

GC/MS を用いた水質基準項目の確認法の検討

バリアン・テクノロジーズ・ジャパン・リミテッド 笠松 隆志、大川 真

The examination of the confirmation of compounds in water by GC/MS,

Takashi KASAMATSU, Shin OKAWA(Varian Technologies Japan Ltd.)

1. はじめに

現在、水道法のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)での分析項目においては、すべて電子衝撃イオン化(EI)で選択イオン検出(SIM)法またはマスクロマトグラム法を用いて測定を行うこととなっている。しかし、一般的に使用されているSIM法やマスクロマトグラム法では、目的成分のピークに干渉があるとその判定や定量が困難になる可能性がある。また、低濃度ではスキャン分析により得られたスペクトルによる判定も難しくなる可能性が高い。このような場合、物質の確認方法としては、まずガスクロマトグラフ(GC)側での工夫がある。これは分離カラムであるキャピラリーカラムの液相の種類や膜圧を変更することにより目的物質の溶出時間を変更する方法が考えられるが、カラムの交換による溶出時間の変更やカラム昇温条件などを検討するため、手間や経験が必要である。

そこで、今回は質量分析計(MS)側での工夫をすることによりダウンタイムの少ない方法として、質量分析計のイオン化モードを変更するだけで目的物質を選択的に検出して確認作業を効率的に行うことについて検討を行ったので報告する。

2. 項目の選択

GC/MSにおいて、EI以外に一般に普及しているイオン化方法のひとつに化学イオン化(CI)がある。そこで、今回はCIを用いて測定を検討することを第一とした。

GC/MSで測定可能としている項目のうち、電子捕獲検出器(ECD)を用いて測定するものがいくつかある。GC/MSにおける負化学イオン化(NCI)は、塩素や臭素を含む化合物に選択性があり、ECDと似た挙動を示すと考えられており、これらの物質はNCIモードを使用すれば、より選択的に測定できる可能性がある。そこで、今回はECDを用いての測定が可能である消毒副生成物であるハロ酢酸、抱水クロラール、ハロアセトニトリルを対象項目とした。

また、干渉がある試料の中から目的成分のピークを選択的に検出するのに適した方法として、MS/MSという方法がある。そこでMS/MS分析についても検討を行った。

3. 実験方法

水道法に規定された手順に従い、ハロ酢酸(クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、ブromo酢酸)、抱水クロラール、ハロアセトニトリル(クロロアセトニトリル、ジクロロアセトニトリル、トリクロロアセトニトリル、ブromoアセトニトリル、ブromokロロアセトニトリル、ジブromoアセトニトリル)の標準溶液を調整した。標準溶液の濃度は注入時の濃度で、0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mg/Lとし、抱水クロラールとハロアセトニトリルは同時に測定が可能なので、混合して調整した。測定は表1に示す条件で行った。

表1 GC/MS 分析条件

装置：バリアン製 320 GC/MS/MS
カラム：バリアン製 VF1-ms 0.25mm I.D. × 30m, 1.0μm
インジェクタ温度：250
カラム昇温条件：35 (1分) - (5 /分) 75 - (5 /分) 250 (1分)
キャリアガス：ヘリウム
キャリアガス流速：1.5 mL/分
パルスドスプリットレスインジェクション(40 psi 1分)
イオン化法：EIおよびCI(試薬ガス：メタン 4 Torr)
コリジョンガス：アルゴン(1.2 mTorr)

4. 結果と考察

図1に各モードにおけるハロ酢酸0.01 mg/L標準溶液の定量イオンのクロマトグラムを、図2に各モードにおける抱水クロラール、ハロアセトニトリル0.01 mg/L標準溶液の定量イオンのクロマトグラムを示す。CI法による分析の結果、抱水クロラールおよびハロアセトニトリルはネガティブモードCI(NCI)のSIMで、ハロ酢酸はネガティブモードCIのSIMおよびポジティブモードCI(PCI)のMS/MSで測定が可能であることがわかった。

ネガティブモードの検出における質量数は含塩素のものは35および37、含臭素のものは79および81であったが、

それぞれの元素を含む物質の検出という点では十分有効であると考えられる。

EI の MS/MS については、ハロ酢酸についてはプロモ酢酸、ハロアセトニトリルについてはクロロアセトニトリル、ジクロロアセトニトリル、抱水クロラール以外のものはおおむね良好に検出ができることがわかった。

また、実際に弊社のラボで使用している水道水を試料としてハロ酢酸を測定した結果（トータルイオンクロマトグラム）を図3に示す。ハロ酢酸における感度は、標準物質において PCI の MS/MS よりも NCI の SIM のほうが高かったが、選択性という点では PCI の MS/MS のほうが優れていた。一般に使われている EI の SIM モードでも目的成分以外の干渉が見られ、これらが実際の目的成分に重なってくる場合には、PCI の MS/MS モードなどが有効になると考えられる。

5. まとめ

水道法の分析項目において、実際の検体となると目的成分以外のものが干渉してくる可能性がある。

今回は、水質基準項目である消毒副生成物を中心に目的成分を確実に判定するために、質量分析側のイオン化方法を EI だけでなく PCI や NCI の化学イオン化と MS/MS を組み合わせることにより確実に判定できる可能性を示すことができた。

今後は水質基準項目であるカビ臭気物質(2 - メチルイソボルネオール、ジェオスミン)や 1,4 - ジオキサン、さらには水質管理項目である農薬類やフタル酸エステル類などについて検討する予定である。

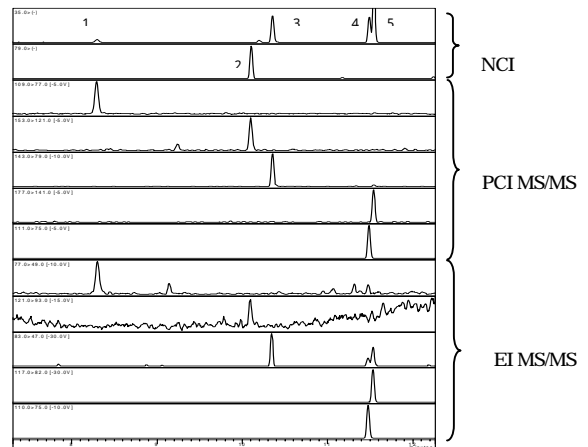


図1 ハロ酢酸 0.01 mg/L 標準溶液のクロマトグラム

1: クロロ酢酸 2: プロモ酢酸 3: ジクロロ酢酸 4: 1,2,3-トリクロロプロパン 5: トリクロロ酢酸

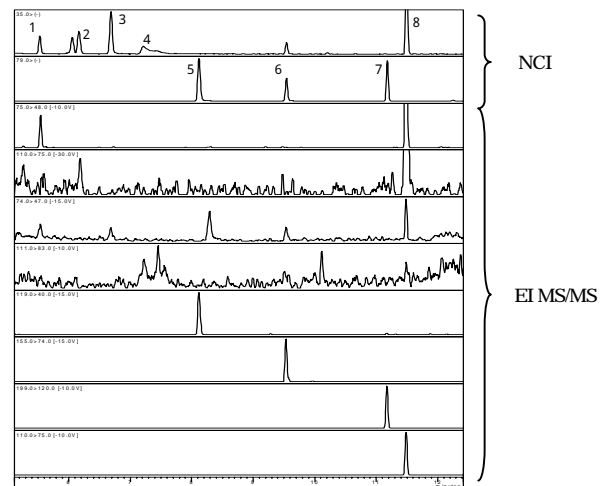


図2 抱水クロラール、ハロアセトニトリル 0.01 mg/L 標準溶液のクロマトグラム

1: クロロアセトニトリル 2: トリクロロアセトニトリル 3: ジクロロアセトニトリル 4: 抱水クロラール
5: プロモアセトニトリル 6: プロモクロロアセトニトリル 7: シクロアセトニトリル 8: 1,2,3-トリクロロプロパン

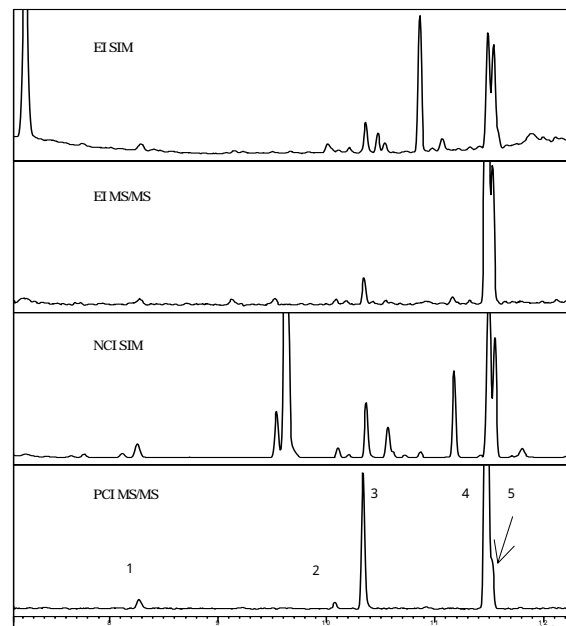


図3 水道水を試料としてハロ酢酸を測定した結果

1: クロロ酢酸 2: プロモ酢酸 3: ジクロロ酢酸 4: 1,2,3-トリクロロプロパン 5: トリクロロ酢酸