JEOL MS Data Sheet

MS Tips

日本電子株式会社

分析機器 応用研究グループ

お問い合わせ:分析機器販促グループ Tel:(042)528-3340 www.jeol.co.jp

No. 021

JMS-K9 Application Data

新水道法に基づくVOC 測定 ~ヘッドスペース GC/MS 法~

平成16年4月より施行される新しい水道法には従来同様、いくつかの揮発性有機化合物(以下VOCs)が規制対象物質として含まれている. 従来の水道法では、合計20項目22種類の化合物が対象となっていたが、今回新しく改正された水道法では基準項目として11種類、また管理目標設定項目として6種類の VOCs がそれぞれ対象化合物とされている. これらの VOCs の分析方法としては新しい水道法においても、従来同様、パージ&トラップ-GC/MS及びヘッドスペース(以下 HS と略)-GC/MS 法が採用されている. そこで、今回 JMS-K9 を GC/MS システムとした HS-GC/MS システムを使用した場合のこれら VOCs の測定に関して検討を行なったので以下に報告する.なお、管理目標設定項目に含まれている tert-ブチルメチルエーテル(MTBE)は、標準溶液の入手が困難であったため今回の検討から除外した.

今回の検討には弊社 JMS-K9 GC/MS システムと HS サンプラーとして Tekmer 社製の 7000HT を用い, 低濃度 $(0.01\,\mu\,g/L)$ から高濃度 $(100\,\mu\,g/L)$ まで段階的に調整した標準溶液を連続測定することにより, 本システムの検出感度及び連続測定の再現性についての評価を行った. なお, 標準溶液の調整には平成 15 年7月 22 日に公表された厚生労働省告示第 261 号-別表第15に準じて行なった. 具体的には市販の VOCs 混合標準溶液 $(1000 \log/L)$ VOCs 測定用のメタノールを用いて段階的に希釈し, 標準溶液 (原液) を作成した. 次に本標準溶液 (原液) を市販ミネラル水 15mL に対して $3\,\mu$ L を添加し, また内部標準物質としてブロモフルオロベンゼンの標準溶液 $(125 \log/L)$ を $3\,\mu$ L 添加し測定溶液とした. 測定条件の詳細は表1に示した. 今回の測定においては塩析は行っていない.

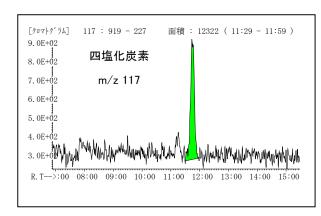
表1. 測定条件

ー ヘッドスペースサンプラー(HS)測定条件							
Sample Temp.	65	°C					
Mixing Time	30	min					
Stand Time	5	min					
Pressurize Time	0.5	min					
Loop Fill Time	0.1	min					
Loop Equilibrium Time	0.05	min					
Injection Time	3	min					
Sold Out	No						
Cryo Focus	No						

Column Aquatic 60m×0.25mm, Film: 1.0 μ m								
Oven Temp.	35°C (4 min)	→ 5°C/min	→150°C(0 min) →200°C(1 min)					
He Flow	Constant pressu		, ,					
Ion Source Temp.	200	°C						
Interface Temp.	200	°C						
Ionization Energy	70	eV						
Filament Current	300	μ A						
Detector Gain	-1300	V						
Scan Rate	500	msec						

今回測定した VOCs の各成分・各濃度に関する連続測定の結果,得られたピーク面積の内部標準物質(ブロモフルオロベンゼン)のピーク面積に対する比率の変動係数を表2に示した. 今回の水道法においても旧水道法と同様に,VOCs などの有機物質の測定においては基準値および管理目標値の 1/10 付近の濃度の変動係数が 20%以下であることが求められている. 表2から,今回検討を行った VOCs すべてについて 0.05ppb の濃度で上記の条件を満足する結果が得られている. また,0.01ppb という低濃度条件においても,基準項目のうちブロモホルムを除くすべての項目において 20% 以下の変動係数を達成することができた. 前述したように,今回の測定はすべてScan 測定を行っているにもかかわらず,非常に感度のよい結果が得られている.

図1には基準項目の中で基準値が最も低い四塩化炭素(基準値 20ppb)と、管理目標値設定項目の中で目標値が最も低い 1,2-ジクロロエタン(目標値:40ppb)の2種類の VOCs に関する 0.05 ppb のマスクロマトグラムを示した。前述のように低濃度であるにもかかわらず、非常に S/N の良いピークが得られている。 図2にはこれら2化合物の検量線を示した。 いずれも $0.05\sim100$ ppb の非常に広い範囲において直線関係を有することが解った。 また、ここには示していないが、四塩化炭素以外の基準項目10化合物、および 1,2-ジクロロエタン以外の4項目(MTBE除く)についても、同様に良好な感度と広い濃度範囲における検量線の直線性が得られている。



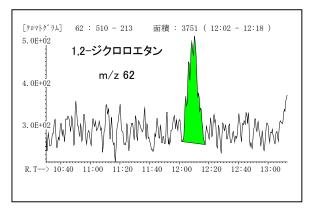
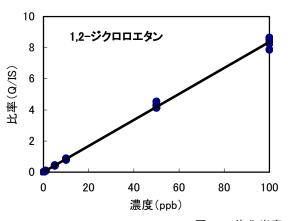


図1. 四塩化炭素と 1,2-ジクロロエタンのマスクロマトグラム(0.05ppb 標準溶液測定時)

以上のように、2004年4月に改正された新水道法に規定されている VOCs 成分に関して、ヘッドスペースサンプラとJMS-K9を組み合わせて測定を行ったところ、スキャン測定において、水道法で要求されている感度と精度を十分に充たす結果が得られた. VOCs の測定ではより多くの成分を同時に測定(多成分同時定量)することになり、通常、SIM 測定で多成分同時定量を行うには煩雑なグルーピングの設定が必要となる. 一方、今回行ったようなスキャン測定では測定条件は非常に単純なものとなるばかりか、スペクトル情報がすべて得られているので、定量処理におけるピークの同定にも非常に有効である. このように、スキャン測定での感度の高いJMS-K9は VOCs 測定のような多成分同時定量に適しているといえる.



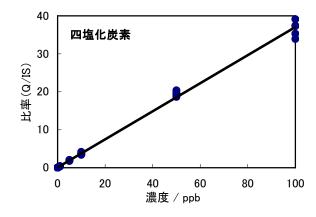


図2. 四塩化炭素, 1,2-ジクロロエタンの検量線

表2. VOCs 成分の連続測定における変動係数(c.v./%)の濃度変動

					各濃度の	変動係数	(c.v. / %)			
		0.01ppb	0.05ppb	0.1ppb	0.5ppb	1ppb	5ppb	10ppb	50ppb	100ppb
	四塩化炭素	12.3	4.8	8.9	8.4	5.5	5.9	8.3	3.4	5.5
	1,1-ジクロロエチレン	7.9	13.2	12.0	8.8	8.3	8.1	9.1	9.3	6.2
	シス-1,2-ジクロロエチレン	13.6	7.5	6.7	7.9	5.6	5.4	6.5	3.6	4.1
	ジクロロメタン	6.4	3.8	6.9	4.4	1.8	3.6	6.1	3.7	4.4
Ш,	テトラクロロエチレン	4.4	6.3	14.3	6.5	5.7	6.1	7.6	3.2	4.8
基準項目	トリクロロエタン	15.6	7.0	9.3	6.4	4.9	5.3	7.2	3.2	4.5
華	ベンゼン	8.2	2.6	4.3	5.7	4.5	4.7	6.1	3.4	4.8
	クロロホルム	9.8	6.2	4.9	6.9	4.5	5.0	6.6	2.9	4.5
	ジブロモクロロメタン	12.7	3.3	6.0	3.6	0.5	3.7	3.1	3.2	2.6
	ブロモジクロロメタン	11.7	7.6	11.6	5.8	3.1	4.5	6.5	2.8	4.0
	ブロモホルム	23.8	4.0	5.5	5.8	2.9	4.2	4.8	4.6	2.9
ш	1,2-ジクロロエタン	48.9	3.2	8.7	5.9	4.3	3.8	5.0	3.8	3.6
山西	トランス-1,2-ジクロロエチレン	24.5	9.1	10.8	9.3	5.5	5.5	7.4	3.3	4.8
影	1,1,2-トリクロロエタン	30.4	9.3	8.1	3.0	3.7	3.4	5.1	4.0	2.9
_ 管理目標設定項目	トルエン	5.4	6.9	9.5	5.2	5.0	4.5	7.0	3.6	4.7
	1,1,1-トリクロロエタン	19.8	7.6	11.1	5.4	6.2	5.1	7.6	3.7	4.8
	MTBE	_	_	-	_	-	-	_	-	_