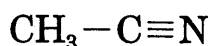


## アセトニトリル



## 物性

| 分子量   | 比重 (20℃) | 沸点    | 蒸気密度 | 用途                                | 性状                 |
|-------|----------|-------|------|-----------------------------------|--------------------|
| 41.05 | 0.7822   | 81.6℃ | 1.42 | ビタミン B1、サルファ剤の製造原料、その他溶剤、有機合成原料など | 水、アルコール、エーテルと自由に混和 |

## 分析法要旨

大気試料をカーボン系吸着剤 (Carbopack B 190mg/Carboxen 1000 140mg) を充填した捕集管に常温捕集した後、加熱脱着-GC/MSで分析する。

## 分析法

## 【捕集管の洗浄】

捕集管は使用直前に Zero-U 窒素を 60mL/分程度流しながら 380℃で 40 分間エー징ングした。40℃まで放冷したら直ちにスペルコ社製 TDS-3 コンテナに入れてキャップをし、小型デシケーター内に保存した。デシケーター内には保存中の汚染防止のために使い捨ての活性炭チューブを入れた。未使用の捕集管の場合は数時間以上のエー징ングが必要である。

## 【試料の捕集】

エー징ング後の捕集管に d8-トルエンを 12.5ng 添加し、TDS-3 コンテナに入れて保存する。サンプリング地点で TDS コンテナのキャップをスクリーキャップに交換し、Carbopack B 側から大気試料を 20mL/分程度で 10L 捕集する。サンプリング場所・サンプリング時の大気の相対湿度によってアセトニトリル濃度は非常に大きく変動するので、サンプリング量は適宜調節する。

## 【標準ガスの調整】

10mL のメスフラスコにアセトニトリルを 100mg 入れ、メタノールでメスアップする。このアセトニトリル/メタノール溶液 (10000μg/mL) をさらに 40 倍希釈して 250μg/mL の標準液を調整する。この標準液 2μL と同様に調整した d8-トルエン/メタノール溶液 (250μg/mL) 2μL を真空にした 125mL の 2 口真空瓶中で気化させ、活性炭チューブを通過させた高純度窒素で満たす。60℃の恒温槽に約 1 時間入れて加温した後、恒温槽から出して室温まで放冷する (標準原ガス、4 ng/mL)。高純度窒素ボンベ、活性炭チューブ、標準原ガス真空瓶、テドラーバッグの順に連結し、標準原ガスを 40L に希釈する (標準ガス、12.5ng/L)。その後 30 分程度静置する。使用する真空瓶、テドラーバッグともあらかじめ活性炭チューブを通過させた高純度窒素のみを満たし、ブランクを確認しておく。

## 【測定方法】

(1) 分析条件

1) 加熱脱着条件

|          |                                |      |          |
|----------|--------------------------------|------|----------|
| 使用機種     | パーキンエルマー ATD-400               |      |          |
| 2次トラップ   | パーキンエルマー社製 Air Monitoring Trap |      |          |
| 温度条件     | 捕集管脱着温度                        | 300℃ | 脱着時間 10分 |
|          | 2次トラップ保持温度                     | 25℃  |          |
|          | 2次トラップ脱着温度                     | 350℃ | 脱着時間 8分  |
| インスプリット  | オフ                             |      |          |
| アウトスプリット | 3.7mL/分                        |      |          |
| キャリア流量   | 42mL/分                         |      |          |

2) 分析条件

|         |                                              |
|---------|----------------------------------------------|
| 使用機種    | パーキンエルマー AutoSystem XL/Q-Mass 910            |
| 使用カラム   | DB-WAX 長さ 60m×内径 0.32mm×膜厚 0.25μm            |
| カラム温度   | 40℃ (5分) → 5℃/分 → 80℃ → 12℃/分 → 220℃ (10分)   |
| イオン源温度  | 200℃                                         |
| イオン化電圧  | 70eV                                         |
| モニターイオン | アセトニトリル : 40 (定量)、41、38<br>d8-トルエン : 98 (定量) |

【検量線】

エージング後の捕集管に 0～22.2ng の標準物質を添加し、加熱脱着-GC/MS 法によって分析し、得られた面積と添加量(ng)によって 7 点検量線を作成した。ゼロガスには活性炭チューブを通過させた高純度窒素を使用した。

【定量】

大気中の対象物質濃度 C は次式により計算する。

$$C(\text{ng}/\text{m}^3) = \frac{W - W_b}{V} \times \frac{1000 \times (273 + t)}{273 + 20}$$

W : 検量線から求めた測定値 (ng)

W<sub>b</sub> : 検量線から求めたブランクの測定値 (ng)

V : 大気採取量 (L)

t : 大気平均温度 (℃)

【装置検出限界 (IDL)】

IDL は S/N が 5～15 程度になる量の標準品 (検量線作成時の最低濃度) を添加した捕集管を 7 本準備し、これを分析して検量線から添加量を求め、標準偏差(Sd)を計算する。このときの IDL は次式で計算される。

$$\text{IDL} = t_{(n-1)} \times \text{Sd}$$

$t_{(n-1)}$  : 1.943 (n=7) 自由度 n-1、 $\alpha = 0.05$

0.39ng のアセトニトリルを吸着管に添加し、7回繰り返し分析して求めた装置検出限界(IDL)は 8.1pg であった。このときの変動係数 (CV) は 1.1%であった。

### 試薬と器具

#### 【試薬】

アセトニトリル：和光純薬製

d8-トルエン：シー・アイ・エル・ジャパン (D 99.6%)

メタノール：和光純薬製

#### 【器具】

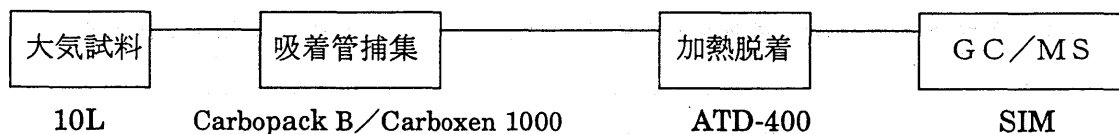
捕集管：スperlコ社製 PEJ-02 Trap Tube

(外径 1/4" 長さ 8.9cm フリット付きガラス管に Carboxen B 190mg と Carboxen 1000 140mg を充填したもの。)

使い捨て活性炭チューブ：柴田科学製有機ガスサンプラー用活性炭チューブ (単層)

### 解説

#### 【分析法フローチャート】



#### 【標準物質のマススペクトル】

捕集管に標準ガスを添加し、SCAN モードで分析して得られたマススペクトルを図 1 に示す。  $m/z41$  がベースピークである。

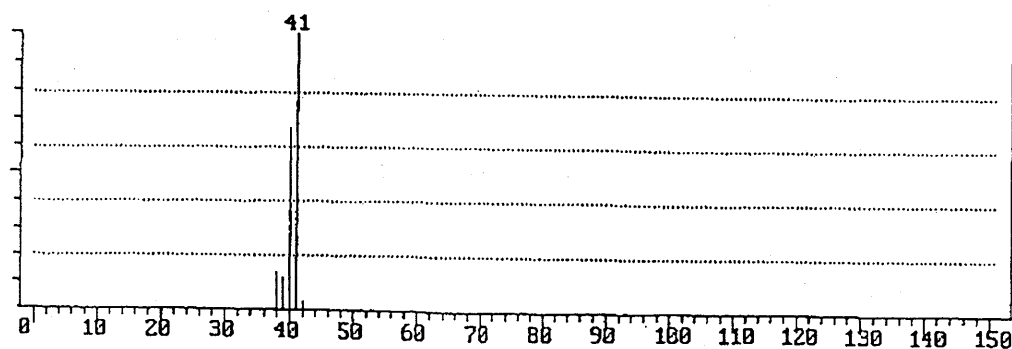


図 1 標準物質のマススペクトル

#### 【標準物質のクロマトグラム】

捕集管に標準ガスを添加し、SIMモードで分析して得られたクロマトグラムを図2に示す。

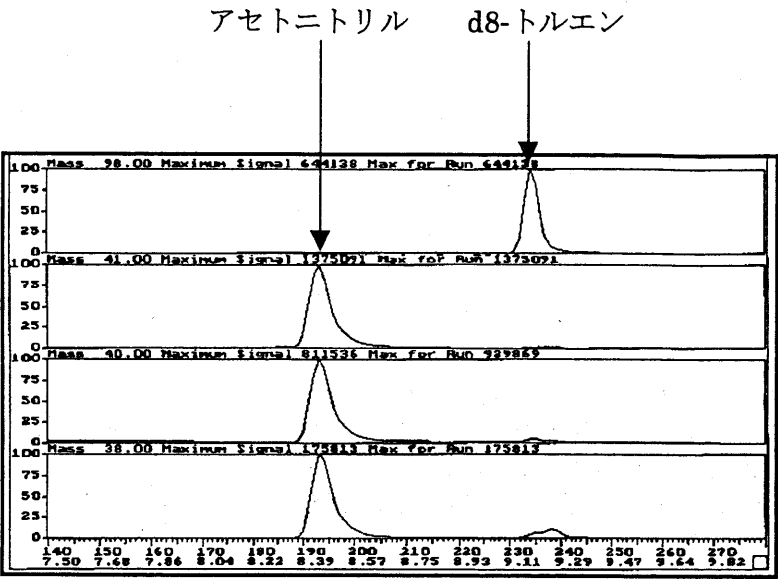


図2 標準物質のクロマトグラム

【検量線】

図3にアセトニトリルの検量線の一例を示す。このときの $R^2$ は0.998であった。

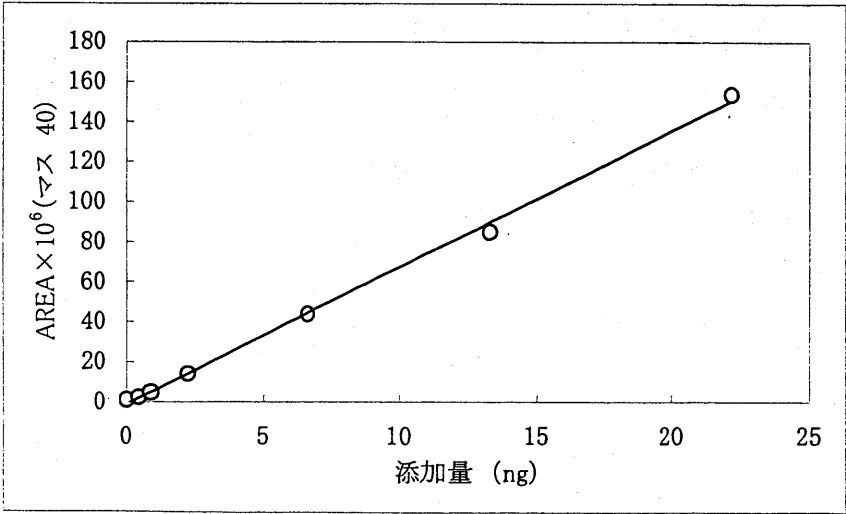


図3 検量線の例

【装置検出下限 (IDL)】

表1に装置検出下限(IDL)の一例を示す。

表 1 装置検出下限 (IDL)

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| 添加量 (ng)                     | 0.39   |
| 結果 (1回)                      | 0.385  |
| 結果 (2回)                      | 0.377  |
| 結果 (3回)                      | 0.382  |
| 結果 (4回)                      | 0.385  |
| 結果 (5回)                      | 0.378  |
| 結果 (6回)                      | 0.388  |
| 結果 (7回)                      | 0.384  |
| 標準偏差                         | 0.0041 |
| IDL(pg)                      | 8.1    |
| 試料濃度換算値 (ng/m <sup>3</sup> ) | 0.81   |
| S/N                          | 14     |
| 平均                           | 0.383  |
| C V(%)                       | 1.1    |

## 【保存安定性】

エージングした捕集管に標準物質 8ng を添加し、TDS3 コンテナに入れ、室温でデシケーター内に保存した。このときの保存回収率を表 2 に示す。

表 2 保存安定性

|       | 1 日後 | 3 日後 | 5 日後 |
|-------|------|------|------|
| 保存回収率 | 99.7 | 112  | 106  |

(%)

## 【再現性】

環境大気を同時に 4 本の捕集管にサンプリングし、分析値の変動を確認したときの相対標準偏差は 11%であった。

## 【添加回収率】

エージングした捕集管にアセトニトリルを標準ガスとして 100ng 添加し、当研究所 7F ベランダの大気を 10L サンプリングした。気温 4~10℃、相対湿度 39~98% の条件で計 14 回実験を行った。その結果、添加回収率は平均 77%、相対標準偏差は 15%であった。このとき、温度・湿度による一定の傾向はみられなかった。

## 【環境大気の実例】

アセトニトリルの定量・確認用イオンが 41 以下と非常に小さいので、環境大気中にピークの妨害となる物質の有無を検討した。極性の低いカラムでは、アセトニトリルの保持時間の位置に C4 のアルカン・アルケンが検出された。なかでも、1,3-ブタジエンの保持時間はアセトニトリルとほぼ同じであり、分離は困難であった。

そのため、高極性カラムを使用したところ、アセトニトリルの分子イオンである  $m/z=41$  ではアセトニトリルピーク直前にデカンのピークがみられた。しかし、 $m/z=40$  のイオンならばアセトニトリルピークの妨害とならないことから、 $m/z=40$  を定量用イオンとして高極性カラム（DB-WAX）を使用することにした。図 4 に環境大気の実験例を示す。

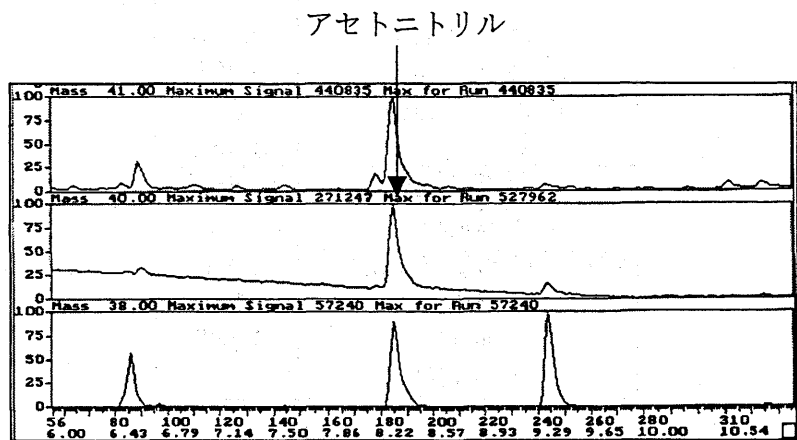


図 4 環境大気の実験例（気温 27℃、相対湿度 42%）

【操作上の注意事項】

- アセトニトリルは溶媒として広く使用されており、実験室内及び周辺でのコンタミには十分注意する必要がある。表 3 に示すように、一般環境大気ではアセトニトリル濃度が数十  $\text{ng}/\text{m}^3$  レベルであったのに対し、当研究所 7F ベランダでサンプリングした場合、平均  $3610\text{ng}/\text{m}^3$  のアセトニトリルが検出された。したがって、捕集管のエージング及び標準ガス調整・捕集管への添加の際には換気を良くするなど、実験室からの影響を極力避ける必要がある。使用する器具及び溶媒等の保管場所にも注意する。

表 3 環境大気の測定 ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )

|         | n  | 最小値  | 最大値  | 平均値  | 中央値  | 気温(℃) | 湿度(%) |
|---------|----|------|------|------|------|-------|-------|
| 研究所ベランダ | 16 | 370  | 7670 | 3610 | 3540 | 3～13  | 39～98 |
| 一般住居    | 2  | 48.9 | 71.7 | 60.3 |      | 8～9.5 | 50～64 |

- テフロンキャップをつけた状態で約 9 時間室温で放置したエージング済み捕集管を分析しても、エージング直後の捕集管ブランクレベルとほぼ同じであった。したがって、ATD-400 に待機中の捕集管が室内汚染を受ける心配は少ない。しかし、ATD-400 内の 2 次トラップは室内汚染される場合がある。したがって、捕集管を分析する前に空チューブ（充填剤を詰めていないガラス管）を分析し、2 次トラップをエージングすることが望ましい。

【考察】

- 標準ガスは安定して捕集管に添加できるのであれば、特にテドラーバッグの使用にこだわる必要はない。今回は冬季に窓を開放して添加を行ったため、ガスタイトシ

リングではテフロン部が収縮し、安定した添加が出来なかったので、テドラーバッグを用いた。

- (2) アセトニトリルは水によく溶けるため、一般に捕集管法で使われるような脱水管は使用できない。しかし、添加回収実験の結果から、捕集管内に水分が共存した状態で加熱脱着しても、捕集されたアセトニトリルには影響しないものと考えられたので、特に水分除去は行わないことにした。また、降雨時にサンプリングすると一般環境大気中でアセトニトリルが検出されないことがあった。これは、水溶解度の高いアセトニトリルは高湿度時には大気中の水分に取り込まれており、ガス状としての大気濃度が低いためと考えられる。したがって、サンプリングは低湿度のときに行った方が好ましい。
- (3) 検討に使用した TDS-3 コンテナは不透明で遮光効果が期待できるものであったが、現在販売されている TDS-3 コンテナは透明なものにモデルチェンジされている。したがって、透明な TDS-3 コンテナを使ってサンプリングする場合にはアルミホイル等でくるんで遮光した方がよい。

#### 参考文献

- 1) 環境庁保健調査室：昭和 61 年度化学物質分析法開発調査報告書(1987)p.135-141
- 2) EPA：Compendium Method TO-17 Second Edition(1999)
- 3) J.F.Pankow,W.Luo,L.M.Isabelle,D.A.Bender,and .J.Baker:Anal.Chem.70,p.52 13-5221(1998)

開発担当 大阪市立環境科学研究所  
〒543-0026 大阪市天王寺区東上町 8-34  
TEL 06-6771-3280 FAX 06-6772-0676  
環境分析課 田島裕子、神浦俊一、鶴保謙四郎

## Acetonitrile

### 【Summary of method】

Ambient air sample was collected into a sampling cartridge containing 190mg of Carboxen 1000 and 140mg of Carboxen 1000 spiked with 12.5ng of toluene-d8 . After sampling, acetonitrile in the cartridge was determined by thermal desorption and gas chromatography / mass spectrometry. The instrument detection limit (IDL) of this method was 0.81ng/m<sup>3</sup> when 10-L of air was collected. Recoveries were not affected by relative humidity and temperature during sampling period.

### 【Flow chart】

