

## 水質中及び底質中のメタクリル酸2 エチルヘキシル,メタクリル酸2 (ジエチルアミノ)エチル,メタクリル酸2 (ジメチルアミノ)エチル,メタクリル酸2 ヒドロキシエチルの分析法について

### Analytical Method of 2-Ethylhexyl methacrylate, 2-(Diethylamino)ethyl methacrylate, 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate and 2-Hydroxyethyl methacrylate in Water and Sediment

担当者 菅原雅哉 小田達也 西野茂幸

#### 1. はじめに

本報告は,平成10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・底質中のメタクリル酸2 エチルヘキシル,メタクリル酸2 (ジエチルアミノ)エチル,メタクリル酸2 (ジメチルアミノ)エチル及びメタクリル酸2 ヒドロキシエチルの分析法を開発,検討したものである。

水質試料については固相抽出後,ジクロロメタンで溶出しGC/MS-SIMで定量する。固相カラムは,エチルヘキシル及びヒドロキシエチルについてはAC-2を,ジエチルアミノエチル及びジメチルアミノエチルはtC18を用いる。

底質試料については,エチルヘキシルはアセトニトリルで抽出後にヘキサンと精製水を加え液液抽出を行い,脱水,濃縮後,得られた濃縮液をシリカゲルカラムでクリーンアップしてGC/MS-SIMで定量する。ヒドロキシエチルはアセトニトリルで抽出・濃縮後に,ヘキサンと精製水を加えクリーンアップした後,AC-2を用い固相抽出を行う。ジエチルアミノエチル及びジメチルアミノエチルは回収できなかった。

#### 2-1 分析方法

##### (1)試料の前処理及び調製

###### ・水質試料

エチルヘキシル及びヒドロキシエチルは,試料5

00mlを固相カラムAC-2<sup>(1)</sup>に,ジエチルアミノエチル及びジメチルアミノエチルについては,試料100mlを固相カラムtC18にそれぞれ20ml/minで通過させる。アスピレータで10分間通気乾燥<sup>(2)</sup>した後,ジクロロメタン5mlで溶出する。溶出液に無水硫酸ナトリウムを加え脱水し,窒素ガスで1mlまで濃縮し,内部標準としてナフタレン d8を加え測定試料とする。

###### ・底質試料

試料20gを共栓つき遠沈管に秤量し,アセトニトリル50mlを加え10分間振とう抽出する。抽出液を3,000rpmで10分間遠心分離し,アセトニトリル層を分取する。同様の操作をもう一度行い,アセトニトリル層を合わせる。

エチルヘキシルについては,アセトニトリル層に精製水300ml及びヘキサン50mlを加え5分間振とう抽出する。同様の操作をもう一度行い,ヘキサン層を合わせる。ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加え脱水し,ロータリーエバポレータで5mlまで濃縮した後,クリーンアップのため,シリカゲルカラムに負荷する。カラムをヘキサン5mlで洗浄した後,10%ジクロロメタン-ヘキサン液10mlで溶出させ,窒素ガスで1mlまで濃縮し,内部標準としてナフタレン d8を加え測定試料とする。

ヒドロキシエチルについては,アセトニトリル層をロータリーエバポレータで1mlまで濃縮した後,精製水200ml及びヘキサン50mlを加え5分間振とう

洗浄する。ヘキサン層を捨て同様の操作をもう二度行い、洗浄した水層の全量を固相カラムAC-2に通過させ以下水試料と同様に操作する。

### (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

#### ・GC/MS条件

仕様機種 GC : HP 6 8 9 0  
MS : HP 5 9 7 3 MSD

カラム:

DB WAX (30m × 0.25mm × 0.25 μm)

カラム温度:

50 (2.3min) (20 /min) 200 (0.2min)

キャリアーガス:

He (1.00ml/min)

注入モード:

スプリットレス (2.00min, 20.0ml/min)

注入口温度 : 250

注入量 : 2 μl

イオン源温度 : 230

MSインターフェイス温度 : 280

SIMモニターイオン

エチルヘキシル 70, (112)

ジエチルアミノエチル 86, (113)

ジメチルアミノエチル 58, (71)

ヒドロキシエチル 87, (69)

ナフタレン - d<sub>8</sub> (内部標準) 136

( ): 確認イオン

#### ・定量

試料液に内部標準物質を50ng/mlになるように添加し、2 μlをGC/MSに注入する。得られた試料液と内部標準物質のピーク面積比から検量線により定量する。

#### [ 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。

#### エチルヘキシル

試料量	検出限界	定量限界	底質
500ml	0.027 μg/l	0.089 μg/l	0.486 μg/l

#### ジエチルアミノエチル

試料量	検出限界	定量限界	底質
500ml	0.040 μg/l	0.135 μg/l	-

#### ジメチルアミノエチル

試料量	検出限界	定量限界	底質
100ml	0.080 μg/l	0.266 μg/l	-

#### ヒドロキシエチル

試料量	検出限界	定量限界	底質
500ml	0.025 μg/l	0.084 μg/l	0.885 μg/l

### (4) 試薬・器具

#### ・試薬

メタクリル酸2 エチルヘキシル (98%以上), メタクリル酸2 (ジエチルアミノ)エチル (95%以上), メタクリル酸2 (ジメチルアミノ)エチル (99%以上), メタクリル酸2 ヒドロキシエチル (95%以上) いずれも和光純薬製試薬1級

ナフタレン - d<sub>8</sub>: ISOTECH inc. 製

ジクロロメタン (1000), ヘキサン (1000), メタノール (300), アセトン (300), アセトニトリル (1000): 和光純薬製残留農薬試験用

硫酸ナトリウム (無水): 和光純薬製残留農薬試験用

固相カラム: Sep-Pak Plus AC-2, tC18, Silica Waters製

精製水: MILLI-Q SP.TOC MILLIPORE製

#### ・器具

通水装置: Sep-Pak Concentrator Waters製

濃縮装置: Reacti-Therm PIERCE製

吸引装置: Vacuum system B-179 SHIBATA製

5ml容スピッツ管, 5ml容ガラスシリンジ, 500ml分液ロート

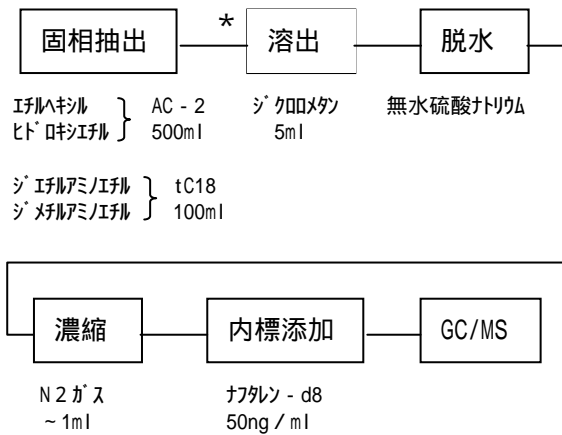
#### 注 解

- 1) AC-2のコンデショニングをする場合、ジクロロメタン5mlだけではではブランク値が高くなるので、ジクロロメタン20ml (数回使用可) ジクロロメタン5ml メタノール5ml 精製水5mlとした。
- 2) 通気乾燥しすぎると回収率が大きく低下する場合がある。

## 2-2 解説

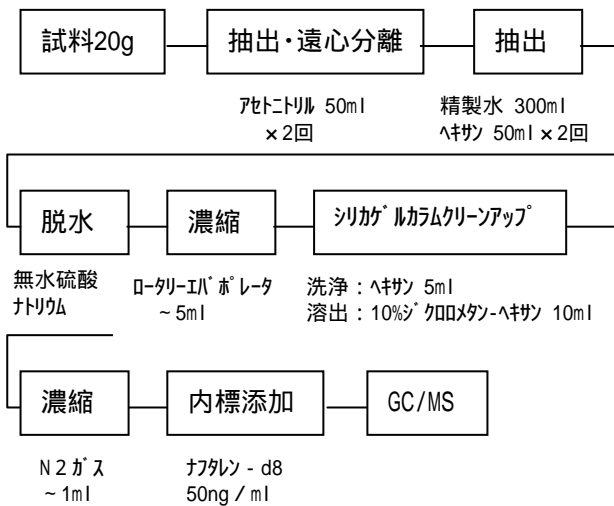
### (1) フロ-チャート

水質試料：

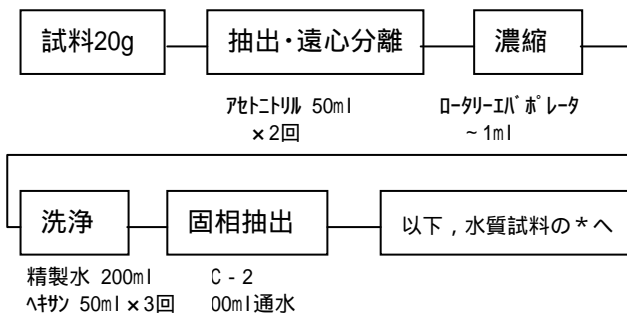


底質試料：

(エチルヘキシル)



(ヒドロキシエチル)



### (2) 分析法の検討

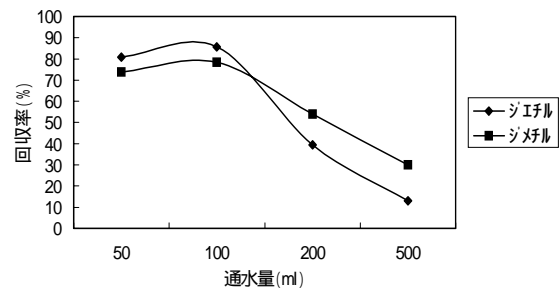
#### ・固相カラムの検討

当初4物質を補足できるカラムとしてPS-2を検討したが、回収率が低いのに加えてpHの影響が大き

いため、エチルヘキシル及びヒドロキシエチルではAC-2を、ジメチルアミノエチル及びジエチルアミノエチルはtC18を用いた。それぞれのカラムについて通水量の検討を行った結果、AC-2は500mlでも問題はなかったが、tC18は通水量によりブレイクスルーが発生したため100mlとした。(図1)

その他の固相カラムとしてC2, tC2, C18, CN, C8, Diol, AcceII QMA, CM, NH2について検討したが、いずれも良い結果は得られなかった。また、固相ディスク(C18, RPS, XC, XD)もエチルヘキシルが60%程度回収できただけだった。

(図1) 通水量と回収率 tC18



#### ・溶出溶媒の検討

溶出溶媒は、ジクロロメタン、アセトン、酢酸エチル、ヘキサンについて検討したが、ジクロロメタンが最も良い結果が得られた。ジメチルアミノエチルの定量に用いている質量数(m/z:58)は、アセトンにより妨害を受けるため、標準試料の希釈調製はヘキサン又はジクロロメタンを用いる。ヘキサンを用いた場合、GC条件によってはジメチルアミノエチルのピーク形状がブロード気味になることがある。

#### ・底質の検討

抽出溶媒を選定するために行った高濃度添加回収実験では、アセトン、メタノール、ジクロロメタン、アセトニトリルのうちアセトニトリルが最も回収率がよかった。引き続き行った添加回収実験(0.5 µg / 20 g)ではジメチルアミノエチル及びジエチルアミノエチルは回収されなかった。蒸留についても検討したが、エチルヘキシル以外はほとんど回収

できなかった。

エチルヘキシル及びヒドロキシエチルは、ヘキサンに対する溶解度が全く異なるため、2通りの方法でクリーンアップを行った。エチルヘキシルについては、ヘキサンで液液抽出し、シリカゲルカラムに負荷した。ヘキサンで洗浄後、10%ジクロロメタン-ヘキサン溶液10mlでほぼ100%の溶出が可能だった。ヒドロキシエチルについては、水溶解度が高いため精製水で抽出後、固相カラムで抽出した。

### (3) 低濃度添加回収試験結果

エチルヘキシル、ヒドロキシエチルはAC-2を用い通水量500mlで、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチルはtC18を用い通水量100mlで、精製水、河川水及び海水について低濃度添加回収実験を行った。結果を(表1)に示す。

(表1) 低濃度添加回収実験結果

#### エチルヘキシル

試料	試料量	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	測定 回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	500ml	0.05	4	70.7	2.9
	500ml	0.1	4	72.2	3.1
	500ml	0.2	4	76.3	1.1
河川水	500ml	0.05	4	69.8	6.4
海水	500ml	0.05	4	59.7	10.0
底質	20g	0.1	7	74.9	4.1

#### ジエチルアミノエチル

試料	試料量	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	測定 回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	100ml	0.002	4	49.9	27.8
	100ml	0.004	4	72.6	21.3
	100ml	0.008	4	77.3	14.2
河川水	100ml	0.01	4	70.0	11.3
海水	100ml	0.01	4	58.8	17.4
底質					

#### ジメチルアミノエチル

試料	試料量	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	測定 回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	100ml	0.01	4	80.3	7.3

	100ml	0.02	4	81.2	15.8
	100ml	0.04	4	83.8	14.4
河川水	100ml	0.02	4	85.3	17.9
海水	100ml	0.02	4	91.4	8.2
底質					

#### ヒドロキシエチル

試料	試料量	添加量 ( $\mu\text{g}$ )	測定 回数	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	500ml	0.025	4	98.4	6.3
	500ml	0.05	4	90.5	5.3
	500ml	0.1	4	92.9	3.7
河川水	500ml	0.05	4	100.5	3.9
海水	500ml	0.05	4	104.0	3.0
底質	20g	0.1	7	74.1	7.6

### (4) マススペクトル

(図2)~(図5)に標準品のマススペクトルを示す。いずれも分子ピークは確認されなかった。

### (5) SIMクロマトグラム

標準品(50ng/ml)のSIMクロマトグラムを(図6)に示す。

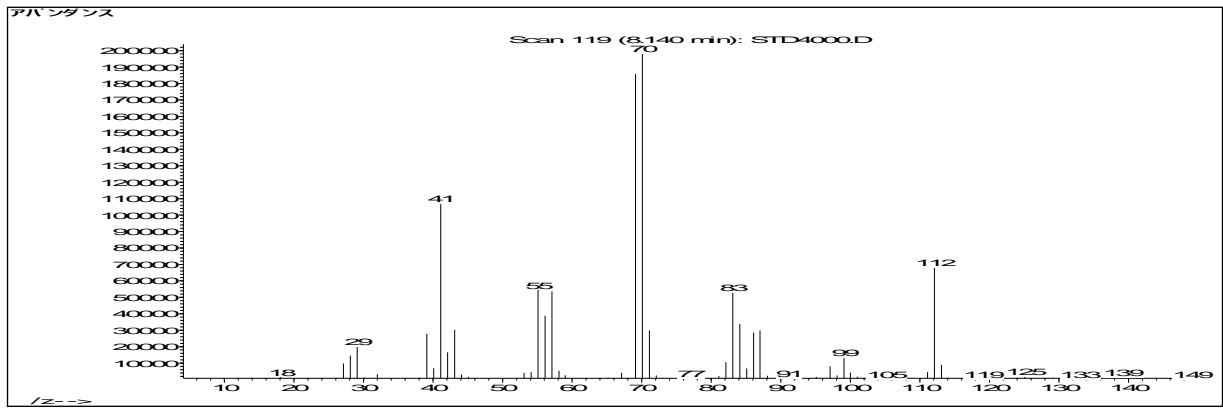
### (6) 環境試料の分析

河川水、海水及び共通底質について、標準品を以下のとおり加えたものと無添加としたもののクロマトグラムを(図7)~(図16)に示す。

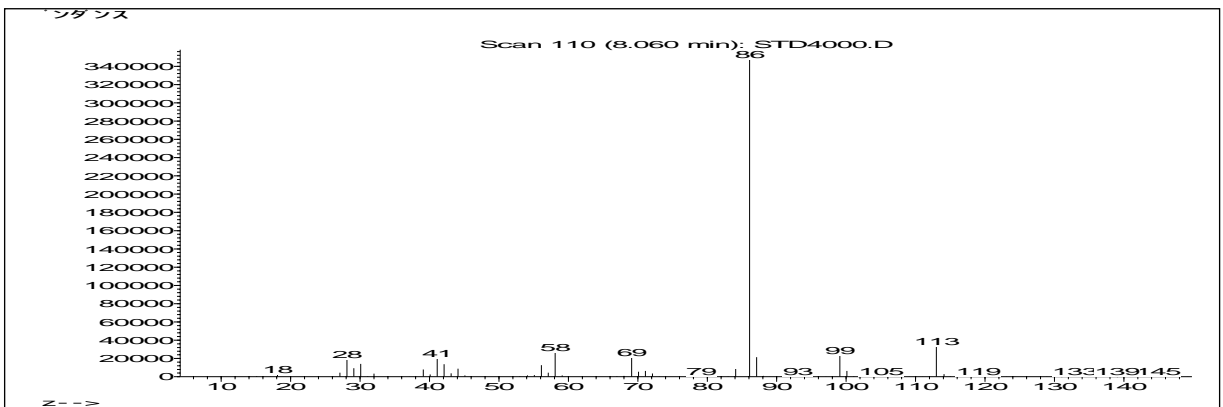
標準品添加量( $\mu\text{g/l}$ )

	河川水	海水	底質
エチルヘキシル	0.1	0.1	5
ジエチルアミノエチル	0.1	0.1	
ジメチルアミノエチル	0.2	0.2	
ヒドロキシエチル	0.1	0.1	5

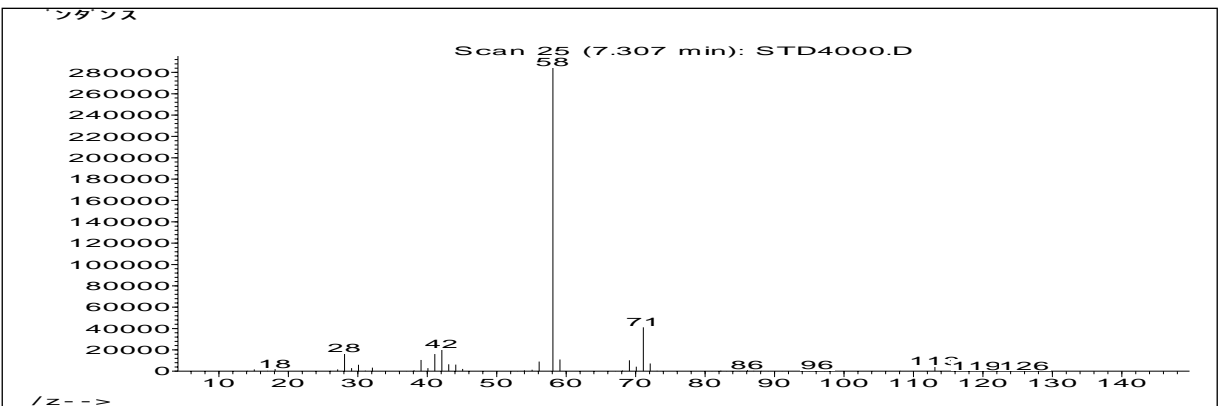
本調査の詳細は、「平成10年度化学物質分析法開発調査報告書(その1)」(平成11年8月 環境庁環境保健部環境安全課)に掲載されている。



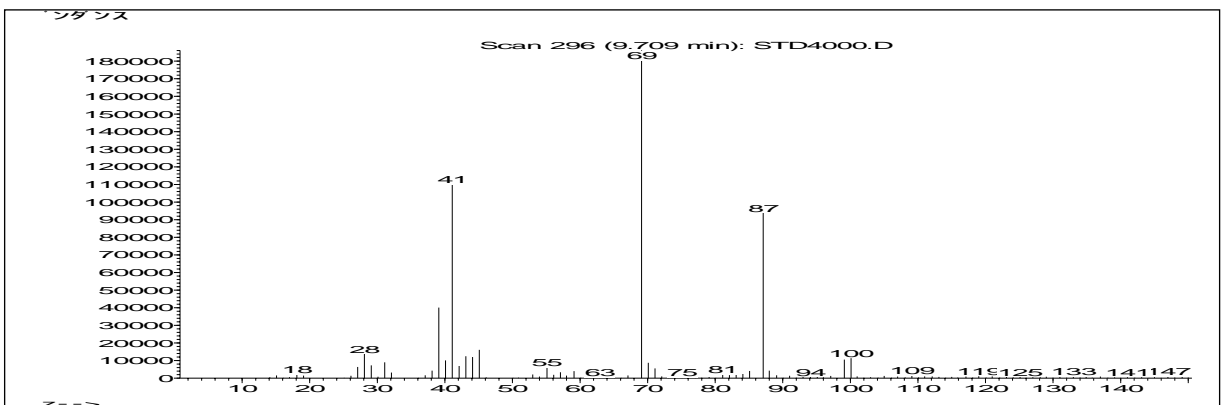
(図2) エチルヘキシルのマススペクトル



(図3) ジエチルアミノエチルのマススペクトル

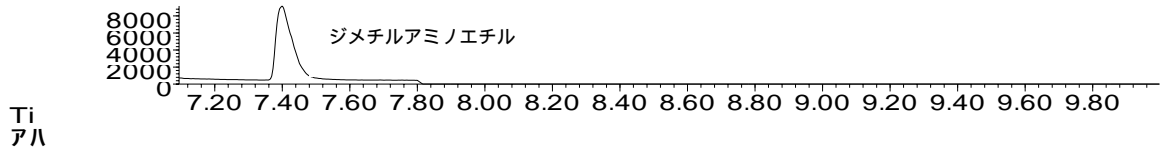


(図4) ジメチルアミノエチルのマススペクトル

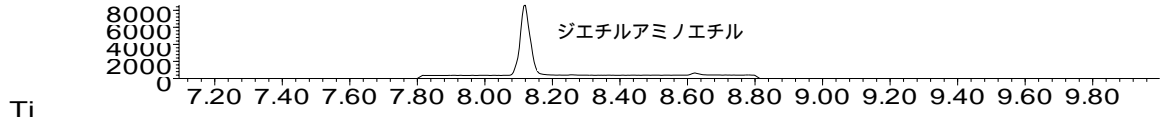


(図5) ヒドロキシエチルのマススペクトル

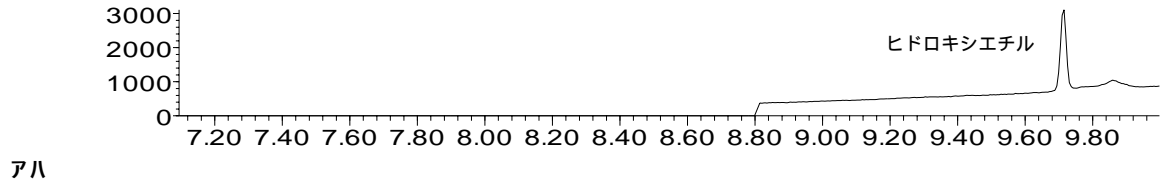
イオン 58.00 (57.70 ~ 58.70): STD0500B.D



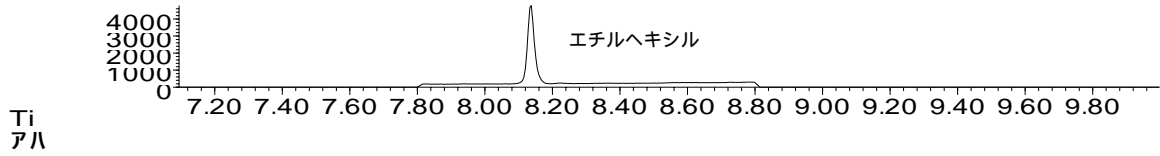
イオン 86.00 (85.70 ~ 86.70): STD0500B.D



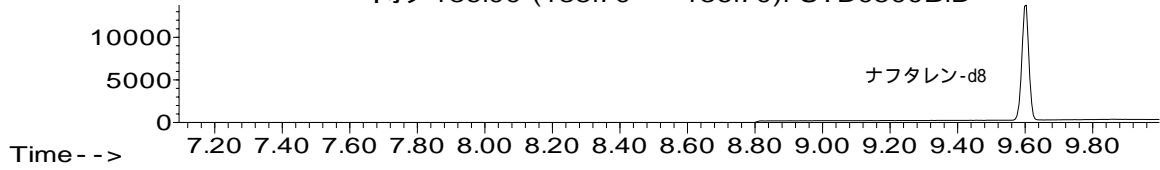
イオン 87.00 (86.70 ~ 87.70): STD0500B.D



イオン 70.00 (69.70 ~ 70.70): STD0500B.D

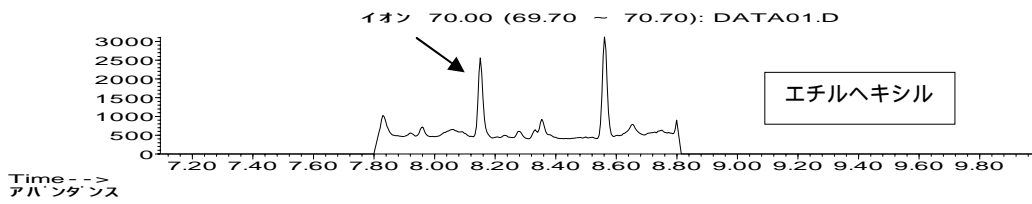


イオン 136.00 (135.70 ~ 136.70): STD0500B.D

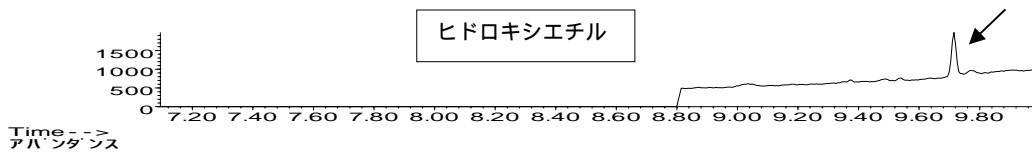


( 図 6 ) 標準品SIMクロマトグラム

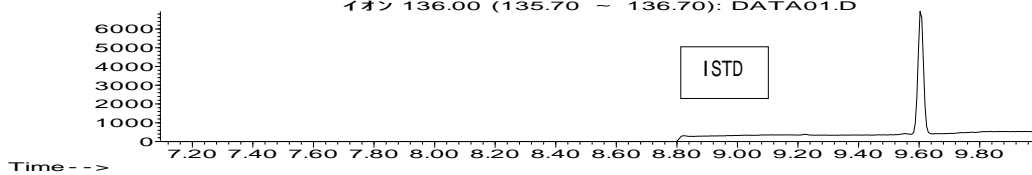
アバundance



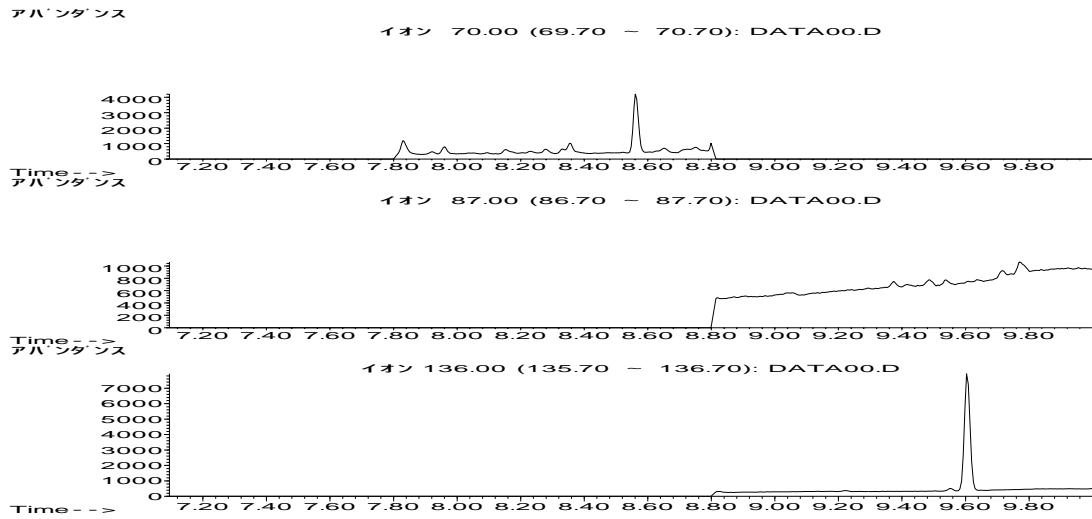
イオン 87.00 (86.70 ~ 87.70): DATA01.D



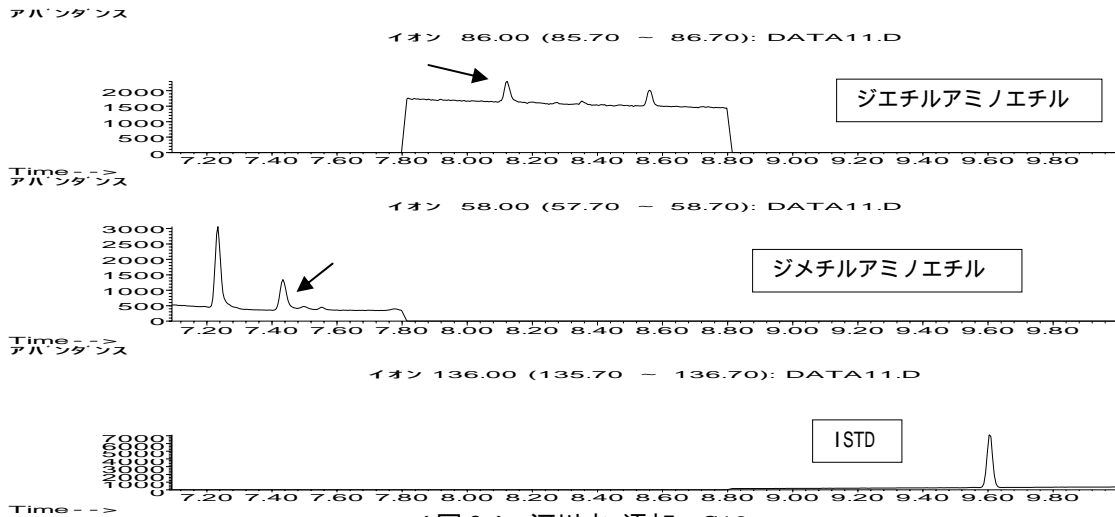
イオン 136.00 (135.70 ~ 136.70): DATA01.D



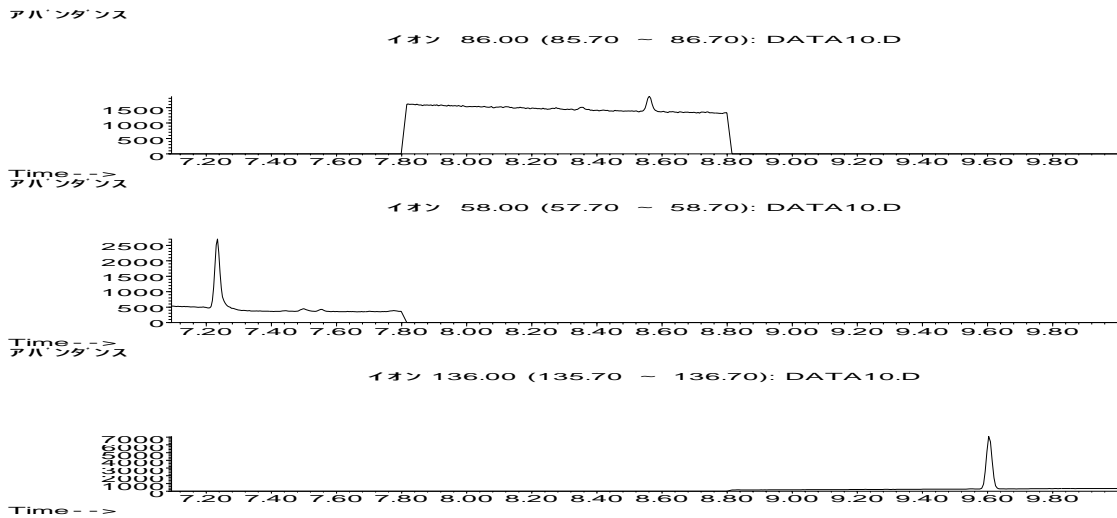
( 図 7 ) 河川水 添加 AC-2



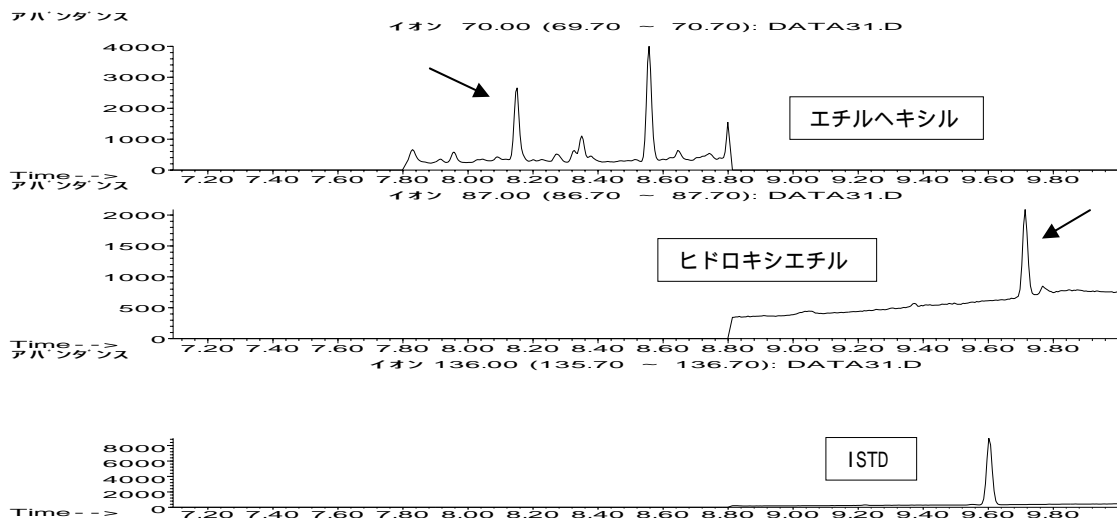
( 図 8 ) 河川水 無添加 AC-2



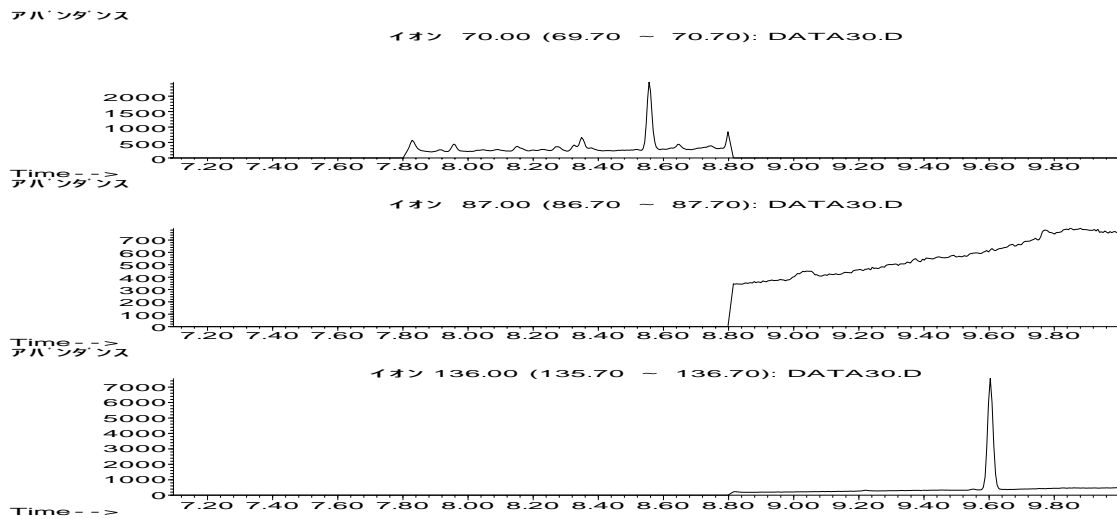
( 図 9 ) 河川水 添加 tC18



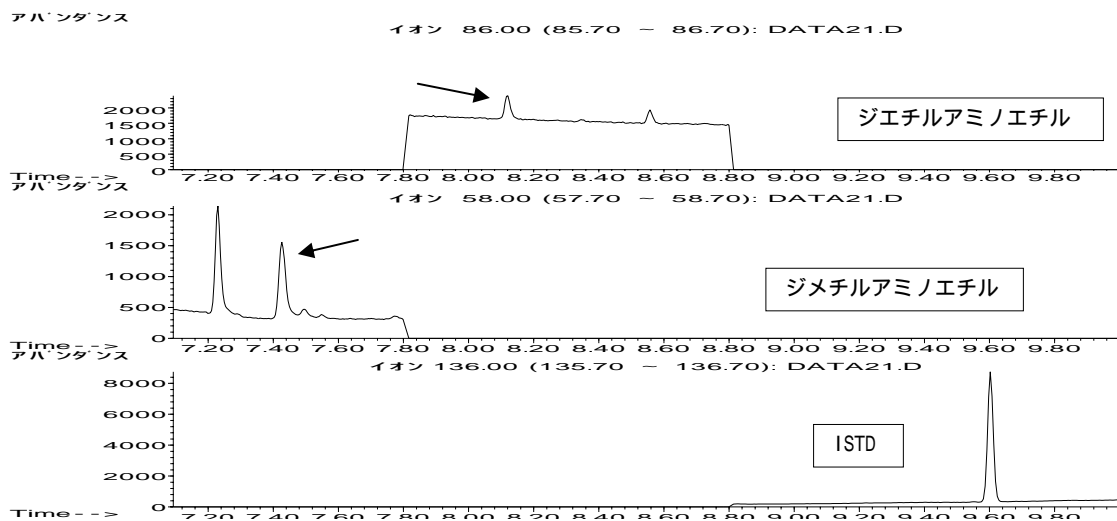
( 図 10 ) 河川水 無添加 tC18



(図 11) 海水 添加 AC-2

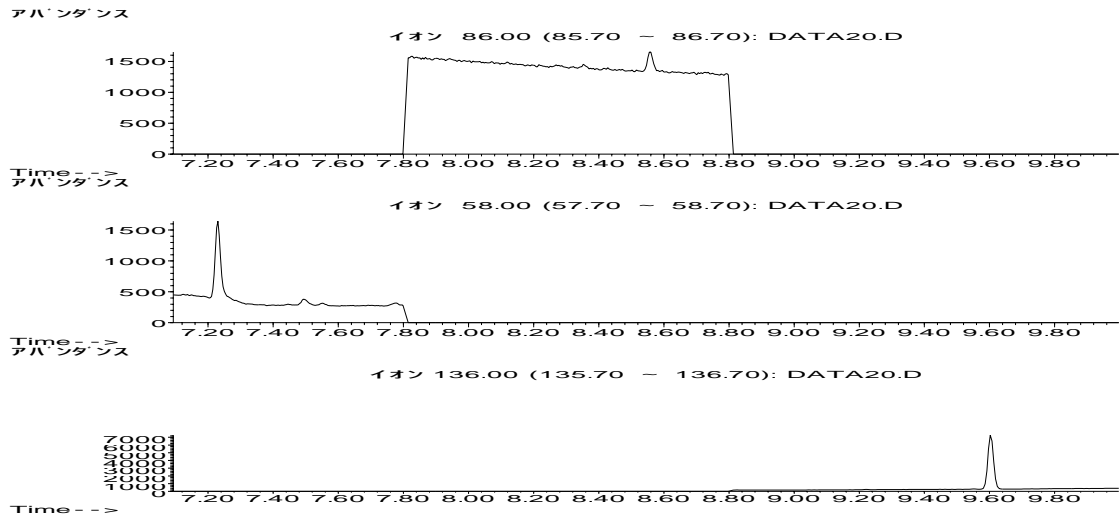


(図 12) 海水 無添加 AC-2

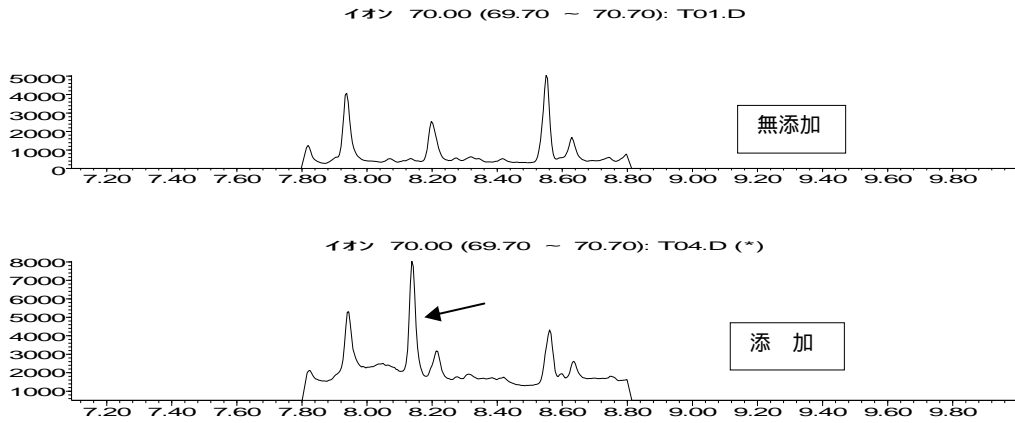


(図 13) 海水 添加 tC18

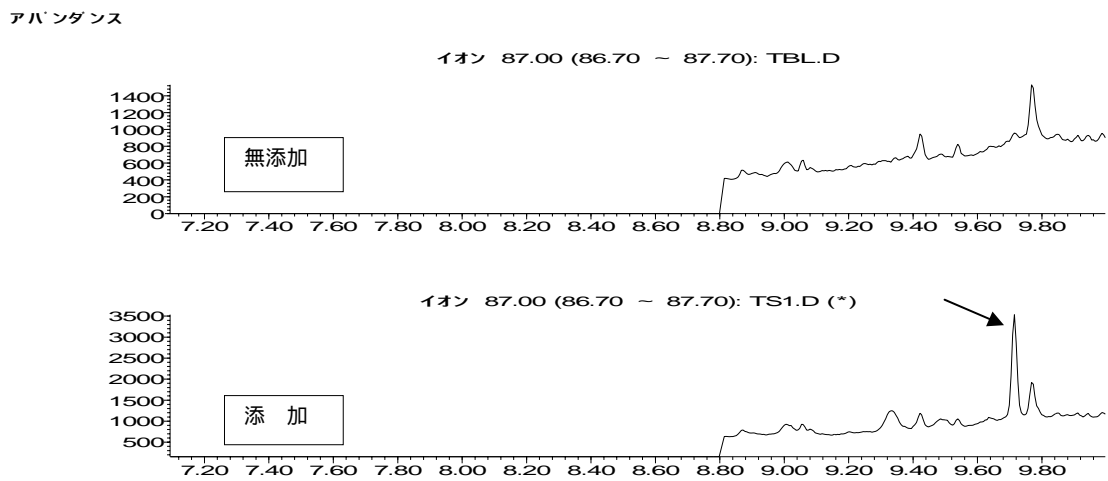




(図14) 海水 無添加 tC18



(図15) 底質 エチルヘキシル



(図16) 底質 ヒドロキシエチル