

GC/MSによる水環境中の揮発性有機化合物類の定量 — 検出下限値の検討 —

○ 田辺 顕子, 川田 邦明, 高橋 保雄*, 藤塚 哲朗**, 森田 昌敏***

(新潟県保環研, *東京都衛研, **環境庁水質保全局, ***国立環境研)

Determination of Volatile Organic Compounds in River Water by GC/MS, - Comparison of detection limit -
Akiko TANABE, Kuniaki KAWATA, Yasuo TAKAHASHI, Tetsuro FUJITSUKA and Masatoshi MORITA (Niigata
Prefectural Research Laboratory for Health and Environment, *Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health,
Water Management Division, Environment Agency, * National Institute for Environmental Studies)

1. はじめに

環境庁では、水環境保全に向けた新たな取り組みとして、要調査項目300物質の環境中濃度の把握等を順次進めることとしている。このうち一部の物質について、平成11年12月に要調査項目等調査マニュアル¹⁾が定められたが、その中で21種の揮発性有機化合物類 (VOC) の測定にはパージトラップGC/MS法 (PT法) 及びヘッドスペースGC/MS法 (HS法) の両法が採用されている²⁾。

本報では、両法による対象物質の測定において、複数機関の算出した検出下限値を比較検討した結果を報告する。

2. 方法

対象とした21物質をTable1に示す。要調査項目等調査マニュアル¹⁾に基づき、PT法による測定を5機関において、HS法による測定を3機関においてそれぞれ行った。対象物質の検出下限値は、各機関とも任意の方法で求

めた。各機関の使用した装置及び検出下限値の算出方法をTable2に示す。なお、繰り返し測定の標準偏差から検出下限値を求める場合、*n*-ヘキサン等についてはブランクが認められたことから、ブランクの標準偏差から求めた検出下限値と、標準試料の標準偏差から求めた検出下限値を比較し、値の大きい方を採択した。

Table 2 Apparatus

| PT/ HS | GC/MS | Column | Concentrator (Trap material)/ Headspace | Detection limit |
|-----------|-----------------------------------|--|---|-----------------------------------|
| PT | Shimadzu GCMS- QP5000 | GL Science AQUATIC (0.25mm x 60m x 1μm) | Tekmar LSC 4000J (GL Science Tenax/Silicagel/ Charcoal) | 3σ of 0.01μg/L sol. n=5 |
| PT | HP 5890 II/ 5791MSD | HP 1301 (0.25mm x 60m x 1μm) | Tekmar Aquatek50 / LSC2000 | 3σ of 0.02μg/L sol. n=5 |
| PT | HP 5890 II/ 5791MSD | J&W DB-1301 (0.25mm x 60m x 1μm) | Tekmar LSC 2000 (GL Science Tenax/Silicagel) | 1.895σ of 0.05μg/L sol. n=8 |
| PT | Shimadzu GCMS- QP5000 | GL Science AQUATIC (0.25mm x 60m x 1μm) | Tekmar LSC 3000 (GL Science Tenax/Silicagel Charcoal) | Conc. at S/N=3 |
| PT | Shimadzu GCMS- QP5050A | GL Science AQUATIC (0.25mm x 60m x 1μm) | Tekmar LSC 4000J (GL Science Tenax/Silicagel/ Charcoal) | 3σ of 0.01μg/L sol. n=5 |
| HS | HP 5890 II/ JEOL Automass I | GL Science AQUATIC (0.25mm x 60m x 1μm) | Tekmar 7000/ 7500 | 3σ of 0.1μg/L sol. n=5 |
| HS | HP 5890 II/ 5792MSD | Supelco VOCOL (0.25mm x 30m x 1.5μm) | HP-7694 | Conc. at S/N=3 |
| HS | JEOL Automass 50 | Supelco VOCOL (0.32mm x 60m x 3μm) | HP-7694 | 3σ of 0.2μg/L sol. n=5 |

Table 1 Target compounds

| No. | Compound | m/z | Detection limit in the manual ¹⁾ (μg/L) | |
|-----|------------------------------|---------|---|------|
| | | | PT | HS |
| 1 | Allyl chloride | 76 41 | 0.01 | 0.1 |
| 2 | 1,3-Butadiene | 54 53 | 0.01 | 0.1 |
| 3 | 1-Bromopropane | 122 124 | 0.01 | 0.1 |
| 4 | 2-Bromopropane | 122 124 | 0.01 | 0.03 |
| 5 | Bromochloromethane | 128 130 | 0.01 | 0.1 |
| 6 | Bromodichloromethane | 83 85 | 0.01 | 0.03 |
| 7 | Bromomethane | 96 94 | 0.01 | 0.1 |
| 8 | <i>t</i> -Butyl-methyl ether | 73 79 | 0.01 | 0.1 |
| 9 | Chlorobenzene | 112 114 | 0.01 | 0.03 |
| 10 | Chloroethane | 64 66 | 0.01 | 0.2 |
| 11 | Chloromethane | 50 52 | 0.01 | 0.1 |
| 12 | Cyclopentane | 70 55 | 0.01 | 0.1 |
| 13 | Dibromochloromethane | 129 127 | 0.01 | 0.04 |
| 14 | 1,1-Dichloroethane | 63 65 | 0.01 | 0.2 |
| 15 | Dicyclopentadiene | 66 132 | 0.01 | 0.01 |
| 16 | Ethylbenzene | 91 106 | 0.01 | 0.03 |
| 17 | <i>n</i> -Hexane | 86 57 | 0.01 | 0.1 |
| 18 | 1,1,1,2-Tetrachloroethane | 131 133 | 0.01 | 0.04 |
| 19 | 1,1,2,2-Tetrachloroethane | 83 166 | 0.01 | 0.1 |
| 20 | 1,2,3-Trichloropropane | 110 112 | 0.01 | 0.2 |
| 21 | Vinyl Chloride | 62 64 | 0.01 | 0.2 |

3. 結果及び考察

対象とした21物質について、各機関で求めた検出下限値をFig. 1 及び Fig. 2 に示す。HS法及びPT法ともに機関によってはマニュアルに示された検出下限値を超える値が認められた。機関数の多いPT法について、繰り返し測定 of 標準偏差から検出下限値を求めた4機関における、標準溶液濃度と検出下限値の関係をFig. 3 に示す。標準溶液濃度が0.01 $\mu\text{g/L}$ (2機関), 0.02 $\mu\text{g/L}$, 及び 0.05 $\mu\text{g/L}$ における検出下限値を比較すると、0.05 $\mu\text{g/L}$ では、0.01及び0.02 $\mu\text{g/L}$ の場合に比べて検出下限値が高い傾向が認められた。Fig.1において、各物質の検出下限値が比較的高かった機関は0.05 $\mu\text{g/L}$ の測定を行っていた機関であった。これらのことから、この方法で検出下限を求める場合、低濃度において検出下限を算定する必要が確認された。また、同一濃度において検出下限値を求めた2機関を比較すると*t*-butyl-methyl etherと1,1,2,2-tetrachloroethaneの検出下限値が一方の機関において高かった。この理由としては、装置や測定条件の違い等が考えられた。

各物質について、測定機関間の検出下限値の相対標準偏差と対象物質の保持時間との関係をFig. 4 に示す。保持時間の遅い物質の方が、早い物質に比べて機関間のバラツキが少ない傾向がみられた。また、保持時間が近接しているものを比較すると、検出感度の低い物質において、バラツキが大きい傾向がみられた。

本研究に御協力をいただきました株式会社 三菱化学安全科学研究所ならびに、ご参加いただきました検査機関各位に深謝いたします。

4. 参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：要調査項目等調査マニュアル，平成11年12月
- 2) 田辺顕子ほか：第34回日本水環境学会年会講演集，p. 480 (2000)

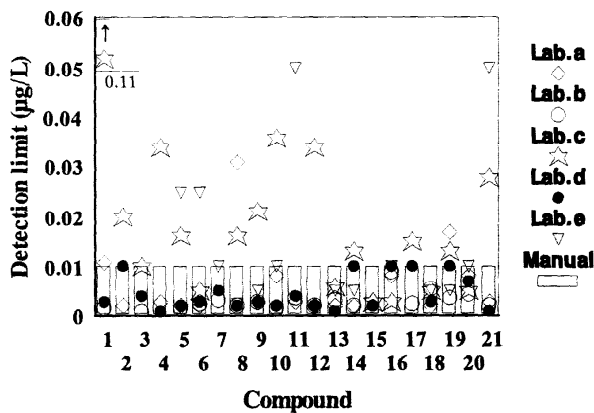


Fig. 1 Detection limits of target compounds (PT method)

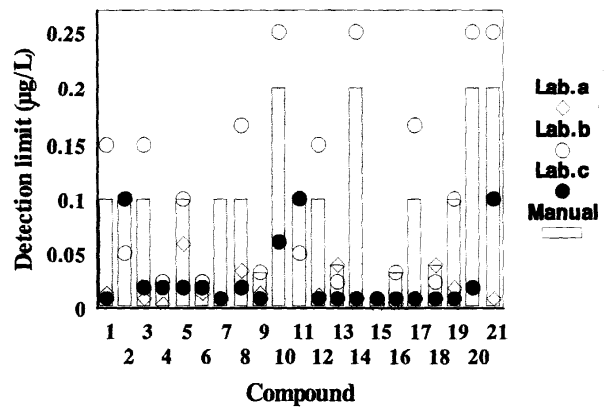


Fig. 2 Detection limits of target compounds (HS method)

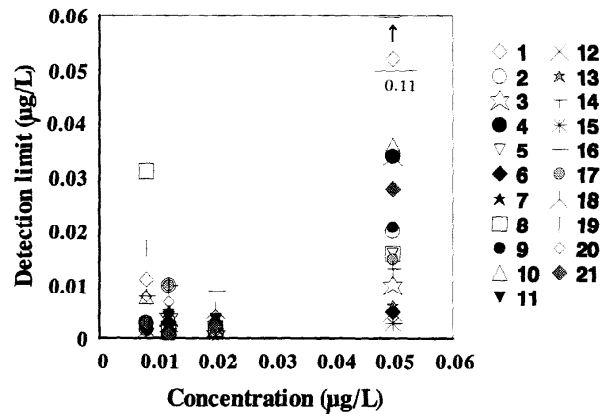


Fig. 3 Detection limits vs. concentrations of target compounds for evaluation of detection limit (PT method)

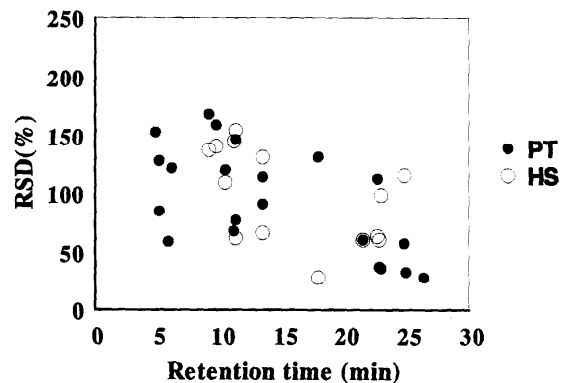


Fig. 4 Intralaboratory relative standard deviations (R.S.D.) vs. retention times ($r = 0.590^{**}, p < 0.01$)