



PAL ITEX-2-GC/MS による VOC 及び 1,4-ジオキサン、かび臭原因物質の分析



＜要旨＞ PAL ITEX-2 は、ガスタイトシリンジタイプのヘッドスペース法ですが、プランジャーのポンピングにより吸着剤に濃縮する機能を持つため、それを利用した高感度分析が可能です（PAL ITEX-2 は上水試験法のヘッドスペース法に該当します）。高感度が要求される 1,4-ジオキサン、かび臭原因物質においても基準値の 1/10 あるいは以下の濃度において、十分な感度があり、再現性及び直線性も良好でした。

Key Words: PAL ITEX-2、VOC 及び 1,4-ジオキサン、かび臭原因物質、GC/MS

* * * * *

1. はじめに

揮発性有機化合物（VOC）23 成分、1,4-ジオキサン及びかび臭原因物質（2-MIB、ジェオスミン）の分析は、ヘッドスペース法やパーミアンドトラップ法が主に用いられています。しかしながら、ヘッドスペース法（スタティック）では 1,4-ジオキサン及びかび臭原因物質は、必ずしも感度的に十分な余裕があるわけではありません。一方、PAL ITEX-2 は、ガスタイトシリンジタイプのヘッドスペース法で、そのニードル部分に吸着剤を充填し、ポンピングにより揮発性成分をその吸着剤（トラップ管）へ濃縮するデバイスです。次にニードルをヒータにより急速加熱し（脱着装置）、濃縮した揮発性成分を吸着剤から GC 注入口へ移動させます。また、PAL ITEX-2 は、シンプルな構造であるため、メンテナンス性に非常に優れています。一般に、濃縮を伴う高感度な前処理装置は、バルブを内蔵し構造が複雑なため、メンテナンス性が良くありません。上水試験法では、ヘッドスペース法にトラップ管及び脱着装置の使用が認められています。本アプリケーションノートでは、上水試験法のヘッドスペース法に該当する PAL ITEX-2 を用いて、VOC 及び 1,4-ジオキサンの分析パラメータの最適化し、さらにかび臭原因物質（2-MIB 及びジェオスミン）の分析へも適用を試みしたので、報告します。

2. 実験方法

2-1 VOC 及び 1,4-ジオキサンの測定条件

装置：Agilent 7890B GC/5977A Xtr MSD with CTC PAL ITEX-2

サンプル量：10ml/20ml バイアル

塩析：3g NaCl (30%)

内部標準物質：fluorobenzene 2.5ppb, 1,4-dioxane-d8 20ppb, p-bromofluorobenzene 2.5ppb

[ITEX-2]

Cycle: ITEX2-Vol4-V1

Total pumping strokes: 15 x 1ml

Sample Incubation: 60° C 30min.

トラップ: Tenax TA

[7890B GC]

カラム: Select Volatiles 25m, 0.2mm, 1.12µm (Part No: CP7410)

注入法: スプリット 20:1

注入口温度: 200° C

オープン温度: 40° C(3min)-8° C/min-180° C(5min), GC

分析時間: 25.5min

カラム流量: 1.0ml/min (コンスタントフローモード)

インターフェース温度: 200° C

[5977A Xtr MSD]

溶媒待ち時間: 2min

イオン源温度: 250° C

チューニング: Etune.u, ゲイン係数: 3, 微量イオン検出 (TID): on

Extractor レンズ: 6mm

SIM イオン: Table 1 参照

2-2 かび臭原因物質の測定条件

装置: Agilent 7890B GC/5977A Xtr MSD with CTC PAL ITEX-2

サンプル量: 10ml/20ml バイアル

塩析: 3.0g NaCl (30%)

内部標準物質: Geosmin-d3 5ppt

[ITEX-2]

Cycle: ITEX2-04-V1

Total pumping strokes: 10 x 1ml

Sample Incubation: 80° C 20min.

トラップ: Tenax TA



[7890B GC]

カラム: VF-5ms 30m, 0.25mm, 0.5 μ m (Part No: CP8945)
 注入法: パルスドスプリットレス (25psi, 0.75min, purge off time 1.25min)
 注入口温度: 250 $^{\circ}$ C
 オーブン温度: 40 $^{\circ}$ C(3min)-4 $^{\circ}$ C/min-156 $^{\circ}$ C(0min)-30 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C(5min), GC分析時間: 41.13min
 カラム流量: 1.2ml/min (コンスタントフローモード)
 インターフェース温度: 280 $^{\circ}$ C

[5977A Xtr MSD]

溶媒待ち時間: 15min
 イオン源温度: 250 $^{\circ}$ C
 チューニング: Etune.u, ゲイン係数: 3, 微量イオン検出 (TID): on
 Extractor レンズ: 6mm
 SIM イオン: Table 3 参照

3. 結果及び考察

3-1 VOC 及び 1,4-ジオキサン

Fig. 1 に、VOC 及び 1,4-ジオキサンの濃度 0.1ppb (ジオキサンは 1ppb) の SIM 積算クロマトグラムを示しました。Fig. 2 に、1,2-ジクロロエタン (0.1ppb)、1,4-ジオキサン (1ppb)、ブROMホルム (0.1ppb) の SIM クロマトグラムを示しました。Table 1 に、VOC (0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10ppb) 及び 1,4-ジオキサン (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100ppb) の内部標準法による検量線の決定係数を示しました。Table 2 に、VOC (0.1ppb) 及び 1,4-ジオキサン (1ppb) のピーク面積値の繰り返し再現性 (n=6) を示しました。検量線の決定係数は、0.999 以上、ピーク面積値の繰り返し再現性は、RSD で 5.1%以内でした。

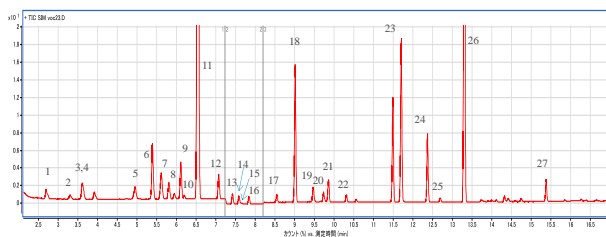


Fig. 1 VOC 及び 1,4-ジオキサンの濃度 0.1ppb (ジオキサンは 1ppb) の SIM 積算クロマトグラム

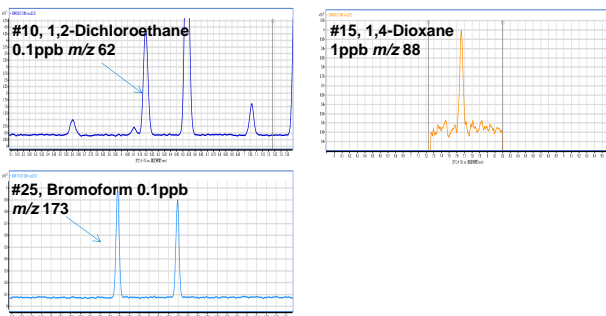


Fig. 2 1,2-ジクロロエタン (0.1ppb)、1,4-ジオキサン (1ppb)、ブROMホルム (0.1ppb) の SIM クロマトグラム

Table 1 VOC 及び 1,4-ジオキサンの内部標準法による検量線の決定係数 (r^2)

	RT (min)	T-ion (m/z)	Q-ion (m/z)	r^2
1 1,1-Dichloroethylene	2.682	61	96	0.9997
2 Dichloromethane	3.287	84	86	0.9995
3 trans-1,2-Dichloroethylene	3.595	61	96	0.9997
4 MTBE	3.612	73	57	0.9994
5 cis-1,2-Dichloroethylene	4.941	61	96	0.9995
6 Chloroform	5.378	83	85	0.9993
7 1,1,1-Trichloroethane	5.596	97	99	0.9998
8 Carbon tetrachloride	5.798	117	119	0.9998
9 Benzene	6.101	78	77	0.9998
10 1,2-Dichloroethane	6.191	62	64	0.9992
11 Fluorobenzene (ISTD)	6.532	96	70	
12 Trichloroethylene	7.059	130	132	0.9998
13 1,2-Dichloropropane	7.415	63	62	0.9996
14 1,4-Dioxane-d8 (ISTD)	7.574	96	64	
15 1,4-Dioxane	7.657	88	58	0.9995
16 Bromodichloromethane	8.827	83	85	0.9993
17 cis-1,3-Dichloropropane	8.535	75	110	0.9995
18 Toluene	8.999	91	92	0.9999
19 trans-1,3-Dichloropropane	9.456	75	110	0.9994
20 1,1,2-Trichloroethane	9.720	97	83	0.9995
21 Tetrachloroethylene	9.844	166	129	0.9999
22 Dibromochloromethane	10.302	129	127	0.9995
23 m,p-Xylene	11.691	91	106	0.9999
24 o-Xylene	12.353	91	106	0.9998
25 Bromoform	12.676	173	171	0.9992
26 Bromofluorobenzene (ISTD)	13.290	174	176	
27 p-Dichlorobenzene	15.358	146	148	0.9992

Table 2 VOC (0.1ppb) 及び 1,4-ジオキサン (1ppb) のピーク面積値の繰り返し再現性 (n=6)

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Average	SD	RSD(%)
1 1,1-Dichloroethylene	4628	4704	4485	4430	4816	4639	4617	142	3.1
2 Dichloromethane	3094	3152	3177	3114	3063	3102	3117	41	1.3
3 trans-1,2-Dichloroethylene	4557	4774	4287	4370	4530	4352	4478	179	4.0
4 MTBE	9345	9279	8990	9155	9416	9010	9199	177	1.9
5 cis-1,2-Dichloroethylene	5626	5639	5506	5727	5714	5537	5625	90	1.6
6 Chloroform	28583	28403	28286	27980	31173	30805	29202	1403	4.8
7 1,1,1-Trichloroethane	7312	7476	7092	7296	7429	7372	7330	135	1.8
8 Carbon tetrachloride	7991	8027	7675	7693	7939	7826	7859	151	1.9
9 Benzene	27092	27371	26033	26140	27014	25973	26604	622	2.3
10 1,2-Dichloroethane	1744	1875	1700	1757	1806	1723	1768	64	3.6
11 Fluorobenzene (ISTD)	55324	564027	57382	570488	576733	591703	572343	13025	2.3
12 Trichloroethylene	8034	8050	7494	7578	7959	7700	7803	243	3.1
13 1,2-Dichloropropane	4527	4551	4356	4420	4546	4359	4460	93	2.1
14 1,4-Dioxane-d8 (ISTD)	4477	4580	4667	4074	4412	4413	4437	204	4.6
15 1,4-Dioxane	331	312	304	283	306	301	306	16	5.1
16 Bromodichloromethane	3933	4011	3752	3758	4025	3768	3874	130	3.4
17 cis-1,3-Dichloropropane	4857	4890	4618	4675	4757	4567	4727	130	2.8
18 Toluene	70106	70151	69014	68680	69622	68860	69406	844	0.9
19 trans-1,3-Dichloropropane	6773	9246	9365	8434	9422	9593	9139	443	4.8
20 1,1,2-Trichloroethane	3963	4234	3990	4071	4067	3920	4024	127	3.2
21 Tetrachloroethylene	11682	11820	11230	11137	11751	11194	11469	313	2.7
22 Dibromochloromethane	3327	3447	3301	3285	3343	3215	3320	77	2.3
23 m,p-Xylene	33041	34005	31400	29256	31765	30477	31658	1712	2.1
24 o-Xylene	33448	33938	32833	32179	33419	32555	33062	653	2.0
25 Bromoform	1941	2037	1902	1875	1985	1923	1944	59	3.0
26 Bromofluorobenzene (ISTD)	161741	165132	169184	159387	163986	167015	164409	3542	2.2
27 p-Dichlorobenzene	9799	9862	9567	8934	9686	9128	9496	379	4.0

3-2 かび臭原因物質

Fig. 3 に、かび臭原因物質の濃度 10ppt の SIM 積算クロマトグラムを示しました。Fig. 4 に、かび臭原因物質の濃度 1ppt 及びブランクの SIM クロマトグラムを示しました。Table 3 に、かび臭原因物質 (1, 2, 5, 10, 20, 50ppt) の内部標準法 (ジオスミン-d3 を ISTD、TCA-d3 は ISTD として使用せず) による検量線の決定係数を示しました。Table 4 に、かび臭原因物質 (1ppt) のピーク面積値の繰り返し再現性 (n=6) を示しました。検量線の決定係数は、0.999 以上、ピーク面積値の繰り返し再現性は、2-MIB 及びジオスミン 1ppt において RSD で、それぞれ 4.6、5.4%でした。



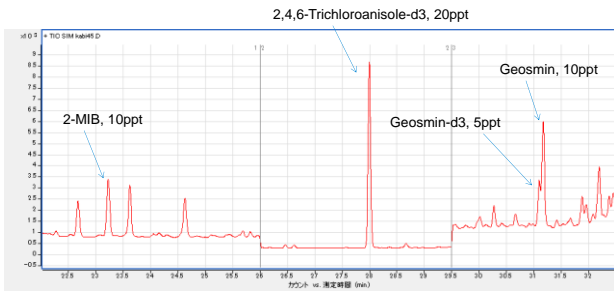


Fig. 3 かび臭原因物質のSIM 積算クロマトグラム

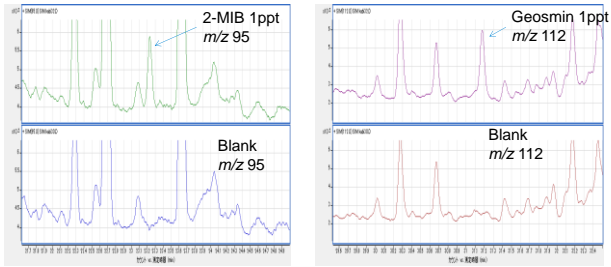


Fig. 4 かび臭原因物質のSIM クロマトグラム

Table 3 に、かび臭原因物質の内部標準法による検量線の決定係数 (r^2) (TCA-d3 は ISTD として使用せず)

	RT (min)	T-ion (m/z)	Q-ion (m/z)	r^2
1 2-MIB	23.226	95	108, 107, 135	0.99919
2 TCA-d3	27.995	195	197, 213, 215	
3 Geosmin	31.170	112	111, 125, 126	0.99996
4 Geosmin-d3 (ISTD)	31.098	115	114, 128	

Table 4 かび臭原因物質 (1ppt) のピーク面積値の繰り返し再現性 (n=6) (TCA-d3 は ISTD として使用せず)

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Average	SD	RSD(%)
1 2-MIB	649	717	696	725	705	657	692	31.5	4.6
2 TCA-d3	11314	11299	11020	12013	10035	11552	11206	662.9	5.9
3 Geosmin	1312	1297	1306	1385	1311	1169	1297	70.2	5.4
4 Geosmin-d3 (ISTD)	5497	5653	5491	6084	5183	4825	5456	426.3	7.8

【GC-MS-201510NK-003】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies