

(5) オートサンプラーを使用したガスクロマトグラフ分析装置によるトリクロロエチレン等の分析

鶴 淳嗣, 吉牟田博子, 竹下 勇
古賀 靖浩

1 はじめに

平成元年に水質汚濁防止法の一部改正が行われ、地下水中のトリクロロエチレン等の定期的な水質測定が定められた。佐賀県でも年次計画による監視体制がとられ平成2年度は、公害センターと衛生研究所で合計224本の井戸水の検査を行う計画である。県内の地下水の調査結果によっては、追跡調査その他の実施の必要性から、分析検体数は増加する可能性がある。そこでそれに対応するため、オートサンプラーを購入しガスクロマトグラフによる自動分析装置で検査を行うために、従来のJIS法との比較検討を試みたのでその結果を報告する。

2 分析装置

(1) ガスクロマトグラフ分析装置本体

島津社製ガスクロマトグラフGC-14A (クリーンECD付き)

(2) オートサンプラー

島津社製ヘッドスペースガスサンプラーHSS-1A 100V 300VA

(3) 恒温水槽

アドバンテック東洋社製ラボサーモクールLCH-4V 100V 1,150VA

(4) コンプレッサー

東芝社製レシプロエアコンプレッサーGP516-25V 100V 340VA

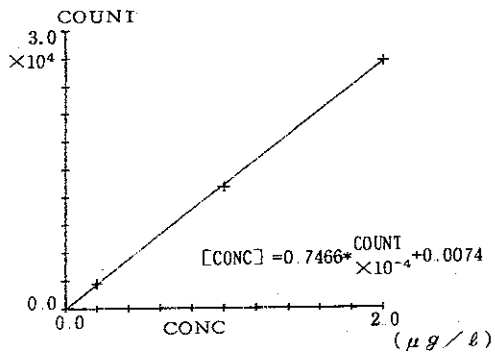
3 調査方法

JIS用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験法JIS K0125¹⁹⁸⁷ (以下JIS法という)の5.2ヘッドスペースガスクロマトグラフ法に準じて試験、検査をおこなった。また、バイアル用ゴム栓は、四ふっ化エチレン樹脂をコーティングしたガスクロ工業社製のものを用い、バイアルびんは容量10mlのものを用いた。

4 調査と結果

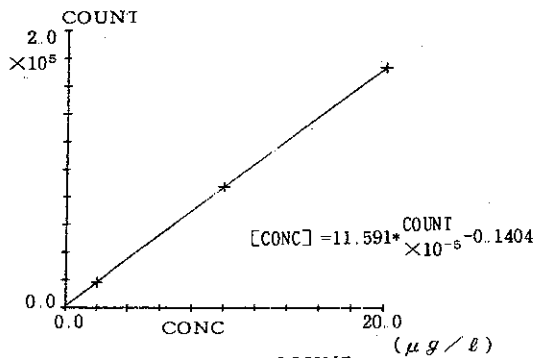
(1) 検量線

JIS法では、ヘッドスペース法で用いるバイアルびんは50mlのものと指定している。しかし、このオートサンプラーのサンプルラックには容量10mlバイアルびんしか入らない設計である。そこで、10mlのバイアルびんを用いても、JIS同様かそれ以上の精度で検査が行えるか調べるため、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンの検量線をJIS法の定量範囲と、その10倍の範囲で作成したところ図-1~6のような結果であった。



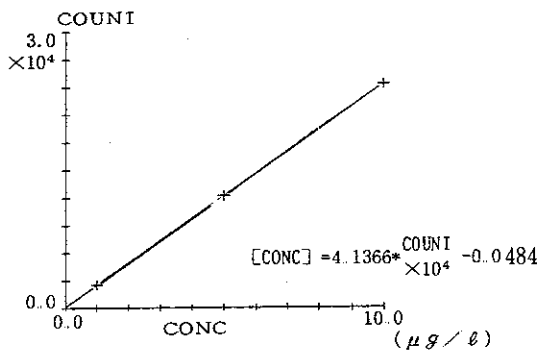
STD NO.	CONC (μg/l)	COUNT × 10 ⁴
1	0.2	0.267
2	1.0	1.313
3	2.0	2.676

☒-1 111-TRICHLOROETHANE



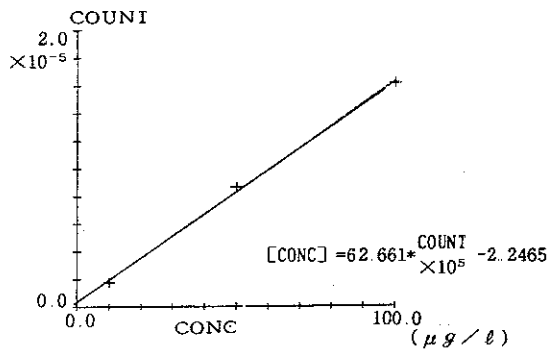
STD NO.	CONC (μg/l)	COUNT × 10 ⁵
1	2.0	0.184
2	10.0	0.876
3	20.0	1.737

☒-2 111-TRICHLOROETHANE *10



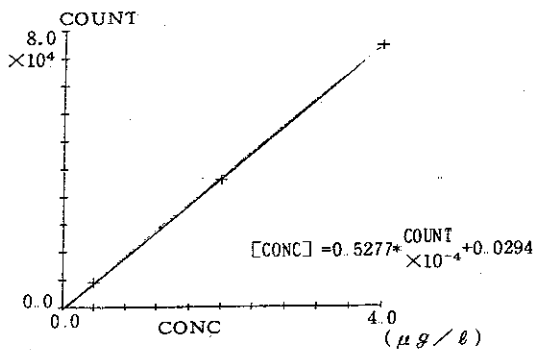
STD NO.	CONC (μg/l)	COUNT × 10 ⁴
1	1.0	0.252
2	5.0	1.223
3	10.0	2.428

☒-3 TRICHLOROETHYLENE



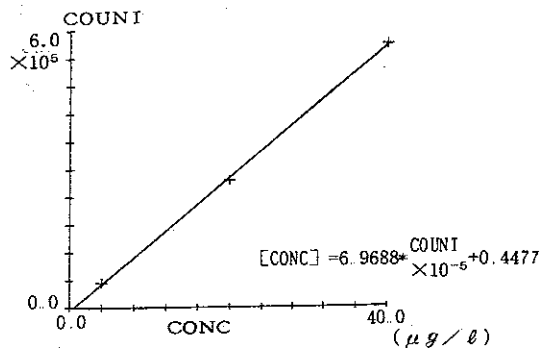
STD NO.	CONC (μg/l)	COUNT × 10 ⁵
1	10.2	0.177
2	50.0	0.867
3	100.0	1.617

☒-4 TRICHLOROETHYLENE *10



STD NO.	CONC (μg/l)	COUNT × 10 ⁴
1	0.4	0.728
2	2.0	3.688
3	4.0	7.545

☒-5 TETRACHLOROETHYLENE



STD NO.	CONC (μg/l)	COUNT × 10 ⁵
1	4.0	0.539
2	20.0	2.753
3	40.0	5.699

☒-6 TETRACHLOROETHYLENE *10

これらのグラフに表すとおり、3物質ともに、JISの定量範囲の10倍まで、直線性のある検量線を示すことがわかった。

(2) 希釈誤差

次に、10mlのバイアルびん中で、どれくらいまで希釈しても、結果に誤差がないかを調べた。検体に、県内のクリーニング業者の排水を用いて、排水中の1,1,1-トリクロロエタンについて、100倍、50倍、25倍、20倍、10倍、と段階的に希釈して希釈倍率をかけて計算し、計算値の誤差の広がりを調べた。(図-7)

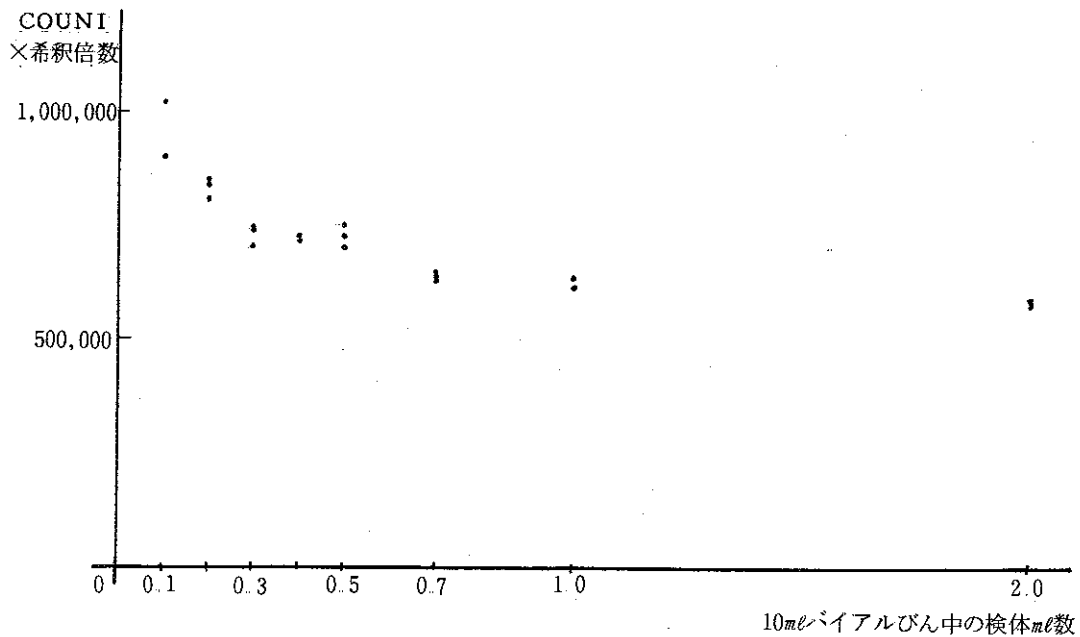


図-7 希釈の誤差の検討

図-7の、縦軸は定量されたカウント数に、希釈した倍数をかけたものを、横軸には、容量の10mlのバイアルびん中の検体の内容量を表している。横軸が0.2というのは、検体を0.2mlバイアルびんに入れて全量を10mlにしたものである。50倍に希釈している。内容量0.7mlより検体が少ない場合は、希釈誤差が多くなって来たが、0.7mlより検体が多い場合は、数値が一定になっている。容量10mlのバイアルびんに検体を1ml入れて、希釈液で10mlに定量すれば大きな希釈誤差はない。JIS法には、50mlの容量のバイアルびんで、10倍希釈まで示されている。容量10mlのバイアルびんでも、同様に10倍までは希釈誤差がないことがわかった。

(3) オートサンプラーの繰り返し誤差

オートサンプラーを使った検査での繰り返し誤差を調べるために、同一検体を10本自動注入させてカウントされる面積の標準偏差、及び変動係数を算出してみた。(表-1)

表-1 繰り返し誤差

検体 A (カウント)		検体 B (カウント)		検体 C (カウント)	
No. 1	14549	No. 1	112611	No. 1	20738
2	14612	2	111524	2	20492
3	14544	3	114243	3	20779
4	13897	4	112977	4	20514
5	15003	5	110142	5	20450
6	14876	6	108612	6	20615
7	14429	7	107955	7	19707
8	15256	8	110671	8	21250
9	13571	9	106905	9	20550
10	13708	10	107496	10	22304
標準偏差	558.86	標準偏差	2526.52	標準偏差	668.59
変動係数	3.86%	変動係数	2.29%	変動係数	3.22%

検体Aは、検体として、県内のIC基板を製造している工場の排水の、排水中のトリクロロエチレン量を定量して、カウントした。このカウントでは、約 $5\mu\text{g}/\ell$ の濃度にあたる。

次に検体Bである。これは検体として、Aとは別の県内のIC基板を製造している工場の排水中の1.1.1-トリクロロエタンについて定量したもので、このカウント数で約 $12\mu\text{g}/\ell$ くらいの1.1.1-トリクロロエタン量であり、JIS法の定量範囲から10倍高い濃度である。この濃度でも、変動係数は、2.29%と算出された。

次の検体Cについては、検体Bと同じ工場の排水で、1.1.1-トリクロロエタンを定量した。このカウント数は、 $1.6\mu\text{g}/\ell$ くらいの1.1.1-トリクロロエタン量に相当し、JIS法の定量範囲内である。この場合も、変動係数は3.22%であった。

JIS法では、ヘッドスペース分析法で、変動係数は10~20%と記されており、変動係数についても問題はなかった。

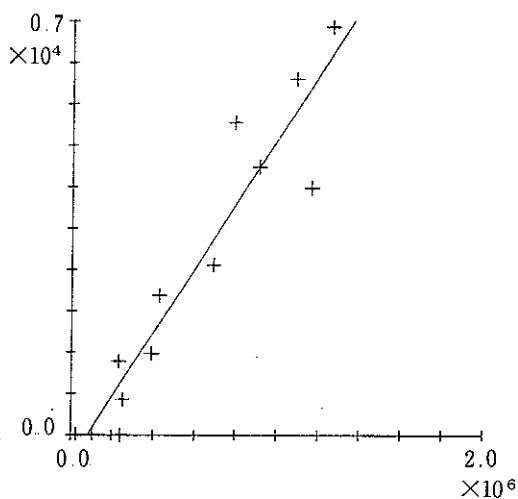
(4) シリンジ内のコンタミネーション

このサンプル自動注入装置での、シリンジの汚れについて調査した。

この装置を使って14本繰り返し検体を調べることができる。前検体を注入した後に、シリンジは、2度しごき行程があって窒素ガスで洗浄され、後の検体を注入する行程にはいる。しかし、前検体があまりに高濃度の場合には、シリンジ内のコンタミネーションがとれず、後の検体の正しい数値が得られないことが考えられる。そこで、とれくらいの濃度になるとシリンジの洗浄行程をおこなっても、汚染が洗い出せないかを調べるため、高濃度溶液を作り、その標準物質溶液の後ろにブランクをたてて、そのブランク値への影響を調べてみた。

検体には、県内のICに関連した製磁工場の排水を用いた。(図-8)

定量としているものは、トリクロロエチレンである。この横軸には、標準とした検体の高濃度溶液をカスクロに注入して得られたピークのカウント数を、縦軸には、その標準とした物質の後ろに立てたブランクに表れたコンタミネーションのカウントである。横軸と交わった点が、シリンジにコンタミネーションを起こす最低の濃度である。10万カウントまでの濃度であれば、シリンジにコンタミネーションが起らないことがわかった。10万カウントはトリクロロエチレン量で、 $60\mu g/l$ くらいに相当する。JIS法の定量範囲は $1\sim 10\mu g/l$ で、これより約10倍高いオーダーになる。もちろん、実際の測定にあたっては操作ミス等がないよう十分な注意が必要であると思われる。



STD NO.	COUNT $\times 10^6$	COUNT $\times 10^4$
1	0,0259	0,000
2	0,2544	0,060
3	0,1666	0,418
4	1,0898	0,690
5	1,0898	0,602
6	0,9138	0,454
7	0,6925	0,289
8	0,3928	0,138
9	0,2424	0,000
10	0,1062	0,000
11	0,2351	0,125
12	0,427	0,237
13	0,7942	0,529

図-8 CONTAMINATION

5 考 察

このような結果から考察すれば、10ml容量のバイアルびんを用いたサンプル自動注入装置を付けたガスクロによるトリクロロエチレン等の分析方法は、その検出能力の精度、繰り返し精度、希釈による誤差のひろがりなどの面から、JIS法と比べても、これより精度が劣らないことがわかった。また、定常的な業務の効率化を図るのに有効であるので、地下水などのトリクロロエチレン等の多数の検体の定期的な測定に利用できると思われる。

参 考 文 献

D J I S KO125¹⁹⁸⁷用水・排水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法。

2) 田中千秋ほか：佐賀県公害センター所報 第7号 昭和63年12月