

検知管による飲用水中の低沸点有機塩素化合物の分析法

山口県衛生公害研究センター (所長: 田中一成)

長 田 健太郎・松 村 宏

Determination of Volatile Chlorinated Organic
Compounds in Drinking Water Using Detector Tube

Kentaro OSADA, Hiroshi MATSUMURA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director : Dr. Kazushige TANAKA)

はじめに

近年, トリクロロエチレン (以下TCEと略), テトラクロロエチレン (以下PCEと略), 1,1,1-トリクロロエタン (以下MCと略) 等の低沸点有機塩素化合物による井戸水・水道水等の汚染が環境庁の調査などによって明らかにされ, 全国的規模で広がっていることが判明した. 山口県においても昭和60年に下松市の水源地及び飲用の井戸水からPCEが検出され問題となっている. しかし, これらの物質の微量分析には電子捕獲型検出器 (ECD) 付のガスクロマトグラフを必要とするため, 機器を保有しない検査室では分析できず, また迅速な対応を要する現場検査においても, 検知管による既報の方法^{1,2)}では水道水の暫定基準値以下の濃度レベルの測定は困難であった. そこで著者らは, 飲用水中の低沸点有機塩素化合物として, これら3物質のスクリーニング的な測定を目的とし, ヘッドスペース法と検知管とを組み合わせた分析法について検討した³⁻⁵⁾. 今回さらに改良を加えたので報告する.

実験方法

1 試薬等

標準原液: ハロゲン化合物標準試料 (ガスクロ工業)

メタノール: トリハロメタン測定用 (和光純薬工業)

n-ヘキサン: 水質試験用 (和光純薬工業)

標準液: 標準原液をメタノールで希釈した (10 mg/ml)

蒸留水: n-ヘキサンで洗浄したのち, 沸騰させて低沸点有機塩素化合物を除去した.

標準試料水: 標準液を段階的に蒸留水に加え調製した.

その他の試薬: 市販特級品

なお, 塩析剤については, 分析目的物質が存在しないことをガスクロマトグラフ法及びヘッドスペース-検知管法で確認のうえ使用した.

2 装置及び器具

ECDガスクロマトグラフ: 島津製作所GC-7AE

検知管: 光明理化学工業

TCE及びPCE用: トリクロロエチレン検知管No.134SB (検知限度0.4ppm)

MC用: 1,1,1-トリクロロエタン検知管No.160S (検知限度10ppm)

3 分析方法

(1) ECDガスクロマトグラフによる分析法
厚生省環境衛生局水道環境部長通知 (昭和59年2月18日環水第15号) に準拠しておこなった.

(2) ヘッドスペース-検知管法

(原理)

密封系において気液平衡の状態では, 低沸点化合物の気相中の濃度は液相中の濃度に比例する. 低沸点有機塩素化合物は一般にヘンリー定数が高く, 常温でも密封容器中で気液相をバブリン

グさせるだけで気液平衡状態となり、かなりの量が気相へと移行する。ヘンリー定数に及ぼす温度の影響は常温の範囲では実測によって定められる⁶⁾ので、ヘンリー定数を各々の物質において求めておき、気液平衡の状態で検知管によって気相中の濃度を測定すれば、理論的には次の式で試料液中の濃度を求めることができる¹⁾。

$$\ln H = A \times \ln (T + 273) + B$$

$$Cl = \frac{C_g \times M \times (V_l / H + V_g)}{R \times 10^2 \times (T + 273)}$$

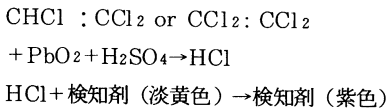
- H : ヘンリー定数 (atm・l/mol)
 A, B : 実測によって求められる定数
 T : 温度 (°C)
 Cl : 試料液中の濃度 (mg/l)
 C_g : 気相中の濃度 (ppm)
 M : 分子量
 V_l : 液相容積 (l)
 V_g : 気相容積 (l)
 R : 気体定数 (0.082)

この式は温度が一定の条件下では直線となる。したがって、実際にヘッドスペース検知管法で測定する場合にはヘンリー定数を求めなくても、あらかじめ各々の物質における温度ごとの検量線を作成しておけばよい。また、水質基準値に対応する標準試料水の値と比較するだけで、スクリーニングテストをすることができる。

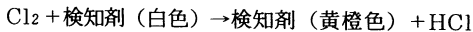
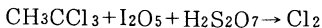
なお、検知管内での反応は表1のとおりである。

表1 検知管の各物質による反応式

TCE及びPCE :



MC :



(操作)

実際の分析は、密封系のまま気相をすべて検知

管に送りこむようにするため、図1に示す装置でおこなった。

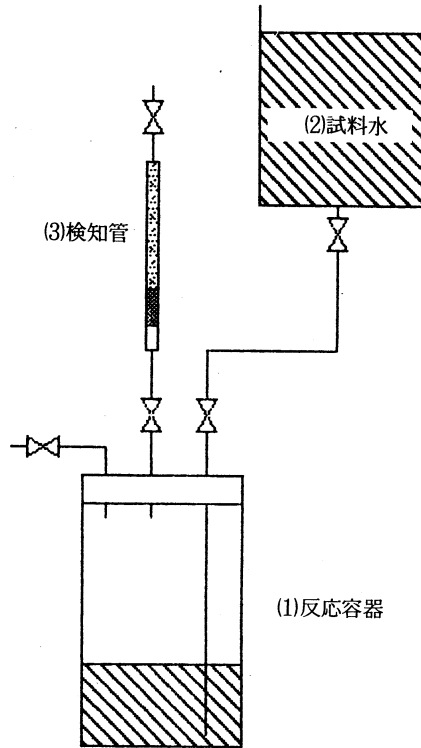


図1 分析装置

1 Lの反応容器(1)に一定量の試料水を加え、約30秒間激しく振り混ぜた。次に試料水(2)を自然落下させ、反応容器内の試料水が合計1 Lとなるようにし、気相を検知管(3)へと導いた。試料水の注入完了後、検知管の呈色範囲を読み取り、あらかじめ標準試料水で作成した温度別の検量線をもとに、試料水中の濃度を求めた。

試料水の注入速度は、注入させる試料水の高さを変えることで調節した。

結果

1 液相容量の決定

PCE 0.04mg/lの標準試料水を使用して、液相容量と検知管に入る気相の総PCE量の関係について検討した。図2に示すように液相容量400 mlの時に検知管を通る気相の総PCE量は最も多くなった。

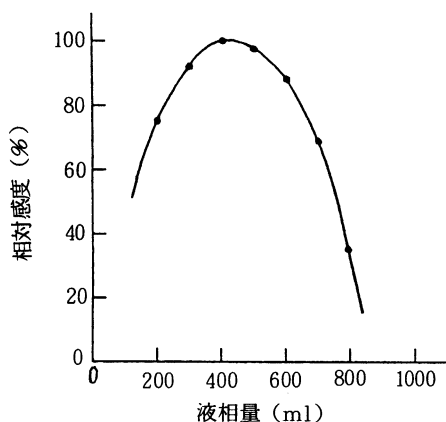


図2 液相量と検知管の感度 (30°C)

従って、反応容器中の最初の試料水量は400mlとすることにした。

2 試料水の注入速度

検知管への気相注入速度や圧力の変化による測定値の変化を検討するため、トリクロロエチレン及び1,1,1-トリクロロエタンの両検知管について試料水の注入速度を20ml/minから200ml/minまで変化させて測定をおこなった。しかし、この範囲内では測定値に有為な差はみられなかった。

3 検量線

TCE 標準試料水0.005~0.08mg/l, PCE 標準試料水0.002~0.04mg/l, MC 標準試料水0.05~0.3mg/l の範囲で検討したところ、検量線は図3~5に示すように良好な直線性が得られた。また、3物質とも温度により気液分配率が変化し、20°Cと30°Cでは2倍近い感度の差がみられた。

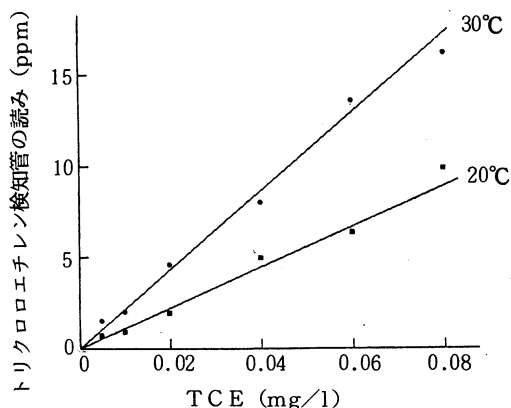


図3 TCEの検量線

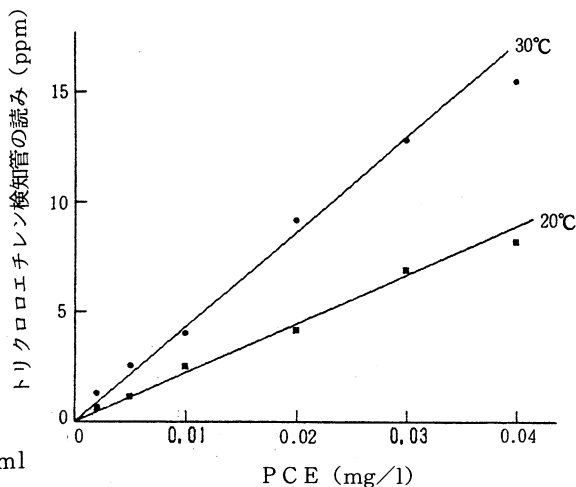


図4 PCEの検量線

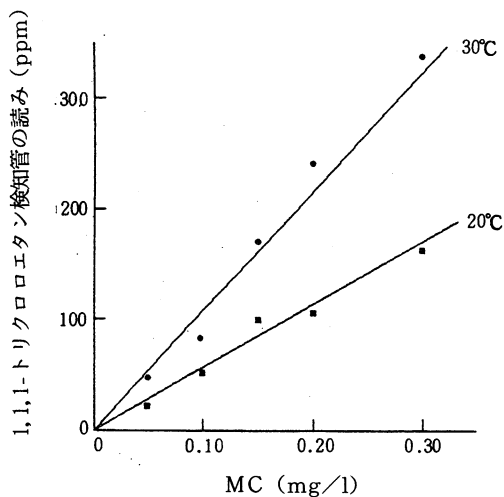


図5 MCの検量線

4 他の物質の影響

検知管は単純な酸化および呈色反応であるため、ハロゲンや他のハロゲン化有機溶剤、酸性ガス等によって類似の反応を示す。井戸水・水道水の検査において、他に反応の可能性のある物質を表2, 3に示した。トリクロロエチレン検知管はtrans 1,2-dichloroethane及びcis 1,2-dichloroethaneにも反応した。また、TCEとPCEの両方に反応するのでこれらの物を別々に測定することはできなかった。

表2 TCE検知管による各物質の相対感度と定量限界値 (30℃)

物質名	相対感度	定量限界値 ($\mu\text{g}/\text{l}$) ²⁾
trichloroethylene	1.0	1.7
tetrachloroethylene	2.0	0.9
1,1,1-trichloroethane	N.D ¹⁾	-
chloroform	N.D	-
bromodichloromethane	N.D	-
dibromochloromethane	N.D	-
bromoform	N.D	-
carbontetrachloride	N.D	-
1,1-dichloroethane	N.D	-
1,2-dichloroethane	N.D	-
trans 1,2-dichloroethylene	0.64	2.9
cis 1,2-dichloroethylene	0.64	2.9
dichloromethane	N.D	-

1) 1.0mg/lでも変色しない場合をN.Dとした
2) 定量限界値は検知管の検知限度から計算した

1,1,1-トリクロロエタン検知管は、MCにくらべれば感度は低い但他的低沸点有機塩素化合物とも類似の反応を示した。

残留塩素による呈色反応はトリクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの両検知管とも通常の濃度では見られなかった。

5 塩析

気液分配率を上げるため種々の塩析剤を検討したところ、 Na_2SO_4 が最も塩析効果が大きく本法に適していた。ECDガス chromatographで測定した塩析効果を図6に示した。塩析することにより感度が最高4~7倍上昇し、定量限界値をさらに下げることが可能である。

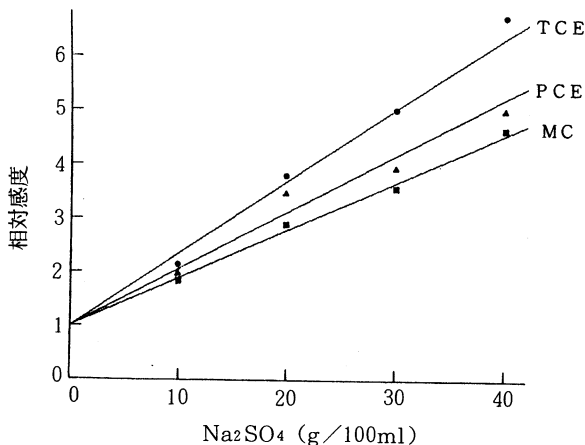


図6 Na_2SO_4 による塩析効果 (30℃)

表3 MC検知管による各物質の相対感度と定量限界値 (30℃)

物質名	相対感度	定量限界値 ($\mu\text{g}/\text{l}$) ²⁾
trichloroethylene	0.53	19
tetrachloroethylene	0.08	130
1,1,1-trichloroethane	1.0	10
chloroform	0.16	63
bromodichloromethane	0.33	30
dibromochloromethane	0.33	30
bromoform	0.14	71
carbontetrachloride	N.D ¹⁾	-
1,1-dichloroethane	0.80	13
1,2-dichloroethane	0.14	71
trans 1,2-dichloroethylene	0.46	22
cis 1,2-dichloroethylene	0.43	23
dichloromethane	0.11	91

1) 1.0mg/lでも変色しない場合をN.Dとした
2) 定量限界値は検知管の検知限度から計算した

6 ECDガス chromatograph法との比較

実際の井戸水及び水道水でヘッドスペース検知管法とECDガス chromatograph法を比較したところ、汚染された試料水では変動係数が21%とかなりのバラツキがあるものの、スクリーニング用としては十分な値が得られた。また、一部の試料水においてECDガス chromatograph法でTCE、PCEがN.Dの時にもトリクロロエチレン検知管がわずかに呈色したが、この試料水を煮沸すると呈色せず、検知管に反応する他の低沸点化合物を含んでいたと考えられる。

考察

工場排水のPCEの測定に検知管が利用できることが報告されており^{1,2,7)}、この原理を基にして排水中溶剤の測定器も市販されている。しかし、飲用水中のPCE、TCEの基準は工場排水の基準よりはるかに低いので、この方法で水道水の基準値レベルまで測定することは困難であった。そこで、本法ではさらに大量のヘッドスペースガスを検知管に残らず導入し、水道水の基準値以下にまで定量限界値を下げる事ができた。また、密封系による分析方法を採用したため、今までのような開放系の容器で直接ガスを採取する方法にくらべ、低濃度における測定誤差が少なくなっている。さらに、1,1,1-トリクロロエタン検知管を使用することにより飲用水中のMCも測定できるようになった。TCEは0.03mg/l、

PCEは0.01mg/l, MCは0.3mg/lが水道水の暫定的水質基準であるが, 本法では30℃で基準値の1/30から1/5の濃度まで測定することができる。また, 冬期の温度が低い場合でも基準値レベルの検出には十分の余裕がある。

Na₂SO₄等で塩析すればさらに感度を数倍上げることも可能であり, 試料水の量も少なくできるが, 塩析剤を大量に必要とするので試料水の量を多くした方が実用的であった。しかし, 試料水の量の少ない時などには塩析も有効と考えられる。

また, 本法では試料水の注入速度の変化にともない, 検知管に入っていき気相の注入速度や圧力が変化し, 測定値にバラツキがおこることも考えられたが, 20ml/minから200ml/minの範囲内では測定値に差はみられなかった。このことから試料水の注入速度は, この範囲内であればさほど正確に調整する必要はないものと思われる。

水道水中の残留塩素は通常の濃度では影響がなかった。1,1,1-トリクロロエタン検知管は水道水中に含まれるトリハロメタン類とも若干反応したが, トリハロメタン類は含有量の最も多いクロロホルムでも通常0.03mg/l以下であり, MCの水質基準値は0.3mg/lと高いので, 3物質のスクリーニングにはほとんど影響がないと考えられる。また, ヘッドスペース法は試料水中の油分により気液分配率が低下することが知られている⁸⁾が, 井戸水・水道水では油分が測定結果に誤差を与えるほど多量に存在することはほとんどないのでこの点も問題ないといえよう。他の低沸点有機塩素化合物で検知管を呈色させるものもあり, TCE等に次ぐ地下水汚染物質として, これらも検出できる本分析法はスクリーニングテスト用として有効なものである。

低沸点有機塩素化合物を測定する他の方法としては, FID付のガスクロマトグラフを使用する方法^{9,10)}等も報告されている。しかし, 本分析法は安価で操作が簡単であり特殊な装置を全く必要としない。従って, 現場検査や保健所・水道局等における数多い試料のスクリーニングに適している。また, ECDガスクロマトグラフを使用する

前に, 試料水のおよその濃度を知りたいというときにも便利であろう。

なお, ガステック社製の検知管を使用しても同様の測定に使用できるが, 反応物質の検知感度は光明理化学社のものとの間にかかなりの差が認められる。したがって, その場合は検量線もガステック社製の検知管を使用して検討したものでなければならぬ^{4,5)}。

要 約

検知管による飲料水中の低沸点有機塩素化合物の分析方法を改良してさらに定量限界値を下げ, 操作を容易にした。トリクロロエチレン等3物質については水道水の暫定基準値以下の濃度まで測定できるので, 多数の水道水や地下水の分析をおこなう場合のスクリーニング試験や現場検査用の分析法として適している。また, その他の低沸点有機塩素化合物のスクリーニング試験にも応用することができる。

文 献

- 1) 竹田一郎: 分析化学. **34**, 203 (1985)
- 2) 竹田一郎: 分析化学. **35**, 808 (1985)
- 3) 長田健太郎, 松村宏: 山口県衛生研究所年報. (28), 46~47 (1985)
- 4) 長田健太郎, 松村宏: 第34回山口県公衆衛生学会研究発表要旨集. 114~115 (1987)
- 5) 長田健太郎, 松村宏: 第24回全国衛生科学技術協議会年会講演集. 116~117 (1987)
- 6) 西田耕之介ほか: 臭気の研究. **20**, 203~213 (1989)
- 7) 山田健二郎ほか: 第21回水質汚濁学会講演集. 195~196 (1987)
- 8) 昭和59年度環境庁委託業務結果報告書. 水質分析方法検討調査(地下水汚濁物質分析検討調査), 川崎市
- 9) 大橋則雄ほか: 日本公衆衛生学会講演要旨集. 385 (1981)
- 10) 矢口久美子ほか: 日本公衆衛生学会講演要旨集. 772 (1985)