

地下水中のテトラクロロエチレン等3物質の測定法 (ヘッドスペース/ECD-GC/内部標準法)の検討

光武 隆久

Measurement of Tetrachloroethylene Trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane in well water by Headspace ECD-GC/inner standard method

Takahisa Mitutake

はじめに

地下水中の揮発性有機塩素化合物の測定は、パージトラップ/GC-MS法の他、テトラクロロエチレン等3物質については、ヘッドスペース/ECD-GC法で行っている。

ところで、GC法では定量方法に絶対検量線法が規定されているが、ヘッドスペースガスの注入はガスタイトシリンジの水分によるすべり等で毎回正確に注入する事は難しい場合がある。

そこで、GC法の場合もパージトラップ/GC-MS法で採用されている内部標準法を用いる方法を検討した。さらに、実際の汚染された地下水試料について、この内部標準法による測定精度を調べた。

方法

1、装置、器具及び試薬

1) ECD-GC : 島津GC-14A、ワイドボアコラムアタッチメントで、DB-624(0.53mmID、3.0m)を取り付けた。

また、従来使用してきた10%DC-550(3mmID、2.1m)も別のGC-9Aに取り付けて確認に用いた。

2) 恒温水槽 : 25度

3) バイアル : 容量10ml

4) 四ふっ化エチレン樹脂フィルム : 厚さ0.05mm

5) アルミニウムキャップ

6) アルミニウムキャップ締め器

7) マイクロシリンジ (液体用) : 10ul

8) マイクロシリンジ (気体用) : 1000ul

9) 水 : 超純水を煮沸後冷却したもの、又は、VOC測定用水 (住友精密工業製)

10) メタノール: CicaMERK製、残留農薬試験用

11) 3物質混合標準原液 : 和光純薬工業製有機ハロゲン化物標準液A-3 tetrachloroethylene(PCE)0.2mg/ml、trichloroethylene(TCE)0.5mg/ml、1,1,1-trichloroethane(MC)0.1mg/ml

12) 内部標準液 : 和光純薬製特級p-Bromofluorobenzene(BFB)を適量取りメタノールを加えて、50%溶液を調製した。

13) 検量線用標準液

3物質混合標準原液を10倍したものを1~75mlの範囲で4段階取り、内部標準液0.5ml及びメタノールを加えて10mlとした。PCE 2~15ug/ml、TCE 5~375ug/ml、MC 1~75ug/ml

2、測定方法

1) 検量線の作成

10mlをバイアルにとり、フィルム、ゴム栓及びアルミニウムキャップをのせ、締め器で密封する。

マイクロシリンジ (液体用) で0及び4段階の標準液2ulを加え、バイアルを振り混ぜた後恒温水槽に入れて静置する。

一定時間後マイクロシリンジ (気体用) で

気相を200ul取り、GCに注入し、各物質の保持時間に相当するピーク高さを求める。0及び4段階の各ピークと内標準ピークの高さ比と各物質濃度との関係線を作成する。

2) 地下水試料の測定

2～3種の有機塩素を含む地下水を選び、10又は50倍希釈して25mlとり、10mlに定容し、内標準を2ul加えて測定した。

結果

1) ピーク高さ比の経時変化

MC5ng、TCE25ng、PCE10ng、BFB50ugを添加した検量線用試料の気相を10分毎にGCに注入し、ピーク高さ比の経時変化を調べた。

その結果、図1のとおりで50～70分まで3物質とも一定を示したので、以後この時間帯に測定することとした。

2) 地下水試料の繰り返し測定の精度

工場・事業場周辺の3物質に汚染された地下水4試料を各3回繰り返し測定した結果を表2に示す。

標準偏差%は、DB-624カラムが24～21.9、DC-550カラムが3.8～9.6となった。

まとめ

地下水等の有機塩素PCE、TCE及びMCを対象としてBFBを内標準とするECD-GC分析法を検討した。有機塩素を含む地下水をこの方法で測定したところ、特に充填カラムDC-550で標準偏差%3.8～9.6と精度良く測定できた。

参考文献

- 1) 日本工業標準調査会：“用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法”、(財)日本規格協会(1987)
- 2) 環境庁水質保全局水質規制課：“環境水質分析法マニュアル”、環境化学研究会(1993)

表1 GC条件

GC	GC-9A	GC-14A
カラム液相	20%DC-550	3uDB-624
カラム内径*長さ	3.2mm*2.1m	0.53mm*30m
カラム温度	80	75
注入口温度	220	230
検出器温度	220	230
キャリアー(窒素)	60ml/min	0.74kg/cm ²

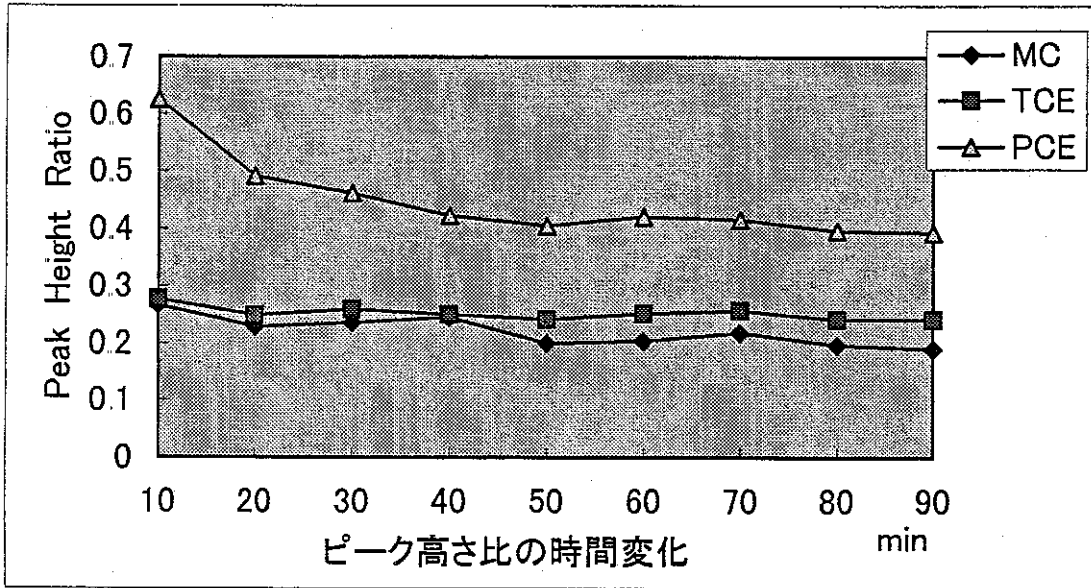


図1 ピーク高さ比の経時変化

表2 地下水試料の繰り返し測定結果

(1) DB-624 (ppm)

試料	MC	TCE	PCE
K	0.0116	0.102	0.0039
	0.0094	0.087	0.0033
	0.0096	0.100	0.0045
Ave	0.0102	0.096	0.0039
SD%	11.9	8.5	15.4
M	0.0653	0.305	ND
	0.0444	0.231	ND
	0.0468	0.251	ND
Ave	0.0522	0.262	
SD%	21.9	14.6	
F	ND	0.023	0.0071
	ND	0.024	0.0096
	ND	0.024	0.0097
Ave		0.024	0.0088
SD%		2.4	16.7
T	ND	0.031	0.591
	ND	0.034	0.475
	ND	0.031	0.568
Ave		0.032	0.545
SD%		5.4	11.3

(2) DC-550 (ppm)

試料	MC	TCE	PCE
K	0.0122	0.114	0.0061
	0.0108	0.101	0.0051
	0.0111	0.106	0.0060
Ave	0.0114	0.107	0.0057
SD%	6.5	6.1	9.6
M	0.0490	0.247	ND
	0.0445	0.229	ND
	0.0449	0.237	ND
Ave	0.0461	0.238	
SD%	5.4	3.8	
F	ND	0.035	0.0105
	ND	0.032	0.0110
	ND	0.037	0.0125
Ave		0.035	0.0113
SD%		7.3	9.2
T	ND	0.058	0.525
	ND	0.061	0.471
	ND	0.065	0.516
Ave		0.061	0.504
SD%		5.7	5.7