

スターバー抽出加熱脱着 GC/MS 法の 水質分析への適用



<要旨> Twister を用いるスターバー抽出は、in-situ 誘導体化や塩析等により適用できる化合物範囲を拡大することが可能です。このアプリケーションニュースでは、水質分析の中でカビ臭原因物質、アルキルフェノール類及びビスフェノール A、及び農薬類へ適用した例を紹介いたします。カビ臭原因物質は直接抽出、アルキルフェノール類及びビスフェノール A は in-situ 誘導体化、農薬類は塩析を用いて抽出を行いました。

Key Words: スターバー抽出 (Twister)、カビ臭、農薬、アルキルフェノール、ビスフェノール A、in-situ 誘導体化、塩析

* * * * *

1. はじめに

スターバー抽出 (Stir Bar Sorptive Extraction: SBSE) 法は、ポリジメチルシロキサン (PDMS) をコーティングした攪拌子を試料溶液中で攪拌させるだけで目的成分を抽出・濃縮できる簡便な手法です。抽出のメカニズムは、固相マイクロ抽出 (SPME) 法と同様に液々分配の理論を応用しています。SBSE 法では、PDMS 液相量を SPME 法の約 50 倍確保できるため試料との相比 () をその分小さくできるので、回収率の向上が期待できます。しかしながら、PDMS 自体が無極性であるため極性化合物では回収率がかなり低い場合があります。極性化合物の回収率を向上させるため、in-situ 誘導体化 (抽出に先立って水中で化合物を誘導体化する) や塩析などが試みられています。本アプリケーションニュースでは、SBSE 法を水質分析へ適用し、良好な結果が得られたので報告します。対象項目は、2-メチルイソボルネオール (2-MIB) 及びジエオスミン、農薬類 68 種 (誘導体化なし GC/MS 対象)、アルキルフェノール類 7 種及びビスフェノール A としました。2-MIB 及びジエオスミンは塩析、アルキルフェノール類及びビスフェノール A は in-situ 誘導体化を SBSE 法において用いました。

2. スターバー抽出 (SBSE) 法の回収率向上

PDMS を用いる SBSE 法の回収率は、 $\log K_{o/w}$ と関係があります。一般に、 $\log K_{o/w}$ が 2 程度以下の場合、回収率が低く微量分析を行う場合は、工夫が必要になります。また、ビスフェノール A のようにフェノール性水酸基を 2 つ持つ化合物は、クロマトグラム上においてもテーリングを起こしやすく感度を得られにくいなどの問題点があります。

2-MIB 及びジエオスミンは、 $\log K_{o/w}$ がそれぞれ 3.31 及び 3.57 であり、理論回収率が 83 及び 90% の

ため、直接分析しました。

農薬 68 種については、 $\log K_{o/w}$ が 0.43 ~ 7.05 と幅広く、 $\log K_{o/w}$ の低い農薬の回収率を向上させる必要があります。そのため、塩化ナトリウムによる塩析を検討しました。Fig.1 に、塩析なしと塩析 30% の回収率の比較を示しました。 $\log K_{o/w}$ 3.5 以下の農薬については、回収率の向上が確認でき、3.5 以上の農薬では逆に回収率の低下がありました。しかしながら、3.5 以上の農薬については、それでも感度的な余裕があるため、この条件で抽出を行いました。

アルキルフェノール類及びビスフェノール A については、無水酢酸を用いる in-situ アセチル化を検討しました。Table 1 に、誘導体化なし (pH 3.5) 及び in-situ 誘導体化によって得られたピーク面積値を示しました。4-t-ブチルフェノール及びビスフェノール A については、in-situ 誘導体化により顕著にピーク面積値の増加がありました。

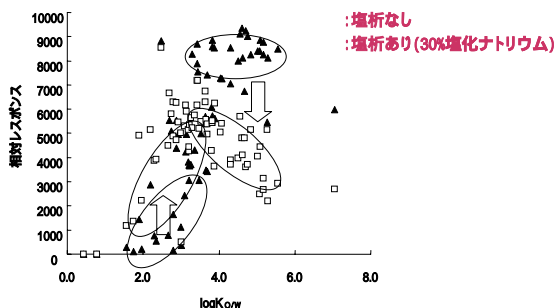


Fig.1 塩析なしと塩析 30%の回収率の比較

Table 1 誘導体化なし及び in-situ 誘導体化によつて得られたピーク面積値

	SBSE 誘導体化なし (x 10 ³)	SBSE アセチル化 (x 10 ³)
1. 4-tert-butylphenol	1,899	22,328
2. 4-n-pentylphenol	13,407	23,493
3. 4-n-hexylphenol	24,872	27,807
4. 4-tert-octylphenol	23,474	20,760
5. 4-n-heptylphenol	33,787	30,229
6. nonylphenol *	3,556	2,764
7. 4-n-octylphenol	22,308	12,196
8. bisphenol A	368	38,954

* 代表的な1つのピーク

3. 測定条件

スターバー: Gerstel Twister (PDMS 0.5mm, 10mm)

装置: Gerstel TDS + Agilent 6890 GC/5973 MSD

3.1 2-MIB 及びジェオスミン

10ml バイアルに試料10ml を入れ、Twister で室温、1000rpm により 45 分間抽出を行いました。TDS により、対象成分を Twister から加熱脱着 (180) し、クライオフォーカス (-120) 後、スプリットレス注入によりカラムへ全量導入しました。キャピラリカラムは HP-5MS 30m, 0.25mm, 0.25 μm を使用し、GC オープン温度は 50 (1.57min)-20 /min-100 (0min)-10 /min-140 (0min)-5 /min-160 (0min)-20 /min-280 (1min) としました。MS はイオン源温度 230 とし、選択イオン検出 (SIM) により測定を行いました。

3.2 農薬類 68 種

10ml バイアルに試料 10ml、塩化ナトリウム 3g を入れ、Twister で室温、1000rpm により 1 時間抽出を行いました。TDS により、対象成分を Twister から加熱脱着 (300) し、クライオフォーカス (-100) 後、スプリットレス注入によりカラムへ全量導入しました。キャピラリカラムは DB-XLB 30m, 0.25mm, 0.1 μm を使用し、GC オープン温度は 80 (1min)-20 /min-140 (0min)-4 /min-200 (0min)-8 /min-300 (5min) としました。MS はイオン源温度 230 とし、選択イオン検出 (SIM) により測定を行いました。

3.3 アルキルフェノール類 7 種及びビスフェノール A

10ml バイアルに試料 10ml、炭酸カリウム 0.5g、無水酢酸 0.5ml を入れ、Twister で室温、1000rpm

により 1 時間抽出を行いました。TDS により、対象成分を Twister から加熱脱着 (250) し、クライオフォーカス (-100) 後、スプリットレス注入によりカラムへ全量導入しました。キャピラリカラムは HP-5MS 30m, 0.25mm, 0.25 μm を使用し、GC オープン温度は 40 (3min)-10 /min-280 (5min) としました。MS はイオン源温度 230 とし、選択イオン検出 (SIM) により測定を行いました。

4. 結果

4.1 2-MIB 及びジェオスミン

検量線の相関係数は 0.5 から 100ng/l において、0.9995 及び 0.9998 でした。原水における添加濃度 2ng/l での繰り返し測定 (n=5) は、ピーク面積値の RSD で 9.2 及び 3.7% でした。原水でのメソッド検出限界は、0.33 及び 0.15ng/l でした。Fig.2 に、標準添加原水 (2ng/l) 及び無添加原水の SIM クロマトグラムを示しました。

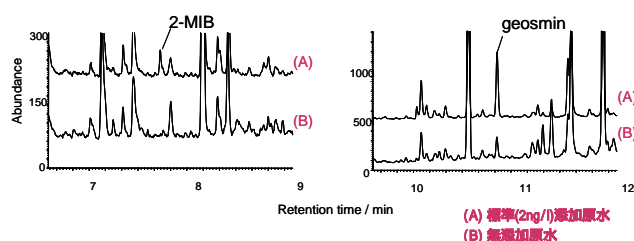


Fig.2 標準添加原水 (2ng/l) 及び無添加原水の SIM クロマトグラム

4.2 農薬類 68 種

絶対回収率が 10% 以下の農薬が 10 成分ありましたが、塩析 (塩化ナトリウム) により回収率が向上し 10% 以下の農薬は 3 成分となりました。検量線の相関係数は標準水溶液濃度が 5 から 1000ng/l において、0.9733 から 1.0000 でした。河川水からの回収率は添加濃度 10ng/l で 57.3 から 144.9% (RSD=2.6 から 31.3%) (trichlorfon、dimethoate、methyl dymron、amino-chloronitrofen は除く) 100ng/l で 61.1 から 134.5% (RSD=2.1 から 36.8%) (trichlorfon、dimethoate は除く) でした。Fig.3 に 100ng/l 添加河川水から抽出した農薬類の SIM クロマトグラムを示しました。水質基準の各農薬の目標値を考慮すると、農薬 68 成分のうち trichlorfon、dimethoate、methyl dymron、amino-chloronitrofen の 4 成分を除けば、スターバー抽出 - 加熱脱着 GC/MS は目標値の

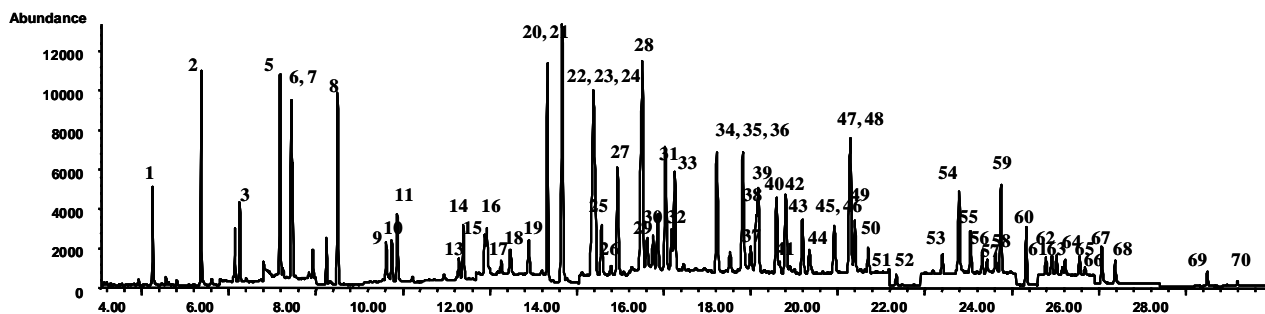


Fig.3 100ng/l 添加河川水から抽出した農薬類の SIM クロマトグラム

1/100の測定が可能であり、直線性、再現性、回収率とも良好でした。

4.3 アルキルフェノール類7種及びビスフェノールA

4-tert-butylphenol 及び bisphenol A はアセチル化することで、大幅に抽出効率が改善しました。検量線の相関係数は1から1000ng/lにおいて、0.9981から0.9999でした。メソッド検出限界は0.1から3.2ng/lでした。Fig.4に50ng/lの標準水溶液から抽出したアルキルフェノール類および bisphenol A のアセチル誘導体のSIMクロマトグラムを示しました。河川水からの回収率は10ng/lで85.3から105.9% (RSD=3.0から11.0%)、100ng/lで88.3から105.8% (RSD=1.6から8.3%)でした。

5. まとめ

スターバー抽出に塩析や in-situ 誘導体化を用いることで、適用できる化合物を増やすことができました。2-MIB 及びジエオスミンは直接分析、農薬類(4成分除く)は塩析(塩化ナトリウム30%)、アルキルフェノール類及びビスフェノールAは in-situ アセチル化により、要求される感度及び直線性を満たすことが分かりました。

6. 参考文献

1. S. Nakamura, N. Nakamura, S. Ito, J. Sep. Sci. (2001) 24, 674
2. S. Nakamura, S. Daishima, Anal Bioanal Chem (2005) 382, 99
3. S. Nakamura, S. Daishima, J. Chromatogr. A (2004) 1038, 291

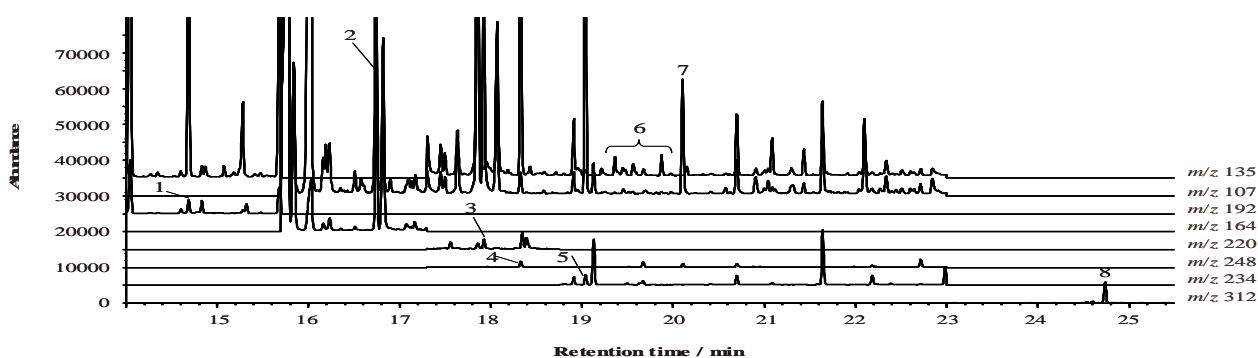


Fig.4 50ng/lの標準水溶液から抽出したアルキルフェノール類および bisphenol A のアセチル誘導体のSIMクロマトグラム

[MS-200703-002]

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp