

Application Data Sheet

No. 130

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

多機能注入口OPTIC-4を用いたシャンプー中の1, 4-ジオキサン分析

Determination of 1,4-dioxine in shampoo using multimode inlet OPTIC-4

多機能注入口OPTIC-4の注入モードの一つであるDMI (Difficult matrix introduction) は前処理の簡便化に有効です。試料を入れたマイクロバイアルをライナー内にセットし、注入口でライナーを加熱し目的成分をカラムに導入する方法です。注入口温度を調整することによって不揮発成分をマイクロバイアルに残すことができるために、簡便な前処理でGC/MS測定が可能です。

DMIを用いシャンプー中の1, 4-ジオキサンを簡便に定量する方法を検討しました。1, 4-ジオキサンはシャンプーや食器用洗剤などの主成分である界面活性剤の製造工程において副生成物としてごく微量含有されることがあります。また、ヒトへの発がん性が疑われています。分析法としては、ヘッドスペース法による方法がありますが、今回はDMIを用いて簡便な定量法を検討しました。また、検査サンプル数が多い場合を想定してAOC-6000で連続自動分析を検討しました。

実験

市販のシャンプー1.00 gを3本のバイアル瓶にそれぞれはかり取り、超純水を1.00 g添加し、2本のバイアルには1,4-ジオキサンが2.00 µg/mlと50.00 µg/mlになるように1,4-ジオキサン溶液をそれぞれ添加しました。更に、3本すべてのバイアルに1, 4-ジオキサン-d8が10.00 µg/mlになるように1,4-ジオキサン-d8溶液を添加しました。その後、十分に攪拌しました。得られた試料3.0 µlをマイクロバイアルに注入し、マイクロバイアルをセットしたライナーに注入口シール用Oリングを通し、両端にキャップをし、AOC-6000のラックにセットしGC/MSで連続自動分析をしました。

Table 1 分析条件

装置

注入口:	OPTIC-4
ライナー:	L100011, DMI liner with taper
GC-MS:	GCMS-QP2020
オートサンプラー:	AOC-6000 (LINEX-2 およびCDC Station付き)
カラム:	SH-Rxi-5SilMS (0.25 mm x 30 m, df=0.25 µm)

[Injector]

Vent time:	1分
Method Type:	Split
Equilibration Time:	5秒
End Time:	16分
気化室温度:	35°C (10秒) → (50°C/ 秒) → 120°C (1分) → 35°C
キャリアガス:	ヘリウム
Carrier Control Mode:	Flow Control
Start Column Flow:	1.2 ml/min
End Column Flow:	1.2 ml/min
Initial Split Flow:	250 ml/min
Split Flow:	24 ml/min
Septum Purge Flow:	10 ml/min
Cryotrap:	-100°C (100秒) → (50°C/ 秒) → 220°C

[GC]

カラムオープン温度:
40°C (8分) → (30°C/ 分) → 220°C (1分)

[MS]

インターフェース温度:	250°C
イオン源温度:	200°C
データ採取時間:	1- 5分
測定モード:	SIM
1,4-ジオキサン	m/z 88, 58, 43
1,4-ジオキサン-d8	m/z 96, 64, 46
イベント時間:	0.2秒
検出器電圧:	Relative to the Tuning Result 0 kV

分析結果

1,4-ジオキサン2.00 µg/mlと50.00 µg/mlを含むサンプルを分析して得られたSIMクロマトグラムをFig. 1と2にそれぞれ示します。また、1,4-ジオキサンの m/z 88とそれに対応する1,4-ジオキサン-d8の m/z 96のピーク面積比から濃度を算出した結果をTable 1に示します。

サンプルに添加した1,4-ジオキサンの回収率を計算すると、2.00 µg/ml添加では102.0%、50.00 µg/ml添加では100.6%という良好な結果が得られました。

また分析後、マイクロバイアルには白濁色の固体が内面に付着していました。

以上の結果より、数µg/mlまで高感度で測定が可能であり、また、同位体の1,4-ジオキサン-d8を添加することによって良好な定量を行えることが明らかになりました。

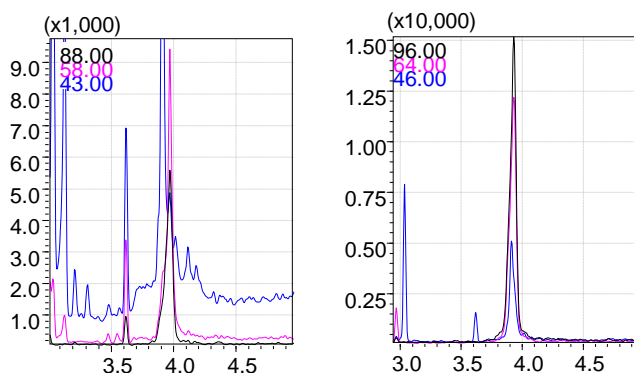


Fig. 1 2.00 µg/ml添加サンプルの1,4-ジオキサン(左)と1,4-ジオキサン-d8(右)SIMクロマトグラム

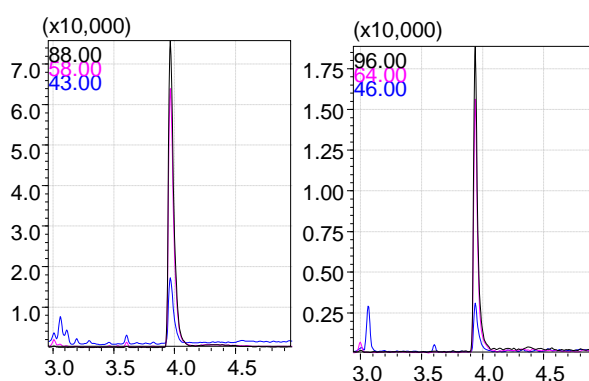


Fig. 2 50.00 µg/ml添加サンプルの1,4-ジオキサン(左)と1,4-ジオキサン-d8(右)SIMクロマトグラム

Table 1 定量結果

サンプル	濃度 µg/ml	ブランク補正濃度 µg/ml	回収率 %
サンプル	1.57		
2.00 µg/ml添加サンプル	3.61	2.04	102.0
50.00 µg/ml添加サンプル	51.88	50.31	100.6

まとめ

OPTIC-4のDMIモードを用いサンプル中の1,4-ジオキサンの簡便な定量法を検討しました。前処理にはサンプル1.00 gを超純水1.00 gで希釈後、1,4-ジオキサン-d8を添加し、3 µlをマイクロバイアルに注入するという簡便な方法を採用しました。注入口温度を120°Cとすることによって、サンプルに含まれカラム汚染の原因となる高沸点物をマイクロバイアルに留めることができました。

また、検量線作成用の標準試料を分析することなく、添加した同位体1, 4-ジオキサン-d8によって良好な定量値が得られました。多点の検量線を作成して定量するヘッドスペース法に比べ簡便に定量できました。

DMIモードは温度差を利用してカラムの劣化の原因となる高沸点成分から分析対象成分を選択的に熱抽出することができ、前処理の簡便化に有効です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原著者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。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。