

水素キャリアガスを用いた Agilent 7000E トリプル四重極 GC/MS による ノニルフェノール分析



著者

清 健人
大塚 剛史
アジレント・テクノロジー株式会社

要旨

昨今のヘリウムガス供給不足を受け、代替キャリアガスによる分析の需要が高まっています。本アプリケーションでは、水素キャリアガスを用い、マルチモード注入口（MMI）付きトリプル四重極 GC/MS によるノニルフェノール分析を検討しました。MMI による溶媒ベント注入法により高感度化を図りました。検量線の直線性、各濃度ポイントの真度、併行精度について評価を行った結果、いずれの評価項目においても良好な結果が得られました。

1. はじめに

環境省告示 59 号 水質汚濁に係る環境基準ではノニルフェノールが対象物質となっており、付表 11 にてノニルフェノールの測定方法が記載されています。昨今のヘリウムガス供給不足を受けキャリアガスの代替が進んでいますが、一般的に代替キャリアガスによる GC/MS (GC/MS/MS) 分析はヘリウムキャリアガスの分析条件をそのまま適用すると感度や分離が低下する傾向がみられます。ノニルフェノールは検出感度が低く、異性体分離が難しい物質であるため、トリプル四重極 GC/MS による測定が有効です。本アプリケーションでは、水素キャリアガスを用いたトリプル四重極 GC/MS によるノニルフェノールの分析例を紹介します。

2. 実験

2-1. 試薬

標準溶液には 4-ノニルフェノール (東京化成工業株式会社) を用いました。また、内部標準物質として、*p-n*-ノニルフェノール-*d*₄ 標準溶液 (和光純薬工業株式会社) を用いました。4-ノニルフェノールを 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 µg/L となるようにジクロロメタンで希釈し、検量線用標準溶液としました。なお、これらの標準溶液には内部標準物質が 100 µg/L となるように添加しました。

2-2. 分析条件

分析には、マルチモード注入口 (MMI) を備えた Agilent 8890 GC に Agilent 7000E トリプル四重極 MS を接続したシステムを用いました。試料注入は Agilent 7693A ALS により行い、注入法はホットスプリットレス注入法と溶媒ベント注入法の 2 種類を評価しました。ホットスプリットレス注入法とは、試料注入時に注入口温度が高い状態でスプリットレスを行う方法です。一方溶媒ベント注入法とは、試料注入時の注入口温度を溶媒の沸点程度まで下げ、パージガスを用いて溶媒のみを気化および除去し、その後注入口温度を上げて分析対象物質をカラムへ導入する方法です。表 1 に溶媒ベント注入法を用いた分析条件を示します。ホットスプリットレス注入法では注入口の温度を 280 °C 一定とし、注入時 0.75 分間 35 psi のパルス圧をかけました。その他の条件は溶媒ベント注入法に用いた条件と統一しました。MRM モードにてモニターするイオンは、付表 11 に記載されている定量イオンをプリカーサーイオンとし、15 V のコリジョンエネルギーにより解離したイオンをプロダクトイオンとしました。測定前には Etune チューニングアルゴリズムを使用してオートチューニングを行いました。データの取得と解析には、Agilent MassHunter ワークステーションソフトウェアを使用しました。

表 1. 溶媒ベント注入法を用いた分析条件

GC 条件	
注入法	溶媒ベント
MMI 温度プログラム	50 °C (0.5 min) – 600 °C /min – 280 °C
注入口ベント	60 mL/min (5 psi) , 0.5 min
注入口ライナ	ウール入りスプリットレスライナ、ウルトライナート、シングルテーパ (P/N : 5190-2293)
注入量	10 µL
カラム	HP-5MS UI 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm (P/N : 19091S-433UI)
カラム流量	1.4 mL/min (コンスタントフロー)
オープン温度プログラム	50 °C (1 min) – 8 °C /min – 210 °C – 25 °C /min – 300 °C (1 min)
インターフェイス温度	280 °C
MS 条件	
イオン化法	El (70 eV)
イオン源	エクストラクタイオン源 (6 mm エクストラクタレンズ使用 P/N : G3870-20448)
イオン源温度	280 °C
四重極温度	150 °C
コリジョンガス	1.5 mL/min
測定モード	MRM

3. 結果・考察

3-1. ホットスプリットレス法と溶媒ベント法の比較

図 1 に 100 µg/L 標準溶液の各異性体の MRM クロマトグラムを示し、各ピークには異性体番号を示しています。4-ノニルフェノールの異性体 13 成分を定量評価に影響を及ぼさない程度に分離することができました。

本アプリケーションで検討した溶媒ベント注入法の利点の一つは、溶媒をスプリットベントから排出することで、カラムへの溶媒負荷量を抑制できるため、サンプル注入量を増やすことができることです。またキャリアガスが水素の場合、ジクロロメタン溶媒を使用すると、高温の注入口内で塩化水素が発生する恐れがあります。このため溶媒ベント注入法のように注入口温度を下げた状態で注入できる MMI は、水素キャリアガスでジクロロメタン溶媒を用いる場合、安全で有効な手法であると考えられます。

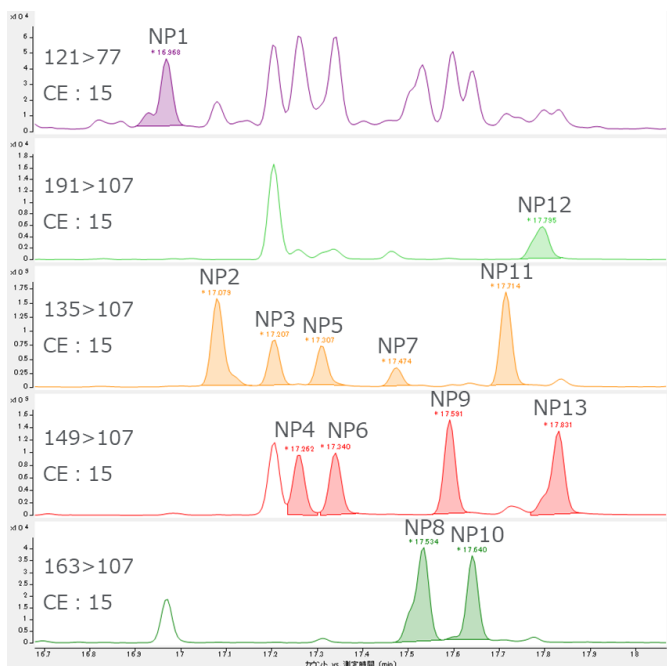


図1. 100 µg/L 標準溶液の各異性体の MRM クロマトグラム

表 2. ホットスプリットレス注入法と溶媒ベント注入法による面積値 (n=3)

異性体 No.	ホットスプリットレス注入法による 3 µL 注入	溶媒ベント注入法による 3 µL 注入	溶媒ベント注入法による 10 µL 注入
NP1	937	2393	8415
NP2	7455	16683	54767
NP3	3602	7696	27698
NP4	1927	4245	14055
NP5	2970	6794	23732
NP6	1995	4429	15594
NP7	1384	3048	11026
NP8	1003	2232	7813
NP9	2992	6601	22074
NP10	815	1739	5748
NP11	6707	16454	52568
NP12	150	354	1217
NP13	3245	7530	23698

表 2 に 10 µg/L 標準溶液をホットスプリットレス注入法と溶媒ベント注入法により得られた面積値 (n=3) を示しています。溶媒ベント注入法では同じ注入量でもホットスプリットレス注入法と比べて平均 2.3 倍ほど面積値が大きくなりました。同じ注入法を用いて、注入量を 3 µL から 10 µL に増加した場合、理論的には面積値が 3.3 倍になりますが、溶媒ベント注入法では、10 µL 注入した場合と 3 µL 注入の場合の面積差は平均 3.4 倍となり、理論上の結果に近い面積値を得られました。以上の結果から、溶媒ベント注入法では注入口温度が低温のため溶媒のみが気化してベントされ、対象物質が効率よくカラムに導入されていることがわかります。ホットスプリットレス注入法 3 µL 注入と比べると溶媒ベント注入法 10 µL 注入により平均 7.7 倍面積値が増加し、高感度化が達成されました。従って、以降の評価では、溶媒ベント注入法 10 µL 注入を用いました。

3-2. 検量線の直線性と各濃度ポイントの真度

10-1000 µg/L の濃度範囲において、直線、原点を含まない、重み付け 1/X の条件で検量線を作成しました。図 2 に例として、組成比が最も低く感度が得られにくい NP12 の検量線を示しています。

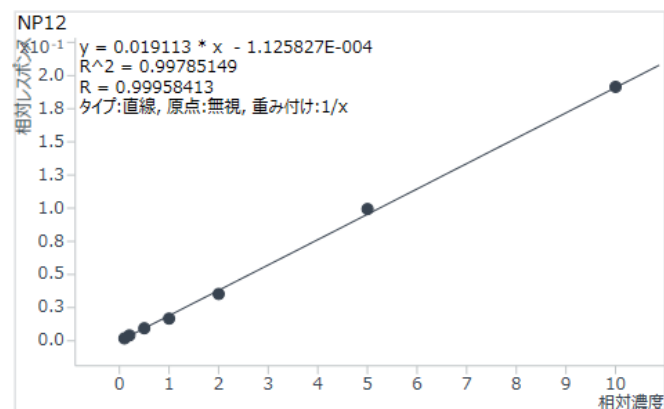


図 2. NP12 の検量線

表 3 に各検量線の決定係数および各濃度における真度の最小値と最大値を示しています。いずれの異性体に対しても検量線の決定係数は 0.995 以上、真度は ±20 % 以内となり良好な結果が得られました。

表 3. 各検量線の決定係数および各濃度における真度の最小値と最大値

異性体 No.	決定係数 R ²	真度 (%)	
		最小値	最大値
NP1	0.999	94.6	112.0
NP2	0.998	92.6	108.3
NP3	0.998	91.2	111.2
NP4	0.998	91.6	109.6
NP5	0.997	89.3	112.0
NP6	0.998	91.4	109.5
NP7	0.995	91.0	109.7
NP8	0.998	92.0	107.0
NP9	0.998	89.3	110.1
NP10	0.999	92.8	110.5
NP11	0.998	91.2	114.6
NP12	0.998	88.4	104.1
NP13	0.997	88.4	113.3

4. まとめ

溶媒ベント注入法およびトリプル四重極 GC/MS を用いて、水素キャリアガスによる 4-ノルフェノール分析の高感度化を実現しました。検量線の直線性、各濃度ポイントの真度、併行精度について評価を行い、いずれの項目においても良好な結果が得られました。溶媒ベント注入法の最大の利点は注入量を増やすことができる点ですが、キャリアガスが水素の場合は注入口内で塩化水素が発生するリスクを抑えられることも重要な要素となります。

3-3. 併行精度と S/N

表 4 に 10 µg/L 標準溶液を 7 回繰り返し分析して得られた併行精度と S/N の平均値を示しています。併行精度は 7.6 % 以下、S/N の平均値はすべての異性体で 20 以上となり、検量線最低濃度の 10 µg/L においても良好な結果が得られました。

表 4. 10 µg/L 標準溶液 7 回繰り返し分析による併行精度と S/N

異性体 No.	面積値							平均値	標準偏差	併行精度 (%)	S/N 平均値
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7				
NP1	8379	8087	8778	8026	8113	6852	7653	7984	606	7.6	43
NP2	52983	54344	56973	56581	57267	56552	55892	55799	1569	2.8	146
NP3	26869	27238	28986	27153	27397	26936	26569	27307	789	2.9	78
NP4	13150	14408	14607	15098	14728	15068	15328	14627	724	5.0	72
NP5	22940	23214	25042	26219	25408	24312	25692	24690	1249	5.1	69
NP6	14994	15863	15926	15501	14567	16138	16000	15570	587	3.8	76
NP7	11010	10373	11695	12323	12494	11056	11656	11515	756	6.6	31
NP8	7647	7561	8230	8107	7725	7508	8227	7858	319	4.1	70
NP9	21778	22073	22370	22267	22760	22988	21636	22267	491	2.2	110
NP10	5563	5630	6051	5789	6432	5779	5715	5851	299	5.1	65
NP11	49737	52670	55297	53095	51645	53156	55239	52977	1954	3.7	156
NP12	1218	1159	1275	1246	1395	1288	1170	1250	80	6.4	20
NP13	22547	23232	25316	23845	25493	24899	24326	24237	1096	4.5	101

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタム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いません。
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。

DE94848782

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2023
Printed in Japan, July 13, 2023
5994-6582JAJP

