

【技術分類】 3－1－2 試料・目的別技術／有害物質（公定法による分析方法）／水質

日本には、水質基準を定める法律は3つあり、それぞれ対象とする水域が異なる。

環境基本法の水質環境基準（環境省）・・・河川、湖沼、海域など公共用水域の水質の基準
水質汚濁防止法（環境省）・・・工場、事業場などから公共用水域に排出される水質の基準
水道法（厚生労働省）・・・水道水の水質の基準

大気の測定と同様に、水質の測定にも公定法が定められており GC-MS または ICP-MS が採用されている。GC-MS の場合、パージトラップ-GC-MS、ヘッドスペース-GC-MS、固相抽出-GC-MS、固相抽出・誘導体化-GC-MS、溶媒抽出・誘導体化-GC-MS などの方法がある。次表に、各法律で基準濃度が設けられている物質のうち質量分析による測定が公定法として適用されている物質と、その測定方法をまとめた。

【表】 公定法にて質量分析機が適用されている化合物、それを定める法律、測定法名

右の3法令において水質基準が設けられており、測定に質量分析計を用いる物質		基準を定めた法律			測定法とそれを定めた法律					
		環境基本法	水質汚濁防止法	水道法	パージトラップ-GC-MS	ヘッドスペース-GC-MS	固相抽出-GC-MS	固相抽出-誘導体化-GC-MS	溶媒抽出-誘導体化-GC-MS	ICP-MS
有機物	ジクロロメタン	○	○	○	○	○				
	四 塩 化 炭 素	○	○	○	○	○				
	1,2-ジクロロエタン	○	○		○	○				
	1,1-ジクロロエチレン	○	○	○	○	○				
	シス-1,2-ジクロロエチレン	○	○	○	○	○				
	1,1,1-トリクロロエタン	○	○		○	○				
	1,1,2-トリクロロエタン	○	○		○	○				
	トリクロロエチレン	○	○	○	○	○				
	テトラクロロエチレン	○	○	○	○	○				
	1,3-ジクロロプロペン	○	○		○	○				
	ベンゼン	○	○	○	○	○				
	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			○	○	○				
	ブロモホルム			○	○	○				
	ジェオスミン			○	○	○	○			
	2-メチルイソボルネオール			○	○	○	○			
	1,4-ジオキサン			○			○			
	フェノール類			○				○		
	クロロ酢酸			○					○	
	ジクロロ酢酸			○					○	
	トリクロロ酢酸			○					○	
	シマジン	○	○				○			
	チオベンカルブ	○	○				○			
	ホルムアルデヒド			○					○	
金属類	カドミウム	○	○	○						○
	鉛	○	○	○						○
	六 価 ク ロ ム	○	○	○						○
	ほう 素	○	○	○						○
	亜 鉛	○	○	○						○
	アルミニウム及びその化合物			○						○
	銅及びその化合物		○	○						○
	マンガン及びその化合物			○						○
	セレン及びその化合物			○						○
	ヒ素及びその化合物			○						○

出典：標準技術集のために作成

【技術分類】 3-1-2-1 試料・目的別技術／有害物質（公定法による分析方法）／水質／有機物

【技術名称】 3-1-2-1-1 パージトラップ-GC-MS

【技術内容】

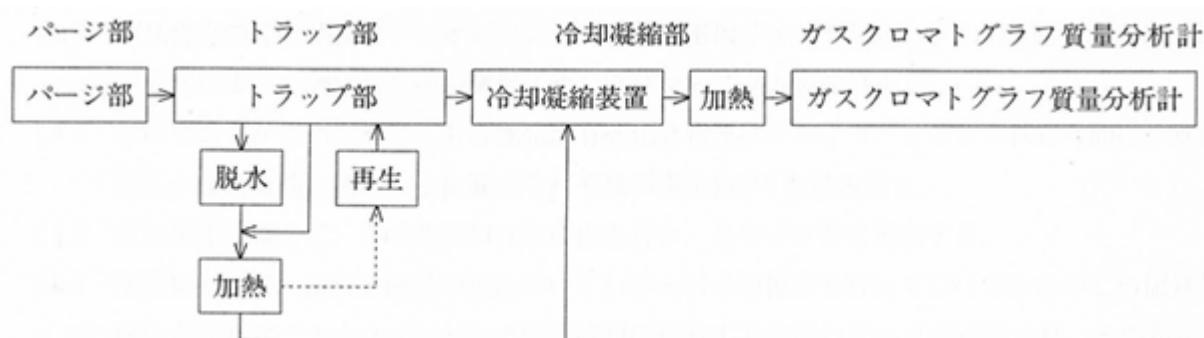
ガラス製容器に採取した試料の適量（0.5・25ml）をガスタイトシリンジを用いてパージ容器に注入する。パージ容器を高温槽に入れ試料の温度を一定（例えば 20 度または 40 度以下）にした後、不活性ガス（ヘリウムまたは窒素）をパージガスとして一定量通気し、試料中に含まれる測定対象物質である揮発性有機化合物を気相に移動させトラップ管に捕集する。捕集後、トラップ管を加熱（例えば 180 度または 280 度）し、キャリアーガス（ヘリウム）を通気してトラップ管から揮発性有機化合物を脱離し、冷却凝縮装置（例えば - 50 度または - 120 度）で冷却凝縮（クライオフォーカス）させる。次に、冷却凝縮装置を加熱し、キャリアーガスで揮発性有機化合物を GC-MS に導入する。

【応用分野】

公共用水域、水道水の揮発性有機化合物の測定。

四塩化炭素、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン及びブromホルムの一斉分析。ジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール同時分析。

【図】 パージトラップと GC-MS の接続概念図



出典：「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS K0125-1995」、1995 年 4 月 1 日、財団法人日本規格協会発行、10 頁 図 5.1 接続概念図

【出典／参考資料】

- ・ 「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS K0125-1995」、1995 年 4 月 1 日、財団法人日本規格協会発行、3-13 頁
- ・ 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日厚生労働省告示 125〕、別表第 14 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析による一斉分析法、別表第 25 パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析
- ・ 「高純度化技術大系 第 1 巻 分析技術」、1996 年 11 月 21 日、保母敏行監、株式会社フジ・テクノシステム発行、898 頁

【技術分類】 3-1-2-1 試料・目的別技術／有害物質（公定法による分析方法）／水質／有機物

【技術名称】 3-1-2-1-2 ヘッドスペース-GC-MS

【技術内容】

水質検査では、ヘッドスペース法はパージトラップ法と同様、揮発性有機化合物（VOC）の測定に用いられる。ヘッドスペースとは、容器に測定試料などを入れ密封した際に生じる上部の空間の事を指す。

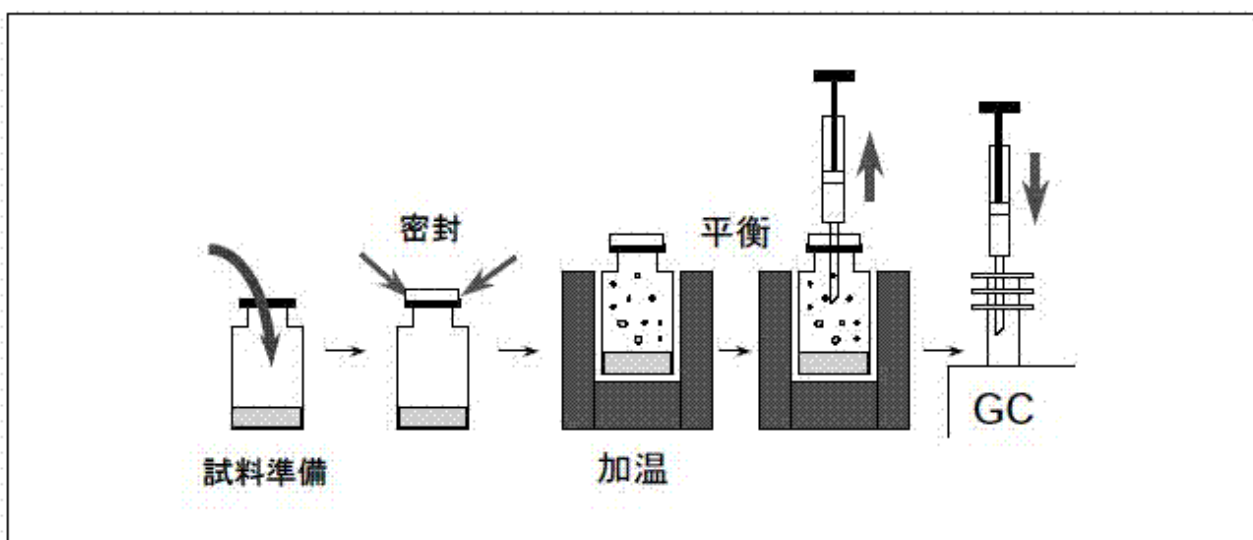
バイアルの上部に空間が残るように水質試料を取り、一定温度で加熱して試料中の揮発性有機化合物をヘッドスペースに移相させる。気液平衡状態となった気相から一定量を採取し GC-MS に導入し SIM 測定を行う。

【応用分野】

公共用水域、水道水の揮発性有機化合物の測定。

四塩化炭素、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、ベンゼン、クロロホルム、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン及びブromホルムの一斉分析。ジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール同時分析。

【図】 ヘッドスペース法原理



出典：島津「ヘッドスペース GC による医薬品残留溶媒分析（C180-0147）」、5 頁、Fig.2.1 ヘッドスペース GC の分析方法

※水質検査におけるヘッドスペース-GC-MS の詳細については「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS K0125-1995」13-17 頁を参照のこと。

【出典／参考資料】

- ・ 「用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法 JIS K0125-1995」、1995 年 4 月 1 日、財団法人日本規格協会発行、13-17 頁
- ・ 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日厚生労働省告示 125〕、別表第 15 ヘッドスペースーガスクロマトグラフィー質量分析による一斉分析法、別表第 26 ヘッドスペースーガスクロマトグラフィー質量分析法
- ・ 「高純度化技術大系 第 1 巻 分析技術」、1996 年 11 月 21 日、保母敏行監、株式会社フジ・テクノシステム発行、898 頁

- ・ 島津「ヘッドスペース GC による医薬品残留溶媒分析 (C180-0147)」

【技術分類】 3－1－2－1 試料・目的別技術／有害物質（公定法による分析方法）／水質／有機物

【技術名称】 3－1－2－1－3 固相抽出・GC・MS

【技術内容】

公定法において固相抽出・GC・MS は水質中のシマジン、チオベンカルブ、ジェオスミン、2－メチルイソボルネオール、1,4-ジオキサンとの測定に適用される。固相カートリッジは、シマジンとチオベンカルブにはスチレンビニルベンゼン共重合体カラム、ジェオスミンと2－メチルイソボルネオールには ODS カラム、1,4-ジオキサンには活性炭カラムがそれぞれ用いられる。

固相カートリッジを適当な溶媒液で平衡化した後、水質試料を注入する。カラムを洗浄し、窒素ガスを通気するか、または遠心操作によりカラムを乾燥させた後、溶媒を注入して測定対象物を溶出させ試験管に採取する。採取した溶液に窒素ガスを吹きつけ液量が 1/2～1/4 になるまで濃縮する。これを GC・MS に導入し SIM 測定を行う。

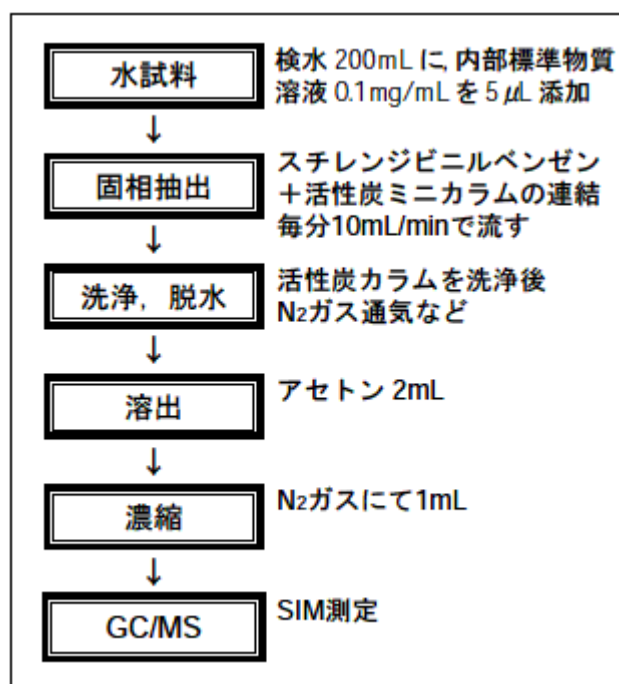
下図に 1,4-ジオキサン測定例を示す。1,4-ジオキサンの場合、吸着カートリッジである活性炭の前にスチレンビニルベンゼン共重合体カラムをはさむが、これは分析の妨害になる疎水性化合物をこのカラムで除去するためである。

【応用分野】

公共用水域のシマジン、チオベンカルブの測定。シマジン、チオベンカルブは農薬として用いられている物質。

水道水中のジェオスミン、2－メチルイソボルネオール、1,4-ジオキサンの測定。ジェオスミン、2－メチルイソボルネオールはカビ臭の元となる物質。1,4-ジオキサンは発がん性が疑われている物質。

【図】 固相抽出・GC・MS のフローチャート（1,4-ジオキサン測定例）



出典：島津アプリケーションニュース GC・MS No.M220A「水中の 1,4-ジオキサンの固相抽出・GCMS 測定」(2003)、Fig.1. 分析フロー

※水質検査における固相抽出・GC・MS の詳細については「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日 厚生労働省告示 125〕の別表

第 16、別表第 27 を参照のこと。

【出典／参考資料】

- ・ 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日 厚生労働省告示 125〕、別表第 16、27 固相抽出ーガスクロマトグラフィー質量分析法
- ・ 島津アプリケーションニュース GC-MS No.M220A「水中の 1,4-ジオキサン」の固相抽出-GCMS 測定」(2003)

【技術分類】 3－1－2－1 試料・目的別技術／有害物質（公定法による分析方法）／水質／有機物

【技術名称】 3－1－2－1－4 固相抽出・誘導体化・GC・MS

【技術内容】

固相抽出・誘導体化・GC・MS は、水道水中のフェノール類の測定に適用されている。

固相カラムには、ジビニルベンゼン・N-ビニルピロリドン共重合体カラムを用いる。このカラムを適当な溶媒で平衡化した後、あらかじめ塩酸を加えて pH 値を 2 にした水質試料を流す。カラムを精製水で洗浄後、フェノール類を含まない空気または窒素ガスを通気しカラムを乾燥させる。その後、酢酸エチルを注入しフェノール類を溶出させ試験管に採取する。採取した溶液に無水硫酸ナトリウムを加え脱水し（無水硫酸ナトリウムが水分子を引き寄せ水和物となり脱水作用を示す）、窒素ガスを吹きつけて濃縮する。

その後、濃縮した溶液に N,O-（ビストリメチルシリル）トリフルオロアセトアミドを加え 1 時間静置して誘導体化することで、フェノール類に高揮発性を付与する。この溶液に内標準液を加え、さらに酢酸エチルを加えて一定量にメスアップしたものを GC・MS に導入して SIM 測定を行う。

【応用分野】

水道水中のフェノール類の測定。具体的にはフェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール。水道法が基準値を定めている物質は、「健康に関する項目」にて 19 物質、「水道水が有すべき正常に関する項目」にて 17 物質あり、フェノール類は異臭味障害の防止の観点から後者の項目にて指定されている。

【図】 固相抽出・誘導体化・GC・MS のフローチャート例



出典：島津「水道法に準じた前処理講習会」テキスト（LAAQ-C-MS013, 2005）、13 頁 図 フェノール類 操作フロー

※水質検査における固相抽出・誘導体化・GC・MS の詳細については厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日 厚生労働省告示 125〕の別表第 29 を参照のこと。

【出典／参考資料】

- ・ 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日厚生労働省告示 125〕、別表第 29 固相抽出－誘導体化－ガスクロマトグラフィー質量分析法
- ・ 島津「水道法に準じた前処理講習会」テキスト（LAAQ-C-MS013, 2005）

【技術分類】 3－1－2－1 試料・目的別技術／有害物質（公定法による分析方法）／水質／有機物

【技術名称】 3－1－2－1－5 溶媒抽出・誘導体化・GC・MS

【技術内容】

溶媒抽出・誘導体化・GC・MS は、水道水中のハロ酢酸類とホルムアルデヒドの測定に適用されている。ハロ酢酸類は溶媒抽出→誘導体化、ホルムアルデヒドは誘導体化→溶媒抽出の順に操作を行う。

下図のハロ酢酸の測定を例に挙げると、採取した水質試料に残留塩素が含まれる場合はアスコルビン酸ナトリウムを加え脱塩素を行った後、硫酸を加え pH 値を 0.5 以下に調製する。塩化ナトリウムを加え、tert-ブチルメチルエーテル（別名メチル-t-ブチルエーテル）を加えて振り混ぜ、ハロ酢酸を tert-ブチルメチルエーテルに移層させる。静置後、tert-ブチルメチルエーテル層を分取し、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水する。これにジアゾメタン溶液を加えて 30～60 分間静置してハロ酢酸をメチル化し、その後 30～40 度で 30 分程加温する。この溶液に内標準液を加え、これを GC・MS に導入し SIM 測定を行う。

【応用分野】

水道水中のハロ酢酸類（クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸）の一斉分析。ホルムアルデヒドの測定。

【図】 溶媒抽出・誘導体化・GC・MS のフローチャート（ハロ酢酸の例）



出典：島津アプリケーションニュース GC・MS No.M226「水中のハロ酢酸の溶媒抽出・GC/MS 測定」
(2004)、Fig.1. ハロ酢酸分析フロー

※水質検査における溶媒抽出・誘導体化・GC・MS の詳細については厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日 厚生労働省告示 125〕の別表第 17、別表第 19 を参照のこと。

【出典／参考資料】

- ・ 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日厚生労働省告示 125〕、別表第 17 溶媒抽出ーガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析、別表第 19 溶媒抽出ー誘導体化ーガスクロマトグラフィー質量分析法
- ・ 島津アプリケーションニュース GC・MS No.M226「水中のハロ酢酸の溶媒抽出・GC/MS 測定」(2004)

【技術分類】 3-1-2-2 試料・目的別技術／有害物質（公定法による分析方法）／水質／金属類

【技術名称】 3-1-2-2-1 ICP-MS

【技術内容】

水質測定において ICP-MS はさまざまな金属の測定に用いられる。試料のイオン化部への導入は、水質試料の場合、ネブライザーを用いる。試料はネブライザーで噴霧されキャリアーガスにより ICP に導入され測定対象物をイオン化する。

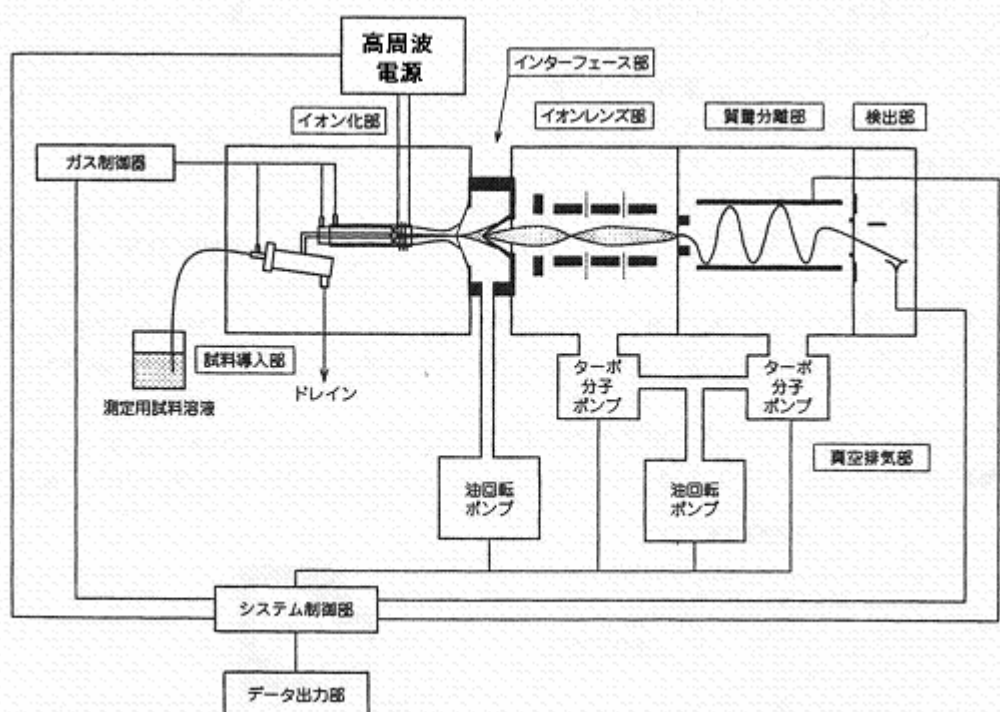
試料の調製は、採取した検水に 1/10 量の硝酸を加え酸分解後、測定に用いる。

【応用分野】

工場廃水、河川、湖沼、海域のカドミウム、鉛、六価クロム、ホウ素、亜鉛の測定。

水道水中のカドミウム、セレン、鉛、ヒ素、六価クロム、ホウ素、亜鉛、アルミニウム、銅及びマンガンの一斉分析。

【図】 ICP-MS による水質検査の装置概要



出典：「JIS ハンドブック 53 環境測定 II 水質 2005」、2005 年 1 月 31 日、財団法人日本規格協会発行、276 頁 図 1 装置の基本構成の例

【出典／参考資料】

- ・ 「JIS ハンドブック 53 環境測定 II 水質 2005」、2005 年 1 月 31 日、財団法人日本規格協会発行、276 頁
- ・ 「工場排水試験方法 JIS K0102-1998」、1998 年 4 月 20 日、財団法人日本規格協会発行、739 頁、742 頁、746 頁、749 頁、779 頁、784 頁
- ・ 「水質汚濁に係る環境基準について」、環境庁告示 59、平成 12 年 3 月 29 日、環境省、付表 7 ほうその測定方法
- ・ 「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、厚生労働省告示 261、平成 15 年 7 月 22 日、〔一部改正 平成 17 年 3 月 30 日厚生労働省告示 125〕、別表第 14 ページ・トラップーガスクロマトグラフィー質量分析による一斉分析法、別表第 25 ページ・トラップーガス

