

## 水素キャリアガスを使用したHS-GC-MS法による 水中の1,4-ジオキサン、VOCの一斉分析

関連製品：質量分析計(MS)

### はじめに

GCキャリアガスとして広く使われている「ヘリウム(He)」は、様々な事情により、一時的な価格の上昇やその供給状態の不安定化等の問題を抱えることがあり、供給の遅滞等が発生した場合には一時的に代替ガスとして別種キャリアガスの使用の検討を迫られる場合がある。ヘリウムの代替ガスとしては主に水素と窒素が検討されており、特に水素は、最適な分離を行える線速度域が広く、GCキャリアガスとしては適している。今回ヘリウムの代替として水素をキャリアガスに使用し、厚生労働省が定める水質基準に相当する揮発性有機化合物(VOC)を対象として、ヘッドスペース(HS)-GC/MS法により測定を試みた。その結果、良好な再現性と検出感度を示すデータを得ることができたので報告する。



JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta  
w/ MS-62071STRAP

### 実験

測定はトラップ型ヘッドスペース装置MS-62071STRAPと、ガスクロマトグラフ質量分析計JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zetaを使用した。測定対象とする揮発性有機化合物は、Table 1に示した25成分で、0.1、0.2、0.5、1、2、5、10ppbとなるように水溶液を調製し、測定試料とした。尚、各測定試料には、内部標準物質として、フルオロベンゼンおよびp-ブロモフルオロベンゼンを2.5ppb、1,4-ジオキサン-d8を20ppbの濃度で添加した。

Table 1 Target VOC list (alphabetical order)

Benzene	Dibromochloromethane	trans-1,2-Dichloroethylene	1,4-Dioxane	1,1,1-Trichloroethane
Bromodichloromethane	p-Dichlorobenzene	Dichloromethane	MTBE	1,1,2-Trichloroethane
Bromoform	1,2-Dichloroethane	1,2-Dichloropropane	Tetrachloroethylene	m-Xylene
Carbon tetrachloride	1,1-Dichloroethylene	cis-1,3-Dichloropropene	Toluene	o-Xylene
Chloroform	cis-1,2-Dichloroethylene	trans-1,3-Dichloropropene	Trichloroethylene	p-Xylene

各測定試料は、10mL当たり3gの塩化ナトリウムを添加した後、Table 2に示した測定条件下で測定し、検量線を作成した。また、各種法規制において必要とされる定量下限として1,4-ジオキサンは5ppb、それ以外のVOCは0.2ppbという濃度が設定されている。今回測定した測定試料のうち定量下限に近い濃度として、1,4-ジオキサンは1ppb、それ以外のVOCは0.1ppbの測定試料を試行回数n=5で連続測定し、定量値の変動係数(C.V.)を算出した。

Table 2 Measurement Condition

Parameter		Value
HS	Sample temp.	70°C
	Sampling mode	Trap (Number of samplings = 3)
	Heating time	30min
	Trap tube	AQUATRAP1 (GL Sciences Inc.)
GC	Column	InertCap AQUATIC (GL Sciences Inc.), length 60m, inner diameter 0.32mm, film thickness 1.4 μm
	Oven temp.	40°C (3min) → 5°C/min → 100°C → 10°C/min → 200°C (5min)
	Injection port temp.	200°C
	Injection mode	Split (1/5)
	Carrier gas	Hydrogen, 2mL/min, Constant flow
MS	Interface temp.	200°C
	Ion source temp.	250°C
	Ionization	EI(70eV, 50 μA)
	Acquisition mode	SM

## 測定結果

各濃度の試料(1,4-ジオキサン:1、2、5、10ppb、他VOC: 0.1、0.2、0.5、1、2、5、10ppb)を測定、作成した検量線をFigure 1に示した。また、各種法規制の定量下限に近い測定試料(1,4-ジオキサンは1ppb、それ以外のVOCは0.1ppb)を5回連続測定した際の変動係数(C.V.)および検量線の相関係数をTable 3に示した。

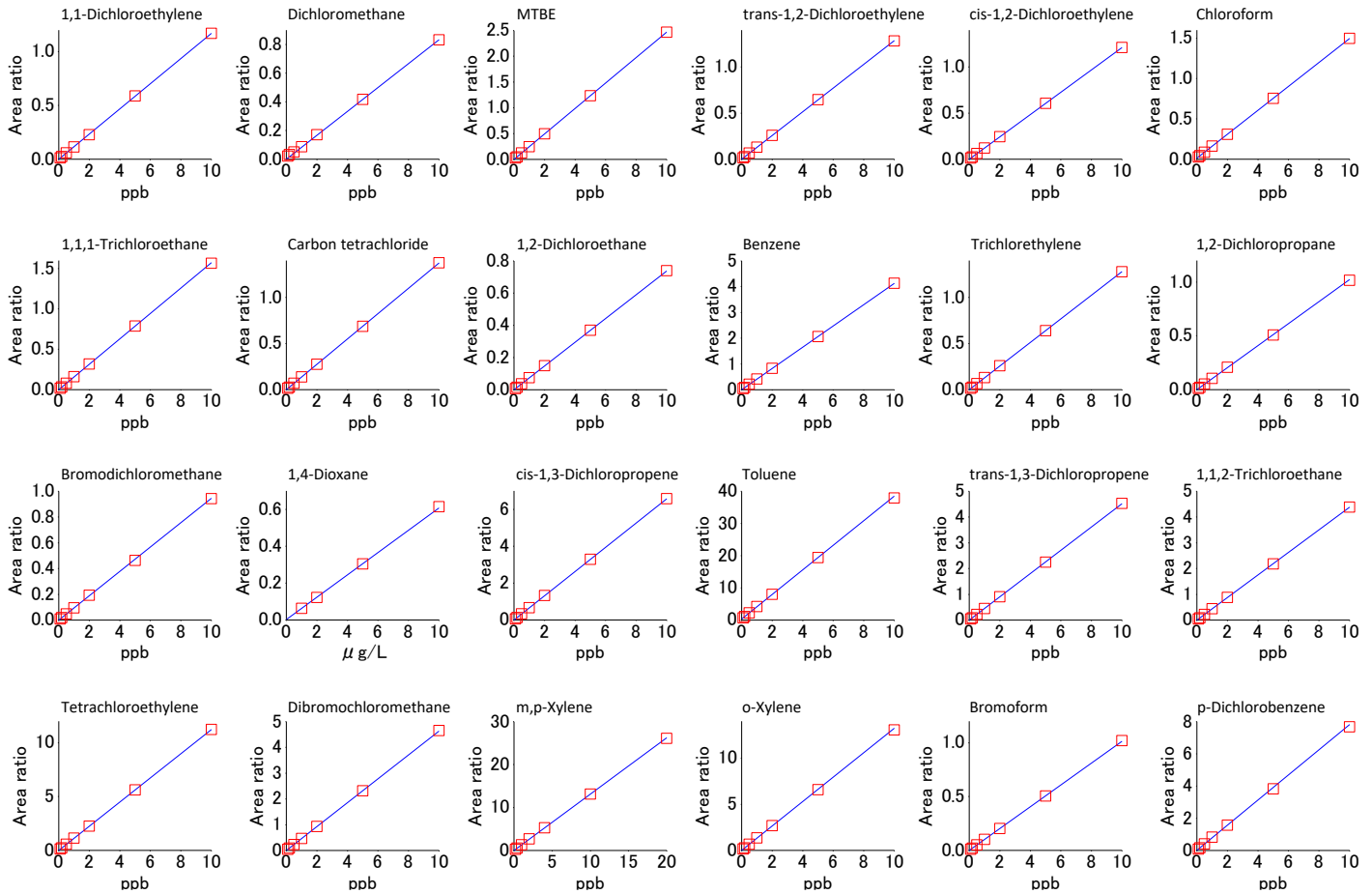


Figure 1 Calibration curve of each VOC

Table 3 C.V. and Correlation coefficient (R) of each VOC at 0.1ppb concentration and 1,4-Dioxane at 1ppb concentration

Compound name	C.V.%	R	Compound name	C.V.%	R
1,1-Dichloroethylene	4.4	0.99998	Bromodichloromethane	3.2	0.99995
Dichloromethane	4.8	0.99991	1,4-Dioxane	1.5	0.99998
MTBE	3.0	1.00000	cis-1,3-Dichloropropene	4.6	1.00000
trans-1,2-Dichloroethylene	3.3	0.99999	Toluene	4.6	0.99997
cis-1,2-Dichloroethylene	0.7	1.00000	trans-1,3-Dichloropropene	3.9	0.99999
Chloroform	4.7	1.00000	1,1,2-Trichloroethane	3.6	0.99999
1,1,1-Trichloroethane	1.8	1.00000	Tetrachloroethylene	4.2	1.00000
Carbon tetrachloride	2.7	1.00000	Dibromochloromethane	3.7	1.00000
1,2-Dichloroethane	4.7	1.00000	m, p-Xylene	2.6	1.00000
Benzene	1.9	1.00000	o-Xylene	2.4	0.99998
Trichloroethylene	2.1	1.00000	Bromoform	4.4	0.99999
1,2-Dichloropropane	3.7	0.99999	p-Dichlorobenzene	2.0	0.99998

検量線の相関係数については、全てのVOCで0.9999以上であり、良好な直線性が得られている。また、定量下限付近の濃度における変動係数も5%以下となり、各種法規制が必要とする20%以下の値を十分に満たす結果が得られている。

下限値付近の測定試料(1,4-ジオキサンは1ppb、それ以外のVOCは0.1ppb)を5回連続測定した際の1回目における各VOCのSIMクロマトグラムをFigure 2に示した。最も感度を得るのが難しい成分の1,4-ジオキサンにおいても十分な強度でピークが検出されていることがわかる。

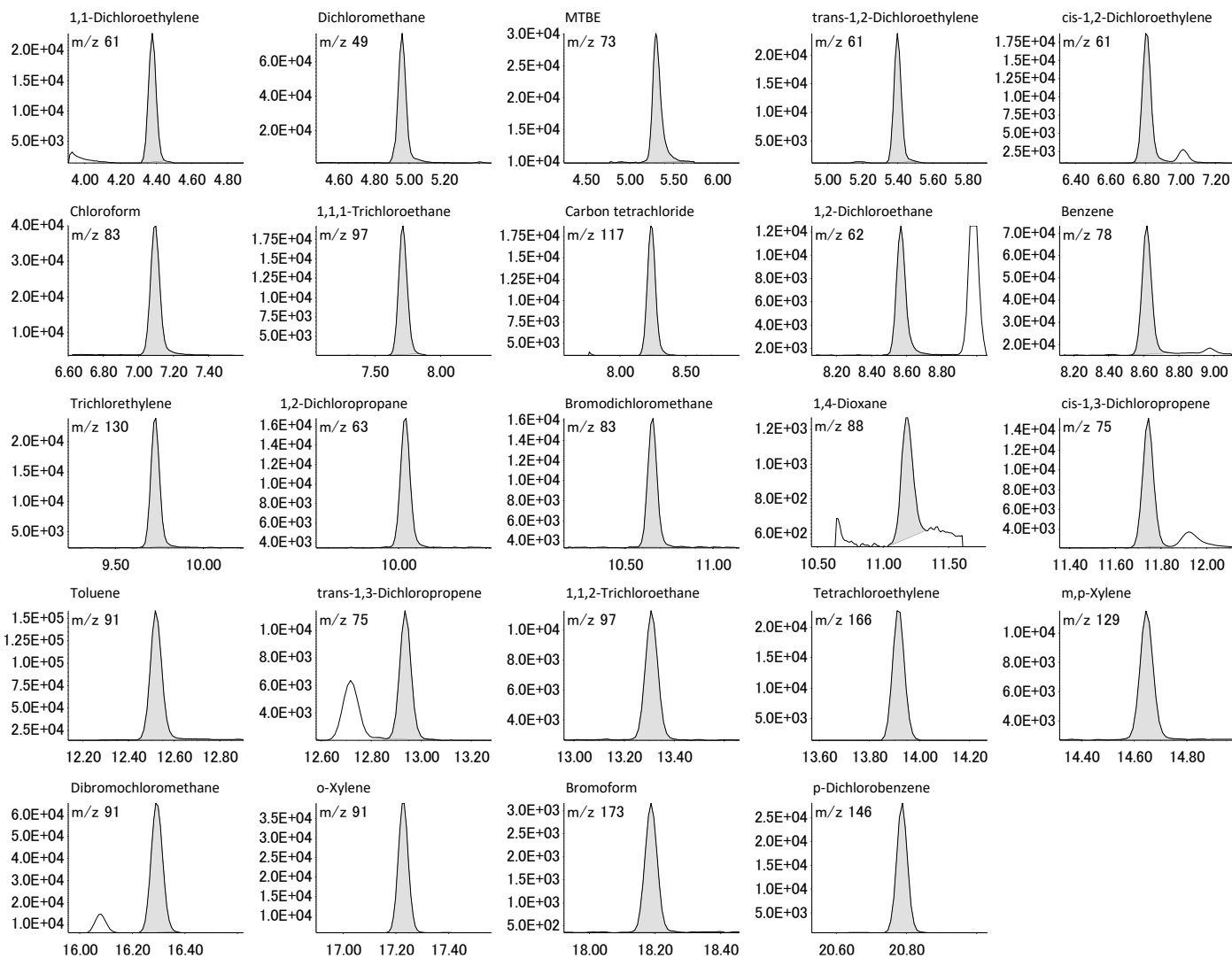


Figure 2 SIM chromatogram of each VOC at 0.1 $\mu$ g/L concentration and 1,4-Dioxane at 1 $\mu$ g/L concentration

### 結論

水素をキャリアガスに使用したHS-GC-MS法によりVOCの測定を試みた。結果、各種法規制に基づく水中VOCの測定に関して必要とされる定量下限濃度(1,4-ジオキサンは5 $\mu$ g/L、それ以外の成分は0.2 $\mu$ g/L)を十分に満たすことができた。

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

