

KNT. R2111HD Application Data

ヘッドスペース-GC/MS 法による塩化ビニル、スチレン及び揮発性有機化合物(VOC)の同時分析

平成 16 年に改定された水道法では、塩化ビニル、スチレンが要検討項目として指定され、その基準値はそれぞれ、塩化ビニルが 2ppb、スチレンについては 20ppb が設定されている。これらの化合物の適当な測定法としては、ヘッドスペース(以下 HS)-GC/MS 法とパージ&トラップ(以下 PT)-GC/MS 法の 2つの方法が示されており、既に弊社においても、MSTips 30、32 において PT-GC/MS 法を用いた塩化ビニルの分析を紹介している。

これまでの HS を用いた塩化ビニルの測定は、感度不足のため、非常に難しい分析法であった。そこで今回、トラップ機能により高感度測定が可能な MS-62070 STRAP を JMS-Q1000GC に接続し、上記 2 物質+VOC23 成分の同時分析を行い、感度、直線性、再現性の確認を行ったので紹介する。

表 1 に HS、GC、そして MS それぞれの測定条件を示す。

Table 1 Operating conditions

HS		MS	
Trap	VOCARB3000	Acquisition mode	SCAN
Sample amount	15mL (with salting-out)	SCAN range	<i>m/z</i> 46~200
Sample heating temp.	50°C	Cycle time	500ms
Sample heating time	15min(with mixing)	Ionization current	100uA
Sample path temp.	150°C	Ionization energy	70eV
Trap temp.	23°C(adsorb)/230°C(desorb)	Ion source temp.	200 °C
GC		GCITF temp.	200 °C
Column	Aquatic2 0.32mm x 60m x 1um		
Oven temp. program	40°C(5min) →200°C(5min)、10°C/min		
Carrier gas (He) flow rate	2ml/min (Constant flow)		

検量線用試料は、それぞれの基準値を考慮し、それぞれブランク、0.2、1、5、そして 10ppb の 5濃度とした。その調整方法は、まず塩化ビニル 2mg/L、スチレン 1mg/L、VOC23 成分 1mg/L の各標準溶液を混合し、それぞれの濃度が 400ppm となる混合標準原液を作製した。次にその混合標準原液をメタノールにて希釈し、それぞれ 1、10、100ppm の混合標準溶液を作製した。最後にそれら混合標準溶液を段階的にブランク水にて希釈し、上記濃度の検量線用混合標準水溶液試料を作製した。また各試料には内部標準物質としてフルオロベンゼンと p-ブromofluorobenzene をそれぞれが試料中濃度で 1ppb となるように添加した。

図 1 に塩化ビニル、スチレン、四塩化炭素の 0.2ppb のマスプロマトグラムを示す。塩化ビニル、四塩化炭素は基準値の 1/10、スチレンについては基準値の 1/100 にもかかわらず S/N=100 以上の良好な感度を示した。

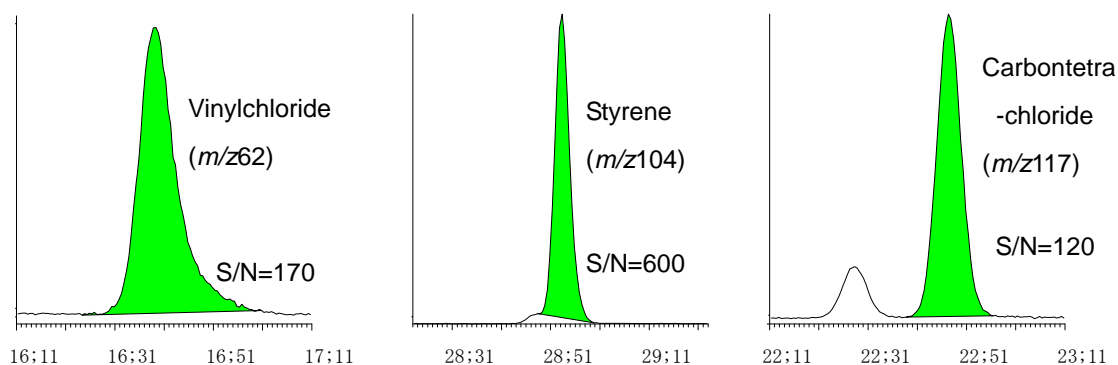


Fig. 1 Mass chromatograms of Vinylchloride, Styrene and Carbontetrachloride (0.2ppb)

次に、図 2 に塩化ビニル、スチレンの検量線を示す。相関係数は塩化ビニルが 0.9996、スチレンが 0.9999 と非常に良好な直線性を確認した。また、その他の VOC 成分も 0.999 以上の良好な直線性であった。

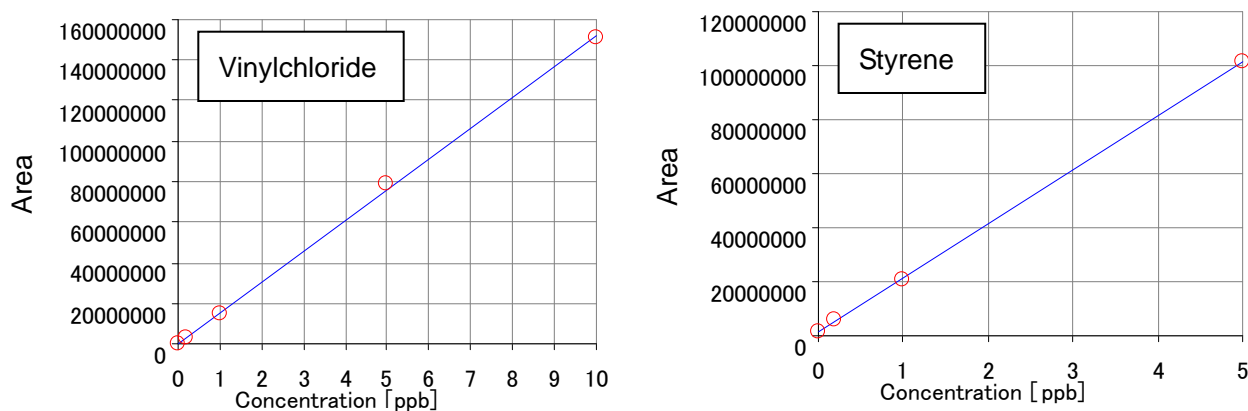


Fig. 2 Calibration curves of Vinylchloride and Styrene

表 2 に塩化ビニル、スチレン及び VOC23 成分 1ppb の 5 回連続測定による CV 値を示す。今回検討した全ての成分において、CV=5%以内と水道法で求められる再現性(10%以内)を十分に満足する結果が得られた。

Table 2 The coefficient of variation (C. V.) values for VOCs.

VOC	CV(%)	Benzene	4.2	1,1,2-Trichloroethane	2.4
Vinylchloride	1.6	1,2-Dichloroethane	1.0	Tetrachloroethylene	4.1
1,1-Dichloroethylene	4.3	Fluorobenzene (I.S.)	3.7	Dibromochloromethane	2.4
Dichloromethane	3.1	Trichloroethylene	4.1	m,p-Xylene	4.0
trans-1,2-Dichloroethylene	3.8	1,2-Dichloropropane	2.7	o-Xylene	3.7
cis-1,2-Dichloroethylene	3.3	Bromodichloromethane	2.8	Styrene	3.2
Chloroform	1.4	cis-1,3-Dichloropropene	3.0	Bromoform	2.2
1,1,1-Trichloroethane	4.1	Toluene	3.7	p-Bromofluorobenzene(I.S.)	4.9
Carbontetrachloride	4.0	trans-1,3-Dichloropropene	2.8	1,4-Dichlorobenzene	2.8

以上のように、MS-62070 STRAP と JMS-Q1000GC を接続したシステムを用いることで、これまで HS-GC/MS での分析が難しいとされていた塩化ビニルやスチレン分析においても、良好な結果が得られた。(F)