

## v. 水溶性物質の分析法（活性炭抽出法）

### 1 対象物質

本分析法の対象物質及びその物理化学的性質を表 1 に示す。但し、底質中のアクリル酸メチル、アクリル酸エチル及びアクリル酸ブチルには、本分析法は適用できない。

表 1 対象物質及びその物理化学的性質

物質名	CAS RN	分子式	沸点℃	蒸気圧 mmHg	水溶解度	Log Pow
アクリロニトリル	107-13-1	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	77.3	100	7.5%	0.25
1,4-ジオキサン	123-91-1	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	101.1	37	混合	-0.27
2-メトキシエタノール	109-86-4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	125	6.2	混合	-0.77
2-エトキシエタノール	110-80-5	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	135	5.31	混合	-0.32
2-プトキシエタノール	111-76-2	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	171	0.88	混合	0.83
2-エトキシエチルアセテート	111-15-9	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	156	2.34	22.9%	—
ピリジン	110-86-1	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	115	20	混合	0.62 - 0.78
アクリル酸メチル	96-33-3	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	80.5	86.6	4.94%	0.80
アクリル酸エチル	140-88-5	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	99.4	38.6	1.5%	1.32
アクリル酸ブチル	141-32-2	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	145	5.45	0.14%	2.36
アクリル酸 2-ヒドロキシエチル	818-61-1	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	191	0.0523	混合	-0.21

### 2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表 2 に示す（注 1）。

表 2 目標検出下限値及び目標定量下限値

水質 (µg/L)		底質 (µg/kg dry)	
目標検出下限値	目標定量下限値	目標検出下限値	目標定量下限値
0.05	0.15	10	30

### 3 分析法の概要

水試料は、サロゲート物質を添加し、活性炭カラムに通水吸着後、アセトン及びジクロロメタンで抽出する。抽出液を脱水・濃縮し、キャピラリーGC/MS-SIM で定量する。底質試料は、サロゲートを添加後、精製水で抽出し、以後水試料と同様に操作する。

### 4 試薬、器具及び装置

#### (1) 試薬

- ・対象物質（アクリロニトリル、1,4-ジオキサン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート、ピリジン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-ヒドロキシエチル）：特級試薬
- ・サロゲート物質（アクリロニトリル-d<sub>3</sub>、1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub>、ピリジン-d<sub>5</sub>及びアクリル酸メチル-d<sub>3</sub>）：市販標準試薬
- ・内標準物質（*p*-ブロモフルオロベンゼン）：VOC 用標準液
- ・アセトン及びジクロロメタン：残留農薬試験用
- ・活性炭：（注2）
- ・精製水：市販のミネラルウォーター（注3）。対象物質を含まないものが望ましいが、現実には入手が困難であるため、できるだけ汚染の少ない水を手に入れる。
- ・無水硫酸ナトリウム：特級試薬を 700℃で 8 時間焼いたもの。
- ・ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム（注4）：市販カートリッジカラム

## （2）器具及び装置

- ・活性炭カラム：あらかじめ精製水中に保存した活性炭を内径 5 mm のテフロンチューブに長さ 400 mm 充填したもの。軽くアスピレーターで引きながら、先端を切り取った駒込ピペットで活性炭を取り、テフロンチューブに入れると良い。  
活性炭カートリッジカラムを使用する場合は、ジクロロメタン 10 mL、アセトン 20 mL 及び精製水 40 mL を順に通水してコンディショニングしたもの。
- ・ODS 又はポリスチレン樹脂充填カートリッジカラム：使用前にアセトン 10 mL と精製水 20 mL で洗浄したもの。
- ・GC/MS：キャピラリーカラム対応 GC に四重極型、磁場型またはイオントラップ型 MS を連結したもの
- ・活性炭カラムを用いた濃縮器具：図 1 参照。なお、活性炭カートリッジカラムを使用する場合は、市販の固相抽出装置を利用する。

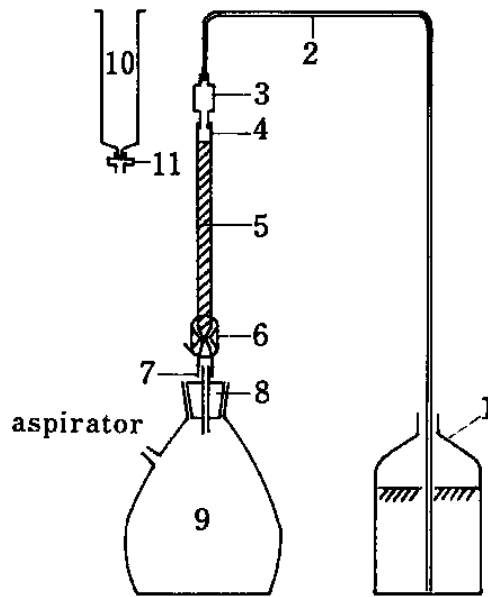


図1 活性炭カラムを用いた濃縮器具

1、試料ビン；2、テフロンチューブ；3、ODS カートリッジカラム；4、テフロンチューブ；5、活性炭；6、チューブストッパー；7、ガラス管；8、シリコンゴム栓；9、吸引ビン；10、リザーバー；11、アダプター

## 5 試料の採取・運搬

### (1) 水質試料

水質試料は、2 L 以上(2 回分析ができるよう)をガラス瓶にいれ、冷蔵状態で梱包して送付する。

### (2) 底質試料

底質試料は、40 g 以上(2 回分析ができるよう)をガラス瓶にいれ、冷蔵状態でドライアイスとともに梱包して送付する。

なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、本マニュアルの「Ⅲ. 試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

## 6 試験操作

### (1) 前処理

#### (ア) 水質試料

自作活性炭カラム：試料水 1 L に 10 mg/L のサロゲート混合液を 100  $\mu$ L 添加して十分混合後、活性炭カラムに毎分 10 mL 以下で通過させる。次にアダプター（注 5）でリザーバーと活性炭カラムを接続し、精製水 20 mL でカラムを水洗後、アスピレーターで吸引脱水する。次に、アセトン 3 mL 続いてジクロロメタン 70 mL を活性炭カラムに流して（自然流下）対象物質を溶出し、無水硫酸ナトリウムで脱水して試料処理液とする。

市販の活性炭カートリッジ：試料水 500 mL に 10 mg/L のサロゲート混合液を 100  $\mu$ L 添加して十分混合後、カートリッジを直列に 2 本もしくは 3 本接続（注 6）したものに、毎分 10 mL 以下で通過させる。次に、精製水 10 mL でカートリッジを洗浄後、アスピレーターで 2 分間吸引し、さらに 3000 rpm で 10 分間遠心分離して脱水する。溶出は、通水と逆方向にアセトン 5 mL を 0.5 mL/min で流して行い、得られた溶出液を試料処理液とする。

#### (イ) 底質試料

試料 20 g（湿泥）を正確に秤取り、50 mL 共栓付遠沈管に入れて 10 mg/L のサロゲート混合液 100  $\mu$ L を添加して混合後、精製水 20 mL を加える。十分に混合した後、超音波洗浄器中（または振とう機）で 10 分間懸濁（振とう）し、2500 rpm で 5 分間遠心分離して上澄液を取る（注 7）。この抽出操作を 3 回繰り返して、抽出液を合わせ、以後水試料と同様に操作し、試料処理液を得る。

### (2) 試料液の調製

#### (ア) 水質試料

自作活性炭カラムの場合は、試料処理液を KD 濃縮装置を用い常圧で 4~5 mL に濃縮し（注 8）、カートリッジカラムの場合は、窒素気流で 2~3 mL に濃縮し、共に内標準物質の *p*-ブロモフルオロベンゼンの一定量を加えて試料液とする。

#### (イ) 底質試料

自作活性炭カラムの場合は、試料処理液を KD 濃縮装置を用い常圧で 4~5 mL に濃縮し（注 8）、カートリッジカラムの場合は、窒素気流で 2~3 mL に濃縮し、共に内標準物質の *p*-ブロモフルオロベンゼンの一定量を加えて試料液とする。

#### (3) 空試験液の調製

#### (ア) 水質試料

少量の精製水に 10 mg/L のサロゲート混合液 100  $\mu$ L を添加して「前処理」及び「試料液の調製」と同様に操作して得られる液を空試料液とする。

#### (イ) 底質試料

精製水 60 mL に 10 mg/L のサロゲート混合液 100  $\mu$ L を添加して、水質試料の「前処理」及び「試料液の調製」と同様にして得られる液を空試料液とする。

#### (4) 添加回収試験液の調製

水質試料では任意の試料水 (1 L または 500 mL)、底質試料では任意の試料 20 g (湿泥) に対象物質の混合標準液を検出下限値の 10 倍量 (注 9) 加え、さらに 10 mg/L のサロゲート混合液 100  $\mu$ L を添加して十分混合後、60 分放置して「前処理」及び「試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする。

#### (5) 標準液の調製

##### ・対象物質及びサロゲート物質

正確に 100 mg 秤り取り、アセトンを加えて正確に 100 mL として標準原液とする (1000 mg/L 原液)。試料添加用サロゲート混合標準液 (10 mg/L) は、各標準原液を混合後、アセトンで希釈して作成する。

##### ・内標準溶液

市販の VOC 用の *p*-ブromofluorobenzene (1000 mg/L メタノール溶液) を標準原液とする。

なお、全ての標準原液及び混合標準液は、暗所-20  $^{\circ}$ C 以下で保存する。

##### ・検量線用標準液

検量線作成用の標準液は、対象物質を 0~数  $\mu$ g の範囲で、またサロゲート物質を 0~1  $\mu$ g の範囲で 5 段階以上とり、それらに *p*-ブromofluorobenzene の一定量を添加し、ジクロロメタンで 5 mL に希釈して (カートリッジカラムの場合は、アセトンで 2.5 mL に希釈) 作成する。検量線用標準液は、用時調製する。

#### (6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件の例

- ・カラム：化学結合型溶融シリカキャピラリーカラム 30m×0.32 mm i.d.
- ・液相：ポリエチレングリコール 1.0 μm (例 Supelco-Wax 10)
- ・カラム温度：40 °C (1 min) ~180 °C、5 °C/min
- ・注入法：スプリットレス パージオフ時間：2分
- ・注入口温度：200 °C
- ・キャリアーガス：He 流量：1.3 mL (定流量モード)
- ・測定イオン：表 3 参照

表 3 測定イオン

物質名	定量イオン (確認イオン)
アクリロニトリル	53 (52)
アクリロニトリル-d <sub>3</sub>	56 (54)
1,4-ジオキサン	88 (58)
1,4-ジオキサン-d <sub>8</sub>	96 (64)
2-メトキシエタノール	45 (76)
2-エトキシエタノール	59 (72)
2-ブトキシエタノール	57 (87)
2-エトキシエチルアセテート	72 (43)
ピリジン	79 (52)
ピリジン-d <sub>5</sub>	84 (56)
アクリル酸メチル	55 (85)
アクリル酸メチル-d <sub>3</sub>	58 (88)
アクリル酸エチル	55 (99)
アクリル酸ブチル	55 (73)
アクリル酸 2-ヒドロキシエチル	55 (73)
<i>p</i> -ブロモフルオロベンゼン (IS)	174 (95)

(イ) 検量線

標準液 1~2 μL をガスクロマトグラフに注入し、対象物質及びサロゲート物質と内標準物質 (*p*-ブロモフルオロベンゼン) のピーク面積の比により検量線を作成する。

(ウ) 試料液の測定

検量線作成後、空試験液、測定用試料液及び添加回収試験液を注入して測定を行う。なお、一定時間毎に検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の 20% 以内の変動であることを確認する。もし、20% を越えていれば、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を行う。

## 7 同定、定量及び計算

### (ア) 同定

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の定量イオン及び確認イオンのピークが、予想保持時間の±5 秒以内に出現し、定量イオンと確認イオンのピーク強度比が予想値と±20%以内で一致した場合、物質が存在しているを見なす。

### (イ) 定量及び計算

得られた各対象物質とサロゲート物質あるいは内標準物質とのピーク面積から検量線により検出量を求める。次に、検出量や分析試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。

$$\text{水質試料濃度 (}\mu\text{g/L)} = \text{検出量 (}\mu\text{g)} \text{ / 試料量 (L)}$$

$$\text{底質中濃度 (}\mu\text{g/kg}\cdot\text{乾泥)} = \text{検出量 (}\mu\text{g)} \text{ / 試料量 (kg}\cdot\text{乾泥)}$$

## 8 分析精度管理

本マニュアルの「Ⅱ. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

## 9 注意事項

(注1) 添加回収試験結果及び分析法検出下限値（自作の活性炭カラムを使用した場合）

市販のミネラルウォーター（Volvic）1 L 及び東京湾底質 20 g（湿重量、乾重量 7.86g）に対象物質（サロゲート物質）をそれぞれ 1  $\mu\text{g}$  添加し、自作の活性炭カラムを用いて全操作を行って得た回収率を表 4 に示す。また、次式を用いて求めた分析法検出下限（MDL）を合わせて示す。

$$\text{MDL} = S t_{(n-1, 1-\alpha=0.95)}$$

ここで、S は繰り返し試験の標準偏差、n は繰り返し試験回数、t (n-1, 1- $\alpha$ =0.95) は n-1 における 95 %信頼限界でのスチューデント t 値である。本添加回収試験では、添加量が 1  $\mu\text{g}$  と装置検出下限値から予測される値より相当に大きかったため、MDL は目標検出下限値と比べて大きな値となった。添加回収後の最終試料液中濃度が、試料装置検出下限値の 10 倍程度になるように濃度を設定して添加回収試験を実施すれば、さらに低い MDL が得られることが期待される。

なお、ミネラルウォーター（Volvic）から 2-エトキシエタノール及び 2-ブトキシエタノールが、また底質からは 2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール及びピリジンが数十～100 ng 検出された。

表 4 添加回収試験結果及び分析法検出下限値

物質名	水質 (n=8)			底質 (n=7)		
	回収率 %	RSD %	MDL µg/L	回収率 %	RSD %	MDL µg/kg dry
アクリロニトリル	97 (51)	8.8 (7.9)	0.13	117 (25)	3.6 (8.3)	8.3
1,4-ジオキサン	107 (90)	1.6 (1.9)	0.031	107 (76)	2.3 (4.3)	6.0
2-メトキシエタノール	30	3.8	0.022	54	10.1	13
2-エトキシエタノール	84	1.9	0.028	75	6.5	11
2-ブトキシエタノール	90	5.3	0.080	55	6.2	7.5
2-エトキシエチルアセテート	88	2.7	0.043	46	7.5	8.4
ピリジン	104 (45)	4.4 (10.2)	0.081	108 (6)	6.2 (28.9)	16
アクリル酸メチル	7.5	4.9	0.007	NR	-	-
アクリル酸エチル	77	4.0	0.053	NR	-	-
アクリル酸ブチル	72	4.7	0.060	NR	-	-

( ) は、サロゲート物質が存在する場合でも、サロゲートによる補正を行わない時の結果を示す。

NR：回収せず

(注 2) GL サイエンス製の Activated Carbon Beads M。開封後、直ちに精製水中に保存する。または、市販の活性炭カートリッジカラム（例えば、Waters AC-2, 昭和電工製活性炭素繊維カートリッジなど）。市販の活性炭カートリッジを用いる場合は、必ず添加回収試験を行い、回収率、相対標準偏差及び分析法検出下限値を求めること（備考 1）。

(注 3) 例 Volvic（備考 1）。

(注 4) 疎水性物質による妨害が認められた場合は、活性炭カラムの上部に装着することにより妨害を取り除くことができる。また、市販の活性炭カートリッジを用いる場合は、浮遊物質による目詰まり防止に有効である。

(注 5) 例 Analytichem International 製ボンドエルト用（備考 1）。

(注 6) 添加回収試験を行って、回収率や通水速度などから直列に接続するカートリッジの本数を決定する。

(注 7) 抽出回数が増す毎に遠心分離でも沈殿しない微粒子が増えるが、そのまま活性炭



カラムに通しても特に問題はない。

(注8) KD濃縮で1~2 mLまで濃縮すると、一部揮散する物質があるため、最終液量は4~5 mLとする。なお、検出下限値の向上などの目的で、さらに濃縮する必要があるときは、窒素気流濃縮を行う。

(注9) 対象物質が添加回収用試料に添加量と比べて無視できない量含まれている場合は、同程度の濃度になるよう対象物質の添加量を増やして試験を行う。

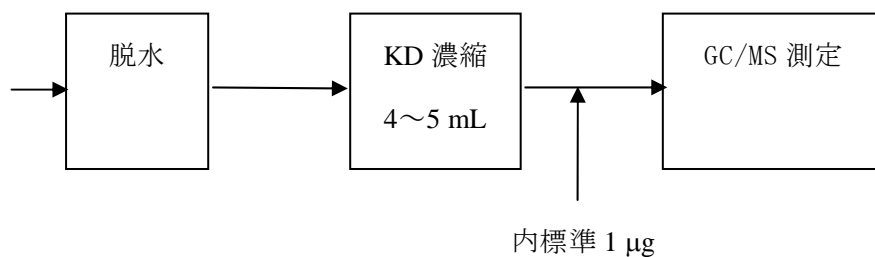
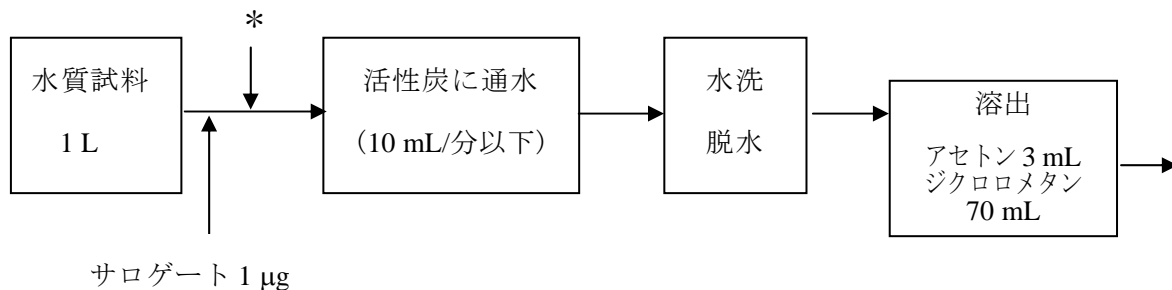
(備考1) ここに示す商品は、本マニュアル使用者の便宜のために、一般に入手可能な製品を掲げたものであり、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能を用いるものを用いてもよい。

## 参考文献

- 1) 門上希和夫, 山本理香: *p*-ジオキサン, pp105-114, 「平成元年度化学物質分析法開発調査報告書」, 環境庁環境保健部保健調査室, 東京 (1990)
- 2) 山口之彦, 先山孝則: 1-ノナノール, 3-メトキシ-1-ブタノール, 2-ブトキシエタノール, 1,3-ジクロロ-2-プロパノール, 2-エチルヘキサノール, 2-オクタノール, pp33-65, 「平成6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, 東京 (1995)
- 3) 薩摩林光, 笹井春雄, 林弘道, 横川利則: ピリジン, pp99-114, 「平成9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, 東京 (1998)
- 4) Kadokami, K., Koga, M., and Otsuki, A.: Gas Chromatography/Mass Spectrometric Determination of Traces of Hydrophilic and Volatile Organic Compounds in Water after Preconcentration with Activated Carbon. *Anal. Sci.*, **6**, 843-849 (1990)
- 5) 安部明美: 固相抽出-GC/MSによる1,4-ジオキサンの分析法と環境水への適用, *環境化学*, **7**, 95-100 (1997)
- 6) 川田邦明, 茨木剛, 田辺顕子, 家合浩明, 篠田晶子, 鈴木廣志, 坂井正昭: 環境水中における水溶性有機化合物の固相抽出を目的とした活性炭系捕集剤の評価, 第61回分析化学討論会講演要旨集, 159 (2000)

# 分析法フローチャート（自作の活性炭カラムを使用する場合）

## 水質試料



## 底質試料

