

アセトニトリル ¹⁾	Acetonitrile
プロピオニトリル ²⁾	Propionitrile
イソブチロニトリル ³⁾	Isobutyronitrile

	$\text{CH}_3\text{CN}^{1)}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}^{2)}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CN}^{3)}$
分 子 量	41.0	55.1	69.1
融 点 (°C)	-44.9	-103.5	—
沸 点 (°C)	81.6	97.0	108
水への溶解度 (mg/ml)	> 10	> 10	> 10
log pow	< 0	< 0	0.46

§ 分 析 法

本分析法は、水試料、底質試料とも蒸留後、85°Cの水浴中で窒素ガスをバブリングさせ、ドライアイスエタノールで冷却したメタノールに吸収させ、GC-FIDで定量する方法である。

試 験 法

【試料の前処理】

〔水質試料〕

試料水500mlを1ℓの蒸留フラスコにとり、精製水¹⁾5mlを吸収液に用い約120ml蒸留する。

〔底質試料〕

底質50gを1ℓの蒸留フラスコにとり、精製水300mlと硫酸銅²⁾1gを加え、水質と同様に蒸留を行う。

【試験液の調整】

留出液を250mlの洗滌ビンへ移し、85°Cの水浴中で0.4～0.5ℓ/minの流速で窒素ガスをバブリングさせ、ドライアイスエタノールで冷却したメタノールに吸収させる。³⁾

【空試験液の調整】

空試験液は同量の精製水を用いて、【試料の前処理】、【試験液の調整】と同様に操作する。

【標準液の調整】

ニトリルをそれぞれ0.100g精秤しメタノールで100mlにメスアップし標準原液を調整した。これをメタノールで希釈し0.1～1.0μg/mlの標準液を調整した。

【測 定】

〔GC条件〕

カラム：Gaskuropack 54，60～80メッシュ，φ3mm×L2m

温 度：カラム170°C，注入口220°C

キャリアガス：He，流速40ml/min

〔検量線〕

0.1～1.0μg/ml濃度の標準液をGCへ注入し、ピーク高さ又はピーク面積から検量線を作成する。図1に検量線の例を示す。

〔定 量〕

試験液5μℓをGCへ注入し、ピーク高さ又はピーク面積から定量値を求める。

〔計 算〕

$$\text{計算値} (\mu\text{g}/\ell, \mu\text{g}/\text{kg}) = \text{GC検出量} (\text{ng}) \times \frac{\text{最終液量} (\text{ml})}{\text{GC注入量} (\mu\ell)} \times \frac{1}{\text{試料量} (\text{ml}, \text{g})}$$

〔分析限界〕⁴⁾

本法による分析限界は下表のとおりである。

化 合 物		検 出 限 界 ($\mu\text{g}/\ell$, $\mu\text{g}/\text{kg}$)	定 量 限 界 ($\mu\text{g}/\ell$, $\mu\text{g}/\text{kg}$)
アセトニトリル	水質	1.1	3.6
	底質	10	—
プロピオニトリル	水質	0.63	2.1
	底質	2.1	—
イソブチロニトリル	水質	0.52	1.7
	底質	2.4	—

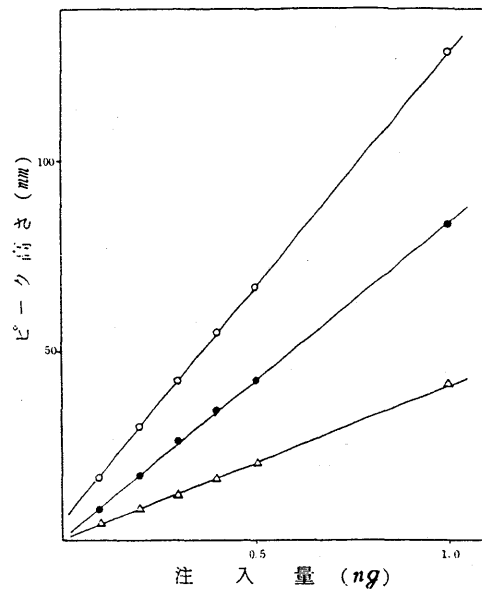


図1 検 量 線

○ アセトニトリル, ● プロピオニトリル,
△ イソブチロニトリル

〔試 薬〕

メタノール, エタノール: 残留農薬試験用

〔器 具〕

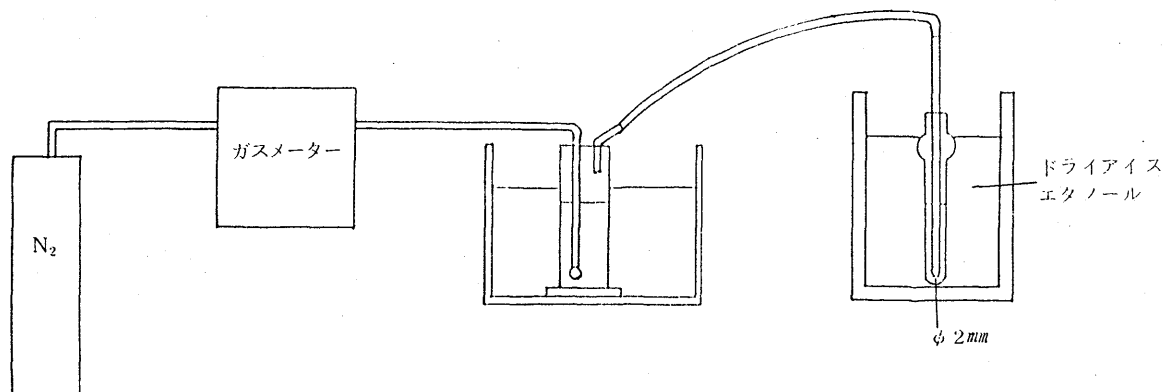
パージビン: 容量 250ml のガス洗滌ビン

ガスメーター: 品川製作所製

吸収ビン: 容量が 20ml のもの

注 解

- 1) 精製水は蒸留水を20分位煮沸したものを屋外で冷してから用いた。
- 2) 硫化物の妨害を除去するために添加した。
- 3) 装置の概要を下図に示す。



4) 分析限界値

水質

C ($\mu\text{g}/\ell$)	アセトニトリル		
	$\bar{x}$	S. D.	D
4	27.6	1.13	0.260
8	49.0	2.02	0.524
12	66.7	1.08	0.309
検出力 ($\bar{D}$)		0.364	
検出限界 ($3 \cdot \bar{D}$)		1.09	
定量限界 ($10 \cdot \bar{D}$)		3.64	

C ($\mu\text{g}/\ell$)	プロピオニトリル			イソブチロニトリル		
	$\bar{x}$	S. D.	D	$\bar{x}$	S. D.	D
1	9.6	0.455	0.075	5.1	0.141	0.044
2	21.0	1.83	0.277	10.4	0.883	0.270
3	31.9	1.84	0.275	16.0	0.695	0.207
検出力 ($\bar{D}$)		0.209			0.174	
検出限界 ($3 \cdot \bar{D}$)		0.627			0.521	
定量限界 ($10 \cdot \bar{D}$)		2.09			1.74	

底質

	アセトニトリル	プロピオニトリル	イソブチロニトリル
C ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	100	20	20
$\bar{x}$ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	63.2	14.4	14.1
S. D.	3.1	0.665	0.756
D. L. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	10	2.1	2.4
95%信頼区間 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	6.4 ~ 22	1.3 ~ 4.6	1.5 ~ 5.3

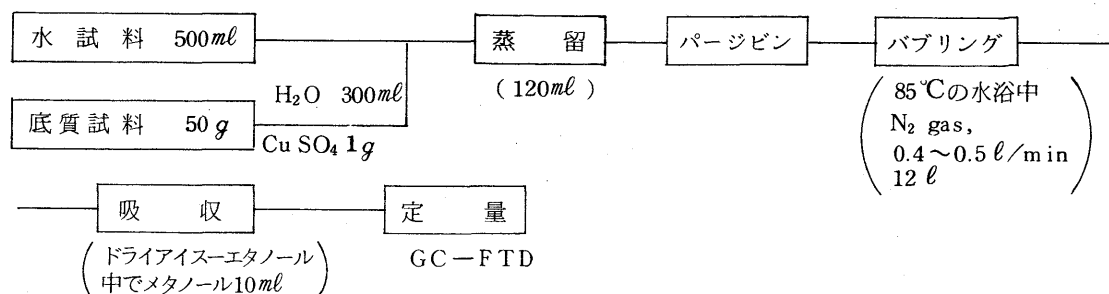
§

解

説

【分析法】

〔フローシート〕



〔分析法の検討〕

1 蒸留条件

(a) 水試料

精製水 500ml に標準品を 100 μg ずつ添加し、20ml ずつのフラクションをとり回収率を検討した (図2)。アセトニトリルは 120ml、プロピオニトリルは 80ml、イソブチロニトリルは 60ml 蒸留すれば 100% 回収された。(アクリロニトリルは 60ml、メタクリロニトリルは 40ml で十分だった。)

また、蒸留時の pH、塩濃度による回収率の差はほとんど認められなかったため、直接蒸留することにした。

(b) 底質試料

湿泥 50 g に標準品をそれぞれ 100 μ g, 蒸留水 300 ml, 及び硫酸銅 1 g を加え蒸留し, 20 ml ずつのフラクションをとり, 回収率を求めた。図 3 に示すように, アセトニトリルで 80 ml, プロピオニトリルで 40 ml, イソブチロニトリルで 20 ml 蒸留すれば, 100 % 回収された。(アクリロニトリル, メタクリロニトリルは 20 ml 蒸留すれば十分だった。)

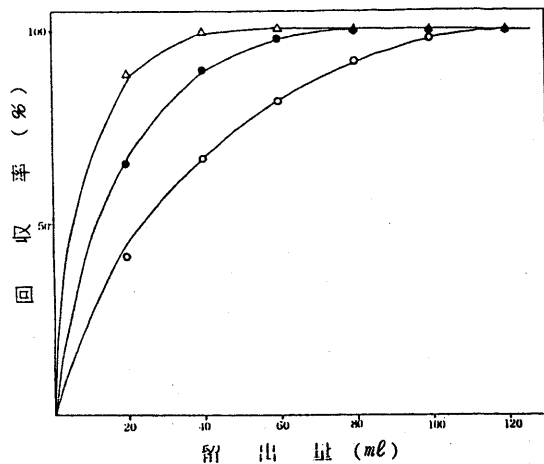


図 2 水試料からの蒸留量と回収率

○ アセトニトリル, ● プロピオニトリル,
△ イソブチロニトリル

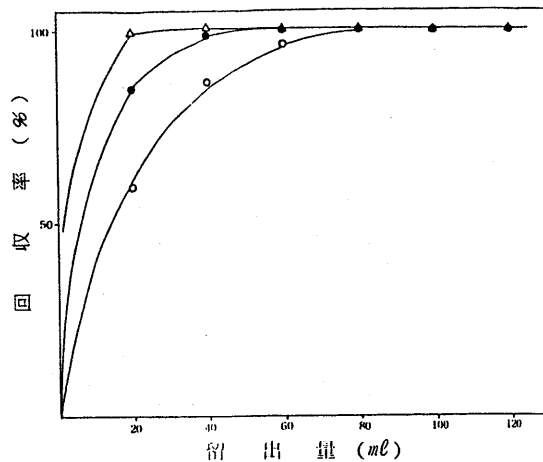


図 3 底質試料からの蒸留量と回収率

○ アセトニトリル, ● プロピオニトリル,
△ イソブチロニトリル

2 吸収液とバブリング条件

吸収液として, ドライアイス-エタノールで冷却したメタノール, エタノール, ペンタン及び n-ヘキサンを用いて回収率を比較検討したところ, 吸収液に若干の水分が混入するため, 疎水性溶媒よりも親水性溶媒を用いた方がつごうが良かった。また, エタノールを用いた場合回収率はメタノールよりも高い値を示したが, アセトニトリルのピーク附近のバックグラウンドが高かったため, メタノールを用いることにした。

3 低濃度添加回収実験結果

水質試料 500 ml, 底質試料 50 g に標準物質を添加し, 回収実験を行い次の結果を得た。

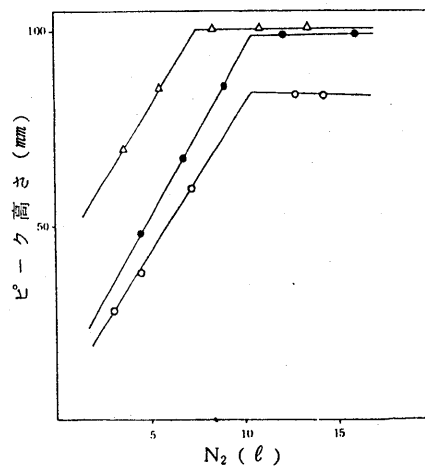


図 4 バブリング量と回収率

○ アセトニトリル, ● プロピオニトリル,
△ イソブチロニトリル

化 合 物	試 料	試 料 量	添加量(μ g)	回収率(%)	C.V.(%)	n
アセトニトリル	河 川 水	500 ml	5.0	62.2	3.1	5
	海 水	500 ml	5.0	66.7	4.2	5
	底 質	50 g	5.0	63.2	4.9	7
プロピオニトリル	河 川 水	500 ml	1.0	62.7	3.8	5
	海 水	500 ml	1.0	65.6	4.7	5
	底 質	50 g	1.0	71.8	4.6	7
イソブチロニトリル	河 川 水	500 ml	1.0	67.7	4.8	5
	海 水	500 ml	1.0	70.0	3.3	5
	底 質	50 g	1.0	70.4	5.4	7
アクリロニトリル	河 川 水	500 ml	1.0	87.5	3.1	5
	海 水	500 ml	1.0	87.7	1.6	5
	底 質	50 g	1.0	87.6	3.7	7
メタクリロニトリル	河 川 水	500 ml	1.0	75.8	4.2	5
	海 水	500 ml	1.0	76.6	2.6	5
	底 質	50 g	1.0	77.3	3.9	7

4 分解性スクリーニングテスト

化 合 物	pH	1 時間後 (%)	5 日後 (%)	残存率 (%)
アセトニトリル (2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	5	97	101	104
	7	101	97	96
	9	101	100	99
	7-光	98	98	100
プロピオニトリル (2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	5	99	101	102
	7	100	100	100
	9	98	98	100
	7-光	97	100	103
イソブチロニトリル (2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)	5	100	103	103
	7	97	100	103
	9	99	102	103
	7-光	101	99	98

5 標準品のガスクロマトグラム

図5に標準品のガスクロマトグラムを示す。

6 環境試料分析例

図6に諏訪湖水のガスクロマトグラム，図7に東京湾底泥のガスクロマトグラムを示す。

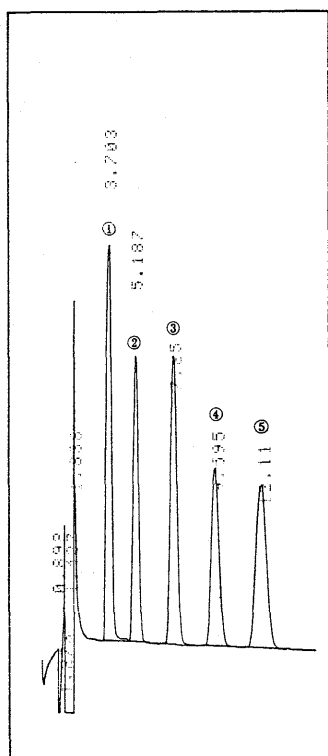


図5 標準物質のガスクロマトグラム

- ① アセトニトリル， ② アクリロニトリル，
③ プロピオニトリル， ④ メタクリロニトリル，
⑤ イソブチロニトリル

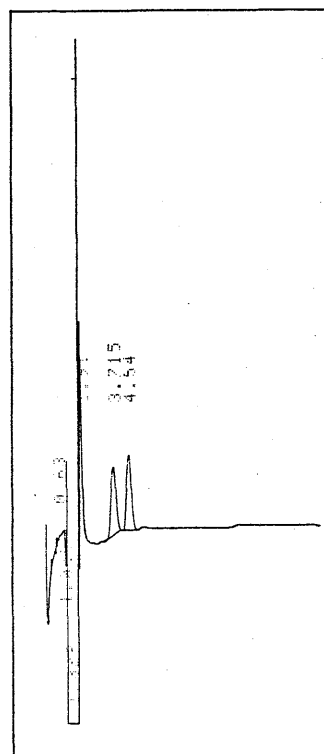


図6 諏訪湖水のガスクロマトグラム

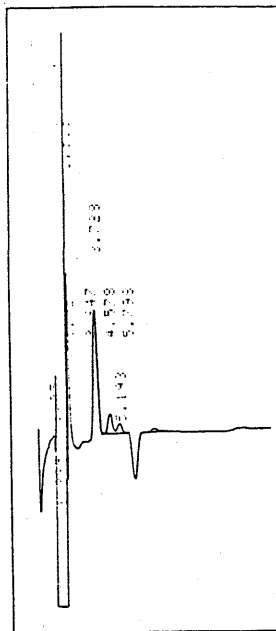


図7 東京湾底泥のガスクロマトグラム

【評 価】

本法はF検定の分散が一樣であり，環境試料中のppbオーダーのアセトニトリル，プロピオニトリル，イソブチロニトリル，アクリロニトリル及びメタクリロニトリルの分析が可能である。

(担当者 月 岡 忠)

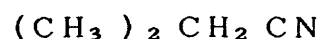
参 考 文 献

- 1) 沼田 一：昭和52年度化学物質分析法開発報告書
- 2) Torr R. and Lawrence W. N. : Anal Chem., 54, 1191 (1982)
- 3) Marano R. S., Levine S. P., and Harvey T. M. : Anal Chem, 50, 1948 (1978)

研究機関名	長野県衛生公害研究所
担当者名	月 岡 忠
性状項目	オクタノール／水 分配係数
化学物質名	イソブチロニトリル
測定法	フラスコ法
測定結果	log Pow 0.46
測定回数	4回

試薬とその純度

イソブチロニトリル 特級



分析条件

分析機器 島津 GC-9A (FTD)

カラム Gaskuropack 54, 2m

温度 カラム 170℃, 注入口 220℃

キャリアガス He, 流速 40ml/min

測定法の概要

フラスコ振とう法により得られたオクタノール層と水層をアセトンで希釈し,
GC-FTDで定量した.

標準溶液の調整

標準物質100mgを正確に秤量し水を加えて100mlとし, 1000μg/
mlの標準溶液を調整した.

測定結果

検体番号	1	2	3	4	平均	標準偏差
1	0.4786	0.4579	0.4698	0.4330	0.460	0.018
2						
3						

その他