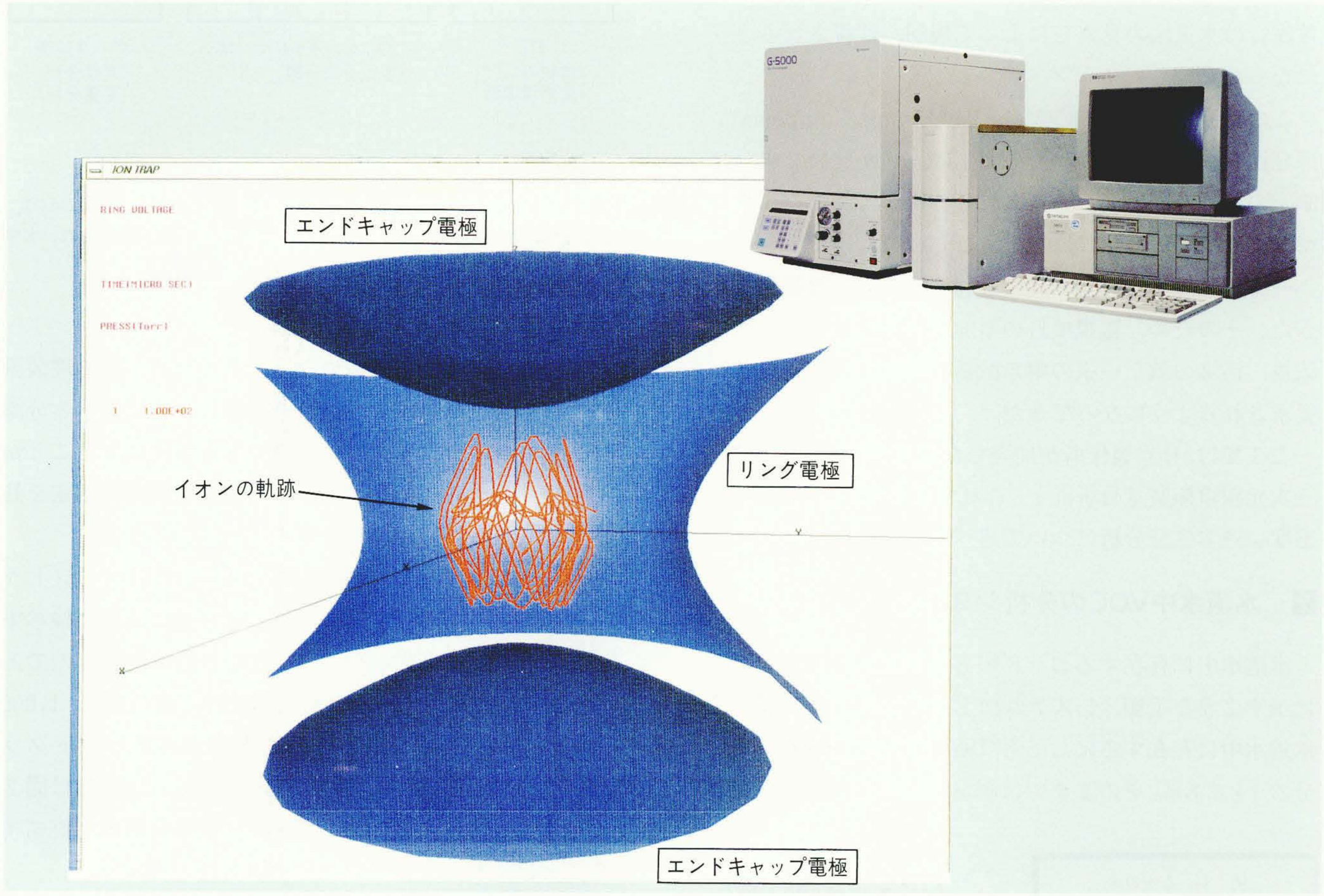
新しい微量分析技術による有害有機化合物の分析

—ガスクロマトグラフ/三次元四重極質量分析計—

Novel Trace Analysis of Hazardous Pollutants in Drinking Water by Gas Chromatograph/ Three Dimensional Quadrupole Mass Spectrometer

加藤義昭*　*Yoshiaki Katō*
谷川建一*　*Ken'ichi Tanikawa*
Steven Stiller**



水中の有害有機化合物の分析　水中の極微量有害有機化合物は，前処理装置を備えたガスクロマトグラフ/質量分析計(右上の写真)によって定性，定量分析が行われる。開発した三次元四重極質量分析計は，イオンを閉じ込めた後検出することで一桁(けた)以上の高感度測定を可能にした。左下の図中の赤色の線は三次元四重極質量分析計の電極(青色)内に閉じ込められたイオンの運動軌跡を示す。

近年，溶剤，農薬などの有機化学物質は，雨水などを経て，湖沼や河川の水を汚染し始めている。これら物質は極微量の存在でも，水道水などを経て国民生活の安全性，快適性をも脅かすことになる。また，使用される化学物質も年々多様化し，その存在環境も複雑化してきている。

環境に拡散した多くの微量有害化学物質を的確にとらえ監視するためには，大量に存在する無害の化学物質の中から，有害化学物質を選び出し検出する高い選択性と，極微量でも測定できる高感度が要求される。

日立製作所はこれらの要求にこたえるため，新たな原理に基づく高感度，高選択性の質量分析計を開発した。

* 日立製作所 計測器事業部　** Ph. D., Hitachi Instruments, Inc.

1　はじめに

生活の高度化は数多くの化学物質を環境中に拡散させることとなり，今や環境汚染が安全で快適な生活をも脅かそうとしている。溶剤，洗剤などに広く使われている有機溶媒や，ゴルフ場，農場に散布される農薬などは湖沼，河川，地下水を汚染し始めている。そのため，水道水中の有害有機化合物をはじめ多くの項目が平成5年12月施行の水道法の見直しによって規制，監視されるようになった。

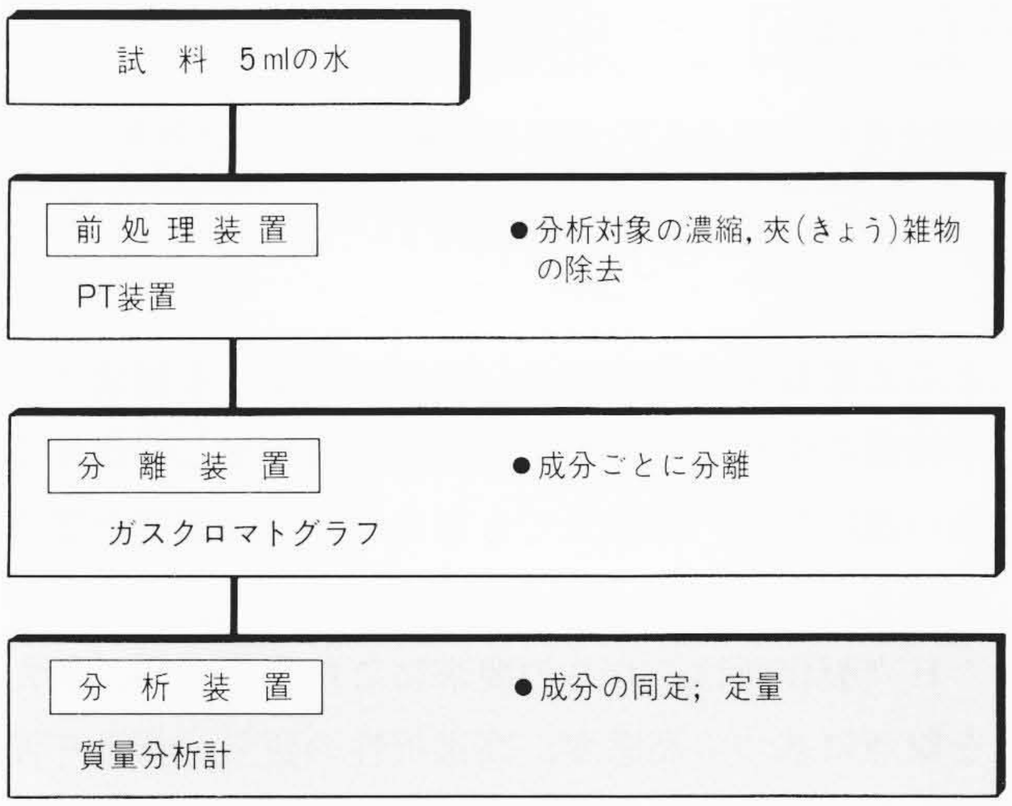
この見直しでは，VOC(Volatile Organic Compound：揮発性有機化合物)23成分，農薬13成分，かび臭2成分の測定のため，高感度，一斉多成分分析が可能なガスクロマトグラフィー/質量分析法が採用された。

一方，環境汚染の進み具合は急速で，かつ複雑化してきた。そのため，監視項目の増加，より微量な有害物の監視，汚染の激しい系の中の微量有害物質の分析などが要求されるようになってきた。

ここでは，日立製作所が開発したガスクロマトグラフ/三次元四重極質量分析計と，これによる水中のVOCの高感度一斉多成分分析について述べる。

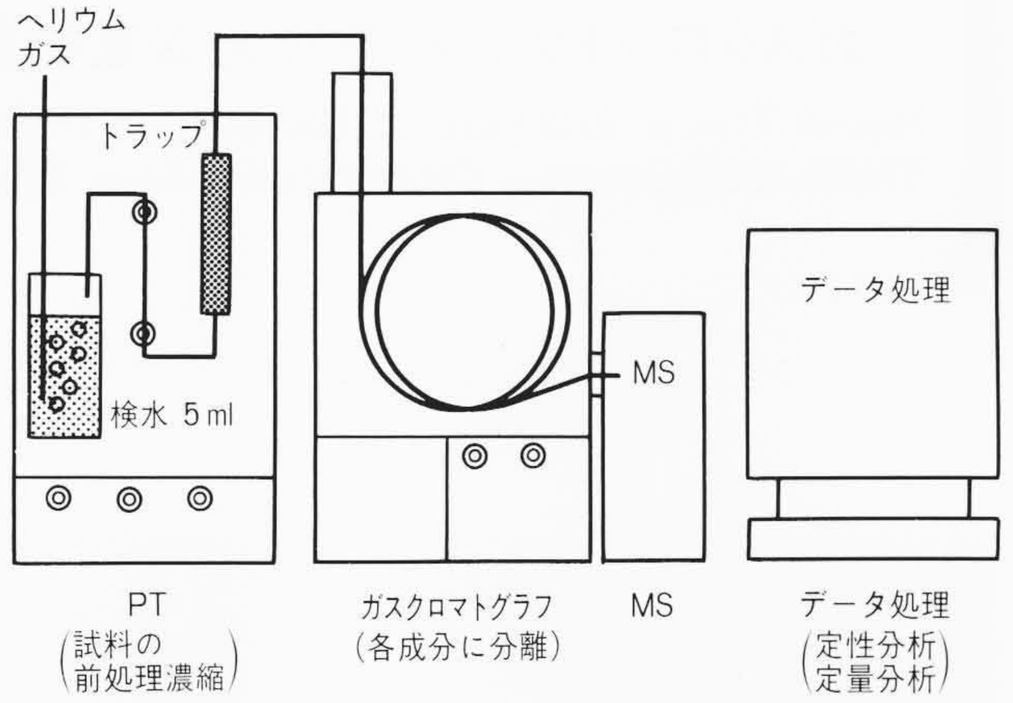
2　水道水中VOCの分析システム

水道水中に存在するおそれのあるVOCの測定は，**図1**に示すような手順，システムによって行われる。VOCは水道水中に存在するにしても，極微量(ppbレベル，10億分の1)である。そのままでは測定装置の検出限界ぎりぎりのため安定な測定は望めない。そのため，前処理装置によって測定対象成分(複数)を濃縮し，次に述べる分離分析装置が十分に安定して分析できるようにすることが必要である。この前処理によって濃縮と同時に測定を妨害する夾(きょう)雑物を分離することもできる。



注：略語説明　PT (パージトラップ)

図1　水中のVOCの測定システム　　水中のVOC(Volatile Organic Compound：揮発性有機化合物)は，前処理装置，分離装置を経て，分析装置である質量分析計によって同定，定量される。



注：略語説明　MS (質量分析計)

図2　水中のVOC測定システムの構成　　測定システムはPT，ガスクロマトグラフ，MSで構成する。三つの装置は直結され，水中の極微量成分を自動的に測定する。

水中のVOC測定の前処理装置としてPT(パージトラップ)装置が用いられる。これは，試料瓶に入れた検水中にHeガスをバブリングして，VOCを追い出すものである。これにより，水中のVOCを選択的に追い出し，1,000倍近く濃縮し，次段の測定器であるガスクロマトグラフ・質量分析計に送り込むことができる。このPTは**図2**に示すようにガスクロマトグラフ・質量分析計と直結することにより，分析の効率化が図られる。

3　ガスクロマトグラフ/質量分析計

前処理装置で濃縮された試料は，この段階では内容不明の混合物である。分離装置はこの混合物を成分ごとに分離する。次に，分析装置は分離された成分が何であるかを判断し(定性)，その存在量を測定(定量)する。

3.1　ガスクロマトグラフ

前処理装置PTで妨害成分から分離され，濃縮されたVOCは，ガスクロマトグラフ/質量分析計のガスクロマトグラフィーカラムに送り込まれる。内面に高沸点液体がコーティングされた内径0.5 mmから0.25 mm，長さ60 m程度のキャピラリーカラムの中を通過しながら，VOCは成分ごとにしだいに分離される。ガスクロマトグラフはVOC23成分をほぼ完全に分離し質量分析計に送

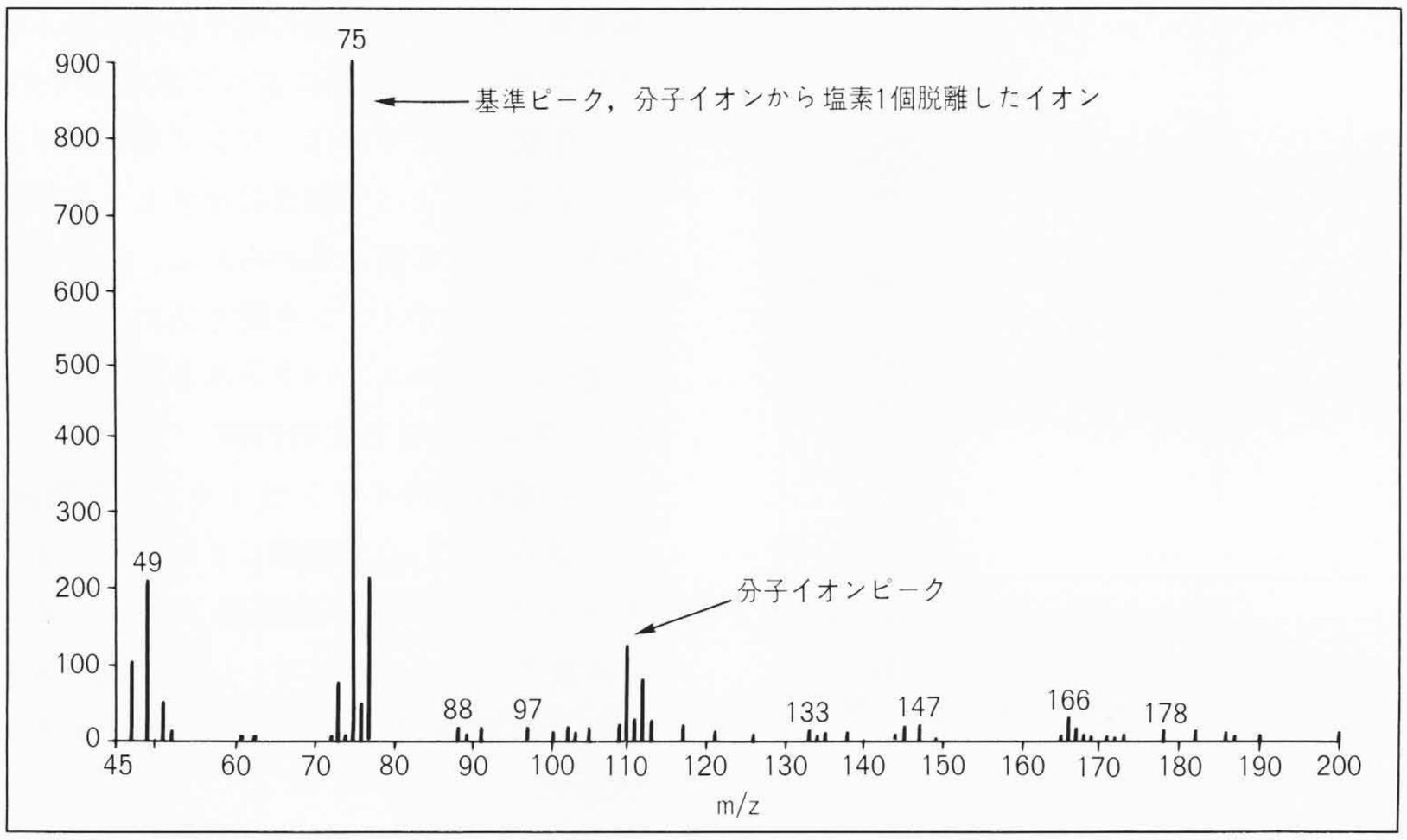


図3　VOCの分析(マススペクトル)　　濃度0.015 ppbのt-1, 3-Dichloro-1-propeneのマススペクトルを示す。このように微量な成分でも，きれいなマススペクトルを与える。マススペクトル中には分子量や構造を示すイオンが含まれ，成分ごとに特徴的なパターンを示す。

り込むことができる。

3.2　質量分析計

質量分析計は導入される試料成分をイオン化し，**図3**に示すようなマススペクトルを高感度に与えることができる。このマススペクトルは化合物に固有であるため，既知データと照合し化合物を同定するライブラリ検索が可能となる。

4　三次元四重極質量分析計

環境汚染の複雑化と変化に伴い，分析者から高度な情報を簡便な操作で得られるシステムが要求されるようになった。

(1)　高感度，より微量な(pptレベル)成分を分析したい。

(2)　高選択性，必要な情報だけが得られ，他のノイズはできるだけ抑える。複雑なマトリックスの中から必要な信号だけを引き出したい。

これらの要求にこたえるため，前処理，ガスクロマトグラフ，質量分析計の各部それぞれで高性能化が図られた。しかし，前処理による妨害物質の除去の試みはその複雑化を招き，自動化などを困難にする。ガスクロマトグラフによる分離能力向上の試みは，現時点でほぼ限界にきている。

4.1　新しい質量分析計(三次元四重極質量分析計)

高感度・高選択測定のために，以下に述べる新たな機能を持った三次元四重極質量分析計を開発した。

これは，新しい原理に基づく質量分析計であり，従来の装置と異なって，イオン化の際にイオンを自由に選択制御できることが特徴である。

三次元四重極質量分析計の質量分析計本体部を**図4**に示す。三次元四重極質量分析計は上下2枚のエンドキャップと，それに挟まれた一つのリング電極，イオン化の

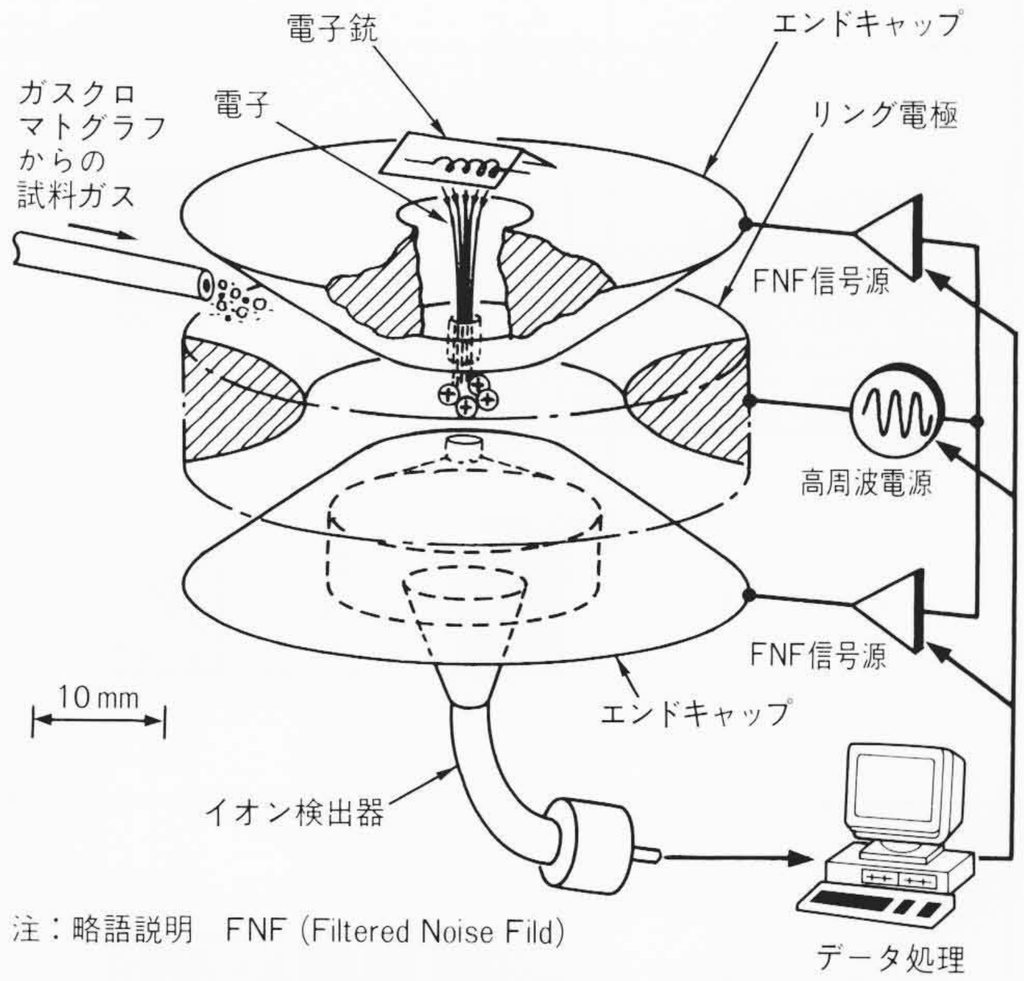


図4　三次元四重極質量分析計の構造　　三次元四重極質量分析計に導入された試料分子はイオン化され，電極内に形成された四重極電界によって内部に閉じ込められる。その後，イオンは電極外に排出され検出器で検出される。

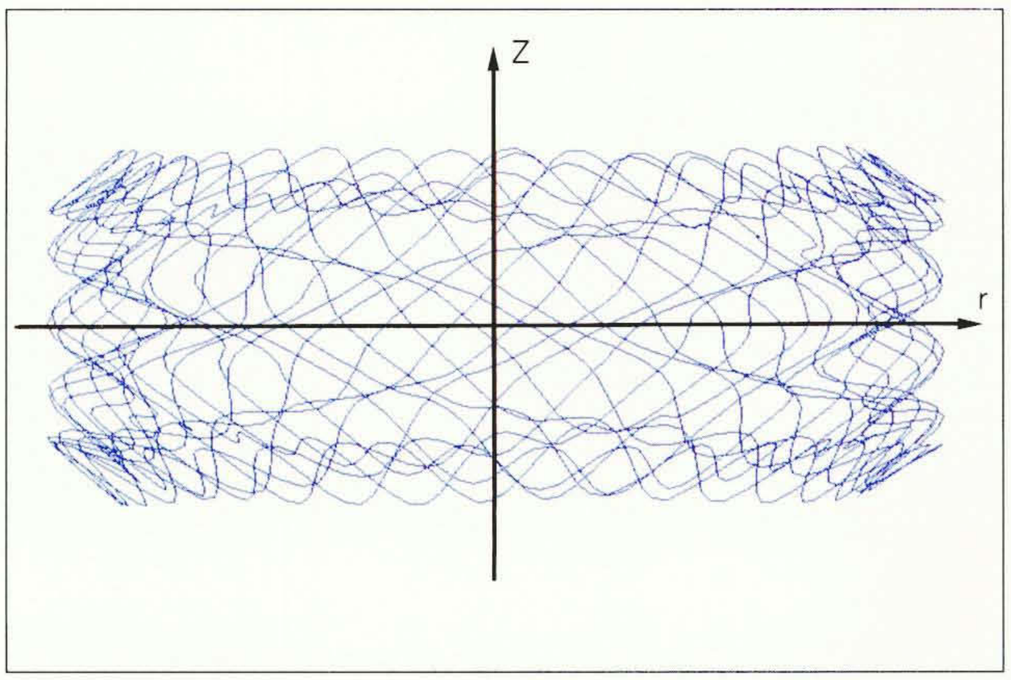


図5 四重極電界により，三次元四重極質量分析計内に閉じ込められたイオンの運動軌道 イオンは電極内でZ軸を中心として，イオンの質量に対応した固有振動数で振動しながら閉じ込められる。

ための電子銃，検出器などで構成されている。リング電極には，イオンを閉じ込めるため1 MHzの高周波が印加されている。

ガスクロマトグラフから溶出した成分は，三次元四重極質量分析計の電極内に送り込まれる。電子銃から放出された電子との衝突によって試料分子はイオン化される。生成したイオンは，リング電極に印加された高周波による電界によって**図5**に示すような運動を開始し，電極内に安定して閉じ込められる。微少成分が十分検出できるレベルまでイオンを閉じ込めた後，電極外にイオンを追い出してマススペクトルを得ることができる。

4.2 フィルタとしてのFNF

この電極内のイオンはイオンの質量mに対応した固有の周波数$f(m)$で振動している。いま，上下のエンドキャップにこの固有振動数$f(m)$と同じ高周波$f(m)$を印加すると，このイオンは高周波のエネルギーを吸収して上下方向の振動が大きくなり，イオンは電極外に飛び出す。

電極内に残される質量12から650のイオンの固有振動数は500 kHzから10 kHzに相当する。もし，エンドキャップに10 kHzから500 kHzのすべての周波数成分を持つ高周波(ホワイトノイズ)を印加すると，電極内で生成

フィルタ	FNF	マススペクトル
ハイパスフィルタ	周波数 500 kHz 12 46 650 質量	91 207 281 305 イオン電流 I 質量 m
ローパスフィルタ	500 kHz 10 kHz 12 650 質量	18 19 91 207 281 イオン電流 I 質量 m
ノッチフィルタ-1	500 kHz 10 kHz 12 46 207 281 650 質量	91 206 208 282 イオン電流 I 質量 m
ノッチフィルタ-2	500 kHz 10 kHz 12 78 92 102 650 質量	78 92 102 イオン電流 I 質量 m

図6 フィルタとしてのFNF FNFは周波数スペクトルを示す。ハッチング部がフィルタノイズに含まれる高周波を示す。白抜き部に相当するイオンが三次元四重極質量分析計内に残り，他は系外に排除される。

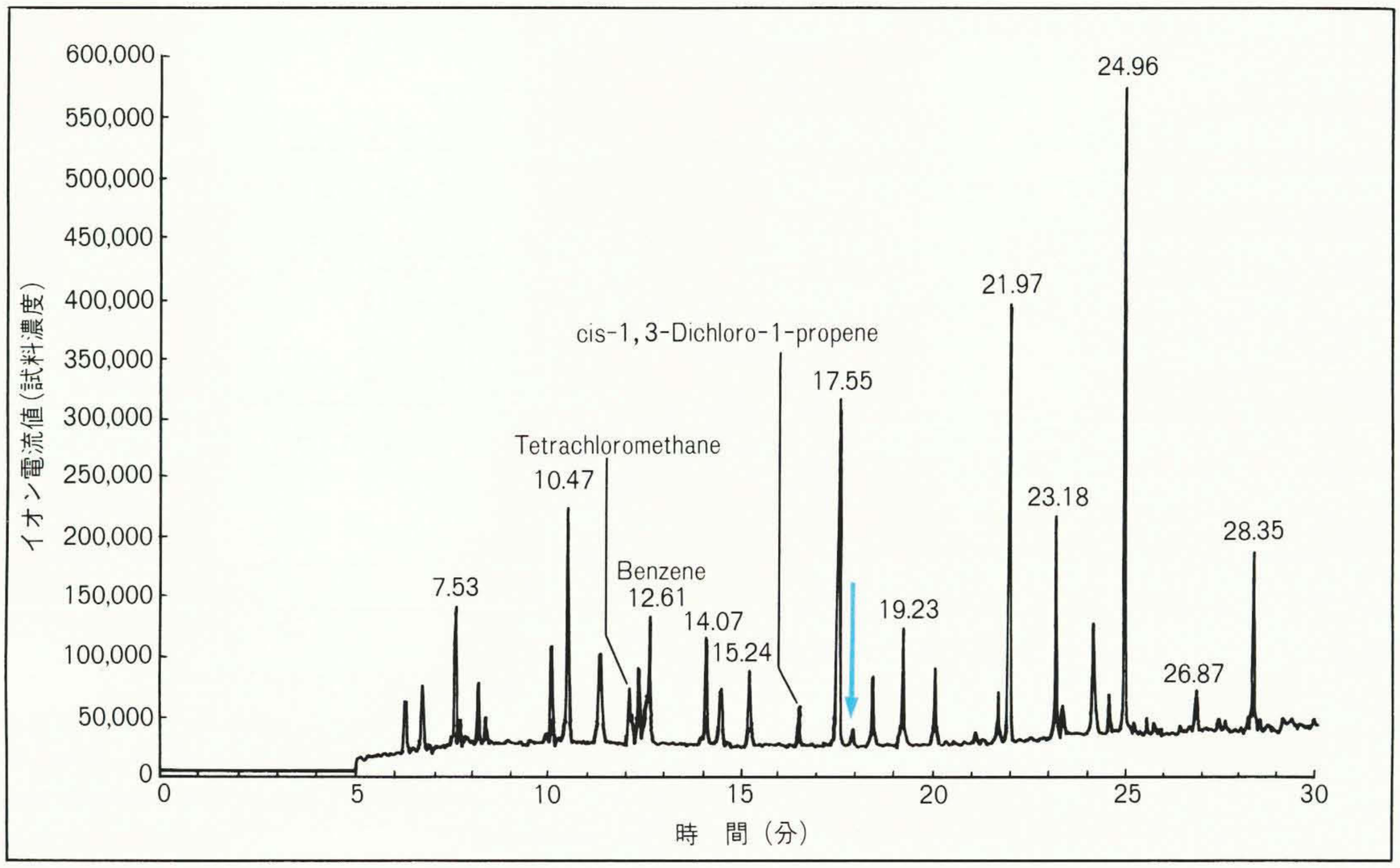


図7　VOC0.05 ppbの分析　　PT-ガスクロマトグラフ・質量分析計によって得られたVOC23成分の全イオンクロマトグラムを示す。横軸は時間，縦軸はイオン電流値で濃度に換算される。矢印の成分の実際の濃度は0.015 ppbに相当する。

したすべてのイオンを系外に瞬時に排除することができる。

エンドキャップに印加するホワイトノイズに含まれる特定の周波数を制御することにより，イオンに対する種々のフィルタとしてのFNF(Filtered Noise Field)を利用できる。FNFのフィルタとしての機能を**図6**に示す。

(1)　ハイパスフィルタとしてのFNF

一般にガスクロマトグラフ/質量分析計の低質量領域には空気のリークによる窒素N_2(質量28)，酸素O_2(同32)，水H_2O(同18)，二酸化炭素CO_2(同44)などの強度の高いマスピークが存在する。これら成分が変動するとイオン源内の電界が大きく乱され，安定した測定ができなくなる。f(44)以上の周波数から500 kHzまですべての周波数成分を持つフィルタノイズを作って印加すれば，質量44以下のイオンが電極外に排除される。これにより，空気のリークの影響を排除できる。

(2)　ローパスフィルタとしてのFNF

ガスクロマトグラフから流入する成分の中には，上記以外にガスクロマトグラフのカラム内にコーティングした液体が流出したもの(カラムブリード)がある。これらに由来するイオンは，空気リークのイオンと同様に分析の大きな妨げになる。高質量領域のカラムブリードイオンを電極外に排除し，分析に必要な中・低質量イオンを電極内に残すことができる。これによって安定した測定が達成できる。

(3)　ノッチフィルタとしてのFNF 1

分析の妨げになる低質量，高質量のイオンは前記(1)，(2)のバンドパスフィルタで排除できる。しかし，分析領域内に点在する妨害イオンは上記方法で除去できない。これら妨害イオンは，FNFのノッチフィルタで選択的に除くことができる。例えば質量207，281などのカラムブリードイオンは，それらに相当するf(207)，f(281)の二つの周波数で構成されるフィルタノイズを印加すれば，これら不要イオンを電極外に即座に排除できる。

(4)　ノッチフィルタとしてのFNF 2

監視したい成分が定まっていて，それ以外の情報の必要性がないときは，モニタすべきイオンの固有振動数をホワイトノイズから取り除いたフィルタノイズを作って印加する。例えば，質量78，92，106のイオンをモニタしたいときは，f(78)，f(92)，f(106)の周波数成分を除いたフィルタノイズを作って印加する。これにより，電極内にはこれら三つのイオンだけが残される。他のイオンは電極外に排除される。

これらFNFを用いることにより，分析者は分析条件，装置の状態などの影響を受けず，分析対象に最適な分析をデザインできる。また，不要イオンを除去し，安定して再現性のある測定が可能になる。さらに，必要(測定)

イオンのイオン化時間を長くすることにより，微少成分の検出が可能になる。

三次元四重極質量分析計とFNFにより，質量分析計の高感度化，高選択性が図れる。この三次元四重極質量分析計によってsub-ppbレベル(100億分の1レベル)の濃度の極微量成分をもガスクロマトグラフ・質量分析計の測定対象とすることが可能である。

5 PT-ガスクロマトグラフ/三次元四重極質量分析計による水中VOCの分析

試料は再精製水5 mlにVOC標準試料を添加し，VOC23成分の濃度が0.05 ppbになるようにしたものを使用した。これは規制値のほぼ$\frac{1}{100}$の濃度に相当する。FNFによって質量が45以下，300以上のイオンを電極外に排除し，他のイオンを電極内に残す。

0.05 ppbの試料の全イオンクロマトグラムTICを**図7**に示す。この濃度では，試料作製中に実験室内のシンナーなどに由来する汚染がわずかに見られる。しかし，23成分すべてが明瞭(りょう)に確認できる。FNFによる大量のバックグラウンドピークの排除により，ベースラインも安定し，水の影響がまったく見られない。保持時間16.6分のcis-1, 3-Dichloro-1-propeneと保持時間18分のtrans-1, 3-Dichloro-1-propeneの濃度は，用いた標準試料から両者合わせて0.05 ppbである。またその存在比は7：3である。そのため，trans-体の濃度は0.015 ppbに相当する。この0.015 ppbに相当する濃度のtrans-体のマススペクトルを先の**図3**に示す。このように低濃度の成分のマススペクトルでもバックグラウンドなどの影響をほとんど受けていない。そのライブラリ検索結果を**図8**に示す。最上段のマススペクトルは測定されたマススペクトル，中段は6万5,000のライブラリの中から選ばれた最類似マススペクトルである。最下段は(上段－中段)の差スペクトルである。

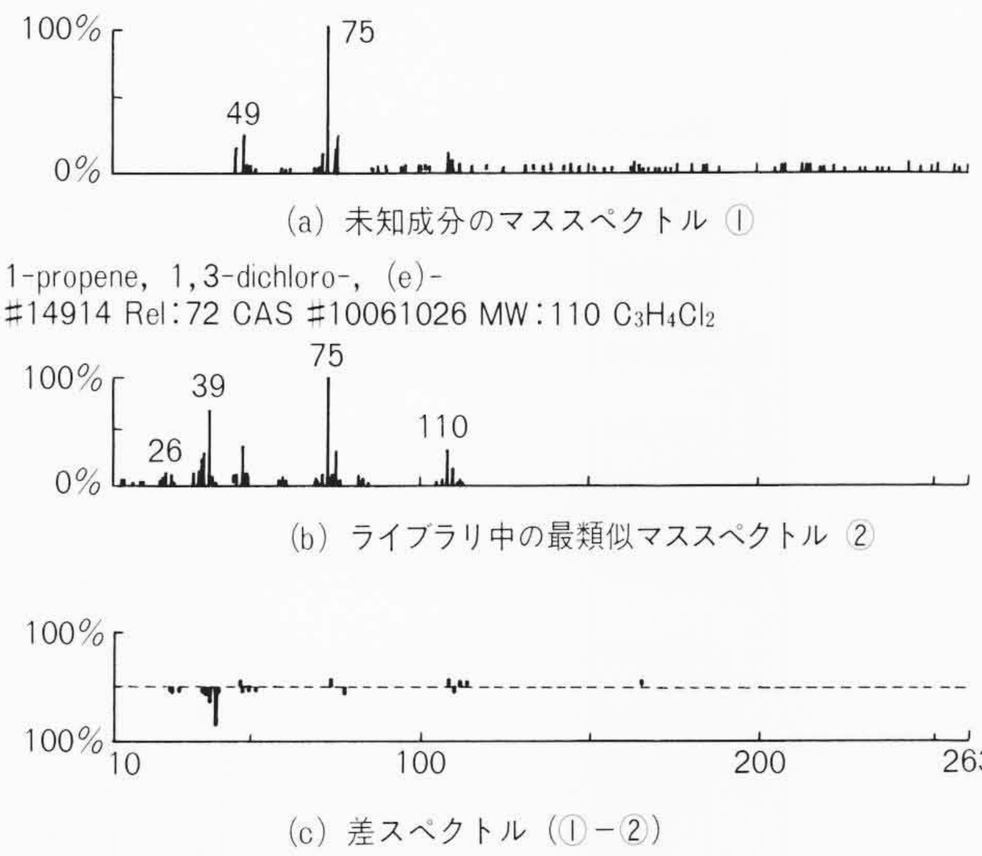


図8 VOC分析(ライブラリ検索) 図7に示す矢印の成分(0.015 ppb)のマススペクトルをライブラリ検索した結果を示す。最類似マススペクトルから，この成分はt-1, 3-Dichloro-1-propeneと同定された。

この結果，0.015 ppbの極低濃度の成分もこの三次元四重極質量分析計によってマススペクトルが得られ，さらに検索によって正しくtrans-1, 3-Dichloro-1-propeneと同定されることが証明できた。

6 おわりに

ここでは，有害有機化合物分析のため，高感度・高選択ガスクロマトグラフ/質量分析計のシステムについて述べた。今後，環境保全，快適な環境を作るための規制と表裏一体の環境分析により，複雑な系内の極低濃度の有害物質の定性，定量分析が要求されるであろう。日立製作所はいっそうの高感度・高選択の分析装置を開発し提供することにより，地球環境保全の一翼を担っていく考えである。

参考文献

1) P. E. Kelley：USP No. 5,105,081 5,134,286 5,173,604 5,196,699
2) (財)日本環境衛生センタ，外：環境水質分析法マニアル 環境化学研究会(つくば市)
3) Z. A. Grosser, et al.：“Environmental Chromatographic Methods and Regulations in the United States of America” J.Chromatogr. pp.75-87, 642(1993)
4) R. G. Cooks, et al.：“Ion Trap Mass Spectrometry” C & EN pp.26-41, 26(1991)
5) R. E. March, et al.：“Quadrupole Storage Mass Spectrometry” John Wiley & Sons (New York)