

揮発性有機化合物分析における飲料水の希釈方法に関する検討

石川 永祐、酒井 綾子

(環境保健研究所 健康科学課)

要 旨 飲料水中の揮発性有機化合物 (VOC) の分析では、検体の飲料水を希釈する過程で成分が揮散し、定量値が真値よりも低く出ることがある。そこで、可能な限り VOC の揮散を防ぐことを目的として希釈操作の検討を行ったところ、希釈用メスフラスコへの敷水の量を最大とすること、および分析用バイアルの底部に希釈した検水を添加することにより、揮散の防止に対して一定の効果が得られた。

Key Words : 揮発性有機化合物, VOC, 希釈, HS-GC/MS

1. はじめに

当所では飲用井戸水等を対象として、厚生労働省告示第 261 号¹⁾に基づき、水質基準 51 項目の検査を行っている。そのうち VOC の検査には、ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計 (HS-GC/MS) による一斉分析法を採用しており、内部標準法で検量線を作成し、検水中の VOC を定量することとしている。

検水中の VOC の濃度が検量線範囲を超えて高値であった場合、あらかじめ設定した検量線濃度の範囲内で測定するために、測定対象成分を含まない水 (ブランク水) を用いて検水を希釈する必要が生じる。しかしながら、揮発性の高い VOC の分析時に希釈を行った場合、その過程で成分が揮散し、希釈前と比較して定量値が低くなるケースが散見された。そこで、可能な限り VOC の揮散を防ぐことを目的として、希釈操作の検討を行った。

2. 方法

2. 1 分析条件

2. 1. 1 試薬

VOC 標準原液として揮発性有機化合物 23 種混合標準液 (1000mg/L 富士フィルム和光純薬)、内部標準物質として 4-ブロモフルオロベンゼン (1000mg/L 富士フィルム和光純薬) を使用した。

また、ブランク水には超純水製造装置 Milli-Q GradientA10/Elix5 (Millipore) から得られる超純水

を使用した。

2. 1. 2 器具

メスフラスコ及びホールピペットには IWAKI PYREX 製、HS 分析用バイアルには GL サイエンス社製 20mL バイアル (P/N 1030-51086) を用いた。

2. 1. 3 HS-GC/MS 分析条件

HS 部 : TurboMatrix40 (Perkin Elmer 製)

オープン温度 : 60°C 保温時間 : 30min

ニードル温度 : 100°C トランスファ温度 : 150°C

キャリアガス圧力 : ヘリウム 130kPa

GC/MS 部 : GC/MS-QP2010 (島津製作所製)

カラム : RESTEK 製 Rtx-624 (内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 1.8 μ m)

注入口温度 : 150°C

カラム温度 : 40°C (1min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 200°C (10min)

イオン源温度 : 200°C IF 温度 : 230°C

測定対象成分 : 水質基準項目に設定されている VOC11 成分 (四塩化炭素、cis および trans-1,2 ジクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブロモクロロメタン、プロモジクロロメタン、プロモホルム)

2. 1. 4 試液調製

検水原液は、VOC 標準原液 (1000mg/L) をメタノールで 2 倍希釈 (500mg/L) した後、これをマイクロシリンジで 20 μ L 分取し、ブランク水で 100mL にメス

アップしたものを検水原液とした。このとき計算上の VOC 濃度は 0.1mg/L となる。

内部標準溶液は 4-ブromofluorobenzene (1000mg/L) をメタノールで希釈し、12.5mg/L に調製した。

2.2 希釈の手順

当所における希釈操作手順を、以下に示した(図 1)。

- ①必要に応じて、あらかじめメスフラスコにブランク水を入れておく(敷水)。
- ②ホールピペットで検水を量りとり、メスフラスコに添加する。
- ③メスフラスコの標線までブランク水を加え、手で回してかくはんする。
- ④ホールピペットで希釈した検水 10mL を、あらかじめ塩化ナトリウム 3g を添加したヘッドスペース(HS)分析用バイアルに分取する。
- ⑤分析用バイアルに内部標準液をマイクロシリンジで添加した後、キャップをして HS-GC/MS により分析する。

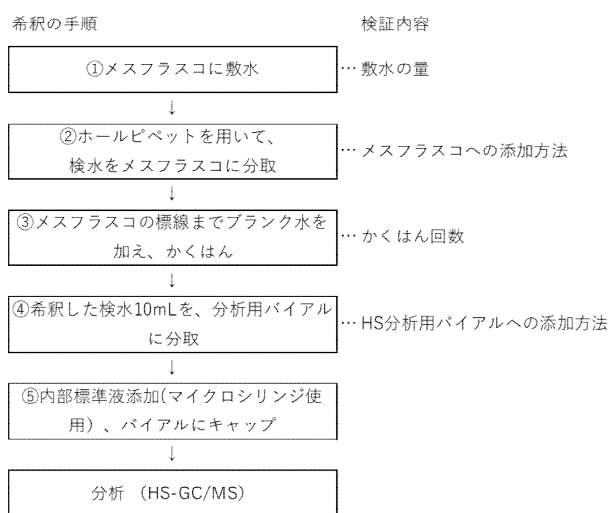


図 1 希釈の手順と検証内容

2.3 検討内容

希釈の手順①～⑤のうち、操作の違いが結果に影響すると思われる、③かくはん回数、①敷水の量、②メスフラスコへの添加方法、④HS バイアルへの添加方法の 4 点について、検討を行った。

2.3.1 かくはん回数

メスフラスコを激しく転倒混和する動作や、必要以上に回数を増やすことは、VOC が揮散する原因となる。かくはん操作の動きや回数を最小限に抑える必要があるため、検討を行った。

2.3.2 敷水の量

敷水によりメスフラスコ内部の気相を少なくするこ

とで、希釈時の VOC の揮散を抑えられると考えられたことから、敷水の量を変更した希釈検体を調製し、検討を行った。

2.3.3 メスフラスコへの添加方法

ホールピペットの先端を希釈用メスフラスコの内壁に添わせて検水を排出した際、検水は帯状に広がりながら内壁を伝わって、メスフラスコ底部に落下する。この場合、検水をホールピペットから敷水に直接滴下したときと比べ、検水が気相に触れる表面積が大きくなる。表面積が大きくなることにより、VOC の揮散が増すことが予測されたことから、希釈時のホールピペットからの滴下方法の違いによる検討を行った。

2.3.4 HS 分析用バイアルへの添加方法

希釈用メスフラスコへの添加時と同様、HS 分析用バイアルへ添加する際も、ホールピペットの位置により VOC の揮散の程度が異なることが予測されたことから、検討を行った。

2.4 検討方法

2.4.1 かくはん回数

VOC は目に見えず、転倒混和後に十分にかくはんされたか否かを確認できないことから、飲料水の代用として紫色を呈する 0.002mol/L 過マンガン酸溶液(関東化学(株)製)を使用した。これを、ホールピペットを用いてメスフラスコへ分取し、ブランク水で標線までメスアップした。メスアップ後、メスフラスコを立てた状態から 1 回転させるごとに過マンガン酸カリウム溶液の色を目視し、色が均一となったタイミングをかくはん完了とした。ホールピペットとメスフラスコの容量によりかくはんの程度が異なると考え、ホールピペットを 1mL、2mL、5mL、10mL、20mL の容量から、メスフラスコを 10mL、20mL、50mL、100mL、200mL、500mL の容量からそれぞれ選択し、希釈倍率が 2 倍以上になるようなすべての組み合わせで、希釈操作を行った。また、メスフラスコに敷水を敷かない場合と、溶液を添加した後でもメスフラスコの標線を超えない量の敷水を加えた場合の、2 通りを検討した。

2.4.2 敷水の量

敷水の量を 0mL (敷水なし)、50mL、88mL (敷水の最大量) に調製した、3 種類の 100mL メスフラスコを用意した。検水原液を 10mL のホールピペットでとり、各々のメスフラスコに添加した。このとき、ホールピペットの先端を敷水水面から 1cm 程度とし、水面(敷水 0mL の場合はメスフラスコ底面)に直接検水が落ちるよう添加した(写真 1)。その後、ブランク水を静かに加え、標線までメスアップし 3 回転倒混和した。これを 10mL のホールピペットにとり、あらかじめ塩

化ナトリウム 3g を入れた HS 分析用バイアルに添加した。添加にあたっては、バイアル底面の塩化ナトリウムに希釈した検水が落ちるように行った。最後に内部標準液 2 μ L をマイクロシリンジで添加し、HS-GC/MS による分析を行い (n=5)、敷水の量の違いによる内標比の差を比較した。

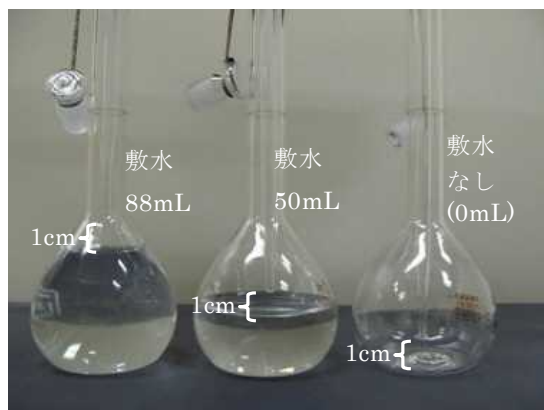


写真1 敷水の量の検討

2. 4. 3 メスフラスコへの添加方法

添加時のホールピペット先端を、敷水水面から約 1cm 上に置き、検水を敷水に直接滴下する方法およびメスフラスコの首から 3cm 上の内壁に添わせる方法の 2 通りの手順で希釈を行い、内標比を比較した(写真2)。なお、希釈操作手順や分析条件については、2.4.2 敷水の量の検討時と同様とした (n=5)。

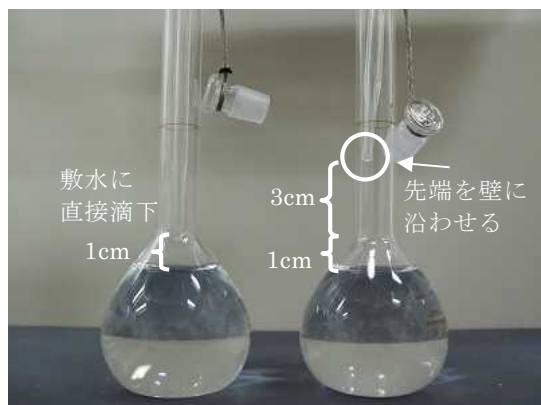


写真2 メスフラスコへの添加方法の検討

2. 4. 4 HS 分析用バイアルへの添加方法

HS 分析用バイアルへの添加時、バイアル内塩化ナトリウムの約 1cm 上から直接滴下する方法およびホールピペット先端をバイアル底面から上 3cm の内壁に添わせる方法の 2 通りの手順で希釈を行い、内標比を比較した(写真3)。なお、希釈操作手順や分析条件については、2.4.2 敷水の量の検討時と同様とした (n=5)。



写真3 HS バイアルへの添加方法の検討

3. 結果

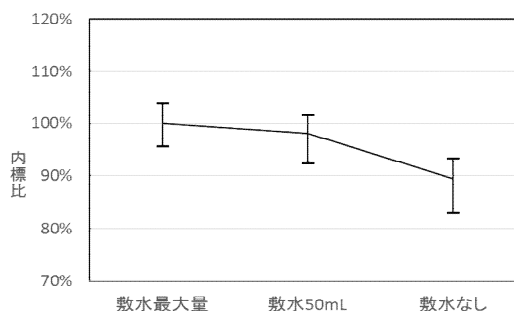
3. 1 かくはん回数

メスフラスコに敷水をしない場合、ホールピペットとメスフラスコのいずれの組み合わせであっても、メスフラスコの標線までメスアップした段階で、色が均一となった。希釈のためのブランク水を加える過程で、十分にかくはんが行われていたと考えられた。また、敷水をした場合では、ホールピペット 1mL からメスフラスコ 100mL への希釈など、希釈倍率が高い組み合わせのみ、色が均一となるまで 1 回転の転倒混和を要したが、ほとんどの希釈倍率にてメスアップが終わった段階で色が均一となった。

以上のことから、どのようなホールピペットとメスフラスコの組み合わせであっても、メスアップ後にメスフラスコを 1 回転させれば、十分にかくはん可能と考えられた。しかしながら、検査員や検査実施日が異なる場合を考慮し、メスフラスコの転倒回数を 3 回として、以降の検討を行った。

3. 2 敷水の量

敷水を最大量とした条件の、n=5 における内標比の平均値を 100% とすると、敷水を 50mL とした場合は 98%、敷水なしの場合は 89% であった。敷水が多くメスフラスコの気相が少ない状態で希釈するほど内標比が高く、VOC の揮発が少ないことが明らかとなった(図2)。



※内標比はVOCs13成分の平均値

図2 敷水の量の違いによる内標比の差

3.3 メスフラスコへの添加方法

3.2の結果から、メスフラスコへの敷水を88mLとして検討を行った。その結果、敷水に直接添加した条件の、n=5における内標比の平均値を100%とすると、内壁に添わせただけの場合は100%であり、違いは認められなかった(図3)。

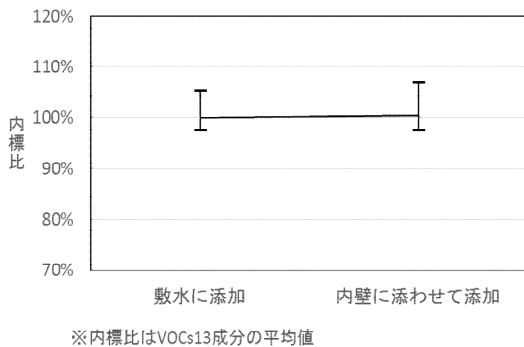


図3 メスフラスコへの添加方法の違いによる内標比の差

3.4 HS分析用バイアルへの添加方法

塩化ナトリウムへ直接添加した条件の、n=5における内標比の平均値を100%とすると、HSバイアル内壁に添わせただけの場合は97%であった。塩化ナトリウムに直接添加した方が、VOCの揮発が少ないことが明らかとなった(図4)。

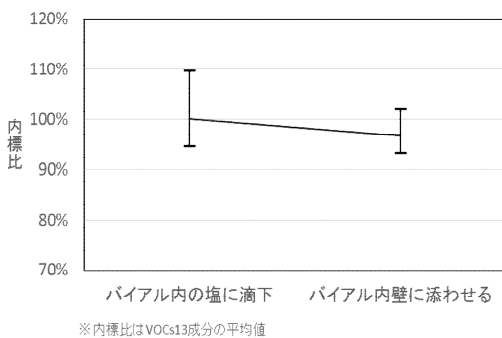


図4 HSバイアルへの添加方法の違いによる内標比の差

3.5 VOCの定量

3.1~3.4の検討から得られた結果をもとに、検量線範囲を0.002~0.02mg/Lとして、本検討で調製した検水中VOCの定量を行った。結果、設定値0.01mg/Lに対して、定量値は0.0089mg/L(n=5の平均)となり、なおもVOCの揮散による定量値の低下が見られた(表1)。

検水の調製では、希釈操作を2回行っている。1段階希釈であれば低下の割合はより小さくなると思われるが、ある程度のVOCの揮散は、避けられないものと考えられた。

表1 検水中VOC11成分の定量結果

	設定値 (mg/L)	定量値 (mg/L)	変動係数 (%)
四塩化炭素	0.01	0.0080	1.15
cis-1,2-ジクロロエチレン		0.0092	1.41
trans-1,2-ジクロロエチレン		0.0085	1.07
ジクロロメタン		0.0093	1.12
テトラクロロエチレン		0.0079	1.10
トリクロロエチレン		0.0083	1.12
ベンゼン		0.0088	0.74
クロロホルム		0.0091	0.90
ジブロモクロロメタン		0.0096	1.13
ブロモジクロロメタン		0.0094	1.03
ブロモホルム		0.0094	1.63
11成分平均		0.0089	1.13

(定量値はn=5の平均)

4 考察

VOCの定量値に影響すると考えられた希釈操作について検討した結果、揮散によるVOCの定量値の低下を抑えるには、①メスフラスコのかくはんは3回の転倒混和で十分であること、②飲料水を添加する量に対して敷水を最大量行うこと、③HS分析用バイアルへの添加時には、バイアル底の塩化ナトリウムに直接添加することが有効であることが明らかとなった。しかしながら、これらの操作は、定量値の減少に対して一定の効果はあったものの、VOCの揮散を完全に防ぐことはできなかった。

複数の行程にわたる希釈手順の中には、今回検討していない、揮散を引き起こす様々な要因が存在すると思われる。正確な分析結果を出すために、今後も希釈手順に関する検討を重ねていきたい。

文献

- 1) 厚生労働省, 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法, 平成15年7月22日, 厚生労働省告示第261号.