

5. 窒素キャリアガスを用いた HS-GC/MS による揮発性有機化合物とかび臭原因物質の測定方法の検討

尾花百合子 船附 壮一
森口 泰男 稲田 康志
平林 達也 洲上 知弘

1 はじめに

揮発性有機化合物（以下 VOC）やかび臭原因物質であるジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール（以下 2-MIB）は、水質基準項目であり、本市では、ヘリウムをキャリアガスとするガスクロマトグラフ質量分析計（以下 GC/MS）により測定している。しかしながら、昨今の世界的なヘリウムガスの需給ひっ迫により水質検査用のヘリウムガスを確保することが困難となっており、ヘリウムガスの使用量を削減するために、ハロ酢酸やフェノール類のように高速液体クロマトグラフ質量分析法（以下 LC/MS）等、GC/MS 以外の分析方法が確立されている項目については、検査方法を切り替えることで、ヘリウムガスの使用量削減に努めているところである。一方、VOC やかび臭原因物質の測定については、ヘリウムガスを用いた GC/MS 法以外の分析手法が確立されておらず、早急に代替手段を検討する必要がある。本稿では、窒素キャリアガスを用いたヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計（以下 HS-GC/MS）による VOC とかび臭原因物質の分析条件について検討を行ったので報告する。

2 VOC の検討

2. 1 検討方法

2. 1. 1 装置及び試料の調製方法

トラップ機能を備えたヘッドスペース装置 MS-62070 STRAP と GC/MS の JMS-Q1500GC（ともに日本電子製）から構成された HS-GC/MS を用いた。GC 部の分離カラムについては、InertCap AQUATIC（ジーエルサイエンス製：長さ 60 m×内径 0.32 mm、膜厚 1.4 μ m）を使用した。測定試料は、VOC 成分が 0.1~20 μ g/L、内部標準物質が 20 μ g/L となるよう調製し、塩化ナトリウム 3 g を入れたヘッドスペースバイアルに 10 mL ずつ採り入れて、直ちにクリンプキャップで密栓後、ヘッドスペースバイアルを振とうして塩化ナトリウムを溶解させ、HS-GC/MS にて測定を行った。

2. 1. 2 ガスラインの改良

HS-GC/MS のキャリアガスのラインについて、ヘリウムだけでなく窒素も使用できるように改良を行った。窒素ガスラインを増設し、HS 部に手動の切替バルブ、GC 部に自動の切替バルブ（メソッドを選択することにより切替え可）を取り付け、これら 2 つのバルブを操作することにより、窒素キャリアでの運用を可能とした。

2. 1. 3 キャリアガスの切替

ヘリウムガスの供給が急激にひっ迫した令和 4 年 2 月以降、窒素をキャリアガスとして用いた VOC 分析条件の検討に着手した。装置を完全に停止してキャリアガスを止めてしまうと、周辺の空気が装置に流入して空気中に含まれる有機化合物がカラムやトラップ管等の分析ラインに付着し、起動時に装置が分析できる状態になるまでに多くの時間を要することになる。このため、定期的な水質検査でヘリウムガスを流して測定を行った後、2 つの切替バルブ（HS 部は手動、GC 部は自動）を用いてキャリアガスを直ちにヘリウムから窒素に切り替えてヘリウムガスの使用量を削減しつつ、窒素ガスキャリアによる VOC 分析条件の検討を行った。

2. 1. 4 キャリアガス変更の確認

分析ラインが変更後のキャリアガスで完全に置換されたことを確認する方法について検討した。ヘリウムガスから窒素ガスへ切り替えた場合は、マニュアルチューニングで m/z 4（ヘリウム）をモニタリングし、 m/z 4 のピーク強度が十分下がっていることをもって窒素ガスへの置換が完了したものと判断した。今回、 m/z 4 のモニタリングにより、切替後半日程度で窒素ガスへの置換が完了したことを確認できたが、念のため窒素キャリアを用いた分析条件の検討は、さらに 1 日程度窒素ガスを流した後で実施することとした。

なお、窒素ガスからヘリウムガスへ戻した場合は、 m/z 28（窒素）と m/z 18（水）のピーク強度比が、窒素ガスへ切り替える前の値と同等になっていることをもってヘリウムガスへの置換が完了したものと判断することにしたが、ヘリウム使用時のピーク強度比に戻るまでに 2 日程度を要した。また、ピーク強度比が適正値になった後、内部標準物質のピーク面積値がヘリウム使用時のレベルまで回復、安定するまでに 10 本程度の標準試料ゼロを測定する必要があることがあった。

2. 1. 5 分析条件の最適化

キャリアガスを窒素に変更すると、ヘリウムと比べてイオン化エネルギーが低くノイズが増えやすい、最適な分離を得ることができる線速度が遅くかつ領域が狭い、真空度が下がる傾向があること等が知られており¹⁾、感度の低下が課題となることを前提に分析条件の検討を行った。表-1に検討に用いたHS-GC/MSの概要を示す。装置のイオン化電圧、イオン化電流、カラム圧力、検出器の相対EM (Electron Multiplier) 電圧の各設定値を変更して測定を行うことにより、最適な分析条件を検討した。JMS-Q1500GCについては、キャリアガスの線速度一定制御が設定できないため、圧力一定制御により測定を行った。MSの検出器電圧については、VOC成分のグループごとに最適値を設定することが可能であるが、保持時間の变化によりピークが異なるグループに含まれた場合、ピーク検出の途中で電圧が変化する場合とことから、今回の検討では、全てのVOC成分について同一の設定値を適用した。定量イオン及び確認イオンについては、ヘリウムキャリアの場合と同じものを使用した。

表-1 検討に用いたHS-GC/MSの概要

装置	HS GC/MS	MS-62070STRAP：日本電子株式会社製 JMS-Q1500GC：日本電子株式会社製
HS部	バイアル保温温度	70℃
	加熱攪拌時間	30min
	サンプリングモード	トラップ（抽出回数 3回）
GC部	カラム	InertCap AQUATIC （長さ60m×内径0.32mm、膜厚1.4μm）
	カラムオープン温度	40℃(3min)→5℃/min→100℃(0min)→10℃/min→200℃(5min)
	気化室温度	200℃
	制御モード	圧力一定
	注入モード	スプリット（スプリット比 5：1）
MS部	イオン源温度	200℃
	インターフェース温度	200℃

2. 2 検討結果

今回の検討対象物質の中で最も感度が低い1,4-ジオキサンについて、ピーク形状や面積値、SN比等を確認し、比較を行った結果を以下に示す。なお、イオン化電圧については、ヘリウムキャリアの場合は70 Vで測定を行っているが、窒素はヘリウムに比べてイオン化しやすく、大量のイオンが生成すると目的物質のイオン化が阻害され感度が低下すると考えられた。このため、イオン化電圧を、装置の製造会社が推奨する20 V²⁾に設定した。イオン化電流20 μA、カラム圧力84 kPaとし、検出器の相対EM電圧は200 Vとして1,4-ジオキサン2 μg/Lの試料を測定した際に得られたクロマトグラムを図-1に示す。この結果から、ノイズが大きくSN比は十分ではないものの、イオン化電圧を20 Vとすることで、窒素キャリアの場合であってもピークを検出できると判断した。

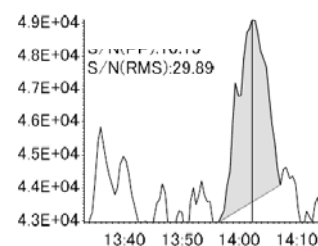


図-1 1,4-ジオキサン 2 μg/Lの測定結果（イオン化電圧 20 V、イオン化電流 20 μA、カラム圧力 84 kPa、検出器の相対EM電圧 200 V）

また、保持時間を確認するために濃度の高い標準試料を用いたSCAN測定を事前に行ったが、20 Vで測定したデータでは、これまで使用していた定性解析用のマススペクトルライブラリと一致せず、ピークを同定することができなかった。この原因として、70 Vと20 Vでは化合物を壊すエネルギーが異なるため、生成されるフラグメントイオンに違いが生じ、70 Vで測定したライブラリのスペクトルデータと一致しなかったためであると考えられた。そこで、イオン化電圧を70 Vに戻し、イオン化電流を10 μAに設定してSCAN測定を行ったところ、ライブラリデータによりピークを同定することができた。

2. 2. 1 イオン化電流、カラム圧力、検出器電圧の影響

イオン化電圧を20 Vで固定し、イオン化電流（20 μA、15 μA、10 μA）、カラム圧力（30 kPa、20 kPa、10 kPa）、検出器の相対EM電圧の設定値をそれぞれ変化させて測定を行い、結果を比較した。

1) イオン化電流の影響

カラム圧力を20 kPaに制御し、検出器の相対EM電圧を100 Vとして測定した場合の1,4-ジオキ

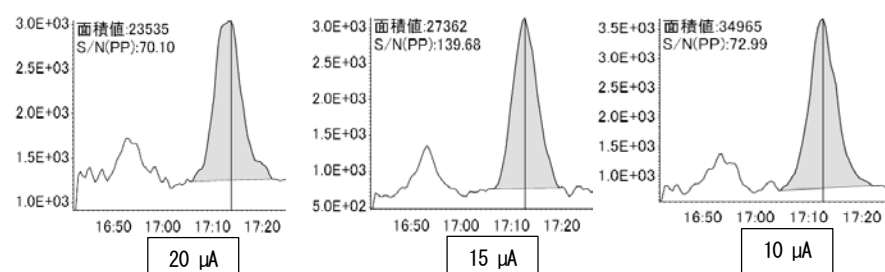


図-2 1,4-ジオキサン 2 μg/Lの測定結果
（カラム圧力制御 20 kPa、検出器相対EM電圧 100 V）

サン 2 μg/Lのクロマトグラムを図-2に示す。イオン化電流の設定値を20 μAから15 μAに下げることによってノイズが少なくなりSN比が

向上したが、さらに 10 μA まで下げると、ピーク形状、SN 比ともに若干悪くなる傾向が認められた。ヘリウムキャリアでは 20 μA で測定を行っているが、窒素ガスの場合は 15 μA とし、ある程度、フィラメントのイオン化電流を下げた方がノイズが少なくなり良好な結果が得られることが分かった。

2) カラム圧力の影響

イオン化電流を 15 μA 、検出器の相対 EM 電圧を 100 V として測定した場合の 1,4-ジオキサン 2 $\mu\text{g/L}$ のクロマトグラムを図-3 に示す。カラム圧力の設定を 30 kPa、20 kPa と下げていくと、ピーク形状、SN 比ともに向上したが、10 kPa まで下げると SN 比が低下した。よって、ヘリウムキャリアの場合は 84 kPa で測定を行っているが、窒素キャリアの場合は 20 kPa を設定値とした。

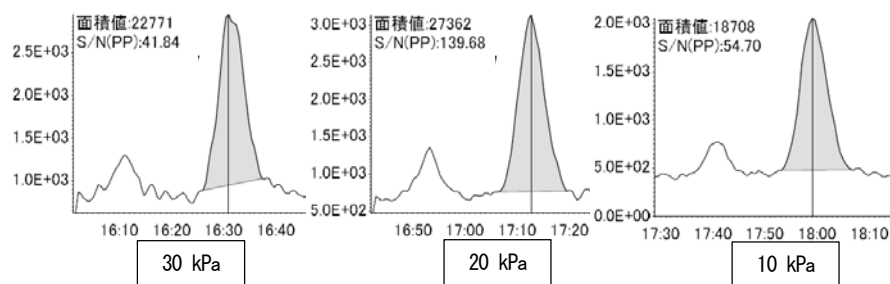


図-3 1,4-ジオキサン 2 $\mu\text{g/L}$ の測定結果
(イオン化電流 15 μA 、検出器相対 EM 電圧 100 V)

また、窒素キャリアを用いると MS の真空度が下がり感度が低下する傾向にあることから、ガス流量を下げて真空度を保つ必要がある。カラム圧力を 20 kPa に制御した場合、カラムの昇温条件から換算すると窒素ガスの流量は 0.5~0.9 mL/分になる。このことから、窒素キャリアを使用する場合、ガス流量はヘリウム使用時 (1~2 mL/分) の半分程度、線速度換算で 20 cm/秒程度に保つことで良好な結果が得られると考えられた。

3) 検出器電圧の影響

検出器電圧の影響については、1,4-ジオキサンの SN 比やピーク形状を確認し、ピーク強度が装置の測定上限を超えている物質がないかを確認して、設定値を決定した。検討当初は相対 EM 電圧として 100 V を選択していたが、装置の保守点検を行ったところ、部品の交換やイオン源の洗浄等により感度が大幅に上昇したため、点検以降は 40~50 V で測定を行い、感度の変化に応じて、オートチューニング及び検出器の相対 EM 電圧を変更して微調整を行うこととした。

2. 2. 2 イオン化電圧の影響

イオン化電流 15 μA 、カラム圧力 20 kPa、検出器の相対 EM 電圧は 100 V とし、イオン化電圧の設定値を変化させた場合の 1,4-ジオキサン 2 $\mu\text{g/L}$ のクロマトグラムを図-4 に示す。30 V から 20 V に下げることによってノイズが少なくなり SN 比が向上したが、さらに 15 V まで下げると、感度は上昇したものの SN 比が低下する傾向が認められた。

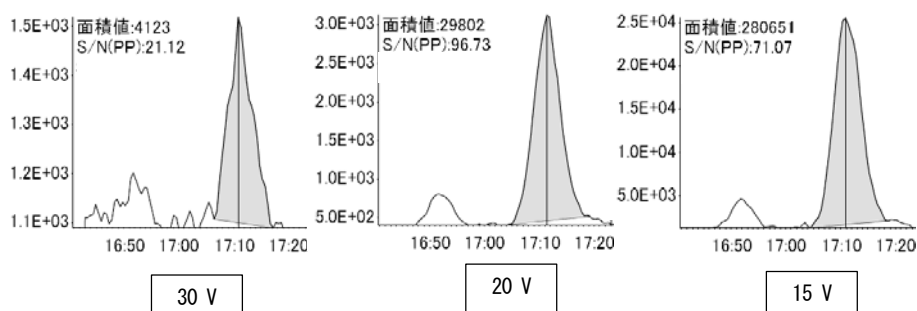


図-4 1,4-ジオキサン 2 $\mu\text{g/L}$ の測定結果
(イオン化電流 15 μA 、カラム圧力制御 20 kPa、検出器相対 EM 電圧 100 V)

この結果から、窒素キャリアの場合のイオン化電圧は 20 V が最適であることが分かった。

2. 3 結果の検証

2. 3. 1 検量線の確認

2. 2 の検討結果に基づき、窒素キャリアを用いた VOC 測定に最適な分析条件として、イオン化電圧 20 V、イオン化電流 15 μA 、カラム圧力 20 kPa、検出器の相対 EM 電圧 40 V を設定し、検量線の確認を行った。検討対象とした物質と検量線の設定濃度を表-2 に示す。設定濃度については、ヘリウムキャリアの場合と同じとした。1,4-ジオキサンの検量線について図-5 に示す。検討対象とした VOC 成分 19 物質全てについて検量線の決定係数が 0.99 以上となり、十分な直線性が確保されていることが分かった。

表-2 検量線の設定濃度

		標準試料 0	標準試料 1	標準試料 2	標準試料 3	標準試料 4	標準試料 5	標準試料 6	標準試料 7	標準試料 8	標準試料 9
検 量 線 濃 度 μg/L	クロロホルム ジブromクロロメタン アブromクロロメタン ブromホルム					1	2	5	10	15	20
	1,4-ジオキサン						2	5	10	15	20
	四塩化炭素 シス-1,2-ジブromクロロエチレン トランス-1,2-ジブromクロロエチレン ジブromメタン トリブromエチレン トリブromエチレン ペンゼン 1,2-ジブromクロロエチレン 1,1-ジブromクロロエチレン トルエン 1,1,1-トリブromエチレン メチル-tert-ブチル-エーテル シス-1,3-ジブromクロロプロパン トランス-1,3-ジブromクロロプロパン		0.1	0.2	0.5	1	2				

検量線:直線
比率=0.058715*Q-0.0051939
相関係数=0.9997753
決定係数=0.9995507

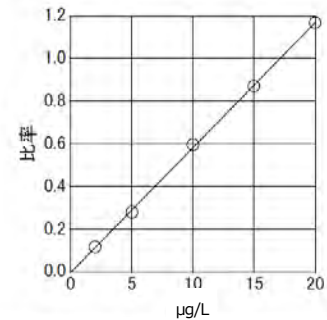


図-5 1,4-ジオキサンの検量線

2. 3. 2 定量下限値及び妥当性の確認

定量下限値の確認として、検量線の最小濃度の5回繰り返し測定を行った結果、検討対象としたVOC成分19物質全てについて、変動係数20%以下、誤差率±20%以内を満たしていた。また、最小濃度の浄水への添加についても、5回繰り返し測定において、VOC成分19物質全てについて、妥当性評価ガイドラインに基づく真度70～130%、併行精度20%以内の基準を満たしていた。

3 かび臭原因物質の検討

3. 1 検討方法

3. 1. 1 分析装置

かび臭原因物質の分析には、トラップ機能を備えたヘッドスペースサンプラーEQ-12031HSAとGC/MSのJMS-Q1500GC（ともに日本電子製）から構成されたHS-GC/MSを用いた。また、トラップ管（AQUATRAP1）及びキャピラリーカラム（InertCap1、30 m×0.25 mm 膜厚0.4 μm）は、ともにジューエルサイエンス製を用いた。

3. 1. 2 試薬

かび臭原因物質の分析には、かび臭物質2種混合標準液（関東化学製、各100 mg/L）をメタノール（水質試験用）で希釈したものを標準原液とし、内部標準物質の2,4,6-トリクロロアニソールd3は富士フイルム和光純薬製を使用した。試料の塩析には、使用前に300℃で2時間加熱、放冷した塩化ナトリウム（特級）を使用した。精製水は、超純水製造装置（Merck製、Milli-Q Integral 10）で精製したものをを使用した。

3. 1. 3 分析方法の検討内容

HS-GC/MSのキャリアガスをヘリウムガスから窒素ガスに変更した場合、キャピラリーカラムの分離能の悪化に加えて、電子イオン化法によるイオン化効率の低下によって、測定対象物質の検出感度が低下するとされていることから³⁾、最適な分析条件について検討を行った。

3. 2 結果と考察

これまでかび臭原因物質の測定に用いていた分析条件をもとに、キャリアガスを窒素に変更し、検討を行った。GC部の条件については、窒素ガスの分離能の最適線速度はヘリウムガスに比べて遅いため³⁾、できる限り線速度を遅くして良好な分離能が確保できるように調整した。またMS部については、窒素ガスを使用することで、ヘリウムガスに比べて対象物質の検出感度が低下することが分かった。そこで、窒素ガスの場合のマススペクトルを確認すると、窒素ガス由来だと考えられる m/z 14、42が強く検出されることが分かったことから、 m/z 14、42が生成しないようにイオン化電圧を下げたところ、図-6及び図-7に示すように検出感度が大きく向上することを確認した。表-3にHS-GC/MS法の最適化した分析条件を示す。表-3に示した条件で、精製水にかび臭原因物質を添加した試料を用いて求めた変動係数及び誤差率を表-4に示す。水質基準値の1/10値である1 ng/Lの濃度に対しては、変動係数が2-MIB、ジェオスミンとともに20%以下であったが、ジェオスミンの誤差率が20%を超過する結果となった。一方で、5 ng/Lの濃度に対しては、2-MIB、ジェオスミンともに変動係数20%以下、誤差率±20%以内の良好な結果を得ることができた。このため、本検討で得られた分析条件におけるかび臭原因物質の定量下限値を5 ng/Lとし、5～40 ng/Lとなるようかび臭原因物質を精製水に添加した試料を用いて検量線を作成したところ、図-8に示すように2-MIB、ジェオスミンともに決定係数0.99以上の直線性があることが確認された。

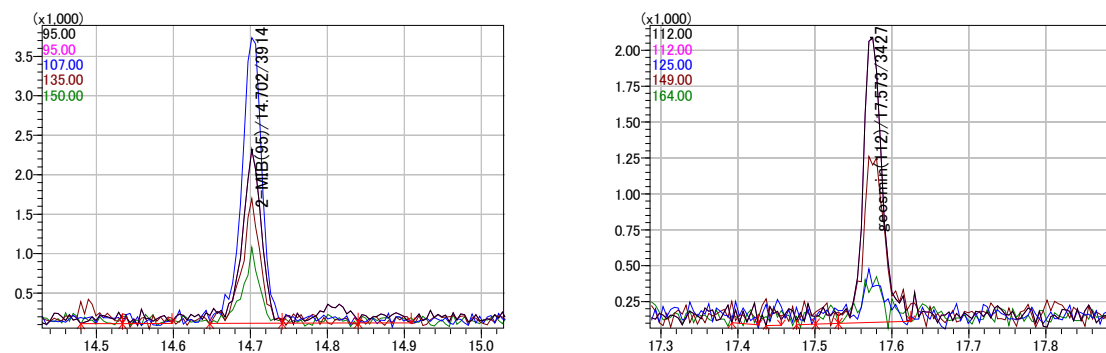


図-6 イオン化電圧 70 V 時のマスクロマトグラム
(左図：2-MIB、右図：ジェオスミン、ともに 500 ng/L)

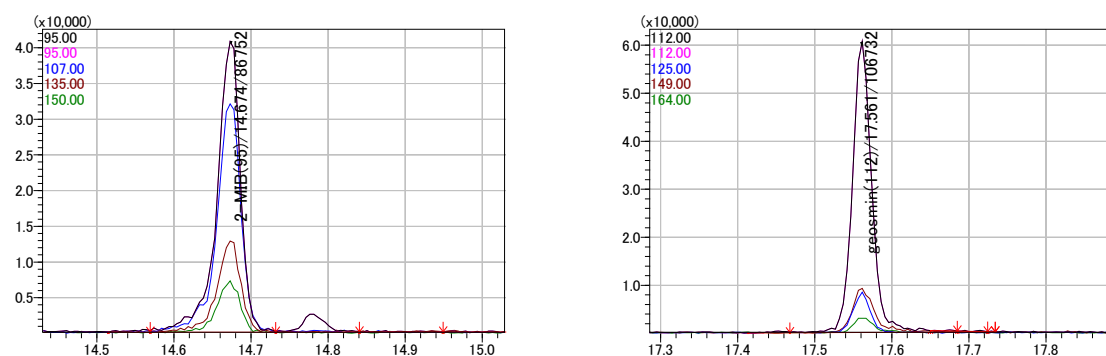


図-7 イオン化電圧 20 V 時のマスクロマトグラム
(左図：2-MIB、右図：ジェオスミン、ともに 500 ng/L)

表-3 かび臭原因物質の分析条件 (HS-GC/MS 法)

HS	サンプルブロック温度	80℃
	サンプルモード	トラップ
	加熱攪拌時間	25 min
	加圧ガス	窒素
GC	カラムオープン温度	40℃
	注入モード	カラム直結
	キャリアガス	窒素
MS	イオン源温度	230℃
	イオン化電圧	22 V
	イオン化電流	25 μ A
	測定モード	SIM
	モニターイオン	2-MIB m/z 95,107 ジェオスミン m/z 112,149

表-4 HS-GCMS によるかび臭原因物質測定の変動係数及び誤差率

試料濃度 1 ng/L

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	平均値	CV%	回収率	誤差率
2-MIB	1.07	0.82	0.97	1.15	0.94	0.99	13.0%	98.9%	-1.1%
ジェオスミン	0.90	0.56	0.65	0.82	0.65	0.72	19.5%	71.9%	-28.1%

試料濃度 5 ng/L

	試料1	試料2	試料3	試料4	試料5	平均値	CV%	回収率	誤差率
2-MIB	4.24	4.50	4.44	5.29	4.56	4.60	8.7%	92.1%	-7.9%
ジェオスミン	4.65	4.86	4.88	4.50	4.83	4.75	3.5%	94.9%	-5.1%

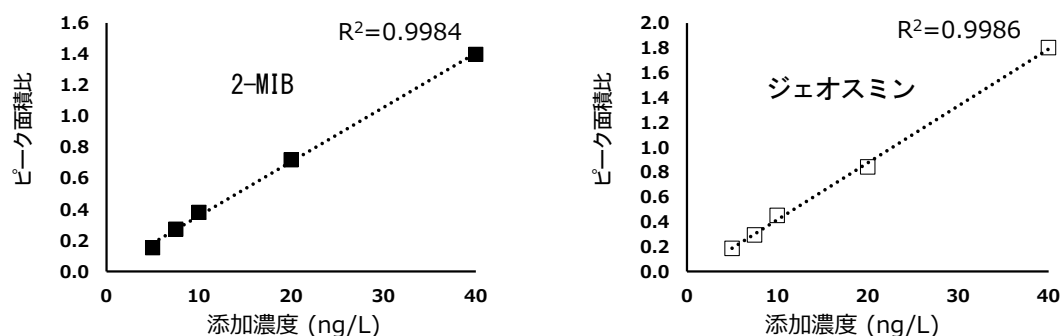


図-8 かび臭原因物質の検量線

4 まとめ

4. 1 VOC の検討

窒素キャリアガスを用いたHS-GC/MSによるVOC測定方法について検討したところ、以下の結果が得られた。

- (1) 窒素はヘリウムに比べてイオン化しやすいため、VOCの測定で窒素キャリアを用いる場合は、ヘリウムキャリアの時よりもイオン化電圧やイオン化電流を下げた方が測定物質の感度が向上し、良好な分析結果が得られることが分かった。
- (2) VOCの測定において、窒素キャリアのカラム圧力を一定程度まで下げると、MSの真空を保つことができ、感度が向上すると考えられた。流量に換算するとヘリウムキャリアの場合の半分程度、また線速度についても20 cm/秒程度に保持することで、分離能が向上し、良好な結果が得られた。
- (3) 分析条件を最適化した結果、検討対象としたVOC成分19物質のうち最も感度の低い1,4-ジオキサンであっても2 µg/Lの濃度が十分検出可能であった。また、全てのVOC成分について、検量線の決定係数が0.99以上であることを確認した。
- (4) 定量下限値を確認するため、VOC成分19物質の検量線最小濃度の5回繰り返し測定を行ったところ、全ての結果について変動係数20%以下、誤差率±20%以内を満たしていた。また、浄水添加試料の5回繰り返し測定結果についても、妥当性評価ガイドラインに基づく真度70~130%、併行精度20%以内の基準を満たしていた。
- (5) キャリアガスを窒素からヘリウムに戻してVOC測定を行う場合は、少なくとも2日前にはガスの切り替えを行い、試料を測定する前に標準試料ゼロを10本程度測定して、内部標準物質のピーク面積値が安定したことを確認する必要がある。

4. 2 かび臭原因物質の検討

窒素キャリアガスを用いたHS-GC/MSによるかび臭原因物質の測定方法について検討したところ、以下の結果が得られた。

- (1) VOCと同様に、2-MIBとジェオスミンについてもイオン化電圧を下げることで検出感度が向上することが分かった。
- (2) 窒素キャリアガスを用いたHS-GC/MS法において、1 ng/Lのかび臭原因物質に対して2-MIB、ジェオスミンともに変動係数が20%以下であったが、ジェオスミンの誤差率は20%を超過する結果となった。一方で、5 ng/Lのかび臭原因物質に対しては、2-MIB、ジェオスミンともに変動係数20%以下、誤差率±20%以内の良好な結果を得ることができた。
- (3) 窒素キャリアガスを用いたHS-GC/MS法において、2-MIB、ジェオスミンともに5~40 ng/Lの濃度範囲で決定係数が0.99以上の良好な検量線が得られた。

5 参考文献

- 1) 株式会社島津製作所、GC分析の基礎 <https://www.an.shimadzu.co.jp/service-support/technical-support/analysis-basics/gc/fundamentals/carrier-gas/index.html>

平松良朗 代替ガスを用いた分析技術の紹介 https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcsj/56/3/56_125/_pdf

- 2) 日本電子株式会社Applications note MSTips No383: 窒素キャリアガスを使用したHS-GC-MS法による水中の塩化ビニルモノマー、1,4-ジオキサン、VOCの一斉分析 <https://www.jeol.co.jp/applications/detail/2204.html>

- 3) 平松良朗ら、2021、代替ガスを用いた分析技術の紹介-ガスクロマトグラフ質量分析計、低温工学、第56巻、第3号、pp. 125-129.