

环境水和土壤中残留 MTBE 的简易分析

MTBE (t-Butyl methyl ether) 是用于提高汽油的辛烷值, 主要添加在高辛烷值汽油中的成分。在美国 MTBE 已引起土壤地下水的污染, 决定禁止汽油中添加 MTBE。在日本, 2001 年环境厅的调查中, 也检测也井水中有微量的 MTBE。含带有刺激臭, 担心怀疑有致癌性的 MTBE 的汽油会对土壤、地下水造成污染, 2001 年夏大石油公司决定中止出售添加 MTBE 的汽油。

环境水和土壤中的 MTBE 残留浓度的测定、调查还未完全展开, 预计今后会真正展开。通常, 多采用顶空进样 GC/MS、吹扫捕集 GC-MS 法测定这些环境中的挥发性烃合物。在筛选为目的时或浓度较高的试样时也常用 GC-FID 代替 GC/MS 进行分析。

本期介绍使用顶空进样 GC-GFD 法的环境水和土壤中残留 MTBE 的简易分析法。

在顶空进样法中, 直接封入固体试样进行分析时, 有时定量性较差。因此, 在本次分析时,

有时定量性较差。因此, 在本次分析中在土壤中添加 10 倍容量的空白水密封后, 在电磁搅拌器中搅拌 4 小时, 称取上层清液 10mL, 添加, 封入装有 3g 硫酸钠的顶空试样瓶中进行分析。这种检测液调制法是根据「关于土壤污染的环境标准」1992 年 8 月 23 日环境厅告示等 46 号, 修订: 1994 环告第 19 号, 1995 环告第 25 号, 1996 环告第 19 号的低分子卤化碳氢分析法。(图 1)

汽油添加溶液使用异丙醇稀释调制, 添加到装有 3g 硫酸钠和 10 mL 空白水的顶空试样瓶中进行分析。图 2、3 是相当于 MTBE0.01 和 0.07PPm (V/V) 的添加汽油水的色谱图。图 4 表示 MTBE0.01-7ppm(v/v) 的添加汽油水的线性, 检测下限在水溶液中浓度时约为 10PPb (土壤中浓度时约为 100PPb)。在这样分析条件下, 除 MTBE 外, 甲苯、二甲苯类也可同时定量。

在表 1 中汇总了相当于 MTBE0.7PPm(V/V) 的添加汽油水的反复重现性。保留时间、面积值全都表现良好的重现性。(T.Wada)

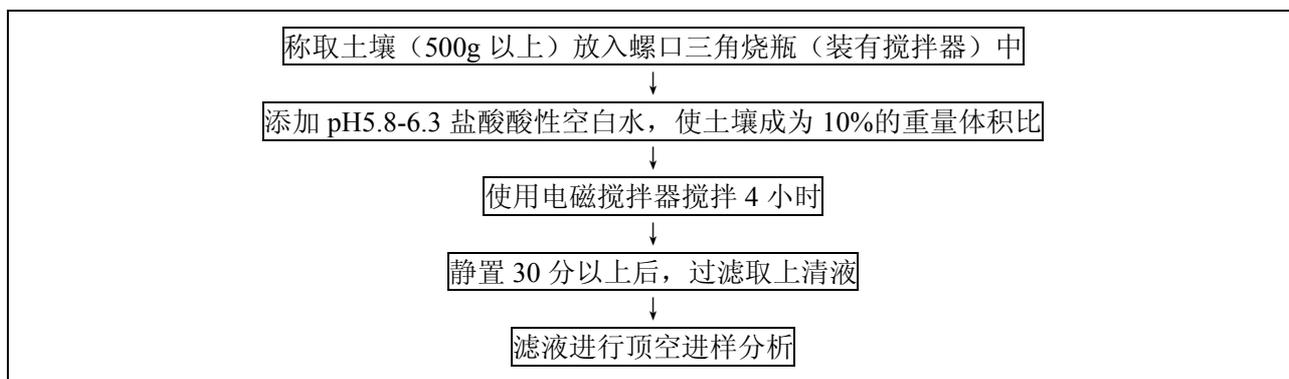


图 1 土壤中残留 MTBE 分析的前处理例 (根据 1992 年 8 月 23 日环境厅告示第 46 号, 修订: 1994 环告第 19 号, 1995 环告第 25 号, 1996 环告第 19 号的低分子卤化碳氢分析法)

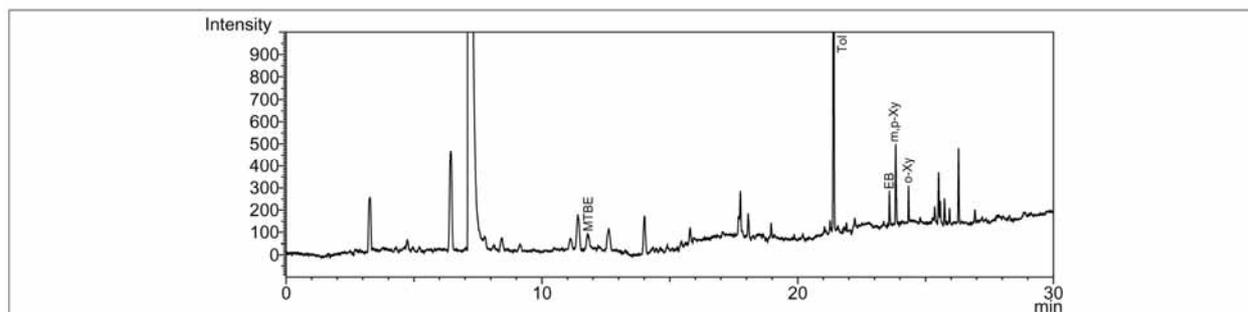


图 2 添加汽油水的色谱图

土壤中添加混合含有 MTBE 的汽油，使 MTBE 相当于数百 PPb，按图 1 的操作调整检测液后进行分析的色谱图如图 5 所示。MTBE 峰非常小，这是由于在土壤中添加混合时挥发等原因造成的。

这种分析方法，由于是将土壤中的测定目标

成分移至容白水中的分析方法，可直接适用于环境水中的 MTBE 等的分析。

由于 GC-FID 的选择性低，确认试验最好采用 GC/MS 分析。残留 MTBE 的筛选分析时，项容进样 GC-FID 法效果非常好。

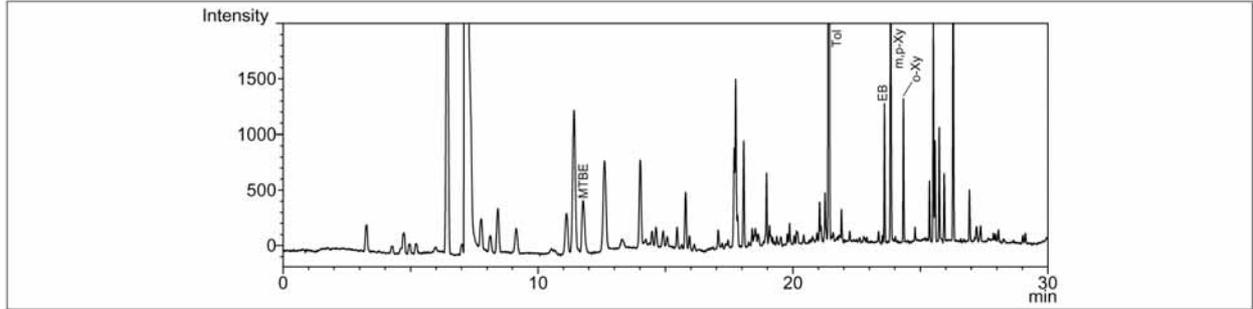


图 3 添加汽油水的色谱图

表 1 添加汽油水溶液的重现性

n	保留时 (min)	面积值 ($\mu\text{v}\cdot\text{sec}$)
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

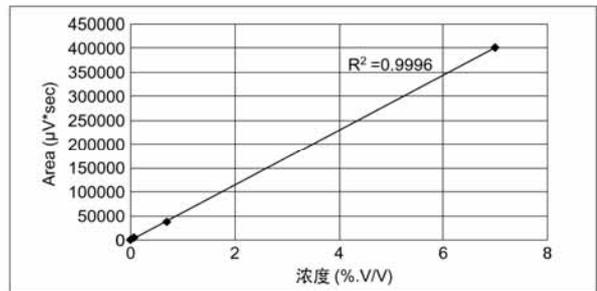


图 4 添加汽油水中的 MTBE 的线性

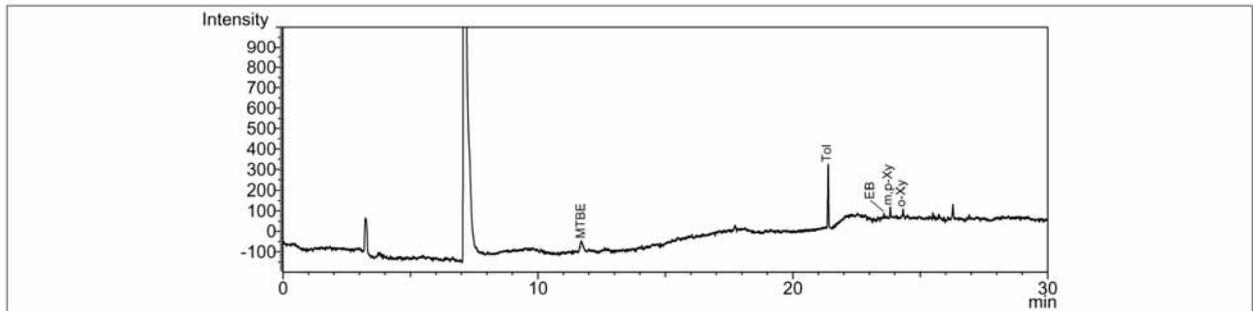


图 5 添加汽油的土壤提取水的色谱图

表 2 分析条件

装置	: GC-2010+Turbomatri×HS40
柱	: DB-VR× 0.25mm×60m, df=1.4 μm
柱温度	: 35 $^{\circ}\text{C}$ (13min) \rightarrow 13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 185 $^{\circ}\text{C}$ (13min) \rightarrow 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \rightarrow 255 $^{\circ}\text{C}$ (10min)
载气	: He,230kpa(2.2mL/min),进样温度: 150 $^{\circ}\text{C}$, 检测器: FID, 检测温度: 250 $^{\circ}\text{C}$
分流	: 1: 8
保温温度	: 80 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间: 30min,进样时间: 0.1min