

水中の揮発性有機化合物の分析方法の検討と クロスチェックの評価

中西 成子, 日野 隆信

Studies on Determination Methods of Volatile Organic Compounds in Water and Cross-check for Comparison of Them

Shigeko NAKANISHI and Takanobu HINO

I はじめに

近年、飲料水中から多くの有機化合物が検出され、人の健康に与える影響が議論されてきた。平成4年12月、厚生省は新たな水道水の水質基準に関する省令を公布し、水質基準を現行の26項目から46項目に拡充強化した。さらに省令による基準を補完する項目も39項目定めた。一方、環境庁も公害対策基本法に基づく環境基準の見直しを進め、平成5年3月改正した環境基準およびその測定方法を告示した。また環境基準以外に要監視項目を25項目定めた。これらのうち17項目が揮発性有機化合物である。

著者らは、平成4年度の環境庁依託業務として実施された「公共用水域における水質分析方法の確立を目的としたクロスチェック」で、パージトラップ/ガスクロマトグラフ/質量分析計(P T/G C/MSとする)とヘッドスペース/ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器(H S/G C/E C Dとする)による共通試料水

中の揮発性有機化合物の測定を担当した。両法とも統一された測定方法は確立されておらず、クロスチェックに先立ち測定方法の検討を行った。いずれも良好な結果が得られたので報告する。

II 実験方法

1. 試料水

蒸留水は、ヤマト製オートスチルWAU-12型(活性炭およびイオン交換処理・石英二段蒸留方式)で製造し、これを使用当日に40分間沸騰を継続し、その後放冷したもの。河川水は孔径1 μmのGF Pでろ過したもの。人工海水は、塩化ナトリウム23.48 g、塩化マグネシウム・六水塩10.64 g、硫酸ナトリウム3.92 g、塩化カルシウム・二水塩1.46 g、塩化カリウム0.66 g及び炭酸水素ナトリウム0.19 gを蒸留水に溶かし、1 ℓとしたもの。ろ過河川水と人工海水調製用試薬は各試験室に共通配布された¹⁾。

表1 揮発性有機化合物の基準値

| No. | 化合物名 | 沸点 (°C) | 基準値 (mg/ℓ) |
|----------|-----------------------------------|-----------|------------|
| 環境基準項目 | | | |
| 1 | 1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE) | 32 | 0.02 |
| 2 | ジクロロメタン (MC) | 40 | 0.02 |
| 3 | cis-1,2-ジクロロエチレン (c-1,2-DCE) | 60 | 0.04 |
| 4 | 1,1,1-トリクロロエタン (1,1,1-TCA) | 74 | 1 |
| 5 | 四塩化炭素 (CTC) | 77 | 0.002 |
| 6 | 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCA) | 83 | 0.004 |
| 7 | トリクロロエチレン (TCE) | 87 | 0.03 |
| | 1,3-ジクロロプロペン (1,3-DCP) | | 0.002 |
| 8 | | cis- 108 | |
| 9 | | trans-112 | |
| 10 | 1,1,2-トリクロロエタン (1,1,2-TCA) | 113 | 0.006 |
| 11 | テトラクロロエチレン (PCE) | 121 | 0.01 |
| 12 | ベンゼン (BeZ) | 80 | 0.01 |
| 要監視項目 | | | |
| 13 | trans-1,2-ジクロロエチレン (t-1,2-DCE) | 47 | 0.04 |
| 14 | クロホルム (CHCl ₃) | 61 | 0.06 |
| 15 | 1,2-ジクロロプロパン (1,2-DCP) | 95 | 0.06 |
| 16 | p-ジクロロベンゼン (p-DCB) | 174 | 0.3 |
| 17 | トルエン (ToL) | 110 | 0.6 |
| | キシレン (XyL) | | 0.4 |
| 18 | | m- 139 | |
| 19 | | p- 139 | |
| 20 | | o- 145 | |
| 水道水の水質基準 | | | |
| 21 | ブロモジクロロメタン (CHBrCl ₂) | - | 0.03 |
| 22 | ジブロモクロロメタン (CHBr ₂ Cl) | 116 | 0.1 |
| 23 | ブロモホルム (CHBr ₃) | 149 | 0.09 |

2. 試薬および標準液

(1) メタノールは和光純薬製トリハロメタン測定用，塩化ナトリウムは関東化学製特級。

(2) クロスチェック用標準液：環境基準項目，要監視項目である17化合物（1,3-DCPはcis体とtrans体があるので，濃度測定は個別に行う）に，プロモホルム，プロモジクロロメタン，ジプロモクロロメタンを加えて20対象化合物とし，表1に化合物名と基準値を示した。キシレンは30mg/l，その他は各々10mg/lを含むメタノール溶液（キシレンはo-キシレン，m-キシレン，p-キシレンをそれぞれ10mg/l含む）。

クロスチェック用内部標準液：フロロベンゼン1000mg/lを含むメタノール溶液。いずれの標準液も共通配布されたもの¹⁾。

(3) HS/GC/ECD法の検討用標準液：ECDはベンゼン，トルエン，キシレンには応答せず，他の17化合物に反応するので，17化合物の相対感度に応じた濃度比で，測定法の検討用標準液を調製した。調製したメタノール溶液1mlは，クロロホルム10μg，プロモジクロロメタン6.25μg，ジプロモクロロメタン12.5μg，プロモホルム62.5μg，1,1,1-トリクロロエタン2μg，四塩化炭素0.5μg，トリクロロエチレン5μg，テトラクロロエチレン0.75μg，1,1-ジクロロエチレン25μg，ジクロロメタン500μg，trans-1,2-ジクロロエチレン500μg，1,2-ジクロロプロパン750μg，cis-1,3-ジクロロプロペン101μg，trans-1,3-ジクロロプロペン256μg，1,2-ジクロロエタン1000μg，1,1,2-トリクロロエタン375μg，p-ジクロロベンゼン750μgを含有する。cis-1,2-ジクロロエチレン（アルドリッチ製，97%）は不純物としてクロロホルムや四塩化炭素を含有するので，1500μg/mlのメタノール溶液を別に調製して用いた。

3. 装置

(1) HS/GC/ECD法：GC/ECDは島津製GC-14A型でダイレクト注入口を使用，インテグレータは島津製C-R4A型。

(2) PT/GC/MS法：GC/MSはヒューレットパッカード社製HP5890/5971A型，PTは電気化学計器製GAS-20型。

4. 機器の測定条件

(1) HS/GC/ECD法

GC条件：カラムはスベルコ製VOCOLTM（0.53mmφ×30m，膜厚3μm）を用い，カラムの温度条件は初期温度35℃で8分間保持，昇温速度は4℃/min，最終温度135℃。キャリアガスは窒素7ml/min，メイクアップガスは窒素25ml/min。

(2) PT/GC/MS法

PT条件：試料パージ温度は20℃で，パージ時間は窒素20ml/minで10分間。ドライパージ時間は1分間。トラップ管はTenax GC 60/80mesh（内径1/8 inch，長さ150mm，ステンレス管）で捕捉温度は25±1℃。加熱回収は280℃で4分間。クライオフォーカスはカドレックス製THIKOTESキャピラリーカラム（0.32mmφ×60cm，膜厚5μm，無極性）を用い，液化炭酸ガスで冷却。

GC条件：カラムはスベルコ製VOCOLTM（0.25mmφ×30m，膜厚1.5μm）を用い，カラムの温度条件は初期温度35℃で10分間保持，昇温速度は7℃/min，最終温度180℃。キャリアガス

はヘリウム1ml/min（サーマルマスフローコントローラー）。

5. 定量操作

(1) HS/GC/ECD法

塩析剤として塩化ナトリウムを加える場合は，あらかじめ塩化ナトリウム20gを容量50mlのバイアルに入れておく。

容量50mlのバイアルに試料50mlを採り，標準液を液体用マイクロシリンジで添加後直ちにテフロンシール付ゴム栓をのせ，アルミニウムキャップをかぶせ，アルミニウムキャップ締め器で栓を固定する。調製したバイアルを振とう器に横に固定し，10分間左右に振とうする。35±0.2℃の恒温水槽に1時間静置した後，ガス体用マイクロシリンジで気相の一定量を採取しGCに注入する。同様な操作で得られたピーク高による検量線から各化合物の濃度を算出する。

(2) PT/GC/MS法

容量10mlのバイアルに試料5mlを採り，標準液を添加後直ちにテフロンシール付ゴム栓およびアルミニウムキャップをかぶせ，アルミニウムキャップ締め器で栓を固定する。調製したバイアルを振とう混和後，20℃の保温槽にバイアルを1時間程度静置し，図1のフローに従って測定する。同様な操作で得られたピーク面積による検量線から各化合物の濃度を算出する。

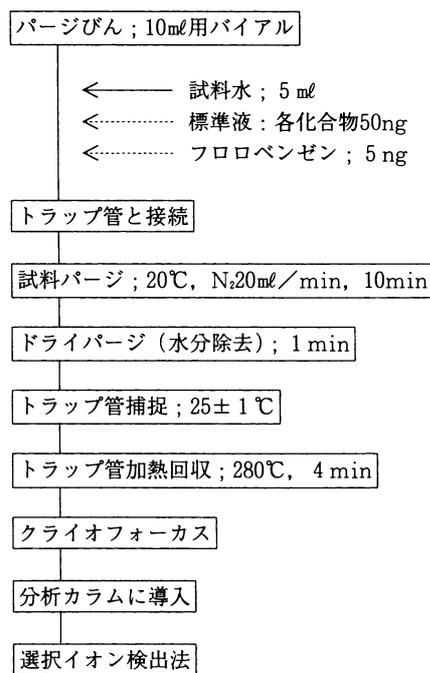


図1 パージトラップ法の測定フロー

III 結果および考察

1. HS/GC/ECD法の検討結果

(1) カラムの選択およびGCへの気相の注入量

各化合物の基準値（プロモジクロロメタン，ジプロモクロロメタン，プロモホルムは水道水の水質基準値）の10%にあたる値を目標定量下限値として，HS法の測定条件を検討した。HS法で，内径0.25~0.32mmのカラムを用いスプリットあるいはスプリットレス注入した場合，目標定量下限値の測定が困難な化合物があ

る¹²⁾。そこでできるだけ多量の試料ガスをカラムに導入させるため、内径0.53mmのカラムを選び、ダイレクト注入口を用いることとした。ガス体用シリンジで気相を200~2000 μ l採り、GCへ注入したところ1000 μ l以下で良好な分離が得られた。GCへの注入量は、容量1000 μ lのシリンジを用い最大1000 μ lとした。図2に1000 μ l注入時のガスクロマトグラムを示した。

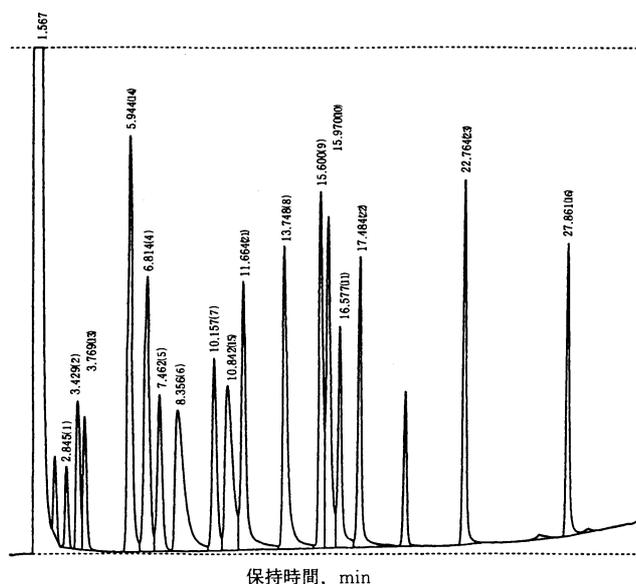


図2 HS/GC/ECD法によるガスクロマトグラム
 (測定条件; NaCl 20g, 検討用標準液0.5 μ l,
 35 $^{\circ}$ C気液平衡, 気相1000 μ l注入
 ピークの()付番号は表1のNo.に対応)

(2) 気液平衡温度の影響

JIS K 0125¹⁹⁹⁰「用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法」での気液平衡温度は25 \pm 0.5 $^{\circ}$ Cであるが、この温度条件では測定感度が不足である。化合物の測定感度を高めることを目的として、気液平衡温度を検討した。蒸留水50mlに検討用標準液1.5 μ lを添加し、これを試料水として恒温水槽の温度を25~55 $^{\circ}$ Cの範囲で変化させ測定を行った。各化合物の25 $^{\circ}$ Cのピーク高を1とし、各温度における相対ピーク高を図3-a, bに示した。図3-aの各化合物は、沸点が高く、リテンションタイムが遅いものほど温度上昇による測定感度の上昇効果が高く、1,1-ジクロロエチレンの相対ピーク高は、55 $^{\circ}$ Cで1.5であったが、p-ジクロロベンゼンでは55 $^{\circ}$ Cで4となった。トリハロメタンやトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは、ECD検出器での相対感度が高い上に、塩素処理水や地下水中に高濃度に検出されることも多く、他の化合物の分離測定を妨害する可能性があるため、感度上昇はむしろ好ましくない。図3-bに示したようにトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに比べて、臭素化トリハロメタンの感度の上昇効果は高く、55 $^{\circ}$ Cの相対ピーク高は3.4~3.8であった。

平衡温度が高いほど測定感度は高くなるが、温度を上げすぎると、水分がシリンジやカラム、ECD検出器に入り悪影響を与え、繰り返し測定が困難となる。シリンジによる手注入でのルーチン分析では35 $^{\circ}$ Cが最適と考え気液平衡温度は35 $^{\circ}$ Cとした。35 $^{\circ}$ Cの条件で、目標定量下限値を測定できない化合物は、1,2-ジクロロエタンと1,3-ジクロロプロペンであった。

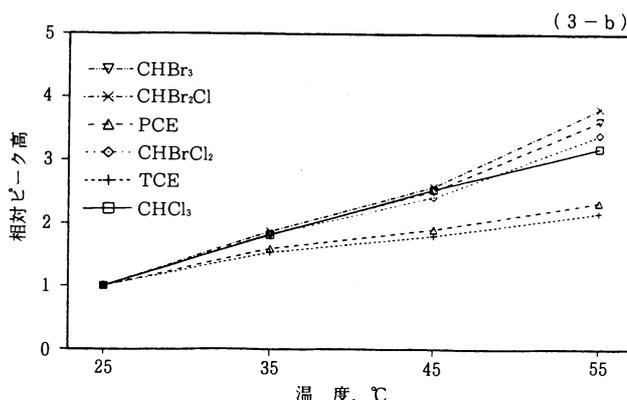
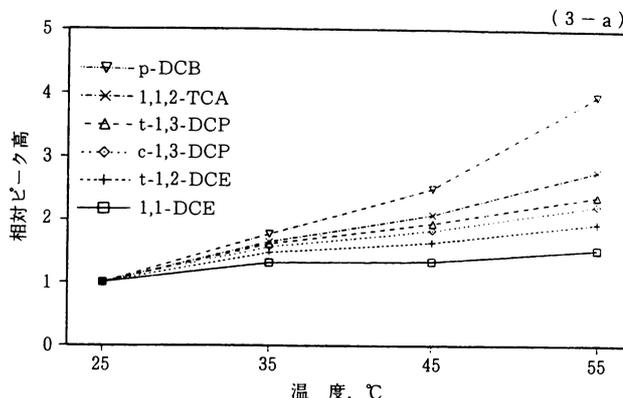


図3 気液平衡温度の影響 (HS/GC/ECD法)

(3) 塩濃度の影響

ヘッドスペース法で、試料水に塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムを添加すると、塩析効果により化合物の気相中への分配率が高くなり、測定感度が上昇することが報告されている³⁴⁾。環境水中のイオン強度により、分配率が変化することも予想されるので、塩濃度の影響を調べた。あらかじめ塩化ナトリウム0~20gをバイアルに入れ、蒸留水を40ml程度加え10分間振とう後、50mlにメスアップし、検討用標準液1 μ lを添加したものを試料水とした。塩化ナトリウム20g添加は飽和状態で、バイアル中に塩化ナトリウムが沈殿している。塩化ナトリウムを添加しない条件での各化合物のピーク高を1とし、各塩化ナトリウム添加条件における相対ピーク高を図4-a, bに示した。いずれの化合物も塩濃度の増加により、相対ピーク高が大きく増加した。この結果から、海水のように塩濃度が高い試料水では、飽和状態まで塩化ナトリウムを加えないと絶対検量線法では誤差が大きくなることが考えられる。塩の添加は、容易に測定感度を上昇させ、さらに試料由来の塩濃度の影響を消失させることができることが明確になった。

(4) 定量下限値

塩化ナトリウムを20g添加し、気液平衡温度は35 $^{\circ}$ Cとし、気相1000 μ lをGCに注入した場合の定量下限値 (S/N=15) は以下の通りであった。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム、プロモジクロロメタン、ジプロモクロロメタン、プロモホルムは、0.0001mg/l未満。1,1-ジクロロエチレン、1,1,2-トリクロロエタン、1,3-ジクロロプロペンは0.0001mg/l。ジクロロメタン、p-ジクロ

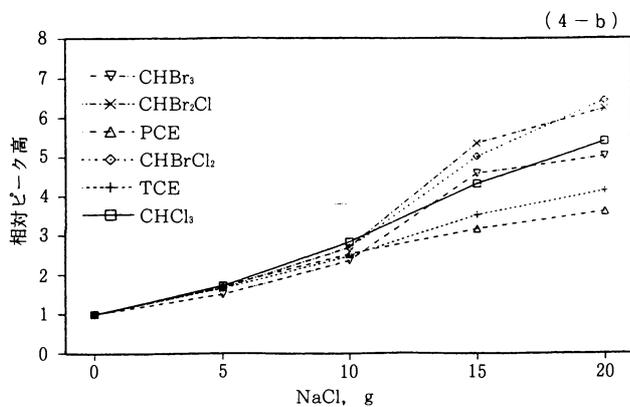
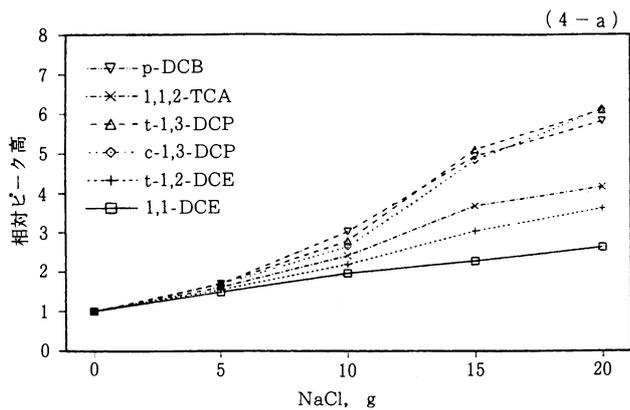


図4 塩濃度の影響 (HS/GC/ECD法)

ロベンゼンは0.0002mg/l。trans-1,2-ジクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパンは0.0003mg/l。1,2-ジクロロエタンは0.0004mg/l。cis-1,2-ジクロロエチレンは0.001mg/l。

2. PT/GC/MS法の検討結果

(1) 試料パージ温度

PT法による目的物質の分離は試料水に不活性ガスを吹き込むことにより揮発性有機化合物を気相に移動させる。ストリッピング量は気液分配係数で決まるので試料水の温度に大きく影響される。そこで試料水の温度を0~40℃の範囲でストリッピング量について検討した。試料水の温度が高いほどいずれの対象物質も短時間にストリッピングされるが、同時に水分の蒸発量も増えるためクロマトグラムをみだしたり最悪の場合MSのシャットダウンを生じる。また温度が低すぎると、目的成分の回収率が低下するので、使用したPTシステムでは20℃が最適であった。

(2) 試料パージ時間

Tenax GCはポラスポリマー系の吸着剤で、吸着の保持容量は同族体では沸点が低いほど小さくなることが知られている⁵⁾。図5に示すように試料水20℃でパージ時間を5~30分の範囲でレスポンスを検討したところ、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタンの吸着が弱く、パージ時間を長くするとこれらの化合物が脱離することがわかったので、パージ時間は10分間とした。

(3) 捕捉時のトラップ管温度

吸着剤の破過容量はガスクロマトグラフィーの段理論が適用され⁶⁾、吸着剤の温度が高くなると破過容量が減少する。吸着剤の温度を20~40℃の範囲で検討したところ、図6に示したように30℃以上で1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタンの回収率が低下するので、20~25℃程度に調整しなくてはならないことが明

らかになった。測定中はPT装置を設置した機器室の室温を25±1℃にコントロールすることで良好な精度が得られた。

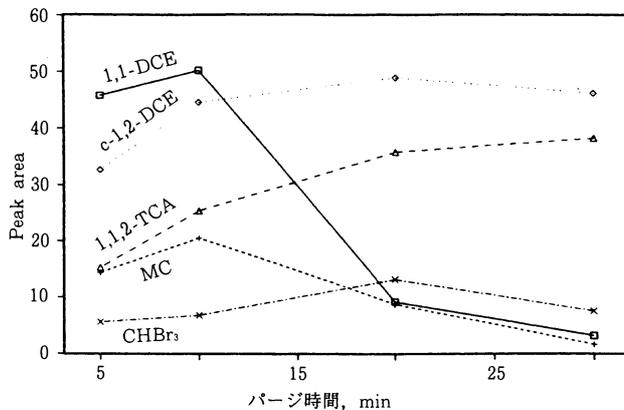


図5 パージ時間のレスポンスへの影響

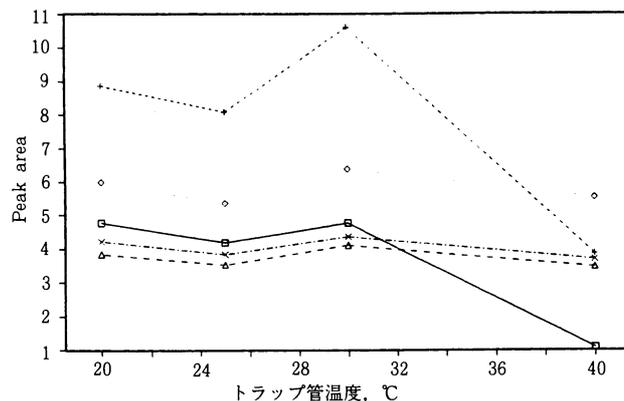


図6 吸着時の吸着剤温度のレスポンスへの影響

パージ時間; 10分間

+..... MC, ◇..... 1,2-DCE, □—— 1,1-DCE
×..... CHBr3, △--- 1,1,2-TCA

(4) 脱着温度

PT法は吸着剤に捕集した物質を脱着させるのにトラップ管を加熱する。加熱温度を180~280℃の範囲で検討したところ、図7に示したように220℃以下では回収率の低下する物質があり、高温側では回収率の変化は見られなかった。Tenax GCの最高使用温度は375℃とされているため、加熱装置の上限に近い280℃を脱着温度に設定した。

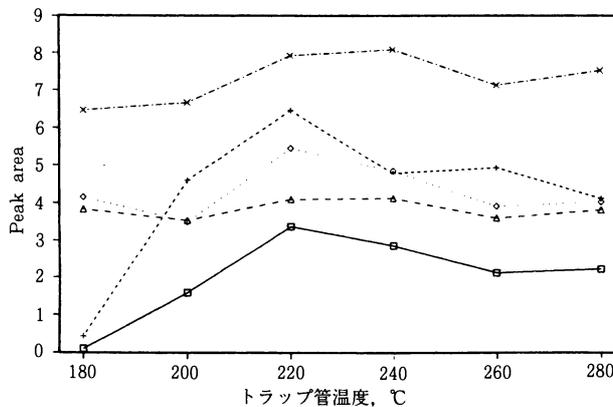


図7 脱着温度のレスポンスへの影響

×..... CHBr3, ◇..... c-1,2-DCE, △--- 1,1,2-TCA
+..... MC, □—— 1,1-DCE

(5) 定量下限値

PT法は測定感度が非常に高く、試料量 5 ml でも全化合物を変動係数 10% 以内で 0.001 mg/l の定量が可能である。図 8 に PT/GC/MS 法による 0.0001 mg/l 濃度でのクロマトグラムを示した。

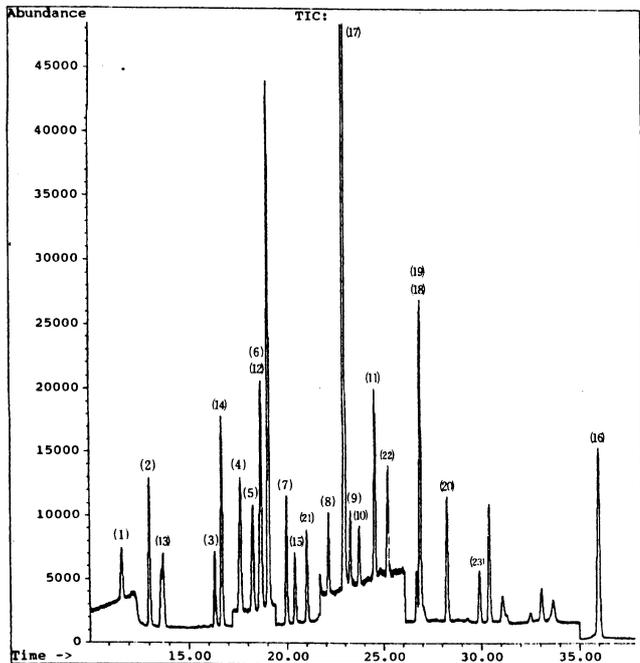


図 8 0.1 μg/l 標準液のクロマトグラム (ピークの付番号は表 1 の No. に対応)

3. クロスチェックの結果

表 2 に、クロスチェック用標準液を用いて、HS/GC/ECD 法と PT/GC/MS 法により行った 5 回の繰り返し測定の結果を示した。

HS/GC/ECD 法では、蒸留水と河川水は塩化ナトリウムを加えず、人工海水は塩化ナトリウムを 20 g 加えて測定を行った。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1,1-トリクロロエタン、トリハロメタンは、試料を 10 倍に希釈して 1 μg/l 添加濃度とし、気相注入量は蒸留水、河川水では 500 μl、人工海水では 100 μl で測定を行った。他の化合物は 10 μg/l 添加濃度とし、気相注入量は蒸留水、河川水では 1000 μl、人工海水では 200 μl で測定を行った。5 回繰り返し測定の平均値は 9.41~10.5 μg/l、変動率は 0.41~8.50% といずれの試料水でも良好な結果であった。蒸留水と河川水の cis-1,2-ジクロロエチレンが測定不可であったのは、隣接する大きなクロロホルムのピークと不分離であったためである。人工海水では、塩化ナトリウム添加のため測定感度が高くなり、気相注入量は他の試料水の 1/5 の量であったため各化合物のピーク幅が狭く、cis-1,2-ジクロロエチレンを測定することが出来た。

PT/GC/MS 法は、全化合物を 10 μg/l となるよう添加し、図 1 のフローに従って測定を行い、絶対検量線法と内部標準法により各濃度を算出した。絶対検量線法による平均値は、キシレンで 28.3~30.7 μg/l、河川水のクロロホルムを除いて、他は 8.93~11.1 μg/l、変動率は 3.80~8.77% と良好な結果であった。河川水のクロロホルムが平均値で 13.7 μg/l と高く、変動率も 33.1% と大きいのは、測定当日の空気の汚れによるものである。PT/GC/MS 法は非常に高感度であるため、空気、試料、水、装置などいかにコンタミネーションを防ぐかが、分析上の重要なテクニックであるが、空気からのコンタミネーションを防ぐのが最も困難な課題である。内部標準法による変動率は蒸留水で 3.25~11.8%、河川水で 6.66~17.8%、人工海水で 12.1~16.3% といずれも絶対検量線法に比べて大きく、満足とは言えない結果となった。推測できる原因としては、標準液と内部標準液を 2 回添加することによる添加誤差、沸点が 32~174℃ と広い範囲にわたる多くの化合物の測定をフロロベンゼンのみで補正すること自体に無理があるなどが考えられる。内部標準法により測定することの良否、内部標準品の選択など今後の課題である。

表 2 揮発性有機化合物の測定結果

(各化合物 10 μg/l 添加, n = 5)

| 測定法 | HS/GC/ECD 法 | | | | | | PT/GC/MS 法 | | | | | | | | | | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 絶対検量線 | | | | | | 絶対検量線 | | | 内部標準法 | | | | | | | | |
| | 蒸留水 | | 河川水 | | 人工海水 | | 蒸留水 | 河川水 | 人工海水 | 蒸留水 | 河川水 | 人工海水 | | | | | | |
| 化合物名 | Mean C.V. (mg/l) (%) | | | | | | |
| 1,1-DCE | 10.3 | 1.72 | 10.0 | 5.75 | 10.2 | 4.36 | 10.2 | 6.80 | 9.43 | 8.77 | 9.31 | 8.29 | 10.0 | 4.44 | 9.09 | 15.5 | 10.7 | 12.8 |
| MC | 9.98 | 2.26 | 9.54 | 2.80 | 10.0 | 5.56 | 10.5 | 4.78 | 9.90 | 6.68 | 9.64 | 3.80 | 10.3 | 7.86 | 9.47 | 17.8 | 11.1 | 16.3 |
| t-1,2-DCE | 10.5 | 3.60 | 9.84 | 3.71 | 10.1 | 7.60 | 10.2 | 5.75 | 9.52 | 7.78 | 9.35 | 7.13 | 9.97 | 4.03 | 9.16 | 15.3 | 10.8 | 13.6 |
| c-1,2-DCE | — | — | — | — | 10.1 | 4.70 | 10.1 | 4.36 | 9.67 | 7.72 | 9.45 | 6.19 | 9.88 | 4.12 | 9.27 | 14.8 | 10.8 | 13.8 |
| CHCl ₃ | 10.2 | 0.41 | 9.98 | 3.25 | 10.2 | 6.63 | 10.7 | 7.37 | 13.7 | 33.1 | 8.93 | 4.49 | 10.5 | 11.8 | 12.5 | 15.0 | 10.2 | 15.4 |
| 1,1,1-TCA | 10.4 | 1.98 | 10.12 | 5.26 | 10.3 | 4.36 | 10.1 | 4.95 | 9.58 | 7.36 | 9.35 | 7.41 | 9.90 | 5.49 | 9.24 | 15.9 | 10.9 | 15.0 |
| CTC | 10.2 | 1.56 | 9.75 | 4.57 | 10.5 | 4.21 | 10.2 | 5.78 | 9.47 | 6.87 | 9.23 | 8.64 | 9.98 | 6.93 | 9.13 | 15.6 | 10.7 | 14.0 |
| BeZ | — | — | — | — | — | — | 10.3 | 5.14 | 9.63 | 7.25 | 9.43 | 6.70 | 10.0 | 3.69 | 9.25 | 16.1 | 10.8 | 13.8 |
| 1,2-DCA | 9.75 | 5.87 | 9.86 | 4.39 | 9.89 | 2.67 | 9.94 | 4.45 | 9.73 | 7.08 | 9.77 | 5.41 | 9.76 | 6.72 | 9.33 | 14.4 | 11.2 | 14.0 |
| TCE | 10.4 | 0.57 | 10.3 | 4.84 | 10.3 | 5.57 | 10.2 | 5.28 | 10.2 | 1.54 | 9.35 | 6.74 | 9.96 | 4.45 | 9.60 | 6.66 | 10.8 | 14.6 |
| 1,2-DCP | 10.0 | 1.18 | 9.88 | 5.67 | 10.2 | 4.62 | 10.2 | 5.01 | 9.75 | 7.38 | 9.60 | 5.99 | 9.93 | 3.25 | 9.34 | 14.6 | 11.0 | 14.0 |
| CHBrCl ₂ | 10.1 | 1.23 | 9.96 | 3.93 | 10.3 | 6.82 | 9.99 | 4.05 | 9.78 | 7.50 | 9.51 | 5.66 | 9.80 | 6.18 | 9.36 | 14.2 | 10.8 | 13.8 |
| c-1,3-DCP | 9.86 | 2.22 | 10.1 | 1.45 | 9.91 | 4.03 | 9.97 | 3.84 | 9.72 | 7.44 | 9.69 | 5.78 | 9.77 | 5.56 | 9.34 | 14.6 | 11.1 | 13.5 |
| ToL | — | — | — | — | — | — | 10.2 | 4.67 | 9.71 | 7.13 | 9.40 | 6.71 | 9.95 | 4.66 | 9.32 | 15.0 | 10.8 | 14.0 |
| t-1,3-DCP | 9.83 | 3.07 | 10.2 | 2.16 | 10.0 | 3.61 | 9.78 | 6.51 | 9.77 | 8.05 | 9.72 | 6.00 | 9.97 | 4.36 | 9.40 | 13.7 | 11.0 | 12.8 |
| 1,1,2-TCA | 9.91 | 1.30 | 9.98 | 2.69 | 10.0 | 2.52 | 9.95 | 4.57 | 9.72 | 7.23 | 9.81 | 5.38 | 9.75 | 7.02 | 9.33 | 14.4 | 11.2 | 13.8 |
| PCE | 10.1 | 3.82 | 10.3 | 4.55 | 10.4 | 4.50 | 10.2 | 5.79 | 9.46 | 5.45 | 9.35 | 7.88 | 9.97 | 4.42 | 9.12 | 16.9 | 11.0 | 14.9 |
| CHBr ₂ Cl | 9.98 | 0.82 | 10.1 | 3.62 | 10.1 | 2.55 | 11.1 | 4.96 | 9.77 | 7.57 | 9.59 | 5.97 | 9.75 | 7.49 | 9.37 | 13.5 | 10.9 | 13.0 |
| o,m,p-XyL | — | — | — | — | — | — | 30.7 | 4.56 | 28.8 | 5.39 | 28.3 | 6.69 | 30.0 | 5.36 | 27.9 | 15.0 | 32.6 | 14.3 |
| CHBr ₃ | 10.1 | 1.16 | 10.1 | 4.79 | 9.98 | 2.75 | 9.94 | 4.74 | 9.70 | 7.62 | 9.50 | 6.01 | 9.75 | 7.95 | 9.30 | 12.3 | 10.6 | 12.1 |
| p-DCB | 9.41 | 8.50 | 10.1 | 7.34 | 9.57 | 5.91 | 10.0 | 4.76 | 9.72 | 6.49 | 9.54 | 6.16 | 9.82 | 6.87 | 9.33 | 14.6 | 10.9 | 13.6 |

IV ま と め

HS/GC/ECD法とPT/GC/MS法による環境試料水中の揮発性有機化合物の測定方法を検討し、平成4年度の環境庁依託業務として実施された「公共用水域における水質分析方法の確立を目的としたクロスチェック」に参加した。

HS/GC/ECD法は、塩析剤として塩化ナトリウムを添加し、気液平衡温度を35℃とすることにより各化合物の基準値の10%にあたる値以下まで測定することが可能であった。クロスチェックの結果も他法に比して良好であった¹⁾。これらの結果より、高濃度に汚染が予想される試料や多数の試料を迅速に測定したい場合のPT/GC/MS法のスクリーニング法として、また排水等PT/GC/MS法では本来無理と思われる試料の測定に非常に有用と思われる。

PT/GC/MS法は、我国ではルーチン分析としての経験がほとんどなく、十分に確立された分析方法とはいえない。基本的なパージトラップ条件を検討したところ23成分を $0.1\mu\text{g}/\ell$ 未満まで測定することが出来た。クロスチェックの結果も絶対検量線法による測定では非常に良好であった。今後の課題として、内部標準法の検討、パージトラップ操作の簡略化が必要と考える。

文 献

- 1) 平成4年度環境庁依託業務報告書(1993)「水質分析方法検討試験-環境基準追加項目の測定方法に関する検討調査-」
- 2) Hiroyuki Ohno and Taiki Aoyama (1991) Simultaneous Determination of Volatile Chlorinated Hydrocarbons by Duale Determination using a Semi-Wide Bore Capillary Column, *Eisei Kagaku*, 37, 387-394.
- 3) Edward A. Dietz, Jr. and Kenneth F. Singley (1979) Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Water by Headspace Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*, 51, 1809-1814.
- 4) Philip L. Wylie (1988) Comparing Headspace With Purge and Trap for Analysis of Volatile Priority Pollutants, *Journal AWWA*, 8, 65-72.
- 5) James F. Pankow (1991) Gas phase retention volume behavior of organic compounds on Carbotrap graphitized carbon, *Journal of Chromatography*, 547, 488-493.
- 6) T. Noy et. al (1987) Trace analysis of halogenated hydrocarbons in gaseous sample by online enrichment in an adsorption trap, on-column cold-trapping and Capillary Gas Chromatography, *Journal of Chromatography*, 393, p343.