

研究活動

1

新しく規制された有機 ハロゲン化合物のGC法 による定量

環境科学センター 山田 悦

1. はじめに

1989年10月に水質汚濁防止法が一部改正され、新たにトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの分析が義務づけられた。また、四塩化炭素と1,1,1-トリクロロエタンに管理目標値が定められた。さらに1993年3月に環境基準が改正されたのに伴い、排水にジクロロメタン（塩化メチレン）、1,2-ジクロロエタン等の新しい項目が追加され、新しい排水基準が1994年2月1日から実施された。その結果、有機ハロゲン化合物として規制項目10種、監視項目4種の計14種が定められた。

これらの有機ハロゲン化合物の分析には、通常ヘッドスペースGC-MS法あるいはページ・トラップGC-MS法が用いられているが、これらの装置は高価であり、本研究ではそれらにかわる簡易分析法としてECD-GC法による有機ハロゲン化合物の定量法について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬と装置

有機ハロゲン化合物の標準液は、関東化学製揮発性有機化合物混合標準原液Ⅱ（23種類、各1mg/ml in methanol）をメタノールで希釈して調製した。抽出用のペンタンは東京化成工業製の特級試薬を、ヘッドスペース用のメタノールはナカライテスク製のハロゲン化炭化水素用試薬を、使用時に毎回測定を行って汚染の有無を確認した後、使用した。その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

ガスクロマトグラフ装置には島津製GC-14A型を、データ解析には島津製クロマトパックC-R4Aを用いた。検出器としてはエレクトロンキャプチャー検出器（島津製ECD-9型）を用いた。キャピラリーカラムには、QuadrexのHalo-Matics 624（内径0.53mm、長さ30m）を用いた。

2.2 定量操作

試料は、100mlのメジューム瓶に泡立えないように静かに採取し、リン酸（1+10）を加えてpH2以下とし、残留塩素が存在する場合は、亜硫酸ナトリウム液をやや過剰に添加して還元した後、満水にして密栓をする。試料は冷暗所に保管し、できるだけ速やかに

分析を行った。

2.2.1 溶媒抽出—GC法

クロロホルムを含め、これより高沸点の有機ハロゲン化合物については、試料中の有機ハロゲン化合物をペンタンで抽出し、ペンタン層をガスクロマトグラフ装置に注入し分析を行った。

採取した試料 40 mlを100 mlの分液ロートにとる。ペンタン 10 mlを加え 10～20 秒間激しく振り混ぜ静置した後、ペンタン層を分析する。ガスクロマトグラフ装置に、分取した試料を 2 μ l 注入し、各々の有機ハロゲン化合物の保持時間に相当する位置のピークについてピーク面積を測定し、検量線から試料中の濃度を算出した。

GCの分離条件は、カラム温度は昇温プログラムで、35℃ (3min) - 8℃/min → 130℃ (10 min) とし、注入温度は 200℃、検出器温度は 250℃とした。キャリアーガスにはヘリウム (0.4 kg/cm²) を、メイクアップガスは窒素を流量 40 ml/min で用いた。

2.2.2 ヘッドスペース—GC法

クロロホルムより沸点の低い有機塩素化合物、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン (塩化メチレン)、trans-1,2-ジクロロエチレン及び cis-1,2-ジクロロエチレンについては、溶媒抽出法で行うと溶媒のピークと重なるため、ヘッドスペース法で分析を行った。

採取した試料 10 mlを容量 14 mlのPTFE張りシリコンセプタム付きスクリュウキャップねじ口瓶 (テフロン張りねじ瓶) に静かに泡立てないようにとる。メタノール 5 μ l をマイクロシリンジ (液体用) を用いて注入する。直ちにキャップを締め、テフロン張りねじ口瓶をかるく振り混ぜた後、25 ± 0.1℃のインキュベーター中に入れ、1時間放置する。シリコンセプタムを通して、マイクロシリンジ (気体用) を用いて気相 500 μ l をとり、直ちにガスクロマトグラフ装置に注入し、ガスクロマトグラムを記録して、ピーク面積を測定する。

GC法の分離条件は、溶媒抽出—GC法と同じである。

3. 結果及び考察

3.1 前処理法の検討

前報¹⁾では、ペンタン抽出—GC法によりクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエチレン、ブromoジクロロメタン、ジブromoクロロメタン、テトラクロロエチレン、及びブromoホルムの8種の有機ハロゲン化合物の定量法を報告した。しかし、この溶媒抽出法では1,1-ジクロロエチレンとジクロロメタンがペンタンのピークと重なり、cis-1,2-ジクロロエチレンも溶媒の負のピークの影響を受けることが分か

ったため、ヘッドスペース法を検討した。

ヘッドスペース法では1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、trans-1,2-ジクロロエチレン及びcis-1,2-ジクロロエチレンを溶媒の影響なしに定量できることが分かった。クロロホルムより高沸点の有機ハロゲン化合物をヘッドスペース-GC法で同時定量できるかどうかについても検討した。しかし、これらの有機ハロゲン化合物はジクロロメタン等と比較すると、ECDによる感度が高いため、ヘッドスペース法では、室内のわずかの汚染でも影響が生じる上に、再現性も溶媒抽出法の方が良いので、クロロホルムより高沸点の有機ハロゲン化合物は、溶媒抽出法で行うこととした。

3.2 キャピラリーGCによる分離条件の検討

前報¹⁾では、キャピラリーカラムとしてwide bore (広径)の5%フェニルを含む微極性のHR-52カラムを用いたが、昇温測定にするとベースラインが大きく変動するため昇温測定ができず、クロロホルムからブromホルムまでの8種の有機ハロゲン化合物の

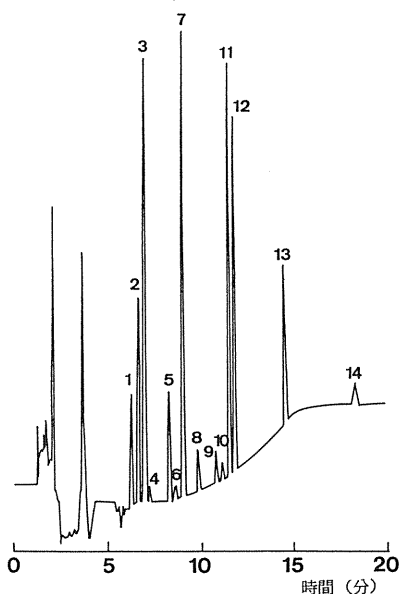


図1 溶媒抽出-GC法による有機ハロゲン化合物の分離

1. クロロホルム (10ppb), 2. 1,1,1-トリクロロエタン (10ppb), 3. 四塩化炭素 (5ppb), 4. 1,2-ジクロロエタン (10ppb), 5. トリクロロエチレン (10ppb), 6. 1,2-ジクロロプロパン (10ppb), 7. ブロモジクロロメタン (10ppb), 8. cis-1,3-ジクロロプロペン (10ppb), 9. trans-1,3-ジクロロプロペン (10ppb), 10. 1,1,2-トリクロロエタン (10ppb), 11. テトラクロロエチレン (10ppb), 12. ジブロモクロロメタン (10ppb), 13. ブロモホルム (10ppb), 14. p-ジクロロベンゼン (80ppb)

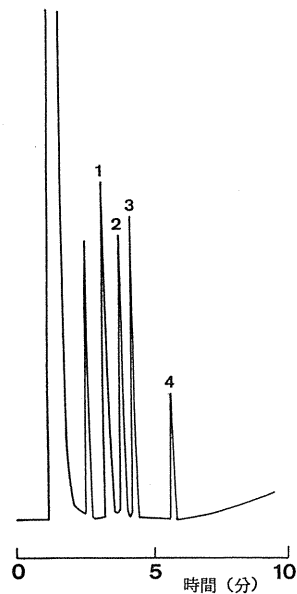


図2 ヘッドスペース-GC法による有機ハロゲン化合物の分離

1. 1,1-ジクロロエチレン (25ppb), 2. ジクロロメタン (100ppb), 3. trans-1,2-ジクロロエチレン (100ppb), 4. cis-1,2-ジクロロエチレン (100ppb)

定量に約30分を要した。そこで他のカラムについて検討した結果、QuadrexのHalo-Matics 624（内径0.53 mm，長さ30 m）カラムが分離能，定量性共に良く，昇温測定にすると1,1-ジクロロエチレンからp-ジクロロベンゼンまでの18種の有機ハロゲン化合物を約20分と短時間で測定できることがわかった。ヘッドスペース-GC法及び溶媒抽出-GC法による有機ハロゲン化合物の混合標準液のガスクロマトグラムを図1及び図2にそれぞれ示す。

3.3 実試料への適用

本法を本学の構内排水中の有機ハロゲン化合物の定量に適用した結果を表1に示す。東西2カ所の採水地点（最終排水口）で1994年10月～1995年1月にかけて4ヶ月間測定した結果である。この内3回は外注してヘッドスペースGC-MS法によるクロスチェックを行ったので，その結果もあわせて表1に示す。本学での分析と外注分析に用いた排水は，できるだけ同一になるように採水したが，流れのある所で排水を採水しているため多少の時間差を生じる。このことを考慮すると，これらの結果はかなり良い一致を得たと言える。

分析を開始後，10月～11月にかけては，ジクロロメタン及び1,2-ジクロロエタンが規制値をオーバーしていたが，全学的な警告及びアンケート調査を行うことにより現在は低値を保っている。

本法ではGC-MS法と比較すると同定は保持時間からのみという欠点があるが，構内排水などの実試料には水道水起源のクロロホルムが少量でも必ず含まれ，クロロホルムとペンタン（抽出溶媒）の保持時間を確認することにより，この欠点を十分に補うことができる。

これらの結果より，前処理法としてヘッドスペース法及び溶媒抽出法を用いるECD-

表1 京都工芸繊維大学構内排水中の有機ハロゲン化合物濃度(mg/l)

採水日	分析者	ジクロロメタン	1,2-ジクロロエタン	クロホルム
1994 10/14	A	0.21	N.D.	0.026
	B	0.31	0.01	0.025
10/25	A	0.16	N.D.	0.0046
11/8	A	2.0	0.049	0.017
	B	3.5	0.36	0.063
11/15	A	1.34	N.D.	0.010
12/6	A	0.011	N.D.	0.002
12/13	A	0.0025	N.D.	0.0016
1995 1/10	A	0.012	N.D.	0.0015
	B	0.095	N.D.	0.0063
1/24	A	0.095	N.D.	0.0063
	B	0.04	N.D.	0.033

A: 京都工芸繊維大学環境科学センター、B: 外注分析
 N.D.: Not Detected
 *上記以外の有機ハロゲン化合物については検出されず。

GC法は、新しく規制された有機ハロゲン化合物の迅速かつ簡便な方法として有用であることが明らかとなった。

(参考文献)

1. 山田 悦, 京都工芸繊維大学廃液処理施設報『環境』, 4, 40 (1992).