

JMS-Q1000GC Mk II Application Data

2 カラム 2 注入口方式による測定方法の検討 —抱水クロラールおよびジクロロアセトニトリル—

【はじめに】

GC-MS による測定において、イオン源の真空を落とすことなく複数のカラムを用いる分析手法として、イオン源側にブランクカラムを接続しバルブ切り替えによりカラムを使い分ける方式、抵抗管をイオン源側に接続してコネクタを介してカラムを交換する方式、2 本のカラムを同時にイオン源に接続し注入口を使い分ける方式など、いくつかの方法が提案されている。バルブを切り替える方式や、抵抗管を接続する方式は、それぞれ、システムが複雑になる、カラム交換の手間がかかる、などの問題点がある。そこで今回は、2 カラム 2 注入口方式による測定を検討した。すなわち、GC のフロントとバックの注入口に別の種類のカラムを接続した状態で 2 穴フェラルを通して同時にイオン源までカラムを通すことにより、真空を落とすことなく分析が可能な系で分析を行った。このような場合、二本のカラムにキャリアガスを流し続けるため、一本のカラムによる分析のときに比べて真空度が低下するために感度が低下する懸念がある。今回、抱水クロラール、およびジクロロアセトニトリルを 2 カラム 2 インジェクションの方式で分析を行った。分析カラムには ZB-5ms(フロント注入口)を用い、バック注入口には(ZB-1)を接続した状態で、バック注入口側のキャリアガス流量を 0.7 mL/min に維持したまま、フロント注入口に接続されたキャピラリカラムを用いて測定を実施した。この状態では、MS のイオン源内に常時 1.7 mL/min の流量でキャリアガス(He)が供給されることになる。

ところで、上記の 2 化合物は厚生労働省の水質管理目標設定項目⁽¹⁾に登録されており、水質管理目標設定項目の検査方法により溶媒抽出-GC-MSによる一斉分析が示されている。また、平成 21 年 4 月施行された改正省令で、それぞれの目標値は、0.02 mg/L(暫定)、および 0.01 mg/L(暫定)となっている。一方、必要な定量下限値は、目標値の 1/10 であることから、検水でそれぞれ 2, 1 μ g/L が目標定量下限値となる。しかし、上記検査方法別添方法 3 で指定された溶媒抽出操作の際に約 10 倍濃縮が行われることから GC-MS での実質目標定量下限値は、それぞれ、20, 10 μ g/L となる。今回、再現性、定量下限、また 20 μ g/L までの検量線の直線性などについて検討した。

【測定条件】

各化合物の標準溶液は、上水試験方法⁽²⁾に準じた方法によりMTBE溶液を作製した。また、内部標準物質として、1,2,3-トリクロロプロパンを添加した。検量線作成用標準用液としては、溶媒ブランク、0.5、1、2、5、10、20 μ g/Lの各濃度で調製し5回繰り返し測定を行った。GC及びMSの測定条件は、Table1 および 2 に示した。

Table 1 GC-MS measurement conditions

Instrument	JMS-Q1000GC Mk II (JEOL Ltd.)
GC column	Front Inlet (used) (ZB-5ms, 30 m, 0.25 mmID, 0.25 μ m d.f.)
	Back Inlet (unused) (ZB-1, 30 m, 0.25 mmID, 0.25 μ m d.f.)
Injection mode	Front ;Pulsed Splitless, Back ;Split (15:1)
Pulsed Pressure	Front, 20 psi (0.5 min)
Injection Volume	2 μ l
Inlet temp.	(Front) 250 $^{\circ}$ C
Oven Temp. Program	38 $^{\circ}$ C(6 min)-4 $^{\circ}$ C/min-80 $^{\circ}$ C-40 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C(3 min)
Carrier gas	He (Front; 1 ml/min, Back; 0.7 ml/min)
	Constant Flow
Ionization mode	El+ (70 eV, 200 μ A)
Measurement mode	SIM /Table2 for SIM channels
Chamber temp.	220 $^{\circ}$ C
Interface temp.	240 $^{\circ}$ C

Table 2 R.T., SIM monitoring ions and correlation coefficient

Compounds	R.T.	Monitor Ion	Correlation coefficient
Chloral hydrate	3:14	82,111,146	0.997
Dichloroacetonitrile	3:27	74,82	0.999
1,2,3-Trichloropropane	10:44	75,110	(I.S.)

【結果及び考察】

Table 2 に5回繰り返し測定で得られた検量線の相関係数を示す。溶媒ブランクを含む0.5から20 μ g/Lの濃度範囲において、今回の2成分は相関係数0.997以上の良好な直線性が得られた。濃度1 μ g/Lの標準溶液の繰り返し測定で得られたExtracted ion chromatogram (EIC)をFig. 1に示した。また、このときの再現性を定量値、面積値のそれぞれで平均値(Average; AVG.)、標準偏差(Standard Deviation; S.D.)、定量下限(Determination Limit; D.L.)、変動係数(Coefficient of variation; C.V.)を計算した結果をTable 3に示す。

その結果、今回の水質管理目標設定項目2成分において、目標値を十分に満たす感度とC.V.値5%以内という再現性が得られた。

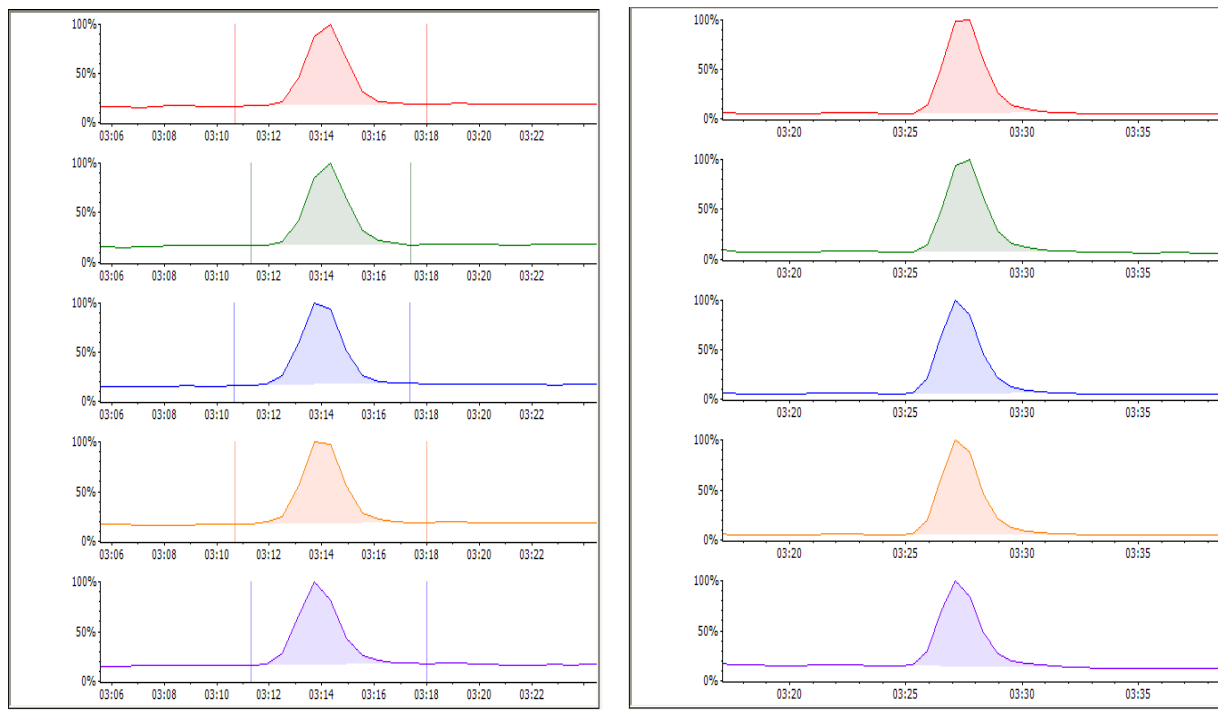


Fig. 1 Extracted ion chromatograms for Chloral hydrate at m/z 146 (left), Dichloroacetonitrile at m/z 74 (right), ($1 \mu\text{g/L}$)

Table 3 Reproducibility for $1 \mu\text{g/mL}$ ($n=5$, SIM)

Compounds	Values						D.L. (ppb)			
		1st	2nd	3rd	4th	5th	AVG.	S.D.	(10σ)	C.V.
Chloral hydrate	Quant. Value	1.00	0.89	0.95	0.90	0.94	0.936	0.0439	0.44	4.7%
	Peak Area	4385	3909	4180	3997	4133	4120.8	182.8		4.4%
Dichloro acetonitrile	Quant. Value	1.09	1.06	1.05	1.07	1.07	1.068	0.0148	0.15	1.4%
	Peak Area	390116	381871	378000	390610	386151	385349.6	5411.8		1.4%

【まとめ】

抱水クロラルおよびジクロロアセトニトリルの定量分析は、2 カラム 2 インジェクション方式であっても公定法に対応する十分な感度、再現性が得られることが示された。さらに、ブランクを含む $0.5\text{--}20 \mu\text{g/L}$ の濃度範囲において、5 回繰り返し測定の検量線が、それぞれ 0.997 以上の相関係数を示す直線性が得られた。

【参考文献】

- (1) <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/index.html>
- (2) 上水試験方法-2001 年版- 社団法人 日本水道協会 平成 13 年 8 月 23 日発行,P446-453.