

## ハイエンドGC-QMSを利用した水質分析における業務効率化

～ダブルカラム接続によるVOC、カビ臭、ハロ酢酸類、ホルムアルデヒド、フェノール類のScan定量～

関連製品：質量分析計(MS)

### 1.はじめに

水道法第4条に基づく「水質基準に関する省令」で規定される水質基準のうち、19項目がGC-MS法を検査方法として採用している。さらにGC-MS法が対象の19項目は、Figure 1に示すように揮発性有機化合物（以後、VOCと省略）、カビ臭気原因物質（以後、カビ臭と省略）、ハロ酢酸類、ホルムアルデヒド、フェノール類といった5種類の化合物群に大別され、それぞれに検査方法として異なる告示法が設定されている。弊社では水質分析における業務効率化を目的として、中極性カラムによるVOCとカビ臭の同一カラム分析をMSTips No.334、そして無極性カラムによるハロ酢酸類、ホルムアルデヒド、フェノール類の同一カラム分析をMS Tips No.325としてそれぞれ報告してきた。

今回、弊社が2021年度に上市した第6世代のハイエンドGC-QMSである「JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta」を用いて、中極性カラムと無極性カラムの同時接続により1台の装置で水質基準のGC-MS対象項目全てを測定可能とするシステムを構築したので報告する。また、新たにアタッチメントとして用意される「高性能EIイオン源：EPIS」を使用することで、従来のSIM定量における煩雑な条件設定が不要となるScan定量が可能となったので併せて報告する。

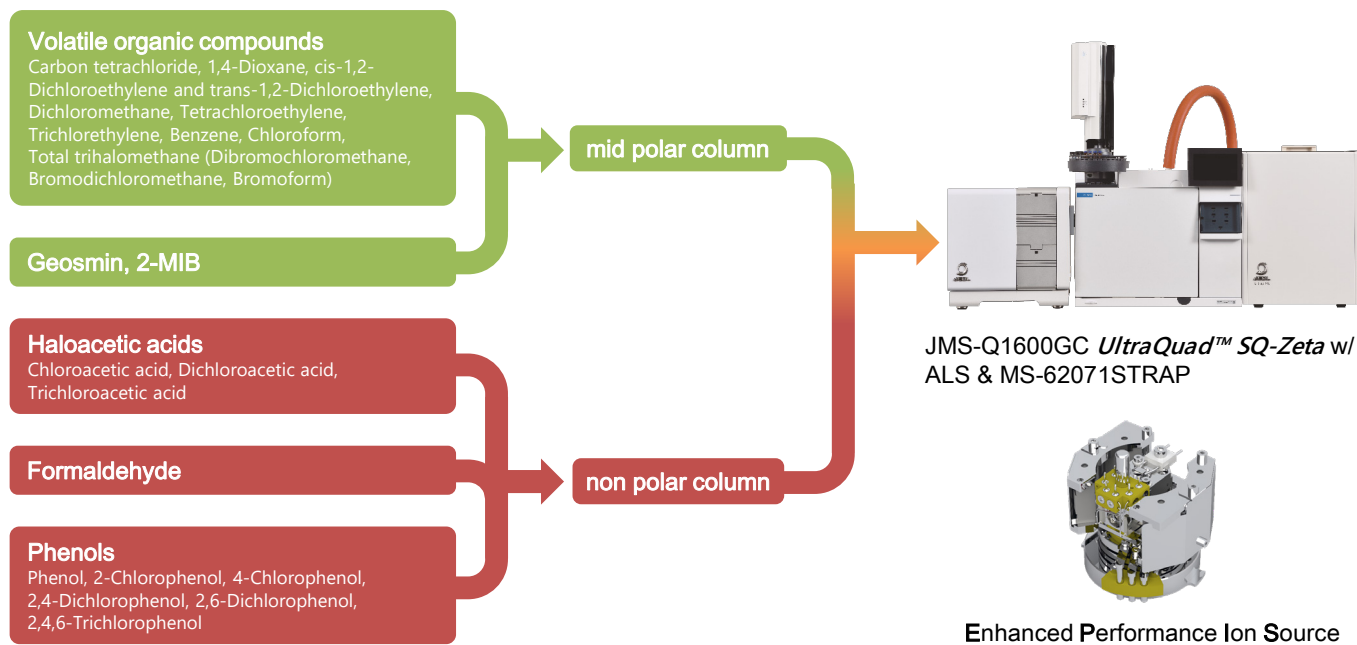


Figure 1. Measurement items by GC-MS method in Japanese drinking water regulation

### 2.測定

#### 2.1.サンプル調整

**VOC**：3gの塩化ナトリウムと精製水10mLを量り入れたヘッドスペース用バイアルに、1,4-ジオキサンを除くVOCを0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 μg/L、1,4-ジオキサンを1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 μg/Lとなるよう添加し、調整した。内部標準物質は、各測定試料にフルオロベンゼンとp-ブロモフルオロベンゼンを2.5 ppb、1,4-ジオキサン-d8を200 μg/Lの濃度になるよう添加した。**カビ臭**：4.5gの塩化ナトリウムと精製水10mLを量り入れたヘッドスペース用バイアルに、2-メチルイソボルネオール(以後、2-MIBと省略)とジオスミンを1, 2, 5, 10 ng/Lとなるよう添加し、調整した。内部標準物質は、2,4,6-トリクロロアニソール-d3を20ng/Lの濃度になるよう添加した。**ハロ酢酸類**：誘導体化処理後の化合物であるクロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸メチル、トリクロロ酢酸メチルについて、処理前の検水中のハロ酢酸の濃度として0.002, 0.004, 0.008, 0.02, 0.04 mg/Lとなるよう、MTBEで段階的に希釈して調整した。内部標準物質は、各測定試料に1,2,3-トリクロロプロパンを0.1 mg/Lの濃度となるように添加した。**ホルムアルデヒド**：誘導体化処理後の化合物であるPFBOA-ホルムアルデヒドについて、処理前の検水中のホルムアルデヒドの濃度として0.002, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 mg/Lとなるよう、n-ヘキサンで段階的に希釈して調整した。内部標準物質は、各測定試料に1-クロロデカン0.1 mg/Lの濃度となるように添加した。**フェノール類**：フェノール、2-クロロフェノール、

Copyright © 2021 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。



4-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノールを、処理前の検水中の濃度として0.0005, 0.001, 0.005, 0.01 mg / Lとなるよう、酢酸エチルで段階的に希釈した後、分取した溶液1 mLにN,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドを50 µL添加し、1時間静置したものを検液とした。内部標準物質は、アセナフテン-d10を0.2 mg / Lの濃度となるように添加した。

## 2.2.測定条件

サンプルの測定条件をTable1に示した。測定条件のうち、MS側のデータ取得は、Scanモードを使用した。Scanモードは、SIMに比べて感度面では不利なもの、SIMに必要な測定条件作成が不要なため、分析業務におけるワークフローは単純化される。今回、高性能EIイオン源:EPISを使用することで、高感度測定とオペレーションコスト削減の両方を可能とする測定条件を採用した。

Table 1. Measurement condition

		VOC	Geosmin, 2-MIB	Haloacetic acids	Formaldehyde	Phenols
HS	Sample temp.	70°C	80°C			
	Heating time	30 min				
	Sampling mode	Trap(3 times)				
GC	Column	DB-1301 (Agilent Technologies, Inc.), 60 m x 0.32 mm id, 1 µm film thickness		InertCap 1MS(GL Sciences Inc. ), 30 m x 0.25 mm id, 1 µm film thickness		
	Oven	40°C for 3 min, to 100°C at 5°C / min, to 250°C at 10°C / min, and hold for 5 min		40°C for 8 min, to 250°C at 15°C / min, and hold for 3 min	50°C for 1 min, to 250°C at 15°C / min, and hold for 5 min	70°C for 1 min, to 250°C at 15°C / min, and hold for 5 min
	Carrier gas	83.44 kPa (Constant Pressure)		1mL / min (Constant Flow)		
	Inlet temp.			250°C		
	Injection mode			Splitless		
	Injection volume			2 µL		
MS	Interface temp.	250°C				
	Ion source temp.	250°C				
	Ionization current	50 µA	100 µA	100 µA	50 µA	100 µA
	Ionization energy	70 eV				
	Acquisition mode	Scan				
	Scan range	m/z 45 ~ 200	m/z 80 ~ 230	m/z 40 ~ 160	m/z 33 ~ 230	m/z 33 ~ 300

## 3.測定結果

測定対象成分について、検量線の相関係数と検量線の下限濃度をn=5で連続測定した際の定量値の変動係数(以後、C.V.と省略)をTable 2に示した。また、VOCの1,4-ジオキサン、カビ臭気原因物質の2-メチルイソボルネオール、ハロ酢酸類のクロロ酢酸、フェノール類の2,4,6-トリクロロフェノールについては検量線をFigure 2、検量線の下限濃度のクロマトグラムをFigure 3に示した。Table 2に示した相関係数及び全ての成分で0.999以上であり、今回調整した濃度範囲において良好な直線性が得られている。また、下限濃度における変動係数についても全ての成分で5%以下であり、水質検査において必要とされる感度指標となる基準値の1/10の濃度を十分に測定可能であることが示された。

Table 2. Correlation Coefficient and Coefficient of Variation (C.V.) of each compound.

Compound Name	Correlation Coefficient	C.V. (%)	Sample Conc. (µg / L)	Standard Value (µg / L)	Compound Name	Correlation Coefficient	C.V. (%)	Sample Conc. (µg / L)	Standard Value (µg / L)
Carbon tetrachloride	0.9998	2.0	0.1	2	Total trihalomethane		1.6	0.4	100
1,4-dioxane	0.9999	3.4	1	50	Trichloroacetic acid	0.9997	0.8	2	30
trans-1,2-dichloroethylene	0.9999				Bromodichloromethane	0.9999	1.8	0.1	30
cis-1,2-dichloroethylene	0.9999				Bromoform	0.9990	2.5	0.1	90
1,2-dichloroethylene		0.8	0.2	40	Formaldehyde	0.9999	0.7	1	80
Dichloromethane	0.9997	3.4	0.1	20	2-Methylisoborneol	0.9992	4.3	0.001	0.01
Tetrachlorethylene	0.9998	0.9	0.1	10	Geosmin	0.9995	1.6	0.001	0.01
Trichlorethylene	0.9999	1.4	0.1	10	Phenol	0.9988	0.9	0.5	5
benzene	0.9999	1.0	0.1	10	2-Chlorophenol	0.9998	0.5	0.5	
Chloroacetic acid	0.9998	2.6	2	20	4-Chlorophenol	0.9998	0.6	0.5	
Chloroform	0.9999	1.0	0.1	60	2,6-dichlorophenol	0.9999	0.9	0.5	
Dichloroacetic acid	0.9999	1.9	2	30	2,4-dichlorophenol	0.9999	0.2	0.5	
Dibromochloromethane	0.9997	2.6	0.1	100	2,4,6-Trichlorophenol	0.9999	3.7	0.5	

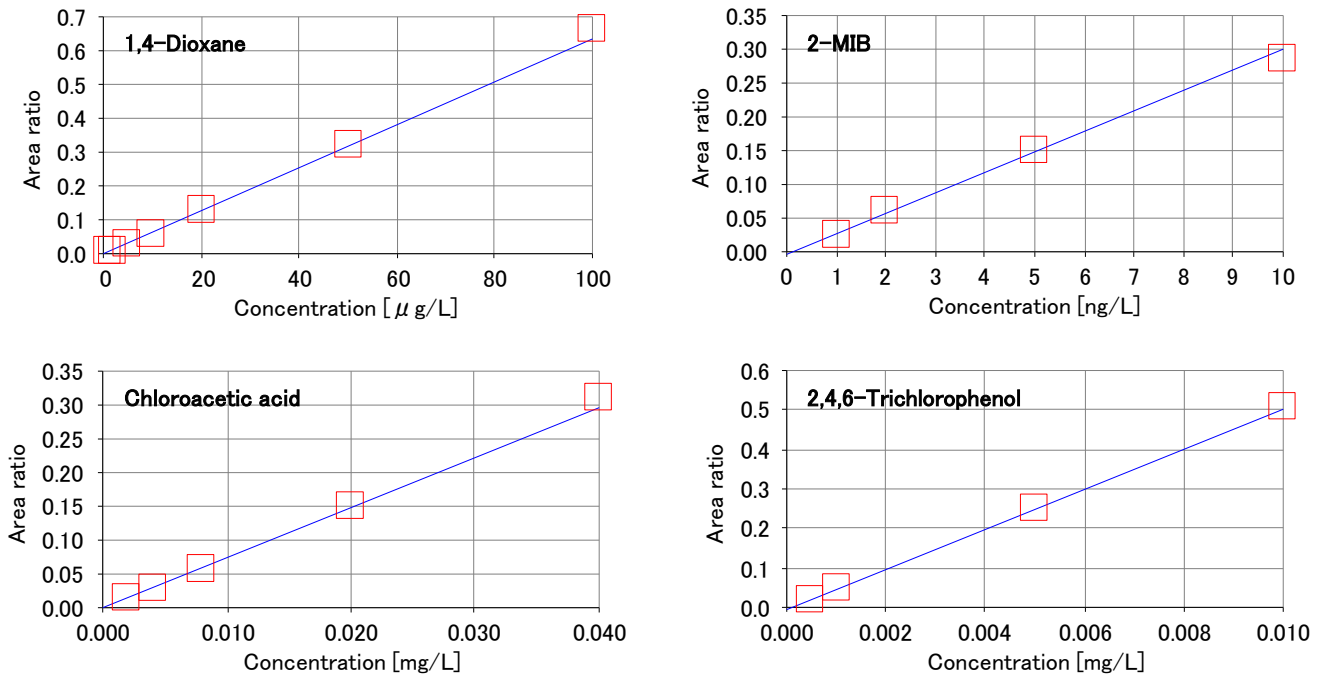


Figure 2. Calibration curve of 1,4-Dioxane, 2-MIB, Chloroacetic acid, 2,4,6-Trichlorophenol.

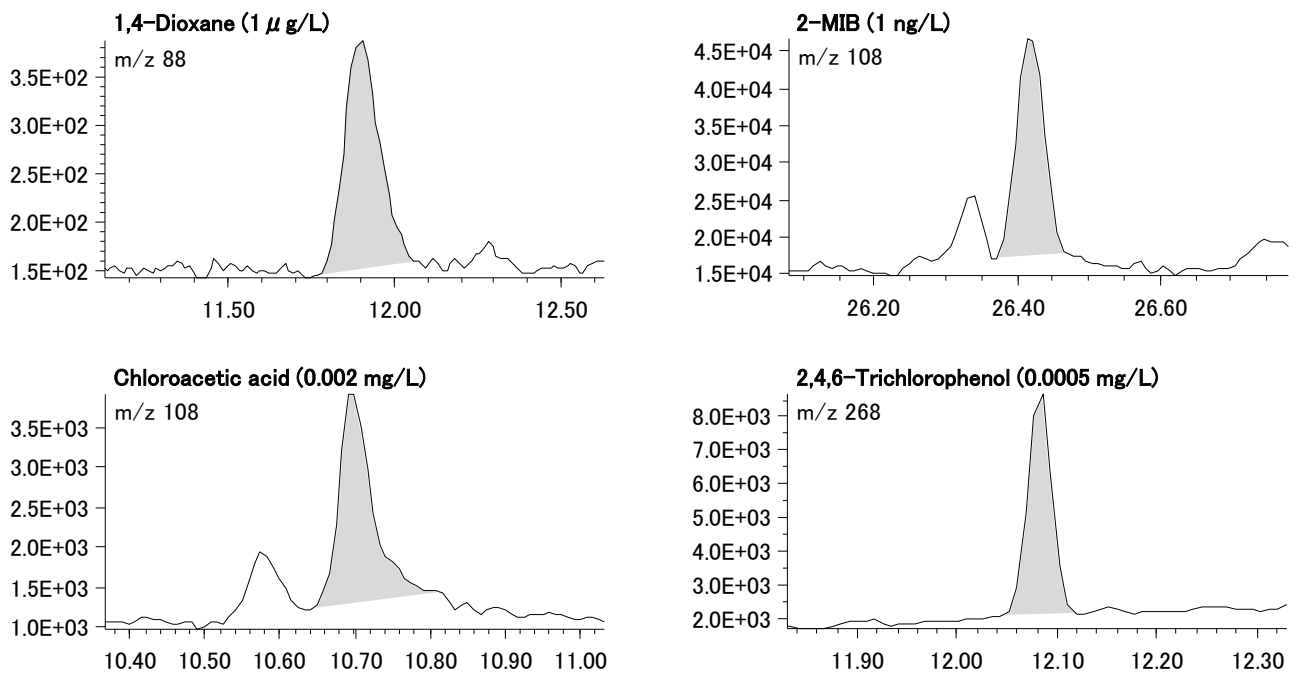


Figure 3. SIM chromatogram of 1,4-Dioxane, 2-Methylisoborneol, Chloroacetic acid, 2,4,6-Trichlorophenol at minimum plot of each calibration curve.

## まとめ

高性能EIイオン源:EPIS を搭載した「JMS-Q1600GC UltraQuad™ SQ-Zeta」にVOC、カビ臭測定用の中極性カラムとハロ酢酸、ホルムアルデヒド、フェノール類測定用の無極性カラムを同時接続することで、水質基準のGC-MS対象項目全てを測定可能なGC-MSシステムを構築することができた。本システムを利用することで、真空停止を伴うカラム交換をする事無く、GC-MS対象項目全てを測定可能であり、加えて煩雑な測定条件設定が不要なScan定量を採用することで、従来のSIM定量に比べて大幅なオペレーションコストの削減が可能である。

Copyright © 2021 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

