

# 水道水質の水質基準対応分析技術 (II)

—PT-GC-MSによる揮発性有機化合物の分析—

## Analytical Technique Conforming to Drinking Water Quality Standards (II)

—PT-GC-MS Method for Volatile Organic Compounds—



(環)製品開発室  
中 町 眞 美  
Mami Nakamachi  
(環)技術部  
針 間 矢 研 二  
Kenji Harimaya

Volatile organic compounds (VOCs) were recently added to the Drinking Water Quality Standards. The basic methods of measurement for these compounds have been studied, including determination of the minimum quantitation limits and storage of standard solution. This paper introduces the analytical methods we have established.

### まえがき

1992年(平成4年)に改訂された水道水質基準は、項目が85項目に増加され、その内20項目が揮発性有機化合物(以下、VOCs)である。VOCsは、低沸点有機ハロゲン化合物、芳香族炭化水素及び消毒副生成物であり、第1表に示すような検査方法が、測定精度C.V.20%で定められている。

VOCsは、新たに取り入れられた項目であるため、これらの分析方法を検討した文献が少なく、測定方法の基本的な部分について明らかになっていない点がある。さらに、その物性から揮散による濃度の低下や、生活環境の中で多く使用されている物質であるため環境からのコンタミも起こりやすいと考えられる。

VOCsの分析においては、試料のハンドリングも含め種々の知見が必要であると考えられるが、今回は基本的な分析手法の検討を行ったので次に述べる。

### 1. 検査方法について

検査方法に定められている手法を第1図に示した。装置は、前処理部、ガスクロマトグラフ部(以下、GC)、検出部で構成される。これらの組み合わせ方により、分析の感度、選択性、分離能等が異なってくる。

前処理部は、ヘッドスペース法(以下、HS法)とパージトラップ法(以下、PT法)が定められている。HS法は、一定温度に保たれた密閉容器の中での気液平衡に達した系で、気相部に移動したVOCsの一部を採取し測定す

第1表 検査方法と基準値

Table 1 Test method and water quality standard.

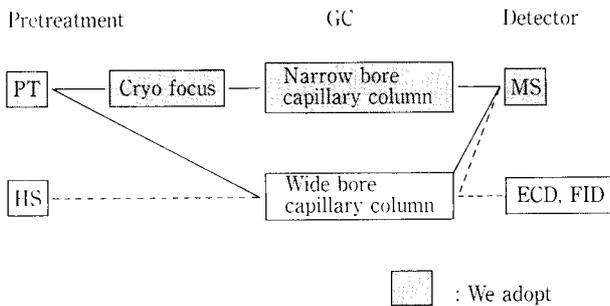
Test method			Item	Water quality standard (mg/ℓ)	Item	Water quality standard (mg/ℓ)
PT   GC   MS	PT   GC   MS	HS   GC   MS	Trichloroethylene	0.03	Tetrachloroethylene	0.01
			1, 1-Dichloroethylene	0.02	cis-1, 2-Dichloroethylene	0.04
			Dichloromethane	0.02	Benzene	0.01
			Chloroform	0.06	Bromodichloromethane	0.03
			Dibromochloromethane	0.1	Bromoform	0.09
			1, 1, 1-Trichloroethane	0.3	trans-1, 2-Dichloroethylene	0.04
			Toluene	0.6	Xylene	0.4
			p-Dichlorobenzene	0.3	1, 2-Dichloropropane	0.06
			Carbon tetrachloride	0.002	1, 1, 2-Trichloroethane	0.006
			1, 2-Dichloroethane	0.004	1, 3-Dichloropropene	0.002

PT : Purge and trap

HS : Head space

GC : Gas chromatography

MS : Mass spectrometry



第1図 VOCs の検査方法  
Fig. 1 Test method for VOCs.

る。特殊な器具を必要とせず選択性もあるが、物質により感度が異なるという問題点がある。一方、PT法は、試料中に溶け込んでいる VOCs を強制的にヘリウムガスでバージして追い出しその全量を測定する。PT装置を必要とするが、HS法に比べ選択性、感度ともに優れている。

試料は前処理後GCへ導入され、成分毎に分離、検出される。揮発性有機化合物は、20~50種と種類が多いため、カラムは高分離能が必要であると考えられる。さらに、検出器は、選択性が高く対象項目の全般に適応可能な質量分析計（以下、MS）が適すると考えられる。

これらより、当社は、最も高感度で選択性の高いPT-GC（ナローボアキャピラリーカラム）-MSの組み合わせで分析を行うこととした。

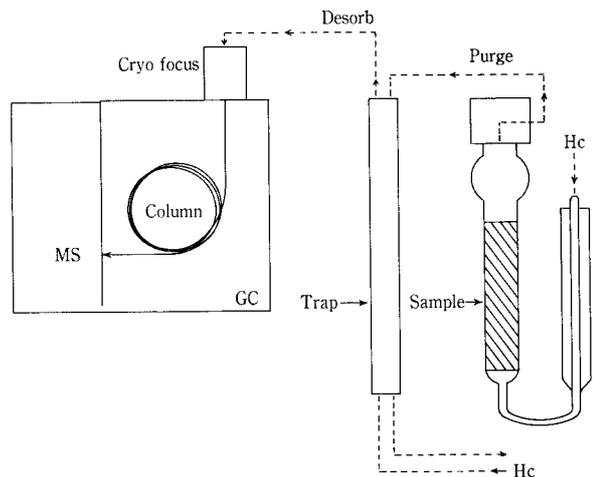
## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

- 標準原液 : 飲料水中の揮発性有機化合物分析用  
22成分混合試薬 2.5 mg/ml in MeOH, ジーエルサイエンス製
- 内標準物質 : p-Bromofluorobenzene (p-BFB)  
0.125 mg/ml in MeOH, ジーエルサイエンス製
- メチルアルコール : 残留農薬試験用 1000倍濃縮検定品  
関東化学製

### 2.2 装置及び測定条件

装置	: GC-MS	島津製作所製 QP-1100WA
	PT	テクマー社製 LSC-2000
	データ処理機	島津製作所製 GC-MSPAC 200S
測定条件	: Column	AQUATIC 0.25 mm I.D. × 60 m df=1.0 μm
	Column temp.	40 °C(1min)-200 °C at 3 °C/min
	Inject temp.	150 °C
	Detector	MS, EI 70 eV
	Carrier gas	He
	Inlet press	1.5 kg/cm <sup>2</sup>
	Trap	Tenax/Silica Gel/Charcoal
	Sample size	5 ml
	Sample temp.	40 °C
	Purge	12 min



第2図 PT-GC-MS 法  
Fig. 2 PT-GC-MS method.

Dry purge	4 min
Cryo focus	-130 °C
Desorb	4 min at 180 °C
Inject	3 min at 200 °C
Bake	20 min at 220 °C

### 2.3 測定方法

測定方法を第2図に示した。試料水 5 ml に内標準物質の p-BFB を添加し、バージ管に入れる。ヘリウムガスでバージし VOCs をトラップ管に捕集する。続いて、ヘリウムガスを逆方向から通気しながら、トラップ管を加熱し VOCs を脱着させる。GC で分離を行う時に VOCs の各成分のバンドが広がるのを防ぐため、クライオフォーカス (-130 °C) で一旦冷却凝縮する。その後、急速に加熱し VOCs を脱着させ一気に GC に導入する。GC 部ではナローキャピラリーカラムで各成分を分離し、MS にてそれらに特徴的な質量数のピーク面積を測定する。なお、定量は内部標準法にて行った。

## 3. 結果

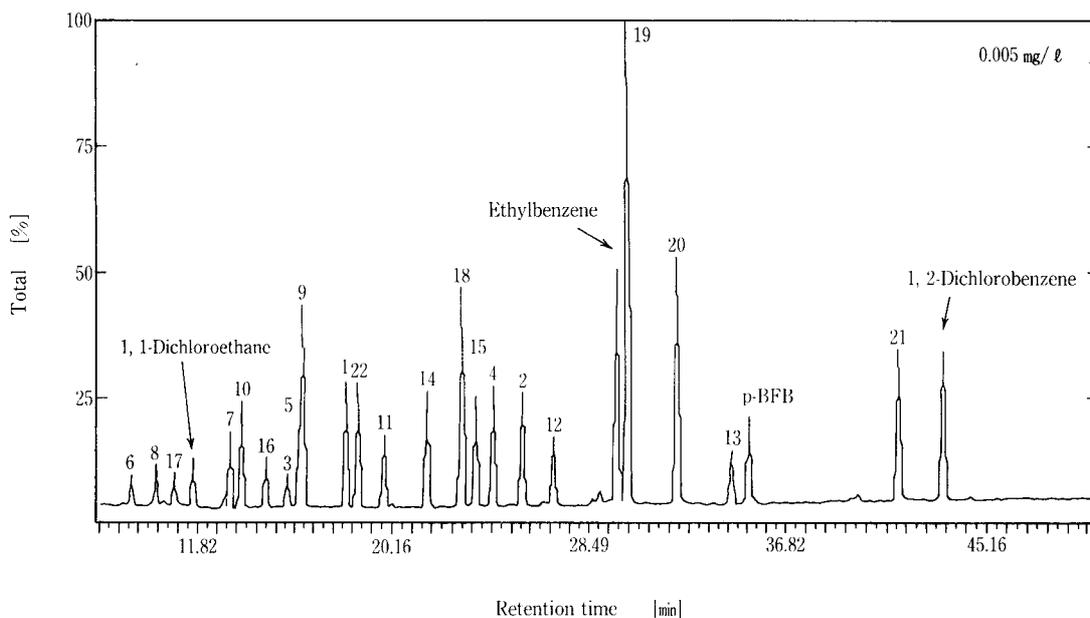
### 3.1 VOCs 各成分の分離状態

VOCs のトータルイオンクロマトグラムを第3図に示すように、ほぼ全成分の分離が可能であった。分離が不十分な1,2-ジクロロエタンとベンゼンについてもこれら成分に特徴的な質量数を選択することにより分離測定が可能であった。しかし、m-キシレンとp-キシレンについては、質量数による分離も不可能であったため合算値とした。

### 3.2 GC-MS の測定感度

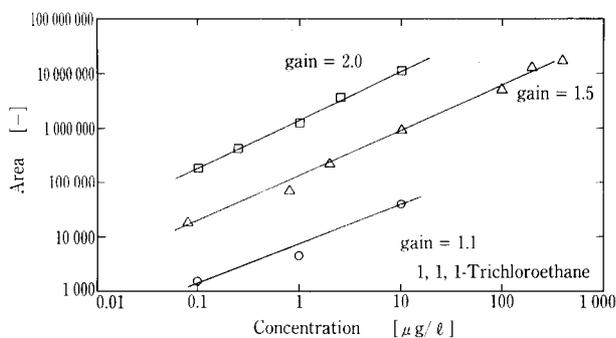
各成分の基準の1/10値は0.2~60 μg/l であるため、測定は、高感度であるだけでなく測定濃度範囲が広いことが必要である。そこで、装置の最適感度（ゲイン値）を決定するために、ゲインを変化させて1,1,1-トリクロロエタンを測定した結果を第4図に示した。

これより、ゲインを高くすれば面積値が大きくなり低濃度まで測定でき感度が上がる一方、高濃度の測定は困難になることが判る。ゲイン値は、測定濃度範囲を0.1~100 μg/l 程度と考え、この濃度に対応可能な1.5で行うこととした。

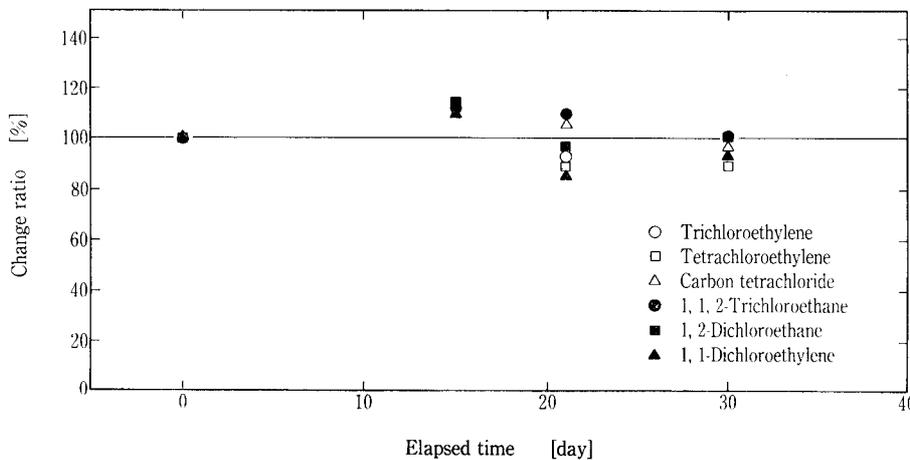


- |                                |                             |                               |                            |
|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 1 Trichloroethylene            | 2 Tetrachloroethylene       | 3 Carbon tetrachloride        | 4 1, 1, 2-Trichloroethane  |
| 5 1, 2-Dichloroethane          | 6 1, 1-Dichloroethylene     | 7 cis-1, 2-Dichloroethylene   | 8 Dichloromethane          |
| 9 Benzene                      | 10 Chloroform               | 11 Bromodichloromethane       | 12 Dibromochloromethane    |
| 13 Bromoform                   | 14 cis-1, 3-Dichloropropene | 15 trans-1, 3-Dichloropropene | 16 1, 1, 1-Trichloroethane |
| 17 trans-1, 2-Dichloroethylene | 18 Toluene                  | 19 m-, p-Xylene               | 20 o-Xylene                |
| 21 p-Dichlorobenzene           | 22 1, 2-Dichloropropane     |                               |                            |

第3図 トータルイオンクロマトグラム  
Fig. 3 Total ion chromatogram.



第4図 GC-MS 感度設定値と検量線  
Fig. 4 Relationship between calibration curves and setting of GC-MS sensitivity.

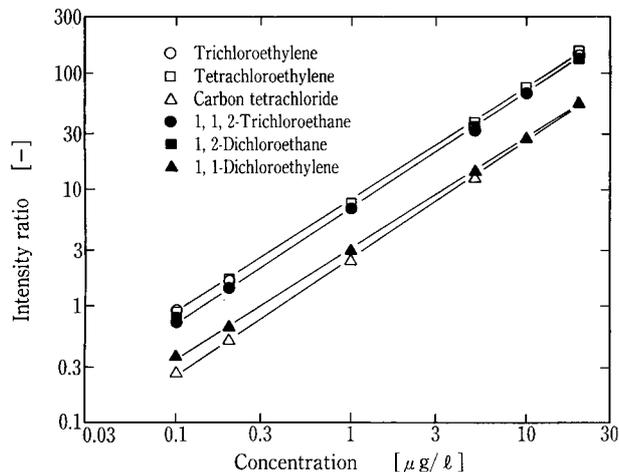


第5図  
標準液の経日変化  
標準液: 10 μg/l  
Fig. 5  
Change with passage of time.  
Standard solution: 10 μg/l

### 3.3 標準液経日変化

25 000  $\mu\text{g}/\ell$  (測定濃度: 10  $\mu\text{g}/\ell$ ) の標準液をねじロバイアルにて冷蔵保存し経日変化を測定した。

結果の一部を第5図に示すように、30日間における変化率は $100 \pm 20\%$ であった。他成分についても同様の結果が得られ、本期間において標準液の使用が可能であった。



第6図 検量線  
Fig. 6 Calibration curve.

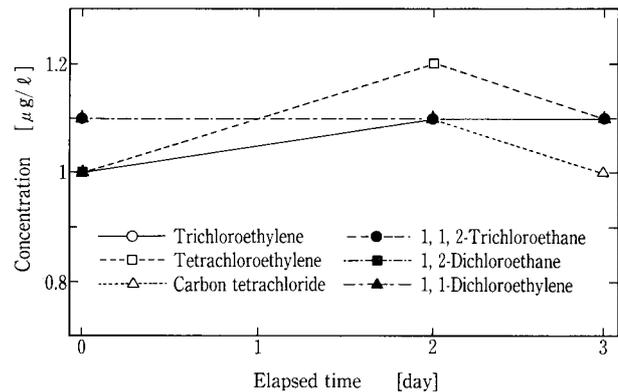
### 3.4 検量線

検量線の一部を第6図に示したように、0.1~20  $\mu\text{g}/\ell$  の範囲において良好な直線性が得られた。

他成分についても同様の結果が得られ、低濃度の測定が可能であるとともに、広濃度範囲での測定が可能であった。

### 3.5 定量下限及び測定精度

定量下限は、C. V. 20% 以下であること、ブランクの強度レベルに対し有意差のある強度を有することが必要である。これらから定量下限を決定し第2表に示した。



第7図 機器安定性  
Fig. 7 Stability of PT-GC-MS.

第2表 定量下限

Table 2 Minimum quantitation limit.

Item	Minimum quantitation limit ( $\mu\text{g}/\ell$ )	C. V. (%)		Water quality standard $\times 1/10$ ( $\mu\text{g}/\ell$ )
		0.1 $\mu\text{g}/\ell$	0.2 $\mu\text{g}/\ell$	
Trichloroethylene	0.1	3.0	6.3	3
Tetrachloroethylene	0.1	0.9	4.2	1
Carbon tetrachloride	0.1	3.9	6.2	0.2
1, 1, 2-Trichloroethane	0.1	0.8	1.5	0.6
1, 2-Dichloroethane	0.1	2.3	4.5	0.4
1, 1-Dichloroethylene	0.1	1.4	8.0	2
cis-1, 2-Dichloroethylene	0.1	4.8	10.9	4
Dichloromethane	0.2	—	6.0	2
Benzene	0.1	0.4	5.2	1
Chloroform	0.1	3.5	6.8	6
Bromodichloromethane	0.1	3.1	2.9	3
Dibromochloromethane	0.1	4.9	3.1	10
Bromoform	0.1	7.7	5.7	9
cis-1, 3-Dichloropropene	0.1	2.4	2.9	0.2
trans-1, 3-Dichloropropene	0.1	3.3	2.5	0.2
trans-1, 2-Dichloroethylene	0.1	2.3	6.4	4
m-, p-Xylene	0.1	0.8	3.4	40
o-Xylene	0.1	0.5	1.9	40
p-Dichlorobenzene	0.1	1.6	1.3	30
1, 2-Dichloropropane	0.1	1.7	4.1	6

得られた定量下限は、 $0.1 \mu\text{g}/\ell$  程度であり全成分について基準の1/10値を満足した。ここで、ジクロロメタンと1,1,1-トリクロロエタンについては、PT装置からの溶出と考えられるブランクが高く、 $0.1 \mu\text{g}/\ell$ の定量下限は得られなかった。

### 3.6 機器安定性

1検体の測定に1.5時間程度を要するので測定出来る検体数に制限があること、一方、PT-GC-MS装置は連続運転を行っているため定常状態にあると考えられることから、機器の安定性の確認を行った。4日間連続測定を行うこととして、 $1 \mu\text{g}/\ell$ 標準液を測定した結果の一部を第7図に示した。

この期間の標準液測定値は、 $1.0 \pm 0.2 \mu\text{g}/\ell$ が得られた。他成分についても同様の結果が得られ、一旦検量線を作成すれば、本期間内は連続して測定可能であることが判った。

### 3.7 機器への残存性

測定濃度範囲が広いことから、高濃度試料測定後のPT-GC-MS装置内残存性の調査を行った。 $20 \mu\text{g}/\ell$ 標準液測定後、ブランク水の測定を行い、 $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 標準液に対する面積比で残存性を表した。結果の一部を第8図に示した。

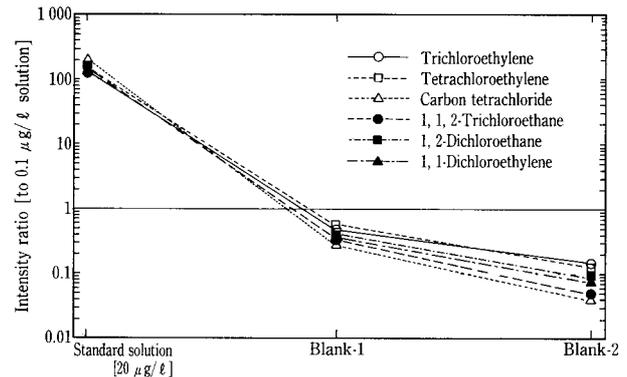
ブランク水の1回目測定では $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 程度の残存があり、2回目で残存が十分に低下し $0.1 \mu\text{g}/\ell$ の測定に影響しない結果が得られた。他成分についても同様の傾向が認められた。

このため、高濃度試料測定後はブランク水の測定を行い、前試料の残存が無くなったことを確認する必要がある。

### 3.8 実試料測定結果

井水及びその活性炭処理水について、標準液添加回収実験を行った。結果を第3表に示したように、各試料に標準液を $1.0 \mu\text{g}/\ell$ 添加した時の回収率は100%近くであり、良好な結果を得た。

さらに、水道水について、約1カ月間測定を行った結果を第4表に示した。



第8図  $20 \mu\text{g}/\ell$ 標準液測定後の残存性

Fig. 8 Remaining effect of standard solution.

第3表 標準液添加回収率  
添加濃度： $1.0 \mu\text{g}/\ell$

Table 3 Recovery rate.

Concentration of added solution： $1.0 \mu\text{g}/\ell$

Item	Activated carbon-treated water			Well water		
	Water quality ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Measured value ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Recovery rate (%)	Water quality ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Measured value ( $\mu\text{g}/\ell$ )	Recovery rate (%)
Trichloroethylene	<0.1	1.1	110	1.4	2.5	110
Tetrachloroethylene	<0.1	1.2	120	0.6	1.8	120
Carbon tetrachloride	<0.1	1.0	100	<0.1	0.9	90
1, 1, 2-Trichloroethane	<0.1	0.9	90	<0.1	0.8	80
1, 2-Dichloroethane	<0.1	1.1	110	<0.1	1.0	100
1, 1-Dichloroethylene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
cis-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	1.1	110	0.2	1.3	110
Dichloromethane	<0.2	1.1	110	<0.2	1.1	110
Benzene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
Chloroform	<0.1	1.1	110	0.5	1.5	100
Bromodichloromethane	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
Dibromochloromethane	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
Bromoform	<0.1	1.1	110	<0.1	1.0	100
cis-1, 3-Dichloropropene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
trans-1, 3-Dichloropropene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
trans-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
m-, p-Xylene	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100
o-Xylene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
p-Dichlorobenzene	<0.1	1.1	110	<0.1	1.1	110
1, 2-Dichloropropane	<0.1	1.0	100	<0.1	1.0	100

第4表 水道水の経日変化

Table 4 Change of city water quality.

unit:  $\mu\text{g}/\ell$ 

Item	Elapsed time (day)						Minimum	Maximum	Average
	0	3	5	14	18	20			
Trichloroethylene	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Tetrachloroethylene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Carbon tetrachloride	<0.1	<0.1	0.1	0.9	<0.1	0.2	<0.1	0.9	0.3
1, 1, 2-Trichloroethane	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1, 2-Dichloroethane	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
1, 1-Dichloroethylene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
cis-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1
Dichloromethane	0.2	0.2	0.3	<0.2	<0.2	0.2	<0.2	0.3	0.2
Benzene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Chloroform	26.3	30.5	25.4	36.6	19.1	32.4	19.1	36.6	28.4
Bromodichloromethane	7.9	9.2	9.4	11.0	9.5	15.9	7.9	15.9	10.5
Dibromochloromethane	3.5	3.9	3.5	4.2	3.9	6.1	3.5	6.1	4.2
Bromoform	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4
cis-1, 3-Dichloropropene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
trans-1, 3-Dichloropropene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
trans-1, 2-Dichloroethylene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
m-, p-Xylene	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	<0.1	0.4	0.2
o-Xylene	<0.1	<0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	<0.1	0.3	0.2
p-Dichlorobenzene	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	0.1
1, 2-Dichloropropane	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

#### 4. 結果まとめ

PT-GC-MS法によるVOCs分析において、次の知見が得られ本法が有効な手法であることが確認された。

- ①25 000  $\mu\text{g}/\ell$  (測定濃度: 10  $\mu\text{g}/\ell$ ) 標準液は、30日間保存可能であった。
- ②検量線は、0.1~20  $\mu\text{g}/\ell$  において良好な直線性が得られた。また、定量下限は0.1  $\mu\text{g}/\ell$  程度であり全成分が基準の1/10値を満足した。
- ③PT-GC-MS装置は、検量線作成後4日間連続して測定が可能であった。
- ④実試料に標準液を添加し測定した結果、100%近くの良好な回収率を得た。

#### むすび

当社では、VOCsの分析経験がなく問題点や未知の部分が多いが、今回の基本的な検討により水道水中のVOCs

分析を行うことを可能とした。

今後、環境からのコンタミの問題、PT-GC-MS装置からの目的成分の溶出問題など、明らかにしなければならぬ点も多いと考えられる。これらに対処するために、常にブランク及び標準液をモニターし異常がないか確認すると共に、これらの分析経験を重ねさらに知見を得ていく必要がある。

#### 〔参考文献〕

- 1) 上水試験方法・解説(1993), 日本水道協会
- 2) 牧野圭祐ら: ライフサイエンスのためのガスクロ・マススペクトル, 広川書店(1993)
- 3) 加藤寛久ら: パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)法による揮発性有機化合物の多成分一斉分析法の検討, 水道協会雑誌, 第62巻, 9号, p. 41(1993)
- 4) 小川茂: 水中の揮発性有機物の一斉分析, 水環境学会誌, vol. 16, No. 3, p. 16(1993)