

# 高感度GC/MSを用いた ヘッドスペース法による揮発性有機化合物の測定

## Measurement of Volatile Organic Compounds by High sensitive GC/MS & Headspace Method

久保 正弘                      古川 恵美                      日野 康良  
Masahiro KUBO              Emi FURUKAWA              Yasuyoshi HINO

### はじめに

環境基準項目の見直しにより、新たに環境基準項目15項目、要監視項目25項目が追加された<sup>1)</sup>。追加項目のうち揮発性有機化合物と言われるものが17項目含まれている。これら項目の分析法としては、パージトラップ法、溶媒抽出法、ヘッドスペース法等を用いてもよいことになっている<sup>1)</sup>。

しかし、日野は<sup>2)</sup> それぞれの分析法とも次のような問題点を含んでいることを指摘している。パージトラップ法は試料水中のほぼ全量の揮発性物質を濃縮できるため、感度的には最も有利であるが、パージにより追い出した物質を一旦濃縮管に濃縮するという過程が必要なため、配管を必要とする。実際の分析時には、この配管内あるいは濃縮管内に残る物質を除くために配管等の空焼き、さらに試料と試料の間に精製水の分析をはさむ必要があるために、分析可能な検体数は限られる。また、濃縮率が高いために、試料によってはスケールオーバーによる再分析、さらに、高濃度試料を分析した場合は、前述の操作を行っても汚染が取りきれないと言う問題もある。溶媒抽出法はヘキサンの汚染だけを考えておけばよく、濃縮も可能であり、比較的容易な分析法であるが、環境基準の改正前から、検査対象物質であったトリクロロエチレン等5物質以外には、適用できないことになっている。ヘッドスペース法<sup>1), 3)</sup> は操作自体は簡単であり、全物質に適用でき、汚染の影響も、いちばん受けにくい方法である。しかし、濃縮という過程がないために、感度的にはもっとも不利である。

ヘッドスペース法が分析方法として採用された経緯としては、最近のキャピラリーカラムの普及さらには、GC/MSとヘッドスペースオートサンプラーとの組合せによる高感度化がある<sup>4)</sup>。しかし、全国的には、ヘッドスペースオートサンプラーはほとんど普及していないことから、マニュアル操作でのヘッドスペース法を試みることになるが、その場合、前述の感度不足という問題に直面する可能性が高い。そこで、当センター所有の高感度GC/M

Sで、ヘッドスペースオートサンプラーを使用せずに、基準監視に必要な感度、精度が得られるかという問題を中心に検討を行い、十分な結果が得られたので報告する。

### 実験方法

#### 1. 試薬

メタノール 和光純薬残留農薬試験用

揮発性有機化合物分析用標準溶液 S601 (4に示す23種、1000ppm, IS 4-プロモフルオロベンゼン 1000ppmを含む) 東京化成

#### 2. 試料調整

JISK-0125に基づき、次の操作により試料調整を行った<sup>3)</sup>。

精製水を50mlバイアルびんに取りる

↓

メタノールで適宜希釈した標準を10μl添加

↓

テフロンシート、プチルゴムセプタムを付けアルミシールで締め付ける

↓

1分間程度振とうし、恒温槽内に35°C、30分以上静置

#### 3. GC/MS分析条件

装置：日本電子 SX-102A

カラム：VOCOL+DB-1 (0.53mm×30m 3.0μm and 0.25mm×15m 0.25μm)

カラム温度：40°C (4min) -5°C/min-200°C

注入口温度：200°C (splitless)

キャリアガス：He (Total Flow 42.3ml/min, Head pres 7psi)

GCインターフェイス：200°C

インレットパイプ：210°C

イオン源温度：240°C

分解能：約1000  
 加速電圧：10KV  
 イオン化電流：300 $\mu$  A  
 Multi：1.0

#### 4. 測定対象物質およびモニターイオン<sup>1), 5)</sup>

	物質名	モニターイオン
1	1,1-ジクロロエチレン	96, 61
2	ジクロロメタン	84, 86
3	trans-1,2-ジクロロエチレン	96, 61
4	cis-1,2-ジクロロエチレン	96, 61
5	クロロホルム	83, 85
6	1,1,1-トリクロロエタン	97, 99
7	四塩化炭素	117, 119
8	ベンゼン	78, 77
9	1,2-ジクロロエタン	62, 64
10	トリクロロエチレン	130, 132
11	1,2-ジクロロプロペン	63, 62
12	プロモジクロロメタン	83, 85
13	cis-1,3-ジクロロプロペン	75, 77
14	トルエン	91, 92
15	trans-1,3-ジクロロプロペン	75, 77
16	1,1,2-トリクロロエタン	97, 83
17	テトラクロロエチレン	166, 164
18	ジブロモクロロメタン	129, 127
19	m-キシレン	91, 106
20	p-キシレン	91, 106
21	o-キシレン	91, 106
22	プロモホルム	173, 171
23	1,4-ジクロロベンゼン	146, 148
IS	4-プロモフルオロベンゼン	174, 176

## 結果および考察

### 1) GC/MS分析条件

一般的に、揮発性有機化合物の分析には、キャピラリーカラムのDB-624あるいはVOCOLが使用されている<sup>4), 5)</sup>。本報では0.53mmのVOCOLを採用した。カラムの径が太いほど導入量を多くできるメリットがあるが、0.53mmのカラムを直接イオン源に接続できないので、フィットタイトコネクタを用いて、0.25mmのDB-1を接続して、イオン源へ導入するという方法をとった。また、カラム温度等は尾澤ら<sup>5)</sup>の方法を参考に決定した。分離状態は図1に示すように良好であった。

### 2) 精製水の調整方法

精製水は JIS-K0125に従って調整し、テフロンラバー耐熱ガラスびんで保存した。精製水のブランク値の測定例を図2に示す。精製水からは、ジクロロメタン、ベンゼン、トルエンが検出された。また、精製水は調整日の違いにより、四塩化炭素、キシレン等も検出された場合もあったが、定量下限を基準値の1/10と考えた場合、ほとんど問題のないレベルであった。ただ、室内空気は図3に示すようになりに汚染されていたので、精製水の保存、試料の調整等は屋外で行った。

前記の方法で調整した精製水は、調整後24時間までは問題なく使用できた。

なお、保存用のびんは使用直前まで100°C程度で加熱しておいた。

### 3) 注入量

ガスタイトシリンジで1m $\ell$ を分取して注入した。この量で感度は十分であり、また、保持時間も表1に示すように、臭素を含む物質で多少のずれが見られたが、他の物質ではほぼ安定していたことから、適量と思われた。ただし、200ppbの標準試料では、m-キシレン、p-キシレンが重なりスケールオーバーした。なお、ガスタイトシリンジは注入時以外は70°Cの乾燥器内に保存し、汚染されないようにした。

### 4) 繰り返し精度

図4に示すように、最低基準濃度2ppbの1/10の濃度0.2ppbでの感度、繰り返し精度をみるため、0.2ppbの標準を7回繰り返し測定した。図4に示すように、変動係数は、絶対値で、12%以内、相対値では10%以内という結果が得られた。なお、図2に示したように、多少のブランク値はあるが、特にブランク補正は行っていない。この結果より、全物質について0.2ppbまではほぼ定量可能であった。

今回使用した質量検出器は、一般的にこれらの物質の分析に使用されるであろう四重極型の質量検出器よりは、はるかに高感度である。メーカーのカatalog仕様でみると、分解能1000でメチルステアレート 0.1ngで S/N=100であり、四重極型の場合はメチルステアレート 1ngで S/N=20程度ある。単純計算で約50倍の感度差があることがわかる。したがって、四重極型では同様な分析は困難と思われる、ヘッドスペースオートサンプラーが必要であろう<sup>4), 5)</sup>。

### 5) 検量線の直線性

検量線を作成するために、0, 0.2, 2.0, 20, 200ppbの各濃度を2回ずつ注入した。いずれの物質も十分な直線性が得られた。その検量線例を図5に示した。高濃度側で

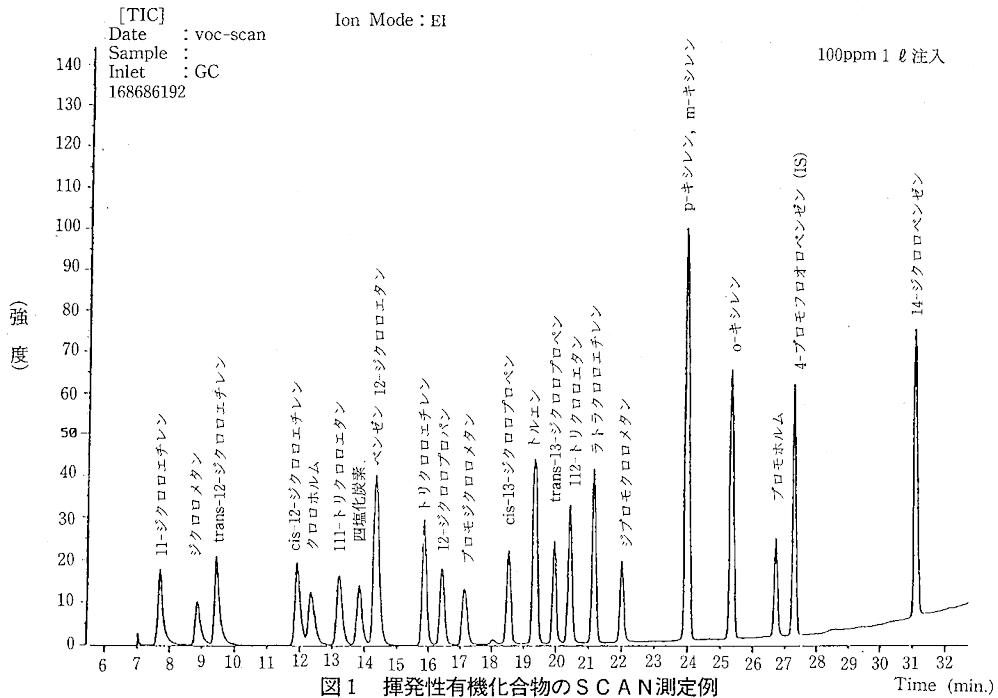
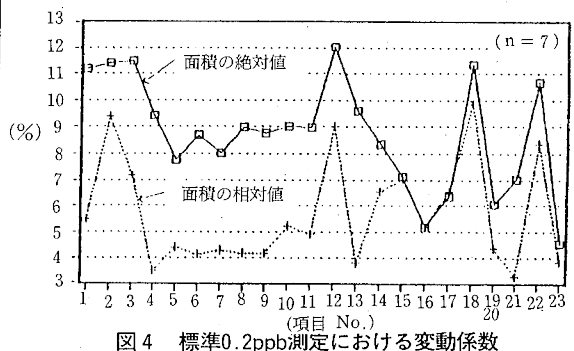
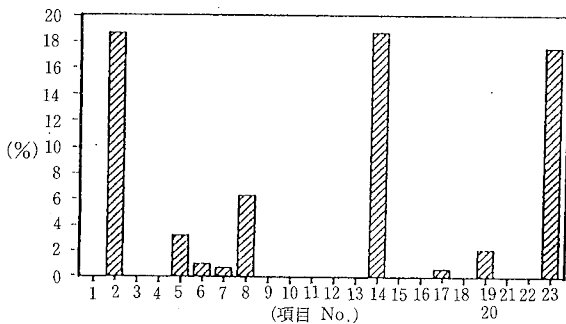
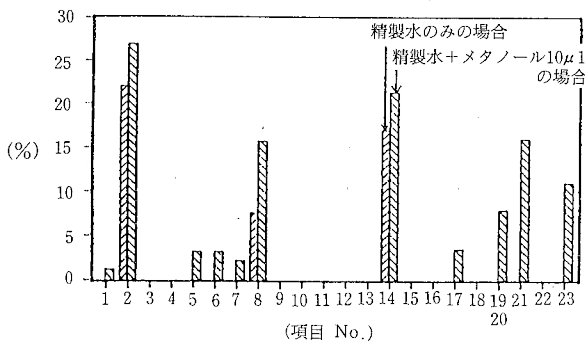


表1 保持時間の変動

単位:分 (n=8)

項目No	物質名	AV	STD
1	11-ジクロロエチレン	7.94	0.01
2	ジクロロメタン	9.01	0.01
3	trans-12-ジクロロエチレン	9.60	0.01
4	cis-12-ジクロロエチレン	12.00	0.01
5	クロホルム	12.45	0.03
6	111-トリクロロエタン	13.30	0.01
7	四塩化炭素	13.92	0.01
8	ベンゼン	14.41	0.01
9	12-ジクロロエタン	14.46	0.01
10	トリクロロエチレン	15.91	0.01
11	12-ジクロロプロパン	16.47	0.01
12	プロモジクロロメタン	17.27	0.05
13	cis-13-ジクロロプロペン	18.57	0.01
14	トルエン	19.40	0.01
15	trans-13-ジクロロプロペン	20.01	0.02
16	112-トリクロロエタン	20.48	0.02
17	ラトラクロロエチレン	21.22	0.01
18	ジブromokクロロメタン	22.14	0.05
19,20	p-キシレン, m-キシレン	24.06	0.01
21	o-キシレン	25.41	0.01
22	プロモホルム	26.87	0.05
IS	4-ブromoflorobenゼン	27.34	0.01
23	14-ジクロロベンゼン	31.18	0.01



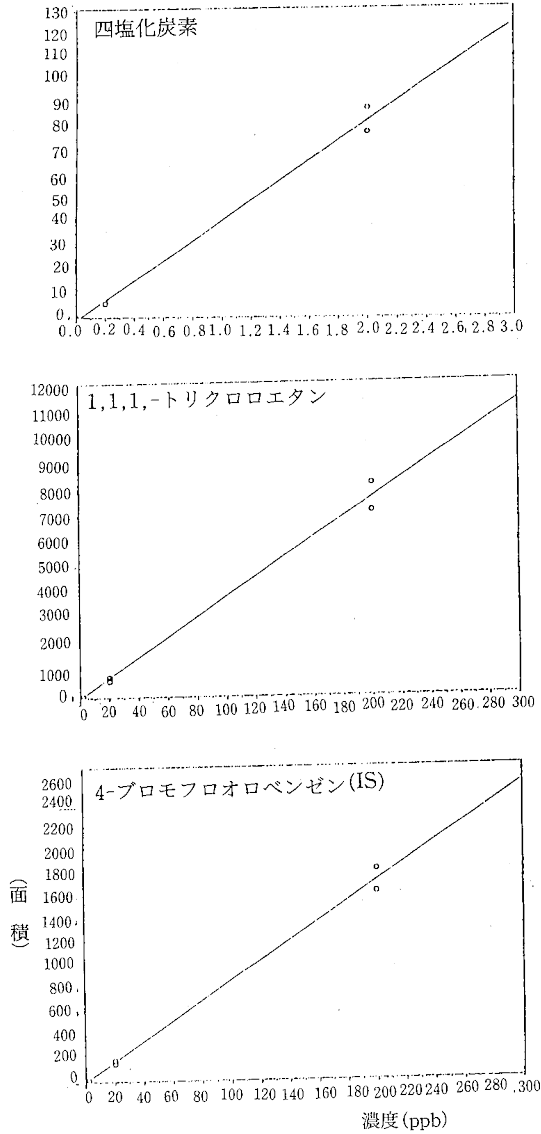


図5 揮発性有機化合物の検量線例

も、バラツキは1割程度であり、絶対検量線でも問題はないと思われるが、さらに精度を上げるために、内部標準物質(今回は、4-プロモフロオロベンゼンを使用した)、により補正を行うことができる。

図6は、内部標準による補正の効果をみるために、次のような計算を行いプロットしたものであり、

(ISによる補正なし)

$$\frac{\text{標準2の面積}}{\text{標準1の面積}}$$

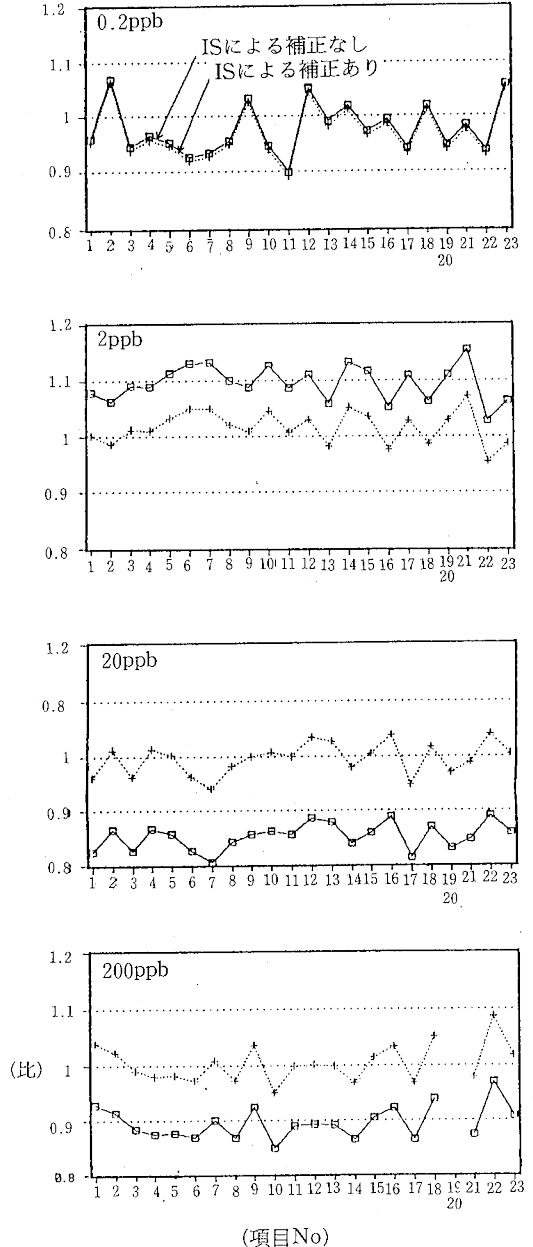


図6 内部標準による補正効果

(ISによる補正あり)

$$\frac{\text{標準2の面積} / \text{IS2の面積}}{\text{標準1の面積} / \text{IS1の面積}}$$

補正を行った場合(相対値)と、行わなかった場合(絶対値)のバラツキの違いを示している。図の見方としては、1.0に近いほどバラツキが小さいことを示す。

図から明らかなように、補正を行うことによりどの物質も、バラツキが小さくなることがわかる。したがって、内部標準使用により、いっそう精度を高めることができる。

今回行った、ヘッドスペース法は精製水に標準のみを添加しての実験であったが、安原らは<sup>7)</sup>、同様な方法で、地下水中の揮発性有機塩素化合物を分析した場合に、100 ppm以下の濃度ではヘッドスペース法とバジトラップ法との間に相関性が見られなかったと報告している。マトリックスが複雑な試料については、揮発性物質の気層への移行が妨害されているものと思われる。マトリックスの影響を抑えるためには塩化ナトリウムの添加等<sup>1),6),8)</sup>が有効であろうと思われることから、塩添加を行う方法についても検討したいと考えている。

## ま と め

1) 今回はマニュアル操作によるヘッドスペース法の検討を行ったが、基準の最低濃度の1/10の濃度0.2ppbで、変動係数は10%程度と良好な結果が得られた。ヘッドスペースオートサンプラー<sup>5)</sup>を用いれば、さらに精度は向上するものと思われる。また、分析時間も1検体40分程度であり、1日当り10検体は分析可能である。前記装置を用いればさらに多くの検体を処理することが可能である。

2) 基準値は2ppbから1000ppb(基準の1/10だと0.2ppbから100ppb)と広範囲にわたっているが、全物質0.2ppbまで測定可能であり、200ppbまで直線性が得られることから、環境試料への適用は十分可能と考えられる。

3) 高感度GC/MSを用いたヘッドスペース法は、操作も容易であり、汚染を受けにくく、さらに必要感度を得られることから、揮発性有機化合物の分析には適した方法である。

## 文 献

- 1) 環境庁：平成5年3月8日付け官報(号外第36号)
- 2) 日野隆信：第8回環境化学会講演会予稿集，19(1993)。
- 3) 日本規格協会：JIS K-0125(1990)
- 4) 白根義治：Perkin Elmer Analytical Views, 2, 1, 4, (1993)。
- 5) 尾澤 博，室岡 学，松原 洋：全国公害研究会誌，17, 4, 21(1992)。
- 6) 白根義治：Perkin Elmer Analytical Views, 2, 3, 3(1993)。
- 7) 安原昭夫，平田健正，中杉修身：環境化学，3, 2, 82(1993)。
- 8) 小川 茂：水環境学会誌，16, 3, 16(1993)。