

# SPME法による低沸点有機化合物の測定

渡辺由香里 小林規矩夫

Determination of Volatile Organic Compounds Using Solid Phase Microextraction - GC/MS Method

Yukari WATANABE and Kikuo KOBAYASHI

トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンなどの低沸点有機化合物(以下VOCと記す)による環境汚染は従来から大きな問題となっていたが, 1993年の水質汚濁に係る環境基準, 特定事業場の排水基準などの改正に際し, 多くのVOCが基準項目となった。

これらのVOCの測定方法として公定法ではパーズ&トラップ法, ヘッドスペース法, 溶媒抽出法が採用されている<sup>1,2)</sup>が, その方法にはそれぞれ特徴があり, 測定対象試料によって使い分けられている。パーズ&トラップ法は, 非常に感度がよく幅広いVOCに適用できることから, 低濃度試料の一斉分析に適している<sup>3,4)</sup>が, VOCが高濃度に含まれている試料や浮遊物などで汚濁している試料には, 不都合な点がある。また, ヘッドスペース法は感度, 精度の面で, 溶媒抽出法は感度, 特に揮発しやすいVOCの測定が困難など欠点がある。

このように, 環境水, 事業場排水などのVOCの測定には, 幅広い濃度範囲に適用でき, 多成分同時に測定が可能な方法が望まれている。

そこで今回, 操作が簡便, 迅速で, 溶媒を使用しない測定法として注目されている固相マイクロ抽出法(Solid Phase Micro Extraction 以下SPME法と記す)を用いてVOCの一斉分析を試み, そのSPME法の特性と, 公定法による測定の前段階のスクリーニング法としての適用性について検討した。

## 実験方法

### 1. 試薬

VOCの標準試薬は, 23成分混合試薬(23VOCについてそれぞれ2.5mg/mlメタノール溶液 ジーエルサイエンス社製)を用いた。これをメタノールで50mg/lに希釈して標準液とした。

安定同位体標識化合物 1, 1, 1-Trichloroethane-d 3

(CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES 社製)は, メタノールで濃度50mg/lに希釈して用いた(以下内標準物質と記す)。

塩化ナトリウムは, 残留農業試験用(和光純薬社製)を180℃で一夜加熱後, 放冷したものを用いた。

その他の試薬は, 残留農業分析試薬(和光純薬社製または関東化学社製)を用いた。

試料調整用の水は, 市販のミネラルウォーター(イオンウォーター, ブルボンK.K.製)を使用直前に開封して用いた。

### 2. 器具および装置

固相マイクロ抽出ユニットは, 手動サンプリング用SPMEホルダー(スペルコ社製)に非化学結合型100μmポリジメチルシロキサン(PDMS)型ファイバーアセンブリーを装着して用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析計(以下GC/MSと記す)は, ガスクロマトグラフ(ヒューレットパッカード社製5890型)と, 質量分析計(日本電子社製AX505W型)を用いた。

### 3. 測定方法

#### 1) 標準試料の調整

20ml用バイアルビンに, 塩化ナトリウム5gとマグネットを入れ, 使用直前に180℃で約2時間加熱し, 放冷する。これに水を20ml加え, ただちにシリコンセプタムおよびアルミシールで密栓する。マイクロシリンジでVOC標準液と内標準物質40μlを加え, さらにメタノールを計200μlとなるように添加する。

#### 2) SPME法による測定方法

測定操作の概略は図1に示した。

バイアルビンに40℃の水浴中に入れ, マグネチックスターラーで攪拌しながら次の操作を行なう。SPME装

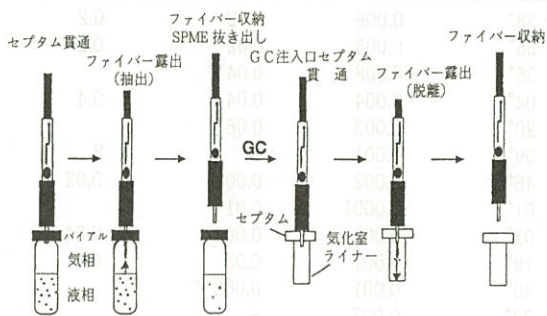


図1 SPME法による試料抽出、脱離/GC導入  
(スペルコジャパンテキスト参照)

置のセプタムピアシングニードルをバイアルピンのセプタムに貫通させ、プランジャーを押し下げる。コーティングシリカファイバーを気相に10分間露出させ、シリカファイバーと気相を吸着平衡させる。なお、このコーティングシリカファイバーはあらかじめ200℃のヘリウムガス気流中で30分間加熱、放冷しておく。シリカファイバーをセプタムピアシングニードルに格納して、バイアルピンから引き抜く。

GC注入口(220℃)にセプタムピアシングニードルを貫通させ、シリカファイバーを10分間露出し、シリカファイバーに吸着されているVOCを熱脱離し、GC分離カラムに導入しVOCを定量する。

なお、このSPME抽出条件は文献<sup>5~7)</sup>を参考にしている。

#### 4. GC/MS測定条件

ガスクロマトグラフ条件

カラム: Vocol (スペルコ社製 長さ60m 内径0.32mm, 膜厚3.0 $\mu$ m)

オープン温度: 40℃ (5min) - 8℃/min - 150℃ - 15℃/min - 260℃

注入口温度: 220℃

注入法: スプリット、スプリットレス法 (パーズ開始時間, 注入5分後)

キャリアーガス: ヘリウム (15psi)

質量分析計条件

インターフェイス温度: 250℃

イオン化法: EI法 (70eV)

検出法: SIM法

測定質量数 (m/z): 表1に示した。

### 1. GC/MSのクロマトグラムなど

対象とした23VOCと内標準物質の、測定質量数(m/z)と保持時間(以下RTと記す)を表1に、TIC (Total Ion Chromatogram) を図2に、また、SIM (Selected Ion Monitoring) クロマトグラムを図3に示した。

今回用いた測定条件での23VOCのRTは、約8分~26分の範囲にあり、内標準物質のRTは14分であった。

23VOCのピーク分離状況は図2に示すように、20VOCが分離され、ピーク番号の8, 9のベンゼンと1, 2-ジクロロエタン、また、19, 20のm-キシレンとp-キシレンは分離できなかった。このうち、ベンゼンと1, 2-ジクロロエタンについては、測定質量数が異なることから分離定量が可能であったが、m-キシレンとp-キシレンは測定質量数も同じで分離定量ができないため、同一成分として扱いm, p-キシレンとした。

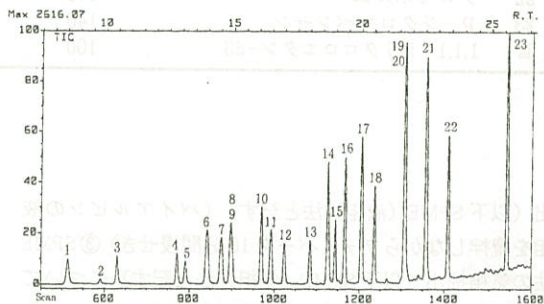


図2 23VOCのTIC  
(ピーク上の番号は表1の成分番号に対応)

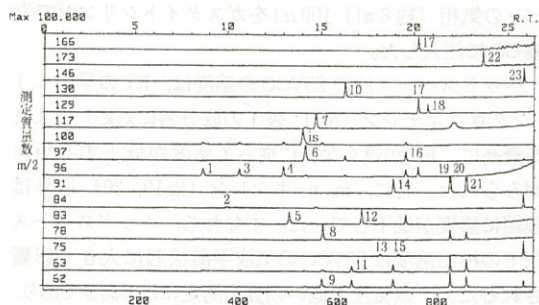


図3 23VOCのSIM  
(ピーク上の番号は表1の成分番号に対応)

### 2. 測定方法の検討

23VOCについて同様に調整した試料を用いて ① ヘッドスペース法 (気相をGCに注入) ② SPME法の液相抽



表1 測定条件と基準値

単位：mg/l

No.	成分名	測定質量数	保持時間	定量下限値	環境基準値	排水基準値
1	1,1-ジクロロエチレン	96	8' 38"	0.006	0.02	0.2
2	ジクロロメタン	84	9' 55"	0.005	0.02	0.2
3	トランス-1,2-ジクロロエチレン	96	10' 36"	0.008	0.04**	
4	シス-1,2-ジクロロエチレン	96	13' 04"	0.004	0.04	0.4
5	クロロホルム	83	13' 20"	0.003	0.06**	
6	1,1,1-トリクロロエタン	97	14' 09"	0.001	1	3
7	四塩化炭素	117	14' 46"	0.002	0.002	0.02
8	ベンゼン	78	15' 01"	0.0001	0.01	
9	1,2-ジクロロエタン	62	15' 01"	0.001	0.004	0.04
10	トリクロロエチレン	130	16' 19"	0.001	0.03	0.3
11	1,2-ジクロロプロパン	63	16' 40"	0.001	0.002**	
12	プロモジクロロメタン	83	17' 33"	0.003	—	
13	シス-1,3-ジクロロプロペン	75	18' 10"	0.002	0.002	0.02
14	トルエン	91	18' 55"	0.0003	0.6**	
15	トランス-1,3-ジクロロプロペン	75	19' 11"	0.002	0.006	
16	1,1,2-トリクロロエタン	97	19' 33"	0.002	0.006	0.06
17	テトラクロロエチレン	129	20' 08"	0.001	0.01	0.1
18	ジプロモクロロメタン	129	20' 41"	0.002	0.1	
19	m-キシレン	91	21' 50"	0.004	0.4**	
20	p-キシレン	91	21' 50"	0.004	0.4**	
21	o-キシレン	91	22' 44"	0.002	0.4**	
22	プロモホルム	173	23' 32"	0.002	0.09	
23	p-ジクロロベンゼン	146	25' 43"	0.002	0.3**	
is	1,1,1-トリクロロエタン-d3	100	14' 00"			

\* 内標準物質

\*\* 要監視項目の指針値（環境庁）

出（以下SPME（液相）法と記す）（バイアルビンの液相を攪拌しながらファイバーを10分間浸せき）③SPME法の気相抽出（以下SPME（気相）法と記す）について比較検討を行なった。その結果を表2に示す。

ヘッドスペース法とSPME（液相）法の感度は、各VOCについてSPME（気相）法に対する相対感度で示した。なお、今回用いたヘッドスペース法は、バイアルビンの気相（約6ml）100μlをガスタイトシリンジで直接GCに注入した。

ヘッドスペース法の23VOCの感度は、RTの早い1,1-ジクロロエチレン（No.1 表1の成分名に対応）の2.51を最高に、RTが遅くなるに従って感度が低下する傾向がみられた。特に、m, p-キシレン（No.19, 20）以降は極端に感度が低下していた。すなわち、ヘッドスペース法での検出感度は23VOCの気液平衡状態に大きく影響されるため、蒸気圧の低い物質の測定には向きであり、23VOCの一斉分析への適用は、困難と思われた。

次に、SPME（液相）法と、SPME（気相）法を比較すると（表2）、両者の感度はほぼ同様な傾向を示したが、SPME（液相）法はプロモホルム（No.22）、p-ジクロロベンゼン（No.23）が低感度となっていた。また、この方法は、再現性も悪く13VOCの変動係数（以下CV%と記す）が20%を越えていた。

表2 抽出方法の違いによる感度の比較

No.	ヘッドスペース*	SPME法（液相）**	SPME法（気相）***	PT法****
1	2.51	1.12	0.49	1.75
2	2.60	0.87	0.25	2.52
3	1.66	0.97	0.52	1.71
4	1.02	0.80	0.68	1.73
5	1.09	0.93	0.64	1.64
6	0.65	1.24	1.00	1.00
7	0.63	1.52	0.50	0.74
8	0.61	0.91	4.36	3.64
9	1.09	0.92	0.05	0.00
10	0.50	1.62	0.12	0.90
11	0.62	1.16	0.10	0.97
12	0.44	0.91	0.70	1.23
13	0.35	1.01	0.35	1.47
14	0.20	1.28	5.77	3.23
15	0.26	0.96	0.27	1.05
16	0.20	0.80	1.10	0.65
17	0.30	1.80	0.17	0.65
18	0.33	1.07	0.03	0.68
19, 20	0.05	1.12	5.91	5.13
21	0.06	1.06	8.80	2.57
22	0.00	0.00	0.13	0.32
23	0.01	0.11	2.42	1.25

\*, \*\* 各成分のSPME（気相）抽出法に対する相対感度

\*\*\* 1,1,1-トリクロロエタンに対する相対感度

\*\*\*\* パージ&amp;トラップGC/MS法

表3 再現性と添加回収試験

No.	再現性 (n=4)		添加回収試験 (n=7)	
	CV%*	CV%**	回収率%	CV%
1	8.6	2.0	95.8	10.0
2	8.5	10.5	89.2	13.2
3	8.4	2.6	100.4	9.4
4	7.8	2.0	104.1	10.0
5	6.4	2.9	104.2	6.8
6	12.3	0.8	99.3	0.9
7	9.2	5.0	88.7	7.9
8	5.3	5.4	101.5	9.6
9	14.1	6.6	103.7	13.6
10	6.0	7.2	95.9	8.4
11	5.4	12.7	99.8	7.4
12	6.2	5.4	95.4	7.7
13	2.4	8.6	108.4	9.8
14	10.9	6.0	104.1	11.8
15	4.4	6.8	108.1	13.1
16	7.8	5.3	96.8	10.3
17	9.8	2.7	101.0	12.7
18	11.7	7.6	99.6	14.5
19,20	15.4	9.8	104.4	12.0
21	17.0	10.4	106.4	16.0
22	4.1	10.1	94.1	11.2
23	17.3	12.0	97.9	17.7

\* ピーク面積  
\*\* 内部標準物質との相対比

さらに、SPME (液相) 法を事業場排水などに適用する場合には、ファイバーを直接液相に浸せきすることから、油分、浮遊物質などの妨害も考えられた。

一方、SPME (気相) 法は 1,1,1-トリクロロエタン (No.6) を基準に相対感度をみると、1,2-ジクロロエタン (No.9)、ジブromクロロメタン (No.18) が感度が低かったが、他の VOC はいずれも感度に問題はなかった。特にベンゼン環を有するベンゼン (No.8)、トルエン (No.14)、キシレン (No.19, 20, 21)、P-ジクロロベンゼン (No.23) が高感度であった。また、ヘッドスペース法に比べ、RT の遅い VOC で感度低下がみられなかったことは、気液平衡だけでなくファイバーへの吸着平衡による濃縮が行われていると考えられた。

参考に、23VOC をバージ&トラップ法 (PT 法) で測定した 1,1,1-トリクロロエタン (No.6) に対する相対感度<sup>3)</sup>を表2に示した。この方法では試料中の VOC のほぼ全量が GC へ導入されることから、各 VOC の GC/MS での感度を示していると考えられる。この値と SPME (気相) 法の感度を比較すると、SPME (気相) 法はベンゼン (No.8) などに感度の増加がみられ、ヘッドスペース法の感度に照らすとファイバーへの吸着性が高いこと、および、ジクロロメタン (No.2)、1,2-ジクロロプロパン (No.11) などは吸着性が低いことが考えられた。

以上から環境水、排水中の VOC の一斉分析には、

SPME (気相) 法が優れていると考え、以下、SPME (気相) 法で検討を行った。

### 3. 再現性の検討

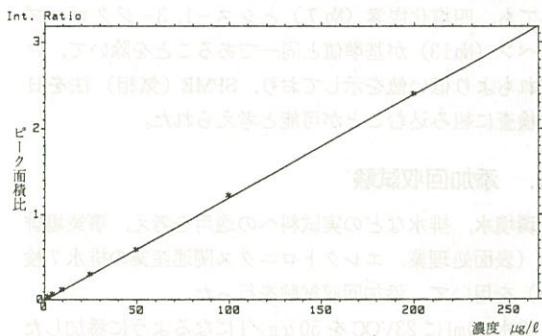
23VOC の各成分とも 50  $\mu\text{g}/\text{l}$  の試料を用いて、SPME (気相) 法の測定精度 (n=4) について検討した。ピーク面積から算出した CV% と内標準物質との相対比から算出した CV% を、表3に示した。

ピーク面積の CV% は 4.1~17.3% に、内標準物質との相対比の CV% は 0.8~12.7% の範囲にあり、内標準物質との相対比を用いたほうが精度がよくなっていた。特に内標準物質を用いた 1,1,1-トリクロロエタン (No.6) の CV% は 0.8% と、良好な結果であった。しかし、1,2-ジクロロプロパン (No.11)、シス 1,3-ジクロロプロパン (No.13) などは逆に CV% が大きくなっていった。

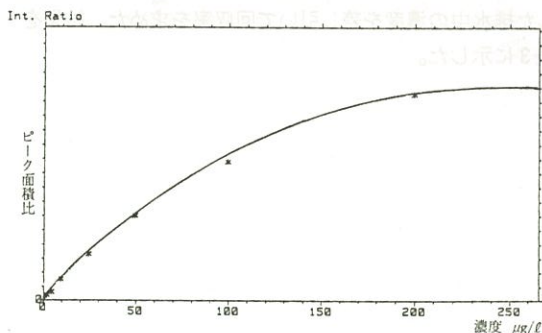
1,1,1-トリクロロエタン (No.6) の上記の結果から SPME (気相) 法をより精度よく測定するためには、分析対象 VOC のそれぞれに安定同位体標識化合物を用いるか、RT や質量数などの性状の似かよった内標準物質を用いることが必要と考えられた。

### 4. 検量線

VOC 濃度 2.5, 5.0, 10, 25, 50, 100, 200  $\mu\text{g}/\text{l}$  の試料 (20ml) に内標準物質とメタノールを添加し、検量線を作成した。代表的な検量線を図4に示した。



(a) 1,1,1-トリクロロエタン



(b) テトラクロロエチレン

図4 検量線



23VOCの検量線は2種類に区分された。図4(a)を示すVOCは $200\mu\text{g}/\text{l}$ の濃度まで直線性を示し、1,1-ジクロロエチレン(No.1),ジクロロメタン(No.2)などの検出感度の悪い12VOCが該当した。なお、これらの12VOCの濃度とピーク面積比の相関係数は $1.000\sim 0.994$ の範囲であった。

また、図4(b)はベンゼン(No.8),キシレン(No.19, 20, 21)などの検出感度の高い12VOCが該当し、二次曲線的な曲線を示しているが、 $2.5\sim 100\mu\text{g}/\text{l}$ まではほぼ直線的であった。同様に相関係数は $0.984\sim 0.901$ の範囲であった。

今回のSPME(気相)法の条件は直線範囲がやや狭いが、測定の際に試料を少量にすることで、液相と気相との容積比が変わり、より広い濃度範囲の測定が可能になると考えられる。

## 5. 定量下限値

定量下限値は、 $2.5\mu\text{g}/\text{l}$ の試料のSIMクロマトグラムからS/N比3を用いて算出した。結果は表1に示した。

23VOCの定量下限値は、最も低いベンゼン(No.8)の $0.0001\text{mg}/\text{l}$ から最も高いトランス-1,2-ジクロロエチレン(No.3)の $0.008\text{mg}/\text{l}$ の範囲にあった。この値は表1に示した事業場の排水基準値を下回っており、また、水質汚濁に係る環境基準値、要監視項目の指針値と比較しても、四塩化炭素(No.7)とシス-1,3-ジクロロプロペン(No.13)が基準値と同一であることを除いて、いずれもより低い値を示しており、SPME(気相)法を日常検査に組み込むことが可能と考えられた。

## 6. 添加回収試験

環境水、排水などの実試料への適用を考え、事業場排水(表面処理業、エレクトロニクス関連産業の排水7検体)を用いて、添加回収試験を行った。

排水20mlに23VOCを $50\mu\text{g}/\text{l}$ になるように添加した試料について、SPME(気相)法で定量し、同時に定量した排水中の濃度を差し引いて回収率を求めた。結果を表3に示した。

23VOCの回収率は、四塩化炭素(No.7)の88.7%からシス-1,3-ジクロロプロペン(No.13)の108.4%の範囲にあり、23VOCの平均は99.9%と良好な結果が得られた。

また、CV%も1,1,1-トリクロロエタン(No.6)の0.9%からP-ジクロロベンゼン(No.23)の17.7%の範囲にあり、良好な再現性が得られた。

## ま と め

固相マイクロ抽出(SPME)法の気相抽出を用いて、環境水、事業場排水中の低沸点有機化合物の一斉分析について検討し、次の点が明らかとなった。

- 1 ヘッドスペース法、SPME法の液相抽出、SPME法の気相抽出を比較検討した結果、VOCの一斉分析には感度、再現性の面で、SPME法の気相抽出が優れていた。
- 2 SPME法気相抽出の再現性は、内標準物質を用いると良好な結果となり、再現性が増した。さらに、複数の内標準物質を検討することにより、精度よい測定が可能と考えられた。
- 3 事業場排水を用いた添加回収試験の結果、良好な再現性、回収率が得られた。

以上からSPME法の気相抽出は、環境水、事業場排水などのVOCの測定に際し、公定法の前段階のスクリーニング法として、有効であることが明らかとなった。

## 文 献

- 1 厚生省：水質基準に関する省令、1992年12月21日、厚生省省令第69号(1992)
- 2 日本規格協会：JIS K0125(1992)
- 3 加藤寛久ら：水道協会雑誌、62、(9)41~51(1993)
- 4 市原啓子ら：用水と排水、37、(6)5~10(1995)
- 5 安藤良ら：用水と排水、37、212~218(1995)
- 6 佐藤弘子ら：福島県公研年報、13、80~82(1996)
- 7 吉牟田博子ら：用水と排水、38、207~214(1996)
- 8 小林浩ら：未発表資料