

Agilent Intuvo 9000GC を用いた水質分析 ～フェノール類、ホルムアルデヒド、ハロアセ トニトリル・抱水クロラール、フタル酸ジ- 2-エチルヘキシルおよびノニルフェノール～



Authors

高桑裕史¹、大塚剛史¹、
新堂直人²、山上仰²

1. アジレント・テクノロジー
株式会社

2. 西川計測株式会社

要旨

Agilent Intuvo 9000 GC(以下、Intuvo 9000 GC とする)は革新的な技術を搭載した次世代ガスクロマトグラフです。5977B シングル四重極 MSD と組み合わせて、水質分析において GC/MS 法が採用されているフェノール類、ホルムアルデヒド、ハロアセトニトリル・抱水クロラール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分析を行いました。標準液を用いて、検量線の妥当性評価を行ったところ、すべての成分について、真度および併行精度のガイドラインの基準値を満たしました。また、水質汚濁防止法で規制されているノニルフェノールについて 10, 20, 50, 100, 200ppb の検量線の直線性、10ppb 標準液の繰り返し分析の再現性を評価したところ良好な直線性、再現性が得られました。このことから、Intuvo 9000 GC は、水質分析に適用することができ、メンテナンス性の向上、さらに、省スペース・省電力を可能することが示されました。

Key word：水質分析、Intuvo 9000GC、メンテナンス性向上、省スペース・省電力、フェノール類、ホルムアルデヒド、ハロアセトニトリルおよび抱水クロラール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ノニルフェノール

1.はじめに

Intuvo 9000 GCは、フェラルフリーフィッティング技術、ガードチップリテンションギャップ技術、トリミング不要カラムなど独自の革新技術を採用した、従来のGCでは考えられなかった操作性を実現するガスクロマトグラフです。これにより、フェラルの取り付けやカラムトリミングなど煩わしいメンテナンス作業を行う必要はありません。また、ライナ交換は、工具なしで交換できる実績あるターントップ注入口を引き続き採用しています。加えて、これまでの半分の設置スペースと半分以下の消費電力となっているため、作業スペースの有効利用やランニングコストの削減のメリットもあります。水質分析において、フェノール類、ホルムアルデヒド、ハロアセトニトリル・抱水クロラール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルおよびノニルフェノールはGC/MS法が採用されています。これらの対象成分を安定的に分析するためには、定期的なメンテナンス作業が必要になります。従来のGCでは、システムが汚染された場合、注入口側のカラムをカットしメンテナンスを行いますが、その結果保持時間がシフトしていました。一方、Intuvo 9000 GCでは、ガードチップを交換するだけでカラムを切らないため、保持時間がシフトすることはありません。そのため、SIM測定におけるモニターイオン(m/z)のグルーピング設定を変更せずに測定を続けることができます。さらに、MSイオン源のクリーニング後のインターフェイス側のカラム取り付け調整も必要がない構造となっています。このアプリケーションノートでは、水質分析対象成分をIntuvo 9000 GC/5977B MSDで測定し、検量線の妥当性評価を行った結果を示します。

2. 測定条件

Intuvo 9000 GCの注入口とカラムの間には、このGCのユニークな技術である、ガードチップ(p/nG4587-60565)を使用しました。ガードチップはガードカラムのように、分析カラムに注入口からの汚れが直接入らないようにする機能があります。分析カラムには、フェノール類、ホルムアルデヒド、ハロアセトニトリル・抱水クロラール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分析では、DB-5MS UI 30m, 0.25mm, 0.5 μ m (p/n 122-5536UI-INT)を使用しました。検量線作成用の標準液は、低い濃度から昇順で各濃度レベル1回の測定を行いました。これを3回繰り返して、同一濃度レベルが3点ある原点を含まない、重み付けなしの内部標準法による検量線を作成しました。検量線の各濃度レベルのn=3のデータを使用して、定量値の真度、定量値の併行精度(RSD) (n=3)について評価を行いました。また、ノニルフェノール分析については、HP-5MS UI 30m, 0.25mm, 0.25 μ m (p/n 19091S-433UI-INT)を使用し、10, 20, 50, 100, 200ppb (検水濃度換算 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, .2 μ g/L)標準液の

内部標準法による検量線の直線性、10ppb標準液の繰り返し分析(n=7)による併行精度(RSD)について評価を行いました。

2-1. フェノール類

フェノール類は、表1の分析条件を用いて、50, 100, 200, 500, 1000ppb(検水換算濃度 0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01mg/L)の標準液の分析を行いました。標準液はTMS誘導体化を行いました。

表1. フェノール類の分析条件

チップ	ガードチップ使用、温度260°C
ライナ	ウルトラライナート、スプリットレス、シングルテーパー、ウール入り (p/n 5190-2293)
注入口温度	250°C
注入方法	2 μ L, パルスドスプリットレス (パルス圧:35psi, パージ:開始1min, 流量 60mL/min)
カラム	DB-5MS UI 30m, 0.25mm, 0.5 μ m (p/n 122-5536UI-INT)
カラム流量	1.0 mL/min
オープン温度	70°C(1min)-15°C/min-280°C(3 min)
バス温度	280°C
トランスファーライン	280°C
MSイオン源	280°C, Inert Plus仕様
MS四重極	150°C
MS取り込み	SIMモード

2-2.ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒド(PFBOA誘導体化合物)は、表2の分析条件を用いて、50, 100, 200, 500, 1000ppb(検水換算濃度 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1mg/L)の標準液の分析を行いました。(記載のない設定については、フェノール類の分析条件と共通です。)

表2. ホルムアルデヒド分析条件

チップ	ガードチップ使用、温度220°C
ライナ	ウルトラライナート、スプリットレス、シングルテーパー、ウール入り (p/n 5190-2293)
注入口温度	200°C
注入方法	1 μ L, パルスドスプリットレス (パルス圧:35psi, パージ:開始1min, 流量 60mL/min)
カラム流量	1.0 mL/min
オープン温度	40°C(1min)-10°C/min-100°C(0min)-20°C/min-280°C(3min)

2-3.ハロアセトニトリルおよび抱水クロラール

ハロアセトニトリルおよび抱水クロラールは、表3の分析条件を用いて、10, 20, 50, 100ppb (検水換算濃度 0.001, 0.002, 0.005, 0.01mg/L)の標準液の分析を行いました。

(記載のない設定については、フェノール類の分析条件と共通の設定です。)

表3. ハロアセトニトリルおよび抱水クロラール分析条件

チップ	ガードチップ使用、温度260°C
ライナ	ウルトラライナート、スプリットレス、シングルテーパー (p/n 5190-2292)
注入口温度	250°C
注入方法	2µL, パルスドスプリットレス (パルス圧:30psi, パージ:開始2min, 流量 60mL/min)
カラム流量	1.0mL/min
オープン温度	30°C(6min)-15°C/min-140°C(0min)-30°C/min-280(5min)

2-4.フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、表4の分析条件を用いて、50, 100, 200, 500ppb(検水換算濃度 0.005, 0.01, 0.02, 0.05mg/L)の標準液の分析を行いました。(記載のない設定については、フェノール類の分析条件と共通の設定です。)

表4. フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分析条件

チップ	ガードチップ使用、温度 260°C
ライナ	ウルトラライナート、スプリットレス、シングルテーパー、ウール入り (p/n 5190-2293)
注入口温度	250°C
注入方法	1µL, パルスドスプリットレス (パルス圧:35psi, パージ:開始 1min, 流量 60mL/min)
カラム	DB-5MS UI (30m,0.25mm,0.5µm) (p/n 122-5536UI-INT)
カラム流量	1.0 mL/min
オープン温度	80°C(1min)-20°C/min-220°C(0min)-2°C/min-240°C(0min)-20°C/min-280°C(4min)

2-5.ノニルフェノール

ノニルフェノールは、表5の分析条件を用いて、10, 20, 50, 100, 200ppb(検水換算濃度0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2µg/L)の標準液の分析を行いました。検量線作成は、¹³C-標識化4-(3,6-ジメチル-3-ヘプチル)フェノールを内部標準(100ppb)に用いた内部標準法によって作成を行いました。

表5. ノニルフェノール分析条件

チップ	ガードチップ使用、温度280°C
ライナ	ウルトラライナート、スプリットレス、シングルテーパー、ウール入り (p/n 5190-2293)
注入口温度	250°C
注入方法	2µL, パルスドスプリットレス (パルス圧:30psi, パージ:開始1min, 流量 60mL/min)
カラム	HP-5MS UI 30m, 0.25mm, 0.25µm (p/n 19091S-433UI-INT)
カラム流量	1.0 mL/min
オープン温度	50°C(1min)-8°C/min-300°C(2min)
バス温度	280°C
トランスファーライン	280°C
MSイオン源	300°C, High Efficiency Source(HES)仕様
MS四重極	150°C
MS取り込み	SIMモード

3. 分析結果

3-1.フェノール類

図1に検量線の最低濃度である50ppbの標準液のSIMクロマトグラム(上:定量イオン、下:確認イオン)、図2に作成した検量線を示します。すべての対象成分において、検量線は決定係数(R²)が0.9988以上の良好な直線性が得られました。表6に各濃度レベルで算出した真度、定量値の併行精度(n=3)の結果を示します。

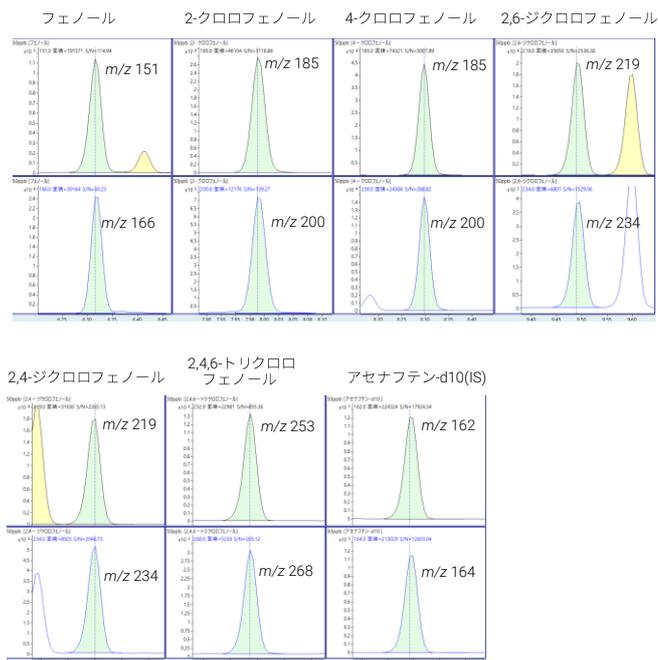


図 1.フェノール類 50ppb 標準液の SIM クロマトグラム

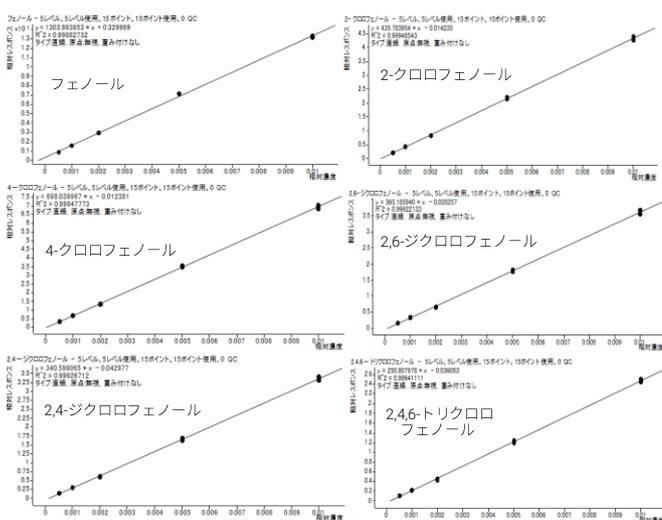


図 2. フェノール類の検量線(50, 100, 200, 500, 1000ppb)

表6. フェノール類分析における真度(単位: %) および併行精度(RSD)(単位: %)

	フェノール	2-クロロフェノール	4-クロロフェノール
真度	84.3~105	95.1~104	95.2~103
RSD	0.47~1.2	1.5~1.7	1.5~1.7

	2,6-ジクロロフェノール	2,4-ジクロロフェノール	2,4,6-トリクロロフェノール
真度	92.4~112	92.1~114	91.8~115
RSD	1.9~2.9	1.7~2.8	2.2~2.6

3-2.ホルムアルデヒド

図3に検量線の最低濃度である50ppbの標準液のSIMクロマトグラム(上:定量イオン、下:確認イオン)、図4に作成した検量線を示します。検量線は決定係数(R²)が0.9999以上の良好な直線性が得られました。表7に各濃度レベルで算出した真度、定量値の併行精度(n=3)の結果を示します。

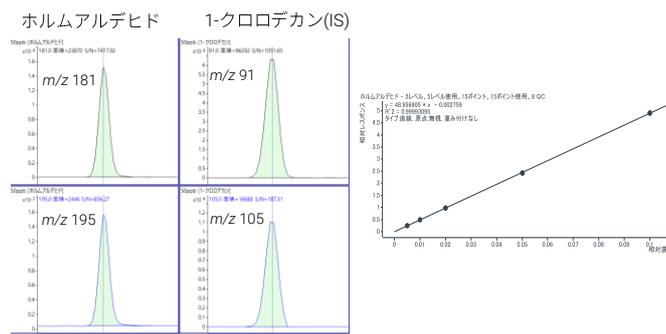


図3.ホルムアルデヒド50ppb 標準液のSIMクロマトグラム

図4.ホルムアルデヒドの検量線(50,100, 200, 500, 1000ppb)

表7. ホルムアルデヒド分析における真度(単位: %) および併行精度(RSD)(単位: %)

	ホルムアルデヒド
真度	99.1~102
RSD	0.35~0.66

3-3.ハロアセトニトリルおよび抱水クロラール

図5に検量線の最低濃度である10ppbの標準液のSIMクロマトグラム(上:定量イオン、下:確認イオン)、図6に作成した検量線を示します。すべての対象成分において、検量線は決定係数(R²)が0.9977以上の良好な直線性が得られました。表8に各濃度レベルで算出した真度、定量値の併行精度(n=3)の結果を示します。

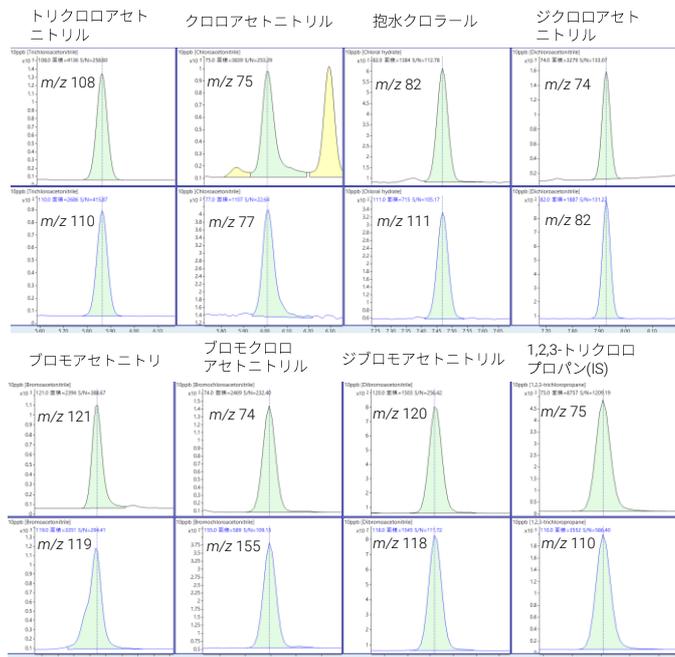


図5. ハロアセトニトリルおよび抱水クロラール10ppb標準液のSIMクロマトグラム

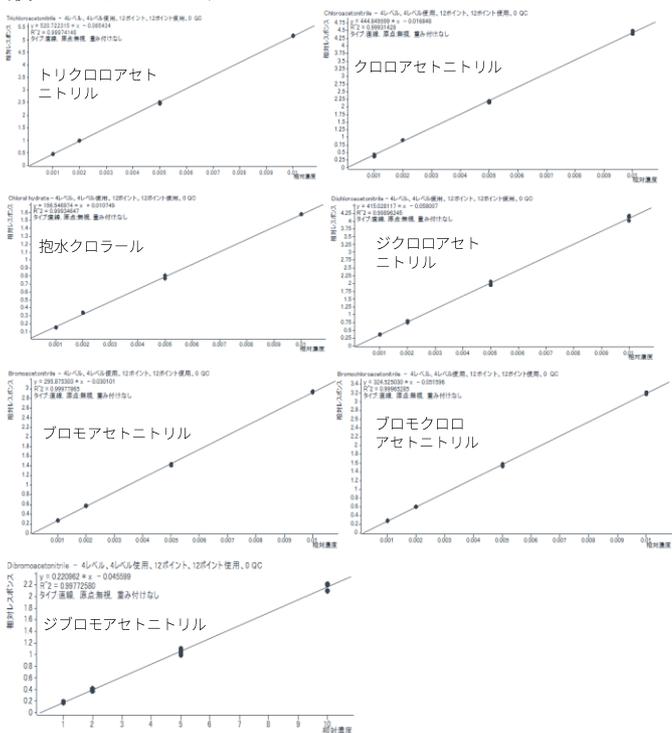


図6.ハロアセトニトリルおよび抱水クロラールの検量線 (10, 20, 50, 100ppb)

表8. ハロアセトニトリル・抱水クロラールにおける真度(単位：%)および併行精度(RSD)(単位：%)

	トリクロロアセトニトリル	クロロアセトニトリル	抱水クロラール	ジクロロアセトニトリル
真度	98.4~102	97.4~104	93.5~105	98.7~103
RSD	0.40~1.4	0.26~6.9	0.19~2.8	0.39~3.3

	プロモアセトニトリル	プロモクロロアセトニトリル	ジプロモアセトニトリル
真度	98.6~101	98.4~103	98.7~103
RSD	0.39~1.3	0.36~1.6	3.0~4.9

3-4.フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

図7に検量線の最低濃度である50ppbの標準液のSIMクロマトグラムを示します。(上:定量イオン、下:確認イオン) 混合標準液を使用したため、フタル酸ジ-シクロヘキシルが直前に検出されましたが、分離度は1.2で、定量に問題のない分離が得られました。図8に作成した検量線を示します。決定係数(R²)が0.9994以上の良好な直線性が得られました。表9に各濃度レベルで算出した真度、定量値の併行精度(n=3)の結果を示します。

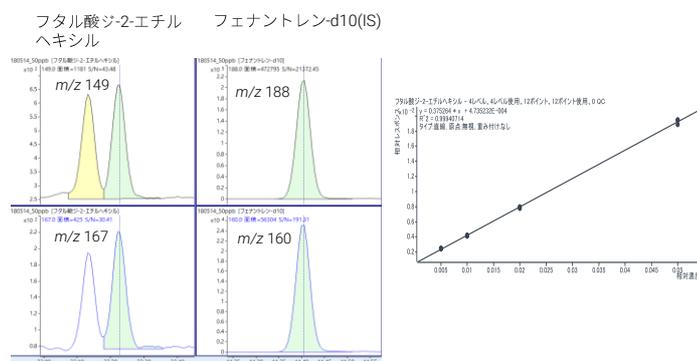


図7.フタル酸ジ-2-エチルヘキシル 50ppb標準液のSIMクロマトグラム

図8.フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの検量線 (50,100,200,500ppb)

表9. フタル酸ジ-2-エチルヘキシル分析における真度(単位：%)および併行精度(RSD)(単位：%)

	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
真度	98.7~105
RSD	1.3~2.1

3-5. ノニルフェノール

図9に検量線の最低濃度である10ppbの標準液のSIMクロマトグラムを示します。NP12の確認イオンは検出されませんが、定量イオンのピークはNP12を含めて、すべての異性体を検出しました。図10は拡大したNP12の定量イオンのピークです。図11に作成した検量線を示します。決定係数(R²)が0.9987以上の良好な直線性が得られました。表10に各濃度レベルで算出した相対面積値(目的成分のピーク面積値/内部標準のピーク面積値)の併行精度(n=7)の結果を示します。すべての成分で4.5%以下の良好な結果を示しました。

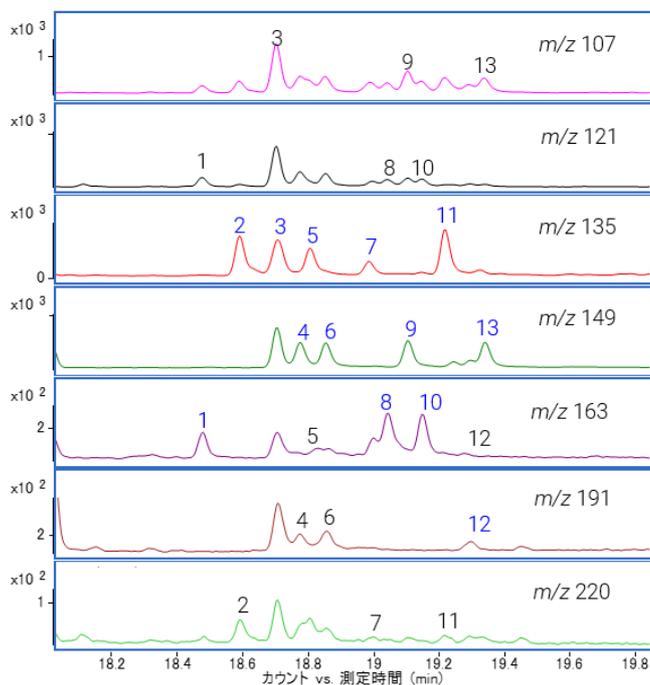


図9. ノニルフェノール10ppb標準液のSIMクロマトグラム(数字はノニルフェノールの各異性体ピークを示します。青は定量イオン、黒は確認イオンです。)

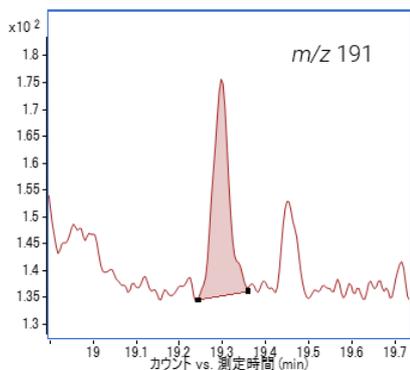


図10. NP12のSIMクロマトグラム(拡大)

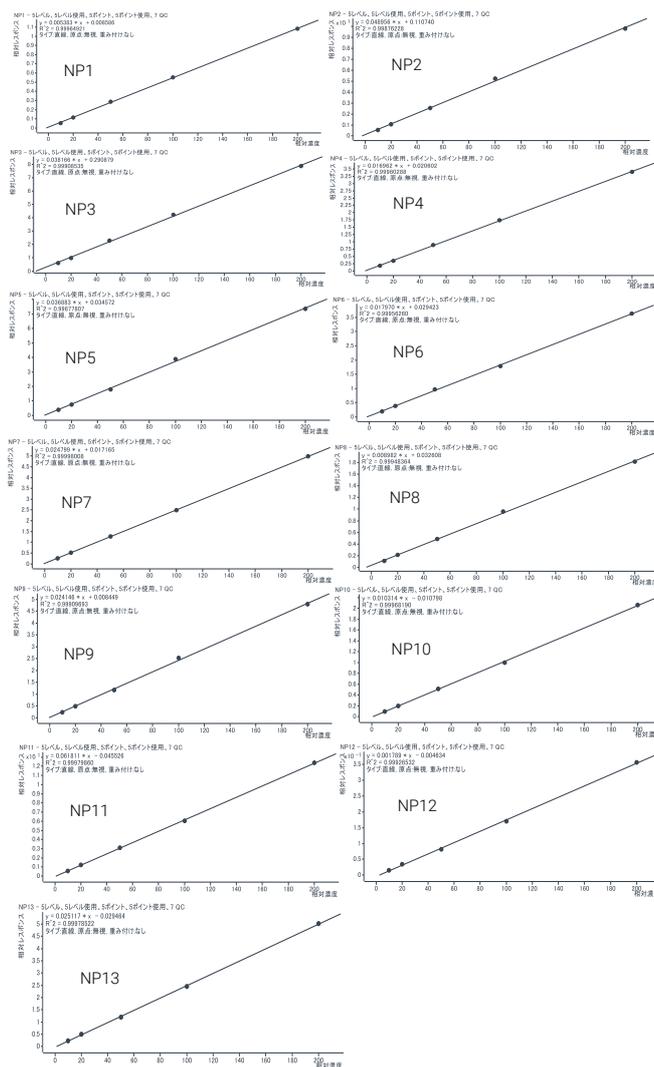


図11. ノニルフェノールの検量線 (10, 20, 50, 100, 200ppb)

表10. 10ppb標準液の7回繰り返し分析による相対面積値の併行精度(RSD) (単位:%)

	NP1	NP2	NP3	NP4	NP5
RSD	2.0	1.9	1.4	1.8	4.4

	NP6	NP7	NP8	NP9	NP10
RSD	4.5	2.7	3.7	2.7	4.0

	NP11	NP12	NP13
RSD	2.8	4.3	2.1

4. まとめ

Agilent Intuvo 9000 GC/ 5977B MSDを用いて、水質分析において、GC/MS法が採用されているフェノール類、ホルムアルデヒド、ハロアセトニトリル・抱水クロラール、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分析について検量線の妥当性評価を行いました。検量線の各濃度レベルのn=3のデータを使用して、定量値の真度、定量値の併行精度について評価を行ったところ、すべての対象成分において妥当性評価ガイドライン(真度:80~120%、併行精度:20%以下)の基準を満たしました。また、ノニルフェノールの分析では、10, 20, 50, 100, 200ppbの検量線の直線性、10ppb標準液の7回繰り返し分析による併行精度(RSD)を評価したところ、良好な直線性と併行精度が得られました。このことから、これらの水質分析において、Agilent Intuvo 9000 GCはメンテナンス性を向上し、さらに、省スペース、省エネルギーを実現できる装置であることが示されました。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2017

Printed in Japan, August 14, 2018

GC-MS-201808TW-001

