

四重極型GC/MSを用いたヘッドスペース法による 揮発性有機化合物の測定

Measurement of Volatile Organic Compounds by Quadrupole
GC/MS & Headspace Method

久保 正弘 古川 恵美 日野 康良
Masahiro KUBO Emi FURUKAWA Yasuyoshi HINO

はじめに

現在、環境水中の揮発性有機化合物（以後、VOCという）の測定は、パージ・トラップあるいはヘッドスペースとGC/MSという組み合わせで実施されている。本県でも、公共用水域の環境基準点でVOCの測定を行っているが、検体数が多く、しかも迅速な測定が必要であることから、ヘッドスペースオートサンプラーと四重極型GC/MSとを用いて測定を行っている。

前報¹⁾では、ヘッドスペース（マニュアル操作）と高感度GC/MSを用いて、必要感度、精度等について検討し、0.2 ppbの濃度でくり返し精度は10%以内であり、対象物質はすべて0.2 ppbまで定量可能であることを報告した。その後、厚生省から出された平成5年12月16日付け事務連絡「水質基準の施行に当たっての留意事項」²⁾において、パージトラップ法を用いた場合、VOCの測定下限値は0.1 ppbとなっている。これは最低基準値の1/20に相当する。そこで、本報では、ヘッドスペースオートサンプラーと四重極型GC/MSとを用いて、基準の1/20の濃度における繰返し精度、さらに、ブランク水、標準試料の安定性等について検討を行ったのでその結果について報告する。

実験方法

1. 試薬

メタノール：残留農薬試験用 和光純薬工業
揮発性有機化合物分析用標準溶液：SO604（4に示す23種，1000ppm）東京化成
フルオロベンゼン：内部標準（IS）化学用
和光純薬工業
塩化ナトリウム：特級 和光純薬工業

市販ミネラル水

2. 試料調整

- 1) 添加用標準メタノール溶液（標準用）
標準物質 2 ppm
I S 1 or 2 ppm
- 2) 添加用メタノール溶液（ブランクおよび試料用）
I S 1 or 2 ppm

操作

塩化ナトリウム 3 g をバイアルびんに入れる
↓
ミネラル水を 10 ml バイアルびんに分取
↓
上記，1) または 2) のメタノール溶液を
10 μ l 添加
↓
テフロンシート付きブチルゴムセブタムを付け
アルミシールで締め付ける
↓
1 分間程度振とうし，恒温槽内に 60℃，30 分
静置

3. ヘッドスペースオートサンプラーおよびGC/MS分析条件

(GC/MS)

装置：島津 QP-5000

カラム：DB 624 (0.32 mm × 60 m 1.8 μ m)

カラム温度：40℃ (4 min) - 10℃/min
- 200℃ (2 min)

注入口温度：200℃

GCインターフェイス：280℃

イオン化方式：EI

イオン源温度：220℃

イオン化電圧：70 eV

イオン化電流：60 μ A

Multi：2.0

(ヘッドスペースオートサンプラー)
 装置：パーキンエルマー HS 40
 サンプル加熱温度，時間：60℃，30min
 ニードル加熱温度：100℃
 トランスファライン加熱温度：120℃
 キャリアガス圧：250 kpa
 サンプル加圧時間：3min
 サンプル注入時間：0.2min

GC/MSとの接続はスペルコのGlasSeal Connectorを用いて直接接続

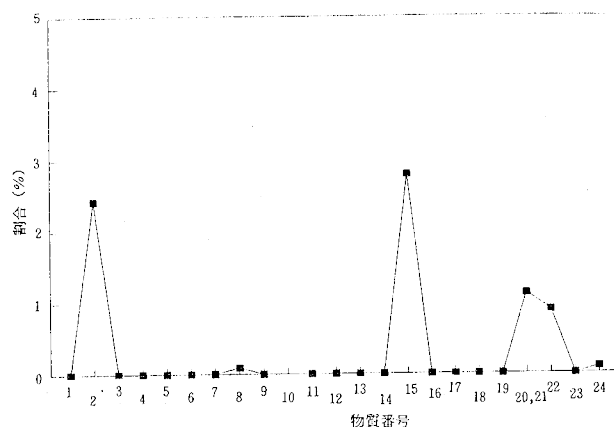


図1 標準2 ppbに対するブランクの割合

4. 測定対象物質およびモニターイオン

| | 物質名 | モニターイオン |
|--------|--------------------|----------|
| 1 | 1,1-ジクロロエチレン | 96, 61 |
| 2 | ジクロロメタン | 84, 86 |
| 3 | trans-1,2-ジクロロエチレン | 96, 61 |
| 4 | cis-1,2-ジクロロエチレン | 96, 61 |
| 5 | クロロホルム | 83, 85 |
| 6 | 1,1,1-トリクロロエタン | 97, 99 |
| 7 | 四塩化炭素 | 117, 119 |
| 8 | ベンゼン | 78, 77 |
| 9 | 1,2-ジクロロエタン | 62, 64 |
| (IS)10 | フルオロベンゼン | 96, 70 |
| 11 | トリクロロエチレン | 130, 132 |
| 12 | 1,2-ジクロロプロパン | 63, 62 |
| 13 | ブromoジクロロメタン | 83, 85 |
| 14 | cis-1,3-ジクロロプロペン | 75, 110 |
| 15 | トルエン | 91, 92 |
| 16 | trans-1,3-ジクロロプロペン | 75, 110 |
| 17 | 1,1,2-トリクロロエタン | 97, 83 |
| 18 | テトラクロロエチレン | 166, 164 |
| 19 | ジブromoクロロメタン | 129, 127 |
| 20, 21 | m-キシレン, p-キシレン | 91, 106 |
| 22 | o-キシレン | 91, 106 |
| 23 | ブromoホルム | 173, 171 |
| 24 | 1,4-ジクロロベンゼン | 146, 148 |

2. 低濃度での繰り返し精度

最低基準濃度2 ppbの1/20の濃度0.1 ppbでの感度，繰り返し精度をみるため，0.1 ppbの標準を4回繰り返し測定した。表1に示すように，変動係数は，IS（フルオロベンゼン）との相対値で，17%以内という結果が得られた。ブランク面積/標準物質面積の割合は，ジクロロメタン（65%），クロロホルム（49%），ベンゼン（13%），トルエン（67%），キシレン（34%）などで高くなっているが，これらの物質は基準値が高いことから問題とはならないと思われる。基準値の低い，四塩化炭素，1,3-ジクロロプロペン，1,2-ジクロロエチレン，1,1,2-トリクロロエタンなどでは，ブランクは検出されず，変動係数は多少高くなっている物質もあるが，17%以内には留まっていることから，全物質について，基準の1/20までの濃度は測定可能である。さらに，全物質0.1 ppbまではほぼ定量可能である。

なお，今回，繰り返し精度テストに使用した精製水（ミネラル水）は保存状態が悪く，ブランクが高くなっている。通常，クロロホルム，ベンゼンはほとんど検出されない。

結果および考察

1. 精製水およびブランク

精製水は，JIS-K 0125では，蒸留水を煮沸して調整するようになっているが，調整に時間がかかり，冷却時の汚染の影響などにより，十分なものが得られない場合がある。最近では，一般的に，精製水として，市販のミネラル水が使用されている。ミネラル水は産地あるいは保存期間などにより多少の差はあるが，十分使用可能である。前記の方法により，ブランクを測定した結果を図1に示す。

3. ブランクおよび標準試料の経日変化

公共用水域の検体数は多く，一度に大量に検体が持ち込まれた場合，分析期間が2，3日渡る場合がある。その場合の試料の安定性を確認するために，ブランク，標準試料を用いて，経日変化を検討した。

ブランクバイアルびん，2 ppb標準バイアルびんを初日に大量に作成し，室温で室内保存した。1日経過毎にブランクは1本，標準は3本を分析し，ISとの相対値で値を求め，プロットしたのが図2である。そして，「その日の値/初日の値」を順次ブ

ロットしたのが図3である。その日のGC/MSの状態などかならずしも一定ではないが、どの物質も48時間（2日間）まではほぼ2割以内の変動に留まっていた。3日以上経過した場合は、1,3-ジクロロプロペン、あるいは1,4-ジクロロベンゼンはかなり濃度が低下した。特に、1,3-ジクロロプロペンの濃度低下が大きく、7日後にはシス体では、約7

割の減少、トランス体では、約8割の減少がみられた。その様子を示したのが図4である。ブランクについては図5に示したとおりほとんど変化は認められなかった。

以上のことから、同一標準を用いての分析検体数は48時間以内に分析が終了する程度に調整する必要がある。

表 1 繰り返し精度
ST0.1ppbにおける繰り返し精度 (n=4)

| No. | 項目名 | 1 | 2 | 3 | 4 | STD | CV (%) | BL/ST (%) |
|--------|------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|-----------|
| 1 | 11-ジクロロエチレン | 45735 | 42837 | 40227 | 46778 | 2959.2158 | 6.7 | 0.0 |
| 2 | ジクロロメタン | 26101 | 25438 | 27406 | 24416 | 1252.9774 | 4.8 | 64.7 |
| 3 | トランス-12-ジクロロエチレン | 37533 | 38229 | 36374 | 36378 | 914.19199 | 2.5 | 0.0 |
| 4 | シス-12-ジクロロエチレン | 23656 | 29152 | 25269 | 22174 | 3004.903 | 12.0 | 0.0 |
| 5 | クロロホルム | 44810 | 49845 | 45937 | 45265 | 2300.8844 | 5.0 | 49.4 |
| 6 | 111-トリクロロエタン | 32108 | 28425 | 28383 | 32852 | 2372.8623 | 7.8 | 0.0 |
| 7 | 四塩化炭素 | 25894 | 35148 | 29520 | 32092 | 3924.5838 | 12.8 | 0.0 |
| 8 | ベンゼン | 96016 | 94324 | 89232 | 89742 | 3359.4628 | 3.6 | 13.2 |
| 9 | 12-ジクロロエタン | 9015 | 10677 | 8426 | 8156 | 1130.722 | 12.5 | 0.0 |
| 10 | フルオロベンゼン | 61379 | 67333 | 63541 | 64630 | 2475.9637 | 3.9 | 0.0 |
| 11 | トリクロロエチレン | 21383 | 22388 | 23354 | 21079 | 1033.1805 | 4.7 | 1.3 |
| 12 | 12-ジクロロプロペン | 20336 | 18895 | 19368 | 20260 | 701.3023 | 3.6 | 0.0 |
| 13 | プロモジクロロメタン | 15275 | 15279 | 14662 | 14836 | 313.01225 | 2.1 | 0.0 |
| 14 | シス-13-ジクロロプロペン | 21323 | 23090 | 21951 | 20995 | 923.06279 | 4.2 | 0.0 |
| 15 | トルエン | 259198 | 268591 | 258364 | 263558 | 4697.8174 | 1.8 | 66.9 |
| 16 | トランス-13-ジクロロプロペン | 14097 | 16410 | 13802 | 15445 | 1214.0303 | 8.1 | 0.0 |
| 17 | 112-トリクロロエタン | 5578 | 6801 | 4948 | 7101 | 1015.3479 | 16.6 | 0.0 |
| 18 | テトラクロロエチレン | 37788 | 37043 | 35672 | 39877 | 1755.6961 | 4.7 | 0.0 |
| 19 | ジブromクロロメタン | 6884 | 6783 | 6791 | 8469 | 826.10628 | 11.4 | 0.0 |
| 20, 21 | m, p-キシレン | 285357 | 283370 | 268640 | 278407 | 7464.9588 | 2.7 | 33.7 |
| 22 | o-キシレン | 129403 | 128834 | 121144 | 130904 | 4372.8942 | 3.4 | 33.8 |
| 23 | プロモホルム | 5218 | 5848 | 4084 | 5490 | 762.31752 | 14.8 | 0.0 |
| 24 | 14-ジクロロベンゼン | 40871 | 40057 | 41514 | 40237 | 662.31784 | 1.6 | 7.5 |

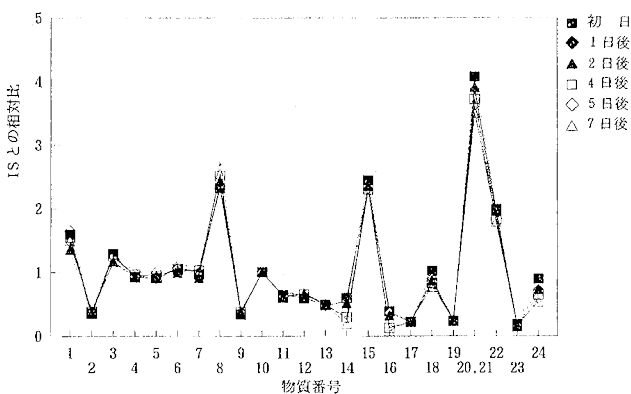


図2 経過日数によるVOC相対比の変化

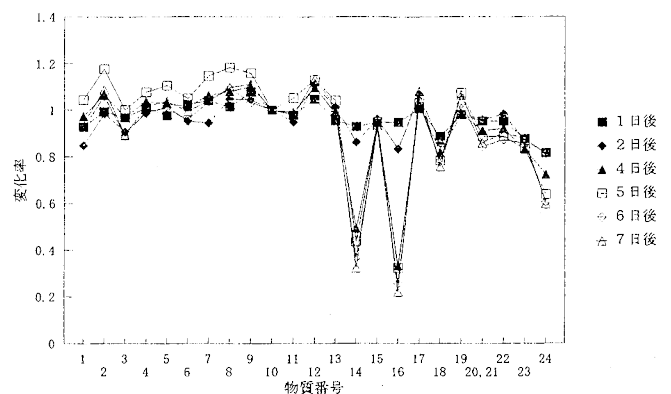


図3 経過日数によるVOC濃度変化

文 献

- 1) 久保正弘, 古川恵美, 日野康良: 香川県環境研究センター所報, 17, 79 (1992).
- 2) 厚生省: 平成5年12月16日付け事務連絡「水質基準の施行に当たっての留意事項について」の一部修正について (1993).

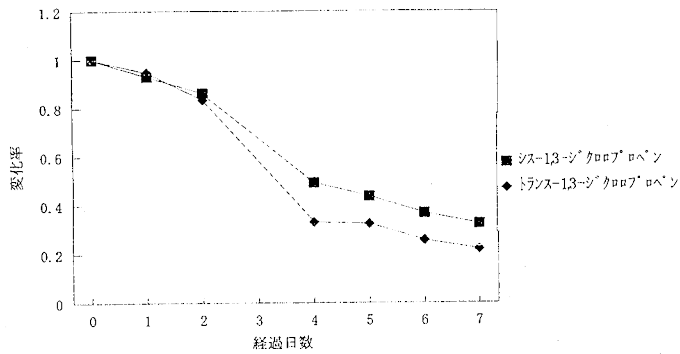


図4 経過日数による1,3-ジクロロプロピンの濃度変化

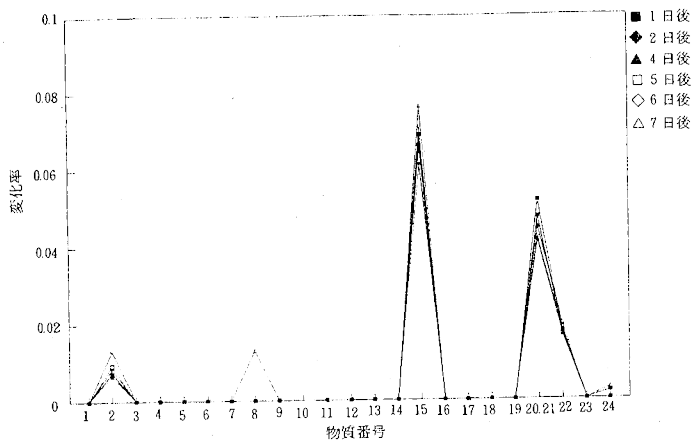


図5 経過日数によるVOC blank濃度変化

ま と め

- 1) ヘッドスペースオートサンプラーと四重極型GC/MSとを用いて、VOC基準値の最低濃度の1/20の濃度0.1 ppbで、変動係数は17%程度と良好な結果が得られた。測定を行った23種については、ほぼ0.1 ppbまで測定が可能であることが分かった。
- 2) 経日変動の検討では、48時間(2日間)までは、全物質2割以内の変動であったが、3日以上経過した場合は、1,3-ジクロロプロペン, 1,4-ジクロロベンゼンの濃度低下が大きくなった。特に1,3-ジクロロプロペンでその傾向が大きく、シス体で7割(7日後), トランス体で8割(7日後)の減少があった。blankについてはほとんど変動は認められなかった。
- 3) 経日変動の検討から、同一標準による分析検体数は48時間(2日間)以内に分析を終了するように調整する必要があることがわかった。