



SPME-イオントラップ GC/MS によるかび臭原因物質の測定



<要旨> 2012年4月より固相マイクロ抽出 (SPME) -GC/MS によるかび臭原因物質 (2-メチルイソボルネオール、ジェオスミン) の測定が公定法に採用されます。そこで、イオントラップ GC/MS と SPME を組み合わせたシステムでのかび臭原因物質の測定を検討しました。また、これらの物質は非常に微量の検出が必要で、測定が困難な場合があるため、電子イオン化 (EI) 法以外の測定方法も検討しました。

Key Words: かび臭、SPME、CI、液体 CI、イオントラップ、GC/MS、MS/MS

1. はじめに

2012年4月よりかび臭原因物質、2-メチルイソボルネオール (2-MIB) およびジェオスミン測定の公定法に採用される固相マイクロ抽出 (SPME) 法は、ファイバーと呼ばれるコーティング相に対象物質であるかび臭原因物質を直接試料水から分配・吸着させ、GC 注入口にて熱脱離をさせるため、SPME 対応のオートサンプラを使用することにより、固相抽出-GC/MS 法より簡便な操作で分析を行うことが可能です。また、溶媒を使用しない分析が可能、分配・吸着した物質だけを GC/MS に導入するので水が分析システムに入り込みにくい等の利点もあります。

2. 分析条件

装置：7890A/240 イオントラップ (Agilent PAL 付きシステム)

カラム：DB-5ms 0.25mm×30m, 0.25 μ m
(P/N: 122-5532)

注入モード：スプリットレス

注入口温度：250 $^{\circ}$ C

オープン温度：50 $^{\circ}$ C (2min) -15 $^{\circ}$ C/min-100 $^{\circ}$ C (2min) -5 $^{\circ}$ C/min-150 $^{\circ}$ C-40 $^{\circ}$ C/min-250 $^{\circ}$ C (1min)

カラム流量：1.2mL/min

トランスファーライン温度：300 $^{\circ}$ C

イオントラップ温度：230 $^{\circ}$ C

SPME ファイバー：50/30 μ m DVB/CAR/PDMS

試料量：15mL (NaCl を約 4.5g 添加)

試料加熱温度：80 $^{\circ}$ C

抽出時間：30分

3. EI スキャンモードによる分析結果

Fig. 1~4 に EI スキャンモードにおける分析結果を示します。これらはブランク、0.5, 1, 2, 5, 10,

20 ppt における 2-MIB、ジェオスミン、測定時に内部標準として使用するジェオスミン-d₃ および 2,4,6-トリクロロアニソール-d₃ の定量イオンのマスクロマトグラムを示しています。両成分において、0.5ppt からの検出が可能となっています。

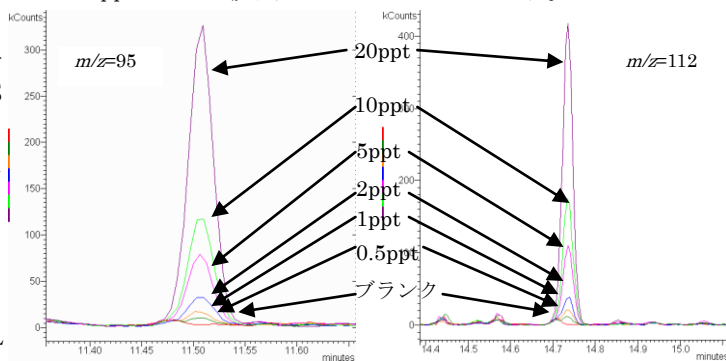


Fig. 1 2-MIB の定量イオンのマスクロマトグラム

Fig. 2 ジェオスミンの定量イオンのマスクロマトグラム

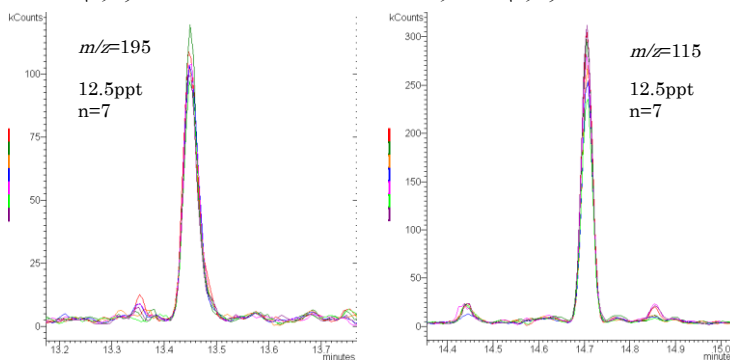


Fig. 3 2,4,6-トリクロロアニソール-d₃ の定量イオンのマスクロマトグラム

Fig. 4 ジェオスミン-d₃ の定量イオンのマスクロマトグラム

また、Fig. 5 および 6 に内部標準物質としてジェオスミン-d₃ および 2,4,6-トリクロロアニソール-d₃ を使用した場合の検量線を、表 1 に 1ppt における 5 回測定的面積値の再現性を示します。



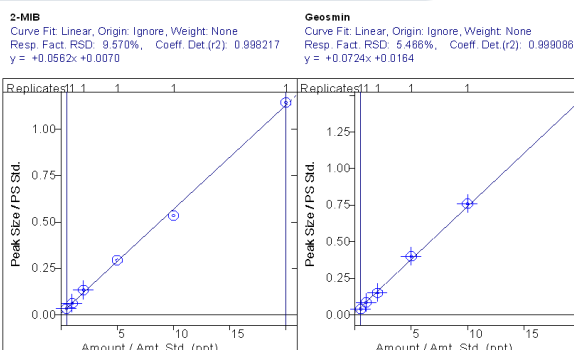


Fig. 5 ジェオスミン-d₃を内部標準物質とした場合の検量線 (左: 2-MIB、右: ジェオスミン)

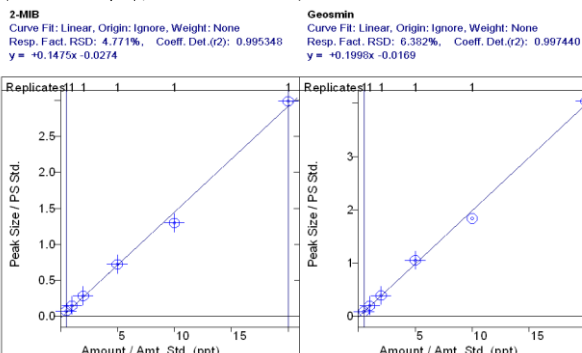


Fig. 6 2,4,6-トリクロロアニソール-d₃を内部標準物質とした場合の検量線 (左: 2-MIB、右: ジェオスミン)

Table 1 1ppt5回測定における面積値と繰り返し再現性, RSD (%)

	RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RSD(%)
2-MIB	32631	34077	31401	32440	30678	4.0
ジェオスミン	43148	49234	47037	45757	45599	4.8
2,4,6-トリクロロアニソール-d ₃	205194	229130	226671	218682	232665	4.9
ジェオスミン-d ₃	483460	505211	487281	544417	505737	4.8

4. 液体 CI や MS/MS を使用した分析例

2-MIBにおいては、周知のように EI におけるマススペクトル上で相対強度が大きい $m/z=95$ を定量イオンに用いますが、低濃度になると Fig. 7 のように共存物質の影響で存在の確認が難しくなります。干渉を受けているピークから目的成分を選択的に検出する手法として MS/MS は有効ですが、EI で観測される $m/z=95$ をプリカーサイオンとした MS/MS では観測されるプロダクトイオンが選択性がない場合があり、あまり有効ではありません。そこで、メタノールを反応試薬とした正イオンの化学イオン化 (CI) を使用して、より質量の大きいプリカーサイオン ($m/z=151$) を使用することによる MS/MS 分析を検討したところ、Fig. 8 に示すように 0.5ppt においても十分検出できることがわかりました。

また、内部イオン化のイオントラップ GC/MS においては分析中に EI⇔CI を切り替えることが可能なため、CI MS/MS で効果のあった 2-MIB は CI MS/MS で、その他の内部標準とジェオスミンは EI MS/MS で測定を行う分析メソッドを作成し、分析を行ったところ Fig. 9~11 に示すように良好な結果が得られ

ました。

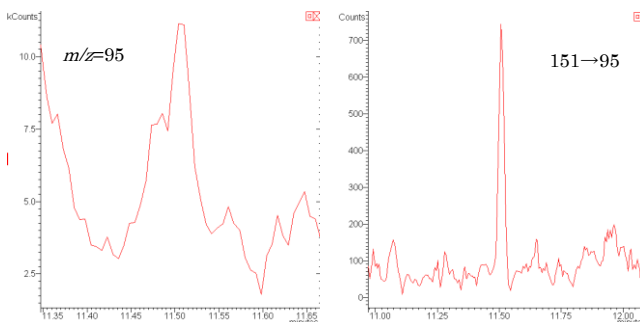


Fig. 7 EI スキャンによる 2-MIB 0.5ppt の定量イオンのマスクロマトグラム

Fig. 8 CI MS/MS による 2-MIB 0.5ppt の定量イオンの MRM クロマトグラム

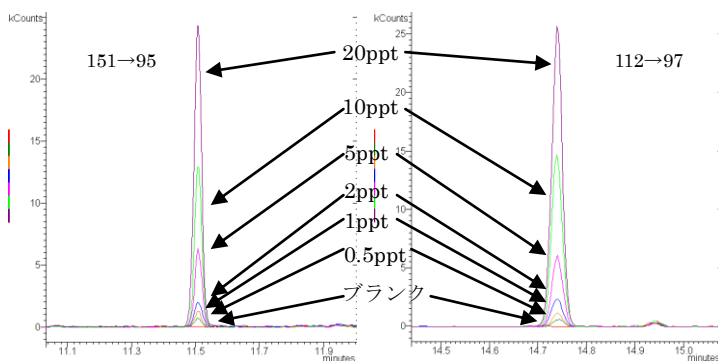


Fig. 9 CI MS/MS による 2-MIB の定量イオンの MRM クロマトグラム

Fig. 10 EI MS/MS によるジェオスミンの定量イオンの MRM クロマトグラム

2-MIB Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None
Resp. Fact. RSD: 13.43%, Coeff. Det.(r²): 0.998104
y = +0.0500x - 0.0037

Geosmin Curve Fit: Linear, Origin: Ignore, Weight: None
Resp. Fact. RSD: 3.112%, Coeff. Det.(r²): 0.999711
y = +0.0531x - 0.0079

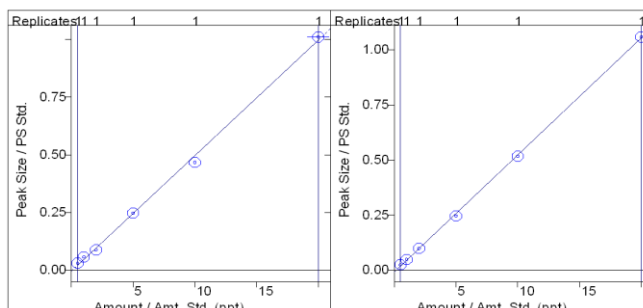


Fig. 11 ジェオスミン-d₃を内部標準物質とした場合の検量線 (左: CI MS/MS による 2-MIB、右: EI MS/MS による ジェオスミン)

5. まとめ

SPME とイオントラップ GC/MS の組み合わせでかび臭原因物質の測定が可能であることが示されました。また、EI では測定が難しい場合に、CI や MS/MS を組み合わせることによってより選択的に測定できることも示されました。

【GCMS-201204KS-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