

化学イオン化質量分析法によるポリ塩化ビフェニルの定量

飯田 芳男, 代島 茂樹^{①*}, 柏木 武^{**}

(1982年9月27日受理)

ガスクロマトグラフィー/化学イオン化質量分析法 (GC/CIMS) 及び直接 CIMS 法により河川水, バター, 土壌中のポリ塩化ビフェニル (PCB) を各塩素化物ごとに簡単に定量する方法を確立した. CIMS 法は電子衝撃イオン化質量分析法 (EIMS) とは異なり農薬, フタル酸エステルなどの共存下で選択的に測定することが可能であった. 標準物質にはカネクロール 300, 400, 500, 600 の等量混合物を用い, あらかじめ GC/CIMS 法で毛管カラムの各ピークの帰属を決め感度差のほとんどないフレームイオン化検出器により各塩素化物の含量を正しく求めた. 本法の定量下限値は GC/CIMS 法で (10~50) pg, 直接 CIMS 法で (1~5) pg であった. PCB と同量の農薬は γ -BHC, p, p' -DDE, パラチオン, ダイアジノンなどがいずれかの PCB 塩素化物に 2% 前後の影響を与える程度で, 必要によりこれを補正することができた.

1 緒言

ポリ塩化ビフェニル (PCB) の定量は通常電子捕獲型検出器 (ECD) によるガスクロマトグラフィー (GC) によって行われている^{1)~3)}. この方法では PCB の GC ピークと重なる有機塩素系農薬, フタル酸エステルなどの共存物質をあらかじめ分離除去するために, 一般にアルカリ分解とシリカゲルによるカラムクロマトグラフィー, 又はアセトニトリル分配とフロリジル及びシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーなどのクリーンアップ操作を常に必要とし, 又各操作ごとに溶液を濃縮しなければならず分析に長時間を要する. 定量値は全 PCB として求めるのが普通であるが, その手順もめんどろであり塩素化物ごとの定量では各化合物の ECD での感度が大きく違うことや GC ピークの分離が不十分なため誤差はかなり大きいと考えられる. 一方, クリーンアップ操作のために回収率が減少するとの指摘⁴⁾, 生体による代謝などのために環境中の PCB の GC のパターンが標準品のいかなる組み合わせとも一致しないこと⁵⁾, 及び PCB の毒性が各化合物によって異なることから場合によっては農薬などを分離しないで毛管カラムを用いた GC やガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 法も利用されているが^{3)6)~8)}, 毛管カラムでもまだ分離が不十分でしかも操作が煩雑であるこ

とや GC/MS の場合, 従来の電子衝撃によるイオン化 (EI) 法ではフラグメントピークが多く出現するためマスフラグメントグラフィー (MF) による塩素化物ごとの選択的検出が不可能で, 操作の著しい簡易化は困難である. これに対し化学イオン化 (CI) 法によれば質量スペクトルが EI 法より簡単で, 塩素化物ごとに特有な質量ピークが存在するのでより選択的な測定が可能であると考えられる. これに関しては既に報告もあるが⁹⁾, 検量線作成の際, 各異性体間の感度を同じとしており, 又共存物質の影響の検討なども不十分で, 直ちに種々の試料に適用することは困難である. そこで著者らは PCB 混合液中の各塩素化物含量を正確に求めて標準液とし, 又種々の農薬などの影響を十分検討し, GC/CIMS 法及び GC 分離を必要としない直接 CIMS 法から成る従来の前処理法を簡略化した塩素化物ごと及び全 PCB の定量方法を確立した.

2 実験方法

2.1 試薬, 器具, 装置

2.2.1 試薬 PCB 異性体単品標準溶液: 異性体単品標準品 (純度 99% 以上, 米国アナラブ社製) をヘキササンに溶解したガスクロ工業製標準溶液 (10 ng/ μ l) を二塩素化物~六塩素化物 (以下 2-Cl~6-Cl などと略記) について各々 (1~9) 種類用いた.

PCB 標準溶液: 鐘淵化学製 PCB 標準品カネクロール 300 (KC-300), 400 (KC-400), 500 (KC-500), 600 (KC-600) 各 150 mg をヘキササン 10 ml に溶解 (全 PCB として 60 μ g/ μ l) した後, 必要に応じてヘキサ

* 成蹊大学工学部: 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1

** 現在 石川島播磨重工業 (株) 瑞穂工場: 東京都西多摩郡瑞穂町殿ヶ谷 229

ンで希釈した. この溶液の塩素化物ごとの含量は 3・3・1 に記した方法により確定した.

農薬, フタル酸エステル等標準溶液: 和光純薬製有機農薬標準品 {純度 (97~99.9)%, 有機塩素系 11 種, 有機リン系 4 種}, 東京化成製 1 級品 (2 種), Vercicol Chemical Co. 製標準品 {純度 (96.7~100)%, 5 種}, 呉羽化学製標準品 (1 種) の農薬及び有機塩素系化合物, 東京化成製特級品フタル酸エステル (純度 99.5% 以上, 4 種) の各 10mg をそれぞれ 10 ml のヘキサンに溶解し, 必要に応じて混合あるいは希釈したものを用いた.

その他の試薬: ヘキサンは和光純薬製残留農薬試験用 150, その他は残留農薬試験用又は市販特級品を用いた.

2.1.2 濃縮器及び振とう機 濃縮器は日東理化学製クデルナダニッシュ (KD) 濃縮装置, 振とう機はイワキ製 KM 式万能シェーカーを用いた.

2.1.3 装置 Finnigan 社製 GC/MS 3300E (四重極型, 測定質量範囲 m/z 10~1000), イオン源は EI 又は CI 用を用い, CI 法の場合, 試薬ガスにメタン (純度 99.95%, 高千穂工業製) を用いた. 又 MF の際には 6 チャンネルの多重イオン検出器 (MID) を用いた. ガスクロマトグラフィーの際の検出には全イオン電流検出法 (TID), 又は大倉理化学製フレームイオン化検出器 (FID), ECD を用いた. GC カラムには充てんカラムは 1.5% OV-17, 毛管カラムは OV-101 を用いた. 又直接 CIMS 法の場合は GC カラムの代わりにガラスビーズだけを詰めたガラス管を用いた.

2.2 定量操作

2.2.1 前処理 脂肪分などの少ない試料, 例えば河川水の場合には, その 500 ml を分液漏斗に採り, アセトン 25 ml を加え, ヘキサン 25 ml で 2 回, 10 分間振とうし抽出, KD 濃縮器により 1 ml に濃縮し, 測定試料とする. 又脂肪分, きょう雑物の多い試料, 例えばバターの場合は 3 g, 土壌の場合は 10 g を分解フラスコ

に入れ 1N 水酸化カリウム-エタノール溶液 50 ml を加え, 還流冷却器を付けて水浴上で 1 時間穏やかに還流加熱する. 約 50 °C に放冷後, ヘキサン 50 ml を加えて室温まで冷却し, 分液漏斗にヘキサン-エタノール (1:1) 混合液 20 ml を用いて洗い込み, 水 25 ml を加えて数秒間激しく振り混ぜる. 水層を別の分液漏斗に移しヘキサン 50 ml を加えて抽出, この操作を更に 2 回繰り返す, 先のヘキサン層に合わせる. これをヘキサンであらかじめ洗浄した水 100 ml で 3 回洗い無水硫酸ナトリウム 10 g で脱水後, KD 濃縮器により 1 ml に濃縮し, 測定試料とする.

2.2.2 測定 Table 1 に GC 及び CIMS の主な測定条件を示す. GC/CIMS 法の場合には上記測定試料 (1~5) μ l をマイクロシリンジで装置に導入し, 各塩素化物に固有な質量数のマスフラグメントグラムを記録する. それぞれのマスフラグメントグラムごとにピーク高さの和を求めて各塩素化物のピーク高さとし作成した検量線により定量値を求める. 各塩素化物の定量値の和から全 PCB 値を算出する. 又直接 CIMS 法の場合には測定試料を上記同様, 装置に導入してマスフラグメントグラムを記録するが, GC 分離を行わないので各質量数ごとに 1 本のピークを生じ, そのピーク高さから検量線により塩素化物ごとに定量値を求め, それらの和から全 PCB 値を算出する.

検量線は PCB 標準溶液 {(0.05~1.5) ng/ μ l} 1 μ l を上記に準じて装置に導入してマスフラグメントグラムを記録し, 各塩素化物ごとに導入量 (pg) とピーク高さとの関係線を作成する.

Table 1 Experimental conditions for GC and CIMS

GC	Column	Packed: 1.5% Silicone OV-17 on Chromosorb WAW-DMCS, 80/100 mesh, 2 mm i. d. \times 1.5 m Capillary: Silicone OV-101, 0.3 mm i. d. \times 20 m								
	Temperature	Column: 200 °C (OV-17), (180~250) °C, 4 °C/min (OV-101) Injector: 250 °C								
	Carrier gas	GC/CIMS: CH ₄ (2.1 kg/cm ²) GC/FID: He (2.0 kg/cm ²)								
	FID	Temperature: 250 °C H ₂ pressure: 0.3 kg/cm ² Air pressure: 1.4 kg/cm ²								
CIMS	Ion source	Pressure: 1.0 Torr Temperature: ~80 °C								
	Electron accelerating voltage	120 V								
	Reagent gas	CH ₄								
	m/z for MF	1-Cl	2-Cl	3-Cl	4-Cl	5-Cl	6-Cl	7-Cl	8-Cl	9-Cl
	m/z	189	223	257	293	325	361	395	431	465
	Ionic form [†]	1)	1)	1)	2)	1)	2)	2)	3)	3)

† 1) MH⁺, protonated molecule containing ³⁵Cl only; 2) ³⁷Cl₁-MH⁺, protonated molecule containing a ³⁷Cl atom; 3) ³⁷Cl₂-MH⁺, protonated molecule containing two ³⁷Cl atom

3 検討結果及び考察

3.1 質量スペクトルとマスフラグメントグラム

CI 法による PCB(2-Cl~6-Cl) の質量スペクトルを Fig. 1 (a) に示す. 各塩素化物とも置換位置の異なる異性体間での差はほとんどなく, いずれも単純でフラグメントピークはほとんどなく擬分子イオン MH^{+*} とその同位体のピークが特徴的に現れ, メタンから生じる反応イオン $C_2H_5^+$, $C_3H_5^+$ が付加した $(M+C_2H_5)^+$, $(M+C_3H_5)^+$ とその同位体のピークもわずかに生じた. 他の塩素化物についても同様であり, MH^+ 又はその同位体のピークを利用して PCB の各塩素化物ごとの選択的検出が容易かつ正確にできると考えられる. 従って Table 1 に示したように各塩素化物の MF の設定質量

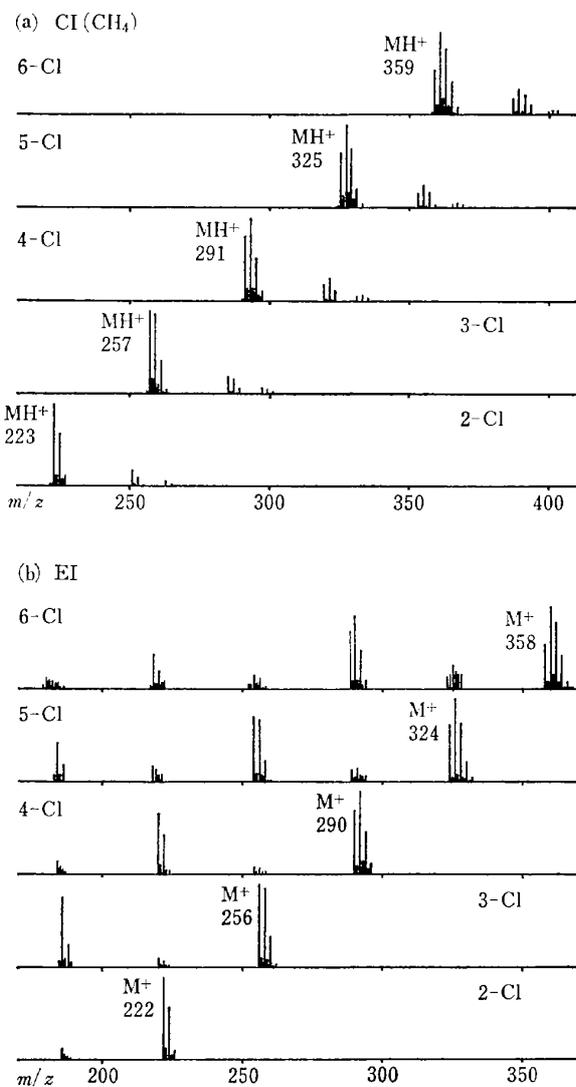


Fig. 1 Mass spectra of PCBs

* 本論文では M は ³⁵Cl のみを含む分子を表すものとする.

数にはこれらを用い, 5-Cl 以外は最大ピークの質量数, 5-Cl は共存物質の影響の少ない m/z 325 のピークとした. Fig. 2 (a) は PCB 標準溶液をそれらの質量数で測定したマスフラグメントグラムで, GC では異なる塩素化物の分離が不十分な場合でも, この方法では単一の塩素化物から成るマスフラグメントグラムを得ることができた. なお, $(MH-HCl)^+$ 及びその同位体のフラグメントイオンが非常にわずかながら生じたが, このイオンによる塩素が 1 個少ない塩素化物に対する影響はいずれも 1% 以下であった.

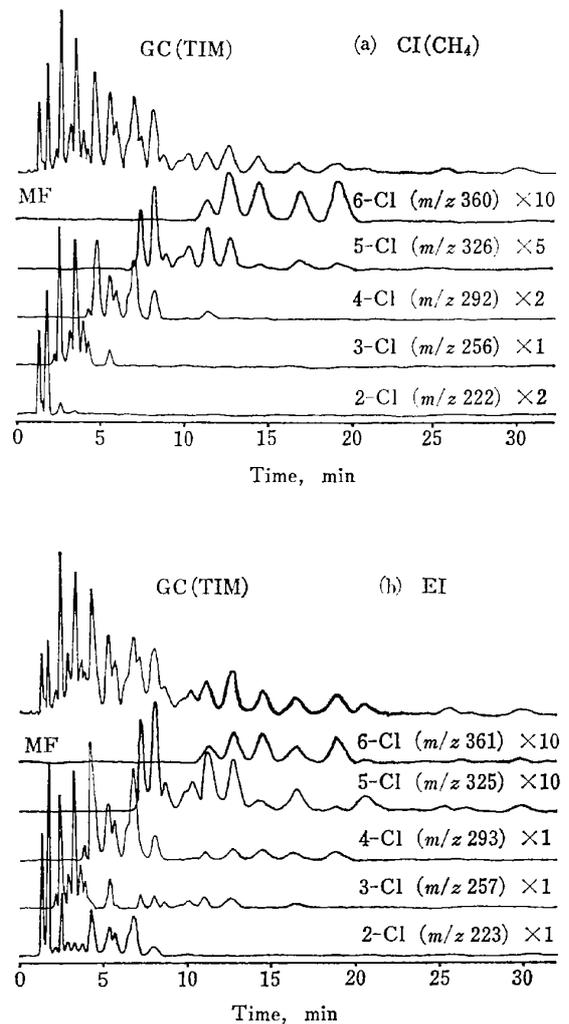


Fig. 2 Total ion chromatogram and mass fragmentograms of standard PCBs (KC-300 : -400 : -500 : -600 = 1 : 1 : 1 : 1) by GC/MS

Experimental conditions : See Table 1

これに対して EI 法による質量スペクトル (電子加速電圧 70 V) は Fig. 1 (b) に示すように各塩素化物とも分子イオン M⁺ とその同位体のピークの外に $(M-nCl)^+$ のフラグメントピークが出現するので, 分子イオ

ンはより高次の塩素化物のフラグメントピークの質量数と一致し, これらの質量数で MF を行った場合, Fig. 2 (b) に示すごとくより高次の塩素化物も含まれたマスフラグメントグラムが得られ選択的検出は困難であった。

以上のように CI 法は PCB の塩素化物ごとの検出に極めて好都合であり, 毛管カラムを用いてできるだけ完全分離を行う方法などに比べ容易かつ正確にできることが分かった。

3.2 共存物質の影響

3.2.1 農薬, 有機塩素系化合物, フタル酸エステル類

GC 法では農薬, 農薬以外の有機塩素系化合物, フタル酸エステル類の GC ピークが PCB と重なるためあらかじめ完全に分離する必要がある, 一般にカラムクロマトグラフィー, 薄層クロマトグラフィーあるいは分別気化を利用する分離法などが用いられている。本法ではこれらが共存するまま測定を行うので, 著者らは農薬及び有機塩素系化合物を二つのグループに分け, 前者は実際に PCB と共存する場合について影響を検討し, 後者は質量スペクトル上のピークの重なりから影響を検討した。前者のグループは γ -BHC, p, p' -DDT, p, p' -DDE, p, p' -DDD, ケルセン, アルドリン, エンドリン, ディルドリン, メチルパラチオン, パラチオン, ダイアジノン, エチオン (有機塩素系農薬 8 種, 有機リン系農薬 4 種) の計 12 種で, 後者は α, β -ベンゾエピン, ベンゾエピンスルフェート, α, γ -クロロデン, α, γ -クロロディーン, ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB), クロロタロニル (TPN), フサライド, ヘキサクロロベンゼン (HCB), ノナクロロの計 12 種である。又フタル酸エステル類 {フタル酸ジブチル (DBP), フタル酸ベンジルブチル (BBP), フタル酸ジオクチル (DOP), フタル酸ジヘキシル (DHP)} 4 種は PCB と共存する場合について影響を検討した。共存する場合の結果は Table 2 のとおりで, Table 2 中の†印は GC カラム (1.5% OV-17, 1.5 m) では PCB のいずれかの異性体と分離が不完全であることを示し, 数値は同量の共存物質が PCB の各塩素化物のマスフラグメントグラムのピーク高さの和に及ぼす割合を % で示したものである。又 () 内は直接 CIMS 法で測定した場合の結果である。直接 CIMS 法のほうが GC/CIMS 法に比べて影響の割合がやや大きかったが, アルドリンを除き, いずれの方法でも数% 以下でこれらが同濃度共存しても分離のための前処理をする必要がないことが分かった。アルドリンは 4-Cl に大きく妨害したが, m/z 329 を用いた MF によりあら

Table 2 Influence of pesticides and phthalic acid ester on the peak height of PCBs in GC/CIMS and direct-CIMS (%)

m/z	2-Cl 223	3-Cl 257	4-Cl 293	5-Cl 325	6-Cl 361
γ -BHC	-†(1)	2†(3)	-(1)	-()	-()
p, p' -DDD	-()	-()	-()	-†()	-†()
p, p' -DDE	-()	-()	-()	-†()	2†(3)
p, p' -DDT	-()	-()	-()	-()	-†()
Kelthane	-()	-(1)	-†(1)	-(1)	-()
Aldrin	-()	2†(2)	17†(23)	-(2)	-()
Endrin	-()	-(1)	-()	1†(2)	-†()
Dieldrin	-()	-(2)	-()	1†(2)	-†()
Methyl parathion	-()	-†()	-†()	-()	-()
Parathion	-()	-()	2†(2)	-()	-()
Diazinon	-()	4†(5)	-()	-()	-()
Ethion	-()	-()	-()	-()	-†()
DBP	-()	-()	-†()	-()	-()
BBP	-()	-()	-()	-()	-†()
DOP	-()	-()	-()	-()	-†()
DHP	-()	-()	-()	-()	-†()

() : By direct-CIMS; † : Overlapped with a PCB peak in GC;
- : Not detected or less than 1 %

かじめ妨害の寄与分を補正することができた。しかし, この農薬は残留性がほとんどなく酸化してディルドリンに変わるので実際にはほとんど影響はないと考えられる。なお, これらの化合物は 7-Cl 以上については全く影響がなかった。又第 2 のグループの有機塩素系化合物は, その質量スペクトルから Table 1 に示した各 m/z にはピークが全く出現しないことが判明した。実際試料の場合, Table 2 で 1% 以上妨害する農薬の存在の有無は各々特徴的な質量数 { γ -BHC(219), p, p' -DDE(319), アルドリン (329), エンドリン (345), ディルドリン (345), パラチオン (292), ダイアジノン (305)} の MF とその保持時間によって知ることができ, 必要な場合には補正をする。EI 法の場合 3.1 で述べたように PCB 相互の影響に加えて農薬などの影響が CI 法より大きいので GC 法同様, あらかじめ分離操作を行うか, 連立方程式を解いて補正を行うなどの方法をとる必要があると思われる。

3.2.2 油脂分など バター, スピンドル油及びパーム油はそれぞれ測定試料中に 2%, 20 ppm, 200 ppm 共存しても影響はなく, アルカリ分解による前処理を必要としなかった。

3.3 PCB 標準溶液中の各塩素化物の含量決定と検出線

3.3.1 PCB 標準溶液中の各塩素化物の含量決定
Cairns らは CI 法の場合, 同じ塩素数を持つ PCB 異性体間での測定感度の差はあまりないとしているが⁹⁾,

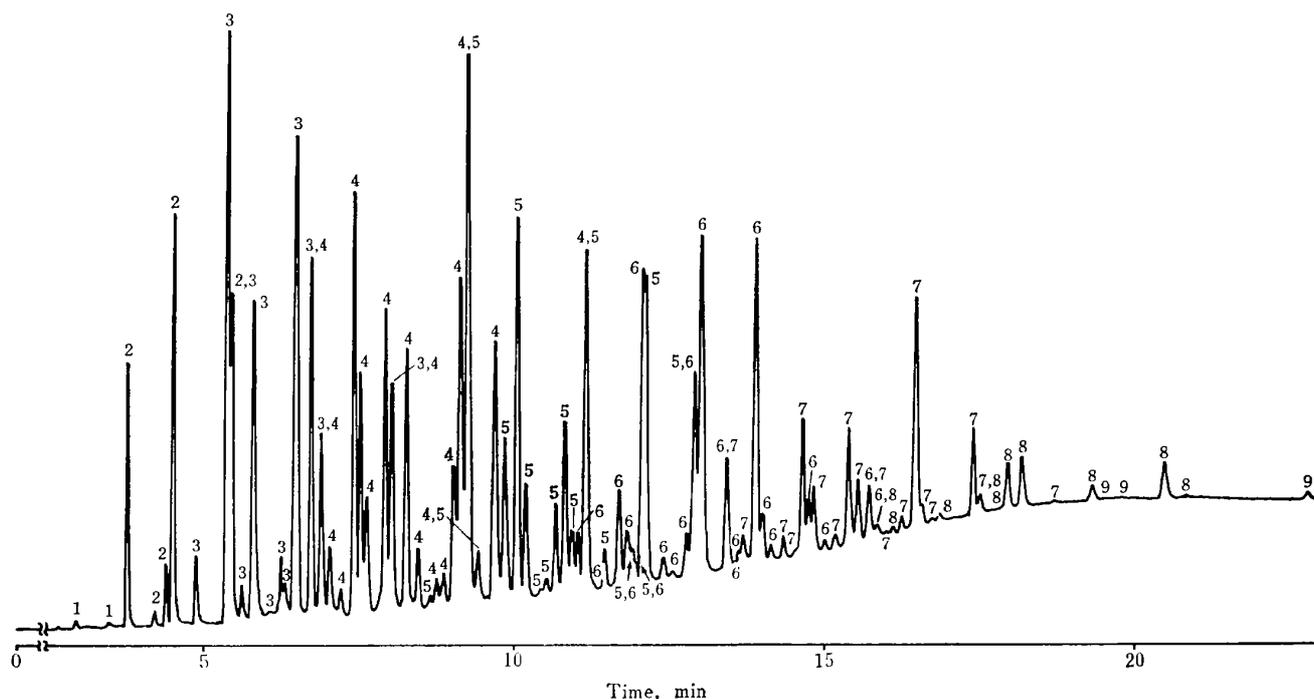


Fig. 3 Gas chromatogram of standard PCBs (KC-300 : -400 : -500 : -600 = 1 : 1 : 1 : 1) by FID using capillary column

Experimental conditions : See Table 1; Figures denote mono-, di-, tri-,, nona-chlorinate, respectively.

本実験によれば塩素数の異なる塩素化物間はもちろん、異性体間でかなり差があった。そのため厳密には正しい定量値を得るためには全ての塩素化物による検量線を作る必要があるが、これは不可能に近く、又そこまでは必要がないと考えられる。一方、FIDでは異性体間はもちろん、すべてのPCB各塩素化物間ではほぼ同じ感度を持つと考えられるので、これを確かめるために数種のPCB異性体単品溶液1 μ lを用いて各塩素化物の相対感度を調べた結果、Table 3に示すように感度差は $\pm 10\%$ 以内、その相対標準偏差(RSD)は4.0% ($n=11$)であった。そこで毛管カラムを用い、定量用PCB標準溶液のガスクロマトグラムの各ピークの帰属をあらかじめCIMS法によって行い、塩素化物ごとの含量はFIDによってそのピーク面積から求め、標準溶液の濃度決定を試みた。Fig. 3に毛管カラムを用いたFIDのガスクロマトグラフを示す。各ピーク上の数字はGC/CIMSによって求めた各塩素化物の塩素数である。97ピークに分離したが、そのうち塩素数の異なるPCBが重なっているピークは14あり、その組成比はGC/CIMS法による感度が同じものとしてMFによるピーク高さによって比例配分した。この方法により求めたPCB標準溶液(KC-300~600の等量混合物)の各塩素化物ごとの含量(%)をTable 4に示す。この実験の再現性はRSDが2% ($n=4$)であった。

Table 3 Relative sensitivities of FID for PCBs

Compound	Rel. Sens.†
2-Cl (4,4'-)	1.04
3-Cl (2,4,4'-)	1.00
4-Cl (2,3,2',3'-)	0.98
4-Cl (2,3,2',5'-)	1.00
4-Cl (2,3,5,6-)	0.94
4-Cl (2,4,2',4'-)	0.95
4-Cl (2,4,2',5'-)	1.02
4-Cl (2,5,3',4'-)	1.05
4-Cl (2,6,2',6'-)	1.00
5-Cl (2,3,4,2',5'-)	0.97
6-Cl (2,4,6,2',4',6'-)	1.06

† Ratio of the area of each peak to the mean area of all peaks

Table 4 Contents of 1~9-Cl PCB in standard PCBs† by GC-FID using capillary column

Compound	Content (%)	Compound	Content (%)
1-Cl	0.0 ₈	6-Cl	16.3
2-Cl	5.4	7-Cl	11.0
3-Cl	21.3	8-Cl	2.9
4-Cl	23.6	9-Cl	0.2
5-Cl	19.4		

† KC-300 : -400 : -500 : -600 = 1 : 1 : 1 : 1

3.3.2 検量線 PCB標準溶液をヘキサンで希釈し、GC/CIMS法の場合は各塩素化物ごとのピーク高さの和を求めて検量線を作成した。Fig. 4に2-, 3-, 4-Cl

Table 5 Determination of PCBs in synthetic samples

Sample ^{a)}	Method ^{b)}	PCB (pg) ^{c)}						Total recovery (%) ^{c)}	
		2-Cl	3-Cl	4-Cl	5-Cl	6-Cl	Total		
Sample I	PCB added	180	180	180	180	180	900		
	Found	{ (1)	183	189	228 (195)	184	182	966 (933)	107 (104)
		{ (2)	184 (182)	204 (179)	232 (183)	182 (170)	183 (176)	983 (890)	109 (99)
Sample II	Found	{ (1)	181	186	220 (188)	182	183	952 (920)	106 (102)
		{ (2)	178 (176)	189 (166)	226 (178)	176 (164)	180 (175)	949 (859)	105 (95)
Sample III	PCB added	28	286	488	143	47	992		
	Found	{ (1)	30	270	470	151	43	964	97
		{ (2)	31	276	481	138	41	967	97

a) Sample I: Solution containing each 1.8 µg of 2-Cl~6-Cl PCBs and 12 pesticides and 4 phthalic acid ester (shown in Table 3), in 10 ml of hexane, Sample II: Solution containing 1 ml of Sample I in 500 ml of water, Sample III: Solution containing KC-400 (10 µg) and butter (2g) in 10 ml of hexane, each chlorinate contents in KC-400 were determined by GC-FID (see 3.3.1); b) (1): GC/CIMS, (2): Direct-CIMS; c) Correction value for interfere caused by pesticides. Interfere at 4-Cl in GC/CIMS was caused by aldrin.

の検量線の例を示す。直線性もよく再現性は RSD 3.4% ($n=3$) で, 又検出下限は $S/N=2$ で (10~50) pg であった。直接 CIMS 法の場合は各塩素化物ごとに 1本のピークとなる。Fig. 4 に 3-Cl の検量線の例を示したが, GC/CIMS 法より少し再現性は劣り RSD 5.6% ($n=3$) でピークが鋭いため検出下限は低く (1~5) pg であった。

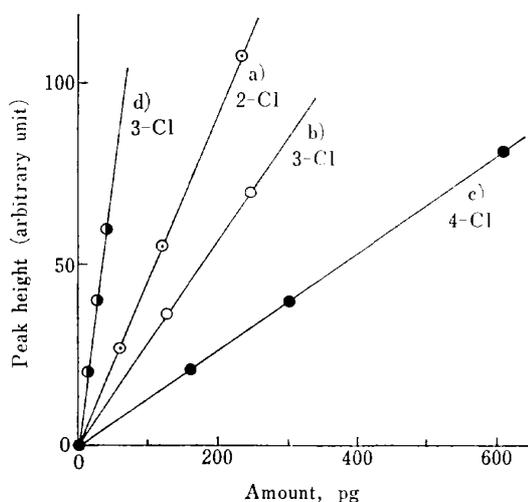


Fig. 4 Calibration curves of PCBs

a), b), c): By GC/CIMS; d): By direct-CIMS

3.4 混合試料及び実際試料の定量

3.4.1 混合試料 PCB 異性体単品標準溶液及び共存物質として 3.2.1 で記した第 1 のグループの農薬 12 種類, フタル酸エステル 4 種類を正確に各 1.8 µg, 10 ml のヘキサンで希釈した試料(I) (各 180 pg/µl), その 1 ml を水 500 ml に溶解した試料(II) について 2.2.1 の操作を行ったもの及び KC-400, 10 µg と共存物質としてバター 2g を 10 ml のヘキサンに溶解した試料(III) (全 PCB 量として 1 ng/µl, 塩素化物ごとの含量は 3.3.1 に記したのと同様に GC-FID により求め

た) について 2.2.1 の操作を行った (導入量 1 µl). これらの結果を Table 5 に示す。なお農薬による影響の補正を行ったものを () 内に示した。結果は良好で補正後, 各塩素化物の定量値は添加量に 9% 以内で一致し, 全 PCB の回収率は GC/CIMS 法で (97~104)%, 直接 CIMS 法で (95~99)% であった。又, これらの結果は各農薬が PCB と同量含まれていてもその影響は最大 10% 程度で, 場合によっては特に補正は必要としないことを示している。

3.4.2 実際試料 実際試料として河川水, バター, 土壌について 2.2 により各塩素化物ごとに定量を行った。測定試料の導入量は (1~5) µl とした。又, 土壌については GC-ECD (JIS 法) による定量値との比較を行った。結果は Table 6 に示すとおりで従来法とおおむね一致した値が得られた。なお, 妨害をする農薬についてはあらかじめ検討したところ, PCB より含量が少なかったため特に補正はしていない。

Table 6 Determination of PCBs in river water, butter, and soil

Sample	Method ^{a)}	PCB found (ppb)					Total PCB (ppb)
		2-Cl	3-Cl	4-Cl	5-Cl	6-Cl	
Water	{ (A) { (1)	0.05 ₅	0.06 ₀	0.11 ₅	0.05 ₄	0.01 ₆	0.30 ₂
	{ (2)	0.05 ₂	0.06 ₄	0.10 ₆	0.05 ₂	0.01 ₆	0.29 ₀
Butter	{ (B) { (2)	0.04 ₀	0.03 ₅	0.02 ₂	0.02 ₃	0.00 ₈	0.13 ₄
	{ (C) { (2)	—††	8.3	6.0	2.0	—††	16.3
Soil	{ (A) { ECD						474
	{ (1)	69	61	208	162	12	512
	{ (2)	71	65	210	169	8	523
	{ ECD						611
Soil	{ (B) { (1)	52	65	342	153	33	645
	{ (2)	53	68	338	156	32	647

a) (1): GC/CIMS, (2): Direct-CIMS; † Less than 2 ppb; †† Less than 0.5 ppb

4 結 語

GC/CIMS 法及び直接 CIMS 法による PCB の定量

法について検討した結果、次の結果を得た。

- 1) 共存物質の影響が極めて少なく、カラムクロマトグラフィーなどの前処理を著しく簡略化することができた。
- 2) PCB 混合標準液について、毛管カラムで分離した各 GC ピークの帰属を CIMS によって決め、各塩素化物ごとの含量を GC-FID で求めることができた。
- 3) 本法の定量下限は GC/CIMS 法で (10~50) pg, 直接 CIMS 法で (1~5) pg で再現性は相対標準偏差で各々 3%, 6% であった。又、直接 CIMS 法は十分実用になり 妨害成分の共存が少ない場合には特に適していた。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金によった。

文 献

- 1) JIS K 0093 (1974).
- 2) 千葉幹雄：“PCB 汚染とその分析法”，(1973)，(ラテイス)。
- 3) 立川 涼：“海洋環境調査法”，日本海洋学会編，p. 232 (1980)，(恒星社厚生閣)。
- 4) H. T. Masumoto : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **55**, 1092 (1972).
- 5) J. Teichman, A. Bevenue, J. W. Hylin : *J. Chromatogr.*, **151**, 155 (1978).
- 6) R. G. Webb, A. C. McCall : *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 366 (1973).
- 7) D. L. Stalling, J. N. Huckins : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 801 (1971).
- 8) E. J. Boneli : *Anal. Chem.*, **44**, 603 (1972).
- 9) T. Cairns, E. G. Siegmund : *Anal. Chem.*, **53**, 1599 (1981).

☆

Determination of polychlorobiphenyls by chemical ionization mass spectrometry. Yoshio IIDA, Shigeki DAISHIMA*, and Takeshi KASHIWAGI** (*Faculty of Engineering, Seikei University, 3-3-1, Kichijoji-Kitamachi, Musashino-shi, Tokyo; **Ishikawajima-Harima Heavy Industries, 229, Tonogaya, Mizuho-machi, Nishitama-gun, Tokyo)

A simple and rapid method for determination of PCBs in river water, butter, and soil has been developed utilizing gas chromatography-chemical ionization mass spectrometry (GC/CIMS) or direct chemical ionization mass spectrometry (direct-CIMS). The procedure is as follows. Pretreatment: [river water] 25 ml of acetone are added to 500 ml of a sample, and the solution is extracted with two 25 ml portions of hexane; [butter or soil] 3 g of butter or 10 g of soil are heated in 50 ml of a 1 N-KOH ethanolic solution under reflux for 1 h, and 50 ml of hexane is added. The mixture is transferred into a separatory funnel with 20 ml of hexane-ethanol (1 : 1), and washed with 25 ml of water. Each hexane extract is concentrated to about 1 ml with a Kuderna-Danish (KD) concentrator. Measurement: 1 μ l to 5 μ l of the concentrated solution is introduced into a Finnigan 3300E GC/QMS instrument equipped with a 1.5 m \times 2 mm i. d. glass column packed with 1.5% OV-17 (GC/CIMS) or a 0.5 m glass tube packed with glass beads (direct-CIMS). Methane is used as both a carrier and a reagent gas. The mass fragmentograms are recorded by monitoring specific peaks due to MH⁺, which are *m/z* 189, 223, 257, 293, 325, 361, 395, 431, and 465 for mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, and nona-chlorinated compounds, respectively. A mixture of equal amounts of Kanechlor (KC-) 300, 400, 500, 600 is used as a calibration standard. The content of each chlorinated compound in this mixture was accurately determined by FID after identification by the GC/CIMS using a 20 m capillary column of OV-101. Because of high selectivity of the proposed method, satisfactory results for each chlorinate were obtained without pre-separation of pesticides and phthalic acid esters. Determination limits for GC/CIMS and direct-CIMS were 10 pg to 50 pg with relative standard deviation of about 3%, and 1 pg to 5 pg with about 6%. The direct-CIMS was especially suitable for samples containing less pesticides.

(Received Sept. 27, 1982)

Keyword phrases

determination of PCBs; chemical ionization; gas chromatography-mass spectrometry; direct-mass spectrometry.