

VOC (揮発性有機化合物) の測定における一考察

千葉倫敬 菊田正則 室岡 学 高松公子 大野智也佳

Study on the condition of VOC measurement

Michihiro CHIBA, Masanori KIKUTA, Manabu MUROOKA,
Kimiko TAKAMATU, Chiyaka OHNO

In this laboratory, headspace gas chromatography/mass spectrometry is adopted for VOC measurement of factory effluent. Therefore, in order to improve the accuracy of this analyzing method more, the internal standard method and the additional effect of salt were examined.

Consequently, it was understood that the internal standard substance and salt need to be added in order to abolish the sample variation by the difference in the character of sample and 3.0g was suitable for the quantity of the salt to add to 10ml of samples.

However, since trihalomethane is generated by the addition of salt, it must be careful with the sample in which an oxidizer and bromine exist.

Keywords: VOC measurement, Internal standard substance, Addition of salt

はじめに

用水・排水中の VOC の測定には、JIS K 0125 においてページ・トラップガスクロマトグラフ法、ヘッドスペースガスクロマトグラフ法及び溶媒抽出ガスクロマトグラフ法が、そして検出器には質量分析計 (MS)、電子捕獲検出器 (ECD)、水素炎イオン化検出器 (FID) が指定されている。

ページ・トラップガスクロマトグラフ法とは、試料水にヘリウムや窒素などの不活性ガスをバブリングし、強制的に VOC を液相から気相へ移行させ、吸着剤を充填したトラップ管に捕集し、その後トラップ管を加熱して VOC を脱気し、ガスクロマトグラフに導入する方法である。一方、ヘッドスペースガスクロマトグラフ法とは、試料水を加熱、攪拌して VOC を気相部に分散させ、その後気液平衡状態となった気相をガスクロマトグラフへ導入する方法である¹⁾。

当所では、工場排水の 23 種類の VOC (図 2) 測定に、メモリー効果がほとんどなく、対象である VOC のみにターゲットを限定できるという特徴を持つヘッドスパー

スガスクロマトグラフ質量分析法を採用している。

しかしこの方法は、再現性に劣り、試料水の性質によって誤差が生じやすいともいわれている²⁾。

そこで、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法による分析精度をより向上させるため内標準法 (以下内標法) と塩の添加効果について検討した。

実験方法

1. 操作

1) スタンダードの作成

23 種類の VOC の標準原液をメタノールで希釈し 100, 20, 2, 0.4mg/l とし、10ml の水 (エビアン水) にそれぞれ 5ul 加えて 50, 10, 1, 0.2ug/l とした。ブランクは水にメタノール 5ul を加えた。

2) 測定順序

- a) バイアル、セプタムを 110°C で 3 時間加熱
- b) 冷却後、サンプル 10ml を入れ密封する。
- c) ヘッドスペースオートサンプラーにかける

その他の操作については、JIS K 0125 に準拠し、内標準物質 (以下内標) にはフルオロベンゼン (20mg/l) を、又添加効果を検討する塩は塩化ナトリウムを用いた。

2. 試薬・装置

標準原液	揮発性有機化合物混合標準液 (関東化学)
フルオロベンゼン	フルオロベンゼン標準液 (関東化学)
メタノール	トリハロメタン測定用 (和光純薬工業株式会社)
塩化ナトリウム	試薬特級 (和光純薬工業株式会社)
硝酸アルミニウム	試薬特級 (和光純薬工業株式会社)
硝酸カリウム	試薬特級 (和光純薬工業株式会社)
硝酸ナトリウム	試薬特級 (和光純薬工業株式会社)
亜硝酸ナトリウム	試薬特級 (和光純薬工業株式会社)
臭化カリウム	試薬特級 (和光純薬工業株式会社)
過マンガン酸カリウム	金属測定用 (和光純薬工業株式会社)
ヘッドスペースオートサンプラー	Automass SYSTEM II
ガスクロマトグラフ	HP 6890
質量分析計	Tekmar 7000
カラム	AQUATIC 60m × 0.25mm I.D. 1.0um

3. 分析条件

ヘッドスペースオートサンプラー

サンプル加熱温度	70°C
サンプル平衡時間	20 min
サンプルバイアルサイズ	20 ml
試料量	10 ml
サンプル攪拌時間	5 min
サンプルループ	1 ml
トランスファーライン温度	170°C

ガスクロマトグラフ質量分析計

オープン温度	40°Cで4 min 保持 10°C/minで200°Cまで 200°Cで5 min 保持
インターフェイス温度	250°C
イオン化法	EI
イオン化電圧	70 eV
イオン原温度	150°C

は、内標を添加した場合、添加しない場合ともに23種類のVOCにおいて変動係数は3%以下と良好であった。よって、今回の23種類のVOCの同時分析においては、内標を添加する操作による誤差は無視し得ることがわかった。

2) 有機物の影響

内標はサンプルごとの性質の違いによる誤差をなくすことを目的として添加する。スタンダードは水にVOCを添加しているのに対し、実サンプルは有機物を含むなど様々な性質を有する。水質が異なれば、同濃度であっても目的とするVOCの蒸気圧が異なるため気液平衡状態に差が生じ誤差となる。

実際、メタノールやヘキサンにVOCを添加した場合には回収率は5%以下になってしまう。このことからサンプルの有機性の度合いが問題になることがわかる。そこで実サンプルにおける回収率と有機性の指標であるCODとの関係を調べた。その結果を図1に示す。

結果・考察

1. 内標法の必要性

1) 内標法の誤差

内標法に関しては、内標を添加する操作による誤差が生じるために入れない方がいいのではないかという意見もある。そこで、先に述べた方法で4つのスタンダードを作成し、内標を添加した場合と添加しない場合での検量線を作成してその相関係数を比べた。23種類のVOCそれぞれについて5回検量線を作成した結果、内標を添加した場合、添加しない場合ともに全てのVOCにおいて相関係数0.9999と差は見られなかった。また、再現性について水、工場排水(3種類)10mlに20mg/lのVOCを5ul添加した試料を5回測定した。その結果

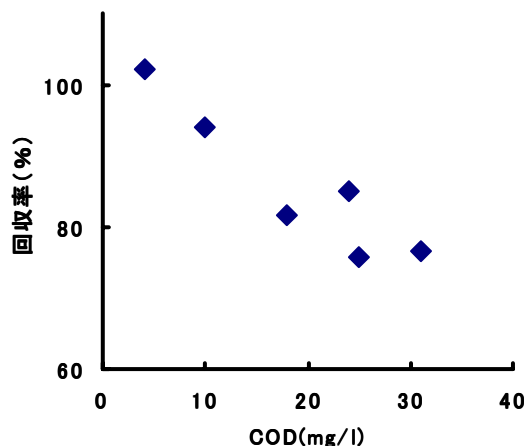


図1 VOCの回収率とCOD

これは、COD 値の異なる 6 種類の工場排水に再現性を調べたときと同様に VOC を添加して回収率を調べたものである。COD が高くなればそれに応じて回収率が低下していることがわかる。よって内標を添加せずに COD の高いサンプルの測定を行えば負の誤差を生じることになる。

3) 内標法の回収率

次に内標の添加の有無による回収率の違いを先の回収実験と同様に調べた結果を表 1 に示す。内標法では、内標を添加しない場合に比べ回収率が高くなっている。また、内標法で回収率が 100% を越えているのは、工場排水中にあった塩の影響であると思われる。

表 1 内標の有無による回収率の違い

	内標なし(%)	内標法(%)
工場排水 A	85.1	110.5
工場排水 B	94.0	104.7
工場排水 C	102.1	112.6
工場排水 D	81.7	113.8
工場排水 E	75.7	126.1
工場排水 F	76.5	121.9

2. 塩の添加効果

1) 塩化ナトリウムの添加量

塩の添加は感度を上昇させる塩析効果と塩濃度の違いによる誤差をなくすために行う^{2,3)}。添加する塩化ナトリウムは 110°C で 3 時間加熱して用いた。

まず、塩化ナトリウムの添加量による感度(ピーク面積)の変化を図 2 に示す。この結果から、3.0g 添加までは感度は上昇するが 3.5g 添加では感度の低下が見られることと、1.0g 添加時の感度と 1.5g 添加時の感度にはほとんど差がないことがわかる。これは、塩化ナトリウム添加後の液量(常温時)が 0.5g 添加から順に 10.0ml (0.5g), 10.0ml (1.0g), 10.8ml (1.5g), 10.8ml (2.0g), 10.9ml (2.5g), 11.0ml (3.0g), 11.5ml (3.5g) と増加するが、特に 1.5g 添加と 3.5g 添加の時に液量の増加が大きく、このことによる VOC 濃度の低下(蒸気圧の低下)が塩析効果を上まわっているためだと考えられる。また、図 2 の結果からもう一つ注目しなければならないのが、VOC の種類によって感度の上昇率が異なるということである。

そこで次に、塩の添加量の変化による内標と VOC との比の変化を図 3 に示す。この結果から、内標と VOC との比は VOC の種類によって塩の添加量による変化が異なるが、3.0g 添加以上ではどの VOC も変化がないことがわかる。内標法における定量はこの比によって行うため、この比が多少の塩濃度の変化でも変わらないことが塩の添加の条件である。以上の結果から、塩化ナトリウムの添加量は 3.0g が適当であることがわかった。

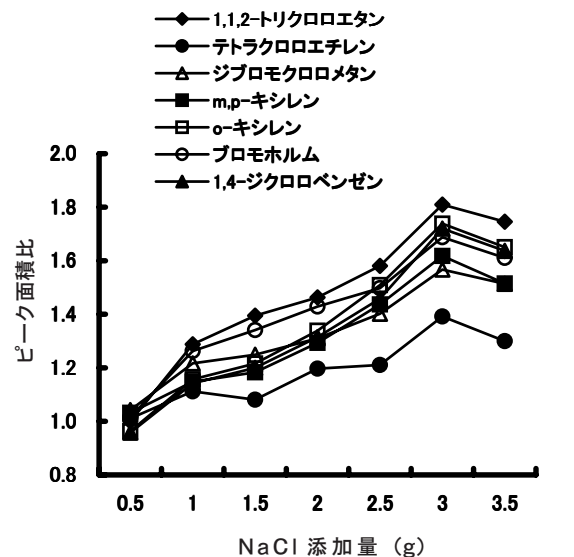
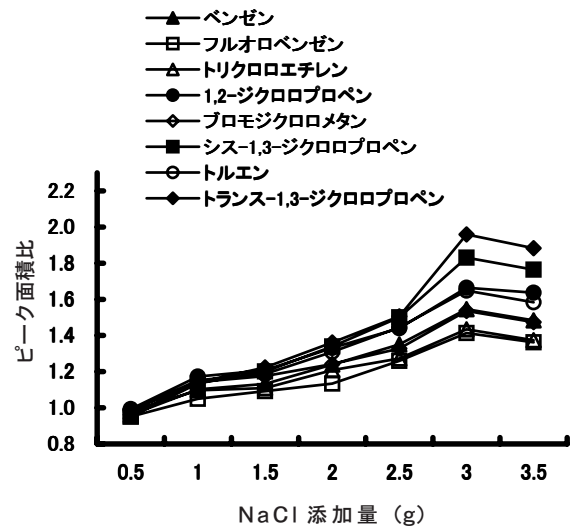
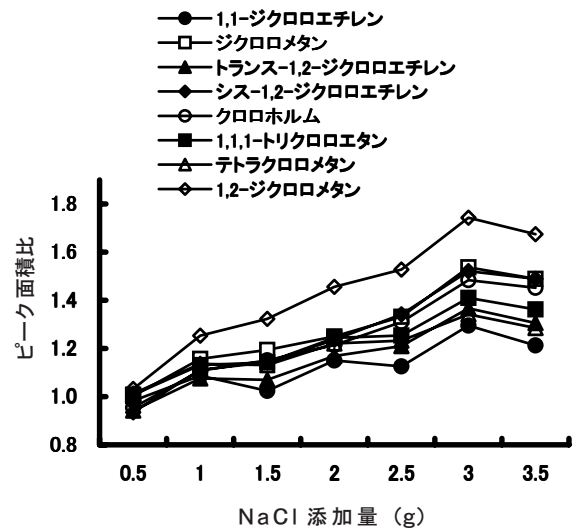


図 2 塩化ナトリウムの添加による感度の変化

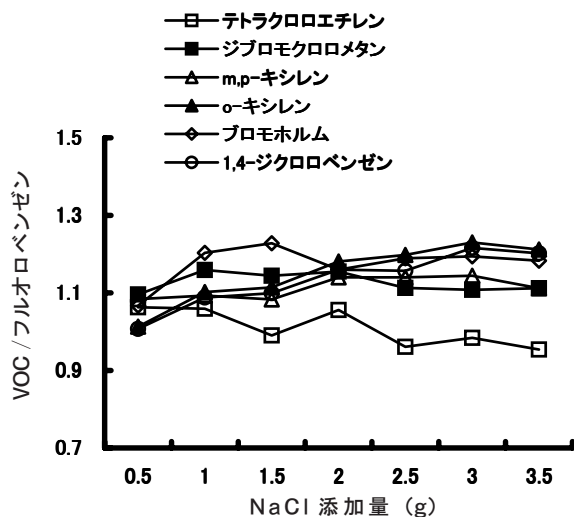
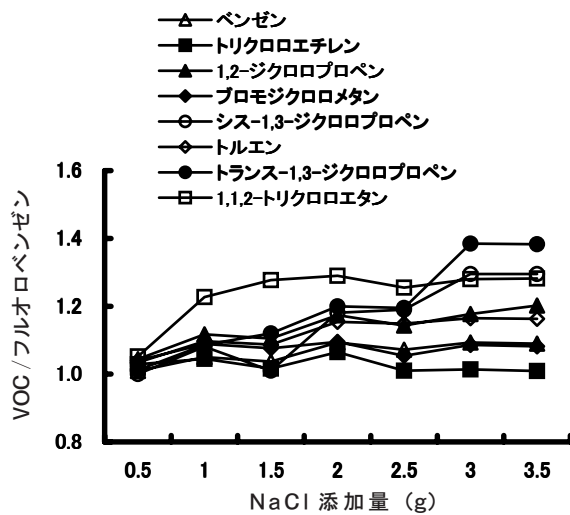
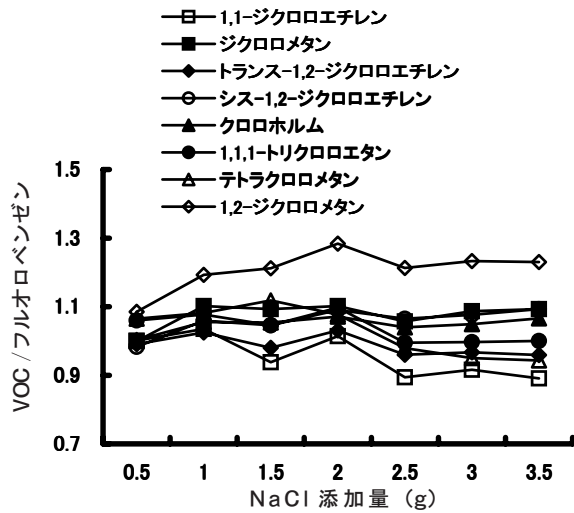


図3 塩化ナトリウムの添加によるVOCと内標との比の変化

2) 塩化ナトリウムの添加効果

次に、3.0gの塩化ナトリウムの添加による回収率について調べた。水中の各種の塩の影響を調べるため、水に4種類の塩0.5gを溶かしたものと工場排水4種類について、内標法により塩化ナトリウムの添加の有無による回収率を表2に示す。この結果から内標法だけでは正の誤差が生じるサンプルについても塩化ナトリウムを加えることによって正確に分析できることがわかった。

表2 塩の添加による回収率の違い

	内標法(%)	内標法+塩(%)
水+硝酸アルミニウム	110.8	103.5
水+硝酸ナトリウム	117.1	102.7
水+亜硝酸ナトリウム	117.3	102.8
水+硝酸カリウム	115.4	103.7
工場排水 A	110.5	105.7
工場排水 B	104.7	99.2
工場排水 G	113.2	101.2
工場排水 H	115.1	105.8

3. 問題点

しかし、塩化ナトリウムを添加することで分析結果に異常をもたらすサンプルも存在した。実際に起こった異常な測定結果を図4に示す。図4の上は内標のみを、下は内標と塩化ナトリウムを添加して測定した結果である。

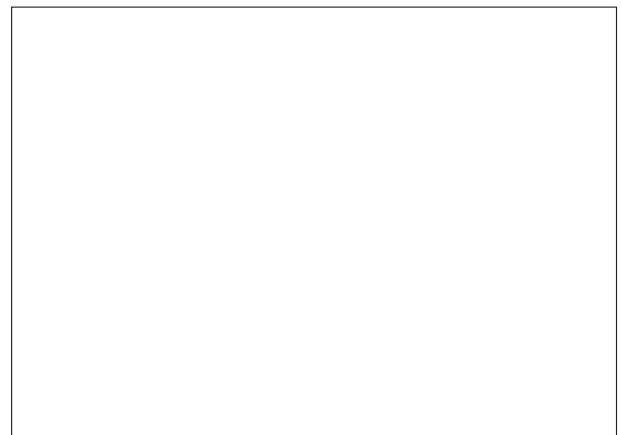


図4 異常を生じた測定結果

これからわかるように、5番のクロロホルム、13番のプロモジクロロメタン、19番のジブロモクロロメタン、22番のプロモホルムのピーク面積に相違が見られる。濃度は、それぞれ89.7ug/l(上)が56.8ug/l(下)、39.0ug/l(上)が34.7ug/l(下)、11.8ug/l(上)が26.4ug/l(下)そして0.55ug/l(上)が45.2ug/l(下)と塩化ナトリウムを加えることで大きく異なっている。この両者の違いは、測定時に塩化ナトリウムを添加したかどうかだけである。このことから、バイアル中でトリハロメタン濃度に変化が起こったと考えられる。塩化物イオンは、

表3 トリハロメタン濃度 (ug/l)

	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃
なし	6.83	3.22	0.835	N.D.
NaCl	6.65	3.16	0.915	N.D.
NaCl + Br0.5	6.99	3.16	0.973	N.D.
NaCl + Mn	6.78	3.15	1.03	N.D.
Br0.5 + Mn	6.77	3.17	0.922	N.D.
NaCl + Br0.5 + Mn	6.99	3.36	1.37	5.20
NaCl + Br1.0 + Mn	6.67	3.30	1.65	13.2
NaCl + Br2.0 + Mn	6.75	4.11	3.25	46.8
NaCl + Br2.0 + Mn * 100	6.83	3.16	1.98	7.64
NaCl + Br2.0 + Mn * 200	6.77	3.13	1.01	0.955
NaCl + Br2.0 + Mn * 500	6.67	3.15	0.876	0.044

酸化剤の作用により遊離塩素になり、この遊離塩素がトリハロメタンを生成することが知られている。またこのトリハロメタン生成反応では、臭素が存在する場合、塩素よりも臭素のほうが速やかに反応する⁴⁾。これらの点から、ブロモホルム、ジブロモクロロメタンの濃度が増加したこのサンプルには酸化剤と臭素が含まれているのではないかと考えられる。そこで、塩化ナトリウムを添加してもトリハロメタン濃度に変化しないサンプルに臭化カリウム (0.5g~2.0g) と酸化剤として過マンガン酸カリウム (5w/v%, 0.1ml) を加え内標法で測定した。その結果を表3に示す。この表は、添加物質とトリハロメタンの濃度を示しており、Brの後の数値は臭化カリウムの添加量 (g) を Mn の後の数値は過マンガン酸カリウムの希釈倍率を表している。この結果から、酸化剤と臭素が存在するサンプルに塩化ナトリウムを添加した場合のみ異常な測定結果を生じることがわかる。また、そのトリハロメタン濃度の変化は臭素と酸化剤の量に大きく左右されることがわかった。

まとめ

今回ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法による23種類のVOCの同時分析の精度を上げるため行った実験により次のことがわかった。

1. 内標と塩の添加は試料水の性質の違いによる誤差をなくすために有効である。
2. 塩濃度の均一化と塩析効果を目的として加える塩化ナトリウムは試料10mlに対して3.0gが適当である。
3. 塩化ナトリウムを添加することによってトリハロメタンの測定に大きな誤差を生じることがあるので酸化剤と臭素が存在するサンプルには十分に気をつけなければいけない。

文献

- 1) 佐久井徳広; 分析化学, 45, 551-558 (1996)
- 2) 長井裕美; 分析化学, 41, 492-495 (1992)
- 3) 川田邦明; 分析化学, 37, 279-283 (1988)
- 4) 丹保憲仁; 水道とトリハロメタン