

## 水試料中の揮発性有機化合物等の測定に係る作業効率化に向けた検討

山口県環境保健センター  
山瀬 敬寛・上原 智加・堀切 裕子・佐々木 紀代美

Study on improving work efficiency related to measurement of volatile organic compounds in water samples

Takahiro YAMASE・Chika UEHARA・Yuko HORIKIRI・Kiyomi SASAKI  
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

### 1 はじめに

水中に存在する揮発性有機化合物 (Volatile organic compounds, VOC) の測定において、日本工業規格 (JIS) K0125 では、パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 (PT-GC/MS 法) とヘッドスペースサンプラー-ガスクロマトグラフ質量分析法 (HSS-GC/MS 法) がそれぞれ規定されている。当センターでは HSS-GC/MS 法により VOC を一斉測定しており、例年本県が実施している行政調査 (工場排水調査, 地下水概況調査, 産業廃棄物最終処分場の維持管理に関する調査, 他) において幅広く活用しているところである。

行政調査で検査される項目のうち、HSS-GC/MS 法で測定可能な項目として、VOC の他、近年の環境法令の改正に伴い新たに有害物質として追加されたクロロエチレン (別名: 塩化ビニル又は塩化ビニルモノマー) と 1,4-ジオキサンとがある (表 1)。しかし、JIS ではクロロエチレンと 1,4-ジオキサンを同時定量ができない旨が記載されており (測定機器の感度上の問題と思われる)、このことで試料の採取本数が増え、調査者の身体的負担となっている。一方、測定者にとっても測定回数が増えることで、測定に要する時間を多く費やすことになる。このことは測定者の身体的負担になるだけでなく、採取した試料の状態が時間経過に伴い劣化することも意味する。特に、クロロエチレンと一部の VOC は、常温で水試料

から容易に揮散するため、なるべく短時間に測定試料を封入し前処理操作を完了させる必要がある。VOC・クロロエチレン・1,4-ジオキサンの一斉分析メソッドを確立して測定試料の作製数を減らすことは、測定者の作業量の軽減や総分析時間の短縮のみならず、特に揮発性の高い化合物において測定精度の向上を見込める点で非常に有用と考えられた。

そこで、平成 30 年 10 月に測定機器を更新したことを契機に、HSS-GC/MS 法の測定条件を全般的に見直し、併せて測定試料の作製に要する時間を短縮するための検討を行うことにより、VOC・クロロエチレン・1,4-ジオキサンの一斉分析に係る妥当性評価を行ったので報告する。

### 2 試験方法

#### 2.1 試薬

本試験で検量線作成等に使用した項目を表 1 に示す。標準試薬として、1,4-ジオキサンを含む 25 種の VOC 混合標準液 (関東化学㈱)、塩化ビニル標準液 (富士フィルム和光純薬㈱)、内部標準試薬として、2 種内部標準 (フルオロベンゼン, 4-ブromofluorobenzene) 混合原液 (関東化学㈱)、塩化ビニル-d<sub>3</sub> 標準液 (富士フィルム和光純薬㈱)、1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub> 標準原液 (関東化学㈱) を用いた。標準試薬及び内部標準試薬は、検量線作成時

表 1 基準別測定項目 (HSS-GC/MS 法で測定される項目に限る)

項目	環境基準 (環境基本法)		排水基準 (水質汚濁防止法)	最終処分場基準省令 (廃棄物処理法)	
	公共用水域に係る環境基準	地下水の水質汚濁に係る環境基準	排水基準	別表第 1	別表第 2
ジクロロメタン	○	○	○	○	○
四塩化炭素	○	○	○	○	○
1, 2-ジクロロエタン	○	○	○	○	○
1, 1-ジクロロエチレン	○	○	○	○	○
1, 2-ジクロロエチレン	シス体	○	○	○	○
	トランス体	—	(シス体とトランス体の合計値)	—	(シス体とトランス体の合計値)
1, 1, 1-トリクロロエタン	○	○	○	○	○
1, 1, 2-トリクロロエタン	○	○	○	○	○
トリクロロエチレン	○	○	○	○	○
テトラクロロエチレン	○	○	○	○	○
1, 3-ジクロロプロペン	○	○	○	○	○
ベンゼン	○	○	○	○	○
クロロエチレン (別名: 塩化ビニル又は塩化ビニルモノマー)	—	○	—	—	○
1, 4-ジオキサン	○	○	○	○	○

にトリハロメタン測定用メタノール (富士フィルム和光純薬株) で希釈して使用した。塩析には、試薬特級の塩化ナトリウム (関東化学株) を 250°C で 4 時間以上加熱し、デシケーター内で放冷したものを使用した。検量線で用いる水は市販のミネラルウォーター (Volvic®) とした。

## 2. 2 器具

測定に使用した 20mL ガラスバイアル及びセプタム付アルミキャップは、アジレントテクノロジー社製とした。

## 2. 3 前処理

検量線用試料は、塩化ナトリウム 3g が入ったガラスバイアルに水 10mL を入れ、バイアル内の標準物質がそれぞれ 0.2, 0.4, 1.0, 2.0, 5.0, 10 ng/mL になるよう標準液を添加した。内部標準物質は、フルオロベンゼン、4-ブromofluorobenzene 及びクロロエチレン-d<sub>3</sub> の終濃度がそれぞれ 2.0 ng/mL, 1,4-ジオキサン-d<sub>8</sub> の終濃度が 10 ng/mL となるよう各バイアルに添加した。試薬を入れたバイアルは、密封後に軽く振り混ぜ、ヘッドスペースサンプラーにセットした。

IDL 及び MDL 用試料の作製には水道水を用い、MDL についてはバイアル内の標準物質がそれぞれ 0.2 ng/mL になるよう標準液を添加した。試料量、塩化ナトリウム及び内部標準物質の条件は、検量線用試料と同一とした。

なお、前処理操作の迅速化を図るため、水の採取には 10mL ガラス製ホールピペットに代えて同容量のマイクロピペット (ギルソン社製) を使用した。

## 2. 4 装置及び測定条件

測定には、アジレントテクノロジー社製 GC/MS 7890B/5977B を使用した。ヘッドスペースサンプラーは、アジレントテクノロジー社製 7697A を使用した。クロロエチレンと 1,4-ジオキサンを同時測定するに当たり、両者の感度の差が問題となっていることから、以下の 2 点に留意し装置条件を検討した。1 点目に、クロロエチレンのピークを先鋭化させるため、カラムへの注入はパルスドスプリットレスとした。2 点目に、1,4-ジオキサンの感度を上げるため、ヘッドスペースサンプラーのオープン温度を高め 70°C とした。以上を踏まえ設定した装置条件を表 2 に示す。また、測定項目ごとに設定した定量及び確認イオンを表 3 に示す。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 検量線の評価

表 2 装置条件

<b>(1) ヘッドスペースサンプラー</b>	
オープン温度	: 70°C
加熱振とう時間	: 30分
トランスファー温度	: 120°C
注入時間	: 1分
<b>(2) ガスクロマトグラフ質量分析装置</b>	
カラム	: アジレントテクノロジー製 CP7410 25m x 200µm x 1.12µm
注入条件	: パルスドスプリット注入 (35psi, 1min)、スプリット比 20:1
昇温条件	: 40°C (2min) → 10°C/min → 200°C (2min)
トータルフロー	: He, 19.8mL
インターフェイス温度	: 230°C
イオン化方式	: EI
イオン化電圧	: 70eV

表 3 定量及び確認イオン

測定化合物	RT	m/z	
		定量	確認
クロロエチレン	1.221	62	64
1,1-ジクロロエチレン	2.664	96	91
ジクロロメタン	3.254	84	86
t-1,2-ジクロロエチレン	3.538	96	61
c-1,2-ジクロロエチレン	4.704	96	61
1,1,1-トリクロロエタン	5.253	97	99
四塩化炭素	5.416	117	119
ベンゼン	5.663	78	77
1,2-ジクロロエタン	5.724	62	49
トリクロロエチレン	6.425	130	132
1,4-ジオキサン	6.964	88	58
c-1,3-ジクロロプロペン	7.585	110	75
t-1,3-ジクロロプロペン	8.297	110	75
1,1,2-トリクロロエタン	8.522	97	83
テトラクロロエチレン	8.650	166	129
<b>内部標準物質</b>			
クロロエチレン-d <sub>3</sub>	1.227	65	67
フルオロベンゼン	5.999	96	70
1,4-ジオキサン-d <sub>8</sub>	6.914	96	64
4-ブromofluorobenzene	11.391	174	176

検量線の評価は、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に沿って実施した。測定した各化合物の検量線結果を表 4 に示す。クロロエチレン、ジクロロメタン及び 1, 4-ジオキサンを除く各化合物は、0.2~5.0 ng/mL の濃度範囲で、ガイドラインの基準 (①各検量点の真度が 80~120% の範囲内, ②キャリアオーバーが検量線最小濃度 (0.2 ng/mL) 未満, ③繰り返し測定の際の相対標準偏差が 20% 以下) をすべて満たしていた。クロロエチレンについては検量線範囲から高濃度検量点 (5.0 ng/mL) を外し、ジクロロメタン及び 1,4-ジオキサンについては検量線範囲から低濃度検量点 (0.2 ng/mL) を外すことで、ガイドラインの基準を満たすことを確認した。

### 3. 2 定量下限値

測定した化合物の IDL, MDL, IQL を表 5 に示す。当センターが実施する行政検査のうち、地下水概況調査の「地下水の水質汚濁に係る環境基準 (以下、「地下水環境基準」という。)) に係る項目が最も検出下限値が低く、高い感度を要求されるため、地下水環境基準に掲げられている検出下限値を「目標定量下限」に定め、IQL 値と

比較した。その結果、すべての項目で IQL 値が目標定量下限を下回っていたことから、現在当センターで実施している行政検査に関し、すべての項目で要求感度を満たしていることが示された。

### 3. 3 前処理操作に要する時間

水試料の採取をガラス製ホールピペットからマイクロピペットに代えることで、TIC やマススペクトルに影響を与えることなく、測定試料の作製に要する時間を短縮することができた。特に、前処理を行うバイアルの数が増えるほど時間短縮効果は大きく(Data not shown)、水試料を分注してからバイアル封入が完了するまでの時間が短縮されることで、水試料からの測定物質の揮散を最小限に抑えることが期待される。

## 4 まとめ

ヘッドスペースサンプラー内の加熱条件やカラムへの注入条件を整えることで、VOC・クロロエチレン・1,4-ジオキサンを十分な感度で一斉測定することが可能であることが示された。併せて、マイクロピペットを用いることでバイアル作製時間の短縮にもつながった。今回検討した前処理・測定条件を標準作業化することで、VOC 等測定業務に係る作業効率が大きく改善された。

## 参考文献

厚生労働省：水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添)(最終改正：平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発 1018 第 1 号)

表 4 検量線結果

クロロエチレン					1, 1-ジクロロエチレン					ジクロロメタン					trans-1, 2-ジクロロエチレン				
濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %
0.2	0.208	104	0.018	8.68	0.2	0.185	92.5	0.016	8.46	0.2	0.125	62.5	0.022	17.3	0.2	0.177	88.3	0.010	5.49
0.4	0.392	97.9	0.022	5.52	0.4	0.424	106	0.028	6.54	0.4	0.406	102	0.036	8.93	0.4	0.411	103	0.012	2.82
1.0	0.964	96.4	0.063	6.52	1.0	0.931	93.1	0.089	9.56	1.0	0.992	99.2	0.091	9.16	1.0	0.922	92.2	0.075	8.17
2.0	2.220	111	0.193	8.69	2.0	2.025	101	0.065	3.19	2.0	2.034	101	0.156	7.65	2.0	2.040	102	0.074	3.62
5.0	4.309	86.2	0.587	13.6	5.0	4.720	94.4	0.181	3.84	5.0	4.901	98.0	0.344	7.01	5.0	4.764	95.3	0.184	3.86
10	7.136	71.4	0.864	12.1	10	7.503	75.0	3.020	40.2	10	7.266	72.3	3.037	42.3	10	7.682	76.8	3.156	41.1
キャリーオーバー ・平均値 0.079 ng/mL ・ブランク 0.000 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 39.5%					キャリーオーバー ・平均値 0.016 ng/mL ・ブランク 0.002 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 7.04%					キャリーオーバー ・平均値 0.000 ng/mL ・ブランク 0.000 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 0.00%					キャリーオーバー ・平均値 0.015 ng/mL ・ブランク 0.000 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 7.24%				

  

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					ベンゼン				
濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %
0.2	0.182	91.1	0.009	5.14	0.2	0.185	92.7	0.012	6.28	0.2	0.185	92.4	0.011	6.08	0.2	0.185	92.3	0.014	7.42
0.4	0.413	103	0.012	2.84	0.4	0.412	103	0.018	4.46	0.4	0.412	103	0.019	4.72	0.4	0.417	104	0.014	3.45
1.0	0.920	92.0	0.070	7.58	1.0	0.912	91.2	0.072	7.86	1.0	0.910	91.0	0.075	8.24	1.0	0.925	92.5	0.065	7.08
2.0	2.026	101	0.071	3.51	2.0	2.028	101	0.064	3.13	2.0	2.033	102	0.069	3.38	2.0	2.009	100	0.050	2.49
5.0	7.850	96.3	0.175	3.63	5.0	4.783	95.7	0.143	2.99	5.0	4.799	96.0	0.211	4.40	5.0	4.773	96.4	0.057	1.19
10	7.136	71.4	3.258	41.5	10	7.745	77.5	3.101	40.0	10	7.782	77.8	3.104	39.9	10	7.768	77.7	3.182	41.0
キャリーオーバー ・平均値 0.021 ng/mL ・ブランク 0.000 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 10.6%					キャリーオーバー ・平均値 0.021 ng/mL ・ブランク 0.004 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 8.35%					キャリーオーバー ・平均値 0.023 ng/mL ・ブランク 0.003 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 9.65%					キャリーオーバー ・平均値 0.012 ng/mL ・ブランク 0.006 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 2.88%				

  

1, 2-ジクロロエタン					トリクロロエチレン					1, 4-ジオキサン					cis-1, 3-ジクロロプロペン				
濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %
0.2	0.175	87.5	0.023	13.1	0.2	0.19	94.7	0.01	5.35	0.2	0.441	220	0.518	118	0.2	0.191	95.3	0.014	7.57
0.4	0.415	104	0.017	4.16	0.4	0.413	103	0.016	3.92	0.4	0.415	104	0.109	26.3	0.4	0.415	104	0.017	4.06
1.0	0.916	91.6	0.067	7.31	1.0	0.908	90.8	0.064	7.08	1.0	0.903	90.3	0.036	3.98	1.0	0.909	90.9	0.052	5.72
2.0	1.990	99.5	0.053	2.67	2.0	2.007	100	0.05	2.51	2.0	2.027	101	0.049	2.42	2.0	1.978	98.9	0.046	2.33
5.0	4.868	97.4	0.284	5.84	5.0	4.692	93.8	0.068	1.46	5.0	5.197	104	0.136	2.61	5.0	4.965	99.3	0.216	4.35
10	7.777	156	3.243	41.7	10	7.62	152	3.065	40.2	10	9.671	96.7	0.347	3.59	10	8.217	82.2	3.416	41.6
キャリーオーバー ・平均値 0.019 ng/mL ・ブランク 0.008 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 5.66%					キャリーオーバー ・平均値 0.025 ng/mL ・ブランク 0.010 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 7.86%					キャリーオーバー ・平均値 0.044 ng/mL ・ブランク 0.038 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 0.647%					キャリーオーバー ・平均値 0.020 ng/mL ・ブランク 0.013 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー(ブランク差引後)の比 3.27%				

表 4 検量線結果 (続き)

trans-1, 2-ジクロロエチレン					1, 1, 2-トリクロロエタン					テトラクロロエチレン				
濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %	濃度点 ng/mL	平均値 ng/mL	真度 %	標準偏差 ng/mL	相対標準偏差 %
0.2	0.192	95.8	0.016	8.54	0.2	0.186	93.1	0.008	4.36	0.2	0.187	93.5	0.013	7.09
0.4	0.417	104	0.018	4.23	0.4	0.421	105	0.017	4.07	0.4	0.412	103	0.019	4.60
1.0	0.903	90.3	0.050	5.56	1.0	0.919	91.9	0.065	7.10	1.0	0.907	90.7	0.067	7.44
2.0	1.952	97.6	0.029	1.50	2.0	1.987	99.4	0.046	2.31	2.0	2.016	101	0.052	2.56
5.0	4.96	99.2	0.191	3.84	5.0	4.954	99.1	0.36	7.26	5.0	4.739	94.8	0.156	3.30
10	8.147	81.5	3.378	41.5	10	8.016	80.2	3.369	42.0	10	7.666	76.7	3.039	39.6
キャリーオーバー ・平均値 0.021 ng/mL ・ブランク 0.032 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー (ブランク差引後)の比 -5.34%					キャリーオーバー ・平均値 0.020 ng/mL ・ブランク 0.006 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー (ブランク差引後)の比 7.30%					キャリーオーバー ・平均値 0.023 ng/mL ・ブランク 0.006 ng/mL ・検量線最小濃度に対するキャリーオーバー (ブランク差引後)の比 8.66%				

※ 表中の太線枠は、当該化合物における検量線の最適濃度範囲を示す

表 5 定量下限

単位 : ng/mL

	IDL (N=7)	MDL (N=7)	IQL	目標定量下限
クロロエチレン	0.06	0.02	0.15	0.2
1,1-ジクロロエチレン	0.05	0.03	0.13	2
ジクロロメタン	0.05	0.05	0.12	2
t-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.03	0.11	4
c-1,2-ジクロロエチレン	0.02	0.03	0.05	4
1,1,1-トリクロロエタン	0.02	0.02	0.05	0.5
四塩化炭素	0.02	0.02	0.06	0.2
ベンゼン	0.02	0.03	0.04	1
1,2-ジクロロエタン	0.03	0.03	0.07	0.4
トリクロロエチレン	0.02	0.02	0.04	2
1,4-ジオキサン	0.35	0.29	0.91	5
c-1,3-ジクロロプロペン	0.02	0.02	0.06	0.2
t-1,3-ジクロロプロペン	0.02	0.01	0.06	0.2
1,1,2-トリクロロエタン	0.03	0.03	0.08	0.6
テトラクロロエチレン	0.03	0.02	0.07	2