分配抽出を行う。抽出後，速やかにGC/MSに導入する。（注）

・底質試料

パージ&トラップ法と同様に蒸留し，水質試料と

同様にSPMEで測定する。

(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

カラム温度:40 (2min)-10 /min-220 (1min)

注入口温度:250

注入方法:スプリットレス(2分後パージ)

他はパージ&トラップと同じ

(4)定量

精製水4mlに内部標準物質標準液4 μl および炭酸カリウム5gを加えSPME抽出後，GC/MSに注入し，得られたクロマトグラムのピク面積と内部標準物質のピク面積の比から検量線により定量値を求める。

(5)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。

クロロベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4ml	0.268 µg/l	0.893 µg/l
底質試料	2g	1.78 µg/kg	-

スチレン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4ml	0.157 µg/l	0.525 µg/l
底質試料	2g	1.62 µg/kg	-

1-メチルエチルベンゼン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4ml	0.236 µg/l	0.788 µg/l
底質試料	2g	1.17 µg/kg	-

2,4-ジクロロトルエン

	試料量	検出限界	定量限界
水質試料	4ml	0.363 µg/l	1.21 µg/l
底質試料	2g	0.697 µg/kg	-

(6)試薬・器具

・試薬

炭酸カリウム：600 で5時間以上加熱処理

・器具

SPMEファイバー：100 µmポリジメチルシロキサン

(注)

SPMEホルダー

バイアルピン：7ml，セプタム付

スターラー，攪拌子

他は試薬，器具ともにパージ&トラップと同一のものを使用（5mlシリンジを除く）

注 解

注入後，20分程度注入口に刺したままにしておくと，次の分析への汚染が少なくなる。

測定前にヘリウムを流した注入口で250 1時間エージングを行う

(1)フロ - チャ - ト

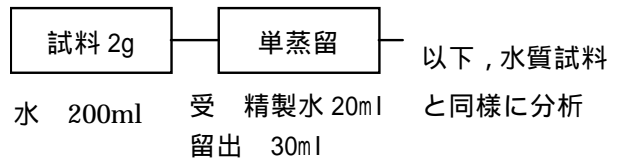
(水質試料)



内部標準

クイオフォ加なし

(底質試料)



(2)SPME抽出の検討

7mlバイアルに炭酸カリウムを加えない場合，各5 µg/lの溶液を5ml，炭酸カリウムを4g添加した場合各5 µg/lを4ml加え40分SPME抽出を行った

液相に浸漬し，炭酸カリウムを加えなかった場合のピーク面積と比べると，ヘッドスペースで，炭酸カリウムを加えたものの方が約2～7倍大きくなった。

また，塩化ナトリウム（飽和量）を加えても炭酸カリウムの方がピーク面積が大きかった。

(3)低濃度添加回収試験結果

クロロベンゼン

試料	試料量	添加量 (µg)	回数	回収率 (%)	C.V. (%)
精製水	4.0ml	0.0002	4	108	6.8
精製水	4.0ml	0.0004	4	101	5.2
精製水	4.0ml	0.0008	4	100	4.0
河川水	4.0ml	0.0004	3	97	2.4
海水	4.0ml	0.0004	3	98	6.0
底質	2.0g	0.010	7	55	20.4

スチレン

試料	試料量	添加量 (µg)	回数	回収率 (%)	C.V. (%)
精製水	4.0ml	0.0002	4	102	9.1
精製水	4.0ml	0.0004	4	98	0.9
精製水	4.0ml	0.0008	4	96	2.1
河川水	4.0ml	0.0004	3	97	1.4
海水	4.0ml	0.0004	3	92	5.7
底質	2.0g	0.010	7	57	18.1

1-メチルエチニルベンゼン

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C.V.(%)
精製水	4.0ml	0.0002	4	100	6.2
精製水	4.0ml	0.0004	4	106	2.9
精製水	4.0ml	0.0008	4	106	4.4
河川水	4.0ml	0.0004	3	95	3.1
海水	4.0ml	0.0004	3	88	2.5
底質	2.0g	0.010	7	55	13.3

2,4-ジクロロトルエン

試料	試料量	添加量 (μg)	回数	回収率 (%)	C.V.(%)
精製水	4.0ml	0.0002	4	92	11.3
精製水	4.0ml	0.0004	4	109	7.2
精製水	4.0ml	0.0008	4	108	4.9
河川水	4.0ml	0.0004	3	93	3.4
海水	4.0ml	0.0004	3	85	3.4
底質	2.0g	0.010	7	74	5.9

(4) マスクロマトグラム

図6に標準品のマスクロマトグラムを示す。

本調査の詳細は、「平成8年度化学物質分析法開発調査報告書」(環境庁環境保健部環境安全課)に示してある。

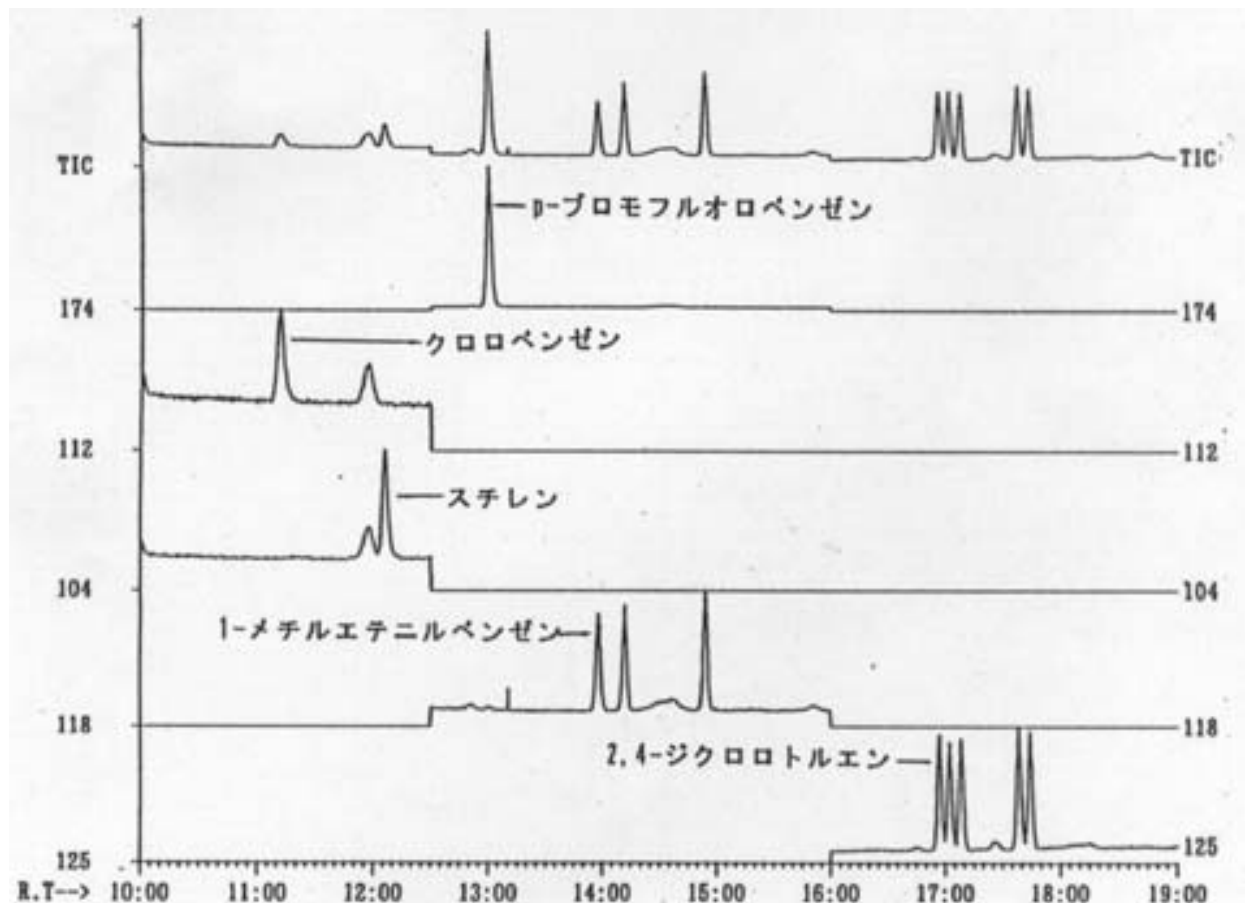


図6 標準品のマスクロマトグラム (SPME法)