

JMS-K9 Application Data

VOC、カビ臭の同時分析 - パージ&トラップ GC/MS 法 -

平成 16 年 4 月に施行される新しい水道法では、カビ臭物質であるジオスミンと 2-メチルイソボルネオール(以下 2-MIB)も水質基準項目として追加された。また従来から規制対象である VOC についても、これまで通りパージ&トラップかヘッドスペースで分析することが明記されている。

カビ臭、VOC については、それぞれの物質特性に対応したキャピラリーカラムを用いて 2 回測定を行なっている。

新水道法では、新しく 1, 4 ジオキサソルンやホルムアルデヒド等の規制対象物質が追加されたことで、キャピラリーカラムを交換する手間が省け簡便な同時分析への期待が高まっている。

そこで、パージ&トラップ Tekmer 5000J を前処理装置として用い、“JMS-k9”における VOC とカビ臭の同時分析を検討した。

なお、パージ&トラップの試料管は 5mL 管を使用し、クライオフォーカスや塩析は行なわず、MS の測定は SIM 法で測定した。諸条件を表 1~3 に示す。

次に検量線用標準溶液の作成については、ジオスミン、2-MIB 混合標準溶液(1 μg/mL)と VOC 標準混合溶液(1 μg/mL)それぞれを段階的にメタノールで希釈し、標準原液とした。次いで、市販のミネラル水 500mL に対してそれぞれの標準溶液を添加し、表 4 に示す 6 種類を検量線用標準試料とした。また、内部標準試料として p-ブロモフルオロベンゼン(125 μg/mL)を全試料に対して 10ng/mL (ppb)になるように添加し、VOC、カビ臭ともに相対検量線法で解析した。

VOC、カビ臭の保持時間の確認を行なう為に、カビ臭 100ppt、VOC100ppb となるようにそれぞれ添加した標準試料を SCAN 測定した。表 3 にそれぞれの保持時間を示す。図 1 にはカビ臭 2 成分のマススペクトルを示す。

表 1 GC/MS測定条件

項目	
使用カラム	Aquatic II 60m × 0.25mm × 1.4 μm
GC昇温条件	40°C(3min)-5°C/min-200°C(0min)-30°C/min-250°C (15min)
イオン源温度	230°C
インターフェース温度	230°C
イオン化電圧	70 eV
イオン化電流	300 μA
検出器ゲイン	-1700V
SIM条件	表 3 に示す。

表 2 パージ&トラップ条件

項目	
試料量	5mL
クライオフォーカス	なし
塩析	なし
マウント温度	60°C
バルブ温度	200°C
トランスファー温度	220°C
パージ温度	40°C
パージ時間	5分
パージ流量	45mL/分
ドライパージ時間	3分
テソープ温度	200°C
テソープ時間	6分
注入温度(時間)	230°C(1分)
ベーク温度(時間)	230°C(35分)
He流量	1mL/分
Desorb Inlet Press	120 kPa

表 3 保持時間と定量イオン、参照イオンの一覧

	保持時間	定量イオン	参照イオン
VOC	1,1-ジクロロエチレン	9:31	61 96
	ジクロロメタン	10:39	84 49
	トランス-1,2-ジクロロエチレン	11:08	61 96
	シス-1,2-ジクロロエチレン	13:21	61 96
	クロロホルム	13:50	85 83
	1,1,1-トリクロロエタン	14:37	97 99
	四塩化炭素	15:13	117 119
	1,2-ジクロロエタン	16:02	62 64
	ベンゼン	15:44	78 77
	トリクロロエチレン	17:25	130 132
	1,2-ジクロロプロパン	18:08	63 62
	ブロモジクロロメタン	18:53	83 85
	シス-1,3-ジクロロプロパン	20:13	77 75
	トルエン	21:13	91 92
	トランス-1,3-ジクロロプロパン	22:08	75 77
	1,1,2-トリクロロエタン	22:44	97 99
	テトラクロロエチレン	23:15	166 164
	ジブロモクロロエタン	24:30	129 127
	m,p-キシレン	26:40	91 106
	o-キシレン	28:19	91 106
ブロモホルム	30:13	173 171	
1,4-ジクロロベンゼン	34:56	146 148	
p-ブロモフルオロベンゼン	30:55	174 176	
カビ臭	2-MIB	39:55	95 107
	ジオスミン	46:11	112 149

表 4 検量線用標準試料の内容

物質	濃度単位	試料名					
		Blank	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5
カビ臭	ppt	0	1	2	4	10	20
VOC	ppb	0	0.1	0.2	1	10	20
測定回数(回)	-	1	3	3	3	2	2

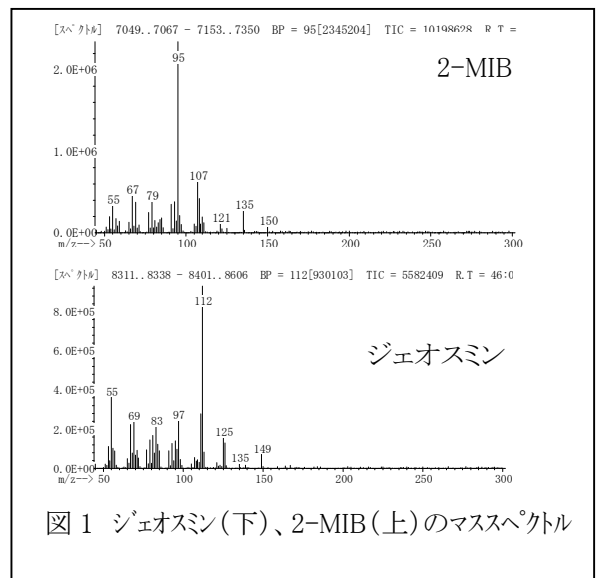


図 1 ジェオスミン(下)、2-MIB(上)のマススペクトル

次に VOC の中で基準値が最も低い四塩化炭素 0.1ppb とカビ臭 2 成分(ジェオスミンと 2-MIB)1ppt の SIM クロマトグラムと検量線を図 2、3 に示す。なお各濃度の測定回数は、STD1~3 は 3 回連続で測定し、STD4~5 については、2 回連続で測定を行なった(表 4 参照)。

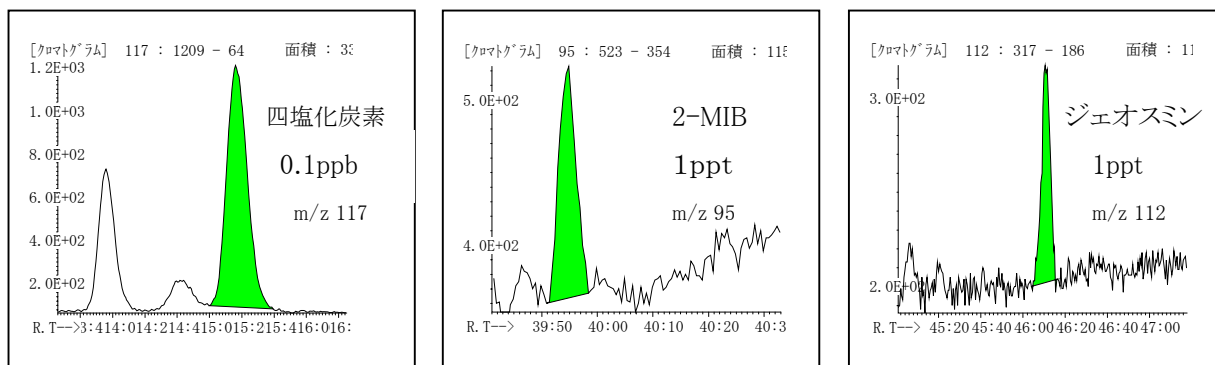


図 2 四塩化炭素 0.1ppb(左)、2-MIB 1ppt(中央)、ジェオスミン 1ppt(右)の SIM クロマトグラム

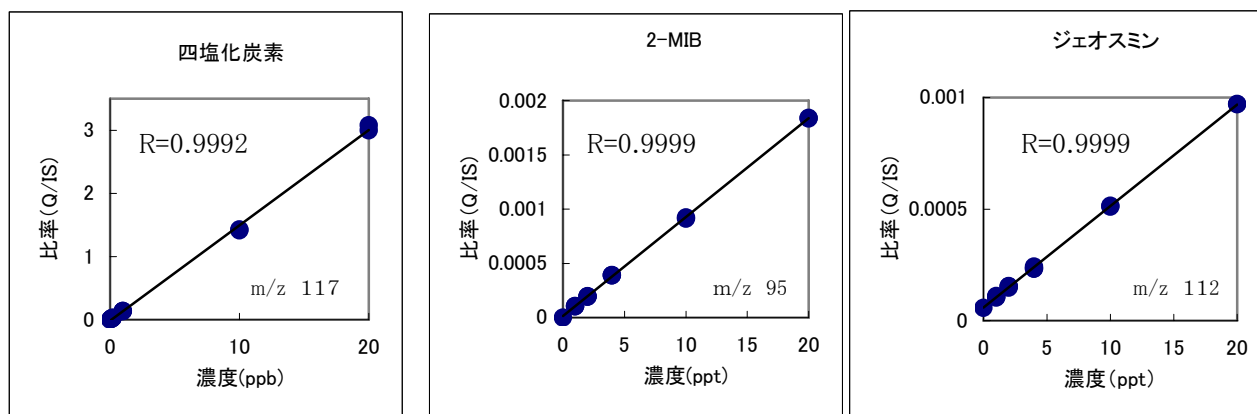


図 3 四塩化炭素(左)、2-MIB(中央)、ジェオスミン(右)の検量線

STD1、2、3をそれぞれ3回連続測定した再現性を表 5 に示す。水道法では、有機物の項目について、規制されている基準値の 1/10 の濃度で、CV(%)値が 20% 以内であることが求められている。今回の測定においても、VOC 0.1ppb、カビ臭 1ppt の濃度においても、CV(%) 値が 20% 以内となり、測定可能であった。

以上に示すように、“JMS-k9”を用いて、VOC とカビ臭であるジェオスミン、2-MIB の同時分析を行なったところ、水道法で要求されている精度と感度を十分に満たす結果が得られた。

表 5 各濃度の面積比(Q/IS)における再現性(CV%)

	STD1	STD2	STD3
	VOC 0.1ppb, カビ臭 1ppt	VOC 0.2ppb, カビ臭 2ppt	VOC 1ppb, カビ臭 4ppt
1,1-ジクロロエチレン	12	3.1	3.1
ジクロロメタン	17	2.7	3.3
トランス-1,2-ジクロロエチレン	1.6	3.4	5.2
シス-1,2-ジクロロエチレン	4.3	5.7	1.8
クロホルム	8.2	4.5	1.5
1,1,1-トリクロロエタン	2.4	4.6	1.9
四塩化炭素	2.2	2.8	2.0
1,2-ジクロロエタン	4.7	6.7	0.9
ベンゼン	8.1	3.3	0.9
トリクロロエチレン	3.1	4.4	1.2
1,2-ジクロロプロパン	2.0	3.4	1.4
ブromoジクロロメタン	2.9	3.9	2.1
シス-1,3-ジクロロプロペン	3.9	2.2	2.9
トルエン	4.7	1.9	1.1
トランス-1,3-ジクロロプロペン	4.4	5.0	1.7
1,1,2-トリクロロエタン	4.5	3.9	2.7
テトラクロロエチレン	3.5	4.4	1.2
ジブromoクロロエタン	2.8	4.3	2.0
m,p-キシレン	3.6	4.5	1.2
o-キシレン	4.4	3.4	1.6
ブromoホルム	5.6	1.5	2.6
1,4-ジクロロベンゼン	5.8	3.0	1.9
2-MIB	3.9	1.4	0.1
ジェオスミン	3.3	2.5	2.2