

11 パージ・トラップーガスクロマトグラフ (FID) 法による

揮発性有機塩素化合物分析の検討

横浜市 多田 実
 広沢 昭一
 ○芹澤 ゆか

1. はじめに

平成6年2月1日の水質汚濁防止法の一部改正により、新規規制物質及びその排水基準が追加指定され、下水処理場処理水に対する測定義務が生じた。新規規制物質のうち揮発性有機塩素化合物の測定については対象物質の数が11項目と多成分のため、一斉分析が行え、かつ低濃度まで測定できるという点で、パージ・トラップーガスクロマトグラフ質量分析計法（以下PT-GC-MS法とする）等が分析方法としてあげられている。しかし、GC-MSは装置が高価なうえ、取扱いにも高度な専門知識と熟練が必要となる。また、検出感度が非常に高いため、装置の設置環境や試料調整の際外部からの汚染を受けやすく、汎用性に欠ける点が多い。そこで、GC分析では一般に広く用いられているFIDを使用し、PT法における測定条件の検討とともに、PT-GC-FID法の下水試料の測定への適用について検討を行った。

2. 装置及び測定方法

(1) 装置

本検討で使用した装置、測定条件及び装置概略図を表-1、図-1に示す。

表-1：装置及び測定条件

GC検出器；FID
キャリアーガス；N ₂ 1.6ml/分
分析カラム；ハロマチックス624 $\phi 0.25\text{mm} \times L30\text{m} \times \text{膜厚}2.0\mu\text{m}$
パージトラップ装置；DKK製GAS-30
パージガス；N ₂ 20ml/分
トラップ；Tenax GC充填15cm
濃縮管加熱温度；280℃
クライオフォーカス；液化炭酸ガス

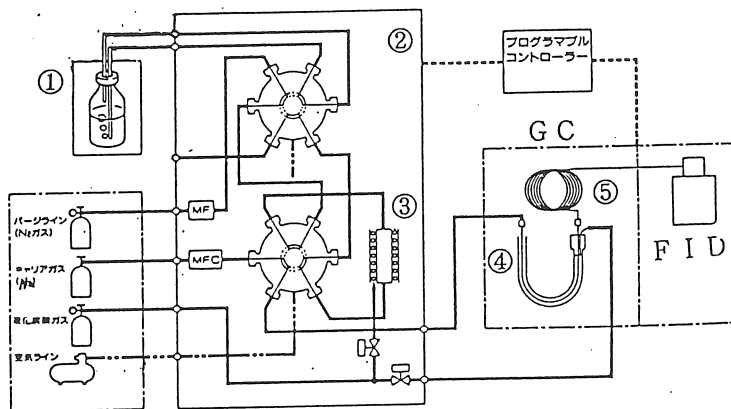


図-1；装置概略図

①パージ部②パージトラップ装置③濃縮管
 ④クライオフォーカス部⑤キャピラリーカラム

(2) 測定方法

容量10mlのバイアル瓶に試料5mlを入れて密閉する。これを窒素ガスでパージし、吸着剤を詰めた濃縮管に目的成分を吸着させた後、濃縮管を280℃まで加熱し、クライオフォーカス部に導入する。ここで、目的成分を液化炭酸ガスによって再濃縮した後、GCのキャピラリーカラムに導入して測定を行った。

また、この際使用した水は市販の液体クロマトグラフィー用蒸留水を沸騰させ、1時間で1/3量に減じて冷却したものを用いた。

3. 検討方法

検討対象項目は今回追加された規制項目を中心に、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、シス-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、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレンの11項目である。このうち、1,3-ジクロロプロペンについては、シス体とトランス体の合計値で示す。

(1) パージ時間の検討

P T法では、パージ時間の違いによって、試料中から気相中に追い出される揮発性有機塩素化合物の量が変わってくる。そこで、P T法における最適なパージ時間をみつけることを目的として、パージ時間を変化させた場合の揮発性有機塩素化合物の回収率の比較検討を行った。なお、検討に用いた試料は、100 μ g/l 標準溶液であり、パージ時間は7.5, 10, 12.5, 14分である。

(2) 直線性及び再現性の検討

混合標準溶液を希釈し、5, 25, 50, 250, 500mg/l 標準溶液を作成し、この溶液1 μ l を蒸留水5ml に添加し、選定した測定条件により測定を行い直線性の検討を行った。また、この標準溶液を各々3回繰り返し測定し、再現性の検討を行った。

試料中の濃度は、1, 5, 10, 50, 100 μ g/l となる。

(3) 下水処理場処理水の測定及び添加回収の検討

市内下水処理場のうち、家庭排水が主たる内陸部・分流式(A)、臨海部・合流式(B)、及び工場排水を含む臨海部・合流式(C)の3か所の処理水の測定とこれに10 μ g/l 標準溶液を添加したものをを用いて回収率の検討を行った。

表-2 ; 100 μ g/l 標準溶液による

パージ時間の検討 (単位 ; %)

	7.5分	10分	12.5分	14分
1,1-ジクロロエチレン	77.4	93.1	98.3	99.0
ジクロロメタン	69.3	90.4	95.1	96.6
シス-1,2-ジクロロエチレン	67.8	91.0	96.8	98.3
1,1,1-トリクロロエタン	75.8	95.7	99.6	99.7
四塩化炭素	74.5	97.6	100	100
ベンゼン	69.6	91.3	95.5	96.9
1,2-ジクロロエタン				
トリクロロエチレン	73.0	94.7	99.2	99.4
1,3-ジクロロプロペン	59.7	83.3	90.5	92.5
1,1,2-トリクロロエタン	53.1	78.1	78.8	86.8
テトラクロロエチレン	89.0	94.4	99.4	99.6

4. 結果と考察

(1) パージ時間の検討

表-2にパージ時間の検討の結果を示す。パージ時間が短いと揮発性有機塩素化合物がバイアル瓶中に残存するため回収率は低く、パージ時間を長くするにしたがって回収率は上昇している。しかし、14分パージでは濃縮管充填剤の破過容量の限界時間のため、長期使用には向かないと考え、本検討では12.5分パージを測定条件とした。

(2) 塩添加効果の検討

対象物質のうち1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタンについては、パージだけでは回収されにくいとため、この2物質の回収率を上げることを目的として、100 μ g/l 標準溶液を試料とし、塩化ナトリウムを添加したものと無添加のもので回収率の比較検討を行った。なお、塩化ナトリウムの添加量は、試料の30% 量とした。

表-3に塩添加効果の検討結果を示す。試料中に塩化ナトリウムを添加したもののほうが無添加のものに比べて、1,3-ジクロロプロペンと1,1,2-トリクロロエタンの回収率が上昇した。また、他の物質についても良好な回収率が得られ、塩

表-3 ; 100 μ g/l 標準溶液による

塩添加効果の検討 (単位 ; %)

	無添加	塩添加
1,1-ジクロロエチレン	99.6	98.2
ジクロロメタン	94.7	98.8
シス-1,2-ジクロロエチレン	97.1	99.4
1,1,1-トリクロロエタン	99.6	99.8
四塩化炭素	100	100
ベンゼン	95.0	99.1
1,2-ジクロロエタン		
トリクロロエチレン	99.2	99.7
1,3-ジクロロプロペン	86.5	98.5
1,1,2-トリクロロエタン	74.3	96.9
テトラクロロエチレン	99.3	99.7

化ナトリウムによる妨害等の影響は見られなかった。

(3) 直線性及び再現性の検討

図-2に揮発性有機塩素化合物の標準物質濃度とピーク面積の関係の一例を示す。各物質とも1~100 $\mu\text{g/l}$ の範囲で良好な直線性が得られ、低濃度側では排水基準の1/20~1/400まで測定可能であった。ただし、ベンゼンと1,2-ジクロロエタンについては、流出時間が接近しているため、今回使用したカラムでは分離できなかったため両物質の合計量で検討したがこの範囲では十分な直線性が得られた。また、両物質を個々に測定した結果では、他の物質と同様に良好な直線性が得られた。

また表-4に標準物質を繰り返し測定した結果を示す。低濃度側では、多少のバラツキが見られるが変動係数で5%程度であり、全体としては各物質ともに良好な結果であった。

(4) 下水処理場処理水の測定結果及び添加回収の検討

表-5に測定結果を示す。3. (3)のA, B, Cで示す3処理場の処理水を測定したが、クロマトグラムのベースラインも安定し、妨害物質による影響も見られず、揮発性有機塩素化合物の定量が可能であった。今回の測定結果では、各物質とも1 $\mu\text{g/l}$ 以下の濃度であり、環境基準値以下であった。また、標準添加法を用いて回収率を求めた結果、各物質とも95%以上と良好な結果が得られた。

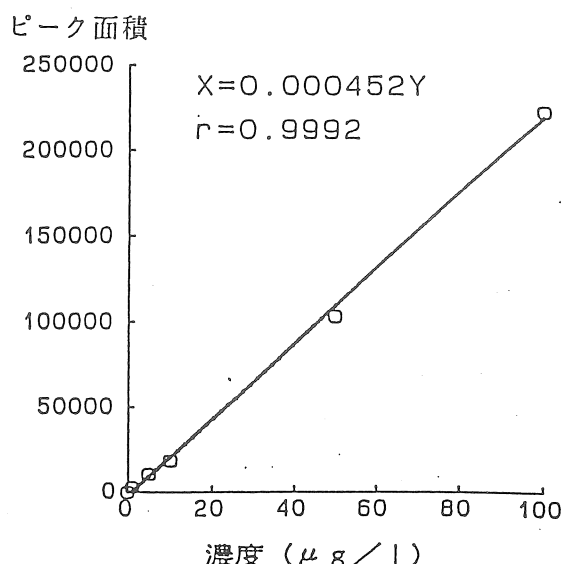


図-2 ; 面積と濃度の関係図

(1,1-ジクロロエチレン)

表-4 ; 再現性検討結果

	(変動係数 ; %)		
	1 $\mu\text{g/l}$	10 $\mu\text{g/l}$	100 $\mu\text{g/l}$
1,1-ジクロロエチレン	5.2	1.1	0.4
ジクロロメタン	3.3	2.4	1.0
シス-1,2-ジクロロエチレン	4.3	1.5	1.1
1,1,1-トリクロロエタン	6.1	1.8	0.8
四塩化炭素	5.3	3.5	0.3
ベンゼン	2.4	0.8	1.1
1,2-ジクロロエタン			
トリクロロエチレン	6.5	1.2	1.0
1,3-ジクロロプロペン	3.4	1.4	1.7
1,1,2-トリクロロエタン	5.0	2.0	2.9
テトラクロロエチレン	4.4	1.4	1.4

表-5 ; 処理水の測定及び標準添加実験結果

	環境基準値 ($\mu\text{g/l}$)	実サンプル($\mu\text{g/l}$)			回収率 (%)		
		A	B	C	A	B	C
1,1-ジクロロエチレン	20	<1.0	ND	ND	98.5	93.3	100
ジクロロメタン	20	<1.0	<1.0	<1.0	100	101	100
シス-1,2-ジクロロエチレン	40	ND	<1.0	ND	103	102	97.2
1,1,1-トリクロロエタン	1000	ND	<1.0	ND	103	103	104
四塩化炭素	2	ND	ND	ND	102	104	97.2
ベンゼン	10	<1.0	<1.0	<1.0	103	101	103
1,2-ジクロロエタン	4						
トリクロロエチレン	30	ND	ND	ND	103	105	107
1,3-ジクロロプロペン	2	ND	ND	ND	104	97.3	105
1,1,2-トリクロロエタン	6	ND	ND	<1.0	104	99.1	98.3
テトラクロロエチレン	10	ND	ND	ND	103	103	103

*表中の表示で <1.0 は検出されたが1 $\mu\text{g/l}$ 以下のもの、

NDは検出されなかったものを示している。

5. まとめ

- (1) GCによる揮発性有機塩素化合物を測定する際の前処理方法としてのPT法では、パージ時間12.5分、塩添加することが最適な測定条件だった。
- (2) 標準物質を用いた直線性、再現性の結果は、1~100 $\mu\text{g/l}$ の範囲で良好であり、環境基準値まで測定が可能であった。
- (3) PT-GC法を用いた測定方法は、下水処理水の測定にも適用することが可能であると思われる。