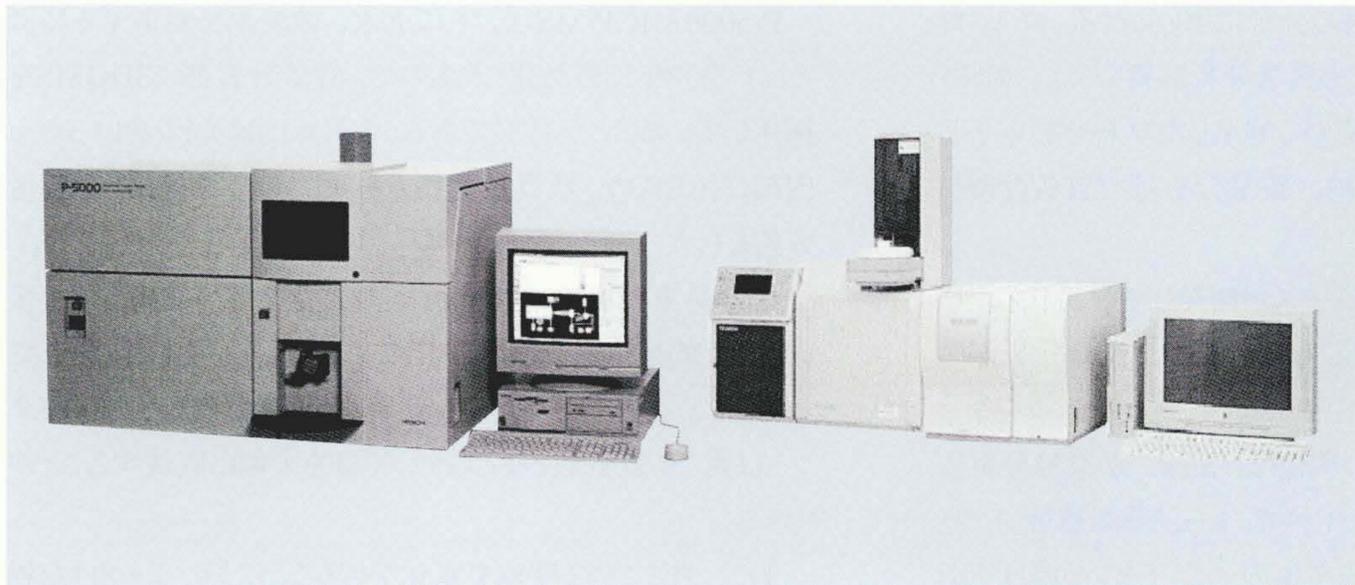


水環境の分析における 質量分析装置の応用

Application of ICP-MS and GC/MS to Water Environment Analyses

谷川 建一 Ken'ichi Tanikawa 照井 康 Yasushi Terui



ICP質量分析装置およびGC質量分析装置

ICP質量分析装置(左)は金属元素の分析に、GC質量分析装置(右)は有機物の分析にそれぞれ使用される。三次元四重極形質量分析計を搭載し、高感度で選択性にすぐれている。夾(きょう)雑成分の多い水環境試料中の微量成分の分析に広く用いられている。

1993年に制定された環境基本法に基づいて、公共用水域、水道水、地下水、排水などの水質基準が強化、拡充され、規制項目数は増加し、基準値の低濃度化が進められている。しかし、規制の対象となっている有害物質は、通常、環境中に微量しかなく、しかも複雑な夾(きょう)雑成分とともに存在することが多い。したがって、実際に規制項目の分析を行うためには、高感度で、選択性にすぐれた質量分析装置が必要となる。

株式会社日立ハイテクノロジーズは、このような水環境分析のニーズにこたえるため、新開発の三次元四重極形質量分析計を用いて、ICP(Inductively

Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)質量分析装置とGC(Gas Chromatograph：ガスクロマトグラフ)質量分析装置を製品化した。これらは、試料を検出する質量分析部にイオン閉じ込め機能を持たせることにより、(1)各種法令の基準値の $\frac{1}{10}$ 以下の濃度測定ができる高感度、(2)MS/MS法で夾雑成分の影響を除去し、目的成分を精度よく測定できる高選択性の2点を特長とするものである。

これらの装置は、今後、いっそう複雑化するとと思われる水環境分析に、広範囲に活用されるものと期待できる。

1 はじめに

1992年の「地球サミット」を受け、わが国では環境基本法を軸にした水質基準の改定を行ってきた。これらの改定では、規制項目数の増加と、基準値の低濃度化が顕著である。規制の対象となる有害物質には、重金属、農薬、有機塩素系化合物(洗浄剤や溶剤として使用される。)、トリハロメタン(上水の消毒副生成物)など、発がん性や毒性があるものや、環境ホルモンのように生殖機能などをかく乱する疑いのある物

質も含まれている。これらの有害物質の量はごくわずかで、しかも複雑な夾(きょう)雑成分とともに存在することが多い。このような背景から、水質基準のモニタリングを行うためには、目的成分を夾雑成分から識別する高選択性を持ち、さらに多成分を同時に分析する能力を持つ質量分析装置が要求される。

ここでは、このようなニーズにこたえた三次元四重極形質量分析計(3DQMS)を用いたICP(Inductively Coupled Plasma：誘導結合プラズマ)質量分析装置〔以下、ICP-MS(Mass Spectrometer)と略す。〕と、GC(Gas Chromato-

graph:ガスクロマトグラフ)質量分析装置(以下、GC/MSと略す。)の機能・特徴、および水環境分析の測定例について述べる。

2 水環境汚染物質分析のニーズ

ICP-MSは重金属など、有害金属類の分析に用いられる。イオン化部ではアルゴンプラズマによって金属をイオン化し、質量分析部で質量分離したうえでイオンの検出を行う。

GC/MSは有害有機化合物の分析に用いられる。ガスクロマトグラフ(以下、GCと略す。)と質量分析装置(以下、MSと略す。)を直結した装置で、GCから溶出した試料を熱電子との衝突によってイオン化したのち、質量分析部で質量分離して、イオンの検出を行う。

株式会社日立ハイテクノロジーズが開発して製品化したP-5000形ICP-MS、M-9000形GC/3DQMSは、質量分析部に3DQMSを用いている。3DQMSは生成した試料イオンを閉じ込める機能を持っている。この機能は、従来、水環境分析に用いられていた汎用型装置と比べて、いっそう高感度で、高選択性を持ち、各種法令の基準値の $\frac{1}{10}$ 以下という濃度を測定することができるうえ、MS/MS法で夾雑成分の影響を除去し、目的成分を高い精度で測定することができる。

3 ICP(誘導結合プラズマ)質量分析装置

3.1 金属元素の分析法

上水水質基準での金属元素の分析法では、従来、比色法、原子吸光法、ICP発光分光法などの方法が用いられていた。しかし、1993年の水質基準改正に伴い、クロム、亜鉛、カドミウム、鉛、ウランの測定がICP質量分析法によって行われることになった。とくにウランは $2 \mu\text{g/L}$ という定量精度が求められるため、従来の方法では測定が困難となった。そのために、ICP質量分析法を採用することになった。

ICP質量分析法は、短時間で一斉分析することができ、また、検出に質量分析計を用いることから高感度であるという、優れた特徴を持っている。この作業効率の良さ、高感度を活用し、「上水試験方法・解説(2001年版)」(社団法人日本水道協会発行)では9元素が追加されており、今後、水質基準値をさらに引き下げ、厳しくすることが予定されている。金属元素の分析法としてのICP質量分析法の役割は、ますます重要になると考えられる。

3.2 P-5000形ICP-MSの機能と特徴

ICP-MSは分析時間が短く高感度であることから、環境分野を中心にその需要が高まっている。

従来のICP-MSでは、プラズマを形成するアルゴンガスに起因する分子イオンや、測定試料中に含まれる共存元素が酸素と結合して酸化物イオンを生成するので、定量精度が低下していた。とくに上水、環境水などの実試料では、カルシウムやマグネシウムなどの濃度が高くなるため、大きな課題となっていた。また、上水基準の、鉄、ナトリウムなど、高濃度の元素の測定には、測定試料を希釈することで対応していた。しかし、前処理によるコンタミネーションの発生や測定回数が増えるので、一斉分析によって低濃度から高濃度までの測定を達成することが望まれていた。

P-5000形ICP-MSは、主に上水、環境水を測定する装置として1999年に製品化したもので、質量分析部に3DQMSを採用していることが特長である。3DQMSはイオンをいったん内部に閉じこめ、低質量数側から順にイオンを排出し、質量分離を行う。

測定対象元素のイオンと同一の質量を持つ妨害分子イオンは、3DQMS内に同時に閉じこめられるが、閉じこめられている間に、妨害分子イオンの大半は開裂し、測定対象のイオンとは異なる質量数となるので、干渉を大幅に低減することができる。

また、閉じこめる時間を変化させることにより、7~8けた程度のダイナミックレンジを実現している。

上水水質基準の14元素を一斉分析した場合のナトリウム(質量数23)、およびウラン(質量数238)の検量線を図1に示す。測定したナトリウムの濃度は、ブランクおよび20~200 mg/Lである。ウランの濃度はブランクおよび200 ng/L~2 $\mu\text{g/L}$ である。最も濃度が高い試料はナトリウムの200 mg/Lであり、最も濃度が低い試料はウランの200 ng/Lである。同図を見ると、高濃度(mg/L)から低濃度(ng/L)試料まで、良好な直線関係が得られていることがわかる。

質量数80で測定したセレンのマススペクトルの拡大図を図2に示す。

従来のICP-MSでは、アルゴン二量体による分子イオンが観

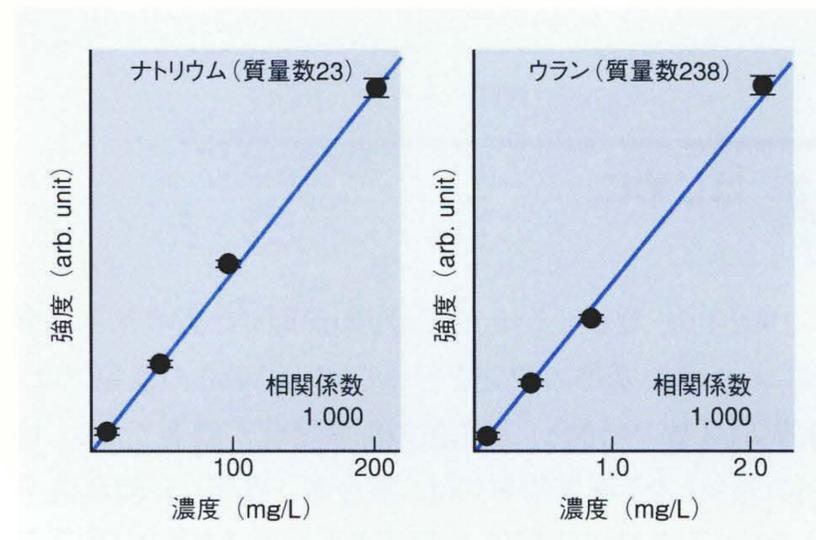


図1 高感度の分析例

上水水質基準の14元素を一斉分析した場合のナトリウム(質量数23)およびウラン(質量数238)の検量線を示す。

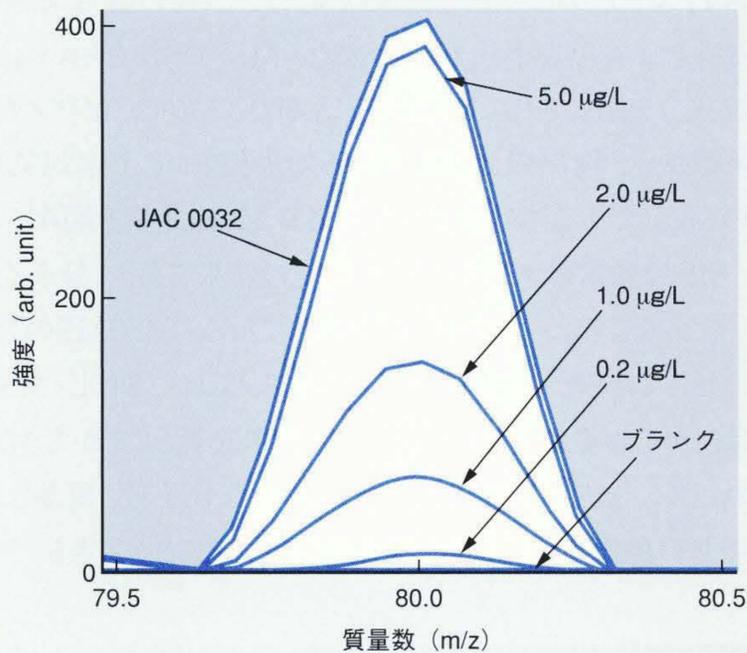


図2 質量数80のセレンのマススペクトル

MS/MS法を用いて質量数80のセレンを測定した場合のマススペクトル例を示す。

測されて、測定が困難であったが、P-5000形ICP-MSではMS/MS法を用いることによって、アルゴンの二量体を3DQMS内で開裂させている。ここでは、ブランクの信号は10 ng/L以下であった。この結果、セレンのng/Lオーダのマススペクトルの観測ができるようになった。

さらに、上水分析用測定モードも搭載しているので、上水試験法の改定で追加された分析精度管理要求にも対応することができる。

4 GC質量分析装置:GC/MS

4.1 有機化合物の分析法

上水水質基準での有機化合物の従来の分析方法としては、GC法、液体クロマトグラフ法が用いられてきた。1993年の水質基準の改定では、基準項目の拡大、基準の強化が進められた。この改定に伴い、高感度で、多項目の一斉分析をすることができるGC/MS法が採用された。

このような水質分析のニーズにこたえ、GC/MSの後継機種としてM-9000形GC/MSを1999年に製品化した。

4.2 M-9000形GC/MSの機能と特長

GC部では、試料は高温に設定された試料注入口(通常200~300℃程度)で気化されたのち、キャピラリーカラム(内径0.1~0.32 mm)を通過する過程で成分ごとに分離される。分離された試料成分はMS部に導かれ、3DQMS内部でイオン化されると同時に、3DQMSの内部に形成される電界によって数十ミリ秒の間、閉じ込められる。その後、イオンは質量数ごとに検出され、質量数と信号強度のグラフであるマススペクトルを与える。このマススペクトルから定性分析(物質の種類の特異性)を行い、強度の高いものを選び、この信号強度の時間変化のグラフ(マスクロマトグラム)により、定量分析を行うことができる。

(1) 高感度

3DQMSでは、イオンを閉じ込めることによる効果により、マ

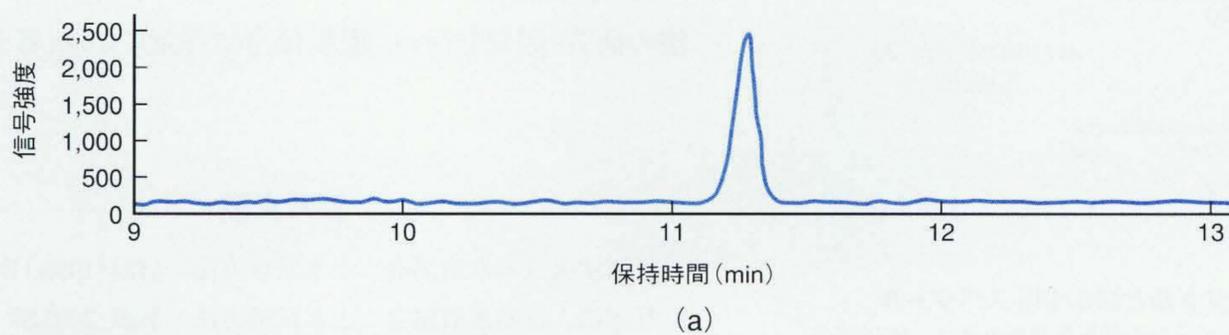
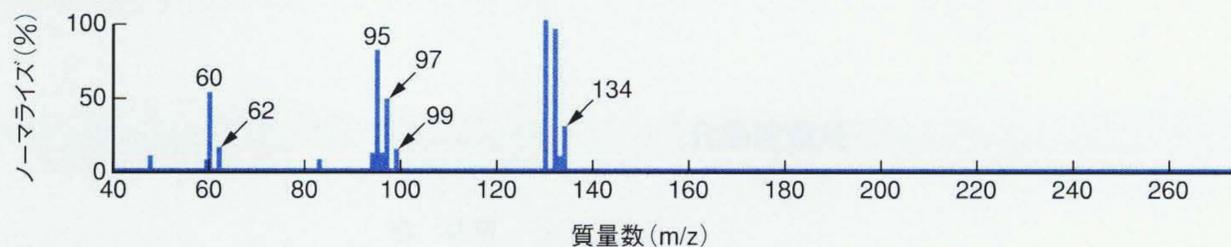


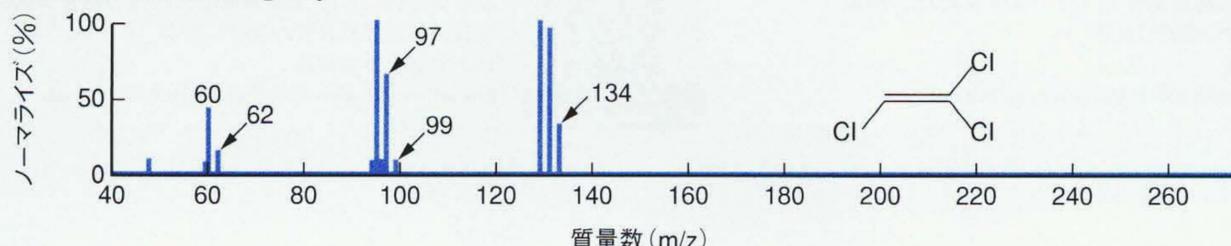
図3 トリクロロエチレンのマスクロマトグラム(a)とデータ検索結果(b)

基準値(30 µg/L)の $\frac{1}{100}$ 以下の0.05 µg/Lの測定結果を示す。マスクロマトグラムで定量測定を、データ検索によって定性分析(物質の種類の特異性)をそれぞれ行う。

VOCsHSS3_3-000tバイアル2注入1VOCs0.05ppb/NaCl
RT:11.21_11.24min EI+



相関:82 Trichloroethylene_Ethene, ライブラリ:NISTMain リファレンスNo:41538
CAS:79-01-6 MW:130 C₂HCl₃



(b)

スペクトルモードでの測定時に感度低下がないため、低濃度であっても定性と定量の測定が行える。このことから、従来同時にはできなかった定性と定量の同時分析をすることができるようになった。

ヘッドスペース法を前処理とした上水規制成分であるトリクロロエチレンの測定結果を図3に示す。0.05 $\mu\text{g/L}$ (基準値 30 $\mu\text{g/L}$ の $\frac{1}{100}$ 以下) の低濃度であっても、マスクロマトグラムによる定量、マススペクトルのデータ検索による定性がそれぞれ可能であった。また、夾雑成分や他の測定成分との識別に有効な結果を得ることができた。

(2) MS/MS機能

MS/MSは、試料から生成する全イオン種の中から特定のイオン種(プリカーサイオン)を選択し、このイオン種を励起開

裂させることにより、生成したイオン種(プロダクトイオン)のマススペクトルを求める方法である。これは、試料の構造情報を得る場合に有効な手法である。また、MS/MS法を用いると、夾雑成分を開裂させて除去することができるので、化学ノイズを低減させ、検出限界値を下げる効果も持つ。上水規制農薬の1成分であるクロロタロニルのMS/MS測定例を図4に示す。MS¹は通常のマスペクトル測定の結果であり、分子イオン(m/z266)のピークが強く観測されている。MS/MSの1回目(MS²)ではClが、2回目(MS³)ではCNとClが、3回目(MS⁴)ではClがそれぞれ脱離したマススペクトルを得ることができた。このように、MS/MS法によって与えられた分子量と脱離した官能基の種類の情報から、構造を推定することができる。

5 おわりに

ここでは、従来の課題であった、金属元素のICP-MSによる測定の実試料分析での分子イオンの軽減と、低濃度試料から高濃度試料までの一斉分析について述べた。また、有機化合物のGC/MSによる測定では、規制値濃度以下の濃度での定量が可能だけでなく、定性のためのマスペクトルデータを取得することができ、測定精度を高めることができることと、MS/MS機能によって構造情報が得られるという特長についても述べた。

測定成分が増加、多種類化して、濃度レベルも低化する水環境を取り巻く分析ニーズの中で、3DQMSを応用したICP-MS、GC/MSを用いることは有効な分析手段である。

株式会社日立ハイテクノロジーズは、今後も新たな分析手法の研究・開発を行い、環境保全に貢献していく考えである。

参考文献

- 1) 社団法人日本水道協会：上水試験方法・解説(1993.11)
- 2) 社団法人日本水道協会：上水試験方法・解説(2001.8)
- 3) 武部：水と水質環境の基礎知識，オーム社(2001.11)

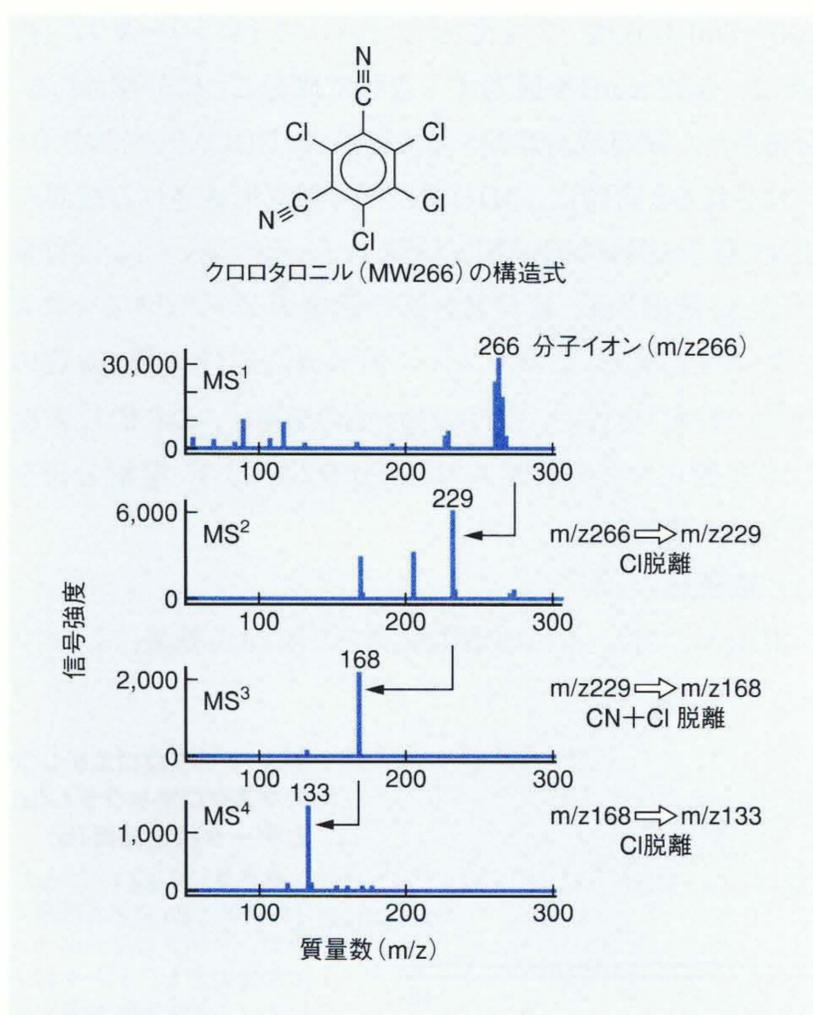


図4 クロロタロニルのマスペクトルとMS/MSスペクトル

MS¹は通常のマスペクトルで分子イオンの信号強度が大きい。MS/MSスペクトル(MS²MS³MS⁴)では構造情報が得られている。

執筆者紹介



谷川 建一

1990年日立製作所入社，株式会社日立ハイテクノロジーズ 設計製造統括本部 那珂事業所 バイオシステム設計部 所属
現在，質量分析装置の設計に従事
日本分析化学会会員
E-mail: tanikawa-kenichi@naka.hitachi-hitec.com



照井 康

1994年日立製作所入社，株式会社日立ハイテクノロジーズ 設計製造統括本部 那珂事業所 バイオシステム設計部 所属
現在，質量分析装置の設計に従事
日本分析化学会会員
E-mail: terui-yasushi@naka.hitachi-hitec.com