

PT-GC/MSによるエピクロロヒドリン分析の高感度化に関する検討

Investigation of Sensitivity Enhancement in Epichlorohydrin Analysis Using PT-GC/MS

○馬場紀幸¹、石井一行¹、林田寛司¹、太田茂徳¹

(¹ジーエルサイエンス株式会社)



目的

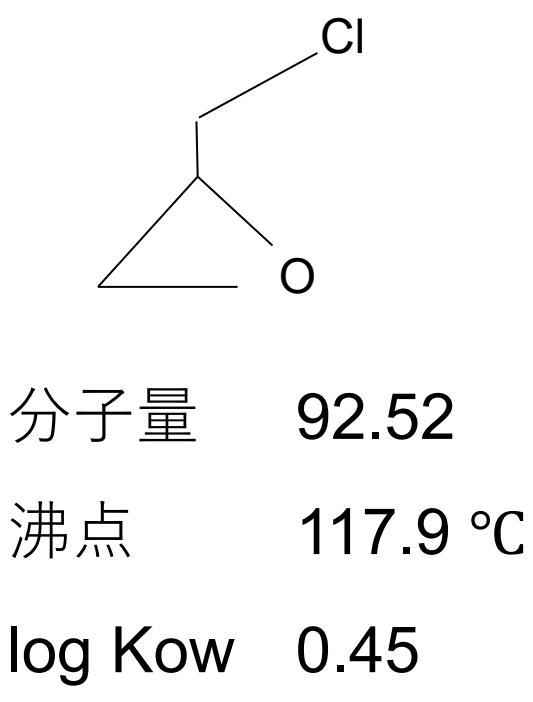
水中エピクロロヒドリン（ECH）の分析は、公定法¹⁾でパージ・トラップーガスクロマトグラフィー質量分析法（PT-GC/MS法）が指定されているが、以下の点から分析の難易度が高い物質である。

- ・ 指針値が0.0004 mg/L以下と極めて低い
- ・ 水溶性が高く水中から追い出しにくい
- ・ 加水分解性を有するためサンプルの加温が適さない
- ・ 検出されるフラグメントイオンのm/zが小さく、妨害ピークの影響がある

上記の性質を踏まえ、PT-GC/MSによる水中エピクロロヒドリン分析条件の最適化を目的とし、種々の検討を行った。

エピクロロヒドリン

- ・ エポキシ樹脂の主要原料の一つ
- ・ 国際がん研究機関（IARC）グループ2A（ヒトに対しておそらく発がん性がある）
- ・ 水質汚濁に係る環境基準の要監視項目
- 指針値 0.0004 mg/L以下
- ・ 水道水質基準の要検討項目
- 目標値 0.0004 mg/L（暫定）



方法

装置はPT9000（ジーエルサイエンス）およびGCMS-QP2020（島津製作所）を使用した。結果と考察に示した条件検討の結果、Table 1およびTable 2の分析条件を採用した。

Table 1 Purge-and-trap conditions

PT9000	
Trap Tube	Trap 1
Sample Vol.	5 mL
Sample Temp.	30 °C
Purge Time	18 min
Purge Flow	80 mL/min
Drypurge Time	1 min
Drypurge Flow	40 mL/min
Desorb Time	2 min
Desorb Temp.	220 °C
Bake Time	10 min
Bake Flow	80 mL/min



PT9000 system

Table 2 GC-MS conditions

GCMS-QP2020	
Column	InertCap 624MS 0.25 mm I.D. × 60 m , df = 1.4 μm
Oven Temp.	40°C(10min)－4°C/min－95°C－20°C/min－240°C(5min)
Carrier Gas	He 180 kPa
Column Flow	1.68 mL/min
Split ratio	3
Injector Temp.	150 °C
Acq. Mode	SIM
m/z	57, 49 (Epichlorohydrin)
	65, 62 (Epichlorohydrin-d ₅)
	96, 70 (Fluorobenzene)
	95, 174 (p-Bromofluorobenzene)

結果と考察

検討①：GCカラムの検討

GCカラムはInertCap AQUATICとInertCap 624MSを使用し、ECH 40 ng/Lの試料とブランク水を測定した。InertCap 624MSを使用し昇温速度を遅くすることで、ECHと夾雑ピークとの分離が良好となったため、本検討ではInertCap 624MSを採用した。

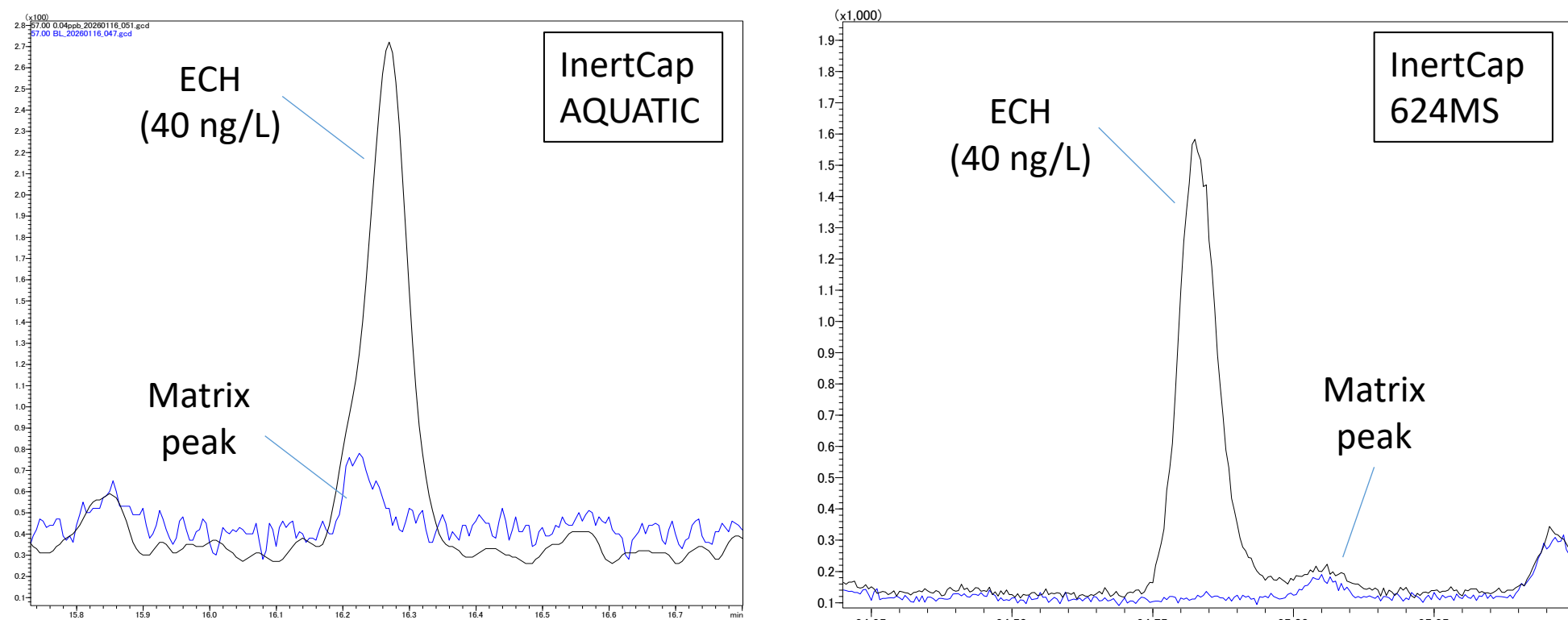


Fig. 1 Separation of ECH from matrix peaks

カラム名	液相
InertCap AQUATIC	25% Diphenyl - 75% Dimethylpolysiloxane
InertCap 624MS	6 % Cyanopropylphenyl - 94 % Dimethylpolysiloxane

検討②：検出器電圧の検討

ECHが検出される時間帯の検出器電圧を1.5 kVに上げることで、指針値の1/10である40 ng/Lでも良好な検出感度を得られた。ECH 40 ng/LのクロマトグラムをFig. 2に示す。

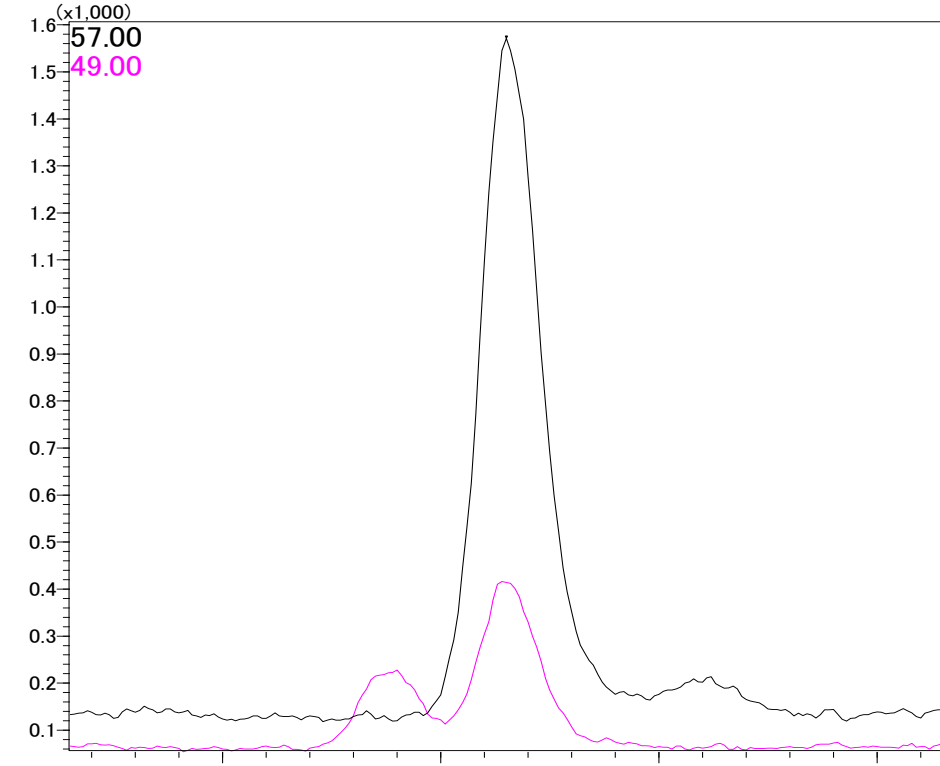


Fig. 2 Chromatogram of ECH at 40 ng/L

検討③：試料水量の検討

分析に供する試料水量を5 mLと20 mLにして、同一の分析条件でECH 400 ng/Lの測定結果を比較した。試料水量20 mLでのECHの面積値は試料水量5 mLのときの約1.1倍であった。ECHは水溶性が高いため、試料水量を多くしてもパージ効率低下し、ピーク面積が大きく増加しなかったと考えられたため、本検討では試料水量5 mLを採用した。

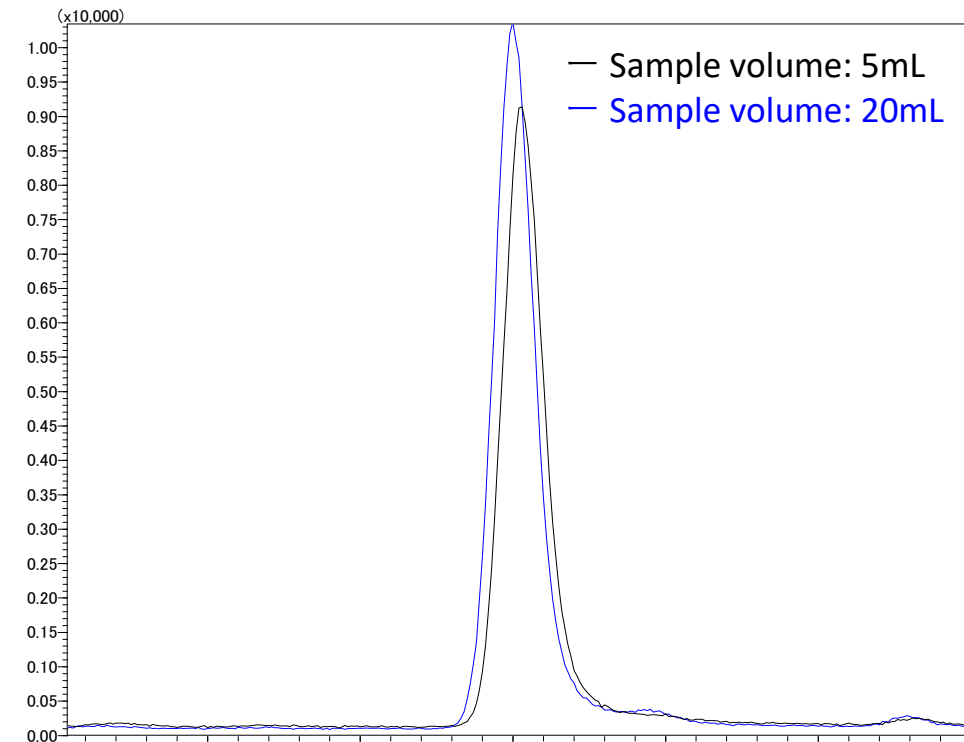


Fig. 3 Comparison of ECH 400 ng/L chromatograms for 5 mL and 20 mL sample volumes.

検討④：検量線作成および定量下限、検出限界の算出

サロゲートとしてECH-d₅を各試料に500 ng/Lとなるよう添加した。ECH 10～400 ng/Lの検量線はr²=0.9998となり良好な直線性が得られた。10 ng/Lの試料を7回繰り返し測定し、標準偏差から定量下限と検出限界を求めた。定量下限（10σ）は2.9 ng/L、検出限界（3σ）は0.9 ng/Lであった。

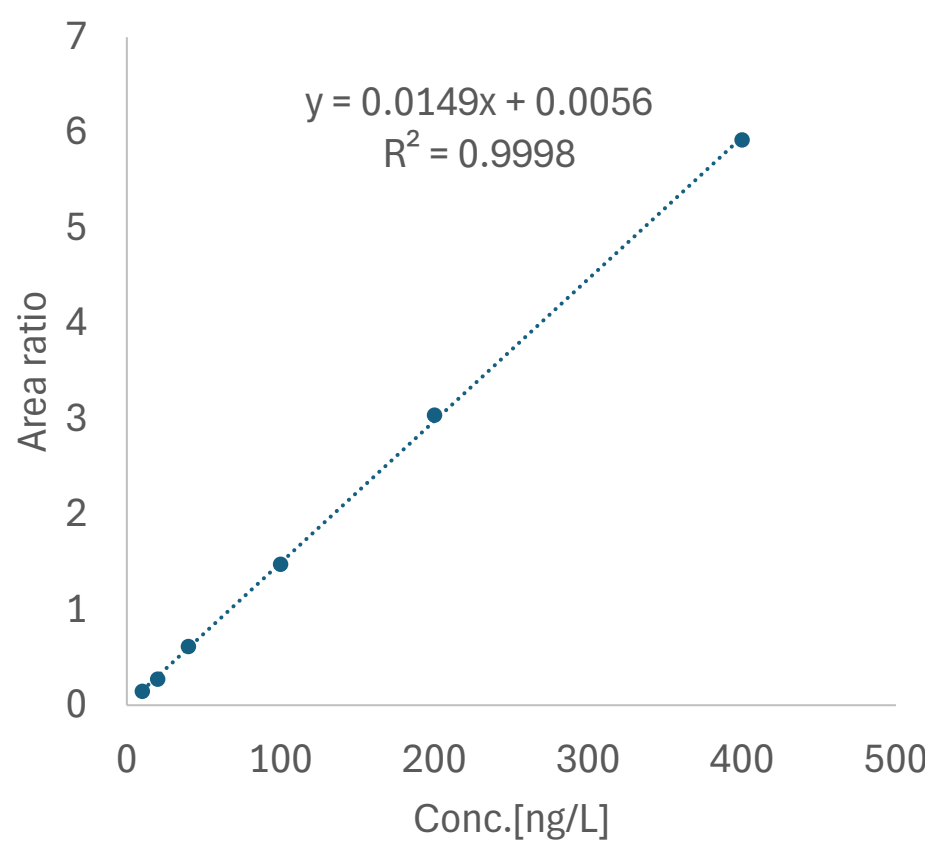


Fig. 4 Calibration curve for ECH

Table 3 Average, standard deviation, and RSD of repeated measurements of ECH at 10 ng/L (n=7).

	Avg.	SD	%RSD
Epichlorohydrin	1780.3	51.3	2.88
Epichlorohydrin-d ₅	11596.3	477.8	4.12
p-Bromofluorobenzene	257179.6	3149.9	1.22

検討⑤：河川水、水道水添加試料の評価

河川水（入間川）および水道水（入間市）を採取し、ECH濃度が40 ng/Lになるよう添加した試料を調製した。それぞれの試料を5回繰り返し測定し、精製水添加試料の結果と比較することで、ECH-d₅とp-Bromofluorobenzeneの面積比からECH-d₅の回収率を求め、ECHとECH-d₅の面積比からECHの回収率を求めた。

ECH-d₅の回収率は、河川水添加で100%、水道水添加で94%となった。ECHの回収率は、河川水添加で101%、水道水添加で121%となった。水道水添加試料ではECHの回収率が高かったが、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの真度の目標値70～130%を満たす結果が得られた。

Table 4 Measurement results of purified water, river water, and tap water samples spiked with ECH at 40 ng/L (n=5).

	Purified Water			River Water				Tap Water			
	Avg.	SD	%RSD	Avg.	SD	%RSD	Recovery	Avg.	SD	%RSD	Recovery
Epichlorohydrin	7503.8	62.8	0.84	7869.4	250.6	3.18	101%	8729.2	469.7	5.38	121%
Epichlorohydrin-d ₅	12314.0	335.1	2.72	12752.2	282.2	2.21	100%	11819.8	322.5	2.73	94%
p-Bromofluorobenzene	261129.6	4269.6	1.64	270687.0	10362.5	3.83	-	267804.2	5154.3	1.92	-

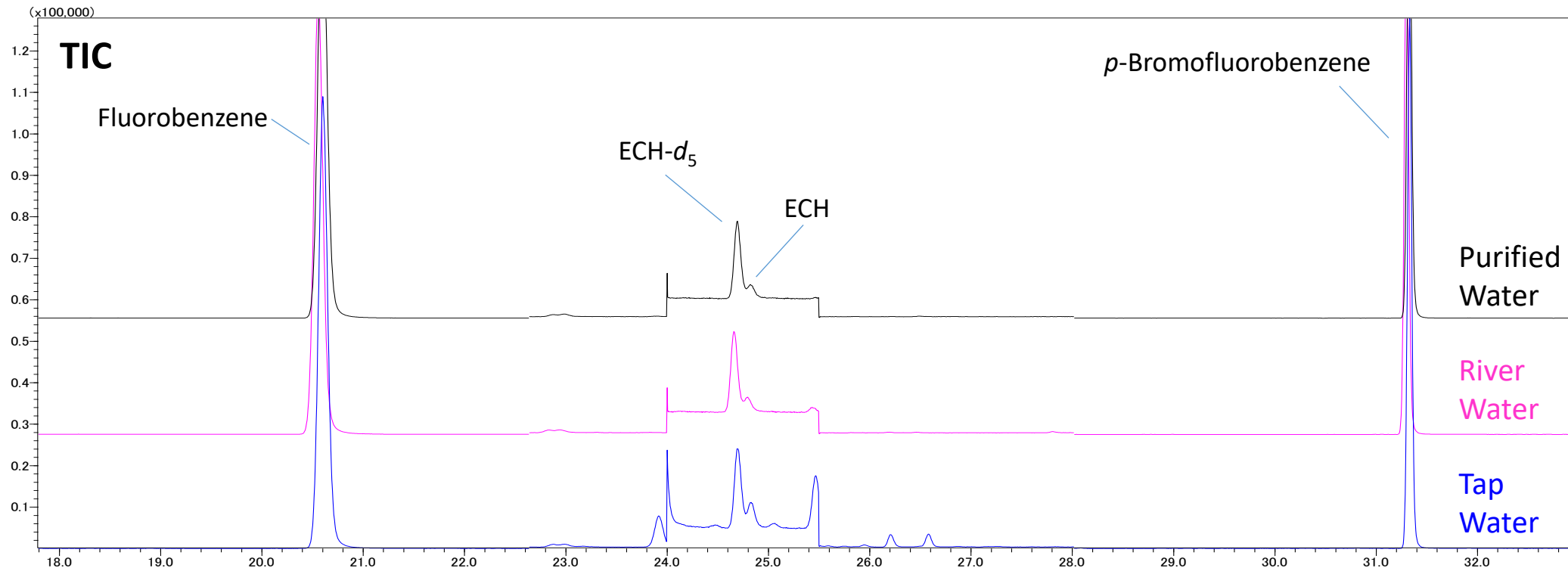


Fig. 5 TIC chromatogram of ECH 40 ng/L measurement

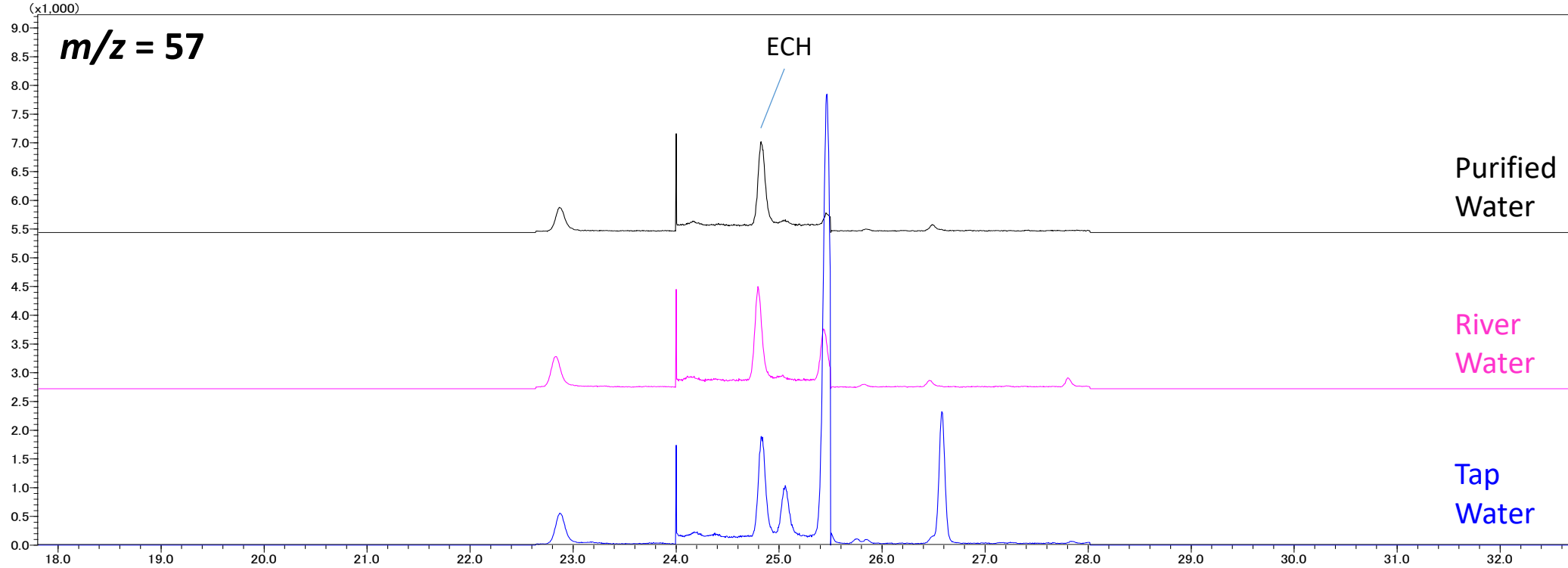


Fig. 6 SIM chromatogram (m/z = 57) of ECH 40 ng/L measurement

結論

PT-GC/MSによる水中エピクロロヒドリンの分析条件を検討し、GCカラム、検出器電圧、試料水量を最適化した。河川水および水道水添加試料の評価にて良好な結果が得られ、本検討の分析条件が環境水や水道水試料にも適用できることが示唆された。

【参考文献】

1)環境省.「エピクロロヒドリンの分析法」. <https://www.env.go.jp/info/iken/h160105d/d-5-2.pdf>（参照日：2026-06-10）