

■ **水道水質分析における**  
**ページ・トラップおよびヘッドスペース**  
**-ガスクロマトグラフ-質量分析法の留意点について**

ジーエルサイエンス株式会社

CS3課 石井 一行

# 本日のテーマ

## (1) はじめに

- ✓ パージ・トラップ/ヘッドスペース法
- ✓ パージ・トラップ/ヘッドスペースの測定対象項目

## (2) 精度管理上の留意点

- ✓ 標準液の調製について
- ✓ 試料水の冷却について
- ✓ 検量線の作成について(別添14改訂)

## (3) まとめ



# はじめに -パージ・トラップ/ヘッドスペースとは?-

## (広義の) ヘッドスペース法



試料中の揮発成分を気相へ移し、  
その気相をどうGC-MSへ導くか?



液相-気相間の平衡を利用して気相を採取する方法

## スタティックヘッドスペース法

- ・スタティックヘッドスペース法

「ヘッドスペース法」と言う場合、スタティックヘッドスペース法を指すことが多い。

試料中の揮発成分を不活性ガスで連続的に追い出し捕集する方法

## ダイナミックヘッドスペース法

- ・単純ダイナミックヘッドスペース法
- ・パージ・トラップ法
- ・クローズドループストリッピング法

## その他

- ・マイクロ固相抽出法など

# ページ・トラップ/スタティックヘッドスペース法とは？

固体、液体試料を数mLから数十mL程度の密栓ガラス製容器に入れ、

一定温度で一定時間加熱・保温し、気液平衡状態とした後、気相部分の一定量を採取し、分析する方法

(分析化学用語 (基礎部門) JIS K0211より)



メリット

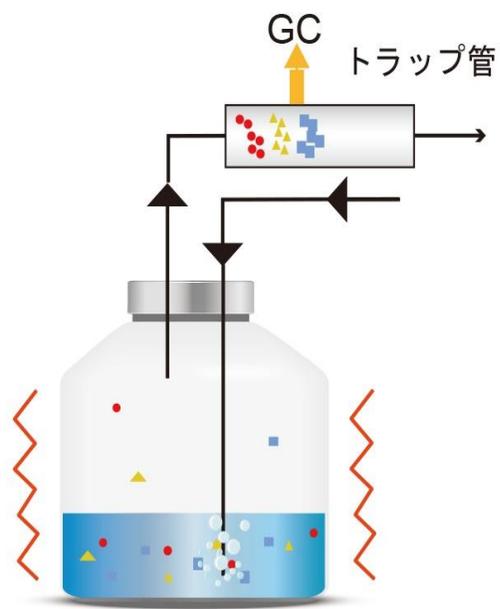
- ✓ マトリクスのGC導入を抑えやすい
- ✓ 簡便で迅速

デメリット

- ✓ 気液分配に依存するため感度や回収効率が限定されやすい
- ✓ 温度や塩析条件などにより応答が変動しやすい

## パージ・トラップ/スタティックヘッドスペース法とは？

試料に不活性ガスを通気して揮発成分を連続的に気相へ移行させ、  
トラップ管に捕集・濃縮した後、加熱脱着してGCに導入する方法



### メリット

- ✓ 濃縮効果があり、高感度化しやすい
- ✓ スタティックHSでは応答が得にくい、比較的揮発しにくい成分にも対応しやすい

### デメリット

- ✓ 装置汚染やキャリーオーバーに注意が必要
- ✓ パージ条件やトラップ条件の影響を受けやすい

# 水道水質検査における パージ・トラップ/ヘッドスペースの測定対象項目

多数の揮発性有機化合物(VOC)が対象になっている

基準項目	基準値
四塩化炭素	0.002mg/L以下
1,4-ジオキサン	0.05mg/L以下
シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04mg/L以下
ジクロロメタン	0.02mg/L以下
テトラクロロエチレン	0.01mg/L以下
トリクロロエチレン	0.01mg/L以下
ベンゼン	0.01mg/L以下
クロロホルム	0.06mg/L以下
ジブロモクロロメタン	0.1mg/L以下
ブロモジクロロメタン	0.03mg/L以下
ブロモホルム	0.09mg/L以下
総トリハロメタン (クロロホルム、ジブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン及びブロモホルム)	0.1mg/L以下
2-メチルイソボルネオール	0.00001mg/L以下
ジェオスミン	0.00001mg/L以下

水質管理目標設定項目	目標値
1,2-ジクロロエタン	0.004mg/L以下
トルエン	0.4mg/L以下
1,1,1-トリクロロエタン	0.3mg/L以下
メチル-t-ブチルエーテル	0.02mg/L以下
1,1-ジクロロエチレン	0.1mg/L以下
農薬類	検出値と目標値の比の和として、1以下

農薬	目標値
1,3-ジクロロプロペン (D—D)	0.05 mg/L
ダゾメット、メタム (カーバム) 及びメチルイソチオシアネート	0.01 mg/L (メチルイソチオシアネートとして) ※PT法
ジチオカルバメート系農薬 (ジネブ、ジラム、チウラム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンゼブ (マンコゼブ) 及びマンネブ)	0.005 mg/L (二硫化炭素として) ※HS法

参照：水質基準項目と基準値 (51項目) より抜粋  
[https://www.env.go.jp/water/water\\_supply/kijun/kijunchi.html](https://www.env.go.jp/water/water_supply/kijun/kijunchi.html)

# 水道水質検査における パージ・トラップ/ヘッドスペースにおける精度管理上の留意点

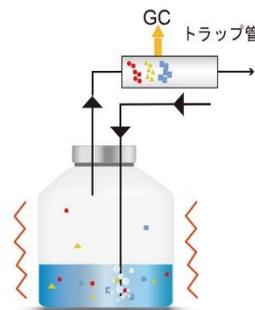
## 分析上の最適化因子

### 【ヘッドスペース】



測定条件(最適化)  
平衡化時間・平衡化温度  
塩析  
振とう  
保温(吸着点が無いように)

### 【パージ・トラップ】



測定条件(最適化)  
パージ時間・温度  
ドライパージ時間・温度  
ディソーブ時間・温度  
水分除去機能  
ベイク(キャリーオーバーしないように)

## VOC測定において共通する精度管理上の留意点

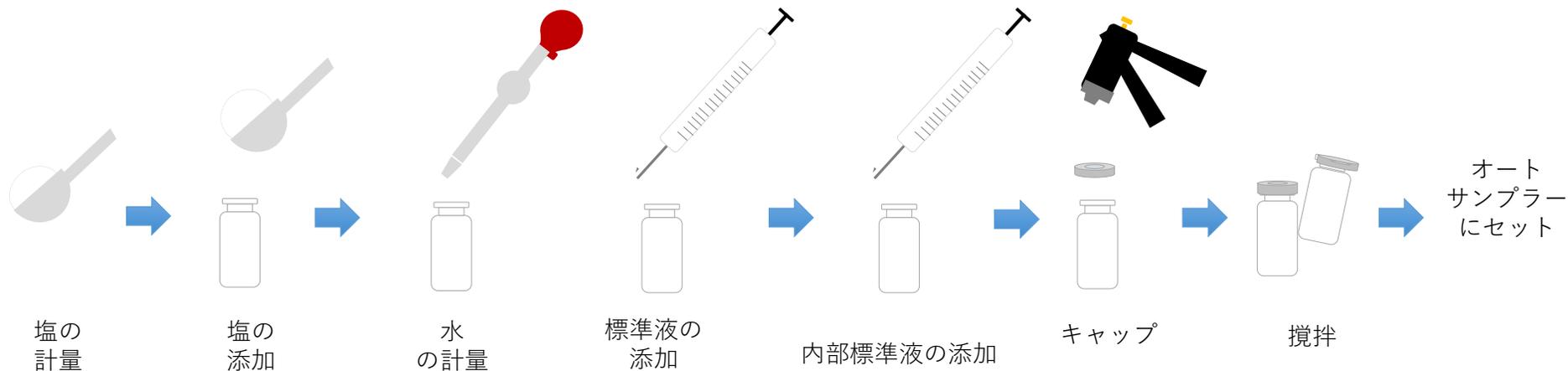
「ブランクコントロール」と「標準液・サンプルの調製」です。

今回は、「標準液およびサンプルの調製におけるポイント」について紹介します。

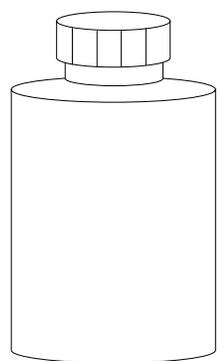


# ヘッドスペースのサンプル調製手順(例)

## 検量線用 サンプル

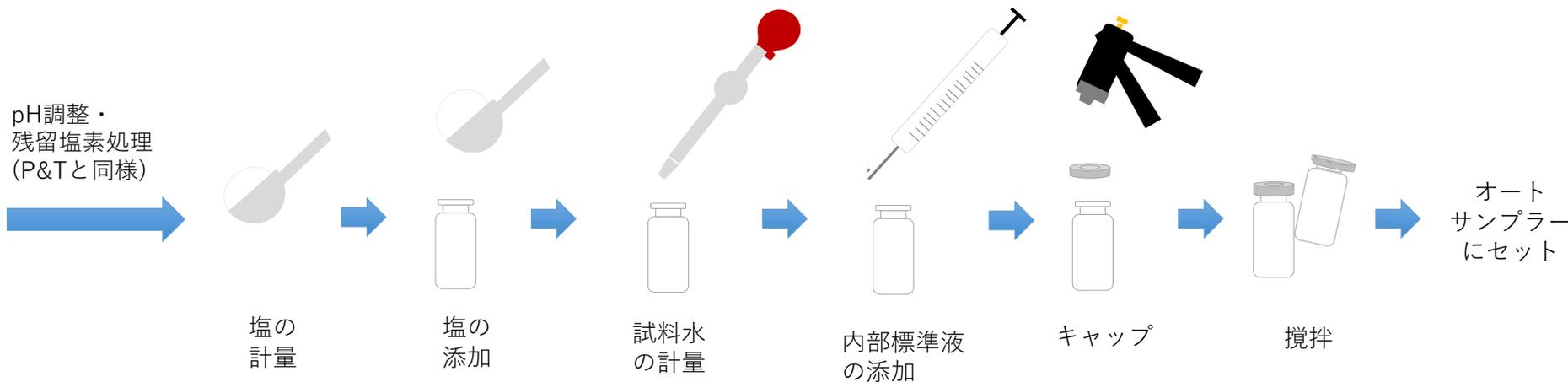


## 試料水



採水

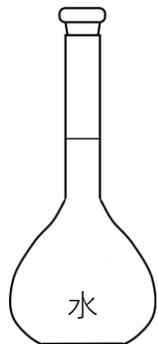
pH調整・  
残留塩素処理  
(P&Tと同様)



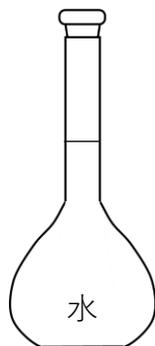


# パージ・トラップのサンプル調製手順(例)

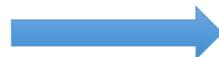
## 検量線用 サンプル



水の計量



標準液の  
添加

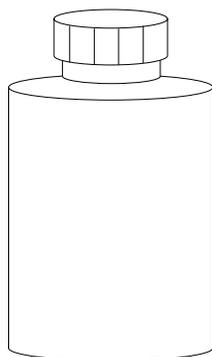


バイアルに試料を満水に  
してキャップをする



オートサンプラーにセット

## 試料水



採水

pH値が約2となるように塩酸(1+10)を  
試料10mlにつき1滴程度

残留塩素が含まれている場合には、試料1Lにつきアスコルビン酸ナトリウム0.01~0.5g又は試料1Lにつきチオ硫酸ナトリウム溶液(0.3w/v%)1~2mlを加える。



バイアルに試料を満水に  
してキャップをする

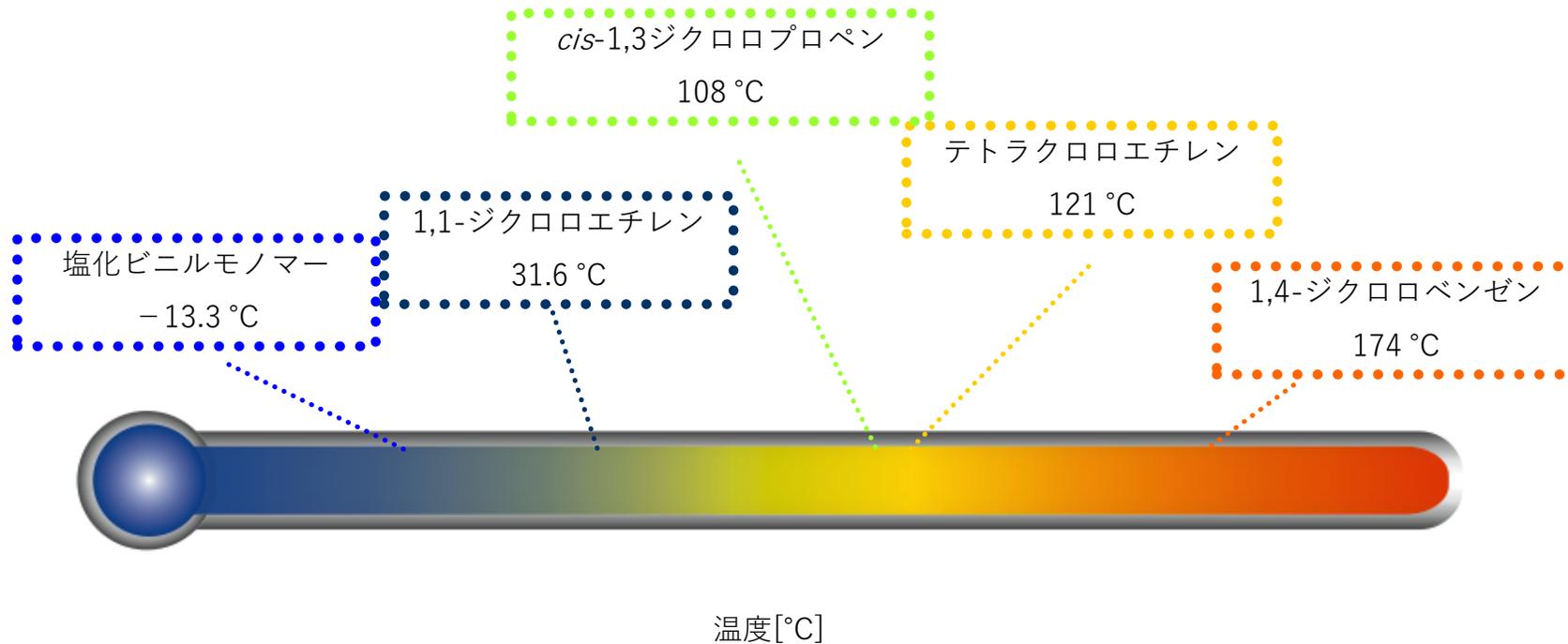


試料水の計量、内部標準液の添加は自動  
塩析はなし



オートサンプラーにセット

# 標準液の調製について（分析対象成分沸点の確認）



VOCの沸点の概念図

# 標準液の調製について（調製器具の確認）

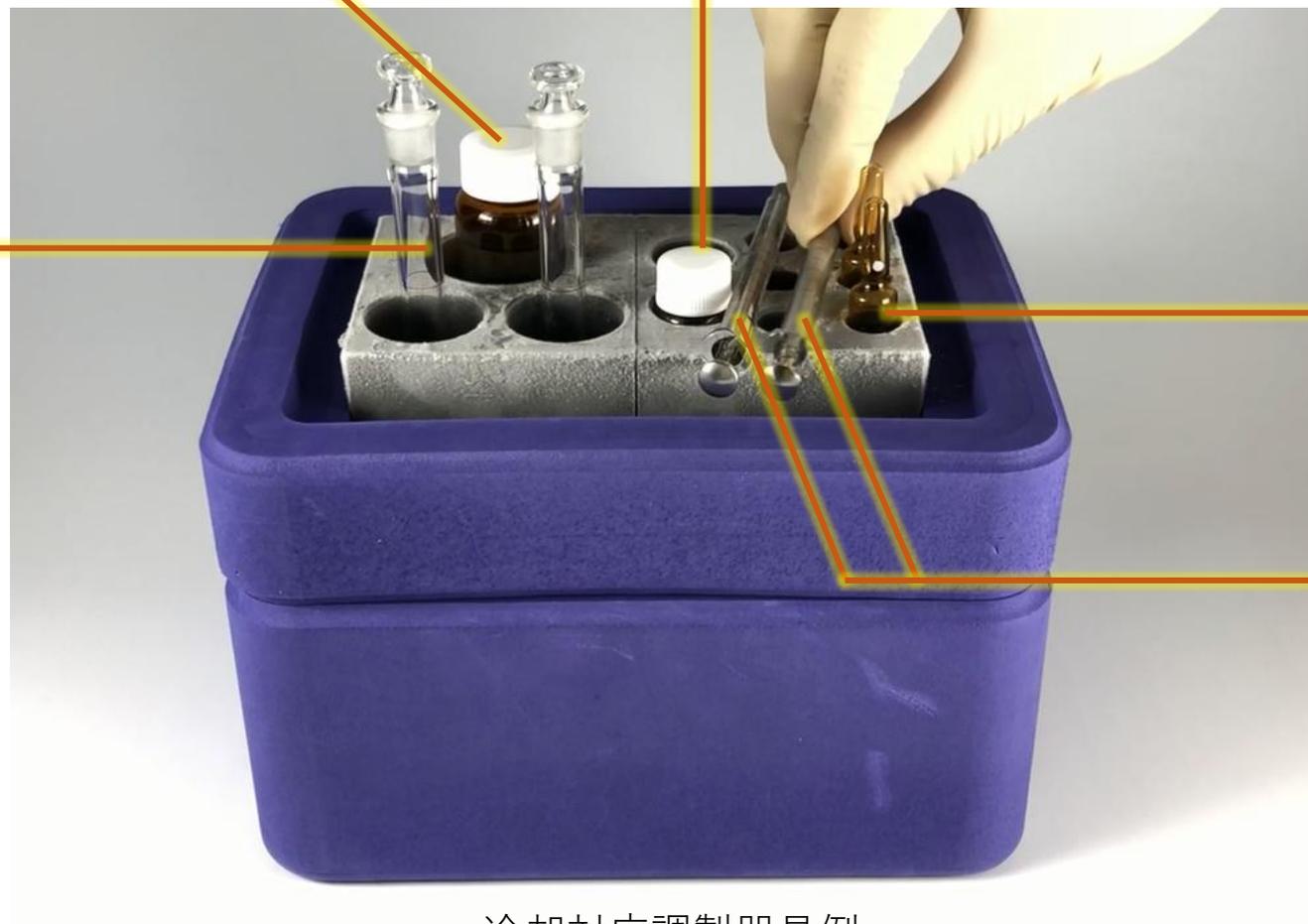
希釈用メタノール

洗浄用メタノール

10 mLメスフラスコ

アンプル(標準溶液)

シリンジ



冷却対応調製器具例

## 標準液の調製について（手順の確認）

1. アンプルを保管庫から出す
- ~~2. アンプルを室温に戻す~~
3. 適したサイズのマイクロシリンジの選択する  
(メモリはフルスケールの20 %未満を使用しない)
4. アンプルを開封する（体温が伝わらないように注意！）
5. メタノールを吸引吐出し、シリンジ内部を洗浄する
6. アンプルから少量の標準液を吸引し、シリンジを回転させながら共洗いする
7. アンプルから1 mLを吸引する（マイクロシリンジは500  $\mu\text{L}$   $\times$  2）
8. あらかじめメタノールを入れて冷却したメスフラスコに添加する  
(添加する際は、ニードル先端をメタノールの液面につける)

揮発性有機化合物は、揮発を防ぐために、

**“器具や試薬の全てを冷却しながら”** 操作する必要がある。



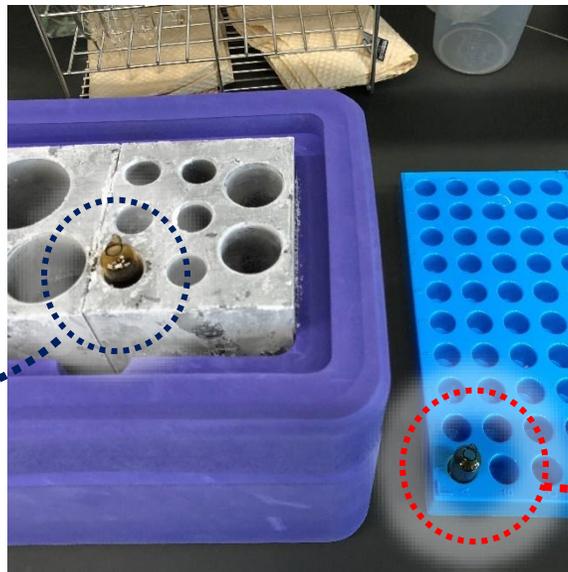
# 標準液の調製について（冷却調製効果の確認手順）

## 実験

1. VOC混合標準液（100 mg/L）のアンプルを冷凍庫から取り出す
2. 2本のアンプルを開封し、冷却下または室温（20℃）で静置
3. 開封後のアンプルについて、一定時間経過後に精製水に添加して10  $\mu\text{g/L}$ の試料を調製
4. 調製した試料をPT-GC-MSで分析し、アンプル開封後の経過時間と面積比の関係を確認



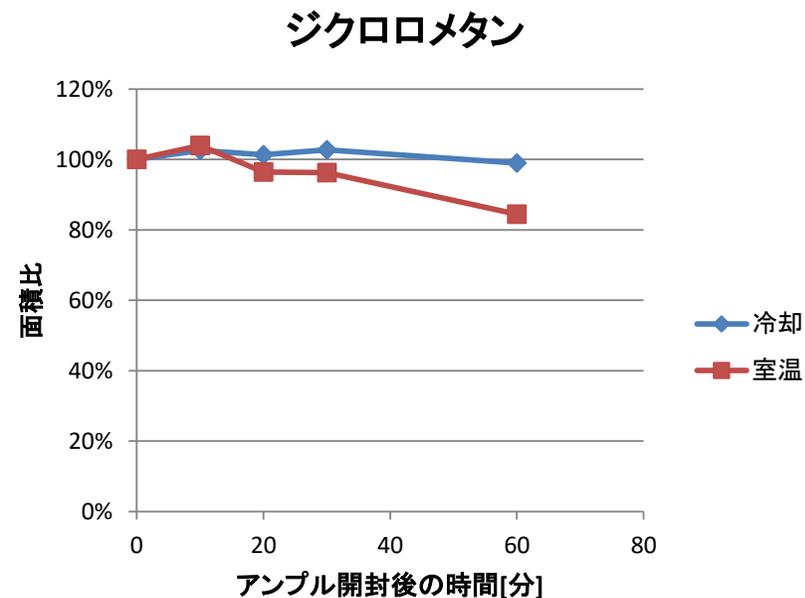
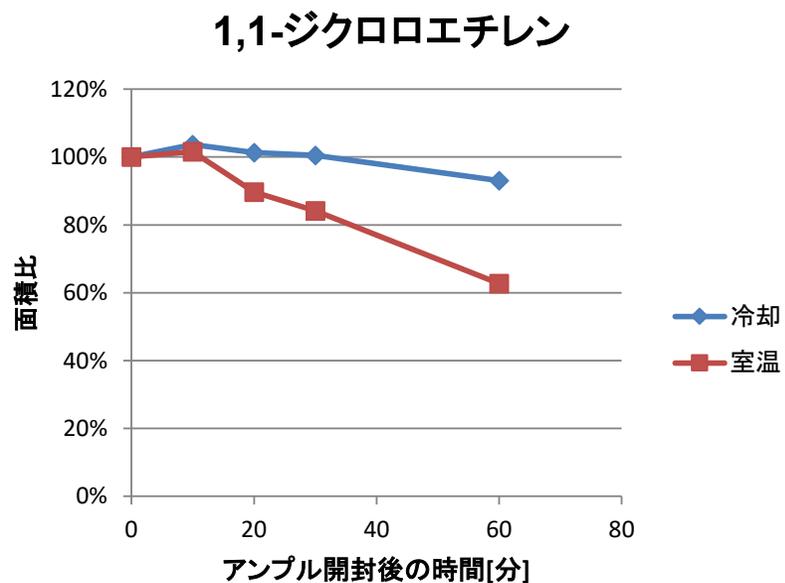
冷却



室温

# 標準液の調製について（冷却調製効果の確認手順）

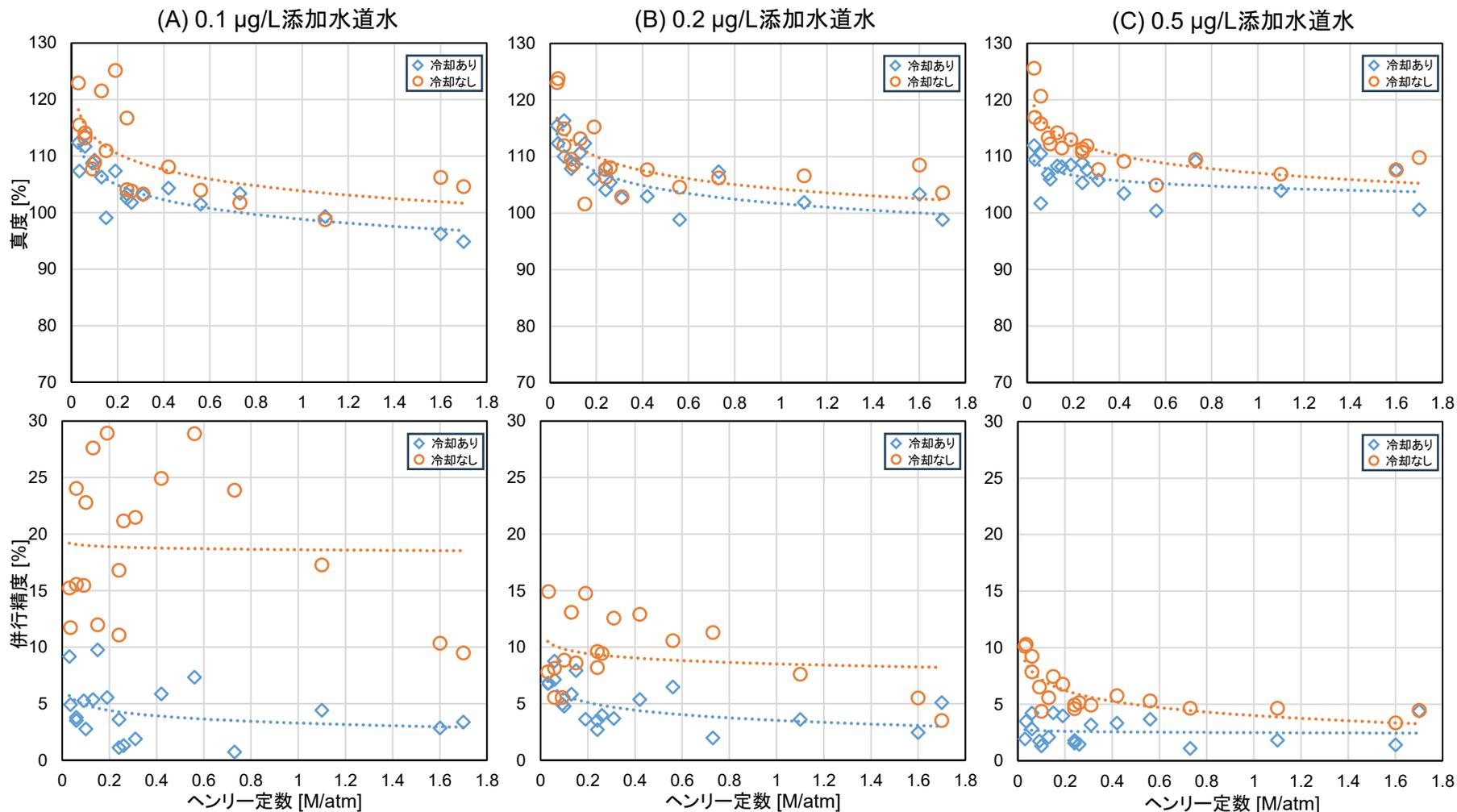
※アンプル開封直後の値を100 %とする



- ✓ 冷却していないアンプルで調製したサンプルは継時的に損失している。
- ✓ 特にメスフラスコによる希釈操作の過程は揮発リスクが高い。

⇒ 冷却しながら調製することが重要

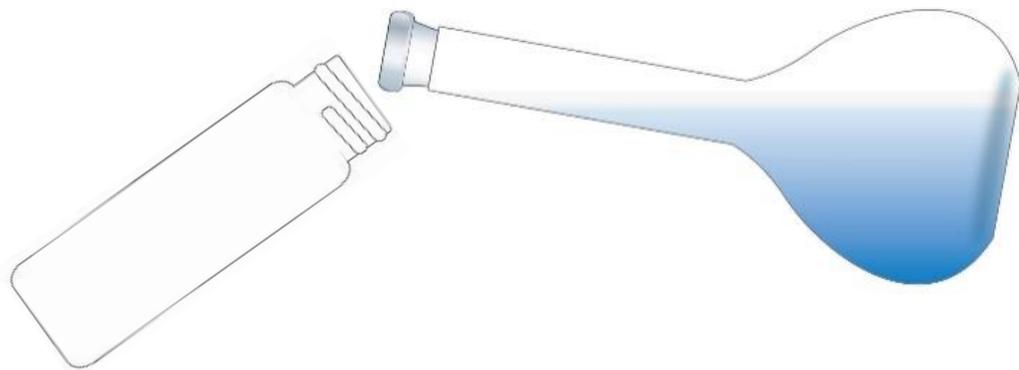
# 標準液の調製について（標準液冷却の効果）



対象物質	ヘンリー定数 [M/atm]
四塩化炭素	0.03
1,1-ジクロロエチレン	0.034
1,1,1-トリクロロエタン	0.059
テトラクロロエチレン	0.059
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.091
トリクロロエチレン	0.1
<i>m,p</i> -キシレン	0.13
トルエン	0.15
<i>o</i> -キシレン	0.19
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエチレン	0.24
1,2-ジクロロプロパン	0.24
クロロホルム	0.25
ベンゼン	0.26
<i>p</i> -ジクロロベンゼン	0.31
ジクロロメタン	0.36
ブロモジクロロメタン	0.4
<i>cis</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.42
<i>trans</i> -1,3-ジクロロプロペン	0.56
1,2-ジクロロエタン	0.73
ジブロモクロロメタン	0.87
1,1,2-トリクロロエタン	1.1
MTBE	1.6
ブロモホルム	1.7

→ 冷却しながら調製したサンプルの真度は100%に近く、併行精度も小さくなっている。

## 標準液の調製について（メスフラスコ調製における注意点）



冷却対応調製器具を使用する場合は  
アルミブロックを用途に合わせて選ぶ

- ✓ 標準液添加試料をメスフラスコ内で調製する際も気相への揮発を抑えるために冷却しておく。
- ✓ バイアルへの移し替えも慎重に行う。

# 試料水の冷却について（公示法の情報）

## ○ 水質基準に関する省令の規程に基づき厚生労働大臣が定める方法別表第14 「3試料の採取及び保存」より

試料は、精製水で洗浄したねじ口瓶に泡立てないように採取し、pH値が約2となるように塩酸（1+10）を試料10mlにつき1滴程度加え、**満水にして直ちに密栓し、速やかに試験する。速やかに試験できない場合は、冷暗所に保存し、24時間以内に試験する。**

## ○ 上水試験方法2011年度版(日本水道協会) 「2.1 試料の採取および保存」より

揮発性有機化合物の測定は、試料の採取後、速やかに行わなければならない。速やかに試験できない場合は、汚染物質の混入や目的成分の揮発等が考えられるため、**密栓し、冷蔵保存する<sup>注5</sup>。**

（注5 揮発性有機化合物は濃度が変化しやすいので、試料の採取および保存の条件を厳密に守る必要がある。

**特に水中の濃度が低いと、2～3日で急激に減少する。**また、試料水の冷暗所における保存での揮発性有機化合物の安定性は、化合物によって異なる。）

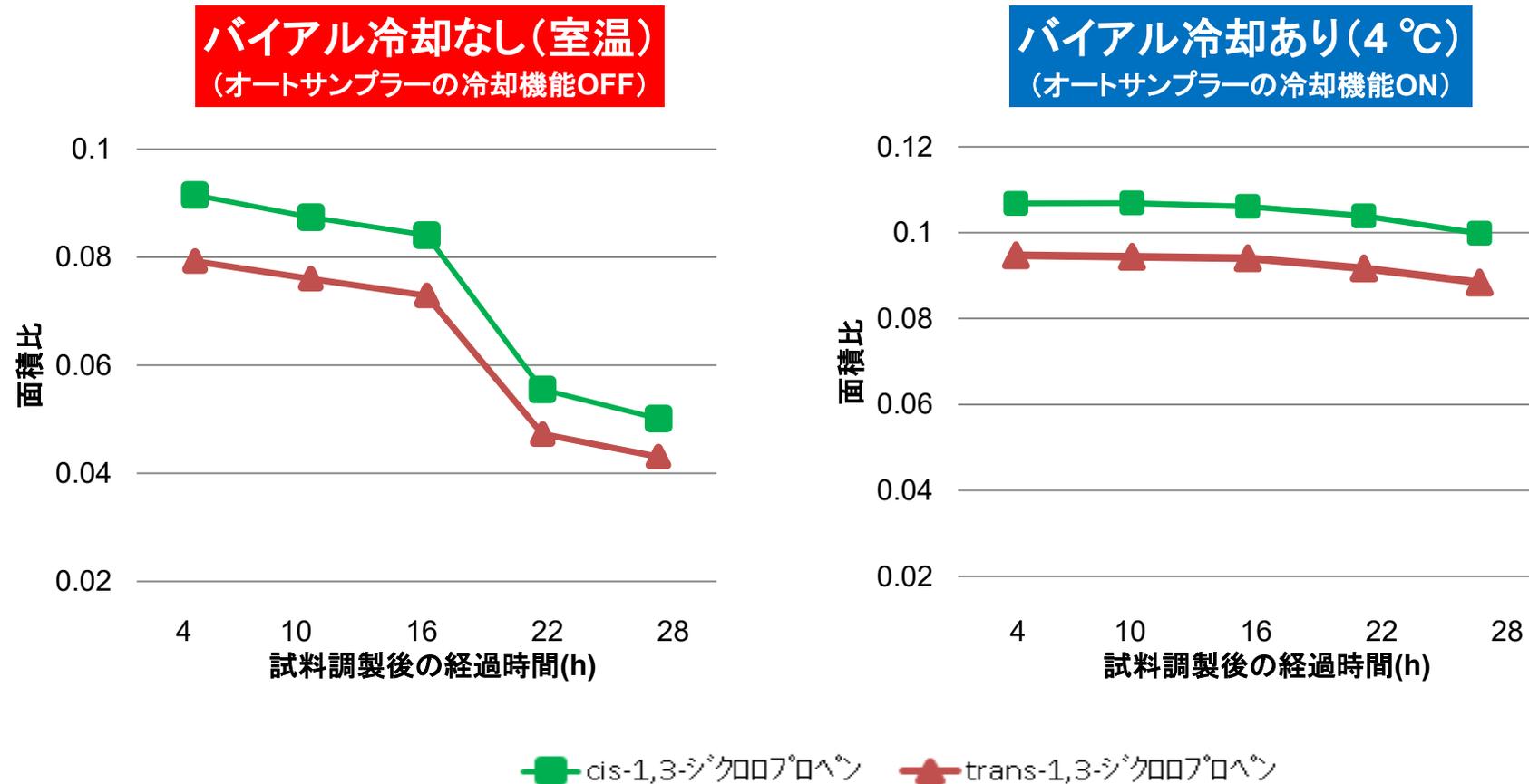
## ○ JIS K 0125：2016 用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 「4.2試料の取扱い」より

試験は試料採取後直ちに行う。**直ちに行えない場合には、4℃以下の暗所で凍結させないで保存し、できるだけ早く試験する。**

注記：試料採取及び試料の保存において、揮発性有機化合物は揮散・揮発などによって**濃度が変化するので、注意が必要である。**

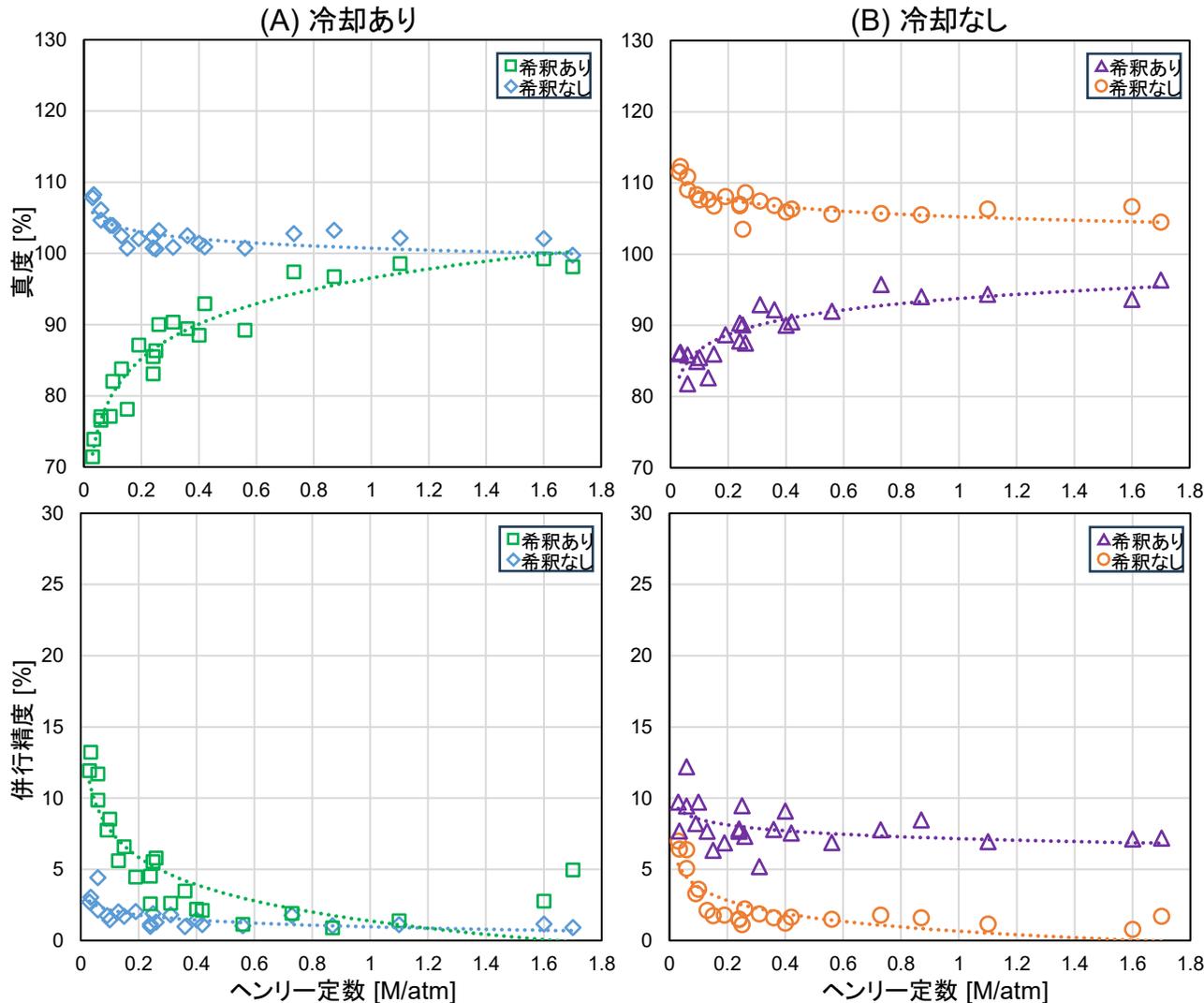
揮発性有機化合物の安定性は物質によって異なるが、試料中の揮発性有機化合物の濃度が低い場合は、試料を暗所で保存する場合でも、急激に低下するものもあるので注意が必要である。

# 試料水の冷却について（試験結果）



併行試験 (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10  $\mu\text{g/L}$ を5回測定) 実施時の0.5  $\mu\text{g/L}$ の面積比を比較 (PT - GC/MSによる測定)

# 試料水の希釈による影響



VOCs25種を各 $50\mu\text{g/L}$ となるように水道水に添加し、  
 「希釈せずに分析した結果」と  
 「添加後に試料を精製水で10倍希釈して $5\mu\text{g/L}$ の試料として分析した結果」を比較した

- ✓ 希釈により真度が低下、併行精度も大きくなった。
- ✓ 希釈によってヘンリー定数が小さい成分で真度が低く、併行精度が大きくなる傾向がみられた。
- ✓ 冷却せず希釈すると、より顕著に併行精度が大きくなる傾向がみられた。



# 検量線の作成について(別表第14改訂)

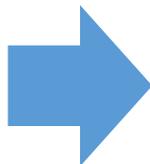
## 改正前

### 1 試薬

#### (9) 揮発性有機化合物混合標準液

それぞれの揮発性有機化合物標準原液を一定量ずつあらかじめメチルアルコール少量を入れたメスフラスコに採り、メチルアルコールで100倍の濃度に薄めたもの（中略）それぞれ0.5mg含む。

（中略）



## 改正後

### 1 試薬

#### (9) 揮発性有機化合物混合標準液

それぞれの揮発性有機化合物標準原液を一定量ずつあらかじめメチルアルコール少量を入れたメスフラスコに採り、メチルアルコールで50～100倍の範囲内における任意の濃度に薄めたもの

.....

それぞれ0.5～1 mg含む。

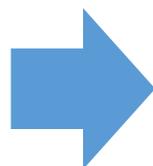
.....

# 検量線の作成について(別表第14改訂)

## 改正前

### 5 検量線の作成

揮発性有機化合物混合標準液をメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように内部標準液を加え、更にメチルアルコールを加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する。段階的に調製した溶液を**一定の割合で**メスフラスコに採り、それぞれに精製水を加えて一定量とする。この場合、内部標準物質の濃度が上記4に示す試験溶液の内部標準物質濃度と同一になるよう調整する。以下上記4同様に操作して、それぞれの揮発性有機化合物と内部標準物質とのフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を求め、それぞれの揮発性有機化合物の濃度との関係を求める



## 改正後

### 5 検量線の作成

次のいずれかの方法により行う。

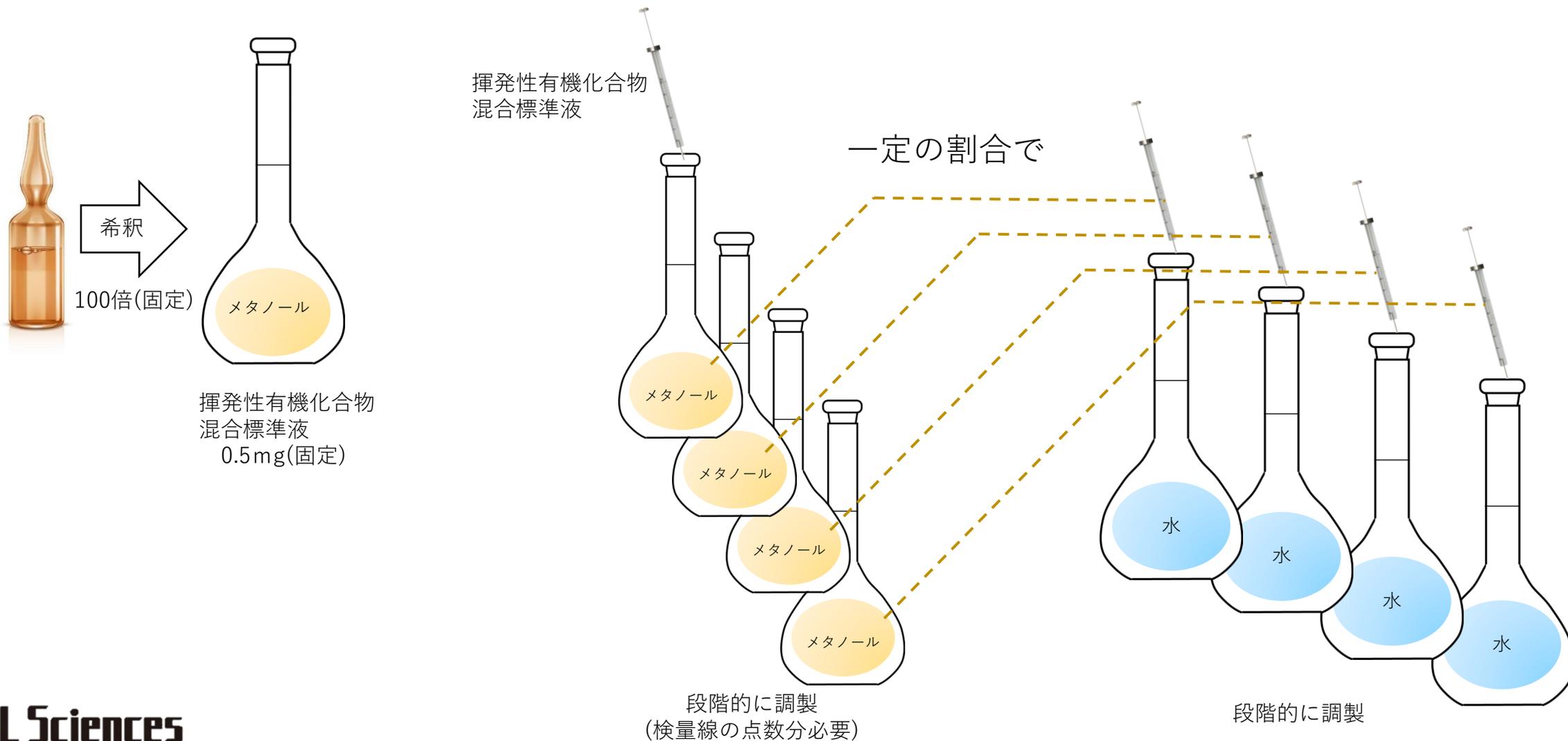
(1) 揮発性有機化合物混合標準液をメスフラスコ4個以上に採り、それぞれに試験溶液と同じ割合となるように内部標準液を加え、更にメチルアルコールを加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する。段階的に調製した溶液を一定の割合でメスフラスコに採り、それぞれに精製水を加えて一定量とする。この場合、内部標準物質の濃度が上記4に示す試験溶液の内部標準物質濃度と同一になるよう調整する。以下上記4と同様に操作して、それぞれの揮発性有機化合物と内部標準物質とのフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を求め、それぞれの揮発性有機化合物の濃度との関係を求める。

(2) 揮発性有機化合物混合標準液の**一定量をメスフラスコに採り**、メタノールを加えて10mlとする。**この溶液を4個以上のメスフラスコに採り**、それぞれに上記4に示す試料溶液の内部標準物質濃度と同一となるよう**内部標準液を一定量加え**、それぞれに精製水を加えて、濃度を段階的にした溶液を調製する。以下上記4と同様に操作して、それぞれの揮発性有機化合物と内部標準物質とのフラグメントイオンのピーク高さ又はピーク面積の比を求め、それぞれの揮発性有機化合物の濃度との関係を求める。

# 検量線の作成について(別表第14改訂)

改正前

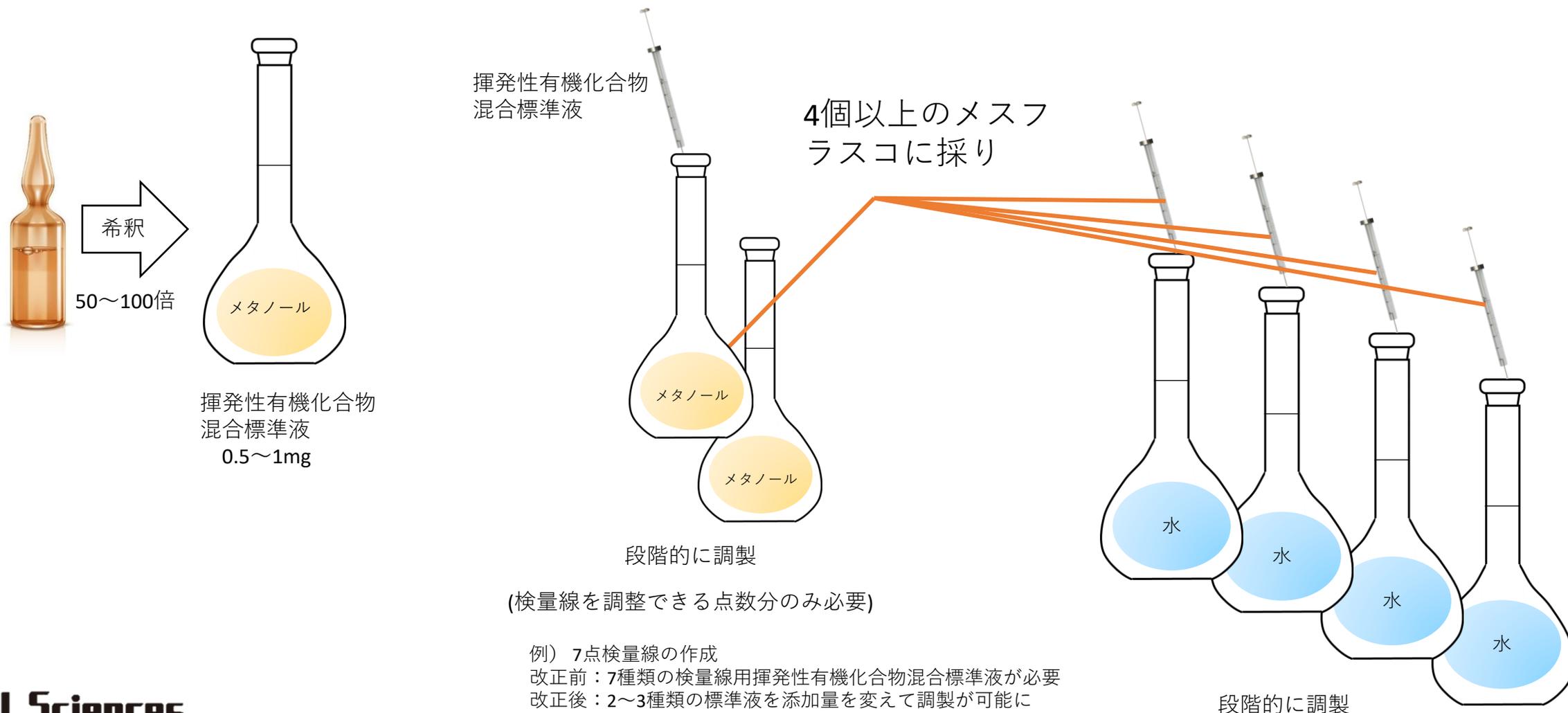
検量線の点数分、混合標準液を調製し、一定の割合で添加する必要がありました。



# 検量線の作成について(別表第14改訂)

改正後

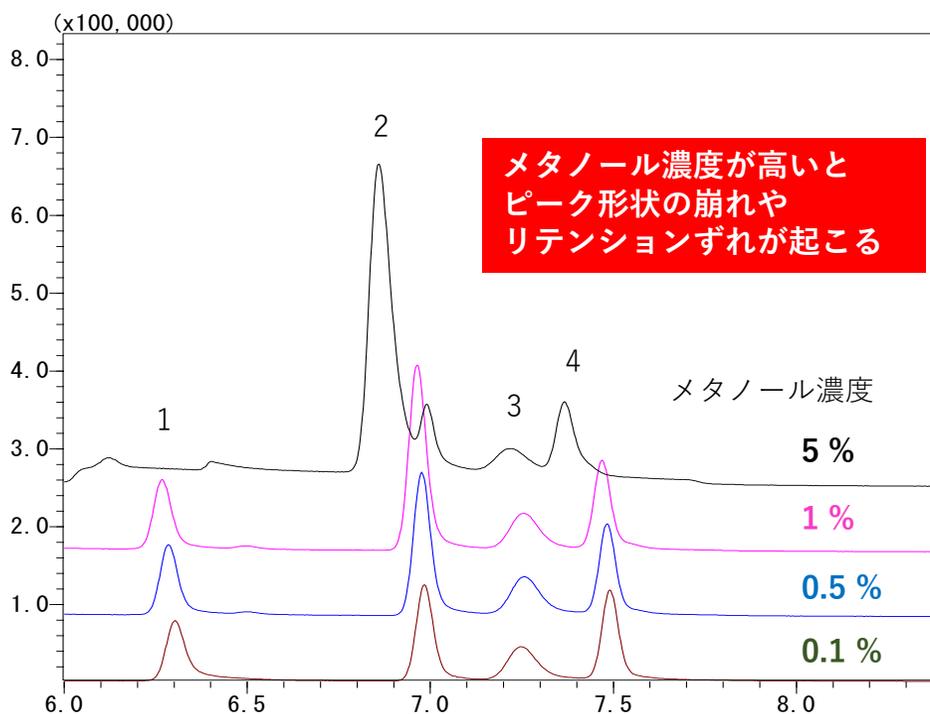
混合標準液を調製し、添加量を変更することで検量線サンプルの作成が可能に！



# 検量線の作成について -メタノールの影響-

VOC分析において、試料水に対するメタノールの添加量がクロマトグラムに与える影響

VOCの前半4成分を抜粋



1. 1,1-ジクロロエチレン
2. ジクロロメタン
3. MTBE
4. trans-1,2-ジクロロエチレン

\*内部標準液を検水5 mLに対し2  $\mu$ L添加した場合のメタノール濃度は0.04 %

メタノール添加量はなるべく少ないほうが望ましい  
(検量線作成時に標準液を添加する際も注意)

## 標準液の調製について（計量器具の違い）



全量ピペット



空気置換式ピペット

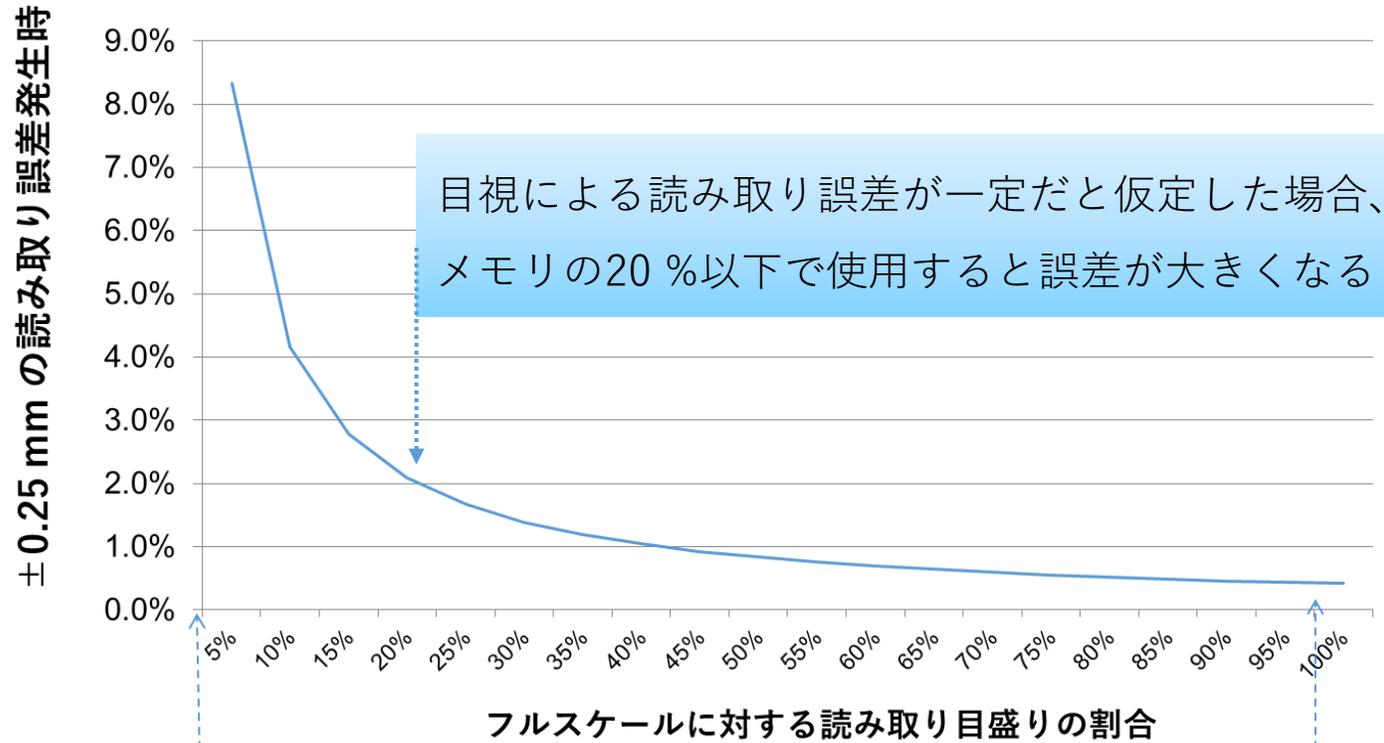


マイクロシリンジ

- ✓ 空気置換式ピペットは、水溶液の分注に適している（校正も水で行われる）
- ✓ マイクロシリンジは、有機溶媒や粘性の高い液体でも正確にはかり取ることができる

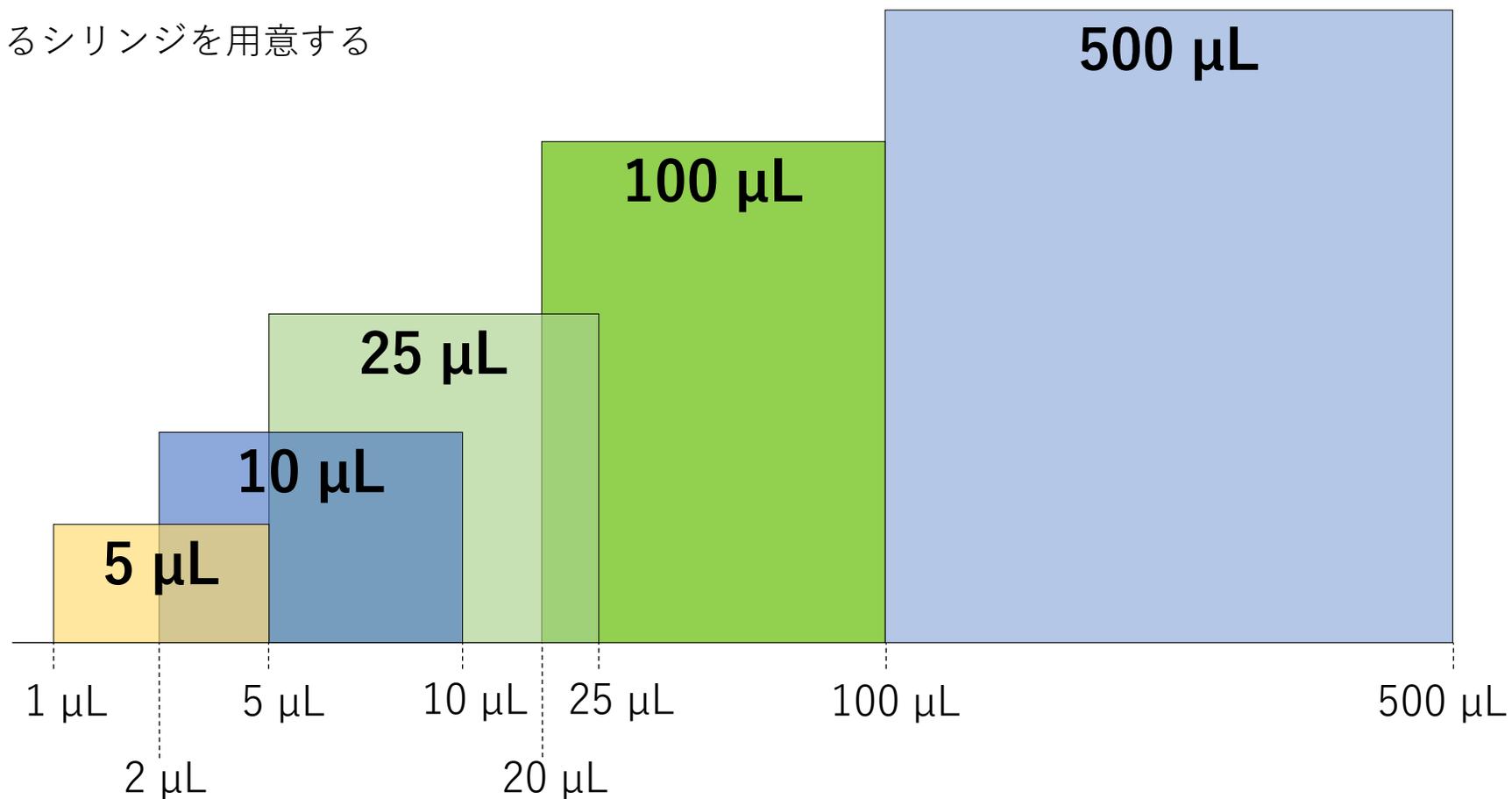
# 標準液の調製について -シリンジスケールの違いによる誤差-

60 mm (メモリ長さ)



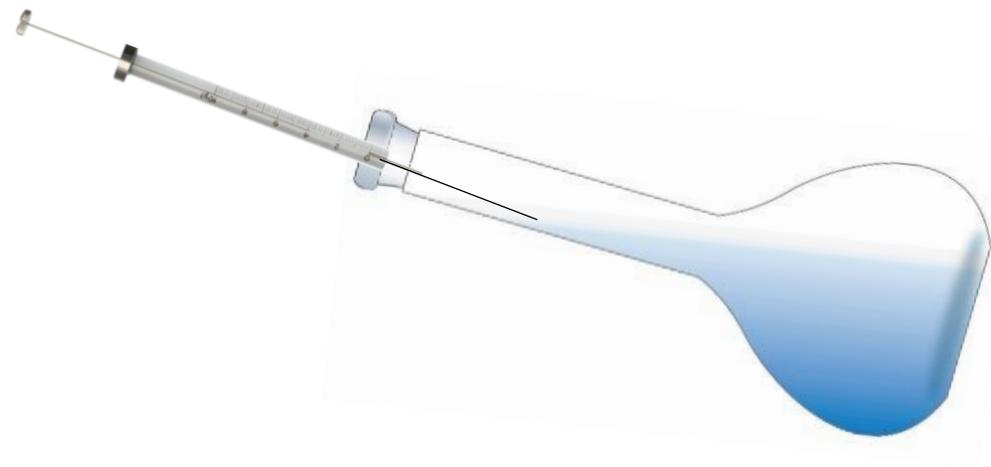
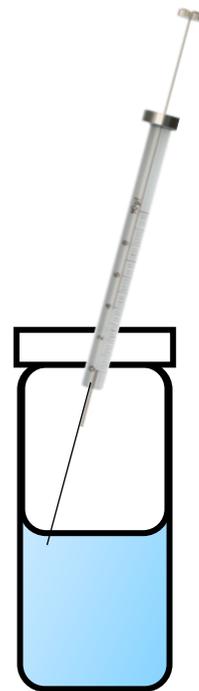
## 標準液の調製について -マイクロシリンジの選択-

- ✓ 分注量に応じて使用するシリンジのサイズを決めておく
- ✓ 高濃度用と低濃度用を分けておく
- ✓ 容量の異なるシリンジを用意する



# 検量線の作成について -添加時の注意-

✓ シリンジの針先を液面(水面)に触れた状態で添加する





## まとめ

---

### ページ・トラップ/ヘッドスペースの測定対象項目

- ➔ 測定対象項目は多く、分析対象成分の揮発性や分配挙動を踏まえた手法選択と条件設定が求められます。

### 標準液の調製について

- ➔ 揮散を防ぎ、濃度の信頼性を保つ操作が、検量線の直線性や定量値の信頼性を左右します。  
(今回は紹介できませんでしたが、「汚染」の対策も必要です)

### 検量線の作成について（別表第14改訂）

- ➔ 改訂後は効率よくサンプル調製が可能との認識。  
調製条件を適切に管理し、測定の妥当性を確保することが求められていると読み取れます。