アプリケーションノート
食品・環境

Agilent
Trusted Answers

Agilent Ultivo LC/TQ による フタル酸エステル類の高感度分析

異性体由来の複雑なクロマトグラムを 簡素化する LC/MS/MS のアプローチ

著者

安田恭子

アジレント・テクノロジー 株式会社

概要

本アプリケーションノートでは、Agilent Ultivo LC/TQ を用いて、フタル酸エステル 6 成分の標準溶液を分析しました。使用した LC カラムにより、同一分子量をもつ異性体である DEHP と DnOP をベースライン分離し、個別定量が可能であることを確認しました。一方、分岐鎖異性体の混合物である DINP および DIDP は、個々の異性体を分離することなく、それぞれ単一ピークとして検出されました。これにより、複数ピークの合算が不要となり、ピーク積分およびデータ解析を簡素化できました。また、各化合物について設定した検量範囲で良好な直線性が得られ、低濃度標準溶液を用いた繰り返し測定においても良好な再現性が確認されました。

イントロダクション

フタル酸エステルは可塑剤として広く使用されており、環境、水質、食品接触材料、消費者製品などさまざまな分野で分析対象となっています。そのため、高感度かつ信頼性の高い定量分析法が求められています。

フタル酸エステルの分析には GC/MS が広く用いられていますが、一部の高分子量フタル酸エステルは分岐鎖異性体の混合物として製造されており、GC 分離では複数のピークとして観測される場合があります[1)]。このような異性体の分離は成分情報の取得に有用である一方、定量分析においてはピーク積分やデータ解析を複雑にする要因となります。また、標準品と実試料で異性体組成が異なる場合、結果の解釈が難しくなることがあります。

一方、LC/MS/MS では分岐鎖異性体の分離を抑え、単一ピークとして検出できる場合があります。このアプローチによりクロマトグラムが簡素化され、ピーク積分の再現性向上やデータレビューの効率化が期待できます。

本アプリケーションノートでは、LC/MS/MS を用いたフタル酸エステル分析法を開発し、GC/MS 複数ピークとして観測されるフタル酸エステルについて、LC/MS/MS による単一ピーク化の効果を評価した結果を紹介します。

実験方法

測定対象物質は、図 1 に示すフタル酸エステル 6 種（DnBP、DEHP、DINP、DIDP、DnOP および BBP）としました。各標準品は富士フイルム和光純薬から購入しました。DEHP と DnOP は分子量が同一の異性体であるため、LC カラムによる分離が必要です。また、DINP および DIDP は分岐鎖異性体の混合物であり、GC/MS では複数のピークとして観測されます。メタノール、アセトニトリルおよびギ酸アンモニウムには、LC/MS グレードの試薬を使用しました（Fluka）。測定に用いた装置および測定条件は表 1 に、MRM トランジションは表 2 にまとめました。

注：DINP および DIDP は分岐鎖異性体の混合物であり、図中の構造式は代表構造を示します。

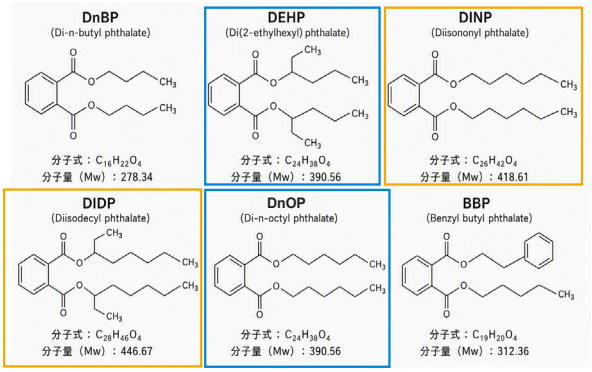

図 1. 測定対象のフタル酸エステル類

表 1. 測定に用いた装置および測定条件

LC	1260 Infinity III LC　LC システム
ポンプ	G7104C　クォータナリポンプ
オートサンプラ	G7167A マルチサンプラ
カラム恒温槽	G7116B　マルチカラムサーモスタット
MS	Ultivo トリプル四重極 LC/MS システム
ソフトウェア	MassHunter Workstation for LC/TQ ver12.2
LC メソッド	設定値
分析カラム	Altura Poroshell PFAS（2.1*100 mm、2.7
μm、227210-007）	TOF および Q-TOF（正イオン/負イオン）
カラム温度	40 °C
ディレイカラム	InfinityLab PFC Delay（4.6x30 mm、5062-8100）
移動相	A：5 mM　ギ酸アンモニウム水溶液
B：メタノール	4000 V
C：アセトニトリル	0 V
流量	0.4 mL/min
注入量	1.0 μL
グラジエント条件	時間 [min] / A [%] / B [%] / C [%] / D [%] 0.00 / 30.00 / 50.00 / 20.00 / 0.00 2.00 / 30.00 / 50.00 / 20.00 / 0.00 8.00 / 0.00 / 80.00 / 20.00 / 0.00 12.00 / 0.00 / 80.00 / 20.00 / 0.00 12.10 / 30.00 / 50.00 / 20.00 / 0.00 16.00 / 30.00 / 50.00 / 20.00 / 0.00
洗浄溶媒	IPA/ACN/H2O=1：1：1混合溶液（0.1 % ギ酸）
MSメソッド	設定値
イオン源	Agilent Jet Stream ESI（AJS-ESI）
乾燥ガス温度	300 °C
乾燥ガス流量	13　L/min
ネブライザー圧力	40 psi
シースガス温度	250 °C
シースガス流量	11 L/min
ノズル電圧	0 V
極性	Positive
取り込みモード	dMRM
キャピラリ電圧	2500 V

表 2. MRM トランジション

化合物名	フラグメンタ	定量 トランジション	CE	確認 トランジション①	CE	確認 トランジション②	CE
BBP	100	313.2 -> 91.0	28	313.2 -> 205.2	3	313.2 -> 148.9	8
DnBP	100	279.2 -> 149.0	8	279.2 -> 205.1	3	279.2 -> 120.9	38
DEHP	100	391.3 -> 149.0	8	391.3 -> 279.0	3	391.3 -> 167.0	8
DnOP	110	391.3 -> 149.0	13	391.3 -> 261.1	3	391.3 -> 120.9	50
DINP	100	419.3 -> 149.0	25	419.3 -> 293.1	3	419.3 -> 275.1	13
DIDP	110	447.3 -> 149.0	25	447.3 -> 307.1	13	447.3 -> 289.1	13

結果と考察

本検討で用いた Altura Poroshell 120 PFAS カラムとメタノール／アセトニトリルを使用した移動相条件の組み合わせにより、目的とする分離を達成できました。各フタル酸エステルの標準溶液（濃度：100 ng/mL）を測定した結果、保持時間は BBP が 1.7654 分、DnBP が 1.837 分、DEHP が 8.241 分、DnOP が 8.644 分、DINP が 9.082 分、DIDP が 9.508 分でした。各成分について良好なピーク形状が得られました。代表的な MRM クロマトグラムを図 2 に示します。

分岐鎖異性体の混合物である DINP および DIDP は、個々の異性体が明確に分離されず、それぞれ一つの積分対象ピークとして検出されました。DINP および DIDP のピーク幅はそれぞれ 1.13 分および 0.779 分でした。GC/MS で複数ピークとして観測されるこれらの化合物を LC/MS/MS で単一ピークとして検出できたことにより、複数ピークの合算が不要となり、ピーク積分およびデータ解析の簡素化が可能となりました。

同一分子量の異性体である DEHP と DnOP について、保持時間はそれぞれ 8.241 分および 8.644 分、分離度（Rs）は 2.17 でした（図 2）。両化合物がベースライン分離されたことから、個別定量が可能であると判断しました。Altura Poroshell 120 PFAS カラムの AX-C18 ミックスモード化学結合相がもつ特徴的な選択性により、DEHP と DnOP の分離と、DINP および DIDP の単一ピーク化が両立できたと考えられます。

各化合物の決定係数（R2）は 0.9985 ～ 0.9997 であり、設定した検量範囲において良好な直線性が得られました（図 3）。

なお、フタル酸エステル類は、分析環境、使用する試薬や器具、装置の状態などに由来するバックグラウンドの影響を受ける可能性があります。本検討ではブランク測定の結果を考慮して各化合物の検量範囲を設定しました。実際の分析ではブランクを確認し、バックグラウンドの影響を考慮して検量範囲を設定することが重要です。

本法は、一般的な GC/MS によるフタル酸エステル分析で用いられる濃度範囲と比較して低濃度域まで測定可能であり、特に分岐鎖異性体の混合物である DINP および DIDP に対して、低濃度域まで簡便に定量が可能であることが示されました。

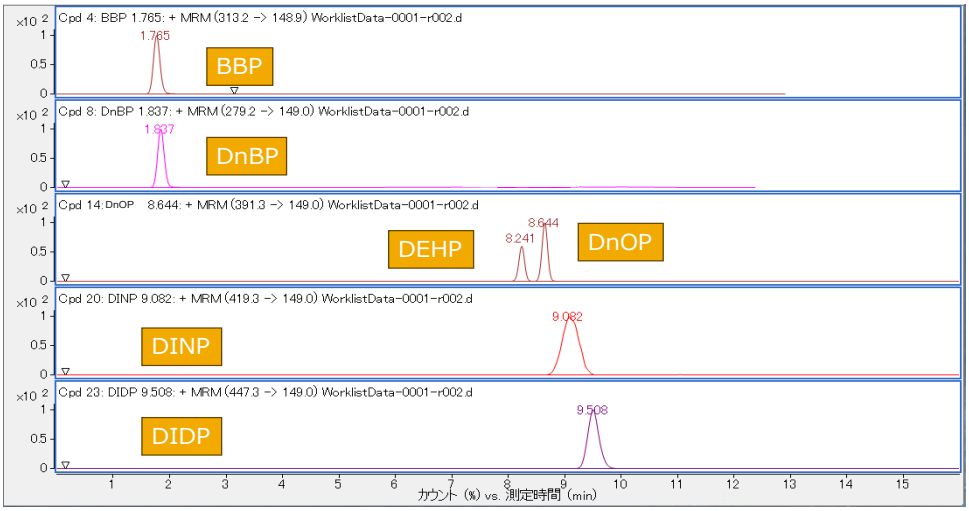

図 2. 100 ng/mL 濃度における各フタル酸エステルのクロマトグラム

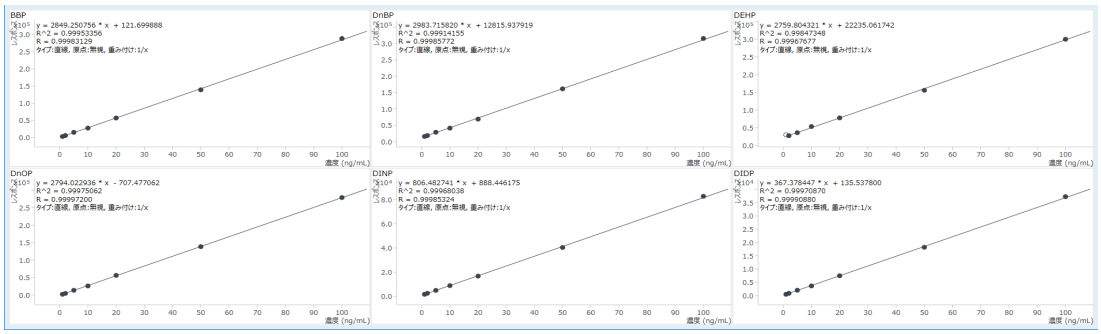

図 3. フタル酸エステル類の検量線

また、6 回繰り返し測定した結果、各化合物のピーク面積 RSD は 2.73 ～ 9.08 %でした（n=6）。

表 3. 各濃度における保持時間と面積の再現性

BBP

濃度（ppb）	RT 平均（min）	RT RSD (%)	面積平均	面積 RSD (%)
1.00	1.7757	0.365	2,960	6.26
2.00	1.7715	0.448	5,897	5.64
5.00	1.7694	0.533	14,864	3.58
10.00	1.7694	0.534	27,760	5.86
20.00	1.7757	0.365	55,876	5.51
50.00	1.7736	0.534	138,917	6.02
100.00	1.7757	0.365	285,877	7.61

DnOP

濃度（ppb）	RT 平均（min）	RT RSD (%)	面積平均	面積 RSD (%)
1.00	8.6571	0.118	2,129	7.76
2.00	8.6571	0.075	4,908	5.84
5.00	8.6592	0.079	14,127	5.30
10.00	8.6550	0.109	26,964	3.95
20.00	8.6571	0.118	55,412	4.66
50.00	8.6529	0.130	134,995	3.59
100.00	8.6591	0.079	283,823	2.47

DnBP

濃度（ppb）	RT 平均（min）	RT RSD (%)	面積平均	面積 RSD (%)
1.00	1.8377	0.279	16,267	9.08
2.00	1.8336	0.572	19,991	1.91
5.00	1.8336	0.375	28,340	3.58
10.00	1.8357	0.353	40,778	2.97
20.00	1.8356	0.353	66,961	4.69
50.00	1.8356	0.353	148,015	6.00
100.00	1.8419	0.278	330,157	6.66

DINP

濃度（ppb）	RT 平均（min）	RT RSD (%)	面積平均	面積 RSD (%)
1.00	9.0806	0.104	1,689	3.20
2.00	9.0848	0.076	2,462	3.35
5.00	9.0869	0.113	4,967	4.05
10.00	9.0785	0.087	8,943	2.34
20.00	9.0869	0.071	16,824	3.05
50.00	9.0848	0.076	40,238	2.22
100.00	9.0889	0.056	82,844	3.82

DEHP

濃度（ppb）	RT 平均（min）	RT RSD (%)	面積平均	面積 RSD (%)
2.00	8.2436	0.062	26,802	5.07
5.00	8.2457	0.079	35,512	4.75
10.00	8.2415	0.096	57,095	4.25
20.00	8.2499	0.157	77,577	3.22
50.00	8.2457	0.124	146,815	4.53
100.00	8.2457	0.124	298,649	5.90

DIDP

濃度（ppb）	RT 平均（min）	RT RSD (%)	面積平均	面積 RSD (%)
1.00	9.5105	0.099	501	2.73
2.00	9.5084	0.108	912	4.88
5.00	9.5126	0.083	1,992	3.95
10.00	9.5063	0.072	3,789	3.82
20.00	9.5105	0.054	7,509	2.27
50.00	9.5063	0.072	18,559	3.89
100.00	9.5105	0.054	37,522	2.94

まとめ

本法により、定量に必要な異性体の分離を確保しながら、分岐鎖異性体を単一ピークとして検出することで、フタル酸エステル分析の簡素化が可能となりました。また、16 分の測定時間で各化合物について良好な直線性と繰り返し再現性が得られたことから、効率的な定量分析法として有用であることが示されました。

また、本検討は、Altura Poroshell 120 PFAS カラムが PFAS 分析に加え、フタル酸エステル類の分離にも活用できる可能性を示す結果となりました。今後、実試料を用いた検討を進めることで、環境分析や食品分析への応用が期待されます。

参考文献：1.Agilent Technologies, 2018, 5994-0483JAJP

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カスタマー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。

DE-018363

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2026
Printed in Japan, November 2, 2026
5995-0081JAJP

Agilent
Trusted Answers