

環境水および土壌中残留MTBEの簡易分析

Easy Analysis of Residual MTBE in Environmental Water and Soil

MTBE (t-Butyl methyl ether) はガソリンのオクタン価向上のため、主にハイオクに添加されていた成分です。米国ではMTBEが土壌、地下水汚染を引き起こしており、2～3年後にMTBEのガソリンへの添加をやめることが決まっています。日本でも、2001年に行われた環境庁の調査で、井水から微量のMTBEが検出されました。刺激臭があり、発ガン性の疑い等があるMTBEを含むガソリンが流出した場合、土壌、地下水を汚染する懸念があるとして、石油元売り大手の会社はMTBE入りハイオクガソリンの発売中止を2001年夏に決定しました。

環境水および土壌中のMTBE残留濃度の測定、把握は、ほとんど行われておらず、これから本格化すると予想されます。通常これら環境中の揮発性炭化水素化合物はヘッドスペースGC/MS、パージ&トラップGC/MS法が良く用いられます。スクリーニングが目的の場合や、比較的高濃度試料の場合等、GC/MSの代わりにGC-FIDで分析できる場合も多くあると考えられます。

本アプリケーションニュースでは、ヘッドスペースGC-FID法による環境水および土壌中残留MTBEの簡易分析法についてご紹介します。

ヘッドスペース法では固体試料をそのまま封入、分析した場合、定量性が劣る場合があります。そのため本分

析では土壌に10倍容のブランク水を添加密封後、4時間マグネチックスターラでかくはんし、上清10mLを計り取り、硫酸ナトリウム3gを入れたヘッドスペースバイアルに添加、封入し、分析しました。この検液調製法は、「土壌の汚染に関わる環境基準について」平成3年8月23日環境庁告示第46号、改正：平成5環告第19号、平成6環告第25号、平成7環告第19号の低分子ハロゲン化炭化水素分析法に準じました。(Fig.1)

ガソリン添加溶液は、イソプロパノールで希釈調製し、硫酸ナトリウム3gとブランク水10mLを入れたヘッドスペースバイアルに添加、封入し、分析しました。Fig.2、3にMTBE 0.01および0.07ppm (V/V)相当のガソリン添加水のクロマトグラムを示しました。Fig.4にMTBE 0.01～7ppm (V/V)のガソリン添加水の直線性を示しました。良好な直線性を示しています。検出下限は水溶液中濃度で約10ppb程度(土壌中濃度で約100ppb)でした。またこの分析条件で、MTBEの他、トルエン、キシレン類の同時定量も可能でした。

Table 1にMTBE 0.7ppm (V/V)相当のガソリン添加水の繰り返し再現性をまとめました。リテンションタイム、面積値とも良好な再現性を示しています。

(T.Wada)

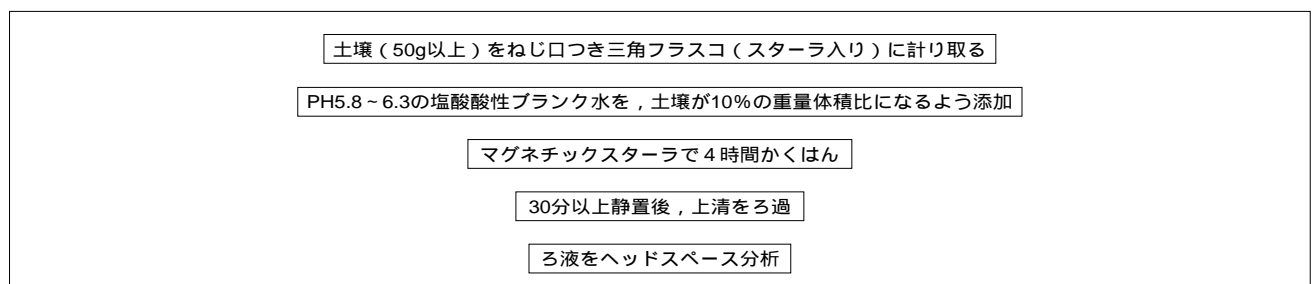


Fig.1 土壌中残留MTBE分析の前処理例(平成3年8月23日環境庁告示第46号 改正:平成5環告第19号 平成6環告第25号 平成7環告第19号の低分子ハロゲン化炭化水素分析法に準じた)
Pretreatment for analysis of residual MTBE in soil

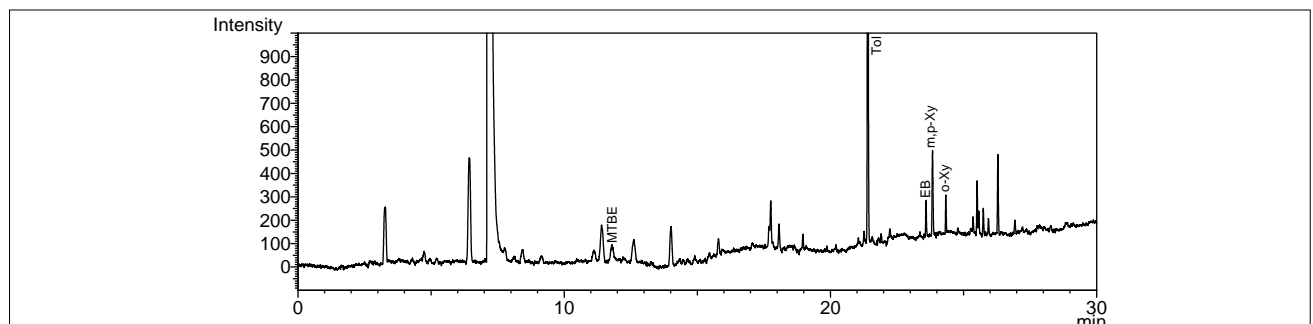


Fig.2 ガソリン添加水のクロマトグラム (MTBE : 0.01ppm V/V)
Chromatogram of Water with Gasoline added

土壤にMTBE入りガソリンを数百ppb相当添加混合し、Fig.1の操作で検液調整後、分析したクロマトグラムをFig.5に示しました。MTBEピークが非常に小さいですが、これは土壤に添加混合する際の揮発等が原因として考えられます。

この分析手法は、土壤中の測定対象成分をブランク水

に移して分析する手法ですから、そのまま環境水中のMTBE等の分析に適用可能です。

GC-FIDの選択性は低いため、確認試験はGC/MSで行うことをおすすめします。残留MTBEのスクリーニング分析が目的の場合、ヘッドスペースGC-FID法は非常に有効です。

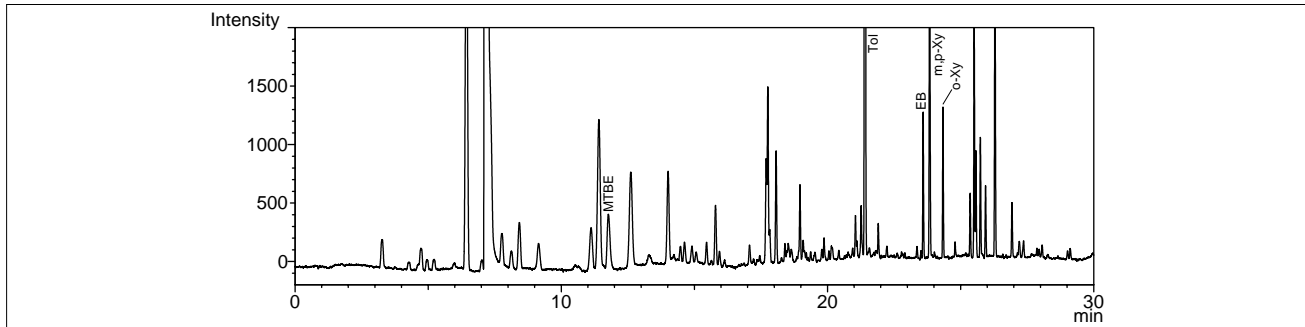


Fig.3 ガソリン添加水のクロマトグラム (MTBE : 0.07ppm V/V)
Chromatogram of Water with Gasoline added

Table 1 ガソリン添加水溶液の再現性 (MTBE : 0.7ppm V/V)
Repeatability of Retention Time and Peak Area of Water with Gasoline added

n	リテンションタイム(min.)	面積値 (μV·sec)
1	11.739	26912
2	11.740	26757
3	11.742	25463
4	11.741	25942
5	11.737	26334
平均	11.740	26282
S.D.	0.0019	593.98
C.V.%	0.0159	2.26

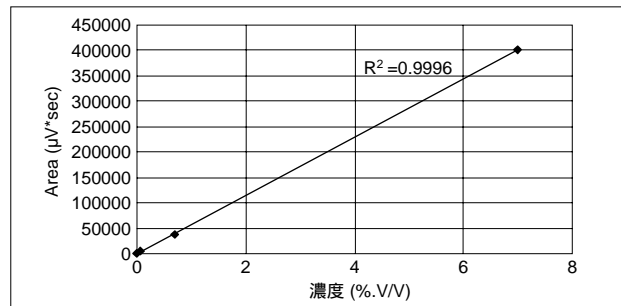


Fig.4 ガソリン添加水におけるMTBEの直線性 (MTBE : 0.01 ~ 7ppm V/V)
Calibration Curve of MTBE in Water with Gasoline added

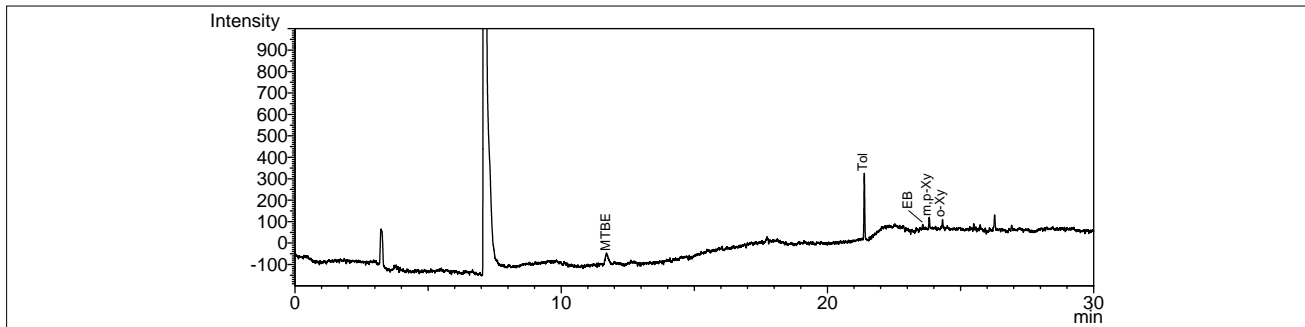


Fig.5 ガソリン添加土壌抽出水のクロマトグラム
Chromatogram of Water Extract of Soil with Gasoline added

Table 2 分析条件
Analytical conditions

Equipment : GC-2010 + Turbomatrix HS40
Column : DB-VRX 60m × 0.25mm I.D. df=1.4μm
Col.Temp. : 35°C (13min) → 13°C/min → 185°C (13min) → 15°C/min → 255°C (10min)
Carrier Gas : He, 230kPa (2.2mL/min), Inj.Temp. : 150°C, Det : FID, Det.Temp. : 250°C,
Split : 1 : 8
Thermostating Temp. : 80°C, Thermostating Time : 30min, Injection Time : 0.1min

Reference

JISハンドブック 環境測定-1998 日本規格協会編 (社)日本規格協会 (1988)

平成3年環境庁告示第46号, 平成5年環境庁告示第19号, 平成6年環境庁告示第25号, 平成7年環境庁告示第19号

 島津製作所 分析機器事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO

3100-12104-18A-1K
2002.1