

JMS-Q1000GC Application Data

## 新水道法に基づくフェノール類の測定 ～ハロ酢酸、ホルムアルデヒド、フェノール類の同一カラムによる測定～

平成 16 年 4 月より施行された新しい水道水質基準では、フェノール類として、フェノール、2-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、そして 2,4,6-トリクロロフェノールの 6 種類の化合物が対象となり、その測定方法は固相抽出-誘導体化-GC/MS 法が採用されている。また定量計算に関しては、6 種類それぞれの濃度をフェノールに換算し、それらの濃度の合計がフェノール類としての濃度となり、その基準値は 0.005mg/L と定められている。これまでフェノール類の分析例としては、MSTips No.19 で最適条件の検討を報告している。また MSTips No.26 では、フェノール類と化学的性質の類似しているハロ酢酸とホルムアルデヒドについて、同一のキャピラリーカラム(DB1 30m×0.32mm×5 μm)による測定例を報告している。そこでフェノール類についても、ホルムアルデヒドやハロ酢酸と同一のカラムで測定が可能であれば作業効率の向上が期待されることから、GC/MS に”JMS-Q1000GC”を用い、上記と同一のキャピラリーカラムによるフェノール類の測定条件を検討し、感度や再現性について良好な結果が得られたので報告する。

定法によるとフェノール類の検量線作成方法は、段階的に濃度調整した標準水溶液を検水として、固相抽出そして誘導体化を行なった後、GC/MS 測定することになっている。しかし今回は、固相抽出を行わずに段階的に濃度調整したフェノール類標準溶液を直接ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアミド(BSTFA)で誘導体化し検量線用の標準溶液とした。従って、今回の測定結果では、固相抽出に起因する誤差および回収率の低下などの要因は加味されておらず、装置そのものの感度および再現性を評価した結果といえる。

水道法では、各項目において、GC/MS に要求される検出下限値は基準値の 1/10 以下である。

表 GC/MS条件

| <GC条件>     |                          |
|------------|--------------------------|
| 注入口温度      | 250°C                    |
| 注入方法       | スプリットレス法                 |
| 注入量        | 1 μL                     |
| 分離カラム      | DB1 30m × 0.32mm × 5 μm  |
| オープン温度     | 50°C(1分)-7°C/分-250°C(2分) |
| He流量       | 1.5mL/分                  |
| <MS条件>     |                          |
| イオン源温度     | 230°C                    |
| インターフェース温度 | 230°C                    |
| イオン化電流     | 200 μA                   |
| イオン化電圧     | 70eV                     |
| 検出器電圧      | -2000V                   |
| 質量範囲       | m/z60~300(500ミリ秒)        |

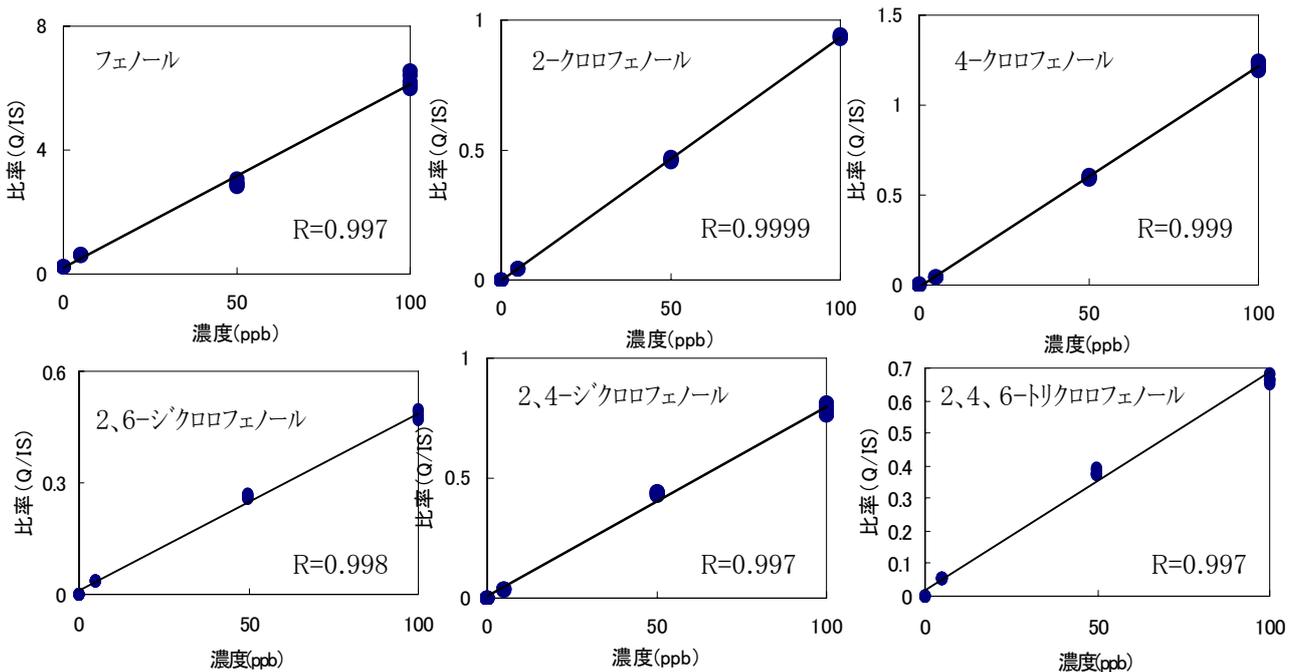


図 1 フェノール類の検量線結果

従って、フェノール類においては、分析方法の前処理における濃縮倍率(約 500 倍)を掛け合わせると、基準値は 2.5mg/L、そして検出下限は 0.25mg/L になり、これらの濃度が前処理における回収率を 100%と仮定したときの GC/MS に要求される感度となる。また前述したように、フェノール類は 6 成分を合計した濃度となるので、この濃度よりも更に低い濃度まで測定可能でなければならない。

検量線は 0、5、50、100 μg/L の 4 濃度で作成し、各濃度で 5 回連続測定した。図 1 にフェノール類の検量線を示す。図 1 に示したように全ての化合物において、相関係数 0.997~0.9999 と良好な直線性が得られた。

次に基準値の 1/500 の濃度である 5 μg/L のそれぞれのマスキロマトグラムを図 2 に示す。図 2 に示すように、5 μg/L においても定量可能な感度が得られていた。

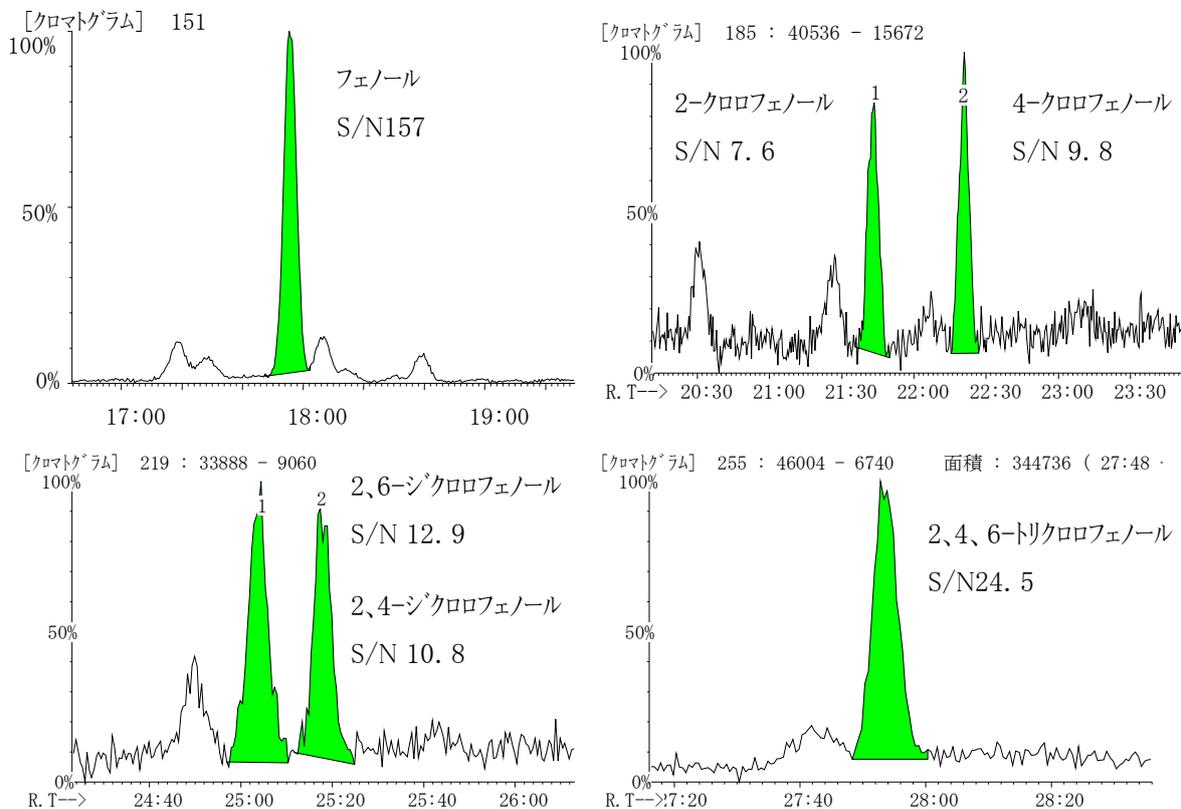


図 2 5 μg/L におけるフェノール類のマスキロマトグラム

次に、5 回の連続測定を行い、図 1 に示した検量線から各試料濃度の定量値を求め、再現性の評価を行った結果を表 1 に示す。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 値) が 20% 以内と定められている。それに対し、表 1 に示したように、全ての濃度で CV 値 10% 以内と良好な再現性が得られた。

以上の結果より、今回の測定条件を用いることにより、ハロ酢酸、ホルムアルデヒド、フェノール類を同一のキャピラリーカラムで測定可能であることが確認された。

表 1 再現性結果

|                               | 1回目    | 2回目   | 3回目   | 4回目   | 5回目   | 平均    | 標準偏差 | CV% |
|-------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|
| フェノール<br>(m/z 151)            | 5ppb   | 6.5   | 6.2   | 6.9   | 6.6   | 6.1   | 0.3  | 5.0 |
|                               | 50ppb  | 44.3  | 43.9  | 45.5  | 45.7  | 47.9  | 1.6  | 3.4 |
|                               | 100ppb | 97.1  | 98.9  | 100.7 | 106.9 | 104.3 | 4.0  | 3.9 |
| 2-クロロフェノール<br>(m/z 185)       | 5ppb   | 4.5   | 4.6   | 4.7   | 4.4   | 4.6   | 0.1  | 2.5 |
|                               | 50ppb  | 49.5  | 48.4  | 49.0  | 49.4  | 50.2  | 0.7  | 1.3 |
|                               | 100ppb | 99.8  | 99.6  | 99.1  | 100.7 | 99.9  | 0.6  | 0.6 |
| 4-クロロフェノール<br>(m/z 185)       | 5ppb   | 3.5   | 3.5   | 3.3   | 3.3   | 3.4   | 0.1  | 2.9 |
|                               | 50ppb  | 48.6  | 47.7  | 48.1  | 48.9  | 49.6  | 0.7  | 1.5 |
|                               | 100ppb | 101.2 | 99.6  | 97.9  | 96.8  | 100.7 | 1.9  | 1.9 |
| 2,6-ジクロロフェノール<br>(m/z 219)    | 5ppb   | 5.2   | 5.4   | 5.3   | 5.3   | 5.4   | 0.1  | 1.6 |
|                               | 50ppb  | 54.3  | 53.6  | 52.2  | 51.9  | 52.8  | 1.0  | 1.9 |
|                               | 100ppb | 102.0 | 100.3 | 96.2  | 95.9  | 98.2  | 2.6  | 2.7 |
| 2,4-ジクロロフェノール<br>(m/z 219)    | 5ppb   | 3.7   | 3.2   | 3.6   | 3.6   | 3.8   | 0.2  | 6.4 |
|                               | 50ppb  | 55.1  | 54.7  | 53.6  | 54.6  | 53.2  | 0.8  | 1.5 |
|                               | 100ppb | 102   | 99.5  | 95.6  | 97.2  | 95.4  | 2.8  | 2.9 |
| 2,4,6-トリクロロフェノール<br>(m/z 255) | 5ppb   | 5.1   | 5.1   | 5.2   | 4.9   | 5.6   | 0.3  | 5.0 |
|                               | 50ppb  | 55.4  | 53.2  | 54.8  | 53.5  | 53.3  | 1.0  | 1.8 |
|                               | 100ppb | 102.9 | 98.7  | 94.9  | 96.4  | 96.9  | 3.1  | 3.1 |