

JMS-K9 Application Data

## 塩化ビニルモノマーと VOC の一斉分析 - パージ&トラップ GC/MS 法 -

平成 16 年 2 月に中央環境審議会主催で開催された「水質汚濁に係る人の環境の保護に関する環境基準の見直し」では、今後新たに科学的な知見に基づいて追加・削除する項目が検討された。その中で、今後新たに塩ビモノマー、1,4-ジオキサン、エピクロロヒドリン、全マンガ、p-ジクロロベンゼンの 5 項目が「要監視項目」に位置付けるべきだと判断されている。VOC については、これまで通り水道法において、ヘッドスペースおよびパージ&トラップで分析することが明記されている。

そこで、“JMS-k9”を用いて塩ビモノマーと VOC の一斉分析を検討した。なお、試料の前処理装置としては、Tekmer 5000J を使用し、試料管は 5mL を用いた。また塩ビモノマーは揮発性が高く、比較的早く溶出することを考慮し、クライオフォーカスを用いた。塩析は行なわず、MS の測定は SIM 法で測定した。諸条件を表1~3 に示す。

表 2 パージ&トラップ条件

項目	条件
試料量	5mL
クライオフォーカス	有り (LN <sub>2</sub> )
塩析	なし
マウント温度	60°C
バルブ温度	200°C
トランスファー温度	200°C
パージ温度	30°C
パージ時間	6分
パージ流量	40mL/分
ドライバース時間	3分
テソープ温度	180°C
テソープ時間	6分
クライオフォーカス温度	-180°C
注入温度(時間)	180°C(2分)
ベーク温度(時間)	225°C(15分)
He流量	1mL/分
Desorb Inlet Press	120 kPa

表 1 GC/MS測定条件

項目	条件
使用カラム	Aquatic 60m × 0.25mm × 1 μm
GC昇温条件	40°C(3min)-4°C/min-100°C(0min)-200°C(1min)
イオン源温度	200°C
インターフェース温度	230°C
イオン化電圧	70 eV
イオン化電流	300 μA
検出器ゲイン	-1200V
SIM条件	表 3 に示す

表 3 各成分の保持時間と定量イオン、参照イオン

成分	保持時間	定量イオン	参照イオン
塩化ビニルモノマー	5:26	62	64
1,1-ジクロロエチレン	7:32	61	96
ジクロロメタン	8:23	84	49
トランス-1,2-ジクロロエチレン	8:58	61	96
シス-1,2-ジクロロエチレン	10:54	61	96
クロホルム	11:17	85	83
1,1,1-トリクロロエタン	12:02	97	99
四塩化炭素	12:42	117	119
1,2-ジクロロエタン	13:16	62	64
ベンゼン	13:17	78	77
トリクロロエチレン	14:43	130	132
1,2-ジクロロプロパン	15:11	63	62
ブロモジクロロメタン	16:02	83	85
シス-1,3-ジクロロプロパン	17:26	77	75
トルエン	18:26	91	92
トランス-1,3-ジクロロプロパン	19:00	75	77
1,1,2-トリクロロエタン	19:30	97	99
テトラクロロエチレン	20:09	166	164
ジブロモクロロエタン	21:07	129	127
m,p-キシレン	22:49	91	106
o-キシレン	23:57	91	106
ブromoホルム	25:14	173	171
1,4-ジクロロベンゼン	28:15	146	148

次に検量線用標準試料の作成については、塩化ビニルモノマー(2g/L)と VOC 標準混合溶液(1 g/L)のそれぞれを段階的にメタノールで希釈調整し、標準原液とした。次いで、市販のミネラル水 500mL に対して、それぞれの標準原液を添加し、塩ビモノマーと VOC のそれぞれの濃度が Blank, 0.01, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 50ppb の 8 種類を検量線用標準試料とした。また、内部標準試料として p-ブロモフルオロベンゼン(125 ng/L)を全試料に対して 10 μg/L(ppb)になるように添加調整を行なった。従って、定量解析は相対検量線法により行なった。

次に塩ビモノマーと VOC の保持時間を確認する為に SCAN 測定を行なった。図 1 には塩ビモノマー 2ppm のマススペクトルを示す。

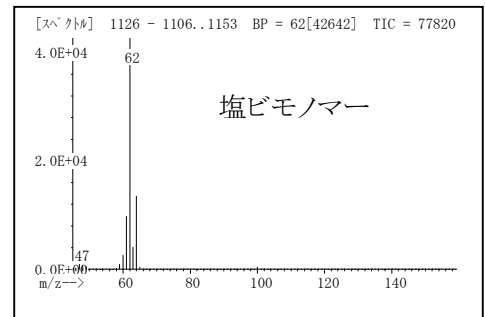


図1 塩ビモノマーのマススペクトル

最下濃度試料(0.01ppb)の測定データにおいて、塩ビモノマー及び VOC の中でもっとも基準値の低い四塩化炭素の 2 成分に関する SIM クロマトグラムを図 2 に示す。四塩化炭素については、水道法で求められている基準値の 1/100 にもかかわらず、定量可能な感度が得られた。塩ビモノマーについても、指針値の 1/200 の濃度においても良好な感度が得られた。

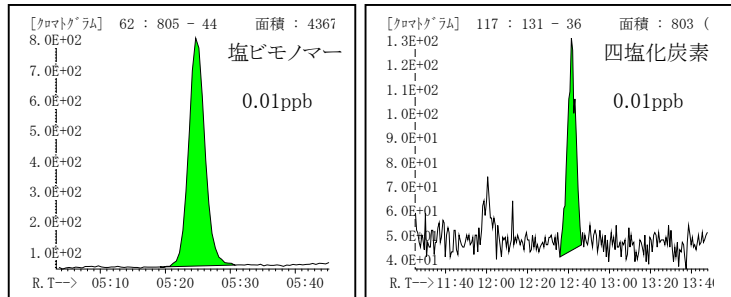


図 2 塩ビモノマー(左)と四塩化炭素(右)の 0.01ppb における SIM クロマトグラム

次に、0.01～50ppbの各濃度を5回連続測定し、検量線を求めた。その結果、相関係数0.9997～0.9999と良好な直線性が得られた。図3には一例として、塩ビモノマーと四塩化炭素の検量線を示す。

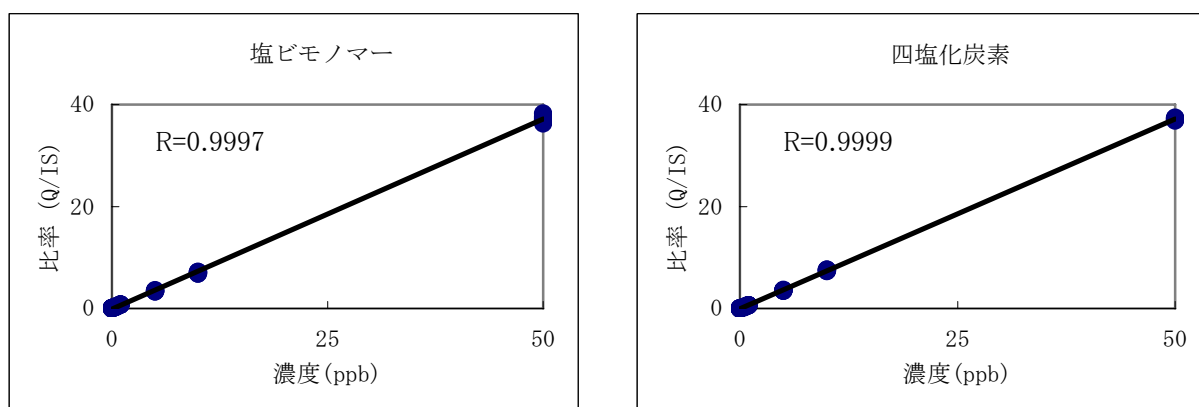


図3 塩ビモノマーと四塩化炭素の検量線

さらに、0.01～50ppbの各濃度における5回連続測定による再現性を表4に示した。表4に示すように、CV%の値が0.4～8.8%であった。水道法では、有機物の項目において、基準値の1/10の濃度におけるCV%の値が20%以内であることが求められている。今回の再現性はこの規定に十分満足する結果となった。

以上に示すように、“JMS-k9”において、塩ビモノマーとVOCの一斉分析を行なったところ、水道法で要求されている精度と感度を十分に満たす結果が得られた。

表4 各濃度の再現性(Q/IS)

	濃度(ppb)						
	0.01	0.1	0.5	1	5	10	50
塩化ビニルモノマー	4.9	4.6	2.0	1.9	3.2	0.8	1.3
1,1-ジクロロエチレン	1.7	2.3	2.3	2.2	2.8	2.2	2.8
ジクロロメタン	6.6	4.2	1.9	2.1	2.4	1.0	3.2
トランス-1,2-ジクロロエチレン	3.9	3.0	1.6	1.3	2.5	2.6	0.6
シス-1,2-ジクロロエチレン	6.5	1.8	1.4	0.9	2.4	1.6	0.9
クロロホルム	8.8	4.1	8.7	4.7	2.8	1.1	0.8
1,1,1-トリクロロエタン	6.4	2.4	1.8	1.2	2.2	2.1	1.1
四塩化炭素	4.2	5.0	2.4	1.6	2.4	1.7	1.9
1,2-ジクロロエタン	3.6	1.6	1.1	0.7	1.6	1.1	1.1
ベンゼン	4.7	2.3	0.9	0.5	2.1	1.3	0.7
トリクロロエチレン	4.9	1.5	1.4	1.0	1.8	1.8	1.2
1,2-ジクロロプロパン	1.3	1.3	1.1	0.9	1.8	1.3	1.2
ブロモジクロロメタン	3.5	2.5	1.5	0.4	1.7	0.9	1.0
シス-1,3-ジクロロプロパン	1.0	3.8	0.8	0.6	1.3	1.0	1.9
トルエン	3.6	1.4	0.7	0.6	1.7	1.4	1.7
トランス-1,3-ジクロロプロパン	4.7	2.6	1.3	0.8	1.1	1.0	1.3
1,1,2-トリクロロエタン	4.3	1.6	1.2	0.8	1.0	0.7	1.5
テトラクロロエチレン	5.6	1.6	1.4	0.8	2.1	1.9	1.7
ジブromokloroエタン	2.1	2.1	1.4	0.4	1.1	0.7	1.5
m,p-キシレン	5.1	1.8	1.2	1.1	1.9	1.2	1.1
o-キシレン	4.5	1.6	1.0	0.9	1.8	1.2	1.8
ブromホルム	4.0	1.4	2.0	0.5	0.8	0.9	1.5
1,4-ジクロロベンゼン	5.9	1.6	2.3	0.9	1.7	1.1	1.6