

(1) 地下水に混入したガソリン成分の固相抽出液体 クロマトグラフィー (HPLC) 法による分析の検討

光武隆久

徳武誠司フェリシオ*

Takahisa Mitutake

Felicio Seigi Tokutake*

要 旨

地下水に混入したガソリンの芳香族成分を固相抽出後HPLCで分析する方法を検討した。芳香族のガソリン成分は、水溶性の違いにより固相への抽出効率が異なるため固相の種類等の使用条件を調べた。その結果、芳香族のガソリン成分の水からの回収率は、シリカゲル系C18よりもポリマー系の固相 (オアシスHLB) が良好な結果が得られた。

キーワード：HPLC, gasoline, 地下水

はじめに

鉱物油による水質汚濁の測定には、FID-GCやGC/MSが使われている。平成8年度の地下の石油貯蔵施設から石油が漏れる事故の調査で、地下水中のガソリン成分の分析が必要になった。

ガソリンには、ベンゼン、トルエン等芳香族成分が含まれており、揮発性物質としてパージ・トラップGC/MS法で測定されている。^{1) 2)} これらの芳香族成分は、一方では比較的水溶性が大きいのでHPLC法も適用できるのではないかと考えられた。

そこで、地下水に混入したガソリン成分のスクリーニングテストの一方法としてHPLC法を検討したので報告する。

方 法

1、主な装置、器具及び試薬

1) HPLC装置

日本分光製：TRI ROTAR-6

検出器：UVIDEC-100-6

オープン：TU-300,40度

カラム：東ソー製TSKgel EnviropakG1

(ガードカラム付き)

2) 固相抽出装置

吸引方式

ポンプ：ミリポア製××5510000型

3) ガソリンの芳香族成分標準品

ベンゼン：和光純薬工業製

トルエン、キシレン、1、2、4-トリメチル

ベンゼン：関東化学製

エチルベンゼン：東京化成工業

*平成9年度海外研修員

4) 溶媒

アセトニトリル：片山化学工業製、HPLC用
メタノール：片山化学工業製、特級

5) 固相抽出カートリッジ

ウォーターズ製C18, AC-2、オアシスHLB

2、分析

1) 芳香族成分のHPLC

芳香族成分5種類の各々を秤取りアセトニトリルで定容して標準原液(500ppm)を調製した。これらを等量混合し、アセトニトリルで希釈し5~10ppmの混合標準液を調製した。

HPLC条件は、移動相をアセトニトリル/50mMKH₂PO₄ (pH4.0) = 6/4,1ml/min、測定波長203nmとした。

2) ガソリン中の芳香族成分の定量

市販のガソリンをアセトニトリルで希釈し芳香族成分5種類を測定した。

3) C18カートリッジによるガソリン中の芳香族5成分の添加回収試験

ガソリンを少量(100ppm)溶かした水100mlをC18カートリッジで抽出し測定した。

4) 抽出条件を変えたC18カートリッジ及びその他のカートリッジによる添加回収試験

水に塩化ナトリウムを2%加えてC18で抽出した場合と吸着性能の異なるカートリッジで添加回収率を求めた。

結果及び考察

1) 芳香族成分のHPLC

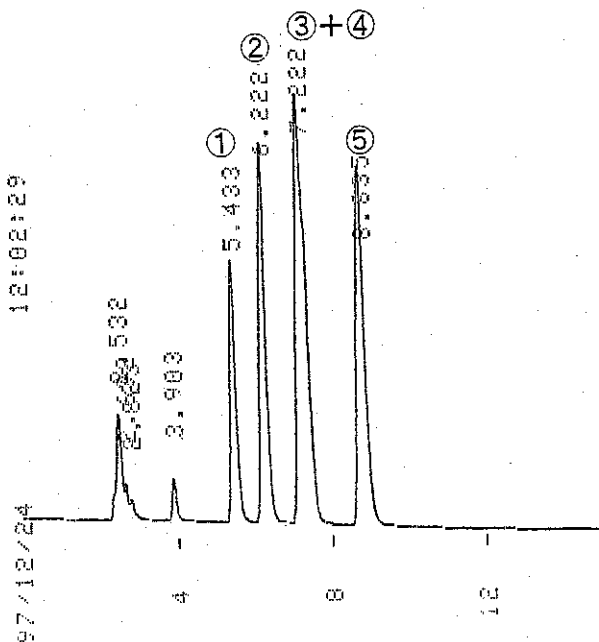
各5ppmを含む混合標準液10ulを注入したときのクロマトグラムを図1に示す。ベンゼンから1、2、4-トリメチルベンゼンまで5~10分で溶出した。エチルベンゼンとキシレンは、分離しなかったためピーク面積の含量で計算することとした。

2) ガソリン中の芳香族成分の定量

市販のガソリンのアセトニトリル液62ppmについて芳香族5成分の濃度を測定し、元のガソリン中の各成分の含量を求めた。(表1)

3) C18カートリッジによる芳香族5成分の水への添加回収試験

結果を表2に示す。5成分の中では、ベンゼンとトルエンの回収率が特に低かった。これは、表3に示すように、2成分の水溶性が高い³⁾ことによるものと考えられる。



- ①ベンゼン
 - ②トルエン
 - ③エチルベンゼン
 - ④キシレン
 - ⑤1、2、4-トリメチルベンゼン
- 各5ppm、10ul

図1 芳香族成分のクロマトグラム

(C18)

水 100ml
 | NaCl 2g
 溶解
 | std 1 ml添加
 C18に吸着
 | アセトニトリル 3 ml
 溶出
 |
 定容 (5 ml)
 |
 HPLC (10ul)

(オアシスHLB又はAC-2)

水 100ml
 |
 | std 1 ml添加
 オアシスHLB又はAC-2に吸着
 | アセトニトリル 3 ml
 溶出
 |
 定容 (5 ml)
 |
 HPLC (10ul)

図2 各カートリッジによるガソリン成分の回収試験のフロー

表1 ガソリン中の芳香族成分測定結果

成 分	%
ベンゼン	1.0
トルエン	11.6
エチルベンゼン+キシレン	4.3
1、2、4-トリメチルベンゼン	5.4

表2 C18カートリッジによるガソリン成分の回収率

成 分	%
ベンゼン	0.0
トルエン	15.6
エチルベンゼン+キシレン	62.9
1、2、4-トリメチルベンゼン	65.0

表3 ガソリン成分の水に対する溶解度 (25度C)

成 分	mg / l
ベンゼン	820
トルエン	470
エチルベンゼン	14
キシレン (o、m、p)	不溶

表4 各カートリッジによるガソリン成分の回収率 (%)

成 分	C18+2%NaCl	オアシスHLB	AC-2
ベンゼン	ND	46.5	7.1
トルエン	17.6	81.2	ND
エチルベンゼン+キシレン	100.0	97.9	ND
1、2、4-トリメチルベンゼン	111.0	111.0	ND

4) 抽出条件を変えたC18カートリッジ及びその他のカートリッジによる添加回収試験

測定のプロローを図2に、結果を表4に示す。

C18による抽出時塩化ナトリウムを2%加えるとエチルベンゼン以降のピークの回収率は100%になったが、ベンゼンとトルエンの回収率は変わらなかった。

活性炭AC-2では、ベンゼンが10%未満回収されるにとどまった。これは、カートリッジに吸着した目的成分のアセトニトリルによる溶出が不十分なためではないかと思われる。

上記2種のカートリッジに対してオアシスHLBでは、ベンゼンが約50%、トルエン以降のピークも80~100%と大幅に回収率が上がった。

オアシスHLBは、極性の高い基と低い基を併せ持った固相であるため、ガソリンの芳香族成分のように極性の異なる成分の混合物の抽出に適していると考えられる。

まとめ

地下水に混入したガソリン成分のスクリーニングテストの一方法としてHPLC法を検討した。

ガソリンの芳香族成分を固相抽出する際の添加回収率は、シリカゲル系C18及び活性炭AC-2よりもポリマー系の固相(オアシスHLB)で良好な結果が得られた。

引用文献

- 1) 環境庁水質規制課：“環境水質分析法マニュアル”，(1993)。
- 2) 山中榮美、松原英隆：福岡市衛試報，21，87~92，1996。
- 3) 環境庁：“昭和62年版化学物質と環境”。