

水道水中の低沸点有機塩素化合物測定における精製水の作製法について

小島俊男・黒田弘之

I はじめに

水道水中のトリハロメタンを含む8種の低沸点有機塩素化合物(1,1-ジクロロエチレン,クロロホルム,四塩化炭素,トリクロロエチレン,プロモジクロロメタン,テトラクロロエチレン,ジブロモクロロメタン,プロモホルム)の測定において,厚生省は技術資料の中で分析方法としてヘッドスペース法を採用している。この中で,精製水を作製し,これを用いて低沸点有機塩素化合物(VOCC)標準液の検量線を作成することになっている。しかし,実験室で作製した精製水からは,ガスクロマトグラム上にクロロホルムと四塩化炭素のピークが出現し,これらが測定を妨害する。特に,四塩化炭素はECD-ガスクロマトグラムに対する感度が高いため問題となる。

今回,われわれはAmberlite XAD-4カラムを用いて,実験に使用する精製水中のクロロホルム・四塩化炭素等の妨害物質を除去する方法を検討したので報告する。

II 実験方法

1. 試薬

クロロホルム,四塩化炭素,トリクロロエチレン,テトラクロロエチレンは和光純薬工業社製の特級試薬,ジブロモクロロメタン,プロモホルムは和光純薬製のトリハロメタン測定用試薬を,プロモジクロロメタン,1,1-ジクロロエチレンはAldrich Chemical社のものを使用した。残留農薬試験用メタノール,n-ヘキサンは和光純薬製を用いた。

2. XAD-4樹脂カラム

Amberlite XAD-4樹脂は,Rohm & Haas社製を用い,アセトン,メタノールで洗浄し,精製水中に保存した。これを内径1.0cmのカラムに,15cmの長さにて充てんして用いた。使用時に,樹脂量の約10倍量の残留農薬用メタノールで洗浄し,さらに精製水で洗浄してから用いる。

3. 分析方法

厚生省の技術資料「低沸点有機塩素化合物の検査方法」(昭和56年9月26日)に準じた。

4. ガスクロマトグラフの測定条件

装置:島津4BM型 電子捕獲型検出器(ECD,⁶³Ni線源)
カラム充てん剤:15% Silicone DC-550 on Gasport A (60~80 mesh)
カラム:ガラス製 3m×3mmφ
カラム温度:60℃
検出器温度:200℃
キャリアーガス:N₂ 60ml/min
感度:Sens. 10²MΩ, Range 32×0.01V

III 結果および考察

精製水作製の概略およびVOCCの測定箇所(試料番号①~⑨)を図1に示す。図1に示したA法が厚生省の技術資料に記載されている方法で,B法が今回試みた方法である。

各測定箇所における8種のVOCCの測定結果の一例を表1に示す。

表1において,水道水中にはTHM3種と四塩化炭素のみが検出され,他のVOCCは検出されなかった。これが純水製造装置の蒸留水では逆に濃縮されており,さらにイオン交換されると極性分子のクロロホルム,プロモジクロロメタン,ジブロモクロロメタンの濃度は大幅に減少し,無極性分子の四塩化炭素の濃度はあまり変わっていないのがみられる。このイオン交換水にn-ヘキサンを加えて振とう除去し,しゃ沸する段階まででクロロホルムと四塩化炭素が,イオン交換水の各々 $\frac{1}{3}$ と $\frac{1}{6}$ の濃度で残留するのみとなる。しかし,その後の2回蒸留によっても,これらの残留濃度はほとんど変化していない。これを1ヶ月間実験室の戸棚に保存しておく(PYREX製硬質ガラスびんに密栓保存),クロロホルムで約2倍,四塩化炭素で約10倍の濃度に変化している。A法の様に,使用時20分間しゃ沸すると,クロロホルムで $\frac{1}{2}$ 倍,四塩化炭素で $\frac{1}{6}$ 倍に減少しているが,四塩化炭素はガスクロマトグラフ測定においては,十分妨害となるだけの,数百pptオーダーの濃度が残留している。また,この20分間しゃ沸,冷却する間に,蒸発することによりはじめの液量の約半分となり,A法では効率が良くない。さら

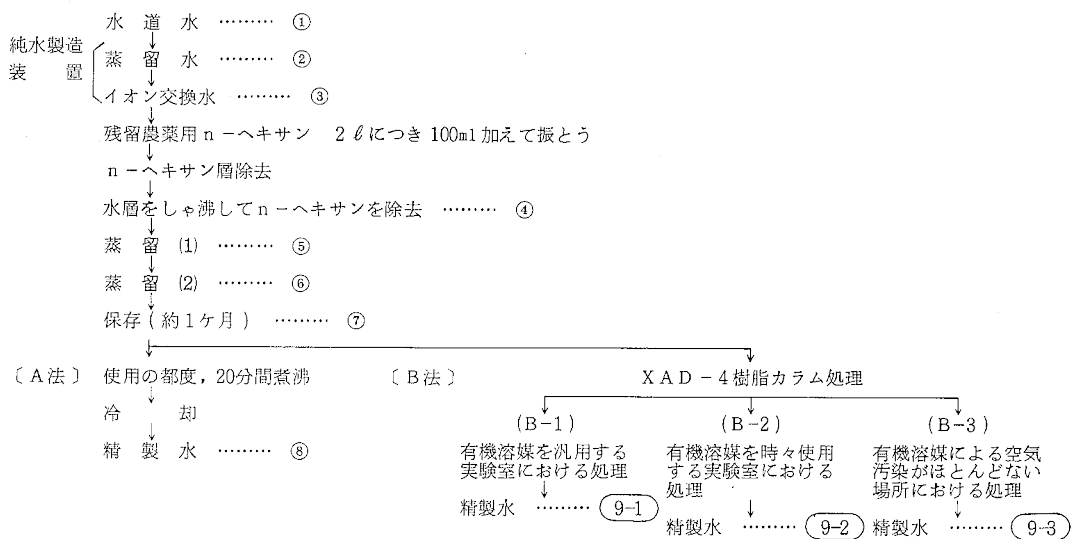


図1 精製水作製の概略

表1 精製水作製過程における低沸点有機塩素化合物含量の変化

(単位: $\mu\text{g}/\ell$)

試料番号	1, 1-ジクロロエチレン	クロロホルム	四塩化炭素	トリクロロエチレン	プロモジクロロメタン	テトラクロロエチレン	ジプロモクロロメタン	プロモホルム
1	ND (<0.2)	11.7	0.048	ND (<0.1)	3.3	ND (<0.02)	1.0	ND (<1.0)
2	ND	18.3	0.23	ND	3.6	ND	1.0	ND
3	ND	3.0	0.19	ND	0.2	ND	ND (<0.5)	ND
4	ND	0.9	0.042	ND	ND (<0.1)	ND	ND	ND
5	ND	0.8	0.053	ND	ND	ND	ND	ND
6	ND	0.9	0.074	ND	ND	ND	ND	ND
7	ND	2.0	0.95	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	1.2	0.17	ND	ND	ND	ND	ND
9-1	ND	0.4	0.19	ND	ND	ND	ND	ND
9-2	ND	0.4	0.058	ND	ND	ND	ND	ND
9-3	ND	ND (<0.2)	0.008	ND	ND	ND	ND	ND

ND: 検出せず

に放冷中, 実験室内でクロロホルム, 四塩化炭素等の有機溶媒を使用していると, 汚染されることにもなる。

次にAmberlite XAD-4処理を, (B-1)有機溶媒としてクロロホルム, 四塩化炭素を頻繁に使用する実験室, (B-2)ほとんど使用しない実験室((B-1)の実験室と約10m離れている。), ならびに(B-3)クロロホルム, 四塩化炭素などの有機溶媒に空気汚染されていないと考えられる場所の三通りで行ったところ, クロロホルム, 四塩化炭素を多用する実験室では, 精製水中にクロロホルム $0.4 \mu\text{g}/\ell$, 四塩化炭素 $0.19 \mu\text{g}/\ell$

という濃度で検出され, 四塩化炭素は20分間煮沸した精製水とほとんど変わらなかった。クロロホルム, 四塩化炭素をほとんど使用しない実験室においても, 精製水中にクロロホルム $0.4 \mu\text{g}/\ell$, 四塩化炭素 $0.058 \mu\text{g}/\ell$ 検出した。一方, クロロホルム, 四塩化炭素の空気汚染がほとんど考えられない場所における処理では, 精製水中にクロロホルムは検出せず, 四塩化炭素も $0.008 \mu\text{g}/\ell$ と痕跡程度となり, ガスクロマトグラフ測定において妨害とならなかった。

Ⅳ ま と め

- 1) ヘッドスペース法によるVOCC測定における精製水のクロロホルム，四塩化炭素汚染は，実験室内で使用する有機溶媒のクロロホルム，四塩化炭素が空气中に揮散し，保存精製水にかなりの高濃度で溶け込むことにより影響を受けると考えられる。特に，四塩化炭素はECD-ガスクロマトグラフ測定においては高感度のため妨害となる。
- 2) これらの除去には，2回蒸留した精製水を使用時に

20分間しゃ沸するだけでは十分除去できない。Amberlite XAD-4樹脂を用いて，VOCCを吸着除去するのが除去率が良く，また処理量も少なくすむ。

- 3) XAD-4処理をするときは，実験室内で使用するクロロホルム，四塩化炭素による空気汚染のない場所を選ぶ必要がある。

文 献

- 1) 篠原亮太 他：衛生化学，26，84（1980）。