

有機塩素系溶剤

	四塩化炭素	トリクロロエチレン	テトラクロロエチレン
分子式；	CCl_4	C_2HCl_3	C_2Cl_4
分子量；	153.84	131.4	165.8
沸点；	76.6℃	86.9℃	121℃
融点；	-23.7℃	-86.4℃	-22.4℃
比重；	1.593	1.464	1.624

§ 1 分 析 法

精製水およびヘキサンを加え、蒸留装置を用いてヘキサンに還流抽出し、ECD-GCで定量する。

試験法

【試料の採取および保存】

試料の取り扱いはできるだけ低温で行い、操作中に試験室などの空気による汚染に十分注意を要する。試料は冷蔵保存とし、分析が数日後に行われる場合は冷凍保存を行う。

【試料液の調製】

磨砕均質化¹⁾した試料100gをDean & Stark蒸留装置²⁾の1Lの丸底フラスコにはかりとり、精製水³⁾100ml及びヘキサン⁴⁾10mlを加え、蒸留装置に装着⁵⁾する。冷却管部分及び捕集部分には、10℃以下の冷却水⁶⁾を通し管全体を冷却する。装置のトラップ部に精製水約50ml（側管の先端まで）を入れ、マントルヒーターで60分間⁷⁾加熱蒸留⁸⁾する。

蒸留終了後、室温近くまで放冷した後、ヘキサン層を分取し、試料液⁹⁾とする。

【空試料液の調製】

精製水100mlについて、試料の【試料液の調製】と同様の操作をして得られる検液を空試料液¹⁰⁾とする。

【標準液の調製】

あらかじめヘキサンを入れた 100ml 容メスフラスコに、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレン各 1g を別々にはかりとり、ヘキサンを加えて正確に 100ml とし、標準原液とする。標準原液を順次希釈し、100 μ g/ml 溶液とした後、各標準溶液を混合して、トリクロロエチレン 10 μ g/ml、四塩化炭素及びテトラクロロエチレン各 4 μ g/ml 混合標準溶液を作成する。これを段階的に希釈して、トリクロロエチレン 0.005~0.20 μ g/ml、四塩化炭素及びテトラクロロエチレン各 0.002~0.08 μ g/ml 溶液を作成し、標準液とする。

【測定】

(ガスクロマトグラフ操作条件)¹¹⁾

検出器: ECD (^{63}Ni)

カラム: 20% DC-550/Chromosorb WHP, 80~100mesh, ϕ 3mm \times 3m

温度: カラム 90 $^{\circ}\text{C}$, 注入口 250 $^{\circ}\text{C}$, 検出器 250 $^{\circ}\text{C}$

ガス流量: 50ml/min (高純度窒素ガス)

(検量線)

標準液 2 μ l をガスクロマトグラフに注入し、縦軸にピークの高さ、横軸に重量をとって、検量線を作成する。

(定量)

試料液 2 μ l をガスクロマトグラフに注入してピーク高さを測定し、検量線から定量値を求める。

(計算)

以下の式より試料中の濃度を求める。

$$\text{濃度} (\mu\text{g/g}) = \text{検出量} (\text{ng}) \times \frac{\text{最終液量} (\text{ml})}{\text{GC注入量} (\mu\text{l}) \times \text{試料量} (\text{g})}$$

(検出限界)¹²⁾

本分析法の分析限界値は以下のとおりである。

物質名	検出限界	定量限界
四塩化炭素	0.0002 $\mu\text{g/g}$	0.0006 $\mu\text{g/g}$
トリクロロエチレン	0.0004 $\mu\text{g/g}$	0.0013 $\mu\text{g/g}$
テトラクロロエチレン	0.0002 $\mu\text{g/g}$	0.0005 $\mu\text{g/g}$

試薬および器具

【試薬】

- 四塩化炭素（標準品）：片山化学工業（株）製
- トリクロロエチレン（標準品）：片山化学工業（株）製
- テトラクロロエチレン（標準品）：和光純薬工業（株）製
- ヘキサン（水質試験用）
- メタノール（残留農薬試験用）
- 精製水（蒸留水を30分間煮沸後、放冷したもの）

【器具】

Dean & Stark蒸留装置

装置の概略図を図-1に示す。

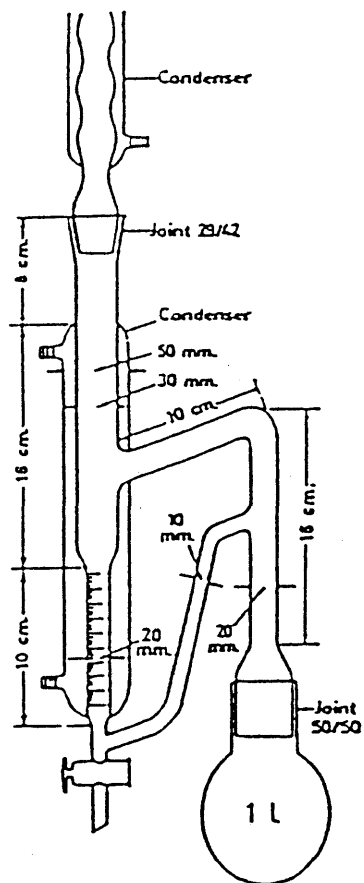


図-1 Dean & Stark蒸留装置

- 1) 分析対象物質はいずれも沸点が低く、蒸気圧が高い部類の化合物であるため、前処理はできるだけ低温で行う。また、前処理その他の操作中に試験室の空気によるクロロホルムや四塩化炭素の汚染がないよう十分な注意を払う必要がある。
分析を翌日に行う場合は、試料を冷蔵保存する。その場合の磨砕均質化は、分析直前にできるだけ低温状態でミキサーを用いて手早く行う。また、分析が数日後に行われる場合は冷凍保存を行う。この場合、分析直前に解凍の程度を半解凍程度にとどめて、ミキサーで磨砕均質化する。
- 2) Dean & Stark蒸留装置以外にも図— 2, 3に示す様な蒸留装置がある。
- 3) 蒸留水を30分間煮沸し、冷却したものをを用いる*。必ず分析前にヘキサンにより振とう抽出し、クロロホルムや四塩化炭素の汚染がないか確認しておく。
* 市販のトリハロメタン測定用精製水を使用してもよい。
(例 和光純薬(株)製のPure Water)
- 4) 和光純薬(株)や関東化学(株)が水質試験用n-ヘキサン200mlを販売している。他のグレードでもあらかじめ測定対象物質による汚染のないことを確認すれば、使用してもよい。
- 5) 装置は透明擦りのものを用い、装着する時は擦りの部分を精製水で湿らせ密着させる。
- 6) 揮発性が高いので10℃以下にする必要がある。市販の冷却還流装置(例 クールエース)を用いるとよい。
- 7) 水質及び土壌の場合は30分で蒸留は完了するという文献があるが、食品には油脂等を多く含むので回収を良くするため60分間蒸留する。
また、突沸の恐れがある場合は突沸防止のためのマグネチックスターラー付きマントルヒーターを使用するとよい。
(例 ヤマト科学(株)製 EMA型スターラー付きマントルヒーター)
- 8) 食品の中には蒸留時に泡立ち易い場合があり、この場合に消泡剤としてシリコン樹脂消泡剤を加えるか、少量の硫酸を加えるとよい場合がある。

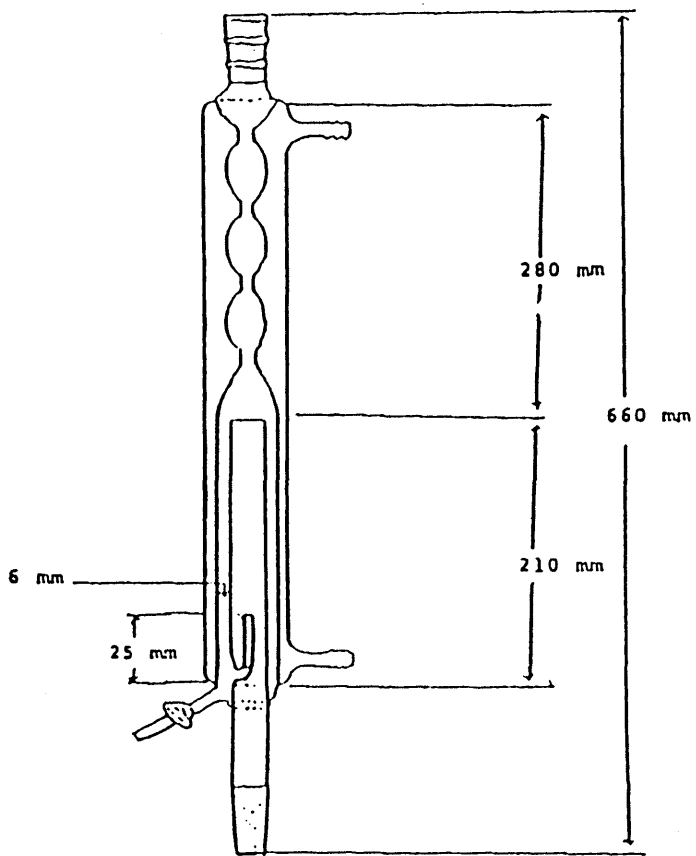


图-2 改良型Dean & Stark蒸馏装置

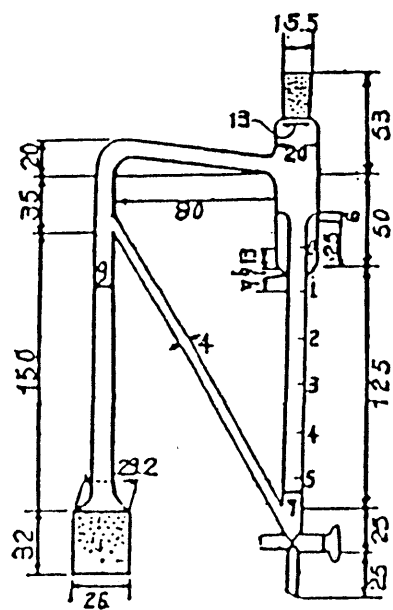


图-3 精油定量器

- 9) 蒸留終了後、ヘキサンが 9.5ml 以上回収があれば、そのまま試料液とする。
9.5ml 以下の時は、ヘキサンとともに測定対象物質も揮散しているおそれがあるため、冷却条件を変更するなどして再試験する必要がある。
なお、抽出液のヘキサン層が分離しにくい場合は、ろ紙でろ過する。
- 10) 事前にならず操作ブランク試験を行い、外気による汚染のないことを確認しておく。汚染の目安として、検出限界の 1/3 以下ならよしとする。
- 11) JIS K 0125 に記載されているキャピラリーカラム又はワイドボアカラムを使用することも可能である。以下に測定条件例を示す。

(ガスクロマトグラフ操作条件)

例-1

検出器：ECD (^{63}Ni)

カラム：Halo-Matcis 624，内径 0.53mm，長さ 30m，膜厚 3.0 μm

カラム温度：初期温度 45 $^{\circ}\text{C}$ ，初期時間 5min，昇温速度 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

最終温度 135 $^{\circ}\text{C}$

例-2

検出器：ECD (^{63}Ni)

カラム：DB-624，内径 0.53mm，長さ 30m，膜厚 3.0 μm

カラム槽温度：初期温度 50 $^{\circ}\text{C}$ ，初期時間 6min，昇温速度 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

最終温度 85 $^{\circ}\text{C}$

検出器槽温度：230 $^{\circ}\text{C}$ ，注入口温度：200 $^{\circ}\text{C}$

キャリアーガス：窒素 7ml/min

メイクアップガス：窒素 38ml/min

- 12) 検出限界および定量限界は「検出限界の定め方について」（昭和61年 5月29日）より算出した。

(水質)

	濃度	応答値	計算結果	
四塩化炭素		527	R=482.5	
	0.2	531	$\sigma=54.46$	
	ng/g	447	D1=0.03591	
		425		
		860	R=1012.25	D=0.06277
	0.4	939	$\sigma=162.79$	
	ng/g	1238	D2=0.1023	3D=0.1823
		1012		10D=0.6277
		1590	R=1724.5	
	0.6	1769	$\sigma=90.5555$	
ng/g	1754	D3=0.05012		
	1785			
トリクロロ エチレン		539	R=474.25	
	0.5	550	$\sigma=81.2788$	
	ng/g	401	D1=0.1363	
		407		
		998	R=1067.75	D=0.1263
	1.0	1084	$\sigma=98.733$	
	ng/g	1201	D2=0.1471	3D=0.3789
		988		10D=1.263
		1741	R=1851.2	
	1.5	1902	$\sigma=74.275$	
ng/g	1876	D3=0.0955		
	1886			
テトラクロロ エチレン		305	R=262.5	
	0.2	305	$\sigma=49.13$	
	ng/g	217	D1=0.05956	
		223		
		548	R=583.5	D=0.05332
	0.4	600	$\sigma=53.77$	
	ng/g	652	D2=0.05864	3D=0.15998
		534		10D=0.5332
		975	R=1035.25	
	0.6	1079	$\sigma=45.31$	
ng/g	1028	D3=0.04178		
	1059			

(食品)

	四塩化炭素	トクモロシレン	テトコモロシレン
検出限界推定値 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.20	0.40	0.20
試料濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	0.40	1.00	0.40
分析値 (\bar{x})	0.33	0.94	0.38
標準偏差 (S c)	0.066	0.12	0.047
検出限界 (DL)	0.21	0.39	0.15
95% 信頼区間	0.13--0.46	0.25--0.85	0.09--0.32

【分析法】

(フローシート)



(分析法の検討)

1. 検量線

図-4 に代表的検量線を示す。

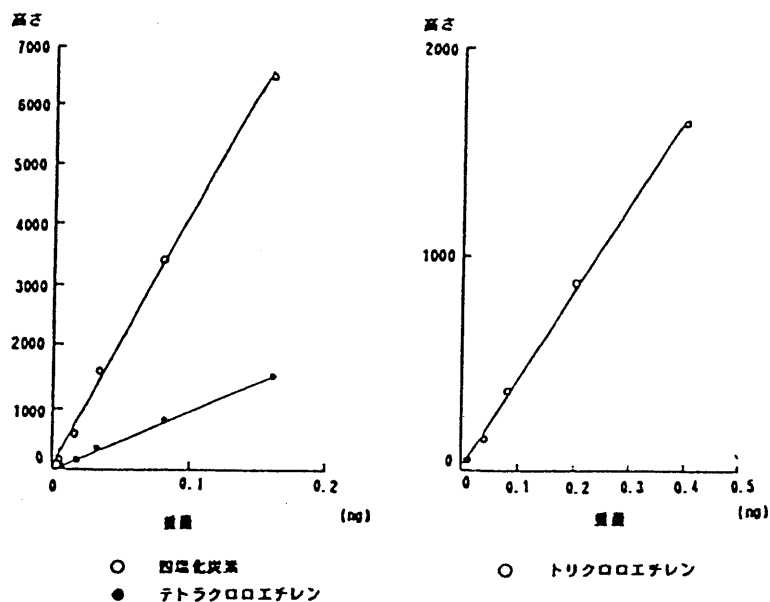


図-4 検量線の一例

2. 添加回収実験結果

朝食、昼食及び夕食の各一食分を混合し、磨砕均質化した試料100gに添加用標準液(メタノール溶液)* 1ml, 水100ml およびヘキサン10mlを加え, 蒸留装置にすばやく装着し蒸留する。この方法により添加回収試験を実施した結果を下記に示す。

* 四塩化炭素・テトラクロロエチレン: 0.2ppm トリクロロエチレン: 0.5ppm

	添加量 (μg)	添加濃度 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	回数	回収率 (%)	CV (%)
四塩化炭素	0.2	0.002	3	94	1.84
トリクロロエチレン	0.5	0.005	3	91	3.81
テトラクロロエチレン	0.2	0.002	3	95	3.65

3. カラムの選定

20% PEG-20M と JIS K 0125 に掲載されている 20% Silicone DC-550 及び 20% Silicone DC-200 の 3 種の液相について比較検討した。

20% PEG-20M では、蒸留中に外気から汚染しやすいクロロホルムがトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの妨害となり、20% Silicone DC-200 では、トリクロロエチレンと水道水に含まれるブロモジクロロメタンとの分離が悪かった。従って、夾雑物との分離で比較的問題のない 20% Silicone DC-550 を採用した。

4. ガスクロマトグラム

各物質のガスクロマトグラムを図-5 ~7 に示す。

- ① 四塩化炭素
- ② トリクロロエチレン
- ③ テトラクロロエチレン

四塩化炭素：0.032ng
トリクロロエチレン：0.080ng
テトラクロロエチレン：0.032ng

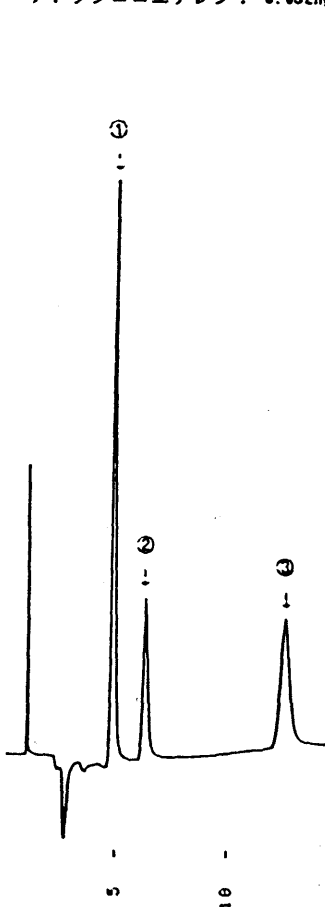


図-5 標準品

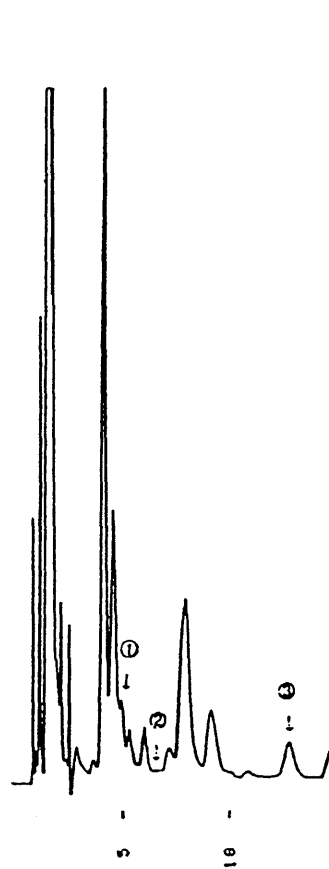


図-6 試料(無添加)

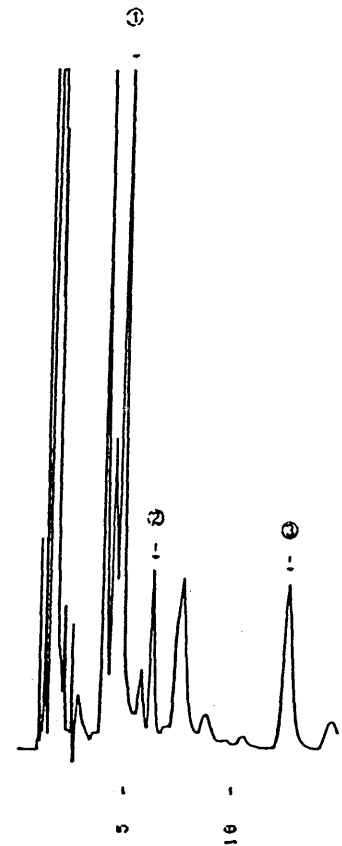


図-7 試料(添加)

4. 試料の分析

1日分の実際の食事を試料として、本分析法を適用して測定した結果を次表に示した。

(単位； $\mu\text{g/g}$)

	A	B	C	D
四塩化炭素	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
トリクロロエチレン	<0.0004	<0.0004	<0.0004	<0.0004
テトラクロロエチレン	0.0004	0.0007	0.0005	0.0005

5. 参考文献

- 1)日本規格協会：用水・廃水中の低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法
JIS K 0125⁻¹⁹⁹⁰
- 2)公衆衛生協議会資料 (1983.4.4)：低沸点有機ハロゲン化合物
- 3)水野 勝，川崎 忠男，石田 康雄：低分子量ハロゲン化炭化水素試験方法の検討（第2法），愛公セ所報 No.16（1988）
- 4)玉川 勝美，三島 靖子，関 敏彦，角田 行：食品経路によるトリハロメタンの一日摂取量，食衛誌 Vol.29 No.2（1988）
- 5)今川 隆，宮崎 章，番匠 賢治：低分子量ハロゲン化炭化水素類のガスクロマトグラフ分析用充填剤の検討，公害 Vol.22，No.6（1987）
- 6)川田 邦明，尾崎 邦雄，横山 ひろみ：ガスクロマトグラフィー（ECD）による土壌及び底質中の低有機塩素化合物類の定量，衛生化学 Vol.32 No.2（1986）
- 7)及川 紀久雄：先端技術産業関連主要化学物質データ集（I），公害と対策 Vol.21 No.9（1985）
- 8)日本薬学会編：衛生試験方法・注解，1990，p.609