ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ質量分析計における *cis*-1,3 ジクロロプロペンの定量性の向上について

化学部
添野　忠宏　大森　牧子　髙橋　直人　髙橋　稔　桐原　広成

1　はじめに

ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析計（以下「HS-GCMS」という。）は、河川水や地下水、工場排水中の揮発性有機化合物（VOC）の測定に使用している。当センターでは装置の更新に伴い、令和５年度末から現在の装置を使用しているが、一時期から、*cis*-1,3 ジクロロプロペンの低濃度側のピークに、測定対象ではない物質由来のピークが重なる事象が認められた。今回、機器操作等により課題を解決したため、得られた知見を報告する。

2　方法

2.1　試薬

・測定対象物質の標準品
　揮発性有機化合物25種混合標準品：1000mg/L メタノール溶液　関東化学株式会社製
　p-ブロモフルオロベンゼン　　：　1mg/mL メタノール溶液　関東化学株式会社製

・溶媒等
　塩化ナトリウム：残留農薬試験・PCB試験用　関東化学株式会社製
　水　　：ペットボトル入りミネラルウォーター（サントリー天然水）
　メタノール　　：トリハロメタン測定用　富士フィルム和光純薬株式会社製
　内標準液　　：*p*-ブロモフルオロベンゼンが5mg/L となるようメタノールを用いて調製したもの

2.2　装置及び器具

・HS-GCMS：日本電子株式会社製 JMS-Q1600GC、MS-62071STRAP

2.3　分析方法

JIS K 0125 5.2（以下、「JIS」という。）に従い、図１の工程のとおり行った。バイアルに塩化ナトリウム3gを加え、水10mLを静かに泡立てないようにとり、マイクロシリンジを用いて標準液10μL（ブランク試料においてはメタノール10μL）、内標準液10μLを注入した。直ちにセプタム付きバイアルキャップで密栓し、この試料溶液をHS-GCMSに注入し測定した。

2.4　測定条件

・キャピラリーカラム
　InertCap AQUATIC　ジーエルサイエンス株式会社
　長さ 60m、内径 0.32mm、膜厚 1.40μm

・注入口温度及び注入方式
　注入口温度 200℃
　注入方式 スプリット（スプリット比 5.0）

・サンプリング時間　2分

・昇温条件
　40℃ 3分→5℃/分→100℃→10℃/分→200℃ 5分

・MS　インターフェース温度200℃、イオン源温度200℃
　　イオン化法　EI

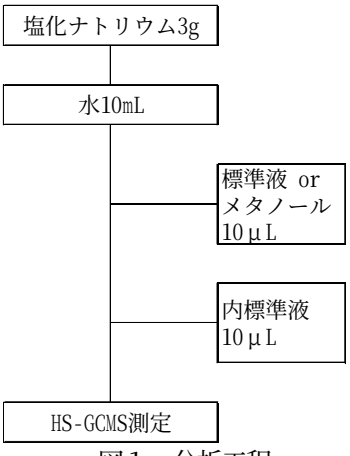


図１　分析工程

3　課題

3.1 課題の詳細

表１及び図２のとおり *cis*-1,3 ジクロロプロペンの定量イオン（*m/z* 75）の面積値と確認イオン（*m/z* 110）の面積値の比（以下「Ｉ/Q比」という。）が、検量線低濃度域ほど小さくなる傾向があり、STD1においてJISで定めるＩ/Q比±20%から外れる事象が発生した。保持時間については、表１のとおり検量線の範囲である0.1μg/L～15μg/Lにおいて全て14.34分であるが、STD0の定量イオンの保持時間は14.28分であり、また、図３のとおりSTD0については定量イオンのピークは認められるものの確認イオンのピークが認められないため、STD0の定量イオンのピークは測定対象物のピークではないと考えられた。この測定対象物以外のピークが検量線低濃度域のＩ/Q比に影響していると考えられた。なお、検量線の直線性については問題なく、決定係数は0.9994である。

表１　*cis*-1,3 ジクロロプロペンの指示値（ピーク面積値）、保持時間及びＩ/Q比

	STD0 0 μg/L	STD1 0.1 μg/L	STD2 0.2 μg/L	STD3 0.5 μg/L	STD4 1 μg/L	STD5 2 μg/L	STD6 3 μg/L
定量イオン面積値	4248	12533	28073	49962	117772	224380	333613
確認イオン面積値	203	2391	6163	11824	29456	56364	83975
保持時間（分）	14.28	14.34	14.34	14.34	14.34	14.34	14.34
Ｉ/Q比	0.048	0.191	0.220	0.237	0.250	0.251	0.252

	STD7 5 μg/L	STD8 10 μg/L	STD9 15 μg/L
定量イオン面積値	496717	1085681	1629401
確認イオン面積値	125937	276184	415187
保持時間（分）	14.34	14.34	14.34
Ｉ/Q比	0.254	0.254	0.255

平均－20%	Ｉ/Q比平均	平均＋20%
0.192	0.240	0.288

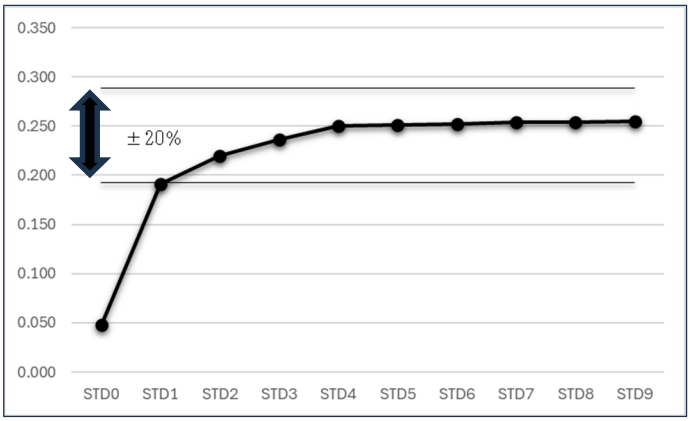


図２　Ｉ/Q比（指示値：ピーク面積値）の推移

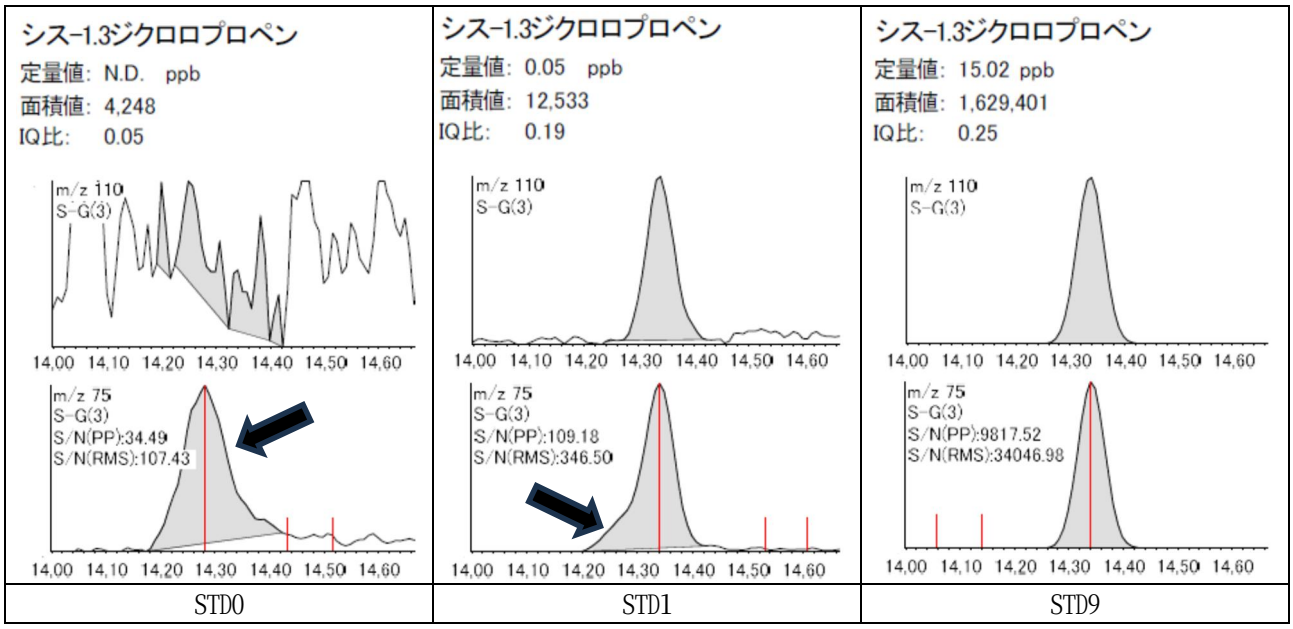


図３　*cis*-1,3 ジクロロプロペンのクロマトグラム

3.2 検討方法

課題に対し、十分な洗浄作業、ガストラップ管の交換、使用する水の種類の変更等の改善に取り組んだものの状況が改善しないため、分析装置のメーカーに助言を求めたところ、VOC 分析は多成分分析であり、昇温条件の変更やガス流量の調整により *cis*-1,3 ジクロロプロペンの分離のみを改善することは難しいとのことであったため、測定機器自体の改善ではなく、機器の操作手法によって改善を図るべく、次の２つの手法により課題解決に向けた検討を行うこととした。

① 指示値について、「ピーク面積値」から「ピーク高さ」への変更による定量

② 測定対象物以外のピークが確認されない、他の質量電荷比（*m/z*）による定量

4 結果及び考察

4.1 「ピーク面積値」から「ピーク高さ」への変更による定量

当センターでは従来から「ピーク面積値」により定量しているが、JIS では指示値について「ピーク高さ又はピーク面積値」と記載されている。

測定対象物以外のピークが確認されている STD0 のピークトップの保持時間と（RT:14.28 分）と他の STD のピークトップの保持時間（RT:14.34 分）がずれているため、「ピーク高さ」による I/Q比であれば I/Q比±20%に適合できるのではと考え再解析をしたところ、表２及び図４のとおり STD1～STD9 の範囲で I/Q比が±20%以内となり、測定対象物以外のピークからの影響のない検量線が全範囲で得られた。なお、検量線の直線性についても問題なく、決定係数は 0.9994 であった。

表２　*cis*-1,3 ジクロロプロペンの検量線指示値（ピーク高さ）及び I/Q比

	STD0 0 μg/L	STD1 0.1 μg/L	STD2 0.2 μg/L	STD3 0.5 μg/L	STD4 1 μg/L	STD5 2 μg/L	STD6 3 μg/L
定量イオン高さ	362	1392	3482	6490	15698	30225	45052
確認イオン高さ	15	328	828	1589	3993	7642	11354
保持時間	14.28	14.34	14.34	14.34	14.34	14.34	14.34
I/Q比	0.041	0.236	0.238	0.245	0.254	0.253	0.252

	STD7 5 μg/L	STD8 10 μg/L	STD9 15 μg/L
定量イオン高さ	66883	146525	220894
確認イオン高さ	17006	37068	56013
保持時間	14.34	14.34	14.34
I/Q比	0.254	0.253	0.254

平均－20%	I/Q比平均	平均＋20%
0.198	0.248	0.297

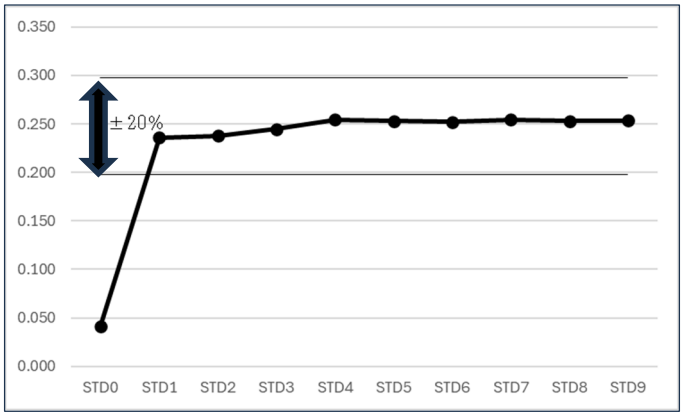


図４　I/Q比（指示値：ピーク高さ）の推移

cis-1,3 ジクロロプロペンについて、当センターが要求する定量下限値は 0.1 μg/L（STD1）であるが、「ピーク面積値」よりも指示値が小さい「ピーク高さ」であっても当センターが要求する定量下限値及び変動係数（CV）10%未満を満たすことが可能かどうかを確認するため繰り返し精度を確認したところ、表３のとおりこれらを満たしていることが確認された。

表３　繰り返し精度の確認結果（*m/z* 75、ピーク高さ）

	濃度 mg/L	平均値 (n=5) mg/L	標準偏差 (n=5)	ＣＶ %	定量下限値 mg/L	要求 定量下限値 mg/L
cis-1,3ジクロロプロペン	0.0001	0.0000841	0.00000687	8.17	0.0000687	0.0001

4.2　他の質量電荷比（*m/z*）による定量

JIS では、*cis*-1,3 ジクロロプロペンの SIM 法における定量イオン及び確認イオンの例として、定量イオン：*m/z* 75、確認イオン：*m/z* 110、49 を示している。今回、*m/z* 75 以外のフラグメントイオンによる定量の可能性について検討するため SCAN モードによりマススペクトルを確認したところ、図５のとおり *m/z* 77、*m/z* 110 及び *m/z* 112 の強度が強いことから、これらのフラグメントイオンによる定量について検討を行った。

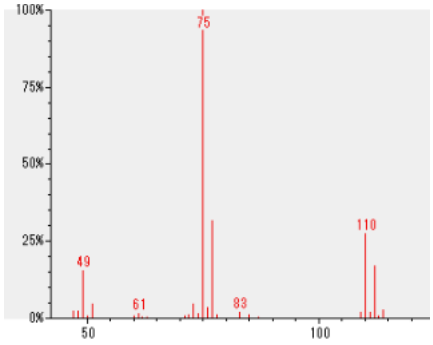
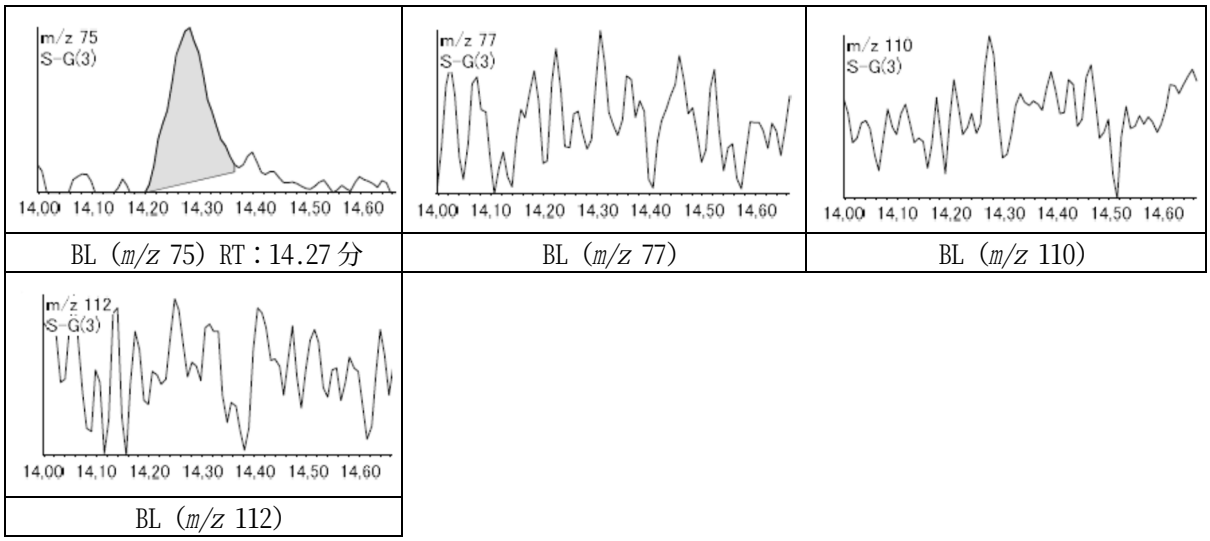


図５　SCAN データのマススペクトル

図６のとおり、同一のブランク試料について各質量電荷比のクロマトグラムを確認したところ、*m/z* 75 のみピークが確認され、*m/z* 77、110、112 のフラグメントイオンにはピークが確認されなかった。



BL（*m/z* 75）RT：14.27 分　｜　BL（*m/z* 77）　｜　BL（*m/z* 110）

BL（*m/z* 112）

図６　ブランク試料のイオンクロマトグラム（RT：14.34 分付近）

m/z 77、*m/z* 110 及び *m/z* 112 のイオンクロマトグラムにはピークが認められなかった。次に、指示値（ピーク面積値）が最大となるものを定量イオンにすべく *m/z* 77、110、112 について STD1 の繰り返し測定を実施したところ、表４のとおりいずれの場合も *m/z* 77 の「ピーク面積値」が最大となったため、*m/z* 77 を定量イオンの候補として検

討を進めることとした。なお、*m/z* 77 のフラグメントイオンと定量イオンで使用していた *m/z* 75 のフラグメントイオンでは、塩素の質量数が異なるのみで同様なフラグメント生成機構であると考えられるため、定量イオンとしての適正は高いと考えられた。

表４　各フラグメントイオンのピーク面積値比較（n=6）

m/z	STD1 (n-1)	STD1 (n-2)	STD1 (n-3)	STD1 (n-4)	STD1 (n-5)	STD1 (n-6)
77	2438	2869	3455	2674	2773	2953
110	1745	1999	2415	1815	1920	2101
112	1085	1164	1566	1193	1189	1366

指示値（ピーク面積値）が最大となった *m/z* 77 のフラグメントイオンについて繰り返し精度を確認したところ、表５のとおり当センターが要求する定量下限値を満たしていることが確認された。なお、１回目と２回目の検量線の決定係数はそれぞれ 0.9985、0.9989 であった。

表５　繰り返し精度の確認結果（*m/z* 77、ピーク面積値）

	濃度 mg/L	平均値 (n=6) mg/L	標準偏差 (n=6)	ＣＶ %	定量下限値 mg/L	要求 定量下限値 mg/L
１回目	0.0001	0.000099	0.0000048	4.8	0.000048	0.0001
２回目		0.000086	0.0000036	4.2	0.000036	

5 まとめ

「ピーク面積値」から「ピーク高さ」への変更による定量では、STD1～STD9 の範囲でＩ/Ｑ比が±20%以内となり、測定対象物以外のピークは存在しているものの、その影響のない検量線が全範囲で得られるようになった。「ピーク高さ」による定量であっても検量線の決定係数は良好であり、当センターが要求する定量下限値を満たすことが確認された。

他の質量電荷比による定量では、SCAN 法によるマススペクトルの結果から強度比が強いいくつかのフラグメントイオンのうち、測定対象物以外のピークが存在せず、かつ、指示値（ピーク面積値）が最大となった *m/z* 77 について検量線最低濃度における繰り返し精度を確認したところ、当センターが要求する定量下限値を満たすことが確認された。

２つの手法のいずれにおいても、当センターが要求する定量下限値を満たすことが確認され、精度を確保した測定が可能であるという結果であった。

今後は、より指示値が大きく感度が高い *m/z* 77 のフラグメントイオンの「ピーク面積値」により定量することとし、定量イオンを *m/z* 77、確認イオンを次に指示値（面積値）の大きい *m/z* 110 とした新たな測定メソッドを作成し測定することとした。