〔衛生化学〕
EISEI KAGAKU
25 (6) 315-320 (1979)

水中の低沸点有機ハロゲン化合物の微量定量法

富田基郎, 浜田 昭

昭和大学薬学部¹⁾

Sensitive Method for Determination of Volatile Halogenated Organics in Water

MOTOWO TOMITA and AKIRA HAMADA

School of Pharmaceutical Sciences, Showa University¹⁾

(Received June 26, 1979)

A sensitive method for the quantitative determination of volatile halogenated hydrocarbons in water is described. Water sample is purged with nitrogen gas, and the gas is passed through a column of an adsorbent material (Tenax GC). The column traps and concentrates the volatile halogenated hydrocarbons, which are then desorbed from the column by heating under a gas flow. The desorbed halogenated hydrocarbons are quantitatively determined by a gas chromatograph equipped with an electron capture detector.

By this method, 0.1 $\mu\text{g/l}$ of volatile halogenated hydrocarbons, such as chloroform, carbon tetrachloride, 1,1,1-trichloroethane, monobromodichloromethane, trichloroethylene, and tetrachloroethylene, can be determined quantitatively.

Keywords—halogenated organics; chloroform; water pollution; determination; gas chromatography; water chlorination

緒 言

低沸点有機塩素化合物による水環境汚染はそれらの強い毒性から問題となっている。さらに最近では飲料水の塩素処理の際に CHCl_3 などのトリハロメタンが生成することが明らかになり,²⁾ 水中の低沸点有機塩素化合物の微量定量法の開発は重要な課題となっている。

これらの分析法については、すでにいくつか報告されており、そのうち、もっとも多用されているものはページ法とヘッドスペース法である。ページ法とは試料水に不活性ガス（窒素またはヘリウム）を通じ、強制的に目的化合物を気化させ、そのガスを吸着剤に通して目的化合物を吸着させる。ついで吸着剤を一気に加熱して目的化合物を濃縮ガスとして遊離させ、ガスクロマトグラフに導き定量する。³⁾ この方法は濃縮率がきわめて高いために超微量分析に適しており、1975年に米国の水道水に

含まれる低沸点化合物の一斉調査に採用された。⁴⁾ しかし、この一斉調査のガスクロマトグラフィー検出器にはマイクロローメトリー検出器とマススペクトロメトリーが用いられ、ハロゲン化合物に高感度のエレクトロンキャプチャー (ECD) 検出器は使われなかった。

一方、ヘッドスペース法とは試料水をバイアルビンに入れ密封し、バイアルビン内で水相気相平衡に達しさせる。この気相をシリンジで採取し、直接にガスクロマトグラフの装置に注入し、定量する方法である。^{2,5)} この場合、ECD 検出器を用いると CHCl_3 は 1 $\mu\text{g/l}$ 以上の濃度ならば定量できるので、水道水の塩素処理で生成する CHCl_3 の定量には充分な感度といえる。しかしながら、 CCl_2CCl_2 のように沸点の高い物質では感度が著しく低下する。

そこでページ法と ECD 検出器を組合せれば低沸点有

1) Location: Hatanodai, Shinagawa-ku, Tokyo (東京都品川区旗の台)。

2) J. J. Rook, *Water Treatment and Examination*, **23**, 234 (1974)。

3) T. A. Bellar, J. J. Lichtenberg, *J. AWWA*, **66**, 703 (1974)。

4) J. M. Symons, T. A. Bellar, J. K. Carswell, J. D. Dermanco, *J. AWWA*, **67**, 634 (1975)。

5) K. L. E. Kaiser, B. G. Oliver, *Anal. Chem.*, **48**, 2207 (1976)。

TABLE I. Physicochemical Properties of Standard Compounds

Compound		Boiling point (°C)	Specific gravity (d_4^{20})
Chloroform	CHCl_3	61	1.492
Carbontetrachloride	CCl_4	77	1.594
1, 1, 1-Trichloroethane	CH_3CCl_3	74	1.437
1, 1, 2-Trichloroethane	$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	110	1.435
1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane	$\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$	138	1.598
1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	147	1.586
Trichloroethylene	CHClCCl_2	87	1.462
Tetrachloroethylene	CCl_2CCl_2	121	1.623
Monobromodichloromethane	CHCl_2Br	87	1.98
Dibromomonochloromethane	CHClBr_2	117	2.41
Bromoform	CHBr_3	146	2.89

機ハロゲン化合物の超高度分析法が可能であると考え、今回著者らは実際に両者を組合せた場合に発生する問題点について検討した。また、米国の水道水の一斉調査に用いられたページ法の装置は高価であったので、著者らは小実験室でも簡単に組立てられる簡易装置の開発も目的とした。

実験方法

1. 試薬 ページ用ガスは超高純度窒素ガス（昭和電工）を用いた。精製水は脱イオン水を蒸留した水（ヤマト水精製装置（WAG-28型）を、さらに10分間ビーカー中で沸騰させた後、ただちにメスフラスコに移し急冷したものを用いた。標準低沸点有機ハロゲン化合物としては Table I に示した11種類を用いた。

2. 有機ハロゲン化合物の標準水溶液 標準有機ハロゲン化合物のそれぞれを適量ずつ共栓試験管にメスピペットでとり、よく混合した。メスフラスコ（1 l）中の全量 1 l の精製水に、この混合液をマイクロシリンジで適量加え、よく混合溶解させ、これを標準溶液の原液とした。原液は各化合物濃度が、1 mg/l 以上のときには冷蔵庫内で少なくとも一か月間は安定であった。1 mg/l 以下の濃度の標準水溶液は、用時にこの原液を精製水で所定の濃度に希釈調製した。

3. ページ法の実験装置 Fig. 1 にその装置の概略を示した。A は試料ページ用容器であり、円筒ガラスカラムの下端近くにガラスフィルター（粒子3号）を融着してある。両端は共通摺合せジョイントになっており、ガラスフィルターから上部の容積は約 15 ml（内径 1.2 cm × 長さ 13 cm）である。B は六方流路切替バルブ（島津ガスクロマトグラフ・ガスサンプラーバルブ）で、ガスは Fig. 1 の実線および破線で示した二流路をとりうる。C は吸着管であり、ステンレス製 U 字管（内径 3 mm × 長さ 20 cm）に吸着剤（Tenax GC, 80—100 メッ

Fig. 1. Diagram of Apparatus for Purge Method

シュ）を長さ 10 cm 充てんし、両端を石英繊維で吸着剤を押えてある。ガスの流速は D の石けん膜式流量計で測定する。装置の導管は、すべてステンレス製（内径 1 mm）を用いた。A と導管の接続部には耐圧ゴム管を用いたが、可能な限りゴム管がページガスと接触しないように注意した。E は植物油を電圧可変式ヒーターで、180° に加熱した油浴であり、F は氷水浴である。ガスクロマトグラフ装置は島津 GC-4BPE 型を用い、上記ページ法装置との接続は島津ガスクロマトグラフ装置の導管ジョイントを用いた。

4. ページ法による定量操作 ページ法装置のガス流路を破線で示すように設定し、吸着管は油浴（180°）に入れた状態で、窒素ガスを5分間通じページ法装置の内部を洗浄する。次に窒素ガスを止め、流路を実線で示すように切替え、吸着管を氷水浴に移し、2分間冷却する。試料水（0.5—5.0 ml）をピペットにとり、ページ用容器 A の上端の摺合せジョイント部からすばやくページ用容器に入れる。ただちにジョイントを閉じ、窒素ガ

スを流速 1.0 ml/sec で 1 分間通じる。ついで流路を再び破線で示すように変更する。このときガスクロマトグラフのキャリアガスがページガスの流れていた方向と逆方向に吸着管を流れるようになっている。この状態で 2 分間放置したのち、最後に吸着管を氷水浴から油浴に移して一気に加熱する。この操作により吸着剤に吸着していた目的化合物は気化し、ガスクロマトグラフ装置に導かれる。ガスクロマトグラフ分析中は吸着管は油浴で加熱を続ける。

5. ページ法のガスクロマトグラフ測定条件 ガラスカラム (内径 3 mm × 長さ 1.5 m) に 20 %, DC 200/Chromosorb AW-DMCS, 100—120 メッシュ, を充てんしたものを用いた。カラム温度 40°, キャリヤガス (超高純度窒素ガス) 流速 1.0 ml/sec, ECD 検出器 (^{63}Ni) の温度 180° の条件で測定した。検出器感度は、通常 $100\text{ m}\Omega \times 0.08\text{ V}$ を用いた。

6. ヘッドスペース法による定量法 試料水 15 ml をバイアルビン (容量 20 ml) にとる。ビンの口をテフロン膜 (厚さ 0.05 mm) でおおい、その上をさらにアルミ箔でおおい、輪ゴムで密封する。試料水が残留塩素を含むときには、あらかじめ少量の亜硫酸水素ナトリウム結晶をバイアルビンに加えておく。バイアルビンに 25° の恒温水槽に入れ、20 分間振とうし、目的化合物を水相気相平衡に達させる。次にバイアルビン内の空気 (ヘッドスペース) をマイクロシリンジで 50~500 μl 採取し、ガスクロマトグラフ分析する。ガスクロマトグラフ測定条件はページ法の場合と同じである。

結果および考察

1. ページ法における検量線の作成

Fig. 2 に標準溶液をページ法によって測定したとき得られるガスクロマトグラフパターンを示した。 CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CHClCCl_2 および CCl_2CCl_2 が各 $2 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{l/l}$, CCl_4 が $2.5 \times 10^{-4}\text{ }\mu\text{l/l}$ 濃度の標準溶液 1 ml を測定したものである。Fig. 2 の説明文には各化合物濃度を $\mu\text{g/l}$ で表示した。ピーク 5 はピーク 6 と同じく CCl_2CCl_2 によるものであるが、この副ピークを生じる原因は定量操作の中で、吸着剤を冷却した状態で 2 分間ガスクロマトグラフィーのキャリアガスを通じているためである。よってこの操作を省略すればピーク 5 は消失するが、ベースラインの安定化のためにこの操作を加えている。副ピークの主ピークに対する比率は化合物の沸点が低くなるに従って小さくなった。Fig. 3 には精製水 3 ml について測定したときのガスクロマトグラフパターンを示した。 CHCl_3 と CHClCCl_2 (または CHCl_2Br) のきわめて小さなピークがみられるが、これらが何に由

Fig. 2. Gas Chromatogram of Standard Solution (1 ml)

1, CHCl_3 (3 $\mu\text{g/l}$); 2, CH_2Cl_2 (2.9 $\mu\text{g/l}$); 3, CCl_4 (0.32 $\mu\text{g/l}$); 4, CHClCCl_2 (2.9 $\mu\text{g/l}$); 5, CCl_2CCl_2 (minor); 6, CCl_2CCl_2 (major, 2.9 $\mu\text{g/l}$).

Fig. 3. Gas Chromatogram of Pure Water (3.0 ml)

Pure water was obtained by both deionization and distillation.

来するか不明である。可能性としては以下のことが考えられる。(i)精製水に含まれていた。(ii)ページガスに含まれていた。(iii)ページ装置の洗浄が不充分だった。

標準溶液 1 ml を用いて得られたガスクロマトグラフパターンの各標準物質に対応するピークのピーク高を求め、このピーク高について各標準物質の検量線を作成した。Table II には検量線から求めた 11 種の標準物質のレスポンス係数を示した。

なお、Table II には各標準物質の保持時間も記したが、これは吸着管の加熱開始時を 0 としている。レスポンス係数の単位は、標準物質の各濃度 1 $\mu\text{g/l}$ の標準液 1 ml を測定したときに得られるピーク高 (cm) を意味するが、各標準物質の水溶液からガスクロマトグラフのカラムへの回収率はほぼ定量的と考えられるので、各物質

TABLE II. Retention Time and Response Factor of Volatile Halogenated Hydrocarbon analyzed by Purge Method

Compound	Retention time (sec)	Response factor ^{a)}
CHCl_3	230	3.2
CH_3CCl_3	300	2.6
CCl_4	350	14.2
CHClCCl_2	460	0.85
CHCl_2Br	460	10.0
$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	750	0.13
CHClBr_2	940	4.8
CCl_2CCl_2	1170	3.1
$\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$	1420	0.48
CHBr_3	1570	2.5
$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	1700	0.12

a) Peak height (cm) of standard compound at a concentration of 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ in 1 ml of water.

1 ng 当りのピーク高 (cm) と解釈してもよい。また、溶液量が 3 ml までは標準物質の溶液からの回収率に有意な差はないので Table II のレスポンス係数を用いて差しつかえなかった。

11 種の標準化合物のうちで、 CHCl_2Br と CHClCCl_2 の保持時間はほぼ同一だったので、両者を分別定量できなかった。カラムとして 20% DC 550 を液相とした担体を用いると、この両者は分離するので分別定量が可能であったが、逆に CHCl_3 、 CCl_4 、 CH_3CCl_3 の保持時間が小さくなり、これらの安定した検量線が得られなくなった。そこで、このカラムは標準法には採用しなかったが、 CHCl_2Br と CHClCCl_2 の分別同定が必要なときには用いた。

2. パージ法による試料水の定量

本法が実際に有機ハロゲン化合物の水環境汚染の測定に適用できるかどうかを調べるために、種々の試料水について測定した。ここでは水道水、多摩川水、印旛沼水の三検体についての結果を述べる。Fig. 4 は水道水（研究室の水道水配管より採取）0.5 ml について測定したガスクロマトグラフパターンである。 CHCl_3 、 CHCl_2Br 、 CHClBr_2 のピークが観察され、Table II のレスポンス係数を用いて上記三種化合物の濃度を求めると CHCl_3 5.4 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、 CHCl_2Br 3.1 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、 CHClBr_2 0.74 $\mu\text{g}/\text{l}$ と計算された。なお、ピーク 3 が CHCl_2Br のみで CHClCCl_2 を含まないことは 20% DC 550 のカラムを用いて確認した。

次に多摩川水 0.4 ml についての結果を Fig. 5 に示した。 CH_3CCl_3 と CCl_2CCl_2 がおもな化合物として同定

Fig. 4. Gas Chromatogram of Water Sample (0.5 ml) from City Water

1, CHCl_3 ; 2, CCl_4 ; 3, CHCl_2Br ; 4, CHClBr_2 .

Fig. 5. Gas Chromatogram of Water Sample (0.4 ml) from Tama River

1, CHCl_3 ; 2, CH_3CCl_3 ; 3, CHClCCl_2 ; 4, CCl_2CCl_2 (minor); 5, CCl_2CCl_2 (major).

され、 CH_3CCl_3 10.2 $\mu\text{g}/\text{l}$ 、 CCl_2CCl_2 11.0 $\mu\text{g}/\text{l}$ と計算された。多摩川水は汚染の著しく進行している支流の野川の合流点の下流で採取したので、多摩川ではもっとも汚染の高い地点と考えられる。 CH_3CCl_3 と CCl_2CCl_2 はドライクリーニングなどの産業用溶剤として多用されている。本論文は分析法の開発が目的なので、環境汚染に関する議論はおこなわないが、この結果は妥当と考えられる。なお、多摩川水 3.0 ml を用いて定量すると

Fig. 6. Gas Chromatogram of Water Sample (3.0 ml) from Imba Lake
1, CHCl_3 ; 2, CCl_4 ; 3, CCl_2CCl_2 .

CHClCCl_2 も定量可能なピーク高に達し $0.3 \mu\text{g/l}$ と計算された。

Fig. 6 には印旛沼水 3.0 ml についての結果を示した。有意なピークと考えられるのは、 CCl_2CCl_2 のみで約 $0.15 \mu\text{g/l}$ と計算された。予想通り印旛沼の有機ハロゲン化合物による汚染は多摩川にくらべて低いと結論できる。

3. ヘッドスペース法による定量

ヘッドスペース法による定量法は、すでに確立されている^{2,5,6)}ので、実験結果の詳細は述べないが、ページ法との比較のために一例として多摩川について測定した結果を Fig. 7 に示した。

ヘッドスペース法における検量線から CH_3CCl_3 $6.1 \mu\text{g/l}$, CCl_2CCl_2 $8.3 \mu\text{g/l}$ と計算された。この数値は Fig. 5 のページ法から求めた数値とやや差異が大きい。同じことは水道水についても観察され、ヘッドスペース法で求められた濃度は CHCl_3 $13.6 \mu\text{g/l}$, CHCl_2Br $4.6 \mu\text{g/l}$, CHClBr_2 $1.0 \mu\text{g/l}$ であり、Fig. 4 から求めた値とかなりちがっている。両数値のどちらが真の濃度に近いかを判定するために、同一試料を有機溶媒(エーテル)抽出法⁷⁻⁹⁾でも測定したところ、ヘッドスペース法による数値に近い値が得られた(実験データ省略)。以上の結果からページ法による定量値、特に CHCl_3 や CH_3CCl_3 などもっとも沸点の近い化合物の定量値は信頼性が低いと結論された。

Fig. 7. Gas Chromatogram of Water Sample from Tama River
1, CHCl_3 ; 2, CH_3CCl_3 ; 3, CCl_4 ; 4, CHClCCl_2 ; 5, CCl_2CCl_2 .
Head space (0.5 ml) was injected.

4. ページ法における問題点

本報では ECD 検出器付き ガスクロマトグラフ 装置をもつ研究室では容易に組立てられるように、簡単な装置の開発も目的としたために、現在欧米で発表されている高価な装置とくらべると次の点で劣っている。^{10,11)} (i) ページガスは ECD 検出器用の高純度窒素ガスを用いたが、これには 0.01 ppb 近くの CHCl_3 が含まれているようであった。 CHCl_3 などを全く含まないガスを得るためには、高純度ヘリウムガスを液体窒素で冷却したトラップを通過させる必要がある。(ii) 試料をページ用容器に加えるとき、一度、共通摺合せジョイントをあけねばならないが、このとき実験室空気の混入を防げない。実験室内空気中の CHCl_3 濃度は本実験中は数 ppb であった。(iii) 導管内で CCl_2CCl_2 のような沸点の高い物質が液化する可能性があり、このために、ときどき装置を窒素ガスを多量に通じて洗浄する必要があった。

以上のような欠点があるために、測定に際して、その操作と結果の判定にはかなりの注意を要した。さらにはページ法本来の問題点として、吸着剤の吸着力、脱着力、安定性があった。本報では Bellar らの結果³⁾を参考にして Tenax GC を選んだが、この吸着剤を用いて

- 6) J. Drozd, J. Novak, *J. Chromatography*, **158**, 471 (1978).
- 7) J.P. Mieure, *J. AWWA*, **69**, 60 (1977).
- 8) J.F.J. Van Rensburg, J.J. Van Huyssteen, A.J. Hassett, *Water Res.*, **12**, 127 (1978).
- 9) L.D. Kissinger, J.S. Fritz, *J. AWWA*, **68**, 435 (1976).
- 10) R.A. Saunders, C.H. Blachly, T.A. Kovacina, R.A. Lamontagne, J.W. Swinnerton, *Water Res.*, **9**, 1143 (1975).
- 11) A.J. Murray, J.P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **65**, 261 (1973).

も前述したごとく再現性にやや難点をみとめた。

5. パージ法と他法との比較

水中の低沸点有機ハロゲン化合物の定量法には、すでにいくつかの方法が発表されており、それぞれに特徴をもつが、最終的にはすべてガスクロマトグラフィー分析を使う。すなわち、方法の差異は試料水をどのような処理を行ったのちにガスクロマトグラフィー分析を行うかの処理法にある。もっとも簡単な分析法は試料水の直接注入法である^{12,13)}が、この場合にはカラム温度が水の沸点以上でなければならない。また、ECD 検出器やカラム担体の劣化が早く、感度も低いとされる。さらに、塩素処理水道水のトリハロメタン定量において他法とくらべて高い濃度値を示す。水道水中のトリハロメタンの定量に現在もっとも繁用されているのはヘッドスペース法である。この方法は操作が比較的簡単で再現性も高い。また、水道水中のトリハロメタンは $\mu\text{g/l}$ 以上の濃度を定量できる感度があれば充分だが、ヘッドスペース法は、丁度この感度を満足させる。しかし、沸点が高くなるに従い化合物の定量感度は著しく低下する。

有機溶媒抽出法は、ヘッドスペース法で感度の低い高

沸点化合物を比較的感度よく定量する方法として開発された。この方法の欠点は、有機ハロゲン化合物を含まない有機溶媒を調製することの困難さにある。また、 CHCl_3 などの低沸点化合物の感度はヘッドスペース法よりも低い。さらに著者らの経験では ECD 検出器の劣化がヘッドスペース法やパージ法にくらべて早い。

以上、現在用いられている方法と本報で報告したパージ法を比較すると、感度は Table I に示した 11 種の化合物に関してはパージ法がもっとも秀れている。パージ法では試料水中の目的化合物をほぼ全量ガスクロマトグラフに導入できるので当然の結論である。本法の試料水量を 10 ml まで増加して分析することは容易なので、 CCl_2CCl_2 で 0.05 $\mu\text{g/l}$ 濃度まで定量が可能である。しかし、前述したごとく、定量値の信頼性がやや低いこと、操作がやや複雑でルーチン分析には余り適していないことが欠点である。この欠点は欧米の高価な装置に近づけるような改良と自動化によって克服可能と考えられる。

結論として本報のパージ法は 0.1—10 $\mu\text{g/l}$ 範囲での低沸点有機ハロゲン化合物による自然環境の水質汚染の監視に有用と考える。

-
- 12) A. A. Nicolson, O. Meresz, *Bull. Envir. Contam. Tox.*, **14**, 453 (1975).
13) 森田昌敏, 中村 弘, 三村秀一, 東京衛生研究所年報, **25**, 399 (1974).