

Recent Topics using Mass Spectrometers, Yoshiharu SHIRANE (Analytical Laboratory for Chemicals)

1. はじめに

環境分析には GC/MS が不可欠のものとなった。我が国においても、環境関係の一連の法改正をきっかけとして GC/MS は未知物質の検索のみならず、ルーチンの定量分析での使用が定着している。質量分析計 (MS) のもつ高精度、高感度が評価された結果であろう。GC/MS の普及には従来の磁場型より安価で操作性の良い四重極型やイオントラップ型の貢献度は大きい。揮発性有機化合物分析のために、ページ・トラップやヘッドスペースサンプラーと組み合わせて使用されることも多い。しかし、環境汚染物質のすべてを GC/MS で分析することは困難であり、GC 以外のインレットシステムとの組み合わせで、より多くの化合物の分析を目指す必要がある。現在では LC/MS の利用に焦点が移りつつあるが、ここでは、いくつかの例を挙げながら MS の最新技術を紹介する。

2. 注目されている MS 技術

(1) GC/MS/MS

今後最も期待される技術のひとつと言える。磁場型装置のものもあるが、操作性の観点から普及していない。最近、イオントラップ型装置を利用した応用例が発表され始めた。環境関係ではコプラナー PCB やダイオキシン、農薬などの分析例が報告されている。一度抽出したイオンの再解裂を行うために、バックグラウンドなどに由来するノイズが減少する。通常の GC/MS と比較しても S/N 比が向上し、結果的に感度が増すことが多い。ダイオキシン分析では高分解能 MS と同等精度のデータが得られると期待されている。CI を用いた例もある。

(2) GC/TOFMS

従来装置よりも高速スキャンが特長の TOF の可能性は大きく、数年前から ASMS での発表が散見される。装置の小型化が課題となっている。

(3) LC/MS

GC/MS が苦手とする極性物質の分析に利用できる。ESI/ISI や APCI が開発されて、安定性が増し、環境分析に必要な感度も得られるようになった。カルバメート系農薬類、界面活性剤、有機金属類、溶解性金属 (キレート化) などへの応用例がある。SPME と組み合わせて界面活性剤やメルカプトベンゾチアゾールの分析に応用した例もある。コンベンショナル LC との接続で、ノニルフェノール

ポリオキシレート (NPEOs) を ppb レベルで分析した報告がある。現在のところ、使用できる溶離液に制限があるので (無機塩は好ましくない)、装置や試薬の開発が待たれる。

(4) LC/MS/MS

有機スズに応用され、TBT, TPT の検出限界は数 ng と報告されている。PAH の多成分分析に LC/APCI-MS を応用した例が ASMS'98 で発表され注目を浴びた。コリジオンセルの圧を高くした (10^{-2} Torr) もの。LC を用いないで、排水中の NPEOs を迅速にスクリーニングする方法 (MRM 法) が報告され、5ng の IGEPAL 混合物を 1.5 分以内で、しかも n=4-16 の各成分を定量している。

(5) CE/MS

LC ではテーリングが避けられないために高感度分析ができなかった農薬の分析に用いられた例がある。ピーク幅が小さいので、さらに高感度分析が可能である。

(6) MIMS

メンブランを通して試料を直接イオン源に導く方法 (MIMS) である。大気のオンラインモニタリングへの応用開発例は多い。最近 ppb から ppt レベルの水中 VOC のオンライン分析に応用例が報告された。

(7) ダイレクト試料導入

マイクロバイアルに試料を入れ、温度プログラムでできる GC インジェクターに挿入する方法で、2 通りの利用法が提案されている。2 m 程度のカラム (内径 0.1 μ m) を用いた高速 GC/MS 的な使用法、マトリックスの汚い試料中の揮発性及び半揮発性化合物の熱抽出的な使用法がある。尿中のエストロールにも応用されている。

(8) SIMS

ソフトイオン化質量分析 (SIMS) は Hg^+ , Xe^+ , Kr^+ などの一次イオンとの電荷交換によってイオン化する方法で、自動車排ガス中の数 ppb の 1,3-ブタジエンが 0.1 秒程度で測定できるだけでなく、多成分の連続分析も可能である。

(9) ICP-MS

LC や IC に接続し、有機ひ素、有機スズなどに応用されている。

講演では環境ホルモン関連への応用例を中心に述べる。