

x vii. ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の分析法

1 対象物質

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル

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 1 に示す。

表 1 目標検出限界値及び目標定量下限値

水 質 (µg/L)		底 質 (µg/kg)
目標検出下限値	目標定量下限値	目標検出下限値
2.5	8.2	38

3 分析法の概要

水質試料は酢酸エチル抽出を行い、脱水後、濃縮乾固し、水/メタノール (1:1) に溶解して陽イオン交換樹脂カートリッジカラム、陰イオン交換樹脂カートリッジカラム、C₁₈カートリッジカラムで精製し、臭化水素酸を反応させ生成した臭化エチレンを GC/MS-SIM で定量し、標準物質のヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして表示する。底質試料は、メタノール抽出し、*n*-ヘキサン洗浄、精製水を添加した後、ガラスろ紙でろ過し、以下水試料と同じ操作を行う。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・ヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテル：特級試薬（注 1）
- ・内標準物質 (*p*-キシレン-*d*₁₀)：市販標準品
- ・メタノール、酢酸エチル、ヘキサン：残留農薬試験用試薬（1000）
- ・無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬試験用試薬（1000）
- ・臭化水素酸、酢酸：特級試薬
- ・精製水：超純水製造装置による精製水（注 2）。妨害が生じる場合には、ヘキサンで 2

回洗浄して用いる。

- ・陽イオン交換樹脂カートリッジカラム：市販カートリッジカラム（注3）
- ・陰イオン交換樹脂カートリッジカラム：市販カートリッジカラム（注4）
- ・C₁₈カートリッジカラム：市販カートリッジカラム（注5）
- ・ガラス繊維ろ紙：市販ろ紙（注6）

（2）器具及び装置

- ・ロータリーエバポレーター（恒温槽付き）
- ・振とう器
- ・マイクロシリンジ
- ・注射筒
- ・分液ロート、ビーカー、ナス型フラスコ、スピッツ型共栓付き試験管、共栓付き試験管、遠沈管、アンプル管、パスツールピペット：アセトンで洗浄し、乾燥して用いる。
- ・減圧ろ過装置
- ・簡易型アンプル熔閉器
- ・乾燥器
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：GC はキャピラリーカラム対応のもの。MS は二重収束型もしくは四重極型のもの。

5 試料の採取・運搬

（1）水質試料

水質試料については、洗剤、水、アセトンで洗浄したねじ口瓶を試料水で2～3回共洗った後、試料水を泡立てないように採水し、満水にして直ちに密栓し、直ちに試験を行う。直ちに試験できないときは、冷暗所（4℃）に保存し、速やかに試験を行う。

（2）底質試料

底質試料については、水質試料と同様の方法で洗浄したすり合わせの広口ガラスビンに入れ密栓し、-20℃以下で冷凍保存する。

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

試料 1 L を 2 L の分液ロートに採取し、塩化ナトリウム 100 g (注 7) を加えて十分混合・溶解した後、酢酸エチル 120 mL を加えて約 10 分間振とう抽出し、十分静置して酢酸エチル層を採取する。水層は酢酸エチル 100 mL を用いて振とう抽出操作を更に 1 回繰り返す、得られた酢酸エチル抽出液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて 30°C で減圧濃縮乾固し、精製水/メタノール (1 : 1) 10 mL に溶解する。

(イ) 底質試料

底質試料 20 g (湿重量) (注 8) を 100 mL 遠沈管に採取し、メタノール 40 mL を加えた後、振とう機で約 10 分間振とう抽出し、3000 rpm で約 5 分間遠心分離し、メタノール層を分液ロートに移す。メタノール 40 mL で振とう抽出操作を更に 1 回行い、遠振分離後メタノール層を分液ロートに合わせる。分液ロートにヘキサン 30 mL を加えて振とうし、ヘキサン層を捨てる。この操作を更に 1 回繰り返す (注 9)。メタノール層に精製水約 70 mL を加えて振とうし、ガラス繊維ろ紙でろ過をする (注 10)。ろ紙を水/メタノール (1 : 1) 5 mL で 2 回洗浄する。

(2) 試料液の調製

(ア) 水質試料

あらかじめメタノール 20 mL で洗浄した陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂、C₁₈ カートリッジカラム (3 本連結) に前処理した試料液を負荷する。少量の水/メタノール (1 : 1) で数回濃縮容器を洗浄しながら洗液もカートリッジカラムに負荷する。C₁₈ カートリッジカラムを取り外し、C₁₈ カートリッジカラムに硬質アンプルをセットした後、メタノール 4 mL で目的物質を溶出させる。溶出液に窒素ガスを吹き付けて濃縮乾固させる。臭化水素酸/酢酸 (1 : 1) 0.5 mL (注 11) を添加し、アンプルをガスバーナーで熔閉し (注 12)、150°C の乾燥器中で 2 時間反応させる。冷却後、アンプル管内の試料液を 20 mL 共栓付き試験管に少量の水で洗浄しながら移し替え、5 mL に定容する。ヘキサン 1 mL、内部標準

溶液 (10 µg/mL) 20 µL を加えて振とう抽出し、十分静置してヘキサン層をパスツールピペットで採取する。

(イ) 底質試料

水質試料と同様の操作を行い試料液を得る。

(3) 空試験液の調製

(ア) 水質試料

1 L の精製水を用い、「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

20 mL の精製水を用い、「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。

(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、底質試料では任意の試料 20 g (湿泥) にヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテルを検出限界の 5~10 倍量を水溶液で添加し、十分に混合した後、「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 (注 1 3)。

(5) 標準液の調製

ヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテル 10 mg を正確にメスフラスコ (100 mL) に秤り取り、メタノールを加えて全量を 100 mL とし、標準原液 (100 µg/mL) を調製する。

内標準物質 (*p*-キシレン- d_{10}) 10mg をメスフラスコ (100 mL) に正確に秤り取り、ヘキサンを加えて 100 mL とし、内標準原液 (100 µg/mL) とする。内標準原液をヘキサンで希釈し、10 µg/mL の内標準溶液を調製する。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件の例

- ・カラム：溶融シリカキャピラリーカラム（内径 0.32 mm、長さ 60 m）
- ・液相：（20%ジフェニル／80%ジメチル）ポリシロキサン、膜厚は 3.0 μm（注 1 4）
- ・カラム温度：50℃（2分）→ 10℃/分 → 200℃
- ・注入口温度：150℃
- ・注入法：スプリットレス（1.5分後パージ）、1 mL 注入
- ・キャリアガス：ヘリウム（カラム流速は 2 mL/分）
- ・MS インターフェース温度：200℃
- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70 eV
- ・イオン源温度：210℃
- ・検出モード：SIM
- ・測定イオン

定量用（臭化エチレン）：m/z 107、確認用：m/z 109

内標準（*p*-キシレン-*d*₁₀）：m/z 116

（イ）検量線

検量線用標準液は下記の方法で作成する。標準原液をメタノールで 0.05 μg/mL から 5.0 μg/mL の範囲に段階的に希釈し、5 点以上の希釈標準液を調製する。これらの希釈標準液を「試料液の調製」の臭化水素酸での反応以降の操作を同様に行い、検量線標準溶液とする。

各標準液 1 μL を GC/MS に注入し、臭化エチレンと内標準物質のピーク面積比から検量線を作成する。

（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の各 1 μL を GC/MS に注入して測定を行う。一定時間ごとに、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、この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

7 同定、定量及び計算

(1) 同定

GC/MS の測定結果から、定量用及び確認用モニターイオンが予想保持時間に観察されたものについて、定量と計算を行う。

(2) 定量及び計算

誘導体と内標準物質のピーク面積比を求め、上記の検量線に照らしてヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテル濃度に換算したポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の検出量を求める。次に、検出量と分析試料量から次式により試料中の濃度を計算する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

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

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

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) 例えば和光純薬工業社製品等がある(備考1)。

(注2) Milli-Q SP.TOC.超純水製造装置(ミリポア社製)による精製水(備考1)。妨害が生じる場合には、ヘキサソで2回洗浄して用いる。

(注3) ここでは、ウォーターズ社製セップパックプラス Accell CM カートリッジ(充填剤量 360 mg)を用いた(備考1)。

(注4) ここでは、ウォーターズ社製セップパックプラス Accell QMA カートリッジ(充填剤量 360 mg)を用いた(備考1)。

(注5) ここでは、ウォーターズ社製セップパックプラス C₁₈(充填剤量 360 mg)を用いた(備考1)。

(注6) ここでは、ワットマン GF/F(ワットマン社製)を用いた(備考1)。

(注7) 海水試料の場合は加えない。

(注8) 遠心分離により間隙水を必ず除去する。

(注9) メタノール層をヘキサンで洗浄し、中性成分を除去する。なお、メタノール層に精製水を添加した後、ヘキサン洗浄すると回収率が若干低下する。

(注10) 精製水 70mL を添加すると、水に不溶性の成分が生成するたためろ過を行う。

(注11) 酢酸由来のブランクがあるため、開封後時間の経過した試薬には注意が必要である。

(注12) 密封が不十分だと乾燥器中で揮散してしまう恐れがあるので、密封できたかどうかを十分確認する。

(注13) 添加回収試験は、試料と同じあるいは類似の試料にヘプタエチレングリコールモノデシルエーテル水溶液を検出限界の 5~10 倍量添加して行う。但し、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。

(注14) ここでは、スペルコ社製 VOCOL を用いた。

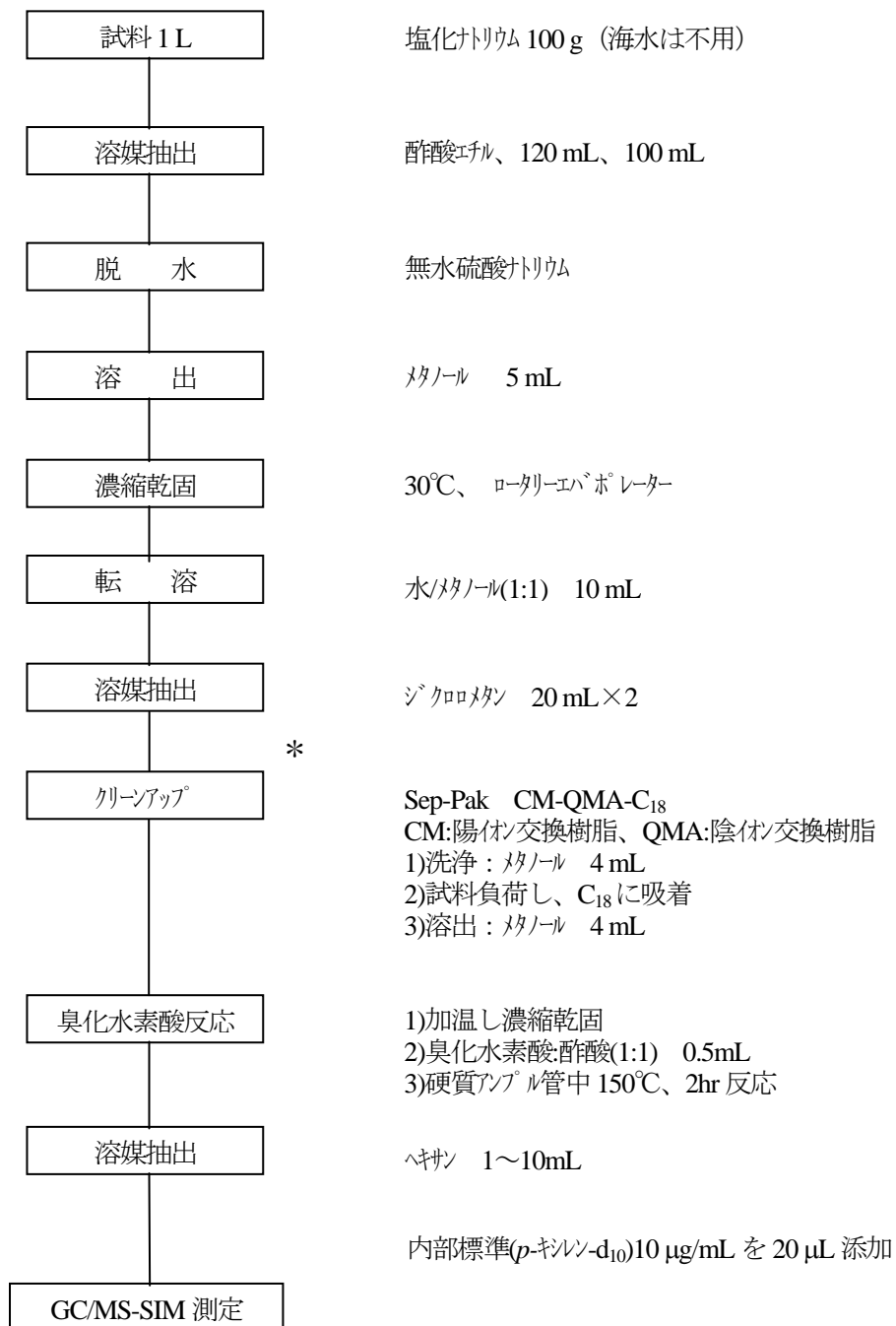
(備考1) ここに示す商品は、本マニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部環境安全課：「平成9年度化学物質分析法開発調査報告書」、pp228-241、(岡山県環境保健センター)、(1998)

分析法フローチャート

水質試料



底質試料

