

# Application News

## No. M267

ガスクロマトグラフィー質量分析  
Gas Chromatography Mass Spectrometry

### ヘッドスペースー GC-MS/MS による 水中の揮発性有機化合物の超高速分析

Ultra Fast Analysis of Volatile Organic Compounds in Water Using Headspace – GC-MS/MS

水道水や環境水中の揮発性有機化合物 (VOCs) は、ヘッドスペースー GC/MS 法やパージ・トラップー GC/MS 法により分析されます。これらの VOCs の多くは水に対する溶解性が低く揮散しやすいため、採水後、速やかに分析する必要があります。

そのため、一度に分析する検体数が多い場合は、分析時間をできるだけ短くすることが望まれます。しかし、分析時間を短縮化していくと、一部の対象成分や内部標準物質が GC で分離できず、しかも、シングル MS でも選択的に検出できないため、たとえば、ヘッドスペースー GC-MS 法では、1 時間当たりの処理検体数は 5 検体が限界となります。

そこで、MS に比べ選択性の高いトリプル四重極型質量分析計 MS/MS を用いて検討しました。その結果、分析時間を短縮でき、1 時間当たりの処理検体数を 8 検体にすることができました。

T. Kondo

#### ■ 標準試料の調製

Preparation of Standard Solution

##### 標準液の調製

26 種 VOCs の標準試料は、25 種揮発性有機化合物混合標準液 (コード No. 224-01581, 和光純薬工業), 塩化ビニル標準液 (コード No. 515-01081, 和光純薬工業) および 1,4-ジオキサン標準液 (コード No. 049-28791, 和光純薬工業) を使用しました。また、4 種内部標準物質については、塩化ビニル-d3 標準液 (コード No. 512-36141, 和光純薬工業), *p*-プロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液 (コード No. 029-15021, 和光純薬工業) および 1,4-ジオキサン-d8 標準液 (コード No. 042-29021, 和光純薬工業) を使用しました。

検量線作成用 26 種 VOCs 混合標準液は、0.5, 2.5, 5, 25, 50 µg/mL (1,4-ジオキサンのみ 10 倍量) で調製し、4 種混合内部標準液は塩化ビニル-d3 が 1 µg/mL, *p*-プロモフルオロベンゼンとフルオロベンゼンが 0.5 µg/mL, 1,4-ジオキサン-d8 が 5 µg/mL となるように調製しました。

##### 標準試料の調製

市販のミネラルウォーター 10 mL に 300°C で加熱処理した塩化ナトリウム 3 g を加え、検量線作成用 26 種 VOCs 混合標準液をそれぞれ 2 µL 添加し、0.1, 0.5, 1, 5, 10 µg/L (1,4-ジオキサンのみ 10 倍量) で調製し、4 種混合内部標準液を 40 µL 添加し、すべての検量線標準試料系列で塩化ビニル-d3 が 4 µg/L, *p*-プロモフルオロベンゼンとフルオロベンゼンが 2 µg/L, 1,4-ジオキサン-d8 が 20 µg/L となるように調製しました。

#### ■ 分析条件

Analytical Conditions

ヘッドスペースガスサンプラー : HS-20  
トリプル四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計 : GCMS-TQ8030

##### HS

モード : ループ (容量 1 mL)  
オープン温度 : 70 °C  
サンプルライン温度 : 200 °C  
トランスファーライン温度 : 200 °C  
バイアル加圧用ガス圧力 : 50 kPa  
バイアル保温時間 : 30 min  
バイアル加圧時間 : 0.5 min  
加圧平衡化時間 : 0.05 min  
ロード時間 : 0.25 min  
ロード平衡化時間 : 0.05 min  
注入時間 : 0.1 min  
ニードルフラッシュ時間 : 2 min

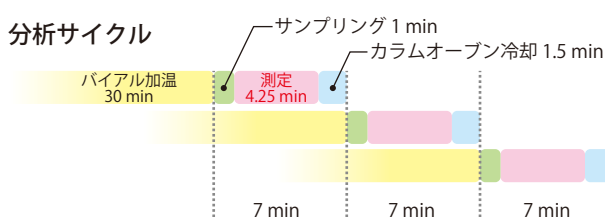
##### GC

カラム : Rxi – 624SiIMS  
(20 m × 0.18 mm I.D., 1 µm)  
注入モード : スプリット  
スプリット比 : 30  
制御モード : 線速度 (50 cm/秒)  
オープン温度 : 70 °C → 40 °C/min → 220 °C (0.5 min)

##### MS

イオン源温度 : 200 °C  
インターフェース温度 : 230 °C  
チューニングモード : 高感度  
測定モード : MRM モード  
ループレタイム : 0.15 秒

#### 分析サイクル



## 結果

### Results

ヘッドスペース-GC-MSで5 µg/Lの標準試料を測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラムをFig. 1に示します。複数のピークで重なりが認められましたが、適切な *m/z* を選択することによって分離することができました。しかし、Fig. 2 (上) に示すように内部標準物質として使用した1,4-ジオキサン-d8と対象成分である1,2-ジクロロプロパンは、適切な *m/z* がなく分離することが困難でした。また、水や空気などとほぼ同じ時間に溶出する塩化ビニルおよび塩化ビニル-d3はベースラインが変動しました。これらの

成分についてGC-MS/MSのMRMモードを用いて測定した結果をFig. 2 (下) に示します。1,4-ジオキサン-d8と1,2-ジクロロプロパンは選択的に検出でき、また、塩化ビニルおよび-d3は安定したベースラインになりました。MRMモードでの定量性を確認するために、繰り返し分析精度と検量線の直線性(相関係数: R)をTable 1に示します。検量線の直線性は、全ての成分について0.999以上でした。また、繰り返し分析精度は10.6% (プロモホルム) 以下と良好な結果が得られました。

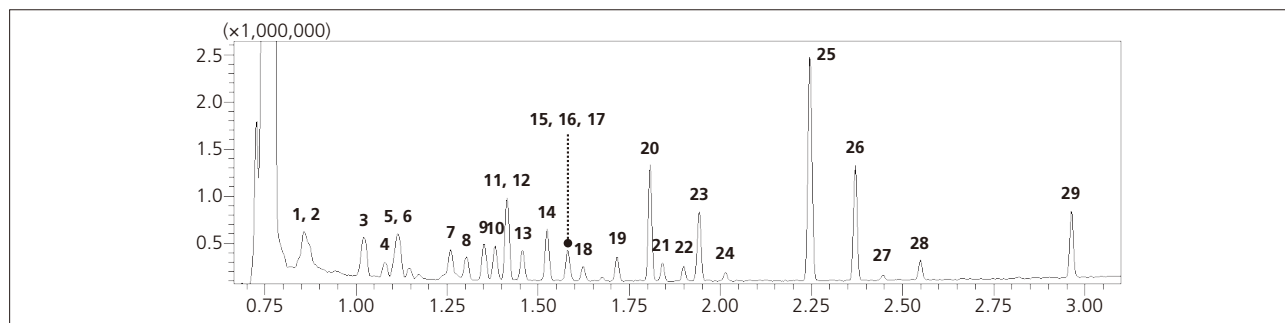


Fig. 1 トータルイオンカレントクロマトグラム  
Total Ion Current Chromatogram

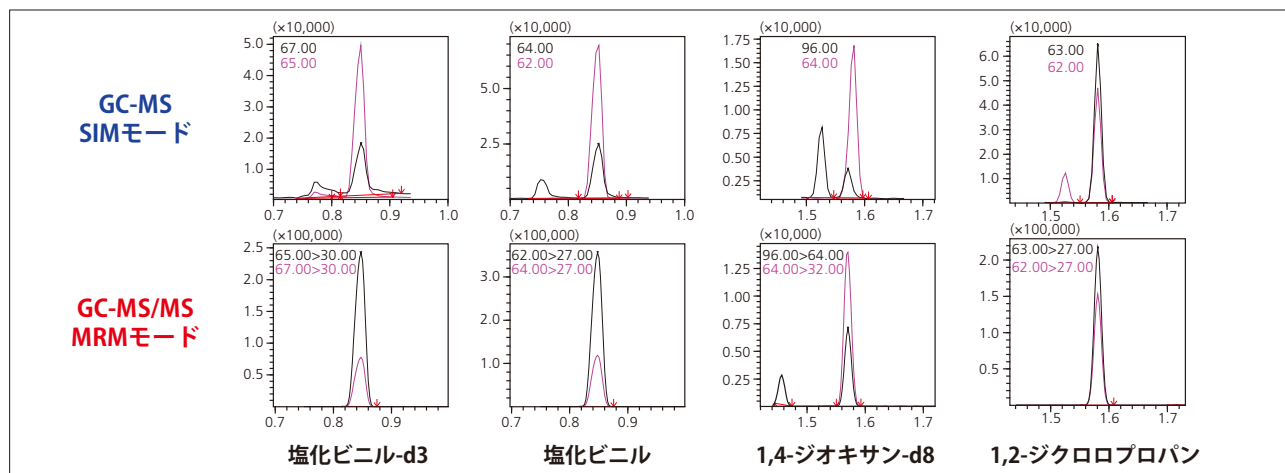


Fig. 2 SIM クロマトグラム (上) および MRM クロマトグラム (下)  
SIM Chromatogram (Top) and MRM Chromatogram (Bottom)

Table 1 繰り返し分析精度および検量線の直線性 (0.1 µg/L, 1,4-ジオキサン: 5 µg/L)  
Repeatability and Linearity of Calibration Graph (0.1 µg/L, 1,4-Dioxane: 5 µg/L)

ピーク No.	化合物名	%RSD	相関係数: R	ピーク No.	化合物名	%RSD	相関係数: R
1	塩化ビニル-d3 (ISTD)	—	—	16	1,2-ジクロロプロパン	6.77	0.9997
2	塩化ビニル	2.13	0.9997	17	1,4-ジオキサン	9.71	0.9999
3	1,1-ジクロロエチレン	4.28	0.9998	18	プロモジクロロメタン	6.34	0.9996
4	ジクロロメタン	5.57	0.9997	19	シス-1,3-ジクロロプロペン	4.51	0.9995
5	メチル-t-ブチルエーテル	5.02	0.9997	20	トルエン	7.21	0.9996
6	トランス-1,2-ジクロロエチレン	5.53	0.9996	21	トランス-1,3-ジクロロプロペン	4.23	0.9994
7	シス-1,2-ジクロロエチレン	5.17	0.9996	22	1,1,2-トリクロロエタン	4.91	0.9994
8	クロロホルム	9.47	0.9995	23	テトラクロロエチレン	5.36	0.9996
9	1,1,1-トリクロロエタン	3.63	0.9995	24	ジブロモクロロメタン	8.08	0.9996
10	四塩化炭素	1.32	0.9997	25	<i>m,p</i> -キシレン	4.06	0.9997
11	1,2-ジクロロエタン	8.71	0.9993	26	<i>o</i> -キシレン	2.76	0.9997
12	ベンゼン	6.13	0.9996	27	プロモホルム	10.6	0.9996
13	フルオロベンゼン (ISTD)	—	—	28	4-プロモフルオロベンゼン (ISTD)	—	—
14	トリクロロエチレン	3.81	0.9996	29	1,4-ジクロロベンゼン	1.22	0.9998
15	1,4-ジオキサン-d8 (ISTD)	—	—				

## 結論

### Conclusions

HS-20 - GCMS-TQ8030 のMRMモードの条件を最適化することで、感度および分離を損なわず、さらに分析サイクルを7分まで短縮することができ、1時間当たり8検体を処理することができました。本手法は、十分な分析精度を確保できました。

注) GC-MS/MSを用いたVOCs分析は、公定法には採用されていません。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行: 2013年12月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。