

フタレートの高速分析

Agilent 8850 GC/5977C GC/MSD、水素キャリアガス、ミッドカラムバックフラッシュを用いた分析



著者

Bruce D. Quimby, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

概要

水素キャリアガスと Agilent イナートプラスイオン源で構成した Agilent 5977C イナートプラス GC/MSD を組み合わせた Agilent 8850 GC システムを用いて、19 種類のフタレートの高速分析を実施しました。Agilent 8850 GC で実現可能な高速オープン温度プログラムにより、同じハードウェア設定で、従来のスクリーニングメソッドと高速スクリーニングメソッドの両方を柔軟に実行することができました。カラム固定相とオープン昇温速度を適切に選択することにより、フタレートを 4.5 分で分離できます。分析終了時の長いバイクアウト時間の代わりに、ミッドカラムポストランバックフラッシュを用いて、高沸点のマトリックス成分を 0.75 分で除去した結果、合計分析時間は 5.25 分になりました。クロマトグラフィー分離能が高い従来のメソッドで、同じハードウェア設定と低速のオープン温度プログラムを使用した際には、合計分析時間は 12.25 分でした。同じ設定で両方のメソッドを使用することができるため、同じ分析シーケンス内で高速スクリーニングや、確認のための高分離能が実現します。19 種類のフタレートのうち 17 種類について、1 ～ 1,000 pg の範囲でキャリブレーションを実施しました。従来のメソッドでは、15 種類が直線性を示し、2 種類は二次近似が必要で、4 種類の化合物を除くすべての化合物において、最低キャリブレーションレベルは 1 pg でした。高速メソッドでは、5 種類が直線性を示し、12 種類は二次近似が必要で、13 種類の化合物において、最低キャリブレーションレベルは 1 pg でした。フタル酸ジイソノニル (DINP) およびフタル酸ジイソデシル (DIDP) は、いずれも異性体の混合物であり、50 ～ 20,000 pg の範囲においてキャリブレーションを実施しましたが、両方のメソッドで二次近似が必要でした。

はじめに

プラスチックは現代社会に広く存在しており、数千ものアプリケーションで使用されています。柔軟性、透明性、耐久性といったプラスチックの機械的特性を特定の用途に合わせて調整するために、多くの場合、配合にフタル酸エステル（フタレート）が添加されます。これらの化合物は、混合されたプラスチックと共有結合しないため、環境中に容易に放出されます。フタレートは、電線絶縁材、子供用玩具、包装材、ペン、チューブなど、幅広い製品に含まれています。現在、多くの国において、各種製品中のフタレート含有量が規制されています。フタレート分析の分析要件は、地域や試験対象製品に応じて異なりますが、通常、GC/MS が適した測定手法です。

ラボが分析を依頼されるサンプルの数が膨大になる可能性があることを考慮すると、より詳細な分析を実施するためのサンプルの優先順位付けに役に立つ、高速スクリーニングメソッドを用意しておくことが有用になります。また、同じ機器ハードウェア構成を用いて、同定確認や定量を実施するためのクロマトグラフィー分離能の高いメソッドを用意しておくことも有用になります。

このアプリケーションノートでは、19 種類の一般的なフタレートの分析のための、高速スクリーニングメソッドおよび従来のメソッドの両方の開発について説明します。分析速度の向上のために考慮したパラメータには、以下が含まれていました。

- オープン温度プログラム
- カラムサイズ
- カラム固定相
- キャリアガス
- ミッドカラムポストランバックフラッシュ

オープン温度プログラム

オープン温度にプログラムされる速度を向上させることにより、分析時間を大幅に短縮できます。8850 GC は、従来の機器よりもオープンが小型であり、温度プログラム速度が大幅に高速化されています。重要なのは、高速メソッドを使用する際に必要な分離を達成できるように、プログラム速度を他のクロマトグラフィーパラメータとともに最適化することです。

カラムサイズ

カラムの長さ、直径、膜厚を最適化することにより、分析時間を短縮しながら同じ分離を達成することができます。例えば、30 m × 直径 250 µm × 膜厚 0.25 µm のカラムの代わりに、20 m × 直径 180 µm × 膜厚 0.18 µm のカラムを使用すると、容量は多少低下しますが、より短い時間で同じ分離を達成できます。フタレート分析においては、通常、直径 180 µm のカラムの容量で十分です。

カラム固定相

固定相の化学的性質を使用することにより、多くの場合、分析対象物の分離や相対的な溶出順序を調整して、目的の分離能を達成することができます。この場合、フタレートに通常使用される相では、オープン昇温速度を増加させると共溶出が発生しました。これを克服するには、極性の高い別の相が有効であることが判明しました。

キャリアガス

一般的に、GC/MS 分析用のキャリアガスとしてヘリウムが最適であると考えられていますが、その比較的高いコストとヘリウム不足の再発により、代わりに水素を使用するアプリケーションの需要が高まっています。キャリアガスとして水素を使用する際の 1 つの重要な利点は、クロマトグラフィー分離能を維持したまま分析時間を短縮できることです。例えば、ヘリウムを用いた直径 250 µm のカラムから、水素を用いた直径 180 µm のカラムに変更することにより、同じ分離を約 50 % 短い時間で達成することができます。GC/MS 分析に水素を用いる場合、いくつか考慮すべき事項があります。『Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion user guide』¹ (Agilent EI GC/MS 機器のヘリウムから水素キャリアガスへの切り替えのユーザーガイド) は、切り替えの手順を詳細に説明しています。このアプリケーションノートで調査した 19 種類のフタレートの分析における水素キャリアガスの使用法が、以前に実証されています。²

ミッドカラムポストランバックフラッシュ

サンプルからフタレートとともに抽出された残留マトリックス成分は、カラムを汚染して、その後の分析においてキャリーオーバーによるゴーストピークを引き起こす可能性があります。通常、これを除去するには、長いポストランベイクアウト時間が必要になります。この問題に対処するために、バックフラッシュという手法を使用することができます。ミッドカラムバックフラッシュでは、GC カラムの中間に、パージガスを制御する接続部を挿入します。最後の分析対象物の溶出後、注入口圧力を下げ、ミッドカラム接続部でのパージガス圧力を上げます。これにより、キャリアガスは、カラムの前半部分を後ろ方向に流れ、後半部分を分析流路よりも非常に高速度で前方向に流れます。このプロセスにより、高沸点の化合物がカラムから迅速に除去され、長時間のポストランベイクアウトが不要になります。

実験方法

本実験で使用したシステムは、フタレート分析において、水素キャリアガスに伴う潜在的な問題を最小化するように構成しました。使用した重要なパラメータは次のとおりです。

- **水素ガス**：純度 99.9999 % で、水と酸素も低い仕様の社内の水素をキャリアガスとして使用しました。
- **パルスドスプリットレス注入**：フタレートのカラムへの移送を最大化するために使用しました。
- **GC カラム**：高いオープン昇温速度でフタレートの分離を達成するために、Agilent J&W DB-EUPAH カラム、20 m × 0.18 mm、0.14 µm（部品番号 121-9627）を使用しました。カラムを途中で切断して、両端を Agilent パージ付き Ultimate ユニオン（PUU）（部品番号 G3186-60581）に接続し、バックフラッシュを実施しました。パージガスは、流量を制御するために 8850 GC に搭載されたニューマティクス切り替えデバイス（PSD）モジュールにより、PUU に供給しました。
- **注入口ライナ**：Agilent ウルトライナート注入口ライナ、低圧力損失、ガラスウール入り（部品番号 5190-2295）は、フタレートに対して全体的に良好な性能を示すことが確認されました。
- **MSD 電子イオン化（EI）イオン源**：水素キャリアガスへの転換時には、EI イオン源のハードウェアの選択が重要な考慮事項となります¹。水素化の影響を受ける分析対象物については、Agilent HydroInert イオン源を強く推奨します。これは、HydroInert イオン源が、EI イオン源で一般的に使用される金属で見られることが多い、水素に対する触媒活性を大幅に低減させる材料で構成されているためです。¹

例えば、NIST23 ライブラリに対する、スキャンデータのライブラリ検索による未知化合物の同定に本メソッドを用いる場合も、HydroInert イオン源が最適な選択肢となります。ただし、GC/MS で分析される化合物の多くは水素との反応を示さず、オプションの 6 mm または 9 mm エクストラクタレンズを装着した標準のイナートプラスイオン源を用いて分析することが可能です。¹

本アプリケーションでは、19 種類のターゲットフタレートが対象です。スペクトル忠実度（NIST ライブラリー一致スコアに基づく）と定量性能を比較した実験データ² から、標準のイナートプラスイオン源に 9 mm レンズを装着した場合の結果が、HydroInert イオン源の場合と同等であることが示されました。そのため、メソッドにはイナートプラスイオン源を選択しました。

機器の操作パラメータを表 1 および 2 に示します。図 1 に、今回の実験

表 1. フタレート分析のための GC および MS 条件

パラメータ	値
GC	
GC	Agilent 8850 GC と Agilent 7693A オートサンブラ
注入口	スプリット/スプリットレス注入口
注入口シール	Agilent ウルトライナートゴールドシール（部品番号 5190-6144）
モード	パルスドスプリットレス
注入パルス圧力	25 psi、0.75 分まで
スプリットベントへのパージ流量	0.70 分で 50 mL/min
注入量	1.0 µL
シリンジ	Agilent ブルーラインオートサンブラシリンジ、10 µL、固定ニードル、23-26/42/コーン、PTFE-チッププランジャ（部品番号 G4513-80203）付き
セプタム	高性能グリーンセプタム、11 mm（部品番号 8010-0208）
注入口温度	280 °C
注入口ライナ	Agilent ウルトライナート注入口ライナ、低圧力損失、ガラスウール入り（部品番号 5190-2295）
カラム	Agilent J&W BD-EUPAH カラム、20 m × 0.18 mm、0.14 µm。2 本の 10 m 部分に切断（部品番号 121-9627）
キャリアガスと流量	水素、カラム 1 = 定流量 0.9 mL/min、カラム 2 = 定流量 1.1 mL/min
12.25 分温度プログラム（°C）	50 °C（0.5 分間保持）、50 °C/min で 220 °C まで昇温（保持なし）、12.5 °C/min で 300 °C まで昇温（1.2 分間保持）、0.75 分間ポストラン
5.25 分温度プログラム（°C）	50 °C（0.5 分間保持）、50 °C/min で 200 °C まで昇温（保持なし）、80 °C/min で 300 °C まで昇温（1.75 分間保持）、0.75 分間ポストラン
ポストランバックフラッシュ温度	300 °C
ポストランバックフラッシュ時間	0.75 min
ポストランバックフラッシュ流量	カラム 1 で 7.23 mL/min、カラム 2 で 7.48 mL/min
MSD	
MSD	Agilent 5977C GC/MSD、イナートプラスイオン源、ターボ分子ポンプ
イオン源	イナートプラスイオン源、オプションの 9 mm エクストラクタレンズ（部品番号 G3870-20449）付き
トランスファーライン温度	300 °C
イオン源温度	300 °C
四重極温度	150 °C
EM 電圧ゲインモード	ゲイン、4.5 分メソッドで 1.0。11.5 分メソッドで 2.0。
モード	SIM
チューニング	ETUNE.U
溶媒待ち時間	4.5 分メソッドで 1.7 分、11.5 分メソッドで 3.0 分。

表 2. 研究対象のフタレートの名称、略語、CAS 番号、リテンションタイム、およびターゲットイオンと確認イオン

名称	省略記号	CAS No.	ターゲットイオン (m/z)	確認イオン 1 (m/z)	確認イオン 2 (m/z)	確認イオン 3 (m/z)
フタル酸ジメチル	DMP	131-11-3	163	77	194	133
フタル酸ジエチル	DEP	84-66-2	149	177	105	222
ジアリルフタレート	DAP	131-17-9	149	41	132	189
1,2-ベンゼンジカルボン酸、ビス(2-メチルプロピル)エステル	DIBP	84-69-5	149	223	167	104
フタル酸ジブチル	DBP	84-74-2	149	223	205	104
フタル酸ビス(2-メトキシエチル)	DMEP	117-82-8	149	176	104	59
1,2-ベンゼンジカルボン酸、ビス(4-メチルベンチル)エステル	BMPP	146-50-9	149	251	167	85
1,2-ベンゼンジカルボン酸、ビス(2-エトキシエチル)エステル	DEEP	605-54-9	149	73	104	193
フタル酸ジアミル	DPP	131-18-0	149	237	219	104
1,2-ベンゼンジカルボン酸、ジヘキシルエステル	DHXP	84-75-3	149	104	233	251
フタル酸ベンジルブチル	BBP	85-68-7	149	91	104	206
フタル酸ビス(2-ブトキシエチル)	DBEP	117-83-9	149	193	101	85
フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP	84-61-7	149	167	104	249
フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	DEHP	117-81-7	149	167	113	104
フタル酸ジ-n-オクチル	DNOP	117-84-0	149	279	104	261
フタル酸ビス(2-プロピルヘプチル)	DPHP	53306-54-0	149	55	167	307
1,2-ベンゼンジカルボン酸、ジノニルエステル	DNP	84-76-4	149	293	275	150
フタル酸ジイソノニル	DINP	28553-12-0	293	149	167	
フタル酸ジイソデシル	DIDP	26761-40-0	307	149	167	

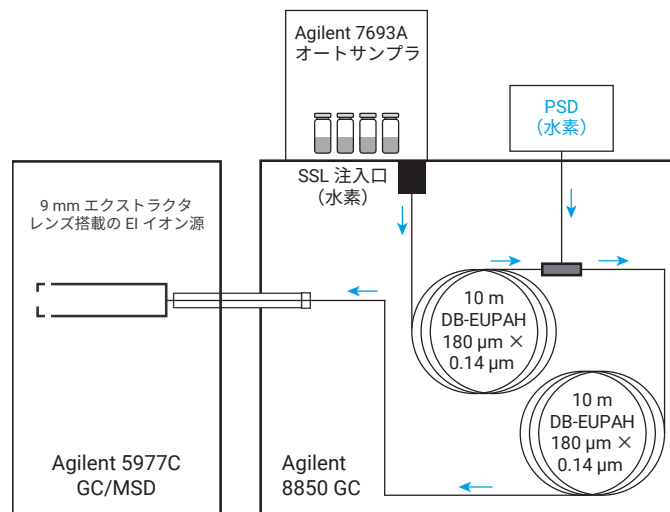


図 1. Agilent 8850 GC と Agilent 5977C GC/MSD を組み合わせたシステム構成

で使用したシステムの構成を示します。

パルススプリットレス注入は、フタレートのカラムへの移送を最大化し、高温注入口における不要な相互作用を最小限に抑えるために使用されます。このアプリケーションでは、ウルトラライト注入口ライナ、低圧力損失、ウール入り（部品番号 5190-2295）が良好に動作しました。

フタレート標準溶液は、2 つの別々のキャリブレーションセットで調製しました。最初のセットには、19 種類のフタレートのうち 17 種類を含め、2 つ目のセットには、DINP および DIDP フタレート異性体を含めました。

15 成分のカスタムフタレート混合物は、Ultra Scientific（現 Agilent）から購入しました。各成分の濃度は、イソオクタン中で 1,000 μg/mL でした。ジアリルフタレート（DAP）、DINP、DIDP は、Agilent から純形態として購入しました。純フタル酸ビス(2-プロピルヘプチル)（DPHP）は、Millipore Sigma から購入しました。

17 種類のフタレートについては、11 の濃度：1、2.5、5、10、20、50、100、250、500、800、1,000 ng/mL（イソオクタン中）で標準溶液を調製しました。DIDP および DINP 異性体については、11 の濃度：50、100、250、500、750、1,000、2,500、5,000、7,500、10,000、20,000 ng/mL で標準溶液をイソオクタンに溶解しました。化合物の同定については、表 2 および図 2 を参照してください。すべての定量測定は、Agilent MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェア、バージョン 11.1 を使用して実施しました。

結果と考察

カラムの選択

図 2 は、ヘリウムキャリアガスと 0.25 mm カラムを用いた一般的な GC/MS メソッドによる、17 種類のフタレートの分離結果を示しています。水素キャリアガスと 0.18 mm カラム、および適切なオープン昇温速度を使用することにより、半分の時間未満で同じ分離能が得られます。そこで、目的の高速オープン昇温メソッドで使用するために、Agilent J&W HP-5ms ウルトライナート 20 m × 0.18 mm カラムを評価

しました。

図 3 に示すように、オープン昇温速度を上げてメソッドを高速化すると、メソッドでの 2 つの重要なターゲット化合物である DEHP と DCHP が完全に共溶出しました。

これに対処するために、アリレン含有量の高いカラムである Agilent J&W DB-EUPAH を試験しました。DB-EUPAH カラムは、HP-5ms ウル

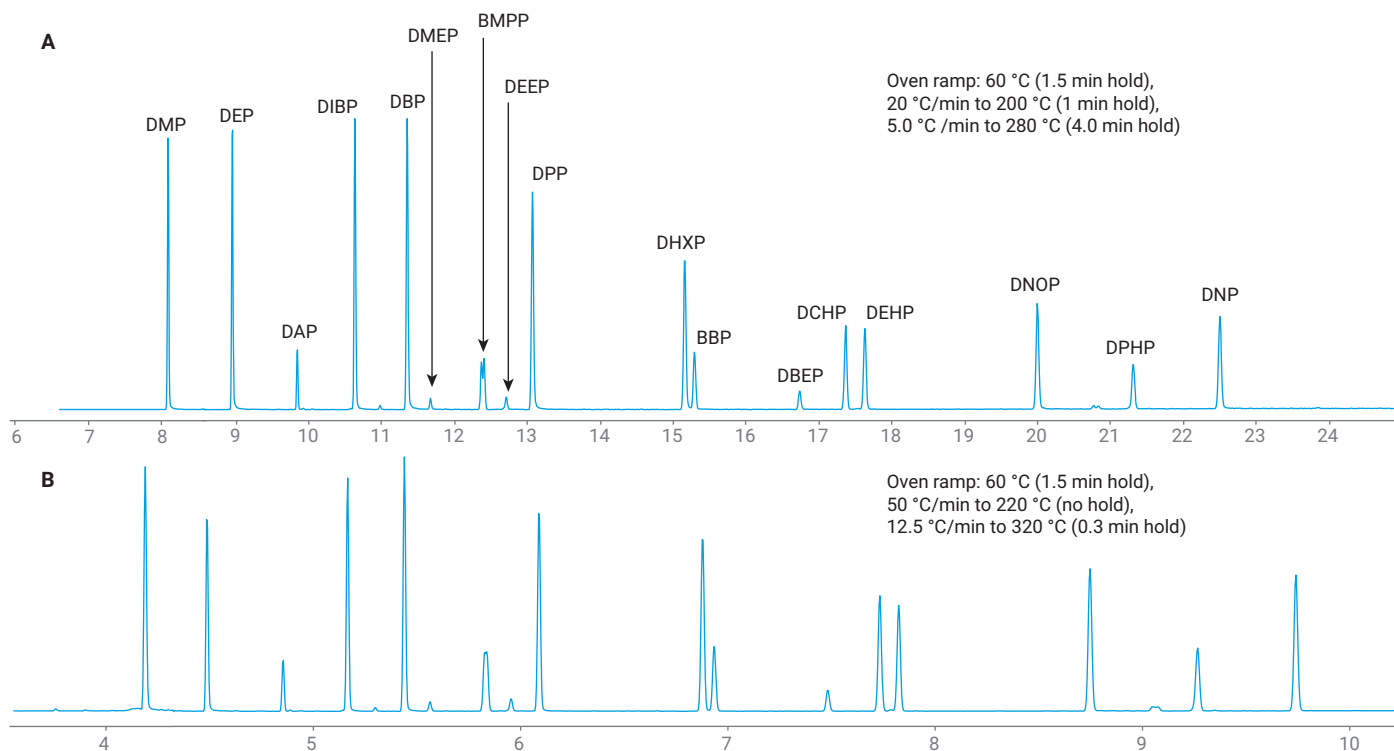


図 2. 1,000 ng/mL フタレート標準。 (A) Agilent J&W HP-5ms ウルトライナートカラム、30 m × 0.25 mm、0.25 μm、ヘリウムキャリアガス使用。 (B) Agilent J&W HP-5ms ウルトライナートカラム、20 m × 0.18 mm、0.18 μm、水素キャリアガス使用。 DMP の SIM m/z 163 定量イオン、その他すべての SIM m/z 149 定量イオン

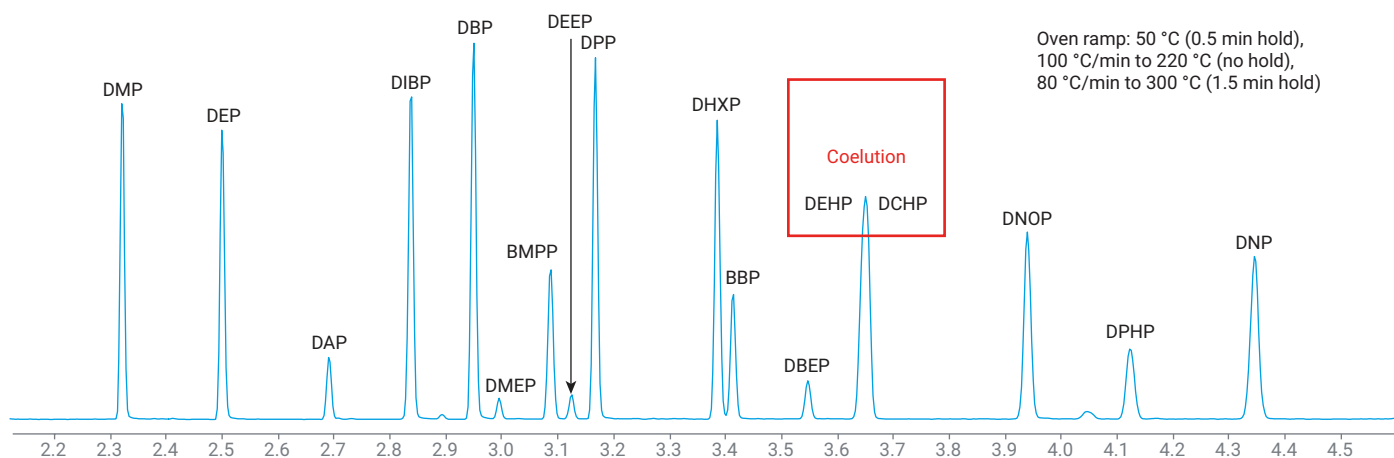


図 3. 1,000 ng/mL フタレート標準。 Agilent J&W HP-5ms ウルトライナートカラム、20 m × 0.18 mm、0.18 μm、水素キャリアガスと高速オープン昇温使用。 DMP の SIM m/z 163 定量イオン、その他すべての SIM m/z 149 定量イオン

トライナートカラムと比較して、長さと同径ですが、膜厚は多少薄く (0.14 μm) になっています。

図 4 は、高い分離能を得るために、従来のオープン昇温速度を用いた場合と、非常に高速の昇温速度を用いた場合における、17 種類のフタレートの分離結果を示しています。

従来の昇温速度を用いた DB-EUPAH カラムは、HP-5ms ウルトライナートカラムと同等の分離能を示しましたが、一部の化合物については溶出順序が異なっていました。高速昇温メソッドでは、17 種類のフタレートすべてが適切に分離されました。なお、高速メソッドでは、DEHP と BBP の溶出順序が逆転していました。中程度の昇温速度では、これらの化合物が共溶出したため、分離するには高速オープン昇温が必須でした。したがって、メソッドをさらに開発するために、DB-EUPAH カラムを選択しました。

ミッドカラムポストランバックフラッシュ

高速メソッドでは、17 種類のフタレートのうち最後の分析対象物 (DNP) が、3.7 分未満で溶出しました。DIDP のすべての異性体が完全に溶出するように、オープン処理時間を 4.5 分に延長しました。フタレートが抽出されたサンプルの種類を考慮すると、その後の分析における汚染やゴーストピークを防止するために、高沸点のマトリックス成分をカラムから除去する必要があります。これらを除去するには、多くの場合、長いポスト

ランベイクアウト時間を使用します。メソッド実行時間が大幅に増加するのを回避するために、ここでは代わりに、ミッドカラムバックフラッシュを使用しました。分析時には、カラムの前半 10 m 部分では水素の流量を 0.9 mL/min に、後半部分では流量を 1.2 mL/min に設定しました。追加された 0.3 mL/min は、PSD により供給および制御しました。分析終了時には、オープンポストラン温度を 300 °C に維持して、注入口圧力を下げ、PSD によりミッドカラム接続部におけるパージガス流量を増加させました。キャリアガスは、カラムの前半部分を 7.23 mL/min で後ろ方向に流れ、後半部分を 7.48 mL/min で前方向に流れました。これらの流量は 0.75 分間維持され、この設定では大量のマトリックス成分を除去するには十分でした。なお、これらの流量で使用する際にはターボポンプが必要でした。

図 5 および 6 は、DB-EUPAH カラムとミッドカラムバックフラッシュ構成を用いて、高速メソッドおよび従来のメソッドで得られたクロマトグラムを示しています。

初回キャリブレーションおよび機器検出下限

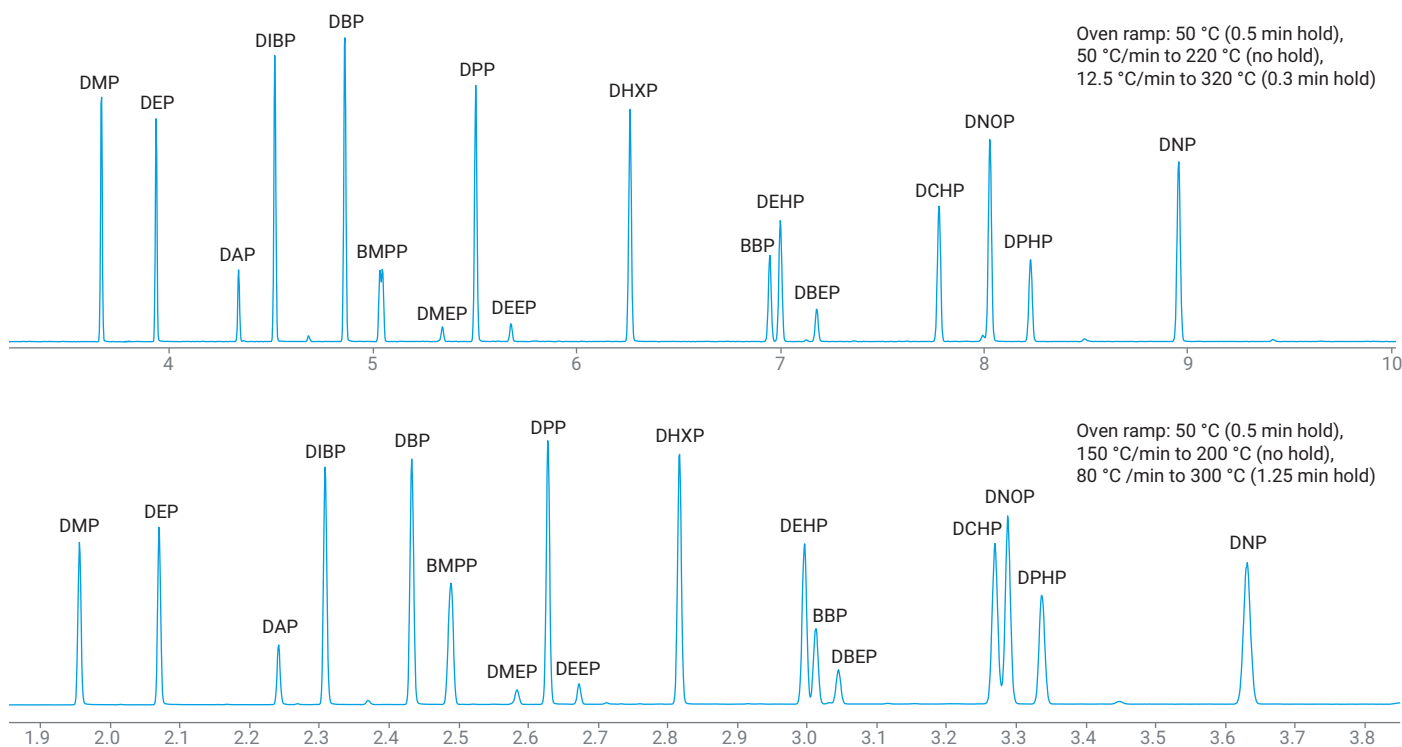


図 4. 1,000 ng/mL フタレート標準。(A) Agilent J&W DB-EUPAH カラム、20 m $\times$ 0.18 mm、0.14 μm 、水素キャリアガスと公称オープン昇温使用。(B) 同じカラムおよび水素キャリアガス流量、高速オープン昇温使用

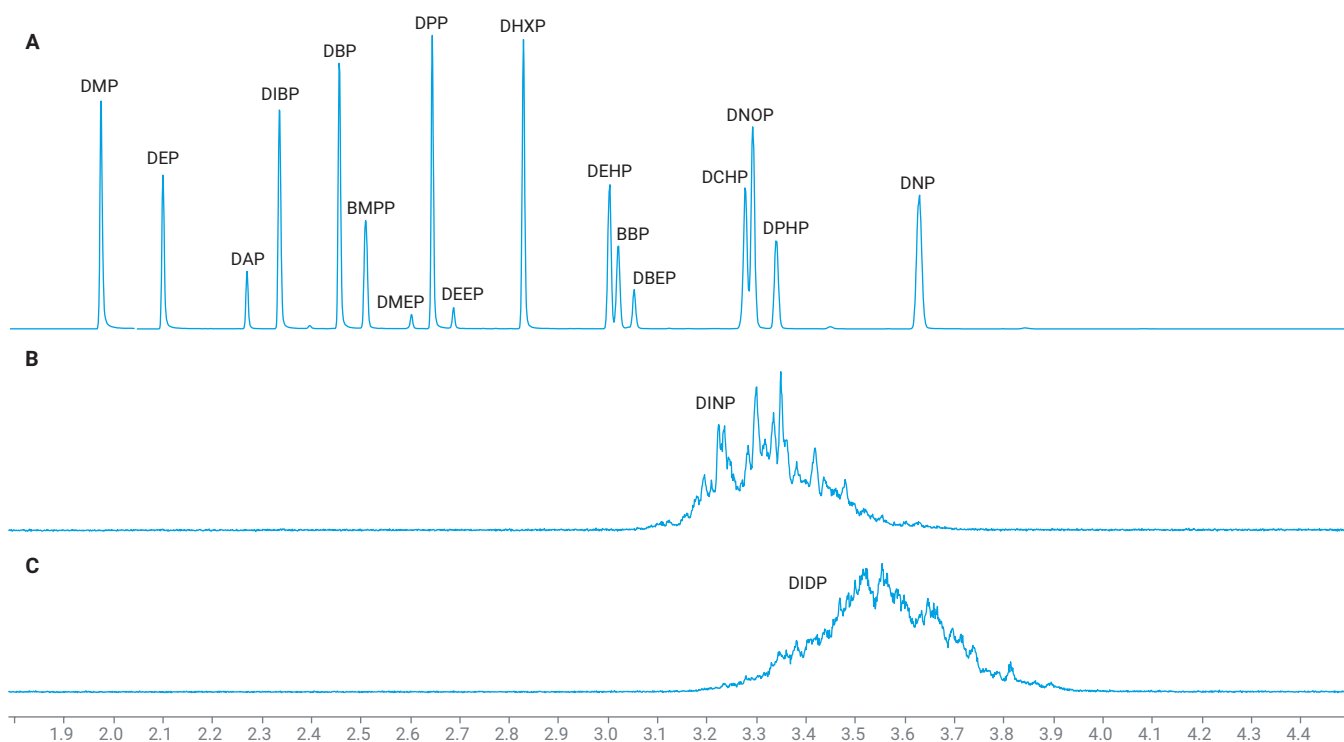


図 5. (A) 高速オープン昇温メソッドを用いた 1,000 ng/mL 17 種類のフタレート標準のクロマトグラム。DMP の SIM m/z 163 定量イオン、その他すべての SIM m/z 149 定量イオン。(B と C) 1,000 ng/mL DINP および DIDP フタレート標準。DINP の SIM m/z 293 定量イオン、DIDP の SIM m/z 307 定量イオン

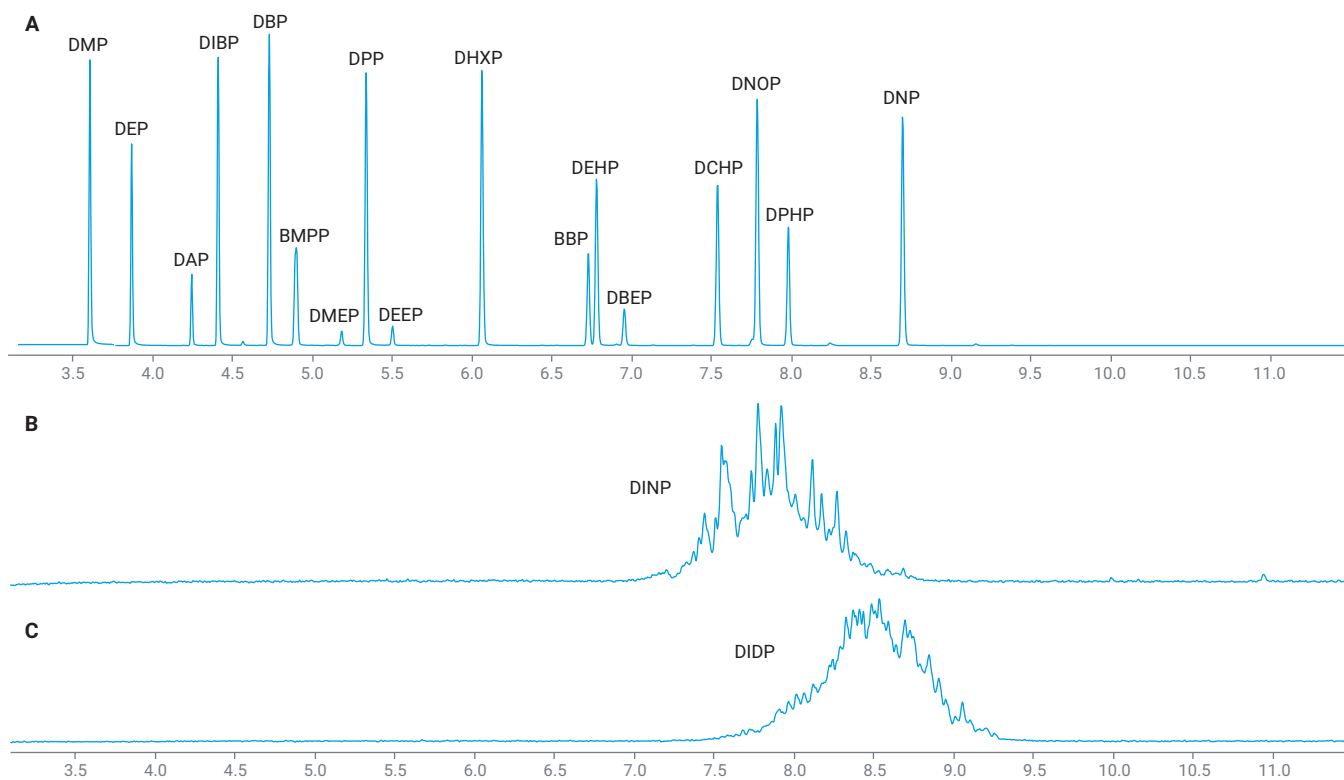


図 6. (A) 従来のオープン昇温メソッドを用いた 1,000 ng/mL 17 種類のフタレート標準のクロマトグラム。DMP の SIM m/z 163 定量イオン、その他すべての SIM m/z 149 定量イオン。(B と C) 1,000 ng/mL DINP および DIDP フタレート標準。DINP の SIM m/z 293 定量イオン、DIDP の SIM m/z 307 定量イオン

19 種類のフタレートのうち 17 種類について、1 ～ 1,000 pg の範囲でキャリブレーションを実施しました。高速メソッドでは、5 種類が直線性を示し、12 種類は二次近似が必要でしたが、13 種類の化合物において、最低キャリブレーションレベルは 1 pg でした。DINP および DIDP は、いずれも異性体の混合物であり、100 ～ 20,000 pg の範囲においてキャリブレーションを実施しました。DINP では、二次近似が必要でした。

相対標準誤差（RSE）の値を使用して、RSE 値 < 20 % を達成するように、二次近似を選択したり、最小キャリブレーション点を削除したりしました。高速メソッドのキャリブレーションの結果を表 3 に示します。

初回キャリブレーションが完了した後に、機器検出下限（IDL）を調べました。17 種類の個々のフタレートに対して、1 pg 標準溶液を用いて 8 回の分析を実施しました。式 1 を適用することにより IDL を計算しました。S/N 比が低い化合物については、DAP、DEEP、DBEP では 2.5 pg 標準溶液を、DMEP では 5 pg 標準溶液を用いて、8 回の分析を実施しました。DINP および DIDP については、50 pg 標準溶液を用いて 8 回の分析を実施しました。表 3 に、計算された IDL を示します。

式 1.IDL の計算式。

$$IDL = s \times t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = s \times 2.998$$

各記号の意味は以下のとおりです。

$$t(n - 1, 1 - \alpha = 99) = \text{自由度 } n - 1 \text{ で信頼度 } 99 \% \text{ の場合の } t \text{ の値}$$

$$n = \text{分析回数 (8)}$$

$$s = 8 \text{ 回の分析の標準偏差}$$

従来のメソッドについても、1 ～ 1,000 pg の範囲の 17 種類のフタレート標準を用いて、キャリブレーションを実施しました。このメソッドでは、15 種類の化合物が直線性を示し、2 種類は二次近似が必要でしたが、13 種類の化合物において、最低キャリブレーションレベルは 1 pg でした。DINP および DIDP は、50 ～ 20,000 pg の範囲においてキャリブレーションを実施しましたが、二次近似が必要でした。

RSE の値を使用して、RSE 値 < 20 % を達成するように、二次近似を選択したり、最小キャリブレーション点を削除したりしました。従来のメソッドのキャリブレーションおよび IDL の結果を表 4 に示します。

図 7 と 8 はそれぞれ、高速メソッドおよび従来のメソッドのキャリブレーションプロットを示しています。

例：ペンキャップ

1 つの例として、ターゲットの 19 種類のフタレートを迅速にスクリーニ

表 3. 1 ～ 1,000 pg の範囲における 11 濃度レベルの SIM モードでのキャリブレーションの高速メソッドの結果

RT	名称	CF	CF 下限	CF 上限	CF 重量	RSE	CF R2	濃度 IDL	IDL (pg)
1.982	DMP	二次	1	1000	1/x	10.3	0.999	1	0.23
2.097	DEP	直線	1	1000	1/x	12.5	0.999	1	0.35
2.267	DAP	二次	2.5	1000	1/x	7.8	0.999	2.5	0.41
2.333	DIBP	直線	1	1000	1/x	11.6	0.998	1	0.17
2.453	DBP	直線	1	1000	1/x	5.9	0.999	1	0.36
2.507	BMPP	二次	1	1000	1/x	4.0	0.999	1	0.17
2.600	DMEP	二次	5	1000	1/x	8.4	0.999	5	2.45
2.643	DPP	直線	1	1000	1/x	8.6	0.998	1	0.15
2.685	DEEP	二次	2.5	1000	1/x	8.4	0.999	2.5	1.32
2.827	DHXP	直線	1	1000	1/x	10.9	0.998	1	0.19
3.001	DEHP	二次	2.5	1000	1/x	6.0	0.999	1	0.64
3.019	BBP	二次	1	1000	1/x	4.3	0.999	1	0.20
3.050	DBEP	二次	2.5	1000	1/x	6.4	1.000	2.5	0.59
3.274	DCHP	二次	1	1000	1/x	5.2	0.999	1	0.24
3.292	DNOP	二次	1	1000	1/x	3.7	1.000	1	0.26
3.340	DPHP	二次	1	1000	1/x	8.5	0.999	1	0.27
3.628	DNP	二次	1	1000	1/x	5.9	1.000	1	0.28
3.400	DINP	二次	100	20000	1/x	10.2	0.999	50	5.76
3.550	DIDP	直線	100	20000	1/x	11.9	0.997	50	3.54

表 4. 1 ～ 1,000 pg の範囲における 11 濃度レベルの SIM モードでのキャリブレーションの従来のメソッドの結果

RT	名称	CF	CF 下限	CF 上限	CF 重量	RSE	CF R2	濃度 IDL	IDL (pg)
3.553	DMP	二次	1	1000	1/x	8.0	0.999	1	0.13
3.829	DEP	直線	1	1000	1/x	5.4	0.999	1	0.51
4.207	DAP	二次	1	1000	1/x	6.0	1.000	1	0.13
4.374	DIBP	直線	1	1000	1/x	4.9	1.000	1	0.08
4.699	DBP	直線	1	1000	1/x	11.9	0.999	1	0.25
4.862	BMPP	直線	1	1000	1/x	5.4	0.999	1	0.17
5.152	DMEP	直線	2.5	1000	1/x	8.9	0.999	2.5	1.35
5.308	DPP	直線	1	1000	1/x	7.0	0.999	1	0.07
5.475	DEEP	直線	2.5	1000	1/x	8.6	0.998	2.5	2.19
6.040	DHXP	直線	1	1000	1/x	6.2	0.999	1	0.09
6.710	BBP	直線	1	1000	1/x	5.6	0.999	1	0.15
6.759	DEHP	直線	2.5	1000	1/x	7.1	0.999	1	0.31
6.937	DBEP	直線	2.5	1000	1/x	7.5	0.999	2.5	0.85
7.524	DCHP	直線	1	1000	1/x	5.2	1.000	1	0.15
7.771	DNOP	直線	1	1000	1/x	3.5	1.000	1	0.21
7.970	DPHP	直線	1	1000	1/x	4.3	1.000	1	0.15
8.690	DNP	直線	1	1000	1/x	3.5	1.000	1	0.25
7.900	DINP	二次	50	20000	1/x	3.4	1.000	50	9.3
8.500	DIDP	二次	50	20000	1/x	9.6	0.999	50	5.7

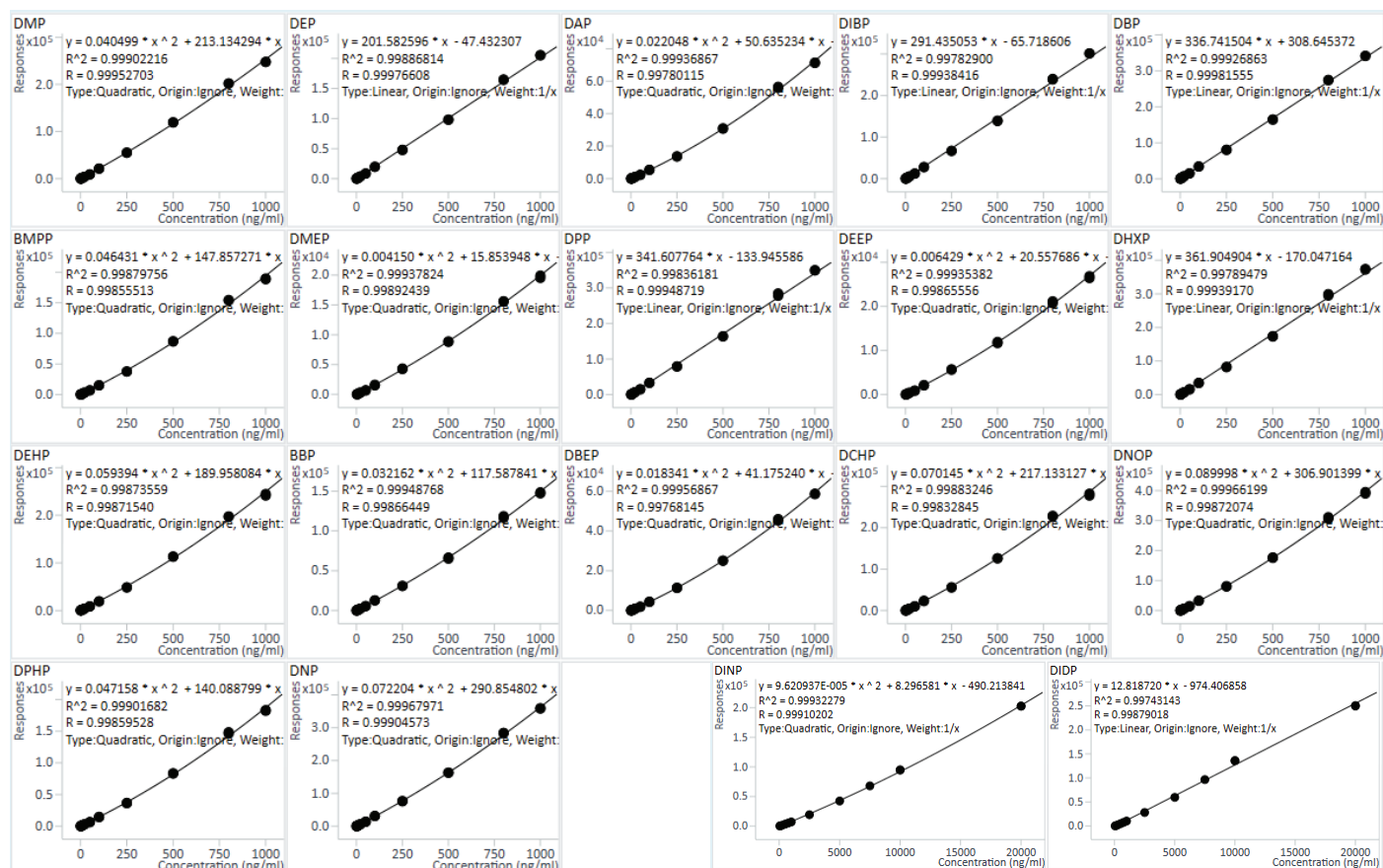


図 7. 高速メソッドのキャリブレーションプロット

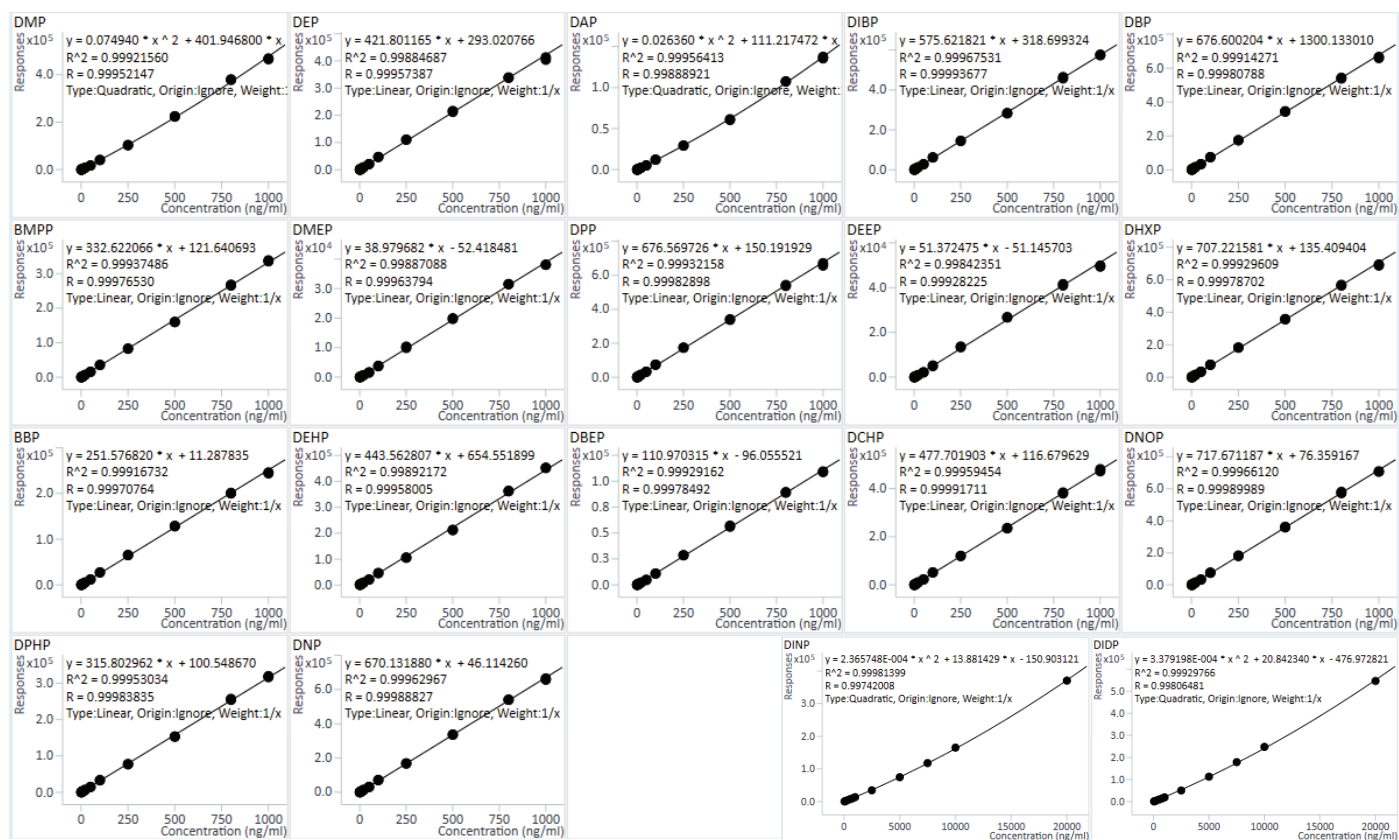


図 8. 従来のメソッドのキャリブレーションプロット

ングするために、Agilent 8850 GC と Agilent 5977C GC/MSD システムを組み合わせて使用し、古いペンキャップを試験しました。ペンを図 9 に示しています。サンプルは、溶媒で洗浄したホビーナイフを用いて、キャップをスライスすることにより採取しました。スライスしたサンプルを、1 mL のイソオクタンが入っている 2 mL バイアルに入れました。バイアルを PTFE クリンピックでキャップして、1 分間激しくボルテックスしました。約 50 μ L の抽出液を、平底インサートを含むオートサンプリャバイアルに移しました。すべての消耗品（ポリウレタンキャップを除く）を、参考文献 2 の記載に従って、使用前に 130 $^{\circ}$ C で一晩空焼きしました。² バイアルをポリウレタンスナップキャップでキャップして、抽出液を注入しました。この手順は定量的ではありません。19 種類のターゲット化合物のうち、どの化合物が存在して（存在する場合）、さらなる試験が必要になる可能性があるのかを迅速に判断するために使用されます。

図 10 に、各メソッドによるペンキャップの分析結果を示します。

スクリーニングの結果は、ペンキャップ中に DEHP、DBP、DIBP、BBP、



図 9. 高速メソッドおよび従来のメソッドを用いて試験したペンキャップ。写真に示すように、キャップの中間からサンプルをスライスしました。

および DEP が存在することを示していました。ここで検出された 5 種類のフタレートのうち 4 種類は、参考文献 3 に記載されている他のブランドのペンキャップでも検出されていました。DEP のみは、ターゲットではなかったため、参考文献 3 では報告されていませんでしたが、実際には存在していた可能性があります。

結論

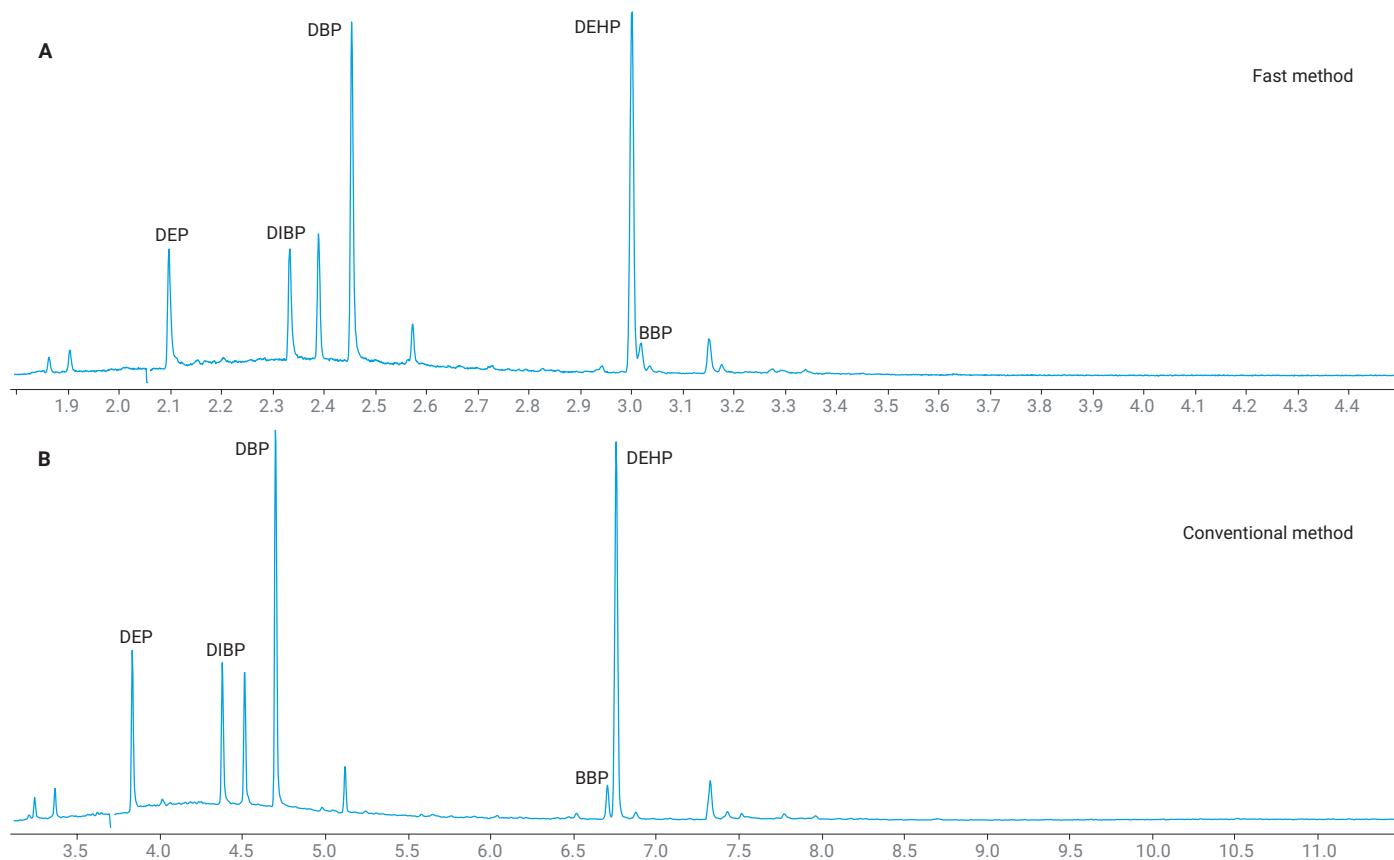


図 10. 高速メソッドおよび従来のメソッドを用いて分析したペンキャップ。DEHP の SIM m/z 163 定量イオン、その他すべての SIM m/z 149 定量イオン

このアプリケーションノートで説明したメソッドにより、同じハードウェア設定で、高速 GC/MS 分析と従来の GC/MS 分析の両方を実施することができるようになりました。両方のメソッドを使用することができるため、同じ分析シーケンス内で高速スクリーニングや、確認のための高分離能が実現しました。短時間でフタレート適切に分離するための 2 つの重要な要素は、Agilent 8850 GC の卓越したオープン昇温機能と、Agilent J&W DB-EUPAH カラムの選択です。ミッドカラムバックフラッシュを使用することにより、分析全体の速度がさらに向上し、大量のマトリックス成分を除去するための長いポストランベイクアウト時間が不要になります。

参考文献

1. Agilent EI GC/MS 機器でのヘリウムから水素へのキャリアガス切り替え. アジレント・テクノロジー ユーザガイド, 資料番号 5994-2312JAJP, **2022**.
2. 水素キャリアガスを用いた Agilent 5977C GC/MSD によるフタレートの分析. アジレント・テクノロジー アプリケーションノート, 資料番号 5994-8354JAJP, **2025**.
3. Agilent 8890 GC と 5977A GC/MSD によるフタレート分析. アジレント・テクノロジー アプリケーションノート, 資料番号 5994-0483JAJP, **2018**.

DE-015758

本資料に記載の情報は、予告なしに変更されることがあります。