

パージトラップ／キャピラリーGC (ECD) による 環境水中の揮発性塩素化炭化水素の微量分析

The Trace Analysis of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Water
by Purge-Trap Preconcentration/Capillary-GC(ECD) System

藤田 久雄 久保 正弘 増井 武彦
Hisao FUJITA Masahiro KUBO Takehiko MASUI

浮田 和也 中野 智 藤田 昌彦*
Kazuya UKITA Satoru NAKANO Masahiko FUJITA

環境水中の揮発性塩素化炭化水素 (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4) の微量分析法として、水試料のパージ-Tenax GCへの濃縮-キャピラリーGC/ECDによる分析法を検討した。揮発性塩素化炭化水素 5 物質の検出限界は0.3~1.3pptであった。回収率は、精製水、河川水、海水とも91~104%、変動係数 ($n=4$) 1.3~4.3%と良好であった。最適パージ条件は、水量 8 ml, 温度25℃, 通気量525ml (35ml*15min) であった。微量分析で問題となる汚染は、試料を採取保存しているバイアル瓶を移し替え操作をせず、そのままパージ容器として使用し、分析操作を閉鎖系で行うことで、空試験値を 1 ppt程度におさえることができた。ECD検出感度への水分影響は、試料を捕集濃縮したTenax GC管に精製窒素ガスを 5 分間通気することにより排除できた。液化炭酸ガスでキャピラリーカラム先端部を冷却・再濃縮することによって、吸着剤から試料を 2 分間でバンド幅狭くGCに導入できた。

はじめに

近年、トリクロロエチレン等揮発性塩素化炭化水素による飲料水、地下水、大気、河川等の汚染が明らかにされている¹⁾。揮発性塩素化炭化水素の多くは毒性が報告されており、また、その一部には発ガン性や変異原性が認められていることから、深刻な環境問題となっている。このような揮発性塩素化炭化水素の大気、水質、土壌にわたる環境動態を解明するためには、簡便で迅速な微量分析法の確立が望まれる。揮発性塩素化炭化水素の分析法は、大気については、従来から吸着剤への捕集濃縮-GC/ECD法²⁾により、0.1pg/mlレベルの微量分析が行われている。水質については、ヘッドスペースまたは溶媒抽出-バックドカラムGC/ECD法³⁾が公定法として確立している。しかし、これらの方法は簡便ではあるが、溶媒抽出法では抽出溶媒を濃縮することが不可能であり、また、ヘッドスペース法ではヘッドスペースガスのGC導入に制限があるため、両者とも検出感度は1~0.1ng/ml程度である。また、従来のバックドカラムでは分離能が不十分で共存物の妨害や化合物同志のピークが重なり分離同定が困難な場合がある。このため、環

境水中に存在する極微量の揮発性塩素化炭化水素は、これらの方法では分析が困難である。

一方、微量分析が可能なパージトラップ法は、K. Grobが開発したCLSA法 (Closed-Loop-Stripping-Analysis) とEPAのJ. A. Bellarの開発したストリッピング法が多く採用されている^{4,5,6,7,8)}。しかし、これらの方法は微量分析が可能であるが、装置が複雑で、汚染を受けやすいため、一般的ルチン分析への応用はまだ不十分である。

そこで、環境試料中に存在する多種類の揮発性塩素化炭化水素を一斉分析することを目的として、高分離、高感度分析に適したECD-キャピラリーガスクロマトグラフィ-とパージトラップ濃縮法を組み合わせた微量分析法について基礎条件を検討した。

実験方法

1. 分析対象

トリクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの5物質を対象とした。

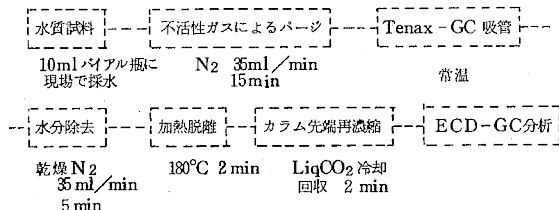
2. 分析法要旨

試料をパージ瓶に入れ、精製窒素ガスを試料中に導入

* 国立公衆衛生院

して、揮発性塩素化炭化水素を追い出し、常温でTenax GC吸着剤に捕集濃縮する。そして、加熱脱着してガスクロマトグラフに導入し、冷却したキャピラリーカラム先端に再濃縮を行った後、昇温ECD-GC分析を行う。

分析法フローシート



3. 試薬

(1) 精製水

蒸留水をn-ヘキサンで3回洗浄した後、30分間煮沸沸騰させ、温時に密閉容器に保存する。そして、使用前に精製窒素ガスで30分間バージした後、使用した。

(2) 標準溶液の調整

各々、1 μ g/ml標準原液をメタノール及びn-ヘキサンで適宜希釈して、トリクロロメタン4~200ng/ml、1,1,1-トリクロロエタン4~200ng/ml、テトラクロロメタン1~50ng/ml、トリクロロエチレン4~200ng/ml、

テトラクロロエチレン1~50ng/mlの標準メタノール溶液及び標準ヘキサン溶液を作成する。

回収率を測定するための標準濃度の水溶液は、室内操作の汚染を避けるため、精製水8mlを10mlバイアル瓶にいれ密栓して、精製窒素ガスで20分バージしたのち、一定量の標準メタノール溶液を注入して作成した。

(3) その他試薬等

JIS K 0125-1987に従って調整した。

4. 装置

装置は、高分離・高感度分析に優れたキャピラリーガスクロマトグラフとバージトラップ濃縮を組み合わせたシステムで、装置の概略を図1に示す。本装置は、a) バージトラップ濃縮部 b) キャピラリーカラム先端冷却部 (コールドトラップ) c) ガスクロマトグラフ d) ガス供給部から構成される。また、本装置は閉鎖系で操作ができるように、バージ系とトラップ系にそれぞれ6方コックを使用して全流路をコック及びステンレスパイプで連結した。従って試料の吸着剤への捕集濃縮、及び試料の吸着剤からガスクロマトグラフへの移送 (導入) は6方コックの切り替えだけで閉鎖系で操作可能である。さらに、空気中からの汚染を防止し、流路内を清浄化するため、流路内を常時精製窒素ガスが流れるようにし、陽圧に保持した。

4-1 バージトラップ濃縮部

(ア) 試薬の移し替えの時に生じる汚染、揮散の防止

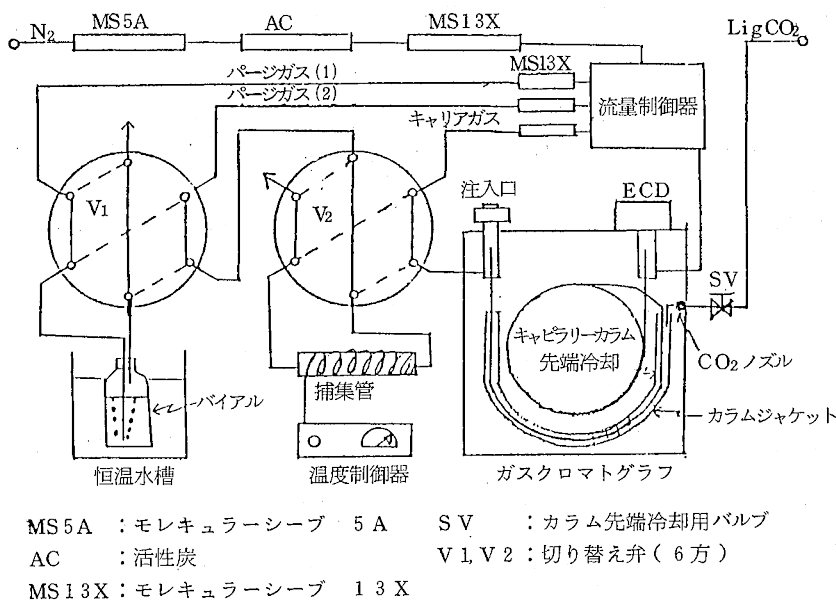


図1 バージトラップ測定装置

および、操作の能率向上を図るため、試料はバイアル瓶に採取しそのままパージ容器として使用した。

(イ) 捕集管は長さ18cm×内径3mmのステンレス管にTenax GC (60/80)を0.18g充填したものを使用した。室温で捕集濃縮し、室温から180℃に急速に温度を上昇させ、加熱脱着できるよう温度制御器(島津FLS-1)を使用した。

4-2 キャピラリーカラム先端冷却部(コールドトラップ)
カラム先端冷却方法は、GAS-20型(電気科学計器K.K.)のサーマルフォーカス部品を使用した。液化炭素ガスをノズル(φ=0.25mm)から熱容量の小さいカラムジャケット(内径3mm, 60cmテフロンチューブ)内に噴射しカラム先端60cmを約-60℃に冷却した。

4-3 ガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは、ECD検出器付きの島津GC-9AMを使用した。キャピラリーカラムはQuadrx Halo-matics 624カラム(30m×0.53mm id.×3.0μm film)を使用した。試料の全量をキャピラリーカラムに導入できるように、パージトラップ部とガスクロマトグラフのキャリアガス導入流路を直結した。

4-4 ガス供給部

パージガスは、超高純度窒素ガス(99.9995%以上)をモレキュラシーブ5A, 活性炭, モレキュラシーブ13Xカラム(10mmφ×1m)を順に通して精製した。さらに、流量制御器からの汚染を防止するため、制御器の直後に短いモレキュラシーブ13Xカラム(6mmφ×50cm)を装着した。

5. 試料の採取方法

水試料は、採取現地において、容量10mlのバイアル瓶にヘッドスペースが残らないように採取し、テフロンライナーゴム栓, アルミキャップで密栓した。なお、テフロンライナーゴム栓は、メタノール洗浄したものを使用した。分析まで5℃で保存した。

6. 空試料の調製

精製水を被検物質の汚染の少ない場所で、容量10mlのバイアル瓶にヘッドスペースが残らないように入れ、試料と同様に密栓した。

7. 測定条件及び操作

本研究で最終的に決定した測定条件を表1に、測定操作を表2に示す。

7-1 検量線

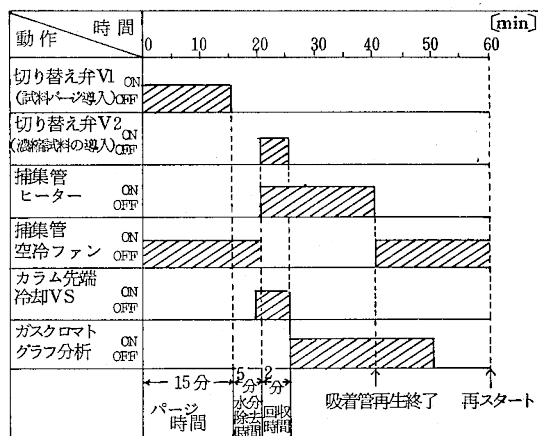
1~200ng/mlの濃度に調整した標準ヘキサン溶液を一定量(2μl), パージトラップ部を通さず直接GC装置の注入口から注入し、注入量とピーク面積または、ピーク高から検量線を作成する。

7-2 パージ試料の調整

表1 測定条件

〈パージ系〉	
通気ガス	: 精製窒素ガス (MS5A, AC, MS13Xカラム通して精製)
通気量	: 525ml (35ml/分×15分)
パージ水量	: 8ml
温度	: 25℃
パージ容器	: 10mlバイアル瓶
〈トラップ系〉	
捕集管	: ステンレス管 (18cm×φ=3mm), TenaxGC (60/80) 0.18g
吸着温度	: 室温
脱着温度	: 180℃
脱着時間	: 2分
水分除去	: 精製窒素ガス175ml通気 (35ml/分×5分)
〈試料のカラム先端濃縮〉	
カラム冷却	: 液化炭酸ガス吹き出しによるカラム先端60cm冷却
再濃縮時間	: 2分
〈GC測定条件〉	
使用機種	: 島津GC-9AM
使用カラム	: Quadrex Halo-matics 624 Columns 30m×0.53mm id.×3.0μm film
カラム槽温度	: 40℃ (5分間保持) 8℃/分昇温130℃ (10分間保持)
キャリアガス	: N ₂ (0.5kg/cm ²)
検出器	: 電子捕獲検出器 (ECD)

表2 測定操作



試料を採取・保存したバイアル瓶にニードルを介して精製窒素ガスをバブリングしないように導入しながら、注射器で残存(パージ)水量が8mlになるように試料を抜取る。

7-3 パージトラップ濃縮

試料パージ導入用切り替え弁(V1)をONにして、バイアル瓶をパージ装置にニードルを介して接続する。バイアル瓶を恒温水槽で25℃に温調して、精製窒素ガスを35ml/分の流速で525ml通気し、被検物質をパージして常温吸着剤に捕集濃縮する。

7-4 水分除去

試料パージ導入用切り替え弁をOFFにして試料を濃縮した捕集管に精製窒素ガスを35ml/分の流速で175ml通気して捕集管に吸着した水分を排出する。

7-5 加熱脱着・コールドトラップ

液化炭酸ガス弁 (VS) をONにしてキャピラリーカラム先端を冷却した後、濃縮試料GC導入用切り替え弁 (V2) をONにして、ガスクロマトグラフに捕集管を連結する。捕集管にキャリアガスを流しながら捕集管を急速に180℃に加熱し、冷却したキャピラリーカラム先端に試料を再濃縮 (コールドトラップ) する。脱離・再濃縮時間は2分とする。

7-6 GC分析

濃縮試料導入用切り替え弁及び液化炭酸ガス弁 (SV) をOFFにして、昇温ガスクロマトグラフィーを行う。

7-7 N₂パージ

分析時間を利用して、次の試料のパージトラップ濃縮に備えて180℃で20分間、捕集管を精製窒素ガスでパージする。また、パージ系流路は空バイアルを接続し精製窒素ガスでパージを行い流路を清浄化する。

測定条件の検討及び結果

1. カラム

揮発性塩素化炭化水素は物性が類似しておりGC分析

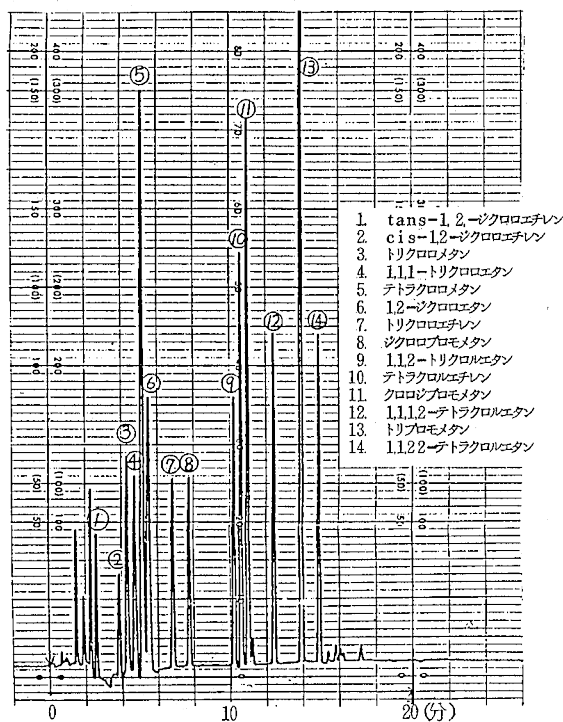


図2 揮発性塩素化炭化水素のクロマトグラム

でのピークの重なりが予想されるため、Quadrex Haromatic 624ワイドボアカラムを使用して分離を試みた。その結果、図2に示すように揮発性塩素化炭化水素14物質は、良好に分離した。

2. 分析操作時の汚染対策

環境中の揮発性塩素化炭化水素は、実験室に存在するこれら物質に起因する汚染によって、微量定量は困難である。当実験室の測定例を表3に示す。これら物質のECD-GCの感度が、数pgであるため、パージ容器及びパージトラップ装置に、実験室空気が数百μlから数ml混入すれば、分析できないことになる。

表3 実験室の揮発性塩素化炭化水素の汚染例

	トリクロロメタン (pg/ml)	1,1,1-トリクロロエタン (pg/ml)	テトラクロロメタン (pg/ml)	トリクロロエチレン (pg/ml)	テトラクロロエチレン (pg/ml)
実験室	490	6	740	<1	5
GC測定室	106	6	27	3	6
廊下	37	7	2	<1	4
屋上外	2.1	2.1	1.3	0.7	0.9

そこで、汚染防止するため、前記の通り、試料を採取したバイアル瓶を、移し替え操作をせずに、そのままパージ容器として使用して、閉鎖系で分析操作を行なうことにより、空試験値 (表4) を1ppt程度におさえることができた。

表4 空試験値

試料	項目	トリクロロメタン	1,1,1-トリクロロエタン	テトラクロロメタン	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
空試験	応答値 (μV)	5613	8356	18204	2249	10898
精製水	変動係数 (%)	13.9	18.7	13.1	22.2	15.2
	ブランク量 (pg)	10.2	5.8	4.0	3.0	4.1
	濃度 (pg/ml)	1.3	0.7	0.5	0.4	0.5
	試料数	5	5	5	5	5

空試験値は、トリクロロメタン1.3pg/ml、1,1,1-トリクロロエタン0.7pg/ml、テトラクロロメタン0.5pg/ml、トリクロロエチレン0.4pg/ml、テトラクロロエチレン0.5pg/mlであった。

3. 測定条件と回収率

トリクロロメタン50pg/ml、1,1,1-トリクロロエタン50pg/ml、テトラクロロメタン12.5pg/ml、トリクロロエチレン50pg/ml、テトラクロロエチレン12.5pg/mlの濃度になるように作成した標準水溶液につき、つぎの測定条件を検討した。

なお、回収率はパージトラップ部を通さず直接GC装置の注入口から導入した応答値を100%とした。

3-1 パージ通気量と回収率

a) 水温25℃, パージ時間を15分に固定してパージ速度を24~61ml/分に変化させたときの結果を図3に示す。

b) 水温25℃, パージ速度を35ml/分に固定して、パージ時間を5~40分に変化させたときの結果を図4に示す。

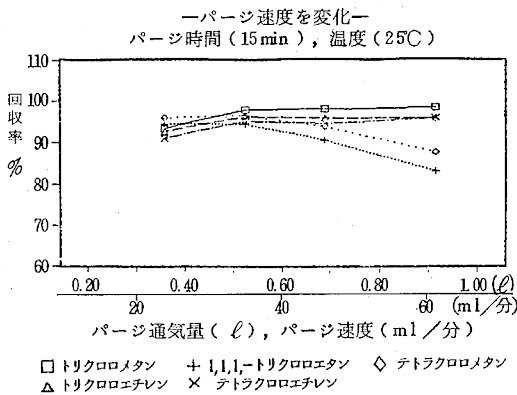


図3 パージ速度と回収率

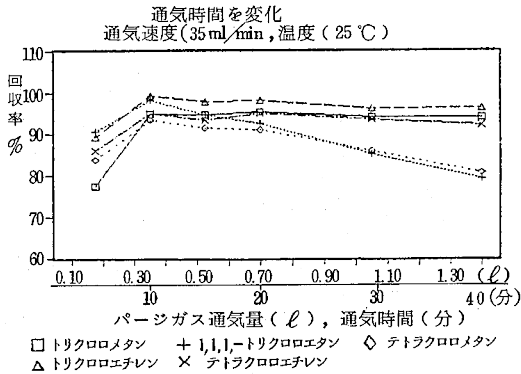


図4 パージ時間と回収率

1,1,1-トリクロロエタン及びテトラクロロメタンは通気量が700mlを越えると回収率は低下した。その他は、通気量400ml以上で回収率は一定となった。1,1,1-トリクロロエタンはTenax GCの破過容量が小さいためと考えられる。以上の結果より、パージ条件は、全通気量を700ml以内にした。また、このパージ法はニードルの針穴からパージガスを吹き出すため、細かな気泡が発生せず、通気速度が速い場合には、非平衡状態でパージ操作が進行すると考えられる。一定量の通気量では、パージ速度が遅いほど、回収率が良いと考えられるため、パージ速度35ml/分、パージ時間15分、パージ通気量525mlとした。水分除去を含めた全通気量を700mlに設定した。

3-2 パージ試料温度と回収率

パージ時間を15分、パージ速度を35ml/分に固定して、水温を0, 25, 50℃に変化させたときの結果を図5に示す。

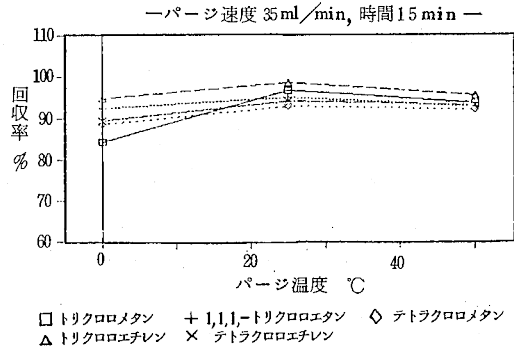


図5 パージ試料温度と回収率

回収率は、最も良かったのは25℃で、50℃は同程度、0℃では、やや低かった。しかし、50℃でパージすると、水蒸気がパージガス取り出し用ニードルの先端に凝集して、トラップ系にたびたび水が混入し、応答値が不安定であった。試料温度が高いほどパージ効果が良いと考えられるが、水の蒸気圧が25℃ぐらいから急に上昇するため、試料温度を25℃とした。

3-3 検出器等の水分影響

試料を濃縮したTenax GC捕集管に吸着した水分等が、ECD検出器の感度等分析に影響を与える。そこで、試料を濃縮した捕集管に精製窒素ガスを通気して、捕集管に吸着した水分を除去する方法を検討した。パージ時間15分、パージ速度35ml/分、水温20℃に固定して、水分除去通気時間を0~15分変化させたときの応答値を図6に示す。応答値はパージトラップ部を通さず直接GC装置の注入口から導入した応答値を100%とした。

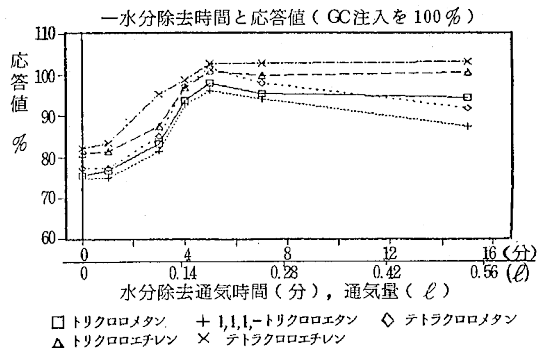


図6 ECD検出器等の水分影響

応答値は、水分除去通気時間5分以上で一定となり水分のECD検出器への影響を排除できた。そこで、水分除去通気時間5分、通気量175mlとした。

3-4 キャピラリーカラム先端再濃縮（回収）時間

カラム先端部60cmを-60℃程度に冷却して、脱着成分をバンド幅を狭くキャピラリーカラム先端に再濃縮（回収）する時間を検討した。バージ時間15分、バージ速度35ml/分、水温20℃に固定して、再濃縮時間を1～6分に変化させたときの結果を図7に示す。

再濃縮（回収）時間が2分以上で回収率が一定となった。そこで、脱離・再濃縮（回収）時間は2分にした。

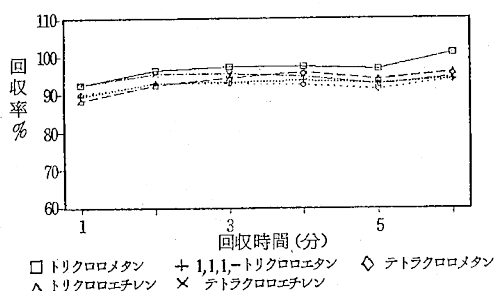


図7 キャピラリーカラム先端再濃縮時間と回収率

4. 添加回収実験結果

精製水、河川水及び海水8mlを10mlのバイアル瓶に密栓して、精製窒素ガスでバージしたのち、トリクロロメタン50pg/ml、1,1,1-トリクロロエタン50pg/ml、テトラクロロメタン12.5pg/ml、トリクロロエチレン50pg/ml、テトラクロロエチレン12.5pg/mlになるように、マイクロシリンジで標準溶液を添加した試料につき、本分析法にしたがって操作したときの回収率を表5に示す。

回収率は、精製水、河川水、海水とも91～104%、変動係数 (n=4) 1.3～4.3%と良好であった。

3-9 検出限界

検出限界は、「化学物質分析法開発アニュアル（案）—検出限界及び定量限界の算定法（昭和62年3月、環境庁）により、算定した結果を表6に示す。

トリクロロメタン1.0pg/ml、1,1,1-トリクロロエタン1.3pg/ml、テトラクロロメタン0.3pg/ml、トリクロロエチレン1.2pg/ml、テトラクロロエチレン0.3pg/mlであった。

3-10 環境試料の適用例

都市河川水のクロマトグラフの例を図8に示す。多数のピークが認められ、揮発性塩素化炭化水素のピーク形状はいずれも良好で他の共存物と十分に分離している。

表5 添加回収実験

物質名	試料	添加量 (pg/8ml)	回収率 (%)	変動係数 (%)	試料数
トリクロロメタン	精製水	400	99	2.4	4
	河川水	400	104	3.7	4
	海水	400	98	3.6	4
1,1,1-トリクロロエタン	精製水	400	97	2.0	4
	河川水	400	98	3.0	4
	海水	400	99	4.3	4
テトラクロロメタン	精製水	100	100	2.6	4
	河川水	100	103	1.4	4
	海水	100	103	3.4	4
トリクロロエチレン	精製水	400	98	1.9	4
	河川水	400	93	3.4	4
	海水	400	95	3.9	4
テトラクロロエチレン	精製水	100	92	2.1	4
	河川水	100	91	1.3	4
	海水	100	93	2.5	4

表6 検出限界及び定量限界の算定

物質名	水質(精製水)			
トリクロロメタン	試料濃度 (ng/l)	2.0	4.0	8.0
	応答値 (x)	18445	27521	46810
	標準偏差 (σ)	579	2640	1029
	検出力 (D)	0.99	0.61	0.28
	検出限界 (D*3)		1.0	
	定量限界 (D*10)		3.3	
1,1,1-トリクロロエタン	試料濃度 (ng/l)	2.0	4.0	8.0
	応答値 (x)	28721	45227	78560
	標準偏差 (σ)	1770	3039	4088
	検出力 (D)	0.20	0.43	0.66
	検出限界 (D*3)		1.3	
	定量限界 (D*10)		4.3	
テトラクロロメタン	試料濃度 (ng/l)	0.50	1.00	2.00
	応答値 (x)	25900	38794	68727
	標準偏差 (σ)	1297	985	3201
	検出力 (D)	0.04	0.04	0.15
	検出限界 (D*3)		0.23	
	定量限界 (D*10)		0.76	
トリクロロエチレン	試料濃度 (ng/l)	2.0	4.0	8.0
	応答値 (x)	23598	37332	64565
	標準偏差 (σ)	1150	3719	1920
	検出力 (D)	0.16	0.63	0.38
	検出限界 (D*3)		1.17	
	定量限界 (D*10)		3.89	
テトラクロロエチレン	試料濃度 (ng/l)	0.50	1.00	2.00
	応答値 (x)	18356	28220	50637
	標準偏差 (σ)	1112	2096	1424
	検出力 (D)	0.05	0.12	0.09
	検出限界 (D*3)		0.26	
	定量限界 (D*10)		0.85	

ま と め

環境水中の揮発性塩素化炭化水素 (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4) の微量分析法として、高分離、高感度分析に適したECD-キャピラリーガスクロマトグラフィとバージトラップ濃縮法を組み合わせた分析法について検討を行い、少量の試料 (8 ml) で、数pptレベルの微量分析法を確立した。

1. 検出限界は0.3~1.3pptであった。
2. 回収率は、精製水、河川水、海水とも91~104%、変動係数 ($n=4$) 1.3~4.3%と良好であった。
3. バージ通気量については、1,1,1-トリクロロエタン及びテトラクロロメタンは通気量700mlを越えると回収率が低下した。
4. バージ温度については、回収率が一番良かったのは25℃で、50℃は同程度、0℃ではやや低かった。
5. 微量分析で問題となる分析操作中の汚染は、試料を採取したバイアル瓶を、移し替え操作をせずに、そのままバージ容器として使用して、閉鎖系で分析操作を行うことにより、空試験値を1ppt程度におさえることができた。
6. 液化炭酸ガスでキャピラリーカラム先端部を冷却・再濃縮することによって、2分間で試料をバンド幅を狭くGCに導入することが可能であった。
7. 従来用いられていた液体窒素、液体酸素の代わりに、液化炭酸ガスを用いることで経済的に容易に分析できた。
8. ECD検出感度への水分影響は、試料を捕集濃縮したTenax GC管に精製窒素ガスを5分間通気することにより排除できた。

以上、本分析法では数pptレベルの微量分析が可能であったが、汚染を完全には防止できず、多少の問題が残った。バイアル瓶、テフロンライナー栓等からの汚染と思われる、もう1オーダー低濃度 (0.1pg/mlレベル) の分析を行うためには、試料の採取・保存容器及びその洗浄方法等の問題を解決する必要があると思われる。

本研究は、国立公衆衛生院 特別課程環境・衛生化学特論コースの研修内容を追加実験してまとめたものである。分析装置の製作について御助言をいただいた電気化学計器(株)前田恒昭博士に厚くお礼申し上げます。

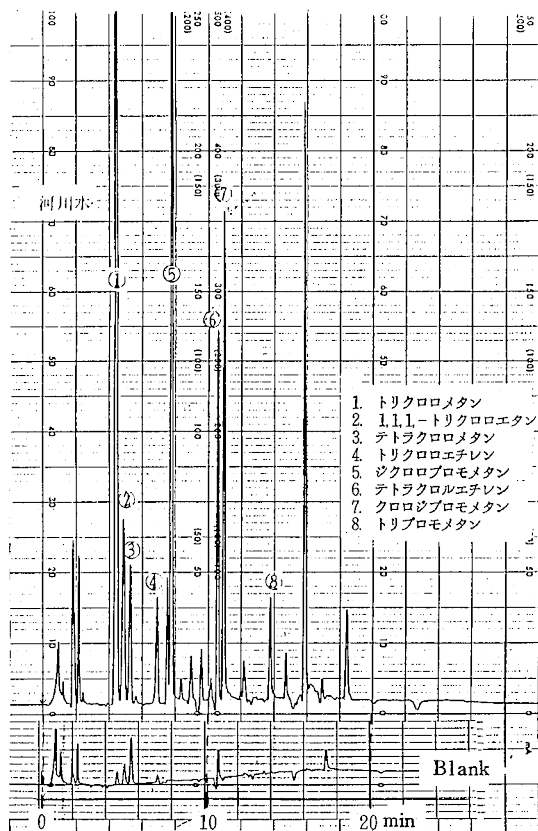


図8 クロマトグラム例

参 考 文 献

- 1) 河崎哲夫: 水質汚濁研究, 8, NO. 5, 246-268, 1985.
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課: 大気汚染物質測定法指針, 221-284, 1987.
- 3) JIS K 0125 用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法, 日本工業規格, 1987.
- 4) 日本水質汚濁研究会: 有害物質による地下水汚染実態調査“文献調査”, 161-171, 1983.
- 5) 環境庁保健調査室: GC/MSを用いた環境中の化学物質検索マニュアル(案), 1984.
- 6) EPA. Prop. Method 601, Cincinnati, Ohio, 1982.
- 7) Pankow, J. F., Poson. M. E., Environ. Sci. Technol., 22, 398-405, 1988.
- 8) 吉岡昌徳, 沖典男, 山崎富夫, 奥野年秀: “昭和62年度化学物質環境調査分析法報告書” p. 113-121 (1987). (環境庁環境保健部保健調査室)