

## 水中クロロフェノール類分析におけるオンライン SPE-GC/MS システムの開発

○佐々野僚一<sup>1</sup>, 浅井智紀<sup>1</sup>, 杉立久仁代<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>アイスティサイエンス, <sup>2</sup>アジレント・テクノロジー)

### 【はじめに】

水中クロロフェノール類の GC/MS 分析では TMS 誘導体化法が用いられるが、その誘導体化の処理に時間と手間がかかっている。また、一般的に TMS 誘導体化は水分の影響を受けやすく、不安定である。そこで本研究ではオンライン SPE-GC 誘導体化法の開発を行い、水中クロロフェノール類の安定した自動誘導体化分析が可能になったので報告する。

### 【方法】

試料：クロロフェノール類の混合標準溶液を試料中目的濃度になるように超純水に添加して調製した。

誘導体化試薬：BSTFA with 1%TMCS

ミニ固相カートリッジ：Flash-SPE BEP (アイスティ社製, HLB 同等品)

SPE-GC インターフェース：SGI-P100 (アイスティ社製)

GC 大量注入口装置：LVI-S250 (アイスティ社製)

GC-MS/MS：Agilent7890B/7000C (アジレント社製)

尚、本実験では前処理および測定装置を含めた精度の評価を行うことを目的とし、内標による補正を行わないこととした。

#### オンライン SPE-GC 誘導体化法 (自動化)：

固相カートリッジをアセトン、水の順にコンディショニングし、試料水 0.5mL を通水して、目的成分を固相に保持させた。次に、水で洗浄後、固相カートリッジを窒素ガスで 1 分間乾燥させ、水分を完全に除去した後、配管とニードルを固相カートリッジに直接連結させ、そのままニードルを注入口へ挿入した。そして、誘導体化試薬を含有したアセトン/ヘキサン 40 $\mu$ L で固相に添加し保持した目的成分を溶出させながら、その溶出液の全量を GC/MS へ注入した (Fig.1)。注入した溶出液は胃袋型インサート内に液体状態で保持させながらスプリットモードで気化溶媒を排出し、目的物質を濃縮させながら誘導体化し、スプリットレスモードで注入口温度を上げ、誘導体化された目的物質を GC カラムへ導入して測定した。

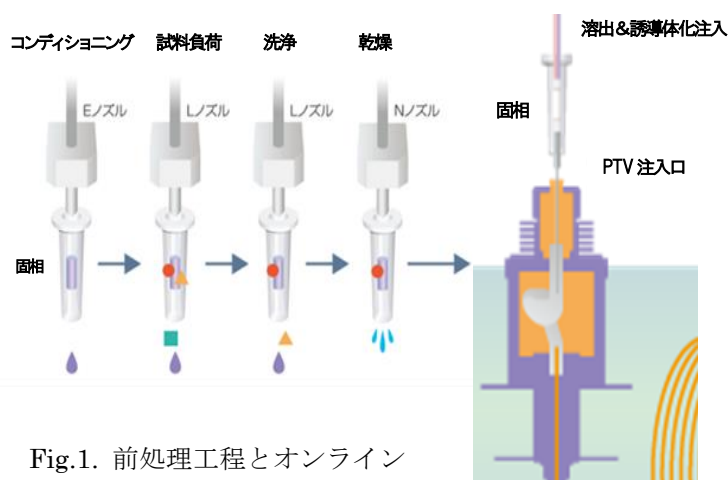


Fig.1. 前処理工程とオンライン

### Development of the online SPE-GC/MS system for chlorophenols analysis

○Ryoichi Sasano<sup>1</sup>, Tomonori Asai<sup>1</sup>, Kuniyo Sugitate<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AiSTI SCIENCE Co., Ltd. <sup>2</sup>Agilent Technologies

**【結果と考察】**

1. オンライン SPE-GC 誘導体化: 本システムで使用している固相カートリッジは通液路がストレート構造になっているため脱水しやすく、また、全行程がオンラインになっているため外気の水分の影響を受けにくくなっている。さらに、誘導体化は胃袋型インサート内で 70℃の温度で濃縮しながら行っているため、速やかに誘導体化されていることが考えられる。

2. 添加回収試験: 従来の誘導体化法に従い、クロロフェノール類を試験管で誘導体化し最終濃度 12.5ppb (pg/μL) になるように調製した検液を直接 GC/MS に 40 μL 注入して得られたピーク面積値 (絶対量: 500pg) を基準として、クロロフェノール類が 1ppb (pg/μL) になるように調製した試料水 500 μL を本システムで測定して得られたピーク面積 (絶対量: 500pg) から回収率を導いた。その結果、回収率はすべて 90%以上の良好な結果を得ることができた。

3. 再現性: 試料水 1ppb を本システムで測定して得られたピーク面積値の再現性 R.S.D. (n=4) は 10%以下で、リテンションタイムの再現性も良好な結果を得ることができた。従来法は誘導体化後でも不安定であることが報告されているが、本法では誘導体化後すぐに測定するため、安定していると考えられる。

4. 検量線: 試料水の濃度が 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5ppb になるようにクロロフェノール類を超純水に添加して調製し、本システムで測定し検量線を作成した。その相関係数を Table 1、検量線を Fig.2 に示す。いずれも直線性のある良好な結果を得ることができた。また試料 0.1ppb におけるそれぞれの定量イオンクロマトグラムを Fig.3 に示す。

Table 1 添加回収試験の結果

化合物名	試料中 1 ppb, n=4		濃度0.01-0.5 ppb 相関係数
	回収率, %	RSD, %	
2-CP-TMS	102	6.9	0.9978
4-CP-TMS	94	1.9	0.9991
2,4-DiCP-TMS	94	3.8	0.9992
2,6-DiCP-TMS	91	3.9	0.9985
2,4,6-TriCP-TMS	93	2.9	0.9999

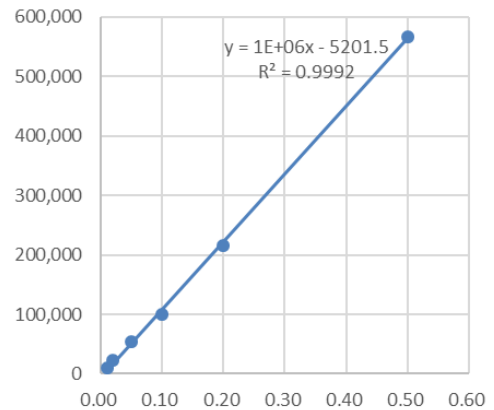


Fig. 2 2,4-DiCP の検量線

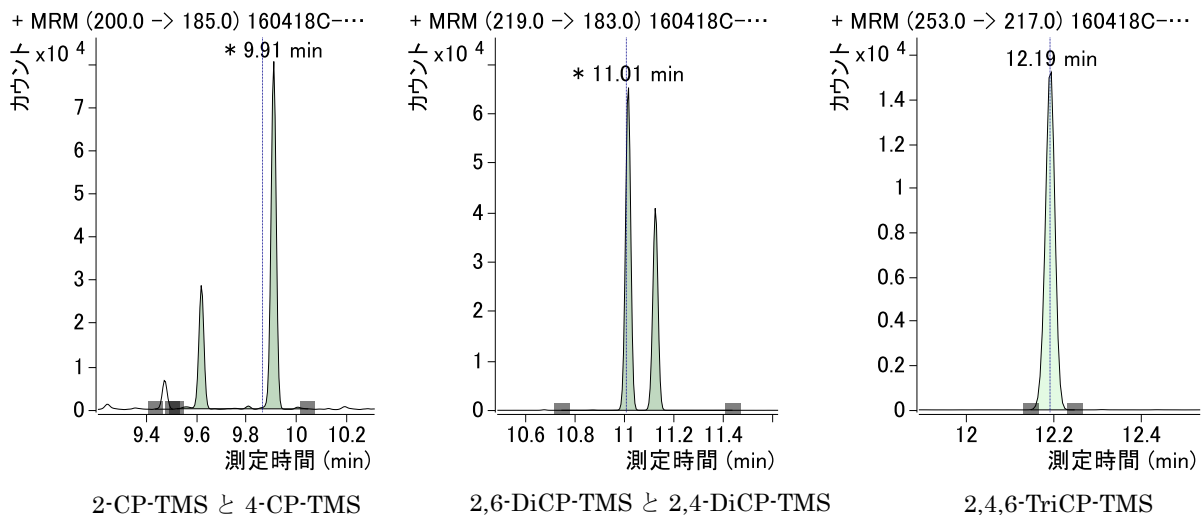


Fig. 3 クロロフェノール類 (試料: 0.1ppb) の本法による定量イオンクロマトグラム

**【結論】**

オンライン SPE-GC 誘導体化法により、試料をセットさえすれば、誘導体化を含む前処理から測定までの”完全”な自動分析が可能となった。また、迅速で安定した測定結果を得ることができた。



○佐々野僚一<sup>1</sup>, 浅井智紀<sup>1</sup>, 杉立久仁代<sup>2</sup>

(1:アイスティサイエンス, 2:アジレント・テクノロジー)

## 1 はじめに

水中クロロフェノール類のGC/MS分析ではTMS誘導体化法が用いられるが、その誘導体化の処理に時間と手間がかかっている。また、一般的にTMS誘導体化は水分の影響を受けやすく、不安定である。そこで本研究ではオンラインSPE-GC誘導体化法の開発を行い、水中クロロフェノール類の安定した自動誘導体化分析が可能になったので報告する。

## 2 方法

### オンラインSPE-GC誘導体化法 (自動化)

**前処理:** 固相カートリッジをアセトン、水の順にコンディショニングし、試料水0.5mLを通水して、目的成分を固相に保持させた。次に、水で洗浄後、固相カートリッジを窒素ガスで1分間乾燥させ、水分を完全に除去した後、配管とニードルを固相カートリッジに直接連結させ、そのままニードルを注入口へ挿入した。そして、誘導体化試薬を含有したアセトン/ヘキサン40μLで固相に添加し保持した目的成分を溶出させながら、その溶出液の全量をGC/MSへ注入した (Fig.1)。

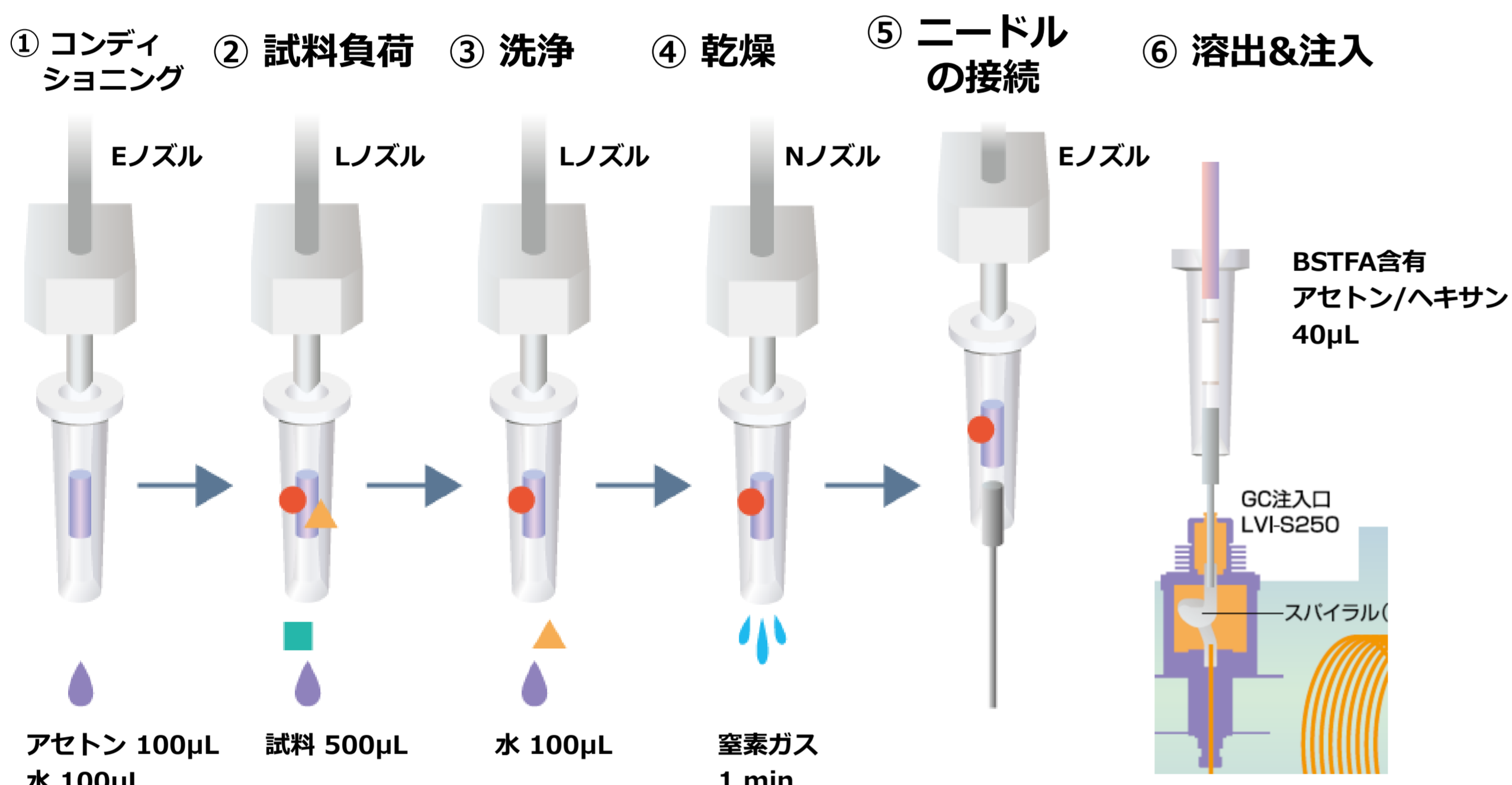


Fig. 1 固相抽出操作とオンライン化

**誘導体化注入:** 注入した溶出液は低い温度に設定した胃袋型インサート内に液体状態で保持させながらスプリットパーシモードで気化溶媒を排出し、**目的物質を濃縮させながら誘導体化し**、スプリットレスモードで注入口温度を上げ、誘導体化された目的物質をGCカラムへ導入して測定した

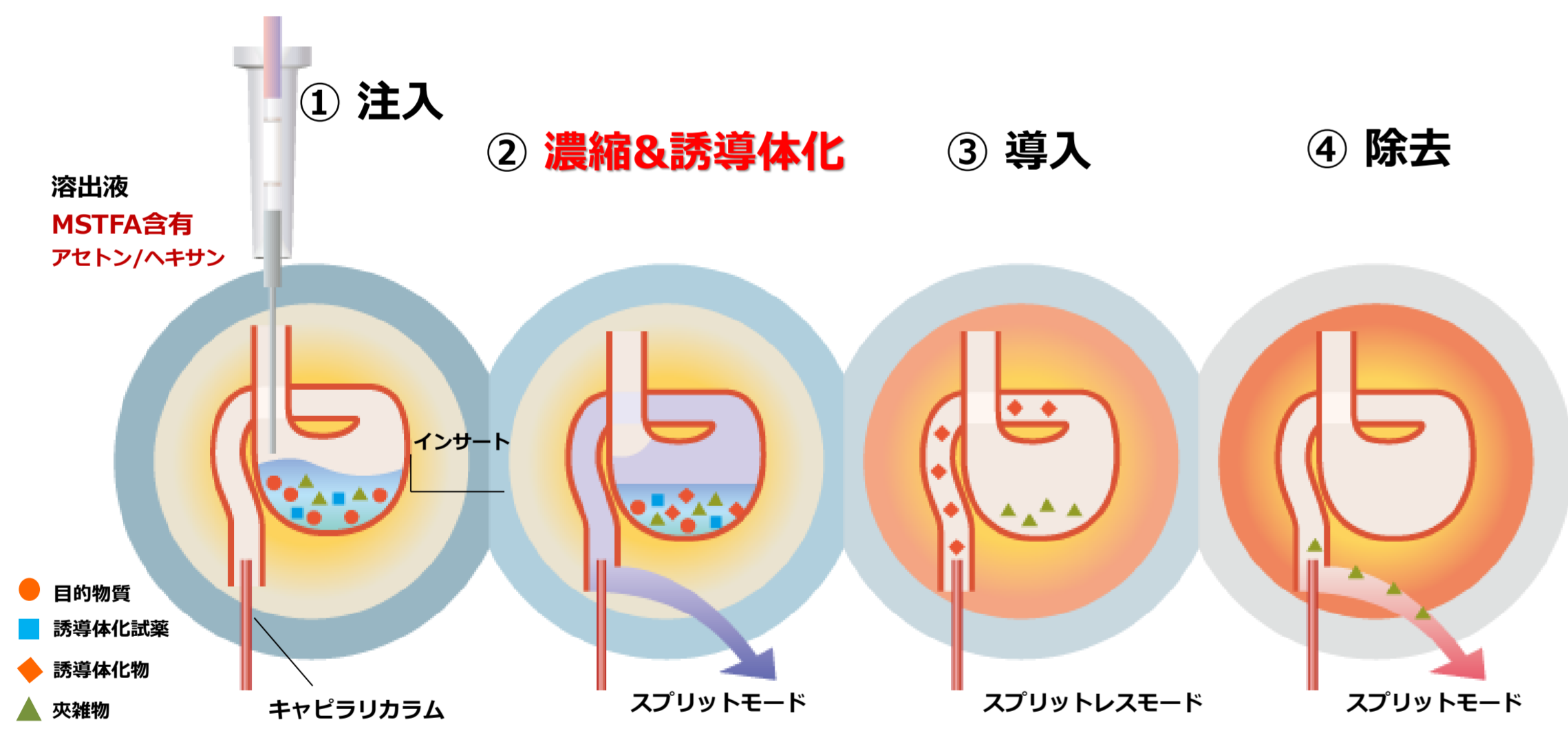


Fig. 2 GC注入口における濃縮および誘導体化導入の流れ

Table 1 SPE-GC/MSMS条件

<b>SPE-GC Interface (SGI-P100; AiSTI)</b>	
Sample Volume:	500 μL
SPE:	Flash-SPE BEP 4mg (AiSTI)
Purge:	N <sub>2</sub> gas, 1 min
Elution:	BSTFA+1%TMCS in Acetone/Hexane(1/3), 40 μL
<b>Inlet (LVI-S250; AiSTI)</b>	
Insert:	Spiral Insert
Solvent Vent:	0.40min, Purge flow 150 mL/min
Splitless:	4 min
Inj. Temp.:	70°C(0.4min)-120°C/min-290°C(15min)
<b>GC/MSMS (7890B/7000C; Agilent)</b>	
Column:	0.25 mm i.d. × 30 m, df 0.25μm VF-5ms
Oven:	60°C(4min)-15°C/min-180°C-25°C/min-280°C(3min)
Carr. gas:	He, 1 mL/min
MS/MS:	MRM



## 4 結論

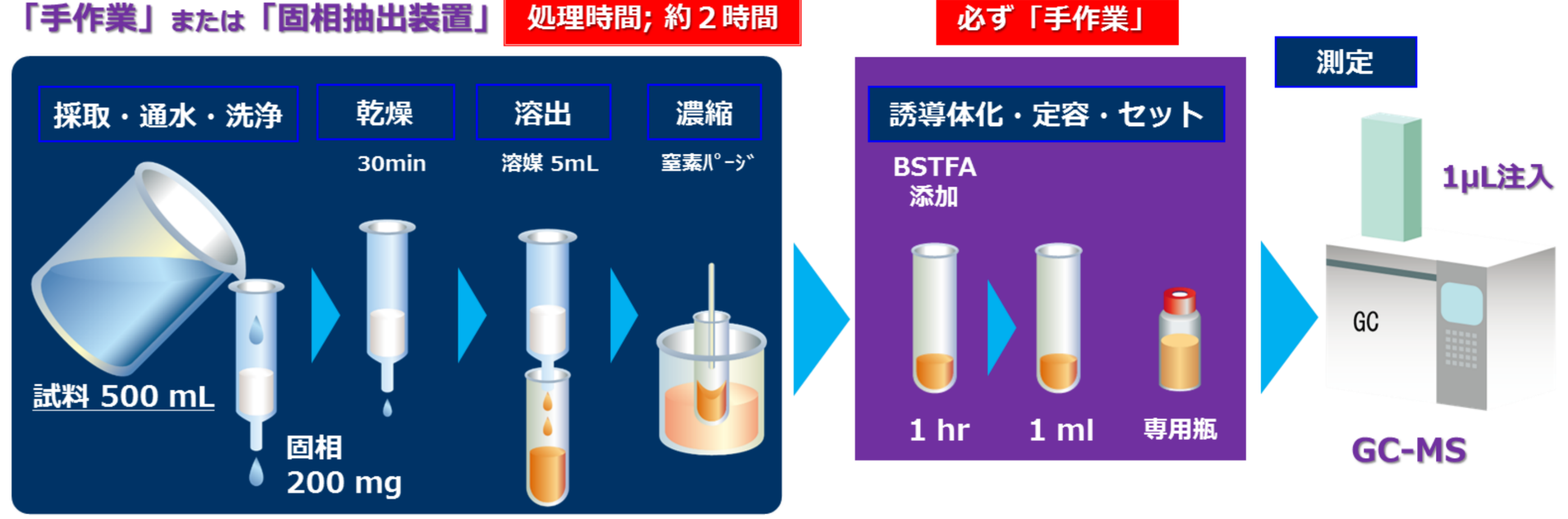
オンラインSPE-GC誘導体化法により、試料をセットすると、誘導体化を含む前処理から測定までの“完全”な自動分析が可能となった。また、迅速で安定した測定結果を得ることができた。

Development of the online SPE-GC/MS system for chlorophenols analysis

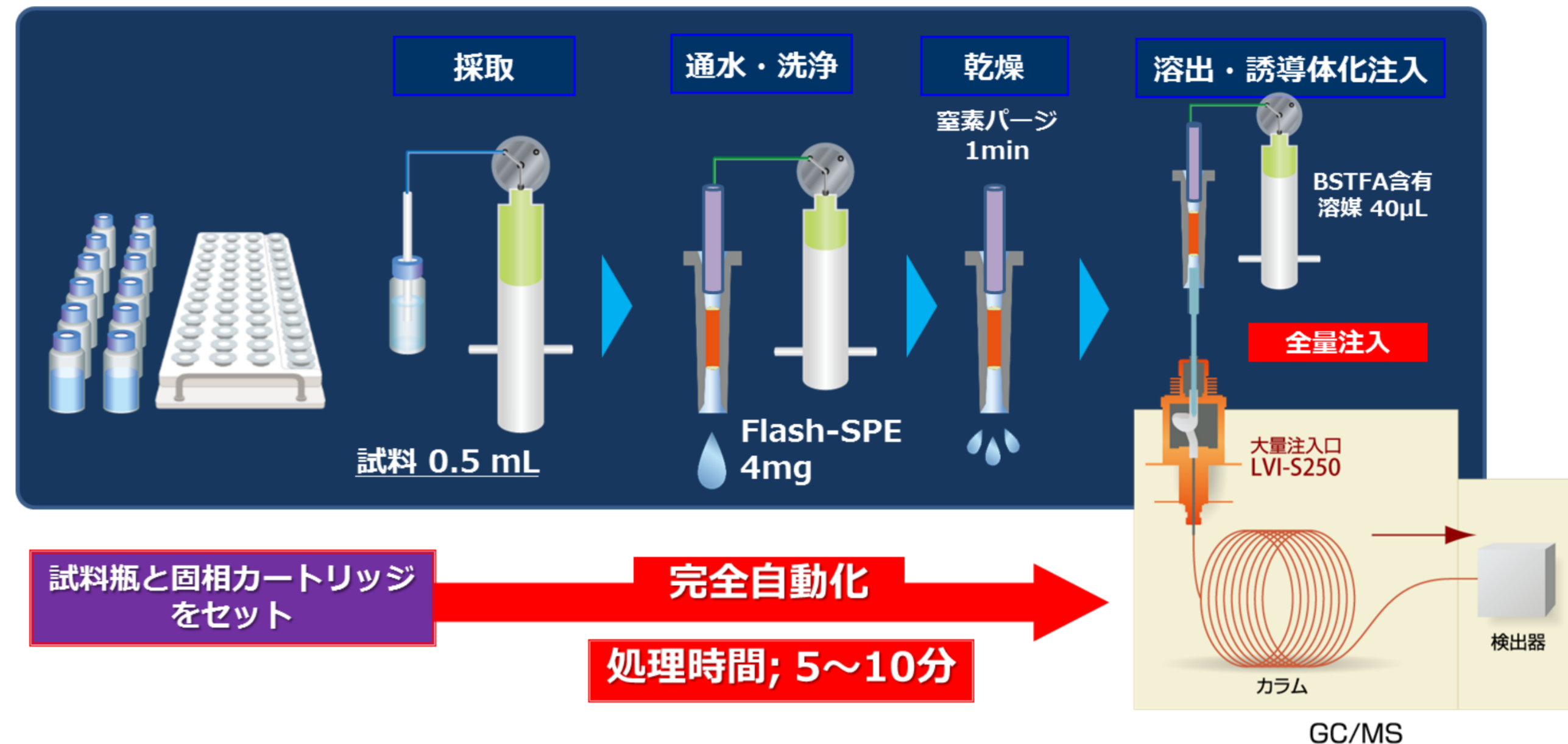
○Ryoichi Sasano<sup>1</sup>, Tomonori Asai<sup>1</sup>, Kuniyo Sugitate<sup>2</sup>  
1;AiSTI SCIENCE Co., Ltd. 2;Agilent Technologies

## 3 結果と考察

### ◆ 従来の誘導体化分析法



### ◆ オンラインSPE-GC/MSシステムによる誘導体化分析法



**1. オンラインSPE-GC誘導体化:** 本システムで使用している固相カートリッジは通路がストレート構造になっているため脱水しやすく、全行程がオンラインになっているため外気の水分の影響を受けにくくなっている。誘導体化は胃袋型インサート内で70°Cの温度で濃縮しながら行っているため、速やかに誘導体化されていることが考えられる。また、誘導体化して直ぐに分析するため、誘導体化後の分解などの不安定な要因がなくなった。

**2. 添加回収試験:** 従来の誘導体化法に従い、クロロフェノール類を試験管で誘導体化し最終濃度12.5ppb (pg/μL) になるように調製した検液を直接GC/MSに40 μL注入して得られたピーク面積値 (絶対量: 500pg) を基準として、クロロフェノール類が1ppb (pg/μL) になるように調製した試料水500 μLを本システムで測定して得られたピーク面積 (絶対量: 500pg) から回収率を導いた。その結果、回収率はすべて90%以上の良好な結果を得ることができた。

**3. 再現性:** 試料水1ppbを本システムで測定して得られたピーク面積値の再現性R.S.D. (n=4) は10%以下で、リテンションタイムの再現性も良好な結果を得ることができた。従来法は誘導体化後でも不安定であることが報告されているが、本法では誘導体化後すぐに測定するため、安定していると考えられる。

**4. 検量線:** 試料水の濃度が0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5ppbになるようにクロロフェノール類を超純水に添加して調製し、本システムで測定し検量線を作成した。その相関係数をTable 1、検量線をFig.2に示す。いずれも直線性のある良好な結果を得ることができた。また試料0.1ppbにおけるそれぞれの定量イオンクロマトグラムをFig.3に示す

Table 2 添加回収試験の結果

化合物名	試料中濃度 1ppb, n=4 濃度0.01-0.5 ppb		
	回収率, %	RSD, %	相関係数
2-Chlorophenol-TMS	102	6.9	0.9991
4-Chlorophenol-TMS	94	1.9	0.9978
2,4-Dichlorophenol-TMS	94	3.8	0.9992
2,6-Dichlorophenol-TMS	91	3.9	0.9985
2,4,6-Trichlorophenol-TMS	93	2.9	0.9999

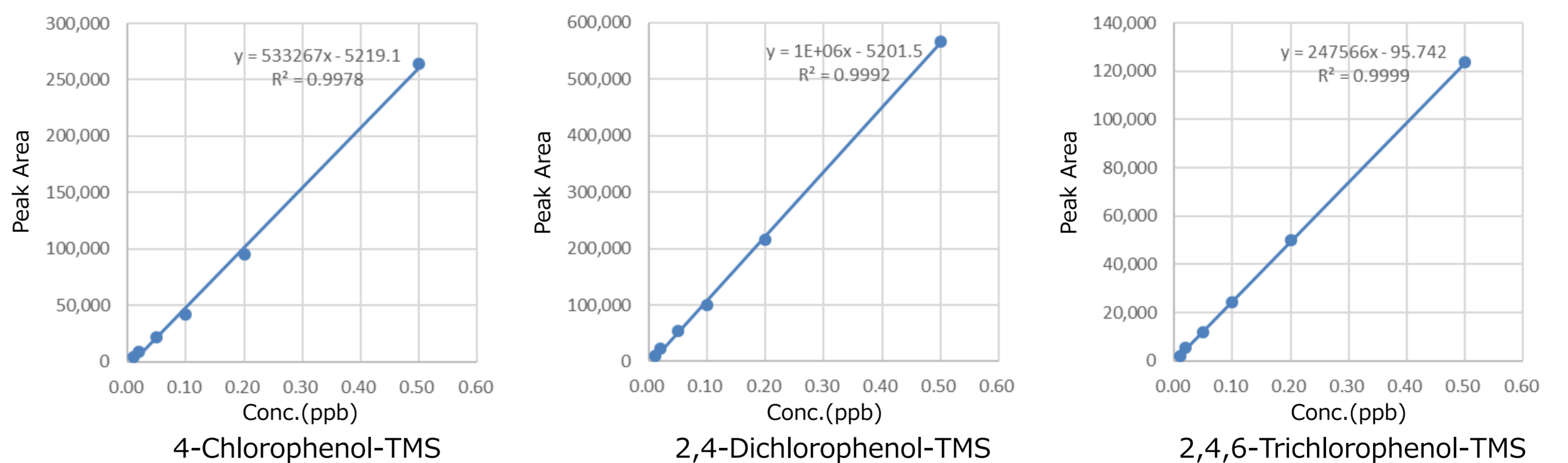


Fig. 3 本システムによる検量線

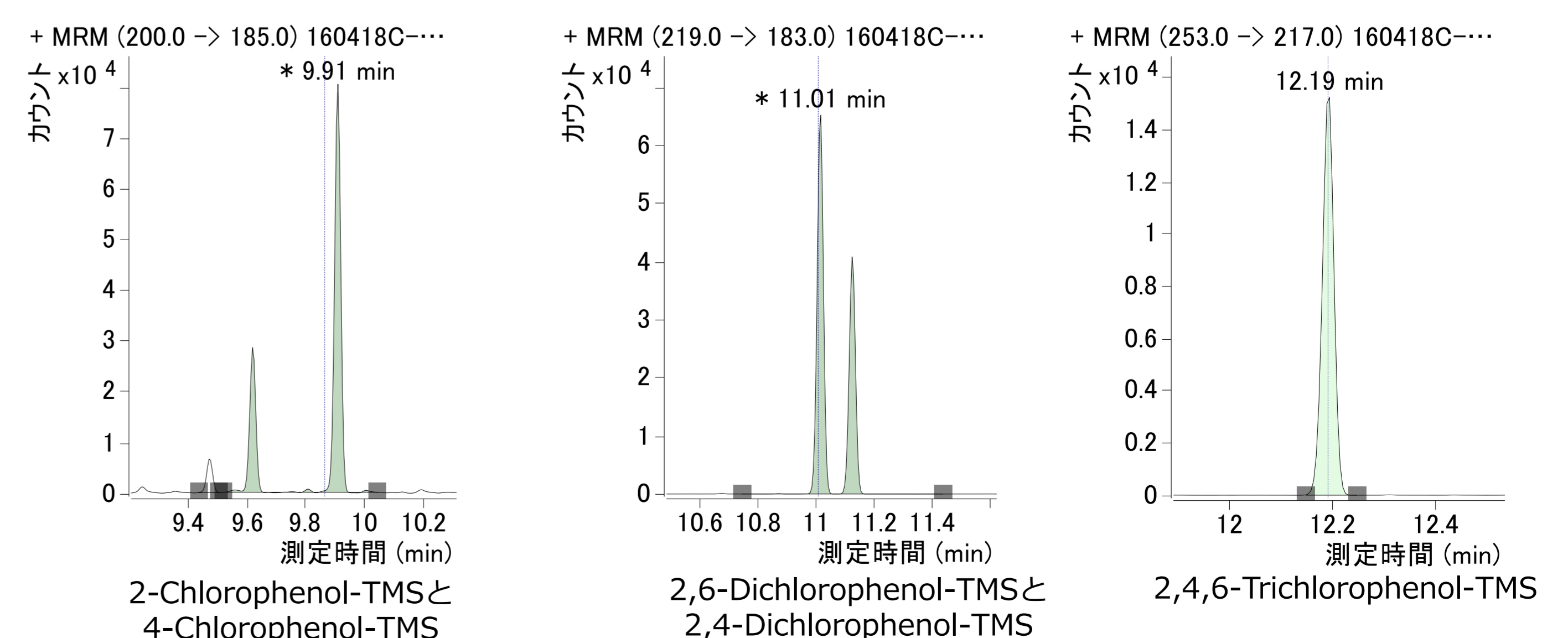


Fig. 4 本システムによる定量イオンクロマトグラム (試料水濃度: 0.1ppb)