

GC/MS法による揮発性成分の多成分同時分析

山口県衛生公害研究センター
杉山邦義・下濃義弘・田中克正
古谷誠治・永久保雄・宮村恵宣

Simultaneous Determination of Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry

Kuniyoshi SUGIYAMA, Yoshihiro SHIMONO, Katsumasa TANAKA
Seiji FURUTANI, Yasuo NAGAHISA, Shigenori MIYAMURA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

地下水からトリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等が検出され、揮発性有機塩素化合物による地下水汚染が問題化し、飲料水、環境水、工場排水、土壌等の汚染が次々に報告されている。

一方、法的規制も実施強化され、対象物質数は20種を超えるまでになっており、今後さらに追加規制されるものと考えられる。

キャピラリーカラムDB1301を使用した54の揮発性成分の報告例はなく、新たに分析条件を検討し、パーティラップ (PTI) 装置とガスクロマトグラフィー/質量分析計 (GC/MS) を結合することにより多成分同時分析を行った。

分析方法

1 試薬

54の揮発性成分を含む標準品として、東京化成工業(株)標準溶液を使用した。上記標準溶液は、内部標準物質として4-ブロモフルオロベンゼンを含んでおり、適宜メタノールで希釈し使用した。

2 装置及び測定条件

使用したGC/MSは、ヒューレットパッカー (HP) 社製HP-5971A型質量分析計に同じくHP社製GC-5890シリーズIIガスクロマトグラフを装着したものである。

さらに、PTI装置としてTekmar社製LSC2000を結合して使用した¹⁾。

その測定条件を表1に示した。

キャピラリーカラムは、DB-1301 (J & W社製: 0.25mm

*60m, 膜厚1.0 μ m) を用いた。

表1 GC/MSとPTI装置の分析条件

(1) GC/MS

項目	条件
機種	GC部 HP社製 5890シリーズII MS部 HP社製 5971A
カラム	J & W社製 DB-1301 60m \times 0.25mm \times 1.00 μ m
カラム温度	40 $^{\circ}$ C (7min $\xrightarrow{5^{\circ}$ C/min) 80 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{15^{\circ}$ C/min) 250 $^{\circ}$ C (10min)
インターフェイス温度	280 $^{\circ}$ C
キャリアガス	He 15 psi

(2) PTI装置

項目	条件
機種	Tekmar社製 LSC2000
サンプル量	5 ml
パーティラップ流量	40ml/min
パーティラップ時間	10min
クライオ温度	-130 $^{\circ}$ C
脱着温度	180 $^{\circ}$ C
脱着時間	6 min
注入口温度	180 $^{\circ}$ C

3 測定方法

水質試料 5 ml を PTI 装置で捕集管 G 3 (GLサイエンス社製: 活性炭, シリカゲル, テナックスの 3 層よりなる) に捕集する。さらに, -130°C のキャピラリー管に再捕集し, 続いて急速加熱することによりキャピラリーカラムに導入し, GC/MS により多成分同時分析を行った。

結果と考察

1 キャピラリーカラムについて

キャピラリーカラムとして, DB-1301 を使用して 54 成分の分離を行った。そのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 1 に示した。

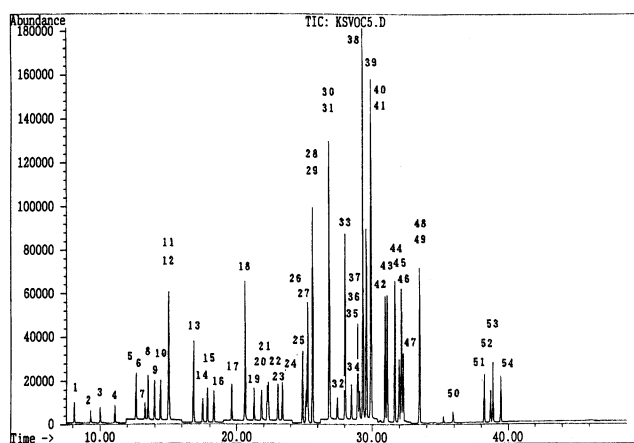


図 1 標準溶液のトータルイオンクロマトグラム (各 5 ng)

GC/MS 法による多成分同時分析では, まずできるだけ各成分をカラム分離し, かつ, 数グループに分けるための保持時間を確保する必要があった。そのため, 表 1 に示したように 2 段昇温することにより, ほぼ各成分を分離しかつグループ分けすることができ, 多成分同時分析が可能となった。

しかし, p-キシレンと m-キシレンを分離することはできなかった。したがって, 2 つの成分の定量は含量で示した。他のキャピラリーカラムによる分離が必要と考えられる。

o-キシレンとスチレン及び 1,1,2,2-テトラクロロエタンとプロモベンゼンも同様にクロマトグラムがほぼ重なっているが, 選択質量数 (M/Z) が異なるため, GC/MS-SIM 法により分離定量した。

2 グルーピングについて

各成分の定量のため, 定量イオンとモニターイオンの 2 つの M/Z を用いた。多成分分析においては, 特に 2 つ以上の M/Z が必要である。

クロマトグラムの保持時間及び各グループのサイクル時間が 1 cycle/sec 以上になるようにグルーピングについて検討し, 9 つにグループ分けした。

使用した M/Z 等を表 2 に示した。

表 2 揮発性成分の選択質量数 (M/Z) と定量限界値

単位: $\mu\text{g/l}$

ピーク番号	化合物名	選択質量数 (M/Z)	定量限界値	ピーク番号	化合物名	選択質量数 (M/Z)	定量限界値
1	1,1-ジクロロエチレン	61	96	28	p-キシレン※	91	106
2	ジクロロメタン	49	84	29	m-キシレン※	91	106
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	61	96	30	o-キシレン	91	106
4	1,1-ジクロロエタン	63	65	31	スチレン	104	78
5	2,2-ジクロロプロパン	77	79	32	プロモホルム	173	171
6	cis-1,1-ジクロロエチレン	61	96	33	イソプロピルベンゼン	105	120
7	プロモクロロメタン	130	93	34	4-プロモフルオロベンゼン	174	
8	クロロホルム	83	85	35	1,1,2,2-テトラクロロエタン	83	85
9	1,1,1-トリクロロエタン	97	61	36	プロモベンゼン	156	77
10	四塩化炭素	117	119	37	1,2,3-トリクロロプロパン	75	110
11	ベンゼン	78	77	38	n-プロピルベンゼン	91	120
12	1,2-ジクロロエタン	62	64	39	2-クロロトルエン	91	126
13	トリクロロエチレン	95	132	40	1,3,5-トリメチルベンゼン	105	120
14	1,2-ジクロロプロパン	63	76	41	4-クロロトルエン	91	126
15	ジプロモエタン	95	93	42	t-プロピルベンゼン	119	91
16	プロモジクロロメタン	83	85	43	1,2,4-トリメチルベンゼン	105	120
17	cis-1,3-ジクロロ-1-プロペン	75	110	44	sec-ブチルベンゼン	105	91
18	トルエン	91	92	45	1,3-ジクロロベンゼン	146	111
19	trans-1,3-ジクロロ-1-プロペン	75	110	46	4-イソプロピルトルエン	134	105
20	1,1,2-トリクロロエタン	97	83	47	1,4-ジクロロベンゼン	146	111
21	テトラクロロエチレン	129	131	48	n-ブチルベンゼン	91	134
22	1,3-ジクロロプロパン	76	78	49	1,2-ジクロロベンゼン	146	111
23	ジプロモクロロメタン	129	127	50	1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン	157	155
24	1,2-ジプロモエタン	107	109	51	1,2,4-トリクロロベンゼン	145	180
25	クロロベンゼン	112	114	52	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	225	190
26	1,1,1,2-テトラクロロエタン	131	117	53	ナフタレン	128	127
27	エチルベンゼン	91	106	54	1,2,3-トリクロロベンゼン	180	109

※P-キシレンとm-キシレンは、分離できなかったため含量で表記した。

3 パージトラップと捕集剤について

パージトラップ装置の捕集剤としてGL社製のG3を使用した。この捕集管は、3層になっており、低沸点成分は活性炭で、中沸点はシリカゲル、さらに高沸点はテナックスで捕集する。

しかし、使用回数が多くなると、3層のうち高沸点成分を捕集するテナックスが劣化し、高沸点の回収率が低下した。

各成分が沸点の違いによってそれぞれ異なる層に捕集されるため、今回使用した内部標準1つでは、捕集層の異なる成分に対して変動が大きくなる可能性が考えられる²⁾。したがって、今後数種の内部標準、特に安定同位体を使用することが望ましいと考えられる。

4 ブランク水について

煮沸冷却した水をブランク水とし、標準溶液等に使用した。

ブランク水には、1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、エチルベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼンが $0.01-0.02 \mu\text{g}/\ell$ 検出された。

ブランク水は、時間の経過とともに、徐々に汚染されるため使用の都度作製した。

5 定量計算について

54成分の定量計算を行うため、HPワークステーションの中にある定量計算プログラムを使用した。特に、内部標準物質を使用し、かつ定量イオンとモニターイオンの比率の確認を行いながら実施した。

今後、さらに多くの揮発性成分を分析するためには、内部標準を数種使用した定量計算が必要と考えられる。

高濃度試料については、使用したキャピラリーカラムの膜厚が $1.0 \mu\text{m}$ と厚く、試料負荷量は、各成分 $350-400\text{ng}$ であることから、 $100 \mu\text{g}/\ell$ ぐらいまでは希釈なしで測定可能だった。

しかし、メモリー効果が多少あり、高濃度試料を測定した後は捕集管の空焼きを実施し、同時に流路の洗浄を行った。

6 定量限界値について

ブランク水及び各成分の感度により、定量限界値を算出した。その結果を表2に示した。

定量限界値は、 $0.10-0.01 \mu\text{g}/\ell$ であり公定法のそれを満たしている。

7 実試料分析について

本法を実試料に適用し測定した。その結果54成分のうち21成分が検出され、その濃度範囲は $0.1-110 \mu\text{g}/\ell$ であった。

さらに、メモリー効果を確認するため空試験による再測定を行ったところ、最高濃度 $110 \mu\text{g}/\ell$ のクロロホルムが $0.1 \mu\text{g}/\ell$ 検出されたのみで、他の成分については不検出であった。

したがって、高濃度試料の場合空焼きにより測定系の洗浄をすれば、メモリー効果を十分に防止できるものと考えられる。

ま と め

規制対象物質を含む54の揮発性成分をPTI・GC/MS法により多成分同時分析するため、新たに分析法の検討を行い以下の知見を得た。

- 1 キャピラリーカラムDB1301を使用した2段昇温により、m-キシレンとp-キシレンを除く他の化合物を分離し、9つにグループ分けすることができた。その結果、54成分をGC/MS法により高感度かつ多成分同時分析することが可能となった。
- 2 各成分について、定量イオンとモニターイオンの2つのM/Zを用い、 $0.1-0.01 \mu\text{g}/\ell$ の定量限界値を得た。
- 3 高濃度試料については、空焼きを行うことによりメモリー効果を十分に防止できた。

本分析法は、環境庁や厚生省から示されている規制対象物質の定量限界値を十分に満たしており、未規制物質を含む多くの揮発性成分分析に有効な方法と考えられる。

今後、さらに多くの揮発性成分、特により低沸点の化合物を分析すると同時に、安定同位体を含むより多くの内部標準物質の使用について検討する予定である。

文 献

- 1) 滝川義澄, 羽生 努: 環境化学, 1(2), 375 (1991)
- 2) 中西成子, 日野隆信: 千葉衛研報告, 17, 45 (1993)