ページ&トラップ-GC/MS法による水試料中の揮発性有機化合物60物質の一斉分析

城山 二郎, 松浦 洋文

奈良県衛生研究所 (〒630 奈良市大森町57-6)

[平成8年9月20日受理]

Analysis of 60 Volatile Organic Compounds in Water using GC/MS connected with Purge and Trap Concentration

Jirou SHIROYAMA and Hirofumi MATUURA

Nara Prefectural Institute of Public Health
(57-6 Ohmori-cho, Nara 630)

[Received September 20, 1996]

1. はじめに

様々な化学物質が氾濫している現在, その化学物質の河川や大気への放出による水道水源への汚染, それに伴う飲料水への影響が危惧されている。そのような現状をふまえ, 平成4年12月に水道法が改正され, 農薬や揮発性有機化合物(VOCs)などが規制対象物質に追加された。これにより水道水の安全性はより高められたというものの, 有機溶媒として広く利用されてきたVOCsの汚染は, その物理的特性から容易に地下深部や広域に拡散する傾向がある¹⁾ことから, 水道水や地下水に対する厳しい監視が必要である。

VOCsの分析法としては, ページ&トラップ装置またはヘッドスペース装置とGCまたはGC/MSを組み合わせた方法が一般的であり, ページ&トラップ装置では, GCへの試料の注入幅をせばめるためにページ&トラップ装置とGCの間にクライオフォーカシング装置を接続した方法, GCのオープン内を冷却する方法, GCとMSとのインターフェースにジェットセパレーターを使用する方法, またそれらを組み合わせた方法などが報告されている。^{2,3,4)} また, ヘッドスペース装置では, GCのスプ

リット注入口と接続する方法, ダイレクトにキャピラリーカラムに接続する方法, さらに冷媒を用いてオープン内を冷却する方法などが報告されている。^{5,6)}

しかし, これらは主として, 我が国の水道法に記されている23物質を対象としたものであったり, USEPA Method 524.2 revision 3 に記されている60物質であっても, 上記のインターフェースを使用した報告であった。

そこで, 今回これらインターフェースを使用しないシステムで, オープン温度30℃からの一斉分析を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

標準原液: スベルコ社製60成分混合標準原液(各200 $\mu\text{g}/\text{m}\ell$)を使用した。

溶媒: 和光純薬社製の残留農薬試験用メタノールを使用した。

精製水: 3 ℓ の純水を煮沸により1時間以内に1 ℓ 以下とし, 常温で放冷後, 4℃の冷蔵庫内で冷却後使用した。

2. 2 標準溶液

60物質混合標準原液をメタノールで希釈し、 $20\mu\text{g}/\text{ml}$ メタノール溶液を調製した。この 200 、 $20\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準原液を段階的に精製水で希釈し、検量線用の混合標準溶液を調製した。

2. 3 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) : ヒューレット・パッカード社製5890/5989A。

パージ&トラップ装置: テクマー社製LSC-2000。

オートサンプラ: テクマー社製AQUATEk-50。

カラム: スペルコ社製 VOCOL 60m X 0.32mm i.d
df=3 μm

トラップ管: スペルコ社製 VOCARB3000。

2. 4 分析方法

パージ&トラップ装置の測定条件をTable 1に、GC/MSの分析条件をTable 2に、またSIM法による定量に用いたモニターイオンをTable 3に示した。

なお、パージ&トラップ装置に使用したトラップ管には、カーボンモレキュラシーブが充填されており、二酸化炭素をトラップし、低沸点VOCsピークの妨害となる⁴⁾ため、SCAN範囲はm/z=45からとした。また、SIM

法による定量には、Table 3のモニターイオン I を使用した。

3. 結果及び考察

3. 1 パージ条件の検討

パージ&トラップ装置において、ジクロロジフルオロメタン、クロロメタン、ビニルクロライド、ブロモメタン、クロロエタン、トリクロロフルオロメタンなどのガス状6物質を含む分析には、クライオフォーカシング装置やジェットセパレーターが必要と考えられてきた。^{2, 4)}

しかし、クライオフォーカシング装置は、液体窒素等の冷媒を使用して冷却するため、試料中の水分がコールドトラップ管内で凝縮して試料成分の凝縮を阻害し、キャリアーガスの線速度も増大し、クライオフォーカスの効率が低下して破過する危険性を含んでいる。⁷⁾ また、ジェットセパレーターを使用しても、ガス状成分も分析対象としているので、分子量の小さい成分はHeとともに拡散などによって排気されるので、期待するほどの濃縮は得られないと推測される。そこで、今回これらインターフェースを使用しないシステムで、オープン温度 30°C からの一斉分析を検討した。

すなわち、 $2.0\mu\text{g}/\ell$ の標準液を使用して、パージ流量 $30, 40\text{ml}/\text{min}$ 、パージ時間 $9, 11, 13, 15\text{min}$ の条件でそれぞれ

Table 1 Operating conditions of purge & trap concentrator

Sample size	5.0ml
Sample temperature	25°C
Trap standby temperature	35°C
Purge flow rate	He $30\text{ml}/\text{min}$
Purge time	11min
Dry purge time	2.0min
Desorb preheat temperature	240°C
Desorb time, temperature	4.0min at 250°C
Desorb flow rate	He $1.5\text{ml}/\text{min}$
Valve temperature	150°C
Line temperature	150°C
Mount temperature	40°C

Table 2 Operating conditions of GC/MS

GC column	VOCOL(SUPELUCO) 60m X 0.32mm i.d, df=3 μm
Carrier gas	He $1.5\text{ml}/\text{min}$
Interface temperature	240°C
Oven temperature program	30°C (10min) - $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 220°C (5.5min)
MS source temperature	250°C
MS quadrupole temperature	100°C
MS range	45-260amu
SCAN speed	1.7scan/sec
Electron accelerating voltage	70eV

Table 3 Volatile organic compounds and m/z of the monitored ions for SIM

Group	No.	Compound	Monitor ion	
			I *	II
1	1	Dichlorodifluoromethane	85	87
2	2	Chloromethane	50	52
	3	Vinyl Chloride	62	64
3	4	Bromomethane	94	96
	5	Chloroethane	64	66
	6	Trichlorofluoromethane	101	103
4	7	1, 1-Dichloroethene	61	96
	8	Dichloromethane	84	86
	9	trans-1, 2-Dichloroethene	61	96
	10	1, 1-Dichloroethane	63	65
5	11	2, 2-Dichloropropane	77	97
	12	cis-1, 2-Dichloroethene	96	61
	13	Chloroform	83	85
	14	Bromochloromethane	128	49
	15	1, 1, 1-Trichloroethane	97	99
	16	1, 1-Dichloropropene	75	110
	17	Tetrachloromethane	117	118
	18	1, 2-Dichloroethane	62	64
	19	Benzene	78	77
6	20	Trichloroethene	95	132
	21	1, 2-Dichloropropane	63	62
	22	Bromodichloromethane	83	85
	23	Dibromomethane	93	95
7	24	cis-1, 3-Dichloropropene	75	77
8	25	Toluene	91	92
	26	trans-1, 3-Dichloropropene	75	77
	27	1, 1, 2-Trichloroethane	97	83
	28	1, 3-Dichloropropane	76	78
	29	Tetrachloroethene	166	129
	30	Dibromochloromethane	129	127
	31	1, 2-Dibromoethane	107	109
9	32	Chlorobenzene	112	114
	33	1, 1, 1, 2-Tetrachloroethane	131	133
	34	Ethylbenzene	91	106
	35, 36	m, p-Xylene	91	106
	37	o-Xylene	91	106
	38	Styrene	104	78
10	39	iso-Propylbenzene	105	120
	40	Bromoform	173	171
	41	1, 1, 2, 2-Tetrachloroethane	83	85
	42	1, 2, 3-Trichloropropane	75	77
	43	n-Propylbenzene	91	120
	44	Bromobenzene	156	77
	45	1, 3, 5-Trimethylbenzene	105	120
	46	2-Chlorotoluene	91	126
	47	4-Chlorotoluene	91	126
11	48	tert-Butylbenzene	134	91
	49	1, 2, 4-Trimethylbenzene	105	120
	50	sec-Butylbenzene	105	134
	51	p-iso-Propyltoluene	119	134
	52	1, 3-Dichlorobenzene	146	148
	53	1, 4-Dichlorobenzene	146	148
	54	n-Butylbenzene	91	134
	55	1, 2-Dichlorobenzene	146	148
12	56	1, 2-Dibromo-3-chloropropane	75	157
13	57	1, 2, 4-Trichlorobenzene	180	182
	58	Hexachlorobutadiene	225	260
	59	Naphtalene	128	
	60	1, 2, 3-Trichlorobenzene	180	182

* Used for determination

Fig.1 Effect of purge time on peak shape of chloromethane ($m/z=50$)

3回ずつ測定し、応答値の平均値よりパージ&トラップ装置の測定条件を検討した。なお、USAEPA Method 524.2 revision 3では、パージ流量40ml/min、パージ時間11minを推奨しているが、本法においてはクライオフォーカシング装置等を使用しないため、パージ流量を下げることで試料バンドの広がりを抑制する必要があると推測されるので、パージ流量30ml/minについても検討した。また、ドライパージ中での吸着層における成分の移動及びトラップ管内に存在する水分によるMSへの影響を考慮して、ドライパージ時間を2分間とし、沸点が比較的高い成分は、試料注入量が大きくなると気相への移動効率が低下することが考えられるため、サンプル量を5mlとした。³⁾

その結果、パージ流量30ml/minは、40ml/minに比

べ、ほとんどの低沸点の揮発性化合物では数%の増減内に収まっているが、ジブロモクロロメタン、1,2-ジブロモメタンが約7%、1,1,2,2-テトラクロロエタンは約10%、1,2,3-トリクロロプロパンは約15%、1,2-ジブromo-3-クロロプロパンは約17%減少した。また、高沸点のVOCsの中には、10%前後増加するものもみられた。その理由として、減少ではパージ効率の低下が、また、増加では、今回使用したトラップ管が3層構造のためパージ流量が増加することにより、本来吸着されるべき吸着層を破過し、脱着が困難な吸着層まで移動してしまったことが考えられる。例としてクロロメタンのパージ流量40ml/min、パージ時間4.8, 11, 13minにおける $m/z=50$ のクロマトグラムをFig.1に示した。このように、パージ流量が40ml/minでは、ピークが分裂するため、30ml/minとし

た。

次に、パージ時間の検討を行った。中沸点のVOCsは、パージ時間が減少しても応答値の減少がほとんど見られなかったことから、Fig.2に低沸点、高沸点のVOCsのパージ流量30ml/minにおけるパージ時間による応答値の変動を示した。全体的に13minまでは時間が長くなるほど応答値も大きくなる傾向を示したが、13minではクロロメタン等でピークがブロードになり定量性が低下した。従って、パージ時間は11minとした。

3. 2 デソープ条件の検討

分析時間の短縮や低沸点VOCsのピーク形状を改善するために、デソープ流量を検討した。すなわち、デソープ時間の4分間を2.0ml/min、その後0.25ml/minで1.5ml/minまで下げる場合、及び1.0ml/minから2.0ml/minまで

の一定流量で流す場合を検討した。

その結果、途中で流量を下げる方法では、分析時間は短縮されるものの、ジクロロフルオロメタンやクロロメタン等の揮発性の高いVOCsでピーク形状のテーリングが見られた。また、一定流量の場合も1.5ml/minを除いては、ピーク形状にゆがみが見られた。従って、デソープ流量は1.5ml/minとした。なお、デソープ温度はスベルコ社の推薦温度である250℃とした。

3. 3 再現性及び検出限界

各成分の濃度が $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ となるように調製した混合標準溶液を5回測定し、応答値及び保持時間の相対標準偏差を、また、 $0.05, 0.1, 0.2 \mu\text{g}/\text{l}$ の混合標準溶液について各々4回連続測定を行い、S/N値(=3)で検出限界をそれぞれ求めた。各成分の濃度が $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ のSIMクロマトグ

Fig. 2 Effect of purge time on response

Table 4 Relative standard deviation of response and retention time, and limit of sensitivity (S/N=3)

No.	Compound	RSD, %		Limit of sensitivity ($\mu\text{g/l}$)
		Retention time	Response	
1	Dichlorodifluoromethane	0.11	6.6	0.050
2	Chloromethane	0.09	3.1	0.067
3	Vinyl Chloride	0.20	3.7	0.044
4	Bromomethane	0.12	4.0	0.039
5	Chloroethane	0.14	3.7	0.023
6	Trichlorofluoromethane	0.12	4.4	0.052
7	1,1-Dichloroethene	0.11	1.6	0.033
8	Dichloromethane	0.12	2.1	0.031
9	trans-1,2-Dichloroethene	0.11	3.0	0.068
10	1,1-Dichloroethane	0.08	1.5	0.028
11	2,2-Dichloropropane	0.11	4.9	0.045
12	cis-1,2-Dichloroethene	0.10	4.1	0.013
13	Chloroform	0.08	2.2	0.016
14	Bromochloromethane	0.07	2.8	0.026
15	1,1,1-Trichloroethane	0.28	2.4	0.024
16	1,1-Dichloropropene	0.07	2.8	0.041
17	Tetrachloromethane	0.09	1.7	0.025
18	1,2-Dichloroethane	0.05	3.2	0.018
19	Benzene	0.05	2.0	0.039
20	Trichloroethene	0.04	3.8	0.041
21	1,2-Dichloropropane	0.04	3.4	0.029
22	Bromodichloromethane	0.05	2.1	0.018
23	Dibromomethane	0.03	1.8	0.028
24	cis-1,3-Dichloropropene	0.04	2.5	0.058
25	Toluene	0.04	1.6	0.048
26	trans-1,3-Dichloropropene	0.04	4.7	0.016
27	1,1,2-Trichloroethane	0.05	3.7	0.022
28	1,3-Dichloropropane	0.03	4.7	0.014
29	Tetrachloroethene	0.07	3.5	0.061
30	Dibromochloromethane	0.04	2.9	0.028
31	1,2-Dibromoethane	0.03	2.1	0.060
32	Chlorobenzene	0.03	2.0	0.067
33	1,1,1,2-Tetrachloroethane	0.02	4.6	0.022
34	Ethylbenzene	0.03	4.2	0.065
35	3,6 m, p-Xylene	0.03	1.7	0.073
37	o-Xylene	0.03	2.9	0.056
38	Styrene	0.02	2.7	0.065
39	iso-Propylbenzene	0.03	5.9	0.082
40	Bromoform	0.03	2.1	0.023
41	1,1,2,2-Tetrachloroethane	0.02	2.7	0.025
42	1,2,3-Trichloropropane	0.03	4.6	0.029
43	n-Propylbenzene	0.02	3.5	0.062
44	Bromobenzene	0.02	4.1	0.078
45	1,3,5-Trimethylbenzene	0.01	5.5	0.079
46	2-Chlorotoluene	0.10	5.1	0.097
47	4-Chlorotoluene	0.10	5.1	0.097
48	tert-Butylbenzene	0.04	5.4	0.081
49	1,2,4-Trimethylbenzene	0.02	4.7	0.085
50	sec-Butylbenzene	0.02	3.5	0.075
51	p-iso-Propyltoluene	0.01	3.7	0.087
52	1,3-Dichlorobenzene	0.02	3.2	0.068
53	1,4-Dichlorobenzene	0.02	3.2	0.063
54	n-Butylbenzene	0.02	3.5	0.070
55	1,2-Dichlorobenzene	0.03	2.2	0.070
56	1,2-Dibromo-3-chloropropane	0.02	3.0	0.041
57	1,2,4-Trichlorobenzene	0.02	5.9	0.050
58	Hexachlorobutadiene	0.02	6.0	0.034
59	Naphtalene	0.01	4.5	0.054
60	1,2,3-Trichlorobenzene	0.01	1.9	0.038

Fig. 3 A Mass chromatograms of volatile organic compounds

The compound names corresponding to the peaks(1~60) are the same as in Table 3

Fig.3 B Mass chromatograms of volatile organic compounds

The compound names corresponding to the peaks(1~60) are the same as in Table 3

ラムをFig.3A,Bに、保持時間、応答値の相対標準偏差及び検出限界をTable 4に示した。

その結果、保持時間の相対標準偏差は、0.01~0.28%、応答値の標準偏差は、1.5~6.6%の良好な結果が得られた。また、検出限界は、0.013~0.097 $\mu\text{g/l}$ と良好であり、水道法に記された検査項目23物質に限っていても、0.013~0.063 $\mu\text{g/l}$ であり、本法は水質検査等に十分活用できる。

3. 4 検量線

各成分の濃度が、0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 20.0, 40.0, 60.0 $\mu\text{g/l}$ となる混合標準溶液を測定し、絶対検量線法で検量線を

作成し、相関係数を求めた。なお、*m*-キシレンと*p*-キシレン、2-クロロトルエンと4-クロロトルエンはピーク及びモニターイオンが重なるため合計で0.2~120.0 $\mu\text{g/l}$ の範囲での相関係数を求めた。

その結果、0.1~20.0 $\mu\text{g/l}$ の範囲では、エチルベンゼンを除く59物質の相関係数は、0.999以上であった。エチルベンゼンは、モニターイオンは異なるが保持時間が同じであるクロロベンゼンと1,1,1,2-テトラクロロエタンによる影響で、この範囲においても相関係数は、0.992であった。

また、0.1~40.0 $\mu\text{g/l}$ の範囲では、さらにクロロエタン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロプロ

Fig. 4 Chromatogram of standard solution of volatile organic compounds

The compound names corresponding to the peaks (1~60) are the same as in Table 3

Fig. 5 Chromatogram of tap water and spring water by SIM

A: tap water, B: spring water

The compound names corresponding to the peaks (1~60) are the same as in Table 3

パン、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼンを加えた13物質を除く47物質で相関係数0.995以上であった。0.1~60.0 $\mu\text{g}/\ell$ の範囲では、クロロメタン、ビニルクロライド、トリクロフルオロメタン、2,2-ジクロロプロパン、1,2-ジクロロプロパン、1,3-ジクロロプロパン、*o*-キシレン、スチレン、*iso*-プロピルベンゼン、1,2,3-トリクロロプロパン、プロモベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロブタジエン、ナフタレン、1,2,3-トリクロロベンゼンを加えた31物質を除く29物質で相関係数0.995以上であった。ピークの一部及び全体が重なる物質や分子量の大きい物質の検量線の直線範囲が狭くなる傾向が見られた。

3. 5 マススペクトルの確認

Fig.4に示した2.0 $\mu\text{g}/\ell$ の混合標準溶液のクロマトグラム上のピークのマススペクトルについて、ライブラリ検索により定性分析を試みた。その結果、ピークの一部または全体が重なる1,2-ジクロロエタン、ベンゼン、クロロベンゼン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、エチルベンゼン、*m*、*p*-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、プロモベンゼンを除いて、クロマト上のマススペクトルとライブラリ中のマススペクトルとの一致を確認することができた。

3. 6 実試料への適用

水道水及び湧水を本法で分析した時のクロマトグラムをFig.5に示した。その結果、水道水からは、クロロホルム31 $\mu\text{g}/\ell$ 、プロモジクロロメタン16 $\mu\text{g}/\ell$ 及びジプロモクロロメタン4 $\mu\text{g}/\ell$ が検出された。湧水では、測定対象物質とした60物質による汚染は認められなかった。今回の測定及びその他の試料の測定においても、特に妨害となるピークはなく、本法が充分実用性のある方法であるといえる。

4. まとめ

今回、USEPA Method 524.2 revision 3 に記された

VOCs60物質を各種のインターフェースや冷媒を使用せずに、オープン温度30℃からのパージ&トラップ—GC/MSによる一斉分析を検討し以下の結果を得た。

- (1) GC/MS法により分離を試みたところ、一部重なるものもあるが、ほぼ良好な結果を得ることができた。
- (2) 従来使用されていたクライオフォーカシング装置やジェットセパレーター等のインターフェースを使用しないで、良好な再現性と感度が得られた。
- (3) 本法により水道水等の実試料を分析したところ、特に妨害となるピークもなく、充分実用性のあることが明らかとなった。

文 献

- 1) 高橋 忍，白井康雄：地盤環境汚染の修復…揮発性有機化合物による土壌・地下水汚染の修復技術について，環境化学，**5**，1-16(1995)
- 2) 徐 紅，薬師 智：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，環境化学，**3**，835-841(1993)
- 3) 永井寛治，服部幸和，高橋幸治，中本雅雄：パージトラップ自動分析装置を用いるキャピラリーガスクロマトグラフィー/質量分析法による水試料中の低沸点有機ハロゲン化合物の定量，分析化学，**40**，137-143(1991)
- 4) スペルコジャパン：パージ・アンド・トラップ—GC/MS法による飲料水中の微量揮発性有機物(VOCs)分析捕集用吸着管の特性と選択，スペルコレポーター，Vol.XI, No.3,4, pp1-6(1995)
- 5) 中西成子，日野隆信：ヘッドスペース・オートサンブラ/GC法による水中の揮発性有機化合物の分析，第31回全国衛生化学技術協議会年会講演集，70-71(1994)
- 6) 神野透人，埴岡伸光，西村哲治，安藤正典：クライオフォーカシング装置付きヘッドスペース-GC/MSによる揮発性有機化合物の高感度一斉分析，第31回全国衛生化学技術協議会年会講演集，72-73(1994)
- 7) ジーエルサイエンス(株)：Sample Introduction for Trace VOCs in Capillary Gas Chromatography, p4(1992)