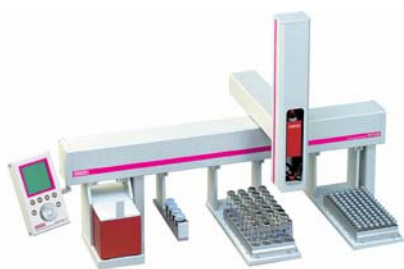


## 水試料中 2-MIB 及びジェオスミンの SPME-GC/MS による分析



＜要旨＞ かび臭原因物質の分析を、高感度にそして出来るだけ妨害ピークなしに行うために、固相マイクロ抽出 (SPME) 法を検討しました。その結果、DVB/PDMS ファイバーを用いることにより良好な結果が得られました。また、MPS2 のシリンジホルダーを SPME 用から HS 用に変更することで、ヘッドスペース法での VOC 分析がカラム交換なしで可能でした。

**Key Words:** 固相マイクロ抽出 (SPME)、2-MIB、ジェオスミン、ヘッドスペース、VOC、GC/MS

\*\*\*\*\*

### 1. はじめに

かび臭原因物質は現在、広く分析が行われています。厚生労働省の試験法では、固相抽出 GC/MS 法、ページ・トラップ GC/MS 法及びヘッドスペース GC/MS 法がかび臭原因物質の分析に用いられています。かび臭原因物質は、1ng/L という極低濃度の分析になるため、固相抽出 GC/MS 法では試料中の妨害成分との分離が問題になることがあります。また、1ng/L という高感度検出が要求されるため、濃縮操作を行わないヘッドスペース GC/MS 法は、十分な感度が得られない場合があります。一方、ページ・トラップ GC/MS 法では、より複雑な構造のため、装置内が汚染した場合は、復帰にかなりの時間を要します。そこで、本アプリケーションノートでは、かび臭原因物質の分析に、抽出と濃縮操作を同時に行い、構成がシンプルな固相マイクロ抽出 (SPME) 法を検討しました。また、同一カラムにおいてヘッドスペース (HS) 法による揮発性化合物 (VOC) の分析についても紹介します。

### 2. 測定条件

DVB/PDMS 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 260°C としました。キャピラリカラムは、MPS2 のヘッドスペース機能を用いて、カラム交換なしで揮発性有機化合物 (VOC) 分析も行えるように、DB-1 60m, 0.25mm, 1.0  $\mu$ m を用いました。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。モニターイオンは、2-MIB が m/z 95、107、108、ジェオスミンが m/z 112、111、126 とし、ドゥエルタイムはそれぞれ 100msec としました。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 SPME ファイバーの検討

100  $\mu$ m PDMS、CAR/PDMS 及び DVB/PDMS の 3 種類のファイバー (Supelco 製) を検討に用いました。それぞれのファイバーのメソッド検出限界 (S/N=3) を Table 1 に示しました。

Table 1 メソッド検出限界 (ng/L)

# Compounds	CAR/PDMS	DVB/PDMS	100- $\mu$ m PDMS
1 2-MIB	0.3	0.3	0.6
2 ジェオスミン	0.1	0.2	0.3

いずれのファイバーも 1ng/L 以下の検出が可能でしたが、吸着型の CAR/PDMS 及び DVB/PDMS が良好な結果を示しました。次に、標準水試料 100ng/L を分析したときのキャリアオーバーを評価しました。2-MIB では、いずれのファイバーでもキャリアオーバーはありませんでした。ジェオスミンでは、CAR/PDMS のみ約 0.5% のキャリアオーバーがありました。これらのことから、DVB/PDMS ファイバーを分析に用いることにしました。

#### 3.2 かび臭原因物質

標準水試料 1ng/L のピーク面積値の繰り返し再現性 (n=6、相対標準偏差) は、2-MIB 2.4%、ジェオ



スミン 6.2%でした。Fig.1 に、2-MIB 1ng/L、ジェオスミン 1ng/L の SIM クロマトグラムを示しました。検量線の直線性 ( $r^2$ ) は、濃度 1~50ng/L の範囲において、2-MIB で 0.9998、ジェオスミンで 0.9991 でした。

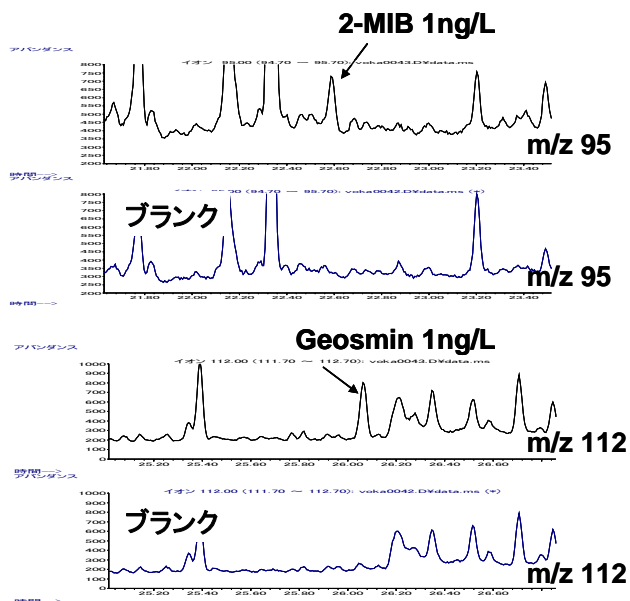


Fig.1 2-MIB 及びジェオスミンの SIM クロマトグラム (標準水試料 1ng/L)

Fig.2 に、河川水から検出された 2-MIB 及びジェオスミンの SIM クロマトグラムを示しました。定量値は、それぞれ 4.3ng/L、0.3ng/L でした。

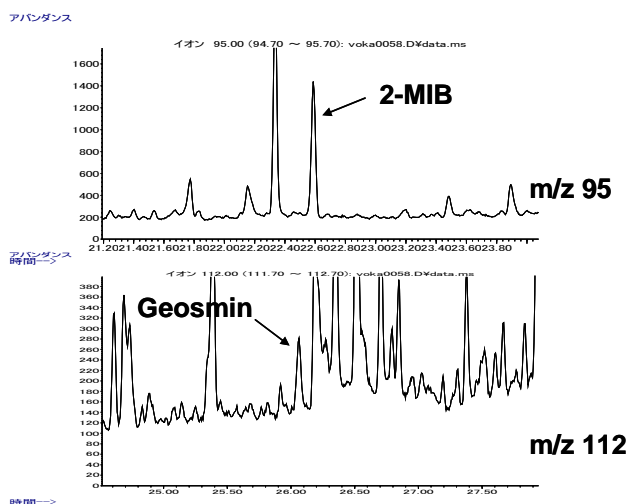


Fig.2 河川水から検出された 2-MIB 及びジェオスミンの SIM クロマトグラム

### 3.3 VOC

MPS2 のシリンジホルダーを SPME ホルダーから HS ホルダーに換えることでヘッドスペースの分析を行うことができます(注入ロライナーも SPME 用から内径 4mm 直管へ変更しました)。Fig.3 に、標準水試料 0.2  $\mu$ g/L 及びブランクの SIM 測定のコロマトグラムを示しました。

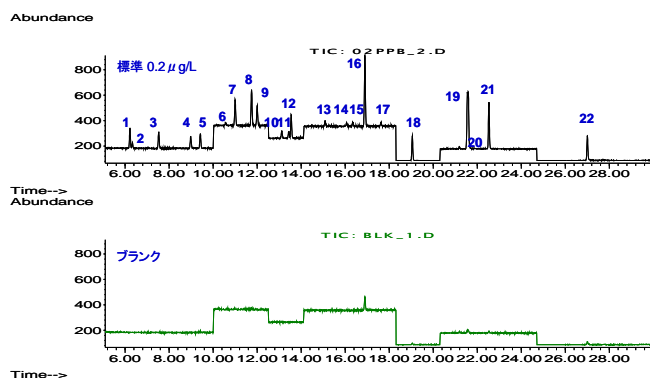


Fig.3 VOC 標準水試料 0.2  $\mu$ g/L のコロマトグラム (SIM)

試料 10mL、塩化ナトリウム 3g (20mL バイアル)、60°C30 分加熱、スプリット 20:1、注入量 1000 $\mu$ L

1. 1,1-dichloro ethylene, 2. Methylene chloride,
3. trans-1,2-dichloro ethylene, 4. cis-1,2-dichloro ethylene,
5. Chloroform, 6. 1,2-dichloro ethane, 7. 1,1,1-trichloro ethane, 8. Benzene, 9. Carbon tetrachloride, 10. 1,2-dichloro propane, 11. Bromodichloro methane, 12. Trichloro ethylene, 13. cis-1,3-dichloro propane, 14. trans-1,3-dichloro propane, 15. 1,1,2-trichloro ethane, 16. Toluene, 17. Dibromochloro methane, 18. Tetrachloro ethylene, 19. m,p-xylene, 20. Bromoform, 21. o-xylene, 22. p-dichloro benzene

### 4. まとめ

DVB/PDMS ファイバーを用いる SPME-GC/MS により水試料中 2-MIB 及びジェオスミンの分析法を開発し、良好な結果が得られました。また、MPS2 を HS 仕様に変更することで、同一カラムにおいて VOC 分析も可能でした。

### 5. 謝辞

VOC のデータをご提供くださいましたゲステル株式会社殿に深く感謝致します。

【MS-200711-001】

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