

水質、底質中のアクリロニトリル、メ タアクリロニトリルの分析法について

Analytical Method of Acrylonitril and Methacrylonitril in Water and Sediment

中島 純夫（現在水質試験所） 西野 茂幸

1 はじめに

本報告は、昭和61年度に環境庁より化学物質分析法開発調査（化学物質環境汚染実態調査の一環）の委託を受け、分析法を開発したものである。

2 分析法

水質試料は、図1の蒸留装置を用いて蒸留し、冷却管を兼ねた外筒管付きクロマト管に充てんしたXAD-4樹脂に吸着させたのち、メタノールで溶出させ、FTD-GCあるいはGC/MS-SIMで定量する。

底質試料は水を加えてホモジナイズした後、硫酸銅を加え、水質試料と同様に操作する。

なお、本法により、プロピオニトリル、イソブチロニトリル、イソブチロニトリル、ノルマルブチロニトリルの同時定量が可能である。

試験法

【試料の前処理】

〔水質試料〕試料500 mlを1000 ml容の丸底フラスコに取り、ガラス沸石を入れ、図1の装置により、毎分2 ml（注1）の速度で蒸留を行う。外筒管付クロマトグラフ管（注2）の外筒に冷却水を流し、クロマト管中にはXAD-4樹脂を約8 cmの長さとなる様にメタノールで充てんし、メタノール20 ml及び沸騰水50 mlで洗浄しておく（注3）。留出流量が30 ml程度となったら分留用の連結管（注4）のコックを開放し、連結管を取り外す。クロマト管の下部コックを締め、クロマト管中にメタノール10 mlを入れ、毎分

0.5 ml程度の速度で溶出させる（注5）。

〔底質〕試料50 gに沸騰水100 mlを加え、ホモジナイザー（注6）でホモジナイズする。これを水200 mlで洗いながら丸底フラスコに移し、硫酸銅1 gを加えた後、水質試料と同様に操作する。

〔空試料液の調整〕沸騰水を用い、水質試料と同様に操作した液を空試料液とする。

〔標準液の調整〕アクリロニトリル、メタアクリロニトリル各々50 mgを正確にはかり、メタノールを加えて正確に50 mlとし、標準原液（約1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）を作成する。この標準原液を沸騰水で順次希釈して段階的に0.025～0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の溶液を作成する。

【測定】（注7）

〔GC-FTDの条件〕

- 1) カラム管：ガラスカラム（2.6 mm ϕ × 2 m）
充てん剤：Gasukuropack 54 80/100メッシュ
カラム温度：190℃ 注入口温度：240℃
キャリアーガス：He 30 ml/min
- 2) カラム管：ガラスカラム（2.6 mm ϕ × 2 m）
充てん剤：担体（Carbopack C）
液相（0.1% SP-1000）
カラム温度：90℃ 注入口温度：150℃

〔GC/MS-SIMの条件〕

- カラム管：ガラスカラム（2.6 mm ϕ × 2 m）
充てん剤：Gasukuropack 54 80/100メッシュ
カラム温度：180℃ 注入口温度：220℃
キャリアーガス：He 30 ml/min

イオン源温度：250℃

セパレータ温度：250℃

イオン化電圧：70eV

測定質量数：アクリロニトリル

(m/z 53, 52, 26)

メタアクリロニトリル

(m/z 67, 41, 26)

〔検量線〕標準溶液 2 μl を GC に注入し、そのピーク高またはピーク面積により作成する。

〔定量〕試料液 2 μl を GC に注入し、得られたピーク高またはピーク面積を検量線と比較して定量値を求める。

〔計算〕

計算値 (μg/ml または μg/kg) = GC 検出量 (ng)

$$\times \frac{\text{最終液量 (ml)}}{\text{GC 注入量 (μl)} \times \text{試料量 (ml または g)}}$$

〔検出限界及び定量限界〕本分析法による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
アクリロニトリル	水質試料	500 ml	0.2	0.7
	底質試料	50 g	2	7
メタアクリロニトリル	水質試料	500 ml	0.4	1.5
	底質試料	50 g	4	15

カラム Gaskropack 54 単位は μg/l
検出量 GC-FTD

試薬・器具

【試薬】

アクリロニトリル：東京化成工業製特級

メタアクリロニトリル：東京化成工業製特級

XAD-4 樹脂：アンパーライト XAD-4 をソックスレー抽出器を用いて残留農薬試験用メタノールで 90℃ 6 時間洗浄する。

メタノール：残留農薬試験用(注 9)

沸騰水：ミリポア社 milli-Q を 30 分間沸騰させ、室温に冷却したもの。(注 10)

【器具】

図 1 の器具を使用する。(注 11)

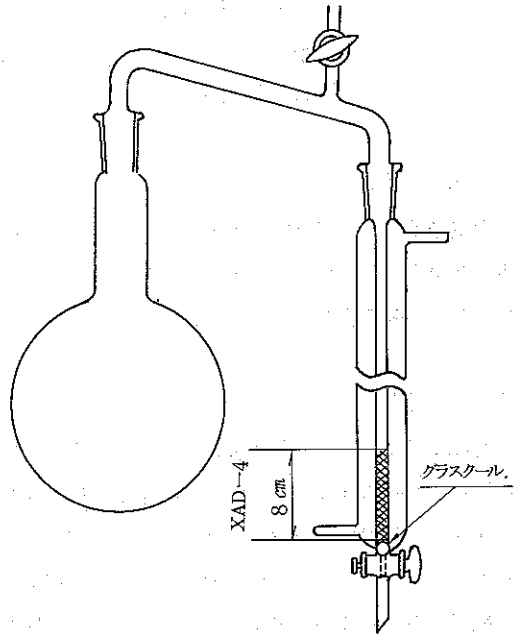


図 1 蒸留装置

注 解

- 1) 火力は流出速度が毎分 2 ml となる様に予め調整しておくが良い。
- 2) 柴田科学器械工業(株) (保温外筒管付, 内径 10mm) を使用したが、自己で作成するのであれば、下部コックはテフロン製が良い。
- 3) XAD-4 樹脂はメタノール中と水中では体積が異なるが、本法での充てん長さはメタノール中の長さである。また、XAD-4 樹脂からも GC クロマトグラム上に妨害ピークが出現することがあるので、メタノール洗浄液を GC に注入し妨害のないことを確認しておく。
- 4) XAD-4 の粒径は 20~50 ヶッシュであるが、留出液が充てんされた XAD-4 の上部にたまり、内圧が高くなることもあり、危険防止のため連結

管にはテフロンコック付の枝管を付けておく。なお、充てんされたXAD-4樹脂は、メタノール20 ml及び沸騰水50 mlで洗浄することにより、繰り返し使用できる。

- 5) メタノールを入れると気泡が発生するので、細かいガラス棒等で気泡を追い出した後、溶出させる。
- 6) KINENATICA 社 POLYTRON 等を用いる。
- 7) ニトリル類の同時分析を行うには、GC-FTD による方が良いが、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルではFTD-GCと同程度の検出感度が得られるなら、GC/MS-SIMが望ましい。
- 8) 「検出限界等の定め方について」(昭和60年6月4日)により求めた。

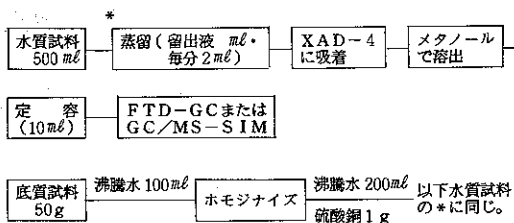
試料名	濃度 (μg/l)	応答値	計算結果	
アクリロニトリル	0.5	152	R = 136.3 σ = 12.45 D ₁ = 0.073	$\bar{D} = 0.065$ $\bar{D} \times 3 = 0.196$ $\bar{D} \times 10 = 0.65$
		122		
		133		
		138		
	1.0	248	R = 241.5 σ = 4.726 D ₂ = 0.031	
		238		
		242		
		238		
	15	327	R = 340.3 σ = 13.10 D ₃ = 0.092	
331				
352				
351				
メタアクリロニトリル	0.5	116	R = 94.75 σ = 16.19 D ₁ = 0.136	$\bar{D} = 0.147$ $\bar{D} \times 3 = 0.442$ $\bar{D} \times 10 = 1.47$
		79		
		86		
		98		
	1.0	159	R = 163.3 σ = 11.62 D ₂ = 0.113	
		149		
		175		
		170		
	15	256	R = 269.25 σ = 21.78 D ₃ = 0.193	
246				
283				
292				

- 9) 開封直後のものを用いる方がよい。
- 10) 用事に調整し、GCによりクロマトグラム上に妨害のないことを確認しておく。

3 解説

【分析法】

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

1 検量線

GC-FTDによるアクリロニトリル及びメタアクリロニトリルの検量線の例を図2に示す。

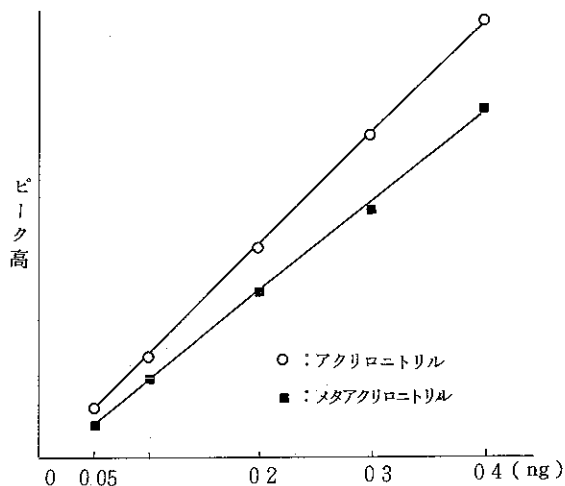


図2 検量線

2 回収実験結果

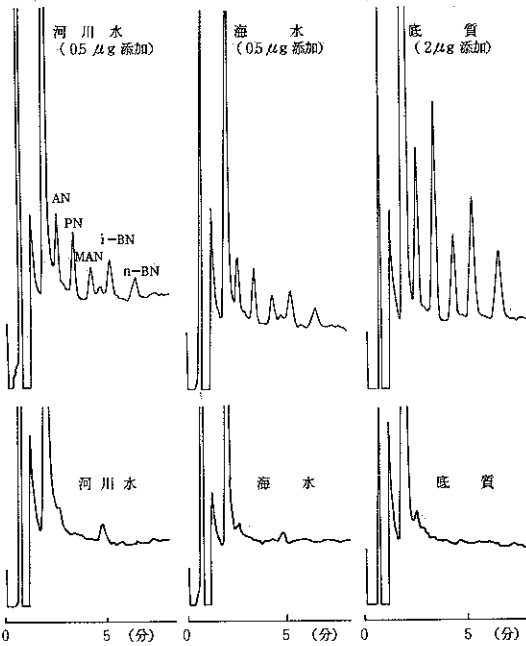
試料	アクリロニトリル				メタアクリロニトリル			
	添加量 (μg)	試料量 (ml)	回収率 (%)	回収率の RSD (%)	添加量 (μg)	試料量 (ml)	回収率 (%)	回収率の RSD (%)
精製水	0.25	500 ml	100	3.3	0.5	500 ml	92.6	7.3
河川水	0.25	500 ml	95.8	3.3	0.5	500 ml	76.9	2.4
海水	0.25	500 ml	90.6	6.4	0.5	500 ml	72.6	12.6
底質	0.25	50 g	87.0	13.7	2.5	50 g	77.3	5.7

3 分解性スクリーニング結果

pH	アクリロニトリル			メタアクリロニトリル		
	放置時間	5日間		1時間	5日間	
		1時間	暗所		暗所	光照射
5	101	98.5	—	102	99.2	—
7	101	98.1	90.0	101	102.	99.2
9	101	88.7	—	93.8	97.7	—

4 FTD-GCのクロマトグラム

各ニトリル類を試料に添加した際の各々のGCカラムによるGC-FTDクロマトグラムを図3と図4に示す。



- AN : アクリロニトリル
- PN : プロピオニトリル
- MAN : メタアクリロニトリル
- i-BN : イソブチロニトリル
- n-BN : ノルマルブチロニトリル

図3 Gasukuropack 54GCカラムによるガスクロマトグラム

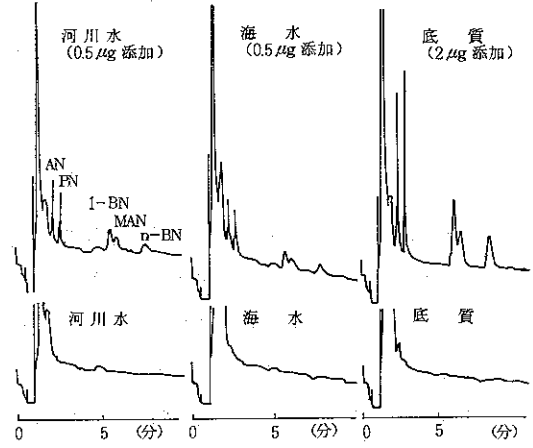
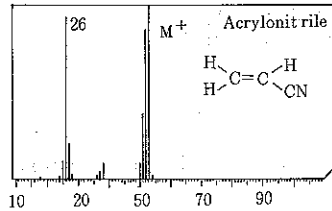
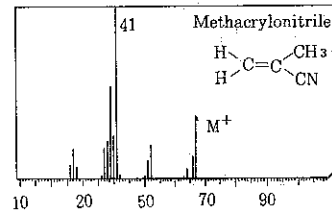


図4 0.1% SP-1000/Carbopack C GCカラムによるガスクロマトグラム

5 GC/MSスペクトル



Acrylonitrile
 分子式: C_3H_3N
 分子量: 53.06
 融点: $-83^\circ C$
 沸点: $77.3^\circ C$
 水溶解度: $> 10 \mu g/ml$
 $\log Pow < 0$



Methacrylonitrile
 分子式: C_4H_5N
 分子量: 67.09
 融点: $-35.8^\circ C$
 沸点: $90.3^\circ C$
 水溶解度: $> 10 \mu g/ml$
 $\log Pow 0.56$ (実測値)

図5 アクリロニトリル, メタアクリロニトリルのマススペクトル及び物性

6 SIMクロマトグラム

各ニトリル標準品のSIMクロマトグラムの例を図6に示す。

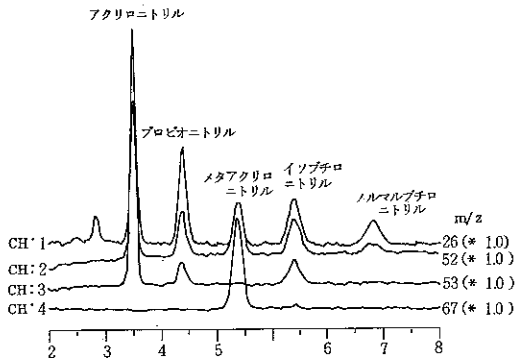


図6 各ニトリルのSIMクロマトグラム (10 ng 注入)

7 ニトリル類の蒸留による留出パターン

沸騰水に各ニトリルを5 μg 添加した際の留出パターンを図7にしめす。これによると各ニトリルを完全に留出させるには50 ml 蒸留する必要があるが、低濃度では30 ml で十分な回収率が得られ、留出液量が多過ぎるとアクリロニトリルの回収率が低下する。

なお、高濃度にニトリル類を含む試料ではXAD-4 にトラップする必要はなく、留出液を直接GC に注入すると良い。

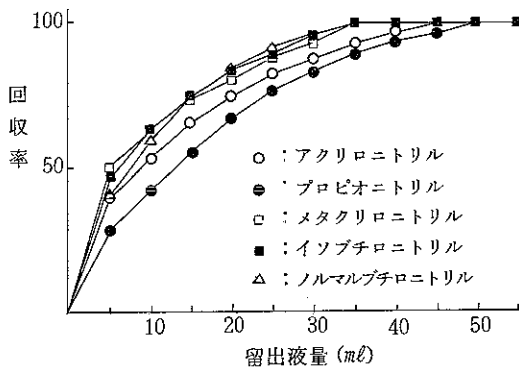


図7 ニトリル類の蒸留による留出パターン

8 XAD-4 樹脂充てん長さの検討

内径10 mm のカラム管中のXAD-4 樹脂の充てん長さとの回収率の関係を図8に示す。図8より充てん長さを8 cm とした。

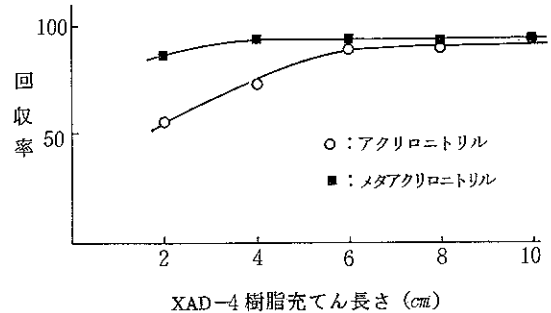


図8 XAD-4 充てん長さとの回収率の関係

【評価】

本分析法は操作が簡便であり、ppb レベルで存在するアクリロニトリル、メタアクリロニトリル等の定量を行うことが可能である。

参考文献

- 1) Single Laboratory Validation of EPA Method 8030. Battelle Columbus Labs., OH (1985)
- 2) 小市 佳延：ニトリル化合物の分析法の検討。横浜市公害研究所報，8，97-102 (1983)

4 あとがき

本分析法により、環境庁実施の昭和62年度化学物質環境汚染実態調査が行われた。

(公害検査課 水質検査係)