

資料

GC-MSによる揮発性有機化合物分析における検量線の一考察

山田正人 藪平一郎 上大蘭 智徳
川畑正和 宮田 義彦

1 はじめに

近年、揮発性有機化合物の分析をはじめ各種分析において、ガスクロマトグラフ質量分析計（以下「GC-MS」という。）が用いられている。GC-MSの特徴として同一条件下で低濃度から高濃度まで広範囲にわたり分析できることがあげられる。広範囲の検量線を作成する場合、一般的に最小自乗法が用いられており低濃度側での精度確保や異常値の確認方法について、工夫がなされている。今回、揮発性有機化合物の分析において精度や異常値の確認方法について検討したので報告する。なお、検討過程で特異的な挙動を呈する物質があったので併せて報告する。

2 分析方法

2.1 分析物質

有害大気優先取組物質22物質のうち、表1に示す9物質。

2.2 分析条件

GC-MSの分析条件を表2に示す。

検量線作成のための標準ガス注入量を表3に示す。

3 検討結果及び考察

3.1 検量線の作成

検量線を作成する場合、通常、JIS Z 8461「標準物質を用いた校正」¹⁾に標準の濃度は通常の操作条件で測定され得る値の範囲全体にほぼ等間隔で配置するのがよいとの記載があり、図1の例のように一定範囲を等間隔の濃度の標準を測定し、それらの指示値より最小自乗法を用い検量線を作成している。また、この場合、残渣標準偏差（各標準物質濃度における各標準濃度の指示値と推定検量線の差の標準偏差）一定の仮定が成立する場合、検量線の直線性が推定される。

表1 分析物質

物質名	選択イオン	参照イオン	リテンションタイム(min)
塩化ビニルモノマー	62	64	5.8
1,3ブタジエン	54	53	6.0
アクリロニトリル	52	53	7.9
ジクロロメタン	84	86	8.5
クロロホルム	83	85	11.6
1,2ジクロロエタン	62	64	12.8
ベンゼン	78	77	13.9
トリクロロエチレン	130	95	15.6
テトラクロロエチレン	166	164	20.6

表2 GC-MS分析条件

キャピラリーカラム	Agilent 19091Z-236 HP-1 (60m×0.25mm×1.0μm)
オープン温度	40 (7min)~5 /min 100 ~ 15 /min 220 (5min)
キャリアーガス	He (99.9999%)
測定モード	SIM法(選択イオン検出法)
測定方法	内部標準法
内部標準物質	トルエン-d8

表3 標準ガス注入量

	標準ガス濃度	注入量(mL)	標準ガス量(pL)
1	20ppt	80	1.6
2	50ppt	100	5
3	50ppt	200	10
4	50ppt	400	20
5	500ppt	100	50
6	500ppt	200	100
7	500ppt	400	200
8	5ppb	100	500
9	5ppb	200	1000

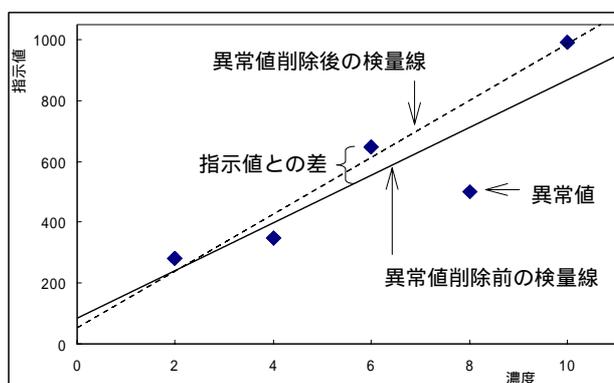


図1 一般的な検量線

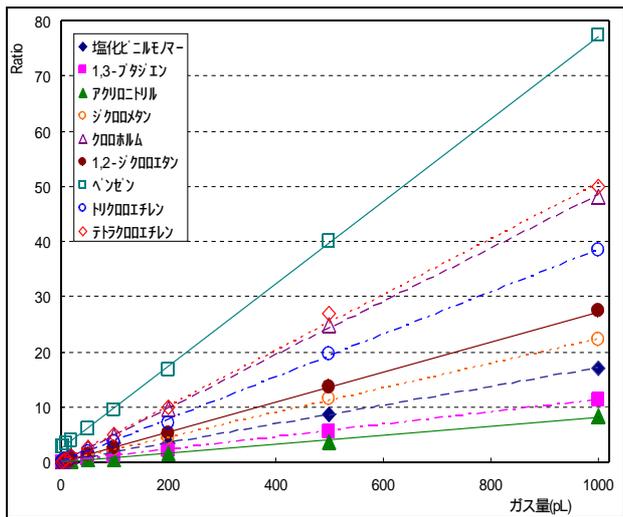


図2 揮発性有機化合物の広範囲の検量線

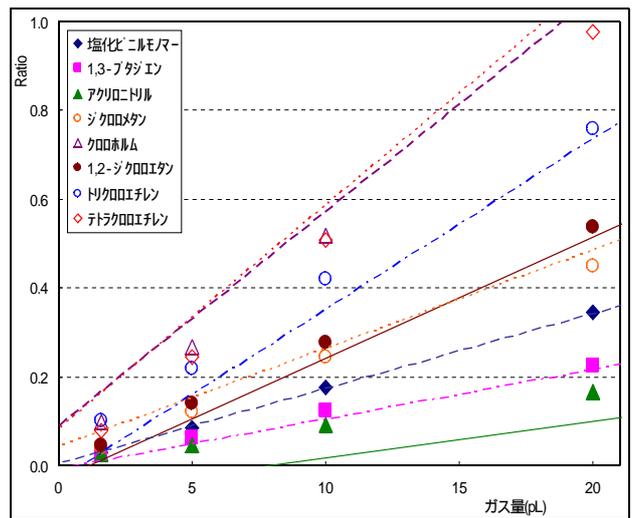


図3 - 1 揮発性有機化合物の低濃度側の検量線

最小自乗法は下記の式により，各標準濃度の指示値と推定検量線の差を自乗して，その総和が最小になるように検量線を求める。また，作図し検量線と大きくはずれる異常値がないか確認し，図1のように異常値があった場合は，当該濃度を再測定するか，異常値の濃度を除き検量線を引き直す。

$$\text{線形の回帰式： } Y = aX + b$$

$$\text{指示値との差： } y_{i-n} = Y_{i-n} - aX_{i-n} + b$$

指示値との差の総和の自乗：

$$\sum (y_{i-n})^2 = \sum (Y_{i-n} - aX_{i-n} + b)^2$$

しかし，広範囲の検量線を作成する場合，表3のように各標準濃度は低濃度側で密に高濃度側で疎に測定し，最小自乗法を用いて検量線を作成している。作図すると図2の例のように低濃度側は測定点が密になり，検量線の精度や異常値を視覚的に確認することができない。また，最小自乗法の原理から高濃度側に重きが置かれ，低濃度側を拡大すると図3-1及び図3-2のように低濃度側の精度が確保されない。この場合，標準の濃度が定量範囲全体に等間隔で配置されず，残渣標準偏差も一定でないためと考えられる。

3.2 低濃度と高濃度に2分割した検量線

当所においては，精度を確保するため，50pLを境に低濃度と高濃度に2分割して検量線を作成している。しかし，精度は改善されるものの低濃度側の精度は十分とはいえない。また，高濃度の検量線において低濃度側の精度が悪くなる事例が生ずるとともに，図4のように低濃度と高濃度の境において，検

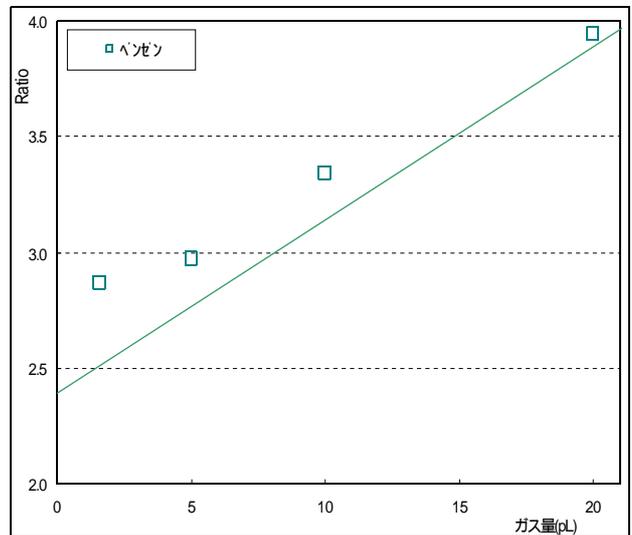


図3 - 2 揮発性有機化合物の低濃度側の検量線

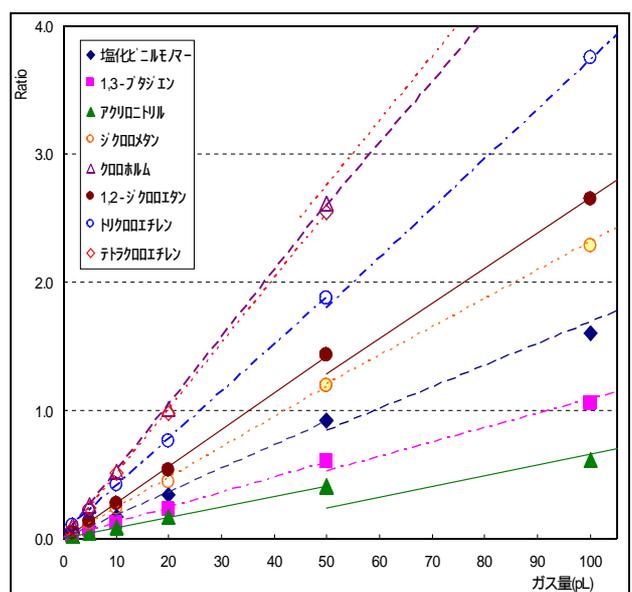


図4 揮発性有機化合物の2分割検量線

量線のずれができ連続性が確保できない事例が生じる。

3.3 検量線の重み付け

JIS Z 8461に標準物質濃度の増加につれて残渣標準偏差が増加する場合、残渣標準偏差を一定にするため、指示値との差の総和の自乗の式の両辺を X_{1-n} で割るモデルの記載がある。精度を確保するため $1/x$ 重み付けを行い検量線を作成する方法であるが、他に $1/x^2$ 等の重み付けも考案されている。しかし、作図すると図5のように精度や異常値を視覚的に確認することは難しい。

今回、重み付けの方法として内標準との比(Ratio)及び濃度(ガス量)の対数をとって、検量線を作成する方法を検討した。対数化することにより、各濃度で残渣標準偏差を一定化することができ、各濃度も等間隔となり最小自乗法の精度を確保できると考えられる。また、図6のように作図することにより、視覚で精度及び異常値の確認ができる。

3.4 対数重み付けによるベンゼンの検量線

ベンゼンについては、図6に見られるとおり、線形ではなく多項式の曲線となることが判った。線形で検量線を作成すると精度が著しく悪くなる。また、多項式で検量線を作成した場合も、低濃度側では指示値の変化が少なく、精度確保が難しいと考えられる。ここでは、便宜的に多項式の4次式を適応させたところ、各標準濃度の指示値に適合した。しかし、多項式は、自由度が高く異常値がある場合は波打った曲線となるので注意が必要である。

3.5 検量線の精度検定

揮発性有機化合物の分析において精度の検定は、検量線作成時の各濃度の指示値について作成した検量線から濃度を求め、下記の式により実際の濃度とのずれが15%以内であることを確認している。

$$|(\text{算出濃度} - \text{実濃度})| / \text{実濃度} = \text{誤差}(\% \text{表示})$$

各検量線の精度について、表4に示す。

重み付けを行わない場合は、低濃度側が大きくずれる結果となっている。検量線をガス量50pLを境に2分割した場合は、低濃度側で精度の悪い物質が多く、境の50pLでもある程度ずれの生じる物質がある。1/x²の重み付けを行った場合は、ベンゼンとアクリロニトリル以外は精度が確保されている。対数の重

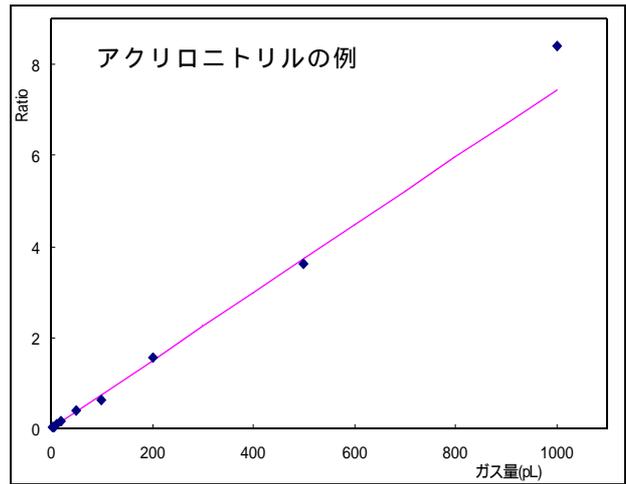


図5 揮発性有機化合物の1/x²重み付け検量線

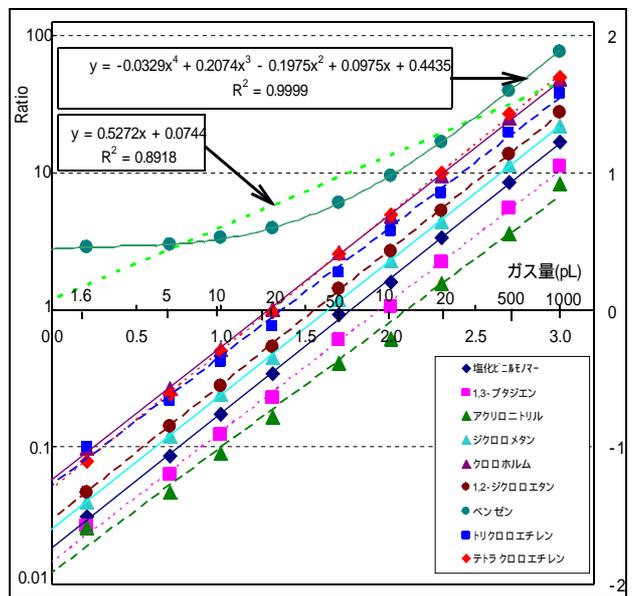


図6 揮発性有機化合物の対数重み付け検量線

み付けを行った場合は、ベンゼンとアクリロニトリルの他、1,3-ブタジエン、トリクロロエチレンの精度が確保されていない。今回の一連の測定において、アクリロニトリルと1,3-ブタジエンの1.6pLの測定で選択イオンと参照イオンの比が他の濃度の比と著しく相違しており、検出ピークに共存物質の影響が考えられ、指示値が高く出たのではないかと考えられる。この点を除けば、対数の重み付けは $1/x^2$ と同等な精度が確保され则认为される。なお、 $1/x^2$ の重み付けを行った場合は、低濃度側の精度が確保されるものの、低濃度側に過重に重みが置かれ、異常値を見逃すことが考えられる。また、対数の重み付けの検量線によるベンゼンの濃度算出にあたっては、線形ではなく多項式を用いた。

表4 検量線の評価

(単位: %)

重み付け法 濃度(ガス量(μL))	重み付け無し									重み付け無しの2分割検量線								
	1.6	5	10	20	50	100	200	500	1000	1.6	5	10	20	50	100	200	500	1000
塩化ビニルモノマー	2.2	2.1	1.4	1.3	8.0	5.5	0.5	0.7	0.1	30.5	1.8	0.9	3.9	8.3	5.4	0.4	0.7	0.1
1,3-ブタジエン	96.6	27.4	17.5	4.8	8.7	5.2	0.7	1.5	0.4	29.8	2.3	1.8	5.6	13.0	3.2	0.2	1.4	0.3
アクリロニトリル	65.3	191	98.3	44.9	18.0	16.5	0.6	10.8	2.4	33.9	5.9	1.1	2.7	46.2	3.0	5.0	9.6	1.8
ジクロロメタン	100.0	28.7	9.3	8.6	3.9	0.8	1.8	2.5	0.6	13.1	4.2	3.5	5.3	0.6	1.2	2.7	2.4	0.5
クロロホルム	83.2	25.6	10.6	4.2	4.6	2.4	1.5	2.8	0.7	18.9	2.1	0.5	2.8	1.1	4.1	2.2	2.7	0.6
1,2-ジクロロエタン	82.4	27.4	13.2	4.2	6.7	1.8	3.7	0.2	0.2	21.3	5.0	0.1	4.4	10.5	0.1	3.0	0.0	0.1
ベンゼン	30.0	55.9	26.6	3.7	0.3	5.8	4.3	0.6	0.1	89.1	9.0	1.3	6.5	8.1	1.9	2.7	0.9	0.1
トリクロロエチレン	12.6	33.5	18.9	3.5	0.4	1.6	6.3	2.3	0.3	4.9	2.3	3.6	2.1	4.5	0.6	5.3	2.5	0.4
テトラクロロエチレン	86.3	30.9	13.2	10.1	2.0	2.7	2.4	5.8	1.4	12.8	0.3	1.9	2.9	6.9	5.0	3.4	5.7	1.3
重み付け法 濃度(ガス量(μL))	1 / X ²									対数								
塩化ビニルモノマー	0.6	2.9	0.6	0.6	7.3	5.7	0.6	0.7	0.7	5.6	4.2	1.7	1.6	5.9	6.7	0.7	1.9	2.1
1,3-ブタジエン	0.4	2.7	3.0	1.9	6.8	5.8	0.4	0.8	1.3	18.8	6.1	4.6	9.5	1.0	8.9	0.5	3.5	9.5
アクリロニトリル	3.0	11.4	3.0	2.3	7.8	18.9	4.7	3.2	12.7	43.7	12.2	9.2	11.6	3.7	25.6	3.5	3.0	29.3
ジクロロメタン	1.4	2.4	4.8	2.8	4.3	0.3	3.7	0.0	3.2	1.4	0.1	1.8	5.3	2.9	0.6	2.9	2.5	0.5
クロロホルム	0.2	0.3	1.1	0.7	5.4	2.9	2.6	1.2	2.3	9.0	3.3	3.7	4.0	2.2	4.4	2.2	4.5	2.8
1,2-ジクロロエタン	0.5	1.5	0.6	1.7	4.9	2.4	3.6	0.4	0.8	2.9	0.2	1.2	3.4	3.8	2.9	3.4	1.6	2.8
ベンゼン	12.4	32.1	10.4	9.1	2.9	2.1	6.6	13.9	13.8	5.3	15.0	6.6	1.8	2.5	1.9	0.9	0.7	1.1
トリクロロエチレン	1.3	4.1	2.1	3.3	0.9	0.0	3.9	5.7	3.2	28.8	6.7	6.9	12.8	8.6	4.8	5.2	10.6	12.4
テトラクロロエチレン	1.0	2.8	0.9	2.9	1.1	1.1	1.5	6.4	1.0	1.0	1.8	2.0	2.1	1.4	1.9	2.0	5.2	2.5

□ の実線で囲まれた箇所は 15 % 以上のずれがあったもの

4 まとめ

- 濃度が広範囲に渡る検量線を作成する場合、低濃度側の精度の確保及び異常値の確認を行う方法として、濃度及び指示値を対数化し作図することにより視覚で判断する方法が有効であることが判った。
- 濃度及び指示値を対数化し検量線を作成した場合、ベンゼンは、線形ではなく多項式の形態をとり、低濃度側の精度確保が難しいと考えられる。

参考文献

- JIS Z 8461「標準物質を用いた校正」；日本規格協会，2001年3月20日