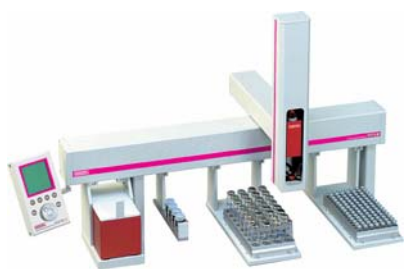


水試料中 VOC、MTBE、1,4-ジオキサン、 2-MIB 及びジェオスミンの SPME-GC/MS による一斉分析



<要旨> 現在、VOC、MTBE、かび臭原因物質及び 1,4-ジオキサンの検査には、複数の分析法が用いられていますが、これらの化合物を一斉に測定することは、検査の効率化、迅速化とともに、危機管理へも十分な対応ができると考えられます。本アプリケーションニュースでは、この一斉分析に、固相マイクロ抽出 (SPME) 法を検討し、かび臭原因物質の分析に必要とされる感度 (1ng/L) を達成しながら、VOC の直線性 (0.1~50 μ g/L) を確保することができました。

Key Words: 固相マイクロ抽出 (SPME)、VOC、MTBE、2-MIB、ジェオスミン、1,4-ジオキサン、GC/MS、一斉分析

1. はじめに

揮発性有機化合物 (VOC) 及びかび臭原因物質は現在、広く分析が行われています (VOC 試験法: パージトラップ GC/MS 法及びヘッドスペース GC/MS 法、かび臭試験法: 固相抽出 GC/MS 法、パージトラップ GC/MS 法及びヘッドスペース GC/MS 法)。一般に VOC 及びかび臭原因物質は、その基準値/目標値レベルが異なるため、別々に分析が行われています。VOC は 0.1 μ g/L 程度の検出が要求され、かび臭原因物質は 1ng/L の高感度検出が要求されます。近年、メチル-t-ブチルエーテル (MTBE) 及び 1,4-ジオキサンが注目を集め、MTBE は VOC と同時に分析が行われ、1,4-ジオキサンは固相抽出 GC/MS 法が用いられてきましたが、2007 年 3 月の試験法の改正により 1,4-ジオキサンについてはパージトラップ GC/MS 法及びヘッドスペース GC/MS 法が試験法に追加されました。それにより、1,4-ジオキサンは VOC と同時に分析が可能であると考えられます。このように、VOC、MTBE、かび臭原因物質及び 1,4-ジオキサンには、3 つあるいは 2 つの分析法が用いられています。しかしながら、これらの化合物を一斉に測定することは、検査の効率化、迅速化とともに、危機管理へも十分な対応ができるものと考えられます。本アプリケーションニュースでは、VOC 22 成分、MTBE、かび臭原因物質及び 1,4-ジオキサンの一斉分析に固相マイクロ抽出 (SPME) 法を検討しました。

2. 測定条件

100 μ mPDMS ファイバー (Supelco 製) を抽出に用いました。SPME 用オートサンプラは Gerstel 社 MPS2 を用いました。塩化ナトリウム 3g 及び水試料 10ml を 20ml バイアルに入れ、サロゲートとしてジェオスミン-d3 (0.1ng) 及び 1,4-ジオキサン-d8 (500ng)

を加えました。セプタムでキャップをし、塩化ナトリウムを溶解した後、バイアルを 60°C で加熱し、SPME により 30 分間ヘッドスペース相をサンプリングしました。GC/MS は、Agilent 製 6890/5973 を用いました。注入口は、SPME 用インサートを用い、温度は 270°C としました。キャピラリーカラムは DB-1 60m, 0.25mm, 1.0 μ m を使用し、GC オープン温度は 35°C (5min)-10°C/min-280°C (3min) としました。キャリアガスはヘリウムを用い、流量は 1.3ml/min (コンスタントフローモード) としました。MS はイオン源温度 230°C とし、選択イオン検出 (SIM) により測定を行いました。

3. 結果及び考察

SPME のサンプリング条件として、塩化ナトリウム濃度、抽出温度及び抽出時間の検討を行いました。塩化ナトリウム濃度は、0~30% の範囲で検討を行いました。30% が最も感度が高く、ほとんどの化合物において 0% に比較してピーク面積値が 2~3 倍向上しました。抽出温度は、60、70、80°C で検討を行いました。温度を上げるに従い感度が低下し、80°C ではピーク面積値が 60°C に比較して 40~70% 減少しました。抽出時間は、10~50 分の範囲で検討を行いました。抽出時間を長くするに従い感度は増加しました。以上より、塩化ナトリウム濃度は 30%、抽出温度は 60°C とし、抽出時間については分析の効率を優先し 30 分としました。Fig. 1 に VOC 22 成分、MTBE、1,4-ジオキサン、2-MIB 及びジェオスミンの標準水試料のクロマトグラムを示しました。

検量線の直線性 (r^2 : 相関係数の 2 乗) は、VOC 22 成分及び MTBE は 0.1~50 μ g/L、1,4-ジオキサンは 5~100 μ g/L、2-MIB 及びジェオスミンは 1~100ng/L の範囲において、0.992 以上でした。Table 1



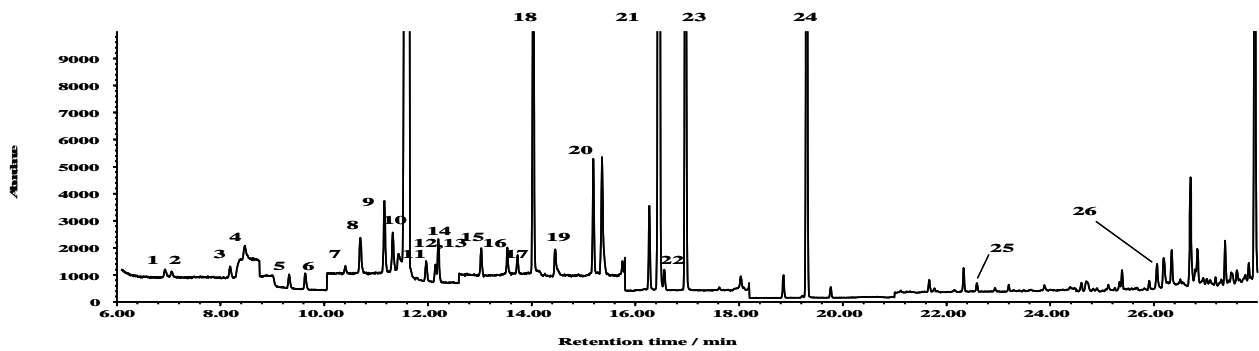


Fig. 1 標準水溶液のクロマトグラム (SIM クロマトグラムの積算)

にその結果を示しました。標準水試料 (VOC 22 成分及び MTBE 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、1,4-ジオキサン 5 $\mu\text{g/L}$ 、2-MIB 及びジオスミン 2ng/L) のピーク面積値の繰り返し再現性は、1.5~9.2%でした。Table 2 にその結果を示しました。

Fig. 2 に MTBE 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、1,2-ジクロロエタン 0.1 $\mu\text{g/L}$ 、1,4-ジオキサン 5 $\mu\text{g/L}$ 、2-MIB 1ng/L、ジオスミン 1ng/L の SIM クロマトグラムを示しました。河川水からの回収率は、VOC 22 成分及び MTBE 1 $\mu\text{g/L}$ 、1,4-ジオキサン 5 $\mu\text{g/L}$ 、2-MIB 及びジオスミン 10ng/L において、93.7~109.1% (RSD=1.7~9.5%) でした。Table 3 にその結果を示しました。

Table 1 検量線の直線性 (r^2)

Pk#	Compounds	濃度範囲	r^2
1	1,1-Dichloroethylene	0.1-50ppb	0.9998
2	Dichloromethane	0.1-50ppb	0.9918
3	trans-1,2-Dichloroethylene	0.1-50ppb	0.9995
4	Methyl-t-butylether (MTBE)	0.1-50ppb	0.9993
5	cis-1,2-Dichloroethylene	0.1-50ppb	0.9995
6	Chloroform	0.1-50ppb	0.9994
7	1,2-Dichloroethane	0.1-50ppb	0.9994
8	1,1,1-Trichloroethane	0.1-50ppb	0.9997
9	Benzene	0.1-50ppb	0.9996
10	Carbon tetrachloride	0.1-50ppb	0.9998
11	1,2-Dichloropropane	0.1-50ppb	0.9995
12	Bromodichloromethane	0.1-50ppb	0.9999
13	1,4-Dioxane	5-100ppb	0.9991
14	Trichloroethylene	0.1-50ppb	0.9996
15	cis-1,3-Dichloropropene	0.1-50ppb	0.9997
16	trans-1,3-Dichloropropene	0.1-50ppb	0.9997
17	1,1,2-Trichloroethane	0.1-50ppb	0.9996
18	Toluene	0.1-50ppb	0.9995
19	Dibromochloromethane	0.1-50ppb	0.9999
20	Tetrachloroethylene	0.1-50ppb	0.9992
21	m,p-Xylene	0.1-50ppb	0.9986
22	Bromoform	0.1-50ppb	0.9995
23	o-Xylene	0.1-50ppb	0.9927
24	p-Dichlorobenzene	0.1-50ppb	0.9973
25	2-MIB	1-100ppt	0.9976
26	Geosmin	1-100ppt	0.9988

Table 2 ピーク面積値の繰り返し再現性 (n=6)

Pk#	Compounds	濃度	RSD(%)
1	1,1-Dichloroethylene	0.1ppb	4.4
2	Dichloromethane	0.1ppb	4.5
3	trans-1,2-Dichloroethylene	0.1ppb	2.5
4	Methyl-t-butylether (MTBE)	0.1ppb	6.5
5	cis-1,2-Dichloroethylene	0.1ppb	5.8
6	Chloroform	0.1ppb	3.2
7	1,2-Dichloroethane	0.1ppb	1.5
8	1,1,1-Trichloroethane	0.1ppb	2.6
9	Benzene	0.1ppb	2.3
10	Carbon tetrachloride	0.1ppb	1.9
11	1,2-Dichloropropane	0.1ppb	2.4
12	Bromodichloromethane	0.1ppb	4.5
13	1,4-Dioxane	5ppb	9.2
14	Trichloroethylene	0.1ppb	2.1
15	cis-1,3-Dichloropropene	0.1ppb	2.5
16	trans-1,3-Dichloropropene	0.1ppb	8.4
17	1,1,2-Trichloroethane	0.1ppb	4.3
18	Toluene	0.1ppb	2.4
19	Dibromochloromethane	0.1ppb	4.4
20	Tetrachloroethylene	0.1ppb	2.1
21	m,p-Xylene	0.1ppb	4.0
22	Bromoform	0.1ppb	4.1
23	o-Xylene	0.1ppb	2.3
24	p-Dichlorobenzene	0.1ppb	2.1
25	2-MIB	2ppt	6.9
26	Geosmin	2ppt	3.9

Fig. 3 に河川水から検出されたクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及び2-MIBのSIMクロマトグラムを示しました。定量値はそれぞれ 0.11 $\mu\text{g/L}$ (RSD=8.1%)、0.02 $\mu\text{g/L}$ (12.9%)、0.26 $\mu\text{g/L}$ (4.4%)、0.08 $\mu\text{g/L}$ (4.8%)、3.7ng/L (6.0%) でした。

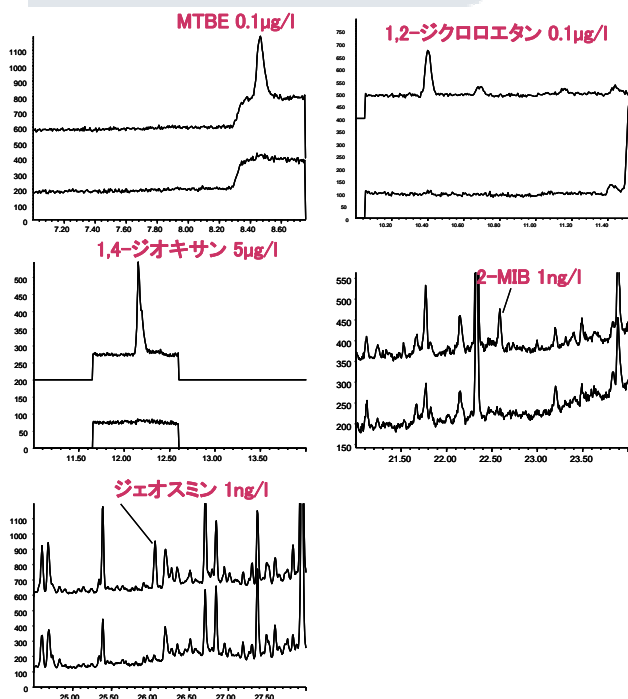


Fig. 2 MTBE 0.1 µg/L, 1,2-ジクロロエタン 0.1 µg/L, 1,4-ジオキサン 5 µg/L, 2-MIB 1 ng/L, ジェオスミン 1 ng/L の SIM クロマトグラム (下図 ブランク)

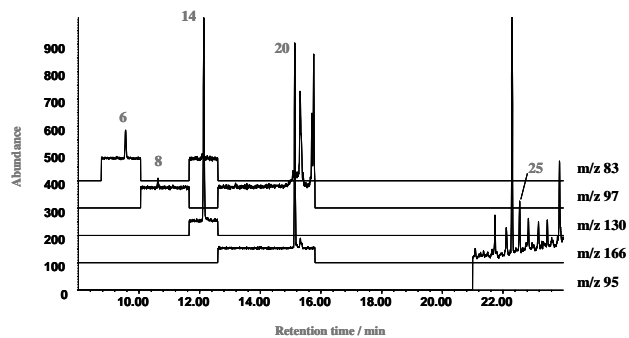


Fig. 3 河川水から検出されたクロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン及び2-MIBのSIMクロマトグラム

4. まとめ

SPME-GC/MSによるVOC 22成分、MTBE、1,4-ジオキサン、2-MIB及びジェオスミンの一斉分析法を開発し、水試料について良好な結果が得られました。各成分に要求される直線性及び感度を同時に満たすためには、100 µm PDMSファイバーが最適でした。

5. 参考文献

[1] S. Nakamura, S. Daishima, *Analytica Chimica Acta* (2005) 548, 79

Table 3 河川水からの回収率 (n=6)

Pk#	Compounds	回収率 (%) ^a	RSD (%) ^a
1	1,1-Dichloroethylene	99.4	4.3
2	Dichloromethane	95.1	9.5
3	trans-1,2-Dichloroethylene	97.4	5.9
4	Methyl-t-butylether (MTBE)	96.9	5.5
5	cis-1,2-Dichloroethylene	100.6	2.9
6	Chloroform	95.1	2.9
7	1,2-Dichloroethane	104.0	4.0
8	1,1,1-Trichloroethane	101.1	2.3
9	Benzene	97.4	2.4
10	Carbon tetrachloride	101.7	1.7
11	1,2-Dichloropropane	96.6	2.8
12	Bromodichloromethane	100.2	4.8
13	1,4-Dioxane	109.1 ^a	2.0 ^a
14	Trichloroethylene	98.7	3.8
15	cis-1,3-Dichloropropene	99.2	4.4
16	trans-1,3-Dichloropropene	102.0	4.6
17	1,1,2-Trichloroethane	96.4	2.6
18	Toluene	93.7	3.2
19	Dibromochloromethane	100.2	4.7
20	Tetrachloroethylene	98.8	3.8
21	m,p-Xylene	96.8	4.5
22	Bromoform	98.1	4.0
23	o-Xylene	95.4	4.2
24	p-Dichlorobenzene	96.6	5.7
25	2-MIB	95.9 ^a	5.6 ^a
26	Geosmin	97.4 ^a	1.8 ^a

^a 1,4-Dioxane: 5 µg/l; 2-MIB and geosmin: 10 ng/l

【MS-200709-003】

本資料に記載の情報、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