イオントラップ型質量分析計による水試料中の 多成分揮発性有機化合物の一斉分析

徐 紅, 薬師 智

フィニガン・マット・インスツルメンツ・インク
(〒151 東京都渋谷区初台2-5-8 西新宿ビル)

[平成5年7月19日受理]

Analysis of Volatile Organic Compounds in Water Using The Ion Trap Mass Spectrometer

Hong Xu and Sato Yakushi

Finnigan MAT Instruments, Inc.

(2-5-8 Nishishinjuku-Toyokuni Build, Hatsudai Shibuya-ku, Tokyo 151)

[Received July, 19, 1993]

1. はじめに

厚生省の水道水質基準法の大幅改正¹⁾、及び環境庁の環境基準の改正²⁾に伴い、飲料水や環境水中の揮発性有機化合物を検査する方法として、我が国では、はじめてバージ・トラップーガスクロマトグラフィー質量分析計による一斉分析法が採用された。この分析法では、内径0.20-0.32mm、長さ25-60m若しくは内径約0.53-0.75mm、長さ50-120mの分離カラムを使うことを規定している¹⁾。内径0.20-0.32mmのいわゆるナローボアカラムを選ぶ場合、高感度と優れたGC分離能を期待できるが、バージトラップ装置とGC-MSの間にはクライオフォーカスキャピラリインタフェースが必要になってくるため、システムのセットアップは煩雑で操作とメンテナンスが難しい。またカラムの負荷量が小さいので、広いダイナミックレンジが得られないという問題点もある。

一方、内径0.53-0.75mmのいわゆるメガボアカラムを選ぶ場合、クライオフォーカスキャピラリインタフェースを必要としないので、システム全体のセットアップとメンテナンスは簡単にできるようになる。更にサンプルの負荷量が大きいので、広いダイナミックレンジも期待できる長所がある。但し、内径の太いメガボアカラムを採用すると、十分なGC分離能を得られるかど

うかと懸念される。また、大流量のキャリアガスを調節するためにジェットセパレータが必要になり、十分な分析感度と再現性が得られるかという疑問もある。今回、メガボアカラムを採用したイオントラップ型GC-MSにバージ・トラップ装置を直結させ、水試料中の多成分揮発性有機化合物の一斉分析を行ない、良い結果を得られたので報告する。

2. 実験

2.1 装置

フィニガン社製イオントラップ型GC/MSシステム(MAGNUM)にテクマー社製バージ・トラップ装置(LSC2000)をオンラインで接続した。また、水試料中の揮発性有機化合物と共に水分も濃縮管にトラップされるが、その水分を取り除くため、LSC2000にモイスチャコントロールモジュール(MCM)を付けた。使用した実験装置とその分析条件を表1に示した。MSに導入されるキャリアガスの流量調節にはSGE社のキャピラリカラムジェットセパレータを採用した。セパレータの外側は扱いが簡単であるようにステンレスでできており、内側は不活性化処理を施したガラスラインが使われ、試料の吸着を防いでいる(図1)。このジェットセパレータを使用することによって、キャリアガスの流速は18ml/minから1ml/minに落とされる。トランスファー

表1 Purge & Trap-GC/MS システムの分析条件

MCM 付 LSC2000 :

サンプル量 : 5 ml (25ml)
 パージ流量 : 40ml/min パージ時間 : 11分
 脱着温度 : 180℃ 脱着時間 : 2分
 空焼温度 : 180℃ 空焼時間 : 8分
 MCM 温度 : 0℃脱着, 90℃で空焼
 ト ラ ッ プ : 1 cm 3% SP-2100, 7.7cm Tenax,
 7.7cm silica gel, 7.7cm charcoal

ガスクロマトグラフ :

インジェクション温度 : 200℃
 カラム温度プログラム : -20℃ (2min 保持) ~ 200℃
 (8℃/min 昇温)
 He キャリアガスフロー : 18ml/min

イオントラップ質量分析計 (MAGNUM) :

マスレンジ : 35-260amu
 スキャンスピード : 1.5秒/Scan (7uscan)
 バックグラウンドマス : 34amu
 イオン化方式 : 電子衝撃法 (EI)

図1 キャピラリカラムジェットセパレータの模式図

図2 60種類の揮発性有機化合物のトータルイオンクロマトグラム

効率は成分によって異なるが、平均的には50%になる³⁾。

2. 2 標準溶液

アメリカ環境保護局が規制している60種類の揮発性有機化合物標準混合液の調製にあたって、スベルコ社のVOC キャリブレーションスタンダードキット（#4-8804）を用いた。

日本厚生省が規制している23種類の揮発性有機化合物標準混合液の調製にあたって、東京化成工業社の飲料水中の揮発性有機化合物分析用標準溶液（#S6000）を用いた。

内部標準液の調製にはスベルコ社の内部標準 Mix 524.2（#4-8950）を用いた。

調製用の溶媒は和光純薬工業社のメタノール300（残留農薬試験用）を使用した。

3. 分析結果と考察

3. 1 分離性能

表1のシステムと分析条件を用いて、アメリカ環境保護局が規制している60種類の揮発性有機化合物混合液

（20 $\mu\text{g/L}$ ）を分析した。得られたトータルイオンクロマトグラムは図2に示した。また60種類の成分のうち、日本の厚生省が規制している23種類の揮発性有機化合物の混合液（1 $\mu\text{g/L}$ ）を分析し、得られたトータルイオンクロマトグラムを図3に示した。いずれも対称性のよいシャープなピークが得られており、メガボアカラムを使っても、十分なGC分離能力が達成されている。ベンゼンと1,2-ジクロロエタンや、m-キシレンとp-キシレンなど分離できなかった成分もあったが、m-キシレンとp-キシレン以外のすべての成分はマスキロマトグラム法により定量が可能であった。

3. 2 再現性

23種類の揮発性成分が1 $\mu\text{g/L}$ になるように標準混合液を調製し、本システムで5回連続測定を行ない、変動係数を求めた（表2）。定量計算には内標準法を採用し、内部標準物質としてフルオベンゼンを用いた。ほとんどの成分の変動値は5%かそれ以下の値を示しており、よい再現性が得られている。

図3 23種類の揮発性有機化合物のトータルイオンクロマトグラム

表2 23種類の揮発性成分の再現性と検出下限

化 合 物 名	平均値(n=5) ug/L	CV(%)	検出下限 ug/L
1. 1,1-ジクロロエチレン	1.028	7.71	0.01
2. ジクロロメタン	1.004	3.03	0.01
3. トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.990	2.27	0.01
4. シス-1,2-ジクロロエチレン	0.987	2.12	0.01
5. クロロホルム	1.042	5.50	0.01
6. 1,1,1-トリクロロエタン	0.999	5.74	0.01
7. 四塩化炭素	0.979	4.56	0.01
8. ベンゼン	1.029	3.85	0.01
9. 1,2-ジクロロエタン	0.984	1.91	0.01
10. トリクロロエチレン	1.010	3.16	0.01
11. 1,2-ジクロロプロパン	0.991	1.81	0.01
12. ブロモジクロロメタン	1.016	3.47	0.01
13. シス-1,3-ジクロロプロペン	0.997	2.12	0.05
14. トルエン	0.989	1.83	0.01
15. トランス-1,3-ジクロロプロペン	0.995	2.83	0.05
16. 1,1,2-トリクロロエタン	0.985	2.62	0.01
17. テトラクロロエチレン	0.994	2.05	0.01
18. ジブロモクロロメタン	0.989	3.28	0.01
19. m-p-キシレン	1.009	2.54	0.01
20. o-キシレン	0.992	1.83	0.01
21. ブロモホルム	0.999	2.43	0.01
22. 1,4-ジクロロベンゼン	1.011	2.91	0.01

Calibration Plot (Int Stds) Filename: 23MIXLIN Correlation Coeff: 1.000
 cis-1,2-Dichloroethylene Compound: 5 of 23 Standard Deviation: 0.385
 (Area of Sample/Area of Standard) vs (Amount of Sample Injected) (Lin/Lin)

図4 シス-1,2-ジクロロエチレンの検量線例

3. 3 検量線

23種類の揮発性成分がそれぞれ0.2 μ g/L, 1 μ g/L, 5 μ g/L, 20 μ g/L, 40 μ g/L, 100 μ g/Lになるように標準混合液を調製し、測定を行ない、検量線を作成した。作成にあたっては、マスクロマトグラム法により各成分の

面積を求め、内標準物質との面積比を用いた。内標準物質はフルオベンゼンを使用した。1,2-ジクロロエタンを除けば、すべての成分は0.2 μ g/Lから100 μ g/Lまでの範囲で直線性のよい検量線が得られた。図4と図5はそれぞれシス-1,2ジクロロエチレンと1,4-ジクロロベンゼン

Calibration Plot (Int Stds) Filename: 23MIXLIN Correlation Coeff: 1.000
 1,4-Dichlorobenzene Compound: 23 of 23 Standard Deviation: 1.250
 (Area of Sample/Area of Standard) vs (Amount of Sample Injected) (Lin/Lin)

図5 1,4-ジクロロベンゼンの検量線例

Background Subtract D:\CALI\IC001416 Date: 06/08/93 20:53:28
 Comment: USEPA 524.2, 0.01 UG/L
 Average of: 831 to 832 Minus: 836 to 841 100x = 59

Library Search D:\CALI\IC001416 Acquired: Jun-08-1993 Scan number 831
 Comment: USEPA 524.2, 0.01 UG/L

図6 プロモホルム (10ppt) のマススペクトルとライブラリ検索結果

Chromatogram Plot C:\DATA\SAMPLE-1 Date: 12/23/92 13:49:44
 Comment: SAMPLE 1
 Scan No: 700 Retention Time: 17:30 RIC: 6937 Mass Range: 48 - 291
 Plotted: 450 to 950 Range: 1 to 960 100% = 573917

Quantitation Report Quanfile: SAMPLE-1 Quan Entries: 9
 Comment: SAMPLE 1
 Sorted via: Entry Number ↑ (S) = Standard

No	Name of Compound	S	R Time	Calc Ant(A)	Units
1	Fluorobenzene	I	14:59	1.000	ppb
2	Chloroform	A	13:42	0.656	ppb
3	1,1,1-Trichloroethane	A	13:55	0.090	ppb
4	Benzene	A	14:32	0.012	ppb
5	Bromodichloromethane	A	16:21	12.423	ppb
6	Tetrachloroethylene	A	18:27	0.050	ppb
7	Dibromochloromethane	A	18:53	0.935	ppb
8	m,p-xylene	A	20:05	0.143	ppb
9	Bromoform	A	21:18	0.654	ppb

図7 水道水の分析例

上段：トータルイオンクロマトグラム

下段：定性／定量レポート

ンの検量線例を示している。1,2-ジクロロエタンはベンゼンと同じ時間に溶出するので、ベンゼンの影響を受けてしまい、定量範囲がやや狭くなる。そのため、直線性が良かったのは0.2 $\mu\text{g/L}$ から40 $\mu\text{g/L}$ までの範囲だった。

3. 4 検出下限

23成分がそれぞれ0.01 $\mu\text{g/L}$, 0.02 $\mu\text{g/L}$, 0.05 $\mu\text{g/L}$ になるように標準混合液を調製し、測定を行ない、S/N値(=3)で検出下限を求めた(但し、0.01 $\mu\text{g/L}$ より濃度の薄い混合液は今回、測定対象にできなかった)。測定結果は表2に併記した。イオントラップ型質量分析計は常にフルスキャンモードでデータを採取しており、感

度も高いので^(4),5)、ほとんどの成分は0.01 $\mu\text{g/L}$ という低い濃度レベルでもフルスキャンモードで検出できた。図6はひとつの例として、0.01 $\mu\text{g/L}$ の標準混合液を測定し、得られたプロモホルムのマススペクトルとライブラリ検索の結果を示した。

4. 実サンプルの分析例

5 ml の水道水を採取し、厚生省が基準を決めた23種類の揮発性有機化合物について、本システムで測定を行った。得られたトータルイオンクロマトグラム及び定性・定量結果を図7示した。クロロホルムなどのトリハロメタン類、ベンゼン、およびトリクロロエチレンなどが検出された。

5. 終わりに

パージ・トラップGC/MS法では、GCの分離カラムはいろんな内径のものを選択できるが、内径0.53のようなメガボアカラムを採用すれば、クライオフォーカスキャピラリインターフェースを必要としないので、操作性の面でも、メンテナンスの面でも簡単になるだけでなく、システムのダイナミックレンジも広がる利点がある。また、イオントラップ型質量分析計のような高感度の質量分析計と組み合わせれば、メガボアカラムを使っても、分析に必要な分離能や、感度および再現性が十分達成できることが今回の実験で明らかになった。

文 献

- 1) 生活環境審議会水道部会水質専門委員会, [水道水質に関する基準のあり方について] (1992)
- 2) 中央公害対策審議会, [水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準の項目追加等について (答申)] (1993)
- 3) Eric Johnson. et al: Drinking Water Analysis for Volatile Organic Coumpounds: A Comprehensive Review of USEPA Method 524.2 Using The ITS40. *Application Report of Finnigan MAT*, **224** (1991)
- 4) G.C. STAFFORD. et al: Recent Improvements and Analytical Applications of Advanced Ion Trap Technology. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **60**, 85-98 (1984)
- 5) 白根義治: イオントラップシステム ITS40を用いた農薬の多成分同時分析. 環境化学, Vol.1, No.1, 121-134 (1991)