

水環境中の揮発性有機物の分析について (II)

(ヘッドスペース・クライオフォーカス・GC/MS法による公共用水域および地下水の分析)

Analysis of 23 Controlled Volatile Organic Compounds in Water Supplies by Headspace Cryofocusing GC/MS

近藤 秀治 中嶋 敏秋

Hideharu Kondoh Toshiaki Nakajima

要 約

前報では、パージ&トラップ・クライオフォーカス・GC/MS法により、法規制のある揮発性有機物 (VOC) 23物質について、環境水中の一斉分析法を検討した。今回は、ヘッドスペース・クライオフォーカス・GC / MS法による公共用水域および地下水の一斉分析法を検討した。内部標準物質にはフルオロベンゼンを用いた。

その結果、次のことが示された。

- (1) 基準値の1/10の検出感度が十分にクリアー可能であった。
- (2) 広いダイナミックレンジにより、公共用水域から地下水まで広範囲な分析対象が得られた。
- (3) パージ&トラップ法に比べて、分析所要時間は1/2程度に短縮できた。

1 はじめに

揮発性化学物質や農薬等について、1993年3月に人の健康の保護に関する水質の環境基準が、また、これに連動する形で、1994年1月に排水基準が環境庁告示された。

これら基準に追加された項目は、人工的有機化合物いわゆる化学物質がほとんどを占め、そのなかでも、トリクロロエチレンなどの揮発性有機化合物が大半を占めている。しかし、使用されている化学物質の種類数に比べ、規制されている物質数はあまりにも少ない。

今回、分析対象とした揮発性有機化合物は、消毒副生成物を除いていずれもが1万トン以上使用されており、すべて環境中より検出されている。物理化学性状としては、比重が大きく、表1に示すように水によく溶ける半面、揮発性が高いことである。したがって、地下水汚染の原因となったり、大気中半減期の長いものはオゾン層破壊物質となりうる。

これらの分析対象物質は、環境基準物質、要監視項目物質および排水基準物質に、水道水の水質基準となっているトリハロメタン類を加えた23物質で、分析法としては、内部標準物質としてフルオロベンゼンを使用したヘッドスペース・クライオフォーカス・GC/MS法を用いて検討した。ところで、今回告示された分析法は、従来の分析法を残しつつ最新の分析技術を可能な限り取り込んだものとなっており、GC/MS法が公定法としてはじめて取り入れられたものである。

分析対象物質の増大にともない、従来の手動の個別分析よりも、自動化された多成分一括分析法への移行が大切であることを示している。

本報告では、液化炭酸等の冷媒を用いないスプリット注入法と、今回採用した液化炭酸でヘッドスペースガスを全量クライオ (低温濃縮) して注入する方法を比較検討した。また、ダイナミックレンジの測定、塩析の有無による感度比較を行った。

2 実験方法

2.1 試 薬

メタノール：トリハロメタン分析用 (和光純薬)、揮発性有機物23物質混合溶液：関東化学メルク製、内部標準物質：フルオロベンゼン (東京化成製)、ブランク水：ミネラルウォーター、検量線用標準溶液列：標準物質と内部標準物質の比がそれぞれ、0.5/2、1/2、10/2、100/2 (ppm / ppm) になるようにメタノールで希釈して作成。

これら分析対象の有機化合物を表1に示す。

この10 μ lをブランク水10mlに注入し、食塩3gを加えて密栓しよく攪拌したものをLSC-7050導入用試料とした。

2.2 装 置

ヘッドスペースサンプラー装置：LSC-7050 (米国テクマー社)、GC/MS:

HP5971A+HP 5890 II (米国ヒューレットパッカード社)、クライオフォーカスインターフェース (米国テクマー社)

表1 分析対象の揮発性有機物

*: 検針値, (): 水道水

ピーク番号	物質名	略称	基準値(mg/l)	溶解度(mg/l)	ヘンリー定数(l.atm/l)	ターゲット m/z
1	1,1-ジクロロエチレン	1,1-DCE	0.02	210	357.0	96
2	メチレンクロライド	DCMl	0.02	20,000	1.1	84
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	t-1,2-DCE	0.04*	6,300	5.4	96
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	c-1,2-DCE	0.04	3,500	7.3	96
5	クロロホルム	Chloroform	0.06*	8,220	3.1	83
6	1,1,1-トリクロロエタン	1,1,1-TrCEt	1	1,150	15.0	97
7	四塩化炭素	CCl4	0.002	800	23.0	117
8	1,2-ジクロロエタン	1,2-DCEt	0.004	8,690	0.9	62
9	ベンゼン	Benzene	0.01	1,780	5.8	78
10	フルオロベンゼン (内務標準)	I.S.				96
11	トリクロロエチレン	TrCE	0.03	1,100	9.4	130
12	1,2-ジクロロプロパン	1,2-DCPr	0.06*	2,700	2.2	63
13	ブromोजクロロメタン	BDCMl	(0.03)			83
14	cis-1,3-ジクロロプロペン	c-1,3-DCP	0.002	2,700	1.5	75
16	トルエン	Toluene	0.6*	534	6.8	91
16	trans-1,3-ジクロロプロペン	t-1,3-DCP	0.002	2,800	1.4	75
17	1,1,2-トリクロロエタン	1,1,2-TrCEt	0.006	4,500	0.7	97
18	テトラクロロエチレン	TeCE	0.01	150	84.0	166
19	ジブromोजクロロメタン	DBCMI	(0.1)			129
20	1,3-キシレン	1,3-Xyl	0.4*	146	9.5	106
20	1,4-キシレン	1,4-Xyl	0.4*	156	8.9	106
21	1,2-キシレン	1,2-Xyl	0.4*	179	3.9	106
22	ブromホルム	Bromoform	(0.09)	3,190	0.5	173
23	1,4-ジクロロベンゼン	1,4-DCBen	0.3*	79	4.3	146
	シマジン		0.003	3.5	4.60E-07	201
	チオベンカルブ		0.02	30	2.50E-04	100

表2 分析操作条件

使用装置			
Gas Chromatograph	HP5890-II		
Detector	HP5971A		
Data Processor	HP-CHEMISTATION		
Concentrator	Tekmer LSC-7050		
GC/MS Conditions			
Column	Rtx-Volatiles 0.25mm ID*1.0µm*60m (米園リステック社製)		
Column Temp.	40°C(1min)-8°C/min-200°C		
Carrier Gas	Transfer line back press	14 PSI	Flow Rate
Detector	MSD		Multiplier 2000V
Transfer Line Temp.	250°C		Ion Range
Scan Mode			
Aux Temp.	200°C		
LSC-7050 Conditions			
Sample size	10ml	Inject time	4 min
Septum	Teflonfaced silicon rubber	Cryo cool down temp.	2 min to -50°C
Vial size	22ml	Cryo injection time	4 min at 200°C
Sample loop size	1.0ml	Vial needle flow	50 ml/min
Equilibrate temp.	60°C	Valve temp.	120 °C
Equilibrate time	0.1 min	Transfer line temp.	120 °C
Mixing power	5	Injection per vial	1
Mixing time	10 min.	GC cycle time	30 min
Stabilize time	5 min	Platen temp	60 °C
Vial pressurize	10 PSI	Platen equil. time	0 min
Pressurize time	0.5 min	Cryo union htr.	120 °C
Press equil. time	0.1 min		
Loop fill time	0.5 min		
Loop equil. time	0.1 min		

3 結果と考察

3.1 23物質と内部標準物質のクロマトグラム

表2の分析操作条件を用いて分析した23物質のSIMクロマトグラム(各10 ppb)を図1に示す。1,3-Xyleneと1,4-Xyleneが重なる以外はすべて分離可能であった。

3.2 ブランク水の分析

ブランク水(サンプルびんの洗浄や検量線用の調製に用いる)の検討のため、市販のミネラルウォーター、水道水および純水を沸騰煮沸したものを、表2の操作条件で分析した結果を図2に示す。通常の沸騰煮沸では十分に揮発性有機化合物は除去されないことがわかる。従って、ミネラルウ

ォーターをブランク水とした。その定量結果を表3に示す。

3.3 ダイナミックレンジの測定

実験方法で述べた標準溶液列を用いて検量線を作成した結果の一部を、図3に示す。水中濃度 0.5 ppbでは、すべての物質について十分な検出感度があり、100 ppbまでは直線性が確認された。一部の物質を除き、0.1ppbでも十分な感度が得られた。

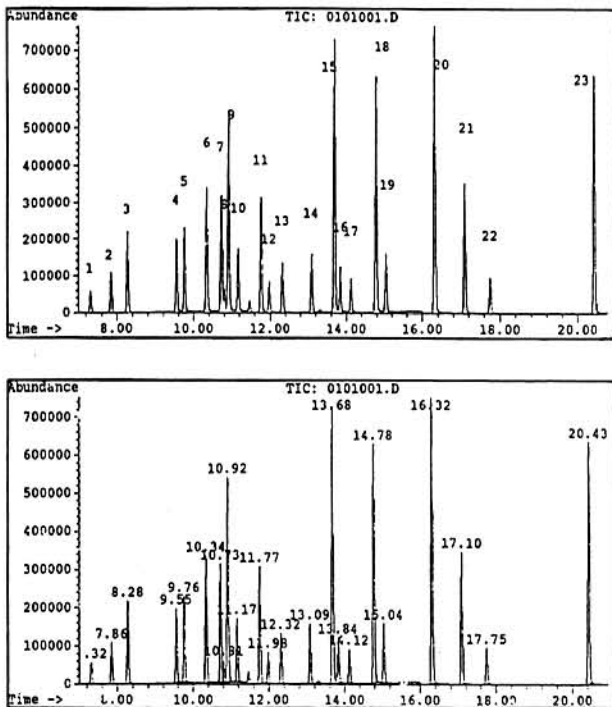


図1 23物質のSIMクロマトグラフ
(ピーク番号は表1に対応)

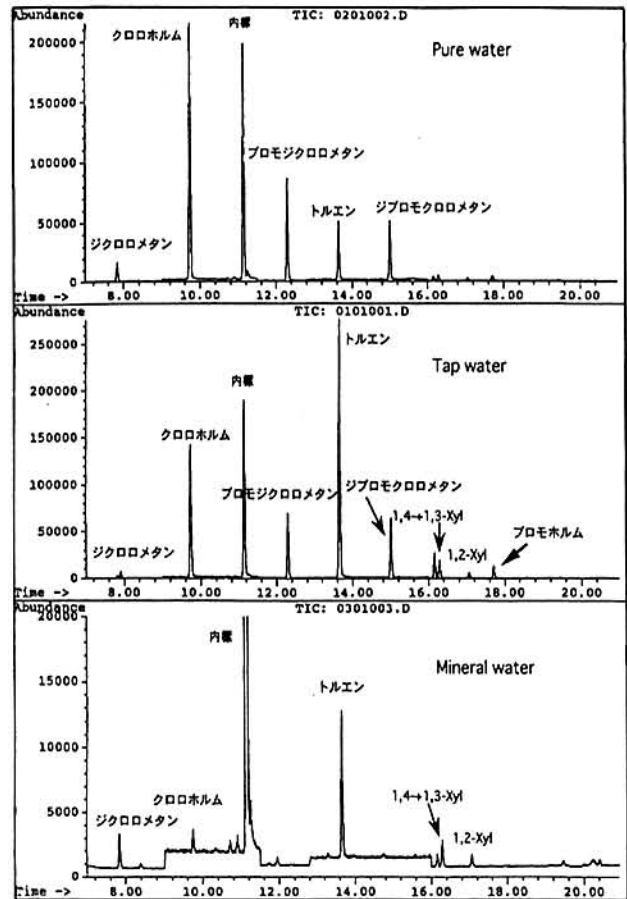


図2 ブランク水の分析

表3 希釈水の分析

No.	VOCs	tap water 1	pure water	kyogoku	evian	rokkou	volvic
1	1,1-DCE	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2	DCMt	0.6	1.2	0.2	0.2	0.2	nd
3	t-1,2-DCE	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4	c-1,2-DCE	nd	nd	nd	nd	nd	nd
5	Chloroform	5.4	7.7	0.1	0.1	0.1	0.1
6	1,1,1-TrCEt	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7	CCl4	nd	nd	nd	nd	nd	nd
8	1,2-DCEt	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9	Benzene	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11	TrCE	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12	1,2-DCPr	nd	nd	nd	nd	nd	nd
13	BDCMt	5.8	6.9	nd	nd	nd	nd
14	c-1,3-DCP	nd	nd	nd	nd	nd	nd
15	Toluene	3.3	0.6	0.1	nd	0.2	0.1
16	t-1,3-DCP	nd	nd	nd	nd	nd	nd
17	1,1,2-TrCEt	nd	nd	nd	nd	nd	nd
18	TeCE	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19	BDCMt	4.8	3.6	nd	nd	nd	nd
20	1,4-Xyl+1,3-Xyl	0.2	0.1	nd	nd	nd	nd
21	1,2-Xyl	0.2	0.1	nd	nd	nd	nd
22	Bromoform	1.7	0.5	nd	nd	nd	nd
23	1,4-DCBen	nd	nd	nd	nd	nd	nd

単位: $\mu\text{g/L}$

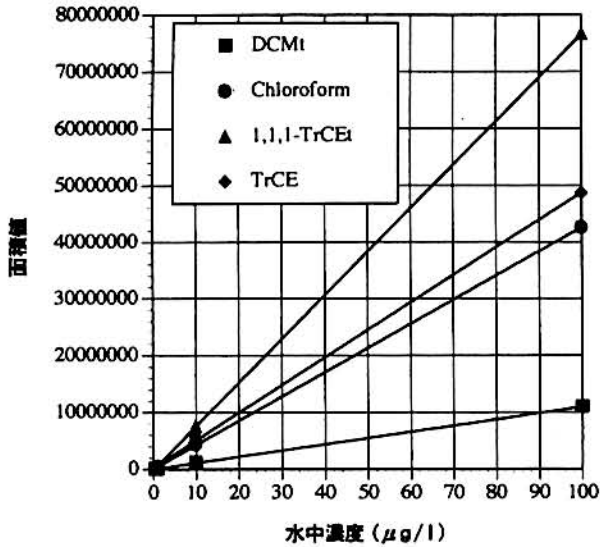


図3 検量線の例

3. 4 スプリット法、塩析の有無の比較

通常、ヘッドスペース法では気相を1 mlと大量にGC/MSに導入するため、スプリットをかけて1/100から1/30程度に注入量を減らしている。そのため、感度の低下は避けられない。しかし、この方法の利点はクライオによる注入前トラップを必要としないことである。スプリット法によるSIMクロマトグラムを図4に示す。クライオを用いた全量注入に比べて、感度は1/10程度であり、水中濃度1 ppbが限界であった。また、通常の食塩をそのまま用いた塩析の有無によるSIMクロマトグラムと、用いた食塩のみのブランクを図5に示す。塩析により、全般的に2倍以上の感度の向上がみられた。また、食塩は特に焼きだししなくても使用可能であった。

4 結 論

液化炭酸をクライオに用いたヘッドスペースGC/MS法により、環境基準、要監視項目および水道消毒副生成物の合計23種の揮発性有機物(VOC)について分析法を検討した。その結果、

- (1) スプリット注入法に比べて10倍以上の検出感度の向上がみられた。
- (2) 水中濃度 0.1 ppbまでは検出可能であった。ダイナミックレンジは1000倍程度であり、公共用水域から地下水まで分析可能であった。
- (3) 塩析を用いることにより2倍以上の感度向上があった。
- (4) パージトラップ GC/MS法 に比べて分析の所要時間は半分程度に短縮可能であった。

この分析法の利点としては、

- ・ 揮発性物質のみをGC/MSへ導入し、難揮発性物質の妨害が入らない。
- ・ ほとんど前処理らしきものがなく、非常に簡便である。

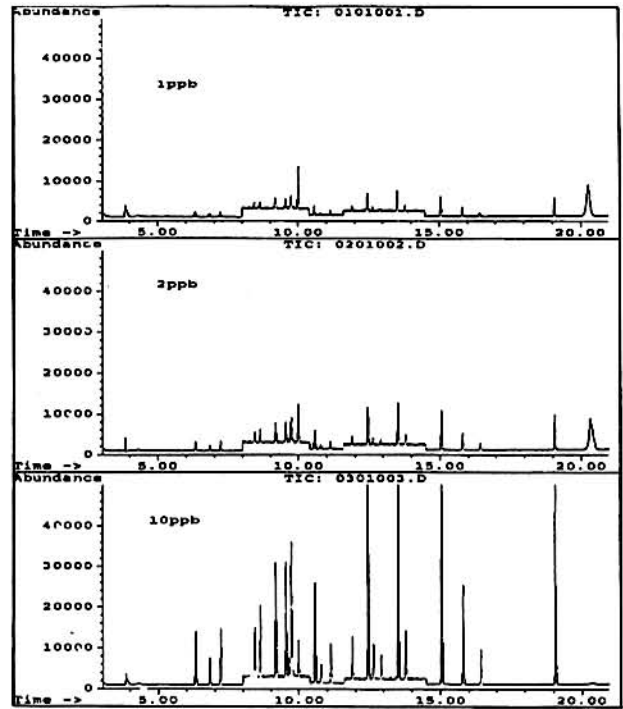


図4 スプリット注入法による23物質のSIM

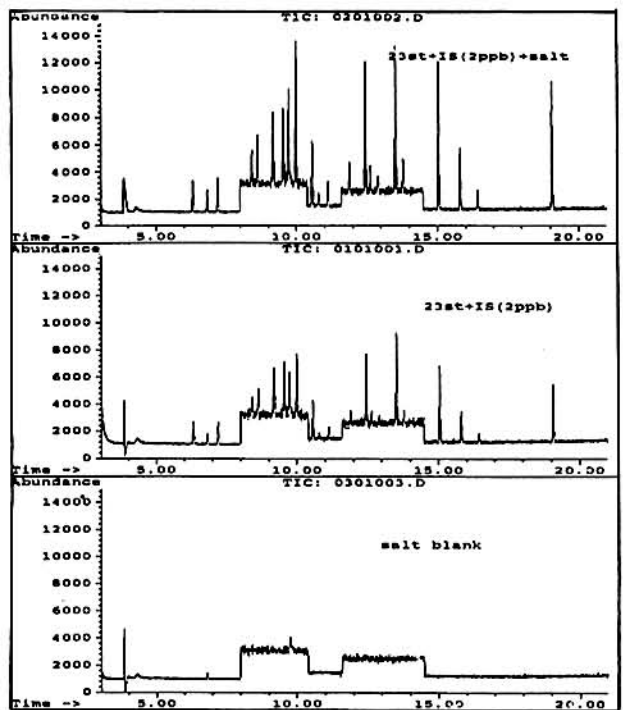


図5 塩析の有無によるSIMクロマトグラムの比較

欠点としては、

- ・ 気相の一部しか導入されないのが感度面で劣る。これについては、塩析利用、気液平衡温度を高くする、気相の体積を小さくする、気相を大量に導入する(クライオフォーカスが必要)などの工夫を行っていく必要がある。
- ・ 今後の分析法の課題としてはつぎのことが考えられる。測定対象物質の増大に迅速に対応できるように、従来の

個別分析から多成分一括分析に更新していく。

・ 精度向上と自動化、簡便化を同時に推し進める

参 考 文 献

- 1) 近藤秀治, 他: 北海道環境科学研究センター所報, 20, 41 (1993)

Abstract

Analysis of 23 controlled volatile organic compounds (VOC) in water supplies were investigated by Headspace Gas Chromatography/Mass Spectrometry with liquid carbon dioxide cryofocusing.

In conclusion, the advantages of this method are as follows:

- (1) Detection limit could pass one — tenth of the criteria.
- (2) A wide dynamic range could cover various samples (from Public Waters to Groundwaters).
- (3) This analytical system could save a lot of time compared with purge & trap methods.