

iii. 揮発性有機物質の分析法
(ヘッドスペースGC/MS法)

1 対象物質

表1に示す23物質。

表1 対象物質、サロゲート物質と定量イオンの例 (注1)

物質名	測定イオンの例	サロゲート物質の例	測定イオンの例
アクリル酸エステル類			
アクリル酸メチル	55 85	2,3,3-d ₃ -アクリル酸メチル	58 87
アクリル酸エチル	55 73 99		
アクリル酸ブチル	55 73 85		
イソプレン	53 67 68		
イソプロピルベンゼン (クメン)	105 120		
エピクロロヒドリン	49 57	エピクロロヒドリン-d ₅	62
塩化ベンジル	91 126	塩化ベンジル-d ₇	98 133
1-オクテン	55 70 83 112		
クロロ酢酸エチル	49 77		
p-クロロトルエン	91 126	p-クロロトルエン-d ₄	95 130
酢酸ビニル	43 86	¹³ C ₂ -酢酸ビニル	88
酸化プロピレン	57 58	1,2-酸化プロピレン-d ₆	64
ジエチルベンゼン類			
1,2-ジエチルベンゼン	105 119 134		
1,3-ジエチルベンゼン	105 119 134		
1,4-ジエチルベンゼン	105 119 134		
ジクロロベンゼン類			
1,2-ジクロロベンゼン	75 111 146 148	1,2-ジクロロベンゼン-d ₄	115 150 152
1,3-ジクロロベンゼン	75 111 146 148	1,3-ジクロロベンゼン-d ₄	115 150 152
トリクロロベンゼン類			
1,2,3-トリクロロベンゼン	109 145 180 182	1,2,3-トリクロロベンゼン-d ₃	148 183 185
1,2,4-トリクロロベンゼン	109 145 180 182	1,2,4-トリクロロベンゼン-d ₃	148 183 185
1,3,5-トリクロロベンゼン	109 145 180 182	1,3,5-トリクロロベンゼン-d ₃	148 183 185
二硫化炭素	44 76 78		77
ヘキサクロロブタジエン	190 224 225 260	¹³ C ₄ -ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	194 229 264
ペンタクロロエタン	117 119 165 167		

2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表2に示す。

3 分析法の概要

水質試料については、サロゲート物質を添加し、塩化ナトリウムを入れたバイアルに採り内標準物質を加えて密栓して混和する。底質及び生物試料については、サロゲート物質を添加し、試料中の対象物質をメタノールで抽出する。抽出液の一部を水及び塩化ナトリ

表2 対象物質の目標検出下限値及び目標定量下限値

物質名	水質 (µg/L)		底質 (µg/kg)		生物 (µg/kg)	
	目標検出 下限値	目標定量 下限値	目標検出 下限値	目標定量 下限値	目標検出 下限値	目標定量 下限値
アクリル酸メチル	0.05	0.2	5	20	5	20
アクリル酸エチル	0.1	0.3	10	30	10	30
アクリル酸ブチル	0.1	0.3	10	30	10	30
イソプレン	0.1	0.3	10	30	10	30
イソプロピルベンゼン (クメン)	0.1	0.3	10	30	10	30
エピクロロヒドリン	0.05	0.2	5	20	5	20
塩化ベンジル	0.05	0.2	5	20	5	20
1-オクテン	0.1	0.3	10	30	10	30
クロロ酢酸エチル	0.2	0.7	20	70	20	70
p-クロロトルエン	0.1	0.3	10	30	10	30
酢酸ビニル	0.05	0.2	5	20	5	20
酸化プロピレン	1	3.3	100	330	100	330
1,2-ジエチルベンゼン	0.05	0.2	5	20	5	20
1,3-ジエチルベンゼン	0.1	0.3	10	30	10	30
1,4-ジエチルベンゼン	0.05	0.2	5	20	5	20
1,2-ジクロロベンゼン	0.1	0.3	10	30	10	30
1,3-ジクロロベンゼン	0.1	0.3	10	30	10	30
1,2,3-トリクロロベンゼン	0.05	0.2	5	20	5	20
1,2,4-トリクロロベンゼン	0.05	0.2	5	20	5	20
1,3,5-トリクロロベンゼン	0.05	0.2	5	20	5	20
二硫化炭素	0.05	0.2	5	20	5	20
ヘキサクロロブタジエン	0.05	0.2	5	20	5	20
ペンタクロロエタン	0.05	0.2	5	20	5	20

ウムを入れたバイアルにとり、内標準物質を加えて密栓して混和する。これらのバイアルは一定温度で保持し、対象物質を気液平衡状態とし、気相の一部を GC/MS-SIM で定量する（注1、注2、注3）。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・メタノール：対象物質の分析に影響のないもの（注4）。
- ・塩化ナトリウム：対象物質の分析に影響のないもの（注5）。
- ・水：対象物質の分析に影響のないもの（注6）。
- ・対象物質：試験に支障のない純度のもの（注7）。
- ・標準原液：メタノールを 30~50 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、対象物質の標準品各 100 mg を精秤し、メタノールで 100 mL とし標準混合原液（1000 µg/mL）とする（注8）。

- ・サロゲート原液：メタノールを 50～90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、サロゲート物質各 10 mg を秤量し、メタノールで 100 mL とし、サロゲート原液（100 µg/mL）とする（注 9）。
- ・サロゲート溶液：メタノールを 50～80 mL 程度入れた 100 mL メスフラスコに、サロゲート原液 10 mL をとり、メタノールで 100 mL としサロゲート溶液（10 µg/mL）とする（注 10）。
- ・内標準原液：メタノールを 50～90 mL 入れた 100 mL メスフラスコに、内標準物質（フルオロベンゼン及び 4-ブロモフルオロベンゼン）各 100 mg を秤量し、メタノールで 100 mL とする（注 9）。
- ・内標準溶液：メタノールを 50～90 mL 程度入れた 100 mL メスフラスコに、内標準原液 1 mL をとり、メタノールで 100 mL とし内標準溶液（10 µg/mL）とする（注 10）。

（2）器具及び装置

- ・試料採取容器：水質試料用は、容量 50～250 mL 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓付きスクリューキャップ用ネジロガラス瓶。底質試料用は、容量 50～250 mL 程度の四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓付きスクリューキャップ用広口ネジロガラス瓶、またはこれと同等以上の瓶。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105℃の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを堅くしめ、汚染のない場所に保管する。
- ・遠心管：容量 50 mL の共栓付きガラス製のもの。洗浄し、水ですすぎ、メタノールで洗浄後、乾燥する。約 105℃の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。冷却後、キャップを堅くしめ、汚染のない場所に保管する。
- ・バイアル：試料（10～100 mL）を入れた時に、試料量の 10～30%の空間が残るガラス製容器で、その上部の口に四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓（注 11）、アルミニウムキャップをキャップ締め器で固定し、加温、冷却しても容器の機密性が保たれるもの（注 12）。洗浄後、水ですすぎ、乾燥する。約 105℃の電気乾燥器内で 3 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却する。
- ・ヘッドスペースサンプラー（注 13、注 14）
- ・GC/MS：キャピラリーカラムの取付可能な GC 付き四重極型、または二重収束型 MS

(注2)。

5 試料の採取・運搬

(1) 水質試料

試料採取容器を採取試料で数回共洗いしてから、試料を泡立たないように静かに採取容器に満たし、マイクロシリンジでサロゲート溶液を添加し(注15)、直ちにキャップをする。このとき、瓶内に空気層を残さないよう注意する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光・冷蔵する。前処理操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、試料は汚染のない冷暗所(4℃以下)で凍結しないように保存する。

(2) 底質試料

試料は採泥器で採取後、採泥器内で水切りをし、小石、貝類、動植物片などの固形物を含まないよう混和し、速やかに試料採取容器に移し入れ、空隙が残らないように直ちに密栓する。試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光・冷蔵する。試験操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合には、試料は汚染のない冷暗所(4℃以下)で凍結しないように保存する(注16)。試料はフルイを通さず、容器内の表層の水を捨て、表層部をかき取った下層とし、固形物を含まないものを試験する。

(3) 生物試料

試料を運搬する場合には、汚染のない運搬用容器を用いて遮光・冷蔵する。試験操作は試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合は、汚染のない冷暗所(4℃以下)で凍結しないように保存する(注16)。試験操作の直前に、汚染のない冷所で試験する部位を速やかに分け取る。

なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、本マニュアルの「Ⅲ. 試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

6 試験操作

(1) 前処理

(ア) 水質試料

塩化ナトリウムをバイアルに入れる（注17）。試料 10~100 mL の適量を静かに泡立てないようにバイアルにホールピペットで入れ、内標準溶液を添加する（注18）。四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで直ちに密栓してふりませ、測定用試料とする。

（イ）底質試料

試料 20 g を遠心管に採り、3000 rpm で 20 分間遠心分離し、上澄みは捨てる。試料にサロゲート溶液を添加し（注15）、メタノール 10 mL を加え、10 分間超音波抽出を行う。3000 rpm で 10 分間遠心分離し、液層を全量フラスコに入れる。残さにメタノール 10 mL を加え、10 分間超音波抽出を行う（注19）。3000 rpm で 10 分間遠心分離し、液層を全量フラスコに加え、定容（25~50 mL）とし、試料液とする。

塩化ナトリウムをバイアルに入れる（注17）。バイアルに、水 9.4 mL に対して試料液 0.6 mL の割合となるように、水 9.4~94 mL 及び試料液 0.6~6 mL を静かに泡立てないように入れ（注20）、内標準溶液を添加する（注18）。四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで直ちに密栓してふりませ、測定用試料とする。

（ウ）生物試料

試料 20 g を遠心管に採り、3000 rpm で 20 分間遠心分離し、上澄みは捨てる。試料にサロゲート溶液（注15）を添加し、メタノール 10 mL を加え、3 分間ホモジナイズする（注19）。3000 rpm で 10 分間遠心分離し、液層を全量フラスコに入れる。残さにメタノール 10 mL を加え、10 分間超音波抽出を行う。3000 rpm で 10 分間遠心分離し、液層を全量フラスコに加え、定容（25~50 mL）とし、試料液とする。

塩化ナトリウムをバイアルに入れる（注17）。バイアルに、水 9.4 mL に対して試料液 0.6 mL の割合となるように、水 9.4~94 mL 及び試料液 0.6~6 mL を静かに泡立てないように入れ（注20）、内標準溶液を添加する（注18）。四フッ化エチレン樹脂フィルム、シリコーンゴム栓及びアルミシールで直ちに密栓してふりませ、測定用試料とする。

（2）空試験液の調製

水質試料については、試料と同量の水を用いて、また、底質及び生物試料については、試料と同量の水及びメタノールを用いて、「6 試験操作（1）前処理」に従って試料と

同様の処理をして得た試料液を空試料液とする。

(3) 添加回収試験液の調製

「6 試験操作(1) 前処理」に従って、水質試料の場合はバイアル中の試料に、また、底質及び生物試料の場合は遠心管に採った試料に、各々、標準溶液を添加して 0.01～50 µg/L とする(注2 1)。

(4) 標準液の調製

標準原液をメタノールで希釈し、0.1～50 µg/mL の標準溶液を調製する。

(5) 測定

(ア) ヘッドスペース測定条件の例(注2 2)

- ・ 注入圧：10 psi
- ・ ループ温度：140℃
- ・ トランスファーライン温度：150℃
- ・ ループ充填時間：0.01 分
- ・ ループ平衡時間：0.05 分
- ・ 注入時間：0.1 分

(イ) GC-MS 測定条件の例

(a) ガスクロマトグラフ部(注2 3)

- ・ カラム：フェニルメチルシリコン化学結合型(内径 0.2～0.75 mm、長さ 25～120 m、膜厚 0.1～3.0 µm 程度) カラムまたは同等以上の分離性能をもつもの(注2 4)
- ・ カラム温度：40℃(1 分) → 3℃/分 → 60℃ → 10℃/分 → 130℃ → 15℃/分 → 210℃(15 分)
- ・ 注入口温度：200℃
- ・ キャリアガス：ヘリウム(線速度 40 cm/秒)
- ・ 注入法：スプリットレス(1 分後パージ)

(b) 質量分析部(注2 5)

- ・ イオン化法：EI

- ・イオン化エネルギー：70eV

- ・イオン化電流：300 μ A

- ・イオン源温度：230°C

(c)測定イオン（注26）

- ・塩化ベンジル：91、126 など（表1参照）

- ・フルオロベンゼン：96、70

- ・4-ブロモフルオロベンゼン：174、176、95

(ウ) 検量線

「6 試験操作（1）前処理」に従って、水質試料の場合は試料と同量の水に、また、底質及び生物試料の場合は、試料と同量の水及びメタノールに、標準溶液を添加して0.01～50 μ g/L とする（注20）。これをヘッドスペースサンプラーにより20～70°Cの範囲の一定温度で、20～120分の範囲で一定時間放置する。ヘッドスペースガスの一定量を採取し、GC/MS に注入して測定する（注27）。サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比を求め、検量線を作成する。

(エ) 試料液の測定

「6 試験操作（1）前処理」により得られた測定用試料は、ヘッドスペースサンプラーにより20～70°Cの範囲の一定温度で、20～120分の範囲で一定時間放置する。ヘッドスペースガスの一定量を採取し、GC/MS に注入して測定する（注27）。サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、試料中の対象物質の検出量を求める（注28）。

7 同定、定量及び計算

(1) 同定

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質などの保持時間の ± 5 秒以内に出現し（注29）、定量イオンと確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質などの強度比の $\pm 20\%$ 以下であれば、対象物質などが存在していると見なす。

(2) 定量及び計算

サロゲート物質又は内標準物質と対象物質の面積比から、試料中の対象物質の検出量を求める。次式で試料中の各対象物質濃度を計算する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

水質:濃度 (µg/L) = 検出量 (ng) / 試料量 (mL)

底質:濃度 (µg/kg) = 検出量 (ng) × 試料液量 (mL) / バイアルへの分取量 (mL) / 試料量 (g)

生物:濃度 (µg/kg) = 検出量 (ng) × 試料液量 (mL) / バイアルへの分取量 (mL) / 試料量 (g)

8 分析精度管理

本調査マニュアルの「Ⅱ. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

9 注意事項

(注1) 分析操作において揮散しやすい物質が多いことから、安定同位体をサロゲート物質として用いることが望ましい。表1に例示した以外に適当な物質があればサロゲート物質として用いてもよい。GC/MS測定においては最適なイオンを選定する。対象物質の測定イオンがサロゲート物質のマスペクトルに存在する場合には、両者のピークが十分分離することを確認する。

(注2) 十分な感度を得られればSIM測定の代わりにスキャン測定などでもよい。本法において適当なモニターイオンを用いてGC/MS測定することにより、1,2-ジブromo-3-クロロプロパン、スチレン、*n*-ブチルベンゼン、ジクロロメタン、ジブromokクロロメタン、テトラクロロメタン、トリクロロメタン(クロロホルム)、トリブromometan(ブromホルム)、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、*cis*-1,2-ジクロロエチレン、*trans*-1,2-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロ-1-プロペン、1,4-ジクロロベンゼン、キシレン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、塩化アリル(アリルクロライド)、塩化エチル(クロロエタン)、塩化ビニル、塩化メチル、ジシクロペンタジエン、シクロペンタン、1,1-ジクロロエタン、ジブromokクロロメタン、臭化メチル、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2,3-ト

リクロロプロパン、1,3-ブタジエン、ブロモクロロメタン、ブロモジクロロメタン、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパン、*n*-ヘキサン、メチル *t*-ブチルエーテル、クロロベンゼンなどの分析が可能である。

(注3) 底質試料を直接バイアルにとり、水及び塩化ナトリウムを加えてヘッドスペース GC/MS 法で測定した場合の回収率は、対象物質や底質の性状などにより異なるが、イソプロピルベンゼン、*p*-クロロトルエン及びヘキサクロブタジエンでは 6.5～52 %程度である。

(注4) 例えば、水質試験用、トリハロメタン測定用など（備考1）。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注5) 例えば、試薬特級品を約 105～200℃の電気乾燥器内で 3～6 時間程度放置し、汚染のない場所で冷却したもの。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注6) 蒸留水またはイオン交換水 1～3 L を三角フラスコにとり、これをガスコンロなどで強く加熱して、液量が約 1/3 になるまで煮沸する。直ちに環境からの汚染がない場所に静置して冷却する。蒸留水またはイオン交換水を炭素系吸着剤を充填したカラムで精製したもの、市販の揮発性有機物質試験用の水、市販のミネラルウォーターなどを用いても良い。使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注7) 市販の標準メタノール溶液などを用いても良い。

(注8) 標準原液及びサロゲート原液は使用時に調製する。ただし、調製した標準品を直ちに液体窒素で冷却し、液体窒素またはメタノール・ドライアイスなどの冷媒を用いた冷却条件下でアンプルに移し、溶封して冷暗所に保存すれば 1～3 カ月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。なお、使用する装置の感度などにあわせて各物質の濃度比を変えても良い。

(注9) 標準原液と同様にアンプルに封入し、冷暗所に保存すれば 1～3 カ月は保存できる。それ以上の期間を経過したものは純度を確認してから使用する。例示した以外に適当な物質があれば内標準物質として用いてもよい。

(注10) サロゲート溶液や内標準溶液の濃度は対象物質濃度や試験操作条件などに応じて適切な濃度となるように調製する。

(注11) 四フッ化エチレン樹脂張りシリコーンゴム栓を用いてもよい。

(注12) バイアルによっては多少の誤差があるので、使用前に容量を確認し、誤差が大きいバイアルは除いて使用する。

- (注13) ヘッドスペースサンプラーの取り扱い説明書などに従って洗浄し、試験操作に支障のある妨害などが無いことを確認する。
- (注14) ヘッドスペースサンプラーを用いない場合は、0.02～5 mL 程度の容量を正確に採取できるガスタイトシリンジと 20～60℃程度の範囲で±0.5℃に調節可能な恒温水槽を用いる。
- (注15) 単位体積（又は重量）あたりのサロゲートの添加量は、試料の前処理において添加する単位体積（又は重量）あたりの内標準物質の量と同程度を目安とする。
- (注16) 保存中は試料体積の変動にともない汚染されることがあるので、この場合は、試料採取容器をチャック付きポリエチレン製袋などに入れて密封し、試料採取容器の口を下にした状態で保存する。
- (注17) 塩化ナトリウムは試料量に対し、濃度が30%程度となるように加える。
- (注18) 内標準の添加量は対象物質濃度や試験操作条件などに応じて適切な量とする。
- (注19) 良好な結果がえられれば振とう抽出やホモジナイズしてもよい。抽出操作で損失が考えられるので、必要に応じてメタノール・ドライアイスなどの冷媒で冷却しながら抽出する。
- (注20) または、あらかじめ、全量フラスコに容量の90%程度の水を入れ、水9.4 mLに対して試料液0.6 mLの割合となるように静かに泡立てないように加え、水で標線までメスアップする。泡立てないように静かに混和後、その10～100 mLをとり、塩化ナトリウムを入れたバイアルに静かに泡立てないように入れる。
GC/MS測定において、メタノールが影響する場合もあるので注意する。
- (注21) 試料中の対象物質濃度や試験操作条件に応じて適切な濃度範囲とする。
- (注22) ヘッドスペースサンプラーの構造などにより、最適な条件を設定する。
- (注23) GC分離条件によっては、*p*-クロロトルエンのピークが*o*-クロロトルエンのピークと重なることがあるので注意する。
- (注24) 例えば、Aquatic、DB-1、DB-1301、DB-624、DB-WAX、VOCOL など（備考1）。
- (注25) GC/MS装置により、最適な条件を設定する。
- (注26) 表1に示す測定イオン例を参考に、最適な定量用イオンを選定する。定量用イオンと異なる質量数のイオンを対象物質の確認用イオンとする。
- (注27) ヘッドスペースサンプラーの取り扱い説明書などに従って操作する。ヘッドス

ペースサンプラーを用いない場合は、一定温度に保った恒温水槽中にバイアルをくびまで入れ、一定時間放置する。シリコーンゴム栓を通じて、バイアル瓶の気相の一定量をガスタイトシリンジで採取し、GC/MS に注入する。

(注 2 8) 内標準を用いて検量線を作成する場合は、原則として対象化合物の保持時間に最も近い保持時間を有する内標準を用いる。

(注 2 9) 測定用試料中に夾雑物が多い場合には、保持時間が変わることがあるので注意する。

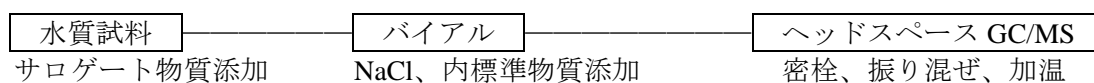
(備考 1) ここに示す商品は、このマニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質規制課：「環境水質分析マニュアル」、環境化学研究会（1993）
- 2) 環境庁水質保全局水質規制課：「新しい排水基準とその分析」、環境化学研究会（1994）
- 3) 日本規格協会： JIS K 0125 「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法」（1995）
- 4) EPA: Method 524.2, Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, US EPA (1995)
- 5) 田辺顕子, 川田邦明, 水戸部英子, 坂井正昭：ヘッドスペース GC/MS による河川水中の揮発性有機化合物類のスクリーニング, 環境化学, 7, 69-79 (1997)
- 6) 環境庁環境保健部環境安全課：「平成 8 年度 化学物質分析法開発調査報告書」、p.1 (1997)
- 7) 環境庁環境保健部環境安全課：「平成 8 年度 化学物質分析法開発調査報告書」、p.22 (1997)
- 8) 環境庁水質保全局水質管理課：「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）」、p.VI-1 (1998)
- 9) 環境庁水質保全局水質管理課：「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」、p.2 (1999)

分析法フローチャート

水質試料



底質試料



生物試料

