

環境と測定技術

ISSN 0285-3051

No. **5**

Vol.47、2020年



技術報文～環境行政の取組みについて～

水素を活用した
カーボンニュートラルな
地域作りに向けて

三重県桑名市源十郎新田事案における
油汚染の実態及び
ポリ塩化ビフェニルの油への
拡散について

技術報文

ヘッドスペース GC/MS 法における
有機性粒子の影響

Environment and
Measurement technology



一般社団法人 日本環境測定分析協会
Japan Environmental Measurement and Chemical Analysis Association

ヘッドスペースGC/MS法における有機性粒子の影響

株式会社大東環境科学
桐田貴史

1. はじめに

水中の揮発性有機化合物(以下VOCとする)測定方法として、広く用いられているJIS K 0125「用水・排水中の揮発性有機化合物 試験方法」(以下規格とする)には、大きく分けて、パージ・トラップ法、ヘッドスペース法、溶媒抽出法、固体抽出法4種類の前処理(導入)方法が規定されている。その中のヘッドスペース法は、溶媒・固体抽出法に比べ応用(対象)範囲が広く、また操作が簡便であることから、環境水、排水等のVOC測定方法の主流として用いられている。

この方法は、一定温度に保たれた密閉容器では、気液平衡に達した成分は、気相・液相の対象物の分配率が一定となるいわゆる「ヘンリー則」を利用したものであり、塩類、粒子状物質などの組成の違い、成分同士の干渉などにより分配率が変動することが知られている。一般的に、粒子、特に有機性の浮遊物質により、測定対象物質の吸着が顕著になり、低値にシフトすることが以前より報告されている。¹⁾ 規格では標準試料、測定試料とも30 w/v%のNaClを添加することにより、塩類の影響だけは無視できるよう「塩析」操作が示されているが、粒子状物質などの組成の違い、成分同士の干渉などに起因する影響については明確な回避方法が示されていない。

昨年3月の環境庁告示46号「土壌溶出試験方法改正」により、VOCの検液作成方法から過操作が削除され、上澄み液から分取することと修正されたが、試料の性状によっては分散性が高く沈降しにくい場合もあり、粒子が共存した状態で測定せざるを得ないことも多い。そのような性状の試料に対し、VOC回収率がどのように変動するのか今一度確認する必要がある。

そこで、著者らはヘッドスペースGC/MS法において、こうした粒子状物質、特に有機性粒子の影響を定量的に把握するために、その適用範囲、共存物質の影響、検量法についての検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 対象試料

活性汚泥法に使用される浮遊性有機汚泥を元サンプルとして、これを適宜希釈して用いる。有機性が非常に高く、マトリックスへのVOC吸着が望めること、また高濃度SS試料の調製が容易であることから選定した。

2.2 前処理操作

SS濃度既知の活性汚泥懸濁液を精製水で希釈し、SS濃度が200(水濁法に基づく排水基準)、600(下水道法に基づく下水排除基準)、2000 mg/Lとなるように調製したものを検液(以下、SS試料)とする。

20 mLヘッドスペースバイアルに塩化ナトリウム3.0 g、SS試料10 mLを入れ、内部標準液2 μ Lを添加する。このときバイアル内に所定の濃度(以下、仕込み濃度)となるようにVOC混合液2 μ Lを添加し、速やかにバイアルを密栓する。SS試料の分取に関して、沈降によるSS採取量のばらつきを軽減するために、一度採取するごとに転倒・攪拌を行ったのち、10 mLメスピペットにより採取を行った。また測定値の算出に関して、同一のクロマトグラムから内部標準法、絶対検量線法によりそれぞれ定量を行う。前処理操作はn=3で行い、平均値にて評価する。

調製したSS試料とは別に、精製水10 mLに対して、同様にVOC混合液と内部標準液を添加したもの(以下、基準試料)を同バッチで測定(n=3)し、内部標準法により算出された濃度及び面積値をSS試料の測定結果と比較する。

本実験では上記内部標準法(絶対検量線法)とは別に標準添加法による評価も試みる。20 mLヘッドスペースバイアルに塩化ナトリウム3.0 g、SS試料10 mLを入れ仕込み用のVOC混合液2 μ Lを添加するとともに、検量線作成用の標準液2 μ Lを添加する。添加した標準液濃度をx軸、得られた面積値をy軸として検量線を作成し、その傾きと標準液濃度=0(メタノール2 μ Lを添加)のときのy軸切片から試料濃度を求める(各検量点n=3)。

各実験のフローチャートを図1、その他機器条件等を表1に示す。

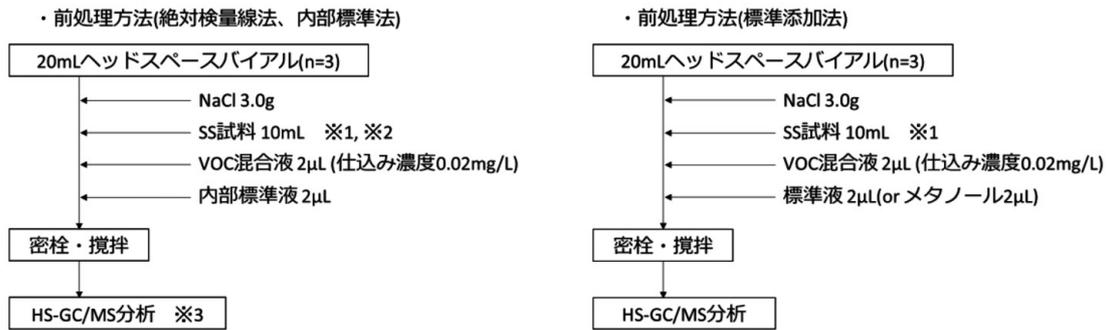


図1 実験フローチャート

- ※1 一回ごとにSS試料が入った容器を転倒・攪拌し、メスピペットで分取する
- ※2 精製水 10 mL(SS濃度 0 mg/L)について内部標準法により測定(基準試料)
- ※3 同一クロマトから絶対検量線法、内部標準法それぞれで濃度を算出

表1 機器及び実験条件

HSサンプラー		GC/MS分析計	
注入モード	: ループ	カラム	: Rtx-624(60m, 0.32mm ID, 1.80μm)
オープン温度	: 70°C	カラムオープン温度	: 40°C(5min)→10°C/min→140°C →20°C/min→230°C(5min)
サンプルライン温度	: 150°C	キャリアーガス	: He
トランスファーライン温度	: 150°C	検量線範囲	: 0.002~0.05mg/L(仕込み濃度: 0.02mg/L) 0.0002~0.005mg/L(仕込み濃度: 0.002mg/L)
バイアル保温時間	: 30min	近似方法	: 直線
バイアル加圧時間	: 1min	重み付け	: 無し
注入時間	: 1min		

3. 結果と考察

3.1 SS濃度による影響

対象とするVOC及び内部標準物質を表2に示す。内部標準法において、No.1~No.8及びNo.10まではフルオロベンゼン(No.9)、No.11~No.14まではp-プロモフルオロベンゼン(No.15)を内部標準物質として使用した。

仕込み濃度を0.02 mg/Lに設定し、各検量法で得られた濃度についての比較結果を図2に示す。基準試料の測定値を100%とした時、その値から20%以上の変動が見られたポイントを異常値とみなして、有機性粒子の影響を考察する。また、内部標準法(絶対検量線法)に関しては、面積値についても同様に基準試料との比較を行った(図3)。

図2より、内部標準法について、SS濃度2000 mg/Lにおいて、1,1,2-トリクロロエタンの回収率に正の異常値が見られた(137%)。図3より、シス-1,3-ジクロロプロペン、トランス-1,3-ジクロロプロペン、テトラクロロエチレンの面積値の低下が確認された。特に内部標準物質であるp-プロモフルオロベンゼンはその傾向が顕著であり、基準試料と比較して67%ほどの面積値となった。一方で1,1,2-トリクロロエタンはSS濃度2000 mg/Lにおいても面積値の目立った低下が確認されず、

こうした変化量の違いにより異常値を示したといえる。この現象の要因としては、該当するVOCの有機性粒子への吸着と推測される。主にクロマトグラム後半のVOCについて面積値低下が確認されたことから、より高沸点成分ほど影響を受けやすい傾向が見て取れるが、その程度は一様ではない。なお、トリクロロエチレン以前の成分に関しては、回収率に大きな変化は見られず、良好な結果を示した。

絶対検量線法について、今回のSS濃度範囲では目立った変動は見受けられなかった。図3よりSS濃度2000 mg/Lにおいて、一部成分において極端に面積値が低下しているにもかかわらず、測定値にそれほど変化が表れていないことに関しては、3.2にて後述する。

標準添加法について、最も影響を受けるであろうSS濃度2000 mg/Lにおいても良好な回収率が得られた。

3.2 仕込み濃度による回収率変化

VOCの回収率に変化がみられたSS濃度2000 mg/Lの条件にて、次はその領域において仕込み濃度を変えた場合について検証を行った。仕込み濃度を0.002 mg/L、またそれに合わせて検量線領域0.0002 mg/L~0.005 mg/Lに変更した。その他条件については3.1と同様となる。VOCの回収率変化について、同量のSS成分が



図2 SS濃度200, 600及び2000 mg/Lにおける測定値比較

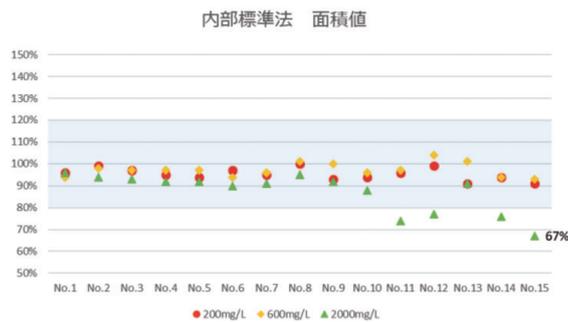


図3 内部標準法における面積値比較

表2 測定対象物質 (VOC) 及び内部標準物質一覧

No.1	1,1-ジクロロエチレン	No.6	四塩化炭素	No.11	シス-1,3-ジクロロプロペン
No.2	ジクロロメタン	No.7	ベンゼン	No.12	トランス-1,3-ジクロロプロペン
No.3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	No.8	1,2-ジクロロエタン	No.13	1,1,2-トリクロロエタン
No.4	シス-1,2-ジクロロエチレン	No.9	フルオロベンゼン(IS)	No.14	テトラクロロエチレン
No.5	1,1,1-トリクロロエタン	No.10	トリクロロエチレン	No.15	p-フルオロクロロベンゼン(IS)

含まれる場合、吸着するVOCの物質量が一定すなわち、活性点全てにVOCが吸着し、吸着しきらなかったVOCが液相に存在すると仮定すると、より低濃度域において吸着による影響が相対的に大きくなると予想した。

結果を図4に示す。内部標準法では仕込み濃度0.002, 0.02 mg/Lともに同様の傾向が見られたが、その程度に大きな違いは確認されなかった。

面積値を比較した結果を図5に示す。予想に反して面積値の変化量に目立った差は確認されなかった。よって今回の試料に関しては、マトリックスへのVOCの吸着・脱離の平衡に当初予想したような極端な優勢は無く、SS濃度に応じて一定割合のVOCが吸着する、SS濃度2000 mg/Lではその影響が数値として可視化できるレベルまで及んだものと考えられる。

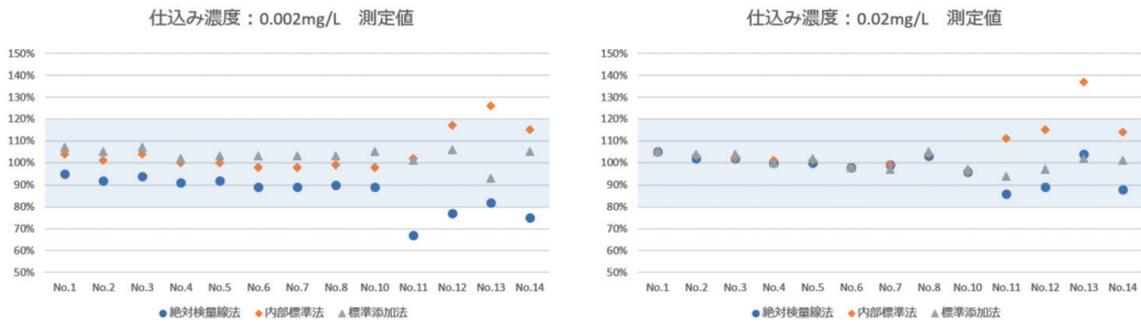


図4 仕込み濃度0.002及び0.02 mg/Lにおける測定値比較

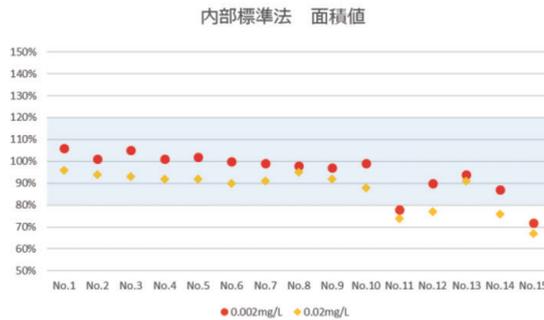


図5 内部標準法における面積値比較

図4より、絶対検量線法を用いた場合、仕込み濃度0.002 mg/Lにおいて回収率低下が確認された。仕込み濃度0.02 mg/Lにおいて、20 %以上の面積値低下が確認されたにもかかわらず、数値上良好な回収率を示したことに関しては、検量線の直線性低下が要因と考えられる。今回の実験では、仕込み濃度0.02 mg/L付近の領域において絶対検量線法を用いた場合、検量線が若干二次曲線的なカーブを描く傾向にあった。それを直線近似したためにy切片が負の方向に大きくなり、結果として高めに濃度が算出されてしまった。

絶対検量線法、内部標準法いずれかにおいて異常値が確認された条件においても、標準添加法で測定した場合は良好な回収率が得られた。標準液を直接SS試料に添加することで吸着による影響が補正されるため、特殊なサンプルを扱う際には有効な方法であることが確認された。しかしながら、前処理として1試料につき複数本のバイアルを作成する必要があり、通常の試験法としては現実的ではない。また実際は試料中のVOC濃度によって、実質的な検量線濃度範囲が変化することになり、そ

の範囲が直線性を担保できる領域におさまっているかについても注意しなければならない。

4. まとめ

SS濃度2000 mg/Lにおいて、一部のVOCについては検量法次第で回収率に変化が生じた。絶対検量線法を用いた場合、マトリックスへの吸着により回収率の低下が確認された。内部標準法を用いた場合では、対象物質と内部標準物質でマトリックスへの吸着の傾向に差異がある場合、真値と離れた値が算出される可能性があることが確認された。

一方、標準添加法を用いた場合はSS濃度2000 mg/Lにおいても良好な回収率が得られた。前述したように簡便性、汎用性の面で試験法として広く採用するのは難しいが、内部標準法により異常値が疑われる場合の確認試験として有用な手法といえる。

- 1) 村山 等,土田 由里子,田辺 顕子,谷川 義夫・ヘッドスペースGC/MS法による排水中揮発性有機化合物の測定・新潟県衛生公害研究所年報・第9巻・94-99・1993

■執筆者

桐田貴史

株式会社大東環境科学 環境部 分析課