

JMS-Q1000GC Application Data

ページ&トラップ-GC/MSによる1,4-ジオキサンと揮発性有機化合物の同時分析

1,4-ジオキサンは、平成15年の水道法改正に伴い基準項目として50 μ g/L(ppb)の基準値が設定されている。その分析方法は固相抽出-GC/MS法が採用され、MSTips No15でその分析例を紹介している。平成18年度には、固相抽出-GC/MS法以外に、揮発性有機化合物(以下VOCs)との同時分析を行う手段として、ページ&トラップ(以下P&T)-GC/MS法が追加された。そこで、“JMS-Q1000GC”を用いてページ&トラップGC/MS法による1,4-ジオキサンとVOCsの同時分析を行い、検量線の直線性と繰り返し測定の実験の再現性について検討したので報告する。

検量線の作成方法は、VOCs23成分混合標準溶液(1mg/mL)と1,4-ジオキサン標準品(1mg/mL)を1:10の濃度比で混合し、VOCs濃度で1000、100、10 μ g/mLになるようにメチルアルコールにて段階的に調整した。続いて市販のミネラルウォーターに上記のメタノール溶液を添加し、0.1、0.5、1、5、10、20ng/mL(以下ppb)の標準水溶液とした。なお、1,4-ジオキサンは、各水溶液においてVOCsの10倍濃度となる。

P&TおよびGC/MS条件を表1、2に示す。測定は塩析を行わず、1,4-ジオキサンとその内部標準物質である1,4-ジオキサン-d8、そしてその付近に検出されるブロモジクロロメタンのみSIM法で測定し、それ以外の成分はスキャン法にて測定を行った。なお、内部標準物質として添加した1,4-ジオキサン-d8とブロモフルオロベンゼンはそれぞれ5ppbになるように添加し、相対検量線法にて直線性を確認した。また、定量に用いた質量電荷比(m/z)は、水道法にて定められたものを使用した。

表3には各成分の保持時間を示す。全ての成分の分離は良好で、全体的にピーク形状も良好であった。またマススペクトルについても、全て正常なパターンが得られた。

次に、図1には1,4-ジオキサン(基準値50ppb)1ppbのSIMクロマトグラムとVOCsの基準項目の中で基準値がもっとも低い四塩化炭素(基準値20ppb)0.1ppbのマスクロマトグラムを示す。

表1 P&T条件

| | | | |
|-----------|--------|-------------------|--------|
| 試料量 | 5mL | トラップ管 | GLトラップ |
| クライオフォーカス | なし | ドライバース時間 | 3分 |
| 塩析 | なし | ドライバース流量 | 40mL/分 |
| マウント温度 | 60°C | テソープ温度 | 220°C |
| バルブ温度 | 200°C | テソープ時間 | 3分 |
| トランスファー温度 | 200°C | ベイク温度 | 230°C |
| mcs | なし | ベイク時間 | 20分 |
| ページ温度 | 40°C | ベイク温度 | 230°C |
| ページ時間 | 8分 | ベイク時間 | 20分 |
| ページ流量 | 40mL/分 | Desob Inert Press | 80kPa |

表2 GC/MS条件

| | |
|---------------------|--|
| カラム | Aquatic II 60m \times 0.32mm \times 1.8 μ m |
| 昇温条件 | 40°C(2分)-3°C/分-85°C(0分)-15°C/分-235°C(5分) |
| イオン化電流 | 100 μ A |
| イオン化エネルギー | 70 eV |
| 検出器電圧 | -1100V |
| イオン源温度 | 200°C |
| インターフェース温度 | 220°C |
| グループング (サイクルタイム) | 1グループ \rightarrow m/z 38~260(500ミリ秒) 2グループ \rightarrow m/z 58,64,83,85,88,96(各100ミリ秒) 3グループ \rightarrow m/z 38~260(500ミリ秒) |

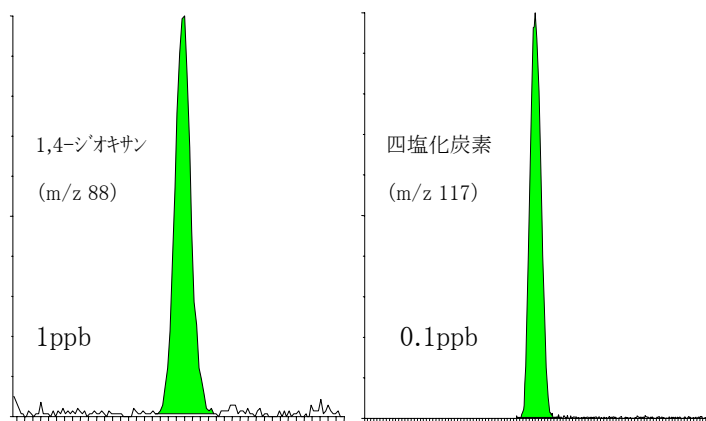


図1 1,4-ジオキサン 1ppb の SIM クロマトグラムと四塩化炭素 0.1ppb のマスクロマトグラム

これら 2 化合物において、基準値の 1/20、1/50 にもかかわらず、定量可能な感度が得られていることを確認した。また、この 2 化合物以外についても低濃度にもかかわらず、十分良好な感度が得られていることを確認した。

図2には 1,4-ジオキサンおよび四塩化炭素における検量線を示す。測定した VOCsは、相関係数 R=0.998～0.9999 の範囲で、良好な相関性が得られた。

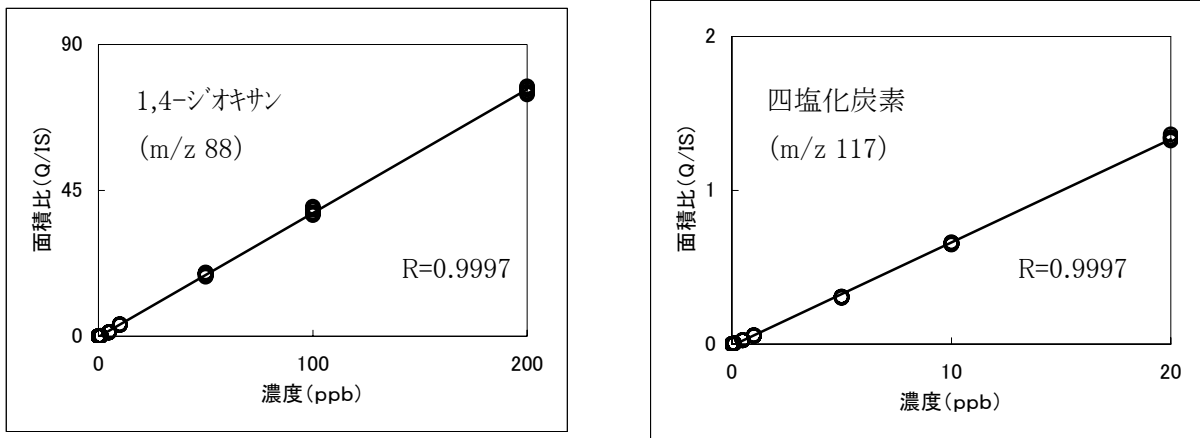


図2 1,4-ジオキサン(左)、四塩化炭素(右)の検量線

表3には、1,4-ジオキサンと VOCsの各成分・各濃度を6回連続測定することにより、得られたピーク面積比の変動係数(CV%)を示した。水道法では、有機物の項目については、基準値の 1/10 付近の定量値の変動係数(CV%)が 20%以内と定められている。今回の結果において、全ての濃度で 11%以内と、公定法で定められた変動係数を十分満足する結果が得られた。

以上の結果により、P&Tを用いた1,4-ジオキサンと VOCsの同時分析は、水道法で規制されている精度と感度を十分に満たす結果であることがわかった。

表3 1,4-ジオキサンとVOCsの保持時間と再現性

| 化合物名 | 保持時間 | CV% | | | | | |
|-------------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| | | 0.1ppb | 0.5ppb | 1ppb | 5ppb | 10ppb | 20ppb |
| 1,1-ジクロロエチレン | 6:43 | 2.3 | 1.2 | 2.5 | 1.5 | 1.6 | 1.8 |
| ジクロロメタン | 7:48 | 3.2 | 1.0 | 0.4 | 1.0 | 1.3 | 1.9 |
| トランス-1,2-ジクロロエチレン | 8:18 | 2.3 | 1.1 | 2.2 | 1.4 | 1.6 | 2.1 |
| シス-1,2-ジクロロエチレン | 10:32 | 1.1 | 1.0 | 1.5 | 1.1 | 1.3 | 2.0 |
| クロホルム | 11:01 | 5.4 | 2.5 | 0.9 | 0.7 | 0.7 | 2.3 |
| 1,1,1-トリクロロエタン | 11:46 | 1.9 | 0.7 | 2.7 | 0.8 | 0.8 | 1.1 |
| テトラクロロメタン | 12:22 | 1.8 | 0.7 | 3.3 | 0.9 | 0.8 | 1.0 |
| ベンゼン | 12:59 | 1.3 | 0.8 | 1.2 | 1.4 | 1.4 | 1.8 |
| 1,2-ジクロロエタン | 13:23 | 1.4 | 1.0 | 2.7 | 0.8 | 0.9 | 2.2 |
| テトラクロロエチレン | 14:54 | 2.2 | 1.1 | 2.1 | 1.2 | 1.2 | 1.5 |
| 1,2-ジクロロプロパン | 15:42 | 1.9 | 1.2 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 2.3 |
| ブromoジクロロメタン | 16:34 | 1.9 | 0.7 | 1.6 | 0.7 | 0.6 | 1.5 |
| シス1,3-ジクロロプロパン | 18:11 | 3.1 | 1.1 | 1.7 | 0.9 | 1.7 | 1.3 |
| トルエン | 18:52 | 10.8 | 5.7 | 2.8 | 0.7 | 1.0 | 0.8 |
| トランス1,3-ジクロロプロパン | 19:41 | 4.3 | 1.4 | 2.6 | 1.0 | 1.7 | 1.6 |
| 1,1,2-トリクロロエタン | 20:05 | 1.2 | 0.9 | 2.2 | 1.4 | 1.5 | 1.6 |
| テトラクロロエチレン | 20:22 | 1.9 | 1.1 | 1.6 | 1.5 | 1.6 | 1.2 |
| ジブromoクロロエタン | 21:13 | 1.5 | 0.9 | 2.2 | 1.1 | 0.8 | 1.1 |
| m,p-キシレン | 22:28 | 1.1 | 0.5 | 1.8 | 0.9 | 1.1 | 0.8 |
| o-キシレン | 23:18 | 1.3 | 0.7 | 1.7 | 0.7 | 1.6 | 0.6 |
| ブromoホルム | 24:14 | 2.2 | 1.2 | 2.5 | 2.0 | 1.7 | 2.2 |
| 1,4-ジクロロベンゼン | 26:25 | 1.4 | 0.8 | 1.4 | 0.8 | 1.4 | 0.6 |
| 化合物名 | 保持時間 | CV% | | | | | |
| | | 1ppb | 5ppb | 10ppb | 50ppb | 100ppb | 200ppb |
| 1,4-ジオキサン | 16:48 | 3.0 | 2.4 | 2.6 | 2.5 | 2.6 | 1.1 |