

JMS-Q1000GC Application Data

多環芳香族炭化水素 (PAHs) の GC/QMS (SIM 法) 測定

【はじめに】

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; PAHs) とは、ベンゼン環を 2 つ以上有する芳香族炭化水素の総称であり、例えばベンゼン環を 2 つもつ Naphthalene、3 つもつ Anthracene などがある。PAHs は原油中に存在しており、原油及び灯油・軽油などの原油製品の燃焼により環境中 (水環境、大気など) に放出される。

MSTis No.114 ではSCAN法におけるPAHs測定の基礎検討を行い、良好な感度、再現性、相関性が得られたことを報告した。しかし、一部のPAHsでは微量濃度での再現性 (C. V.) が 10 %を超える成分もあった。そこで今回JMS-Q1000GCを用いたSIM法により、PAHsの感度、再現性、相関性について検討し、微量濃度においても良好な再現性が得られたので報告する。

【試料及び条件】

測定条件をTable1 に、SIM条件をTable2 に示す。試料は市販のPAHs (AccuStandard, Inc.)を等量混合し、適宜試料濃度を調製した (1~100 pg/μL, Toluene)。さらに内部標準物質 (Benzo(a)pyrene-d₁₂) を等濃度 (10 pg/μL, Toluene) になるよう試料に添加した。Table3 に各成分名と、定量イオン、保持時間を一覧で示す。

Table1. Operating conditions

Injection mode	Pulsed splitless (150 kPa, 1.5 min)
Inlet temp.	280 °C
Column	ZB-5ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 mm
Oven temp. program	90 °C(1 min)→25 °C/min→180 °C→ 5 °C/min→300 °C→20 °C/min→ 320 °C(0.4 min)
Sample Volume	2 μL
He Carrier gas flow rate	1 mL/min
Ionization mode	EI(+)
Ionization energy	70 eV
Ionization current	100 μA
Ionization chamber temp.	250 °C
Transfer line temp.	300 °C
Detector voltage	-1500 V
Mesurement mode	SIM

Table2. SIM conditions

Time	Monitor ion (m/z)	Cycle time
03:00 ~ 04:00	128, 129	200 msec
04:01 ~ 05:30	152, 153	200 msec
05:32 ~ 06:00	153, 154	200 msec
06:01 ~ 07:00	166, 167	200 msec
09:01 ~ 13:00	178, 179	200 msec
13:01 ~ 19:00	228, 229	200 msec
19:01 ~ 22:20	252, 253	200 msec
22:22 ~ 25:00	252, 253, 264, 265	100 msec
25:01 ~ 30:00	276, 277, 278, 279	100 msec

Table3. Informations of each component

No.	Compound	Quantitative ion (m/z)	Retention time
1	Naphthalene	128	3:47
2	Acenaphthylene	152	5:26
3	Acenaphthene	153	5:39
4	Fluorene	166	6:25
5	Phenanthrene	178	8:18
6	Anthracene	178	8:26
7	Fluoranthene	202	11:47
8	Pyrene	202	12:33
9	Benzo(a)anthracene	228	17:23
10	Chrysene	228	17:31
11	Benzo(b)fluoranthene	252	21:49
12	Benzo(k)fluoranthene	252	21:55
13	Benzo(a)pyrene	252	23:01
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276	27:02
15	Benzo(g,h,i)pyrene	276	27:51
16	Dibenzo(a,h)anthracene	278	27:13
I.S.	Benzo(a)pyrene-d ₁₂	264	22:56

【結果及び考察】

対象成分 16 成分と内部標準試料 1 成分を含む標準試料を、濃度 0、1、2、5、10、20、50、100 pg/μL の 8 段階に調製し、各 3 回の測定を実施した。

検量線の直線性を確認したところ、全ての PAHs において相関係数 0.9990～0.9999 の良好な相関性が確認された。測定結果の一例として、Naphthalene と Benzo(a)pyrene の検量線と、1 pg/μL のマスクロマトグラムを Fig.1 に示す。

Naphthalene と Benzo(a)pyrene 共に相関係数は 0.999 以上の良好な相関性であった。また試料濃度 1 pg/μL においても、Naphthalene では S/N 422.5、Benzo(a)pyrene では S/N 50.5 と、良好な感度で測定することが出来た。この結果から、SIM 法を用いれば 1 pg/μL 以下の試料濃度でも、測定が可能であることが示唆された。

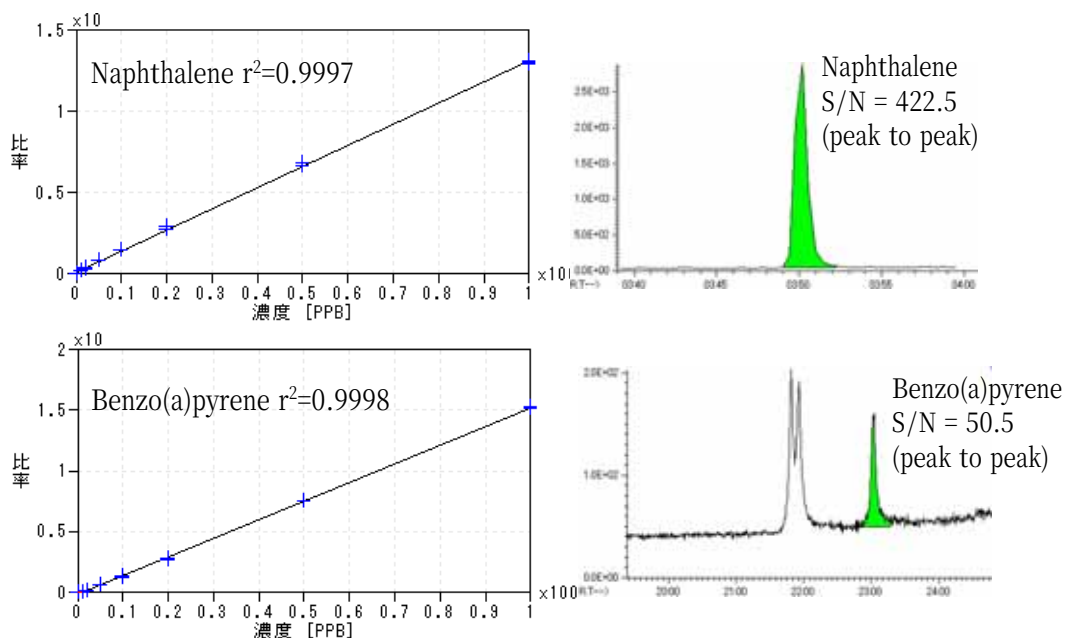


Fig.1 Calibration curves and mass chromatograms of 1 pg/μL for Naphthalene and Benzo(a)pyrene (SIM)

Table4 に、表中の試料濃度における再現性確認の結果を示す。全成分、全濃度で C. V. (%)10 %以下の良好な再現性が得られた。SCAN 法では試料濃度 1 pg/μL では C. V. 10 %を超える成分もあったが、SIM 法では 1 pg/μL でも十分な S/N をもって各成分を検出する事が可能であり、その結果 SCAN 法に比べて良好な再現性が得られたと考えられる。

今回の検討により、SIM 法を用いれば微量濃度であっても、感度良く、また再現性の良い測定が可能であることが示された。

MSTipsNo.114 と本 MSTips にて PAHs 測定の基礎検討を行ったが、SCAN 法でも感度的には充分測定が可能であることを確認し、また SIM 法を用いることで微量濃度での感度向上及び再現性向上を確認した。(U)

Table4. The coefficient of variation (C. V. (%)) value

No.	Compound	1 pg/μL	10	100
1	Naphthalene	2.2	1.2	1.4
2	Acenaphthylene	4.0	2.0	1.6
3	Acenaphthene	4.3	1.6	1.3
4	Fluorene	4.7	2.3	1.2
5	Phenanthrene	5.3	3.5	1.3
6	Anthracene	1.6	4.4	1.5
7	Fluoranthene	1.9	1.2	1.0
8	Pyrene	1.2	0.6	1.2
9	Benzo(a)anthracene	3.9	3.1	2.6
10	Chrysene	3.1	1.0	2.1
11	Benzo(b)fluoranthene	4.8	2.7	2.2
12	Benzo(k)fluoranthene	5.9	5.7	1.4
13	Benzo(a)pyrene	5.2	1.4	0.3
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	4.2	1.3	0.9
15	Benzo(g,h,i)pyrene	2.5	1.9	1.0
16	Dibenzo(a,h)anthracene	8.3	1.4	1.2

【参考文献】

- 1) 要調査項目等調査マニュアル，環境省（平成 15 年 3 月、平成 16 年 3 月）。
- 2) 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定方法暫定マニュアル改定版，環境省，（平成 19 年 7 月）。