

## 揮発性有機化合物 (VOC) 測定方法の検討

## Study on Measurement of Volatile Organic Compounds

柴田 幸雄 Yukio SHIBATA  
 吉川 サナエ Sanae YOSHIKAWA  
 石田 哲夫 Tetsuo ISHIDA  
 山本 順昭 Nobuaki YAMAMOTO

## 1 はじめに

1993年3月に公共用水域に係る環境基準が改正され、新たに15項目が追加された。この15項目のうち揮発性有機化合物 (VOC) 11項目についてはパージ・トラップ-GC/MS等による一括分析法が環境基準の測定方法<sup>1)</sup>として示されている。

そこで、このパージ・トラップ-GC/MS法による精度、感度、希釈水、標準試料の添加回収率、試料の保存安定性等について検討を行うとともに、河川水について実態調査を行った。

## 2 実験

## 2.1 試薬

標準物質：水質試験用揮発性有機化合物混合

標準原液(16種)、関東化学(株)

内標準物質：p-ブロモフルオロベンゼン (特級)

メタノール：残留農薬試験用

希釈水：トリハロメタン測定用、和光純薬(株)

：ミネラルウォーター(evian)

## 2.2 機器

濃縮導入装置：Tekmar社 LSC-2000

GC/MS：(株)島津製作所 QP-1000

## 2.3 分析方法

## 2.3.1 分析条件

パージ・トラップ-GC/MS法

パージ・トラップ (以下P・Tとする)の測定条件を表1に、GC/MSの測定条件を表2に、定量用質量数を表3に示した。

## 2.3.2 分析操作

ルアーロック付シリンジ (5 ml) に希釈水及び試料を注入し (空試験では希釈水のみ) ピストンを装着する。ルアーロックのコックを開き空気を除いた後、シリンジ先端より内標準溶液(10mg/lメタノール)を1 $\mu$ l注入し、P・T装置のパージ瓶に導入する。

表1 Purge Trap測定条件

項目	設定値
Sample Size	5ml
Trap	Tenax/Silicagel/Charcoal
Cryo coolant	Liquid N <sub>2</sub>
Standby	35°C
Perge Ready	-
Prepurge	0.00min
Preheat	1.00min, Sample:40°C
Purge	8.00min, 40ml/min
Dry Purge	2.00min
Cryo Cooldown	-130°C
Desorb Ready	-
Desorb Preheat	0.00min
Desorb	8.00min, 180°C
Inject	4.00min, 200°C
Bake	20.0min, 230°C
BGB	OFF
BGB Delay	120sec
Auto Drain	ON

表2 GC/MSの測定条件

項目	設定値
Carrier Gas	He
Gas Press	1.0kg/cm
Make up Gas	30ml/min
Column	AQUATIC
〃	60mx0.25mm, ID 1.0 $\mu$ m
Column Temp	1min 4min 7min 5.4min 3min 40-40 — 64-92 — 200 — 200 6/min 4/min 20/min
Inj Temp	200°C
Seprater Tmp	250°C
分析法、電圧	EI法 70eV
測定法	SIM法
定量法	内標準法
内標準物質	p-ブロモフルオロベンゼン
定量範囲	0~50ng

表3 測定質量数

化合物名	質量数	
	定量用	確認用
1,1-ジクロロエチレン	61	96
ジクロロエタン	49	84
cis-1,2-ジクロロエチレン	61	96
1,1,1-トリクロロエタン	97	99
四塩化炭素	119	117
1,2-ジクロロエタン	62	49
ベンゼン	78	77
トリクロロエチレン	95	130
cis-1,3-ジクロロブタン	75	77
trans-1,3-ジクロロブタン	75	77
1,1,2-トリクロロエタン	97	83
テトラクロロエチレン	166	164
INS(p-ブロモフルオロベンゼン)	96	174

### 3 検討項目及び結果

#### 3.1 希釈水 (空試験用対照液)

希釈水は空試験用、標準溶液及び試料希釈用としてP・T導入用に用いるため、VOCによる汚染が無いこと、また容易に入手できる必要がある。そこで各種の水について汚染状態を調べ表4に示した。

表4 希釈水の分析結果

化合物名	(μg/ℓ)				
	水道水	蒸留水	純水	試験用水	evian
1,1-ジクロロエチレン	ND	ND	0.26	ND	ND
ジクロロエタン	0.04	0.29	0.53	0.68	ND
1,1,1-トリクロロエタン	0.09	ND	ND	ND	ND
1,2-ジクロロエタン	ND	0.07	ND	ND	ND
ベンゼン	ND	0.04	0.05	0.04	0.02
トリクロロエチレン	ND	ND	ND	0.10	ND

ND : 検出下限値以下 (1,1-ジクロロエチレン:0.06μg/ℓ, ジクロロエタン:0.04μg/ℓ, 1,1,1-トリクロロエタン:0.08μg/ℓ, 1,2-ジクロロエタン:0.06μg/ℓ, ベンゼン:0.02μg/ℓ, トリクロロエチレン:0.06μg/ℓ)

この結果から市販のミネラルウォーター(evian)が最も清浄であり、汚染は実際の分析において測定値に全く影響しないことがわかった。従って、検量線作成、試料希釈にはevianを用いることとした。

#### 3.2 検量線

混合標準原液をメタノールで希釈し1mg/ℓ, 10mg/ℓの混合標準溶液を調製し、この標準溶液1mg/ℓを5μℓ, 10mg/ℓを1, 2, 5μℓそれぞれ分取し希釈水5mlに添加した。また、内標準溶液1μℓをそれぞれに添加しP・Tに導入した。

検量線はX軸に添加量(0, 5, 10, 20, 50ng), Y軸に標準物質と内標準物質とのピーク高の比をプロットし作成した。

検量線は非常によい直線性を示した。なお、添加量100ngにおいても検量線の直線性は確認されたがP・Tへの汚染を考慮し、必要以上の高濃度試料導入は避け、定量上限値を50ngとした。

#### 3.3 検出下限値

検出下限値はマスクロマトグラムよりSN比の3倍に相当する量とした。検出下限値を表5に示した。検出下限値は1ng以下の値であった。

表5 検量線及び検出下限値

No.	化合物名	検量線		検出下限値
		Y = aX + b	r <sup>2</sup>	ng
1	1,1-ジクロロエチレン	Y=0.062X-0.004	1.000	0.3
2	ジクロロエタン	Y=0.079X+0.047	0.999	0.2
3	cis-1,2-ジクロロエチレン	Y=0.077X+0.008	1.000	0.2
4	1,1,1-トリクロロエタン	Y=0.048X+0.000	0.999	0.4
5	四塩化炭素	Y=0.036X-0.004	1.000	0.7
6	1,2-ジクロロエタン	Y=0.071X-0.003	1.000	0.3
7	ベンゼン	Y=0.161X+0.005	1.000	0.08
8	トリクロロエチレン	Y=0.047X-0.002	1.000	0.3
9-1	cis-1,3-ジクロロブタン	Y=0.076X-0.001	1.000	0.2
9-2	trans-1,3-ジクロロブタン	Y=0.064X+0.006	1.000	0.3
10	1,1,1-トリクロロエタン	Y=0.044X-0.001	1.000	0.3
11	トリクロロエチレン	Y=0.039X-0.002	1.000	0.3

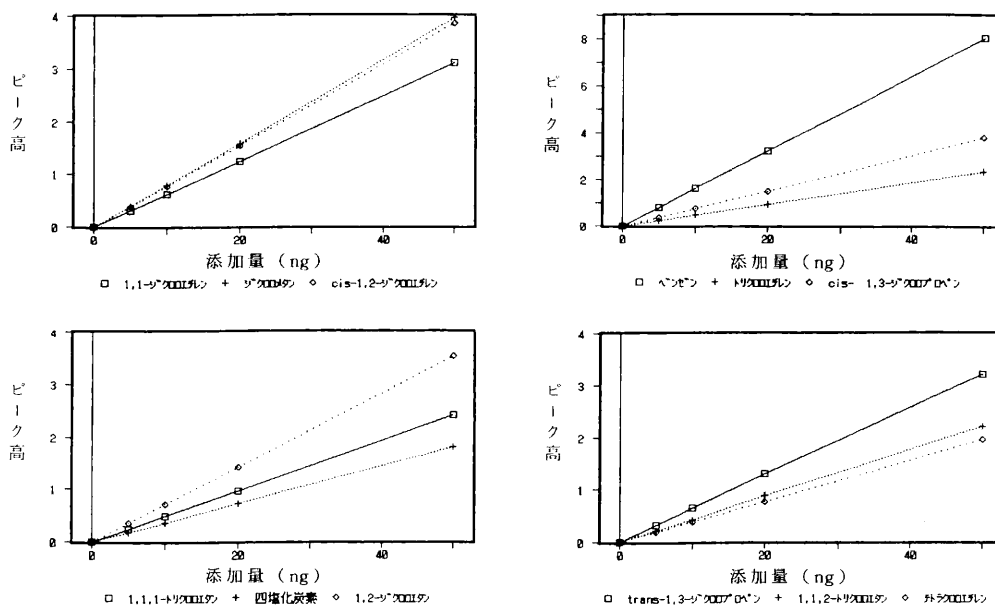


図1 検量線

3.4 再現性

測定値の再現性をみるため標準物質一定量を希釈水に添加し、2.3.2の分析操作に従って行った。添加量1ng, 10ngそれぞれについて5回繰り返して行い変動係数を求めた。結果を表6に示した。

添加量1ngの場合は四塩化炭素の14%以外は4~6%であった。10ngの場合では4~10%であり、実用上問題のない値であった。

表6 再現性試験結果

No.	化合物名	(n=5)								
		1 ng 添加			10 ng 添加					
		MEAN(P/INS)	S.D	C.V%	MEAN(P/INS)	S.D	C.V%	MEAN(P/INS)	S.D	C.V%
1	1,1-ジクロロイソプロピレン	0.0534	0.0024	4.5	0.562	0.058	10			
2	ジクロロイソプロピレン	0.0820	0.0044	5.4	0.716	0.057	8.0			
3	cis-1,2-ジクロロイソプロピレン	0.0632	0.0041	6.5	0.660	0.037	5.1			
4	1,1,1-トリクロロイソプロピレン	0.0360	0.0017	4.7	0.351	0.021	6.0			
5	四塩化炭素	0.0202	0.0028	14	0.264	0.016	6.0			
6	1,2-ジクロロイソプロピレン	0.0522	0.0023	4.4	0.540	0.025	4.7			
7	ベンゼン	0.140	0.0071	5.1	1.40	0.077	5.5			
8	トリクロロイソプロピレン	0.0458	0.0028	6.1	0.433	0.026	6.0			
9-1	cis-1,3-ジクロロプロペン	0.0584	0.0023	3.9	0.612	0.038	6.2			
9-2	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.0420	0.0017	4.0	0.472	0.029	6.2			
10	1,1,2-トリクロロイソプロピレン	0.0360	0.0017	4.7	0.383	0.016	4.3			
11	ジクロロイソプロピレン	0.0360	0.0017	4.7	0.344	0.021	6.0			

3.5 添加回収試験

実際の試料を用い、標準物質の添加回収試験を行った。河川水を屋外において1時間暴気したものに混合標準溶液を添加し疑似試料を調製し、サンプリング瓶(BOD用ふ卵瓶)に移し入れる。この試料5mlをP・Tに導入し定量値から回収率を求めた。調製した疑似試料濃度は1ng/5ml(0.0002mg/l)と100ng/5ml(0.02mg/l)とした。それぞれについての回収率を求め表7に示した。

表7 添加回収率

No.	化合物名	回収率(%)	
		(n=5)	
		1ng添加	100ng添加
1	1,1-ジクロロイソプロピレン	80	90
2	ジクロロイソプロピレン	100	102
3	cis-1,2-ジクロロイソプロピレン	82	98
4	1,1,1-トリクロロイソプロピレン	74	95
5	四塩化炭素	86	89
6	1,2-ジクロロイソプロピレン	90	107
7	ベンゼン	79	100
8	トリクロロイソプロピレン	69	95
9-1	cis-1,3-ジクロロプロペン	80	103
9-2	trans-1,3-ジクロロプロペン	76	104
10	1,1,2-トリクロロイソプロピレン	76	110
11	ジクロロイソプロピレン	74	95

回収率は1ng/5mlの場合70~100%, 100ng/5mlの場合90~110%であった。1ng/5mlでは若干低い値であったが、これは試料調製時や分析時の揮散が100ng/5mlの場合より大きく影響しているためと思われる。

なお、ここで述べた回収率は試料採取操作や分析操作による影響を求めるものであって、P・T等の加熱吸着、熱分解等の影響による回収率を求めたものではない。

3.6 試料の保存性

試料の保存性を確認するために3.4で作成した100ng/5mlの疑似試料を5℃のインキュベーターに保存し、経日による試料の濃度変化を求めた。保存1日目の定量値を100とし、9日間における濃度比率の推移を求め図2に示した。

各成分とも濃度比率は60~95で同様な推移を示しており、経日的に減衰する傾向は認められなかった。従って1週間程度の保存では結果への影響は小さいものと思われる。

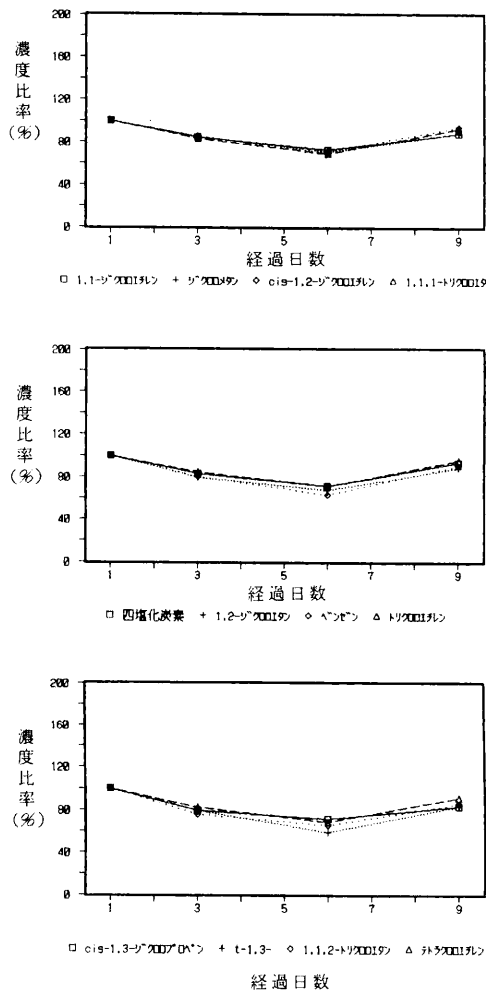


図2 経日変化

3.7 室内汚染

多くのVOC成分は各種の分析法において抽出溶媒としてよく用いられ、これらによる室内汚染の可能性は高い。そこで室内汚染の程度を目安として、希釈水50mlを100mlのビーカーに入れ実験室及び屋外にて18時間暴露させた後、汚染量を求めた。汚染物質、濃度を表8に示した。

表8 室内汚染調査結果

化合物名	(μg/ℓ)	
	分析室内	屋外(ベランダ)
ジクロロメタン	4.2	0.26
cis-1,2-ジクロロエチレン	2.8	0.13
ベンゼン	tr	ND

この結果から当所実験室はジクロロメタン、cis-1,2-ジクロロエチレンによって汚染されていることが明らかになった。この汚染により分析時に試料濃度として何mg/ℓ影響しているか確認出来ないが、試料の希釈操作と同様に試料と大気とが触れる作業は屋外で行うか、室内換気に努める必要がある。

4 河川調査

市内河川13ヵ所について調査を行い、結果を表9に示した。試料導入量は5mlとし、検出された物質の最高

濃度はcis-1,2-ジクロロエチレン:0.0007mg/ℓ, 1,1,1-トリクロロエタン:0.0004mg/ℓ, ベンゼン:0.0010mg/ℓ, トリクロロエチレン:0.0035mg/ℓであり、環境基準値の1/10~1/2500以下であった。なお、検出下限値は結果の表示を考慮し、各成分共に1ngとした。この値はP・Tへの試料導入量を5mlとした場合、試料濃度0.0002mg/ℓに相当する。

5 まとめ

VOCの測定法としてP・T-GC/MS法について検討した結果、環境基準の測定には感度、精度等について良好な結果が得られた。

また、希釈水としてはミネラルウォーター(evian)が汚染が少なく適していた。

この方法を用いて河川水を分析したところ、各成分とも環境基準値の1/10以下であった。

文 献

- 1) 新しい水質環境基準とその分析法：環境庁水質保全局水質規制課監修，環境化学会

表9 河川調査結果

項 目	(mg/ℓ)											
	1,1-ジクロロエチレン	ジクロロメタン	cis-1,2-ジクロロエチレン	1,1,1-トリクロロエタン	四塩化炭素	1,2-ジクロロメタン	ベンゼン	トリクロロエチレン	1,3-ジクロロベンゼン	1,1,2-トリクロロエタン	1,1,2,2-テトラクロロエタン	
環境基準値	0.02	0.02	0.04	1	0.002	0.004	0.01	0.03	0.002	0.006	0.01	
調査地点												
1 登戸排水路	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0002	
2 諏訪排水路	ND	ND	0.0003	0.0002	ND	ND	ND	0.0005	ND	ND	0.0002	
3 宮内排水路	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
4 早野川・馬取橋	ND	ND	ND	0.0002	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
5 江 川・井田橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
6 ニヶ領本川・南橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
7 ニヶ領用水・今井仲橋	ND	ND	ND	0.0004	ND	ND	0.0007	0.0035	ND	ND	ND	
8 五反田川・追分橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0010	ND	ND	ND	ND	
9 平瀬川・中之橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0003	ND	ND	ND	ND	
10 麻生川・耕地橋	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.0004	ND	ND	ND	ND	
11 真福寺川・水車橋	ND	ND	ND	0.0002	ND	ND	0.0003	0.0003	ND	ND	ND	
12 有馬川・五月橋	ND	ND	0.0002	0.0004	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
13 矢上川・日吉橋	ND	ND	0.0007	0.0003	ND	ND	0.0004	0.0004	ND	ND	ND	

ND：検出下限値(0.0002mg/ℓ)以下