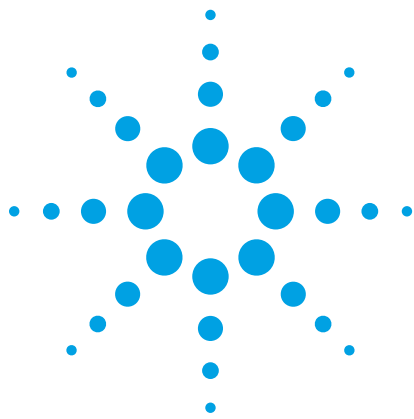




Agilent 7000 トリプル四重極 GC/MS を使用した水中無極性 有機化合物の高感度 GC/MS/MS 分析

アプリケーションノート

環境

著者

John Quick and Richard
Glendinning
Severn Trent Services
Coventry,
United Kingdom
Adrian Thomas
Severn Trent Services
Bridgend,
United Kingdom

概要

飲料水中の 51 種類の無極性化合物、また廃水中の PBDE、PAH、およびダイアジノンに対応する高感度で信頼性の高いメソッドを開発しました。飲料水のほとんどの MRL は 2 ng/L 以下で、廃水中の対象化合物の MRL は一部の化合物で 0.2 ng/L 以下でした。分析時間は 20 分未満です。サンプル前処理は簡単で、飲料水メソッドは UKAS により認定されています。

はじめに

農薬やポリ塩化ビフェニル (PCB) を含む無極性有機化合物の環境分析は、従来はガスクロマトグラフ (GC) と電子捕獲検出 (ECD) を使用して行われてきました。ECD 検出器は構造情報を提供しないため、多くの場合、化合物の同定には異なる分離モードを使用した 2 本のカラムが必要です。2 本のカラムを使用するため GC/ECD メソッドには時間と手間がかかり、干渉に対する感度も高いため、目的成分に対する感度と同定能力が低下する可能性があります。

ガスクロマトグラフタンデム質量分析装置 (GC/MS/MS 装置) では GC/ECD で問題になる干渉が排除されると同時に、必要な感度と、信頼性の高い化合物同定が提供されます。GC/MS/MS プラットフォームへ移行することで、無極性有機化合物の環境分析にメリットがもたらされます。



Agilent Technologies

Severn Trent Services (イギリス) は、Agilent 7000 トリプル四重極 GC/MS を使用して、塩素系農薬や PCB を含む 51 種類の無極性有機化合物に必要な検出下限 (LOD) と精度要件を提供することでこの移行に成功しました。Severn Trent は 1 回の分析あたり 1 本の DB カラムと 2 つのマルチプルリアクションモニタリングトランジションを使用して、以前の GC/ECD メソッドよりも選択性が高く、感度と堅牢性が拡張され、データ処理が容易になった、分析時間が 12 分間、サイクルタイムがわずか 15 分間のメソッドを開発しました。

このアプリケーションノートでは、このメソッドを使用して飲料水と廃水の両方を分析したときに得られた結果を示します。最小限のサンプル前処理による飲料水の最大検出下限 (LOD) は、キャプタンで 3 ng/L、その他のすべての化合物で 2 ng/L 以下でした。これは、LOD 要件 < 0.025 µg/L を大幅に下回る値です。イギリス規定濃度値 (PCV) で中程度の硬度の水 (200 mg/L CaCO₃) にスパイクした化合物の回収率は 99.5~105.1 % で、相対標準偏差 (RSD) はほとんどが 5 % 未満でした。幅広いサンプル前処理を行って、このメソッドを生下水や工業廃水にも使用しました。このメソッドは、これらのマトリックスにおいても検出下限は非常に低い値に維持され、一部の化合物では 1 ng/L 未満のメソッド報告下限 (MRL) を提供できます。このメソッドは、英国認証機関認定審議会 (UKAS) により飲料水用として認定されており、Trent Services では飲料水の分析に日常的に使用しています。

結果と考察

メソッド開発

GC/MS/ECD プラットフォームから Agilent 7890 シリーズ GC および 7000 トリプル四重極 GC/MS 上の GC/MS/MS にメソッドを移行するには、液体抽出メソッドをわずかに変更するだけで十分です。DB1 カラムにより DDT 異性体が良好に分離され、マルチモード注入口により大容量注入が可能になり、時間のかかる溶媒蒸発手順が不要になりました。このメソッドを GC/MS/MS に移行すると、クライオ冷却によりサイクルタイムが 15 分未満になり、化合物 1 つあたり 2 つのトランジションを使用することで高い選択性が提供され、Agilent MassHunter ソフトウェアの使用によりデータ処理が容易になります。

メソッドのバリデーション

5 つの水マトリックス (軟水、中程度の硬度の水、硬水の飲料水、ボーリング孔および地表原水) 中の 51 種類の化合物の分析についてメソッドをバリデーションしました。ほとんどの化合物には有機塩素が含まれ、幅広い揮発範囲を示します (表 1)。ラボの精度目標は 12.5 % 未満でした。飲料水中の存在量に関するイギリス規定濃度値 (PCV) は、それぞれの農薬で 0.1 µg/L です。中程度の硬度の水を PCV レベルでスパイクしたメソッドバリデーションでは、98.4~105.1 % の回収率と 2.1~7.1 % の RSD が得られました (表 2)。3 か月間で RSD の範囲は 1.6~7.4 %、51 種類のうち 43 種類の化合物の RSD は 5 % 未満でした。図 1 に、3 か月間のデルタヘキサクロロヘキサン (HCH) 同位体の一般的な結果をいくつか示します。

表 1. GC/MS/MS メソッドを使用して分析した 51 種類の化合物

1,2,4-トリクロロベンゼン	p,p'-DDE	PCB 28
ヘキサクロロブタジエン	ディルドリン	PCB 52
ジクロロベンル	o,p'-TDE	PCB 101
α-HCH	エンドリン	PCB 118
β-HCH	β-エンドスルファン	PCB 153
ヘキサクロロベンゼン	p,p'-TDE	PCB 138
γ-HCH	o,p'-DDT	PCB 180
δ-HCH	p,p'-DDT	シフルトリン
クロロタロニル	メトキシクロル	シペルメトリン
ヘプタクロル	キャプタン	フェンバレート
アルドリン	EPTC	デルタメトリン
イソドリン	テクナゼン	ホレート
cis-ヘプタクロロ エポキシド	トリフルラリン	トリアレート
trans-ヘプタクロロ エポキシド	ジスルフォトン	クロルピリホス メチル
o,p'-DDE	フェニトロチオン	パラチオンエチル
α-クロルデン	cis-ペルメトリン	クロルピリホス エチル
α-エンドスルファン	trans-ペルメトリン	カルボフェノチオン

表 2. 硬度が中程度の飲料水におけるメソッドバリデーションの結果

名前	回収率	RSD	名前	回収率	RSD	名前	回収率	RSD
EPTC	105.1 %	2.9 %	trans-ヘプタクロル エポキシド	104.0 %	6.8 %	メトキシクロル	100.7 %	6.3 %
124-TCB	100.3 %	3.3 %	ディルドリン	100.6 %	8.3 %	PCB 180	100.9 %	4.8 %
ヘキサクロロブタジエン	101.6 %	5.2 %	イソドリン	101.8 %	4.5 %	cis-ペルメトリン	102.2 %	3.5 %
ジクロベニル	103.1 %	3.5 %	o,p'-DDT	100.7 %	3.7 %	trans-ペルメトリン	102.0 %	3.3 %
テクナゼン	102.7 %	5.1 %	PCB 101	101.3 %	3.7 %	シフルトリン	99.1 %	3.4 %
トリフルラリン	104.3 %	3.8 %	α-クロルデン	99.5 %	4.7 %	シペルメトリン	100.6 %	3.0 %
α-HCH	101.6 %	2.9 %	α-エンドスルファン	102.3 %	3.3 %	フェニトロチオン	100.6 %	4.7 %
ヘキサクロロベンゼン	101.7 %	4.8 %	p,p'-DDE	101.0 %	3.5 %	デルタメトリン	98.4 %	6.9 %
γ-HCH	101.6 %	2.6 %	OP-TDE	100.7 %	4.0 %	δ-HCH	102.0 %	2.6 %
β-HCH	101.9 %	3.0 %	PCB 118	100.9 %	3.3 %	トリアレート	104.1 %	3.9 %
PCB 28	102.9 %	4.4 %	PP-TDE	100.8 %	4.5 %	パラチオンエチル	100.7 %	3.2 %
クロロタロニル	107.8 %	3.6 %	エンドリン	98.9 %	7.2 %	カルボフェノチオン	99.9 %	5.6 %
ヘプタクロル	104.7 %	6.0 %	op-DDT	102.8 %	5.4 %	クロルピリホスメチル	101.0 %	2.4 %
PCB 52	100.8 %	5.0 %	PCB 153	100.5 %	3.6 %	クロルピリホスエチル	100.7 %	2.7 %
フェニトロチオン	103.5 %	3.9 %	β-エンドスルファン	103.1 %	3.7 %	キャプタン	101.5 %	5.4 %
アルドリン	104.2 %	5.8 %	PCB 138	100.5 %	3.1 %	ホレート	101.1 %	2.5 %
cis-ヘプタクロル エポキシド	104.0 %	7.1 %	pp-DDT	101.1 %	2.1 %	ジスルフォトン	102.1 %	2.1 %

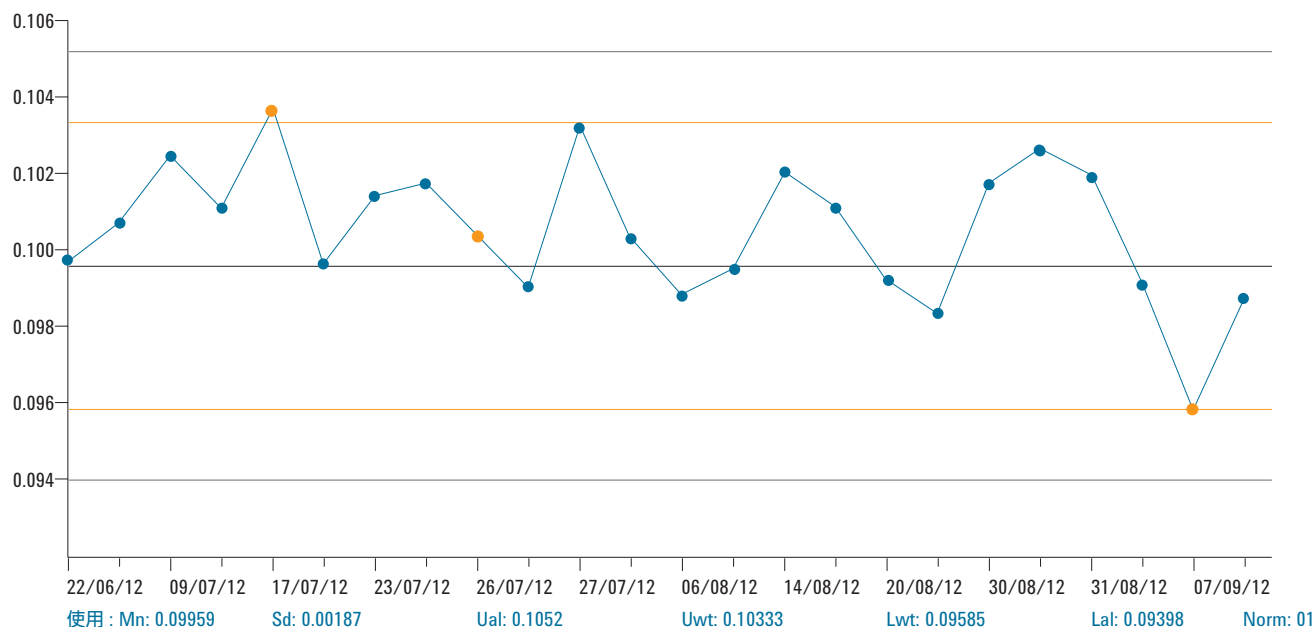


図 1. 0.1 µg/L で水にスパイクしたデルタヘキサクロロヘキサン (HCH) の分析に関する分析品質管理 (AQC) の結果 (3 か月間)

メソッドの性能

このメソッドは、濃度範囲 10~120 ng/L で R^2 値 >0.998 の検量線を常に提供しました。クロマトグラフィ分離は、HCH 異性体など、飲料水中の DDT の異性体を分離するのに十分でした (図 2)。

廃水、特に PBDE、PAH、およびダイアジノンの分析にこのメソッドを適用するには、飲料水に含まれる 51 種類の無極性有機化合物よりも幅広いサンプル前処理が必要でした。分析時間も、ベンゾ (b) および (k) フルオランテンを分離する必要があるため、わずかに長くなります。

このバージョンのメソッドは、これらの対象化合物の廃水中での低メソッド報告下限 (MRL) の要件を満たし、一部の化合物では MRL <0.2 ng/L となりました。生下水を含むこれらの汚れたマトリックスでは、GC/MS/MS の感度と選択性が非常に重要です。たとえば、このメソッドでは生下水中のシベルメトリンを 2.5 ng/L で、PBDE 47 を 1 ng/mL で容易に検出します (図 3)。このメソッドのダイナミックレンジにより、埋立地浸出水中のダ

イアジノン を 0.7 ng/L で、染色工場からの排水中のダイアジノンを 1,300 ng/L で検出することができます (図 4)。この廃水メソッドの MRL の方が低いのは、サンプル前処理中の濃度係数が飲料水メソッドと比較して大きいからです。7000 トリプル四重極 GC/MS の感度と選択性により、分析が困難なマトリックスタイプの範囲全体でこのような LOD を達成できます。これは、従来の質量選択検出器 (MSD) や検出器では不可能です。

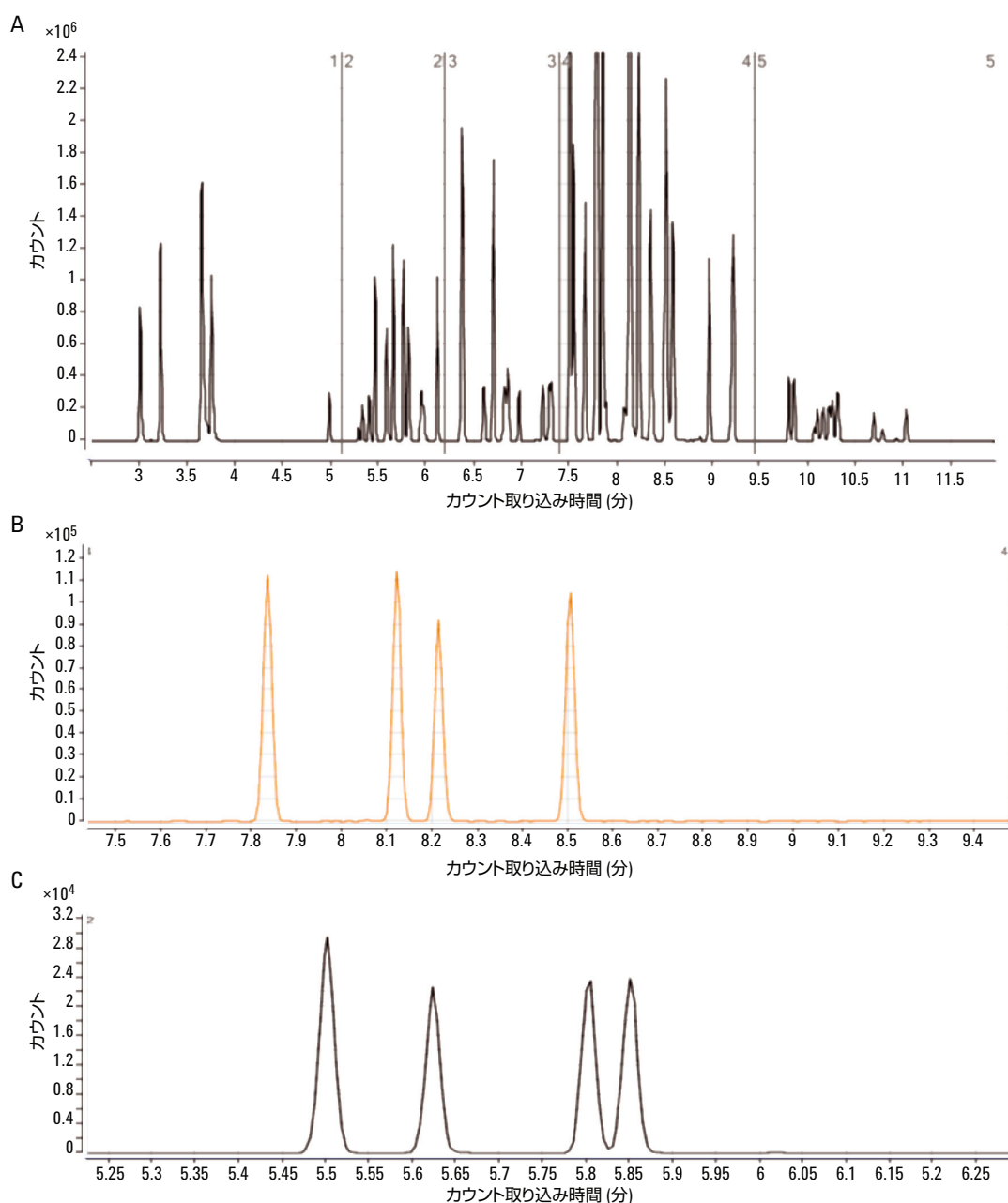
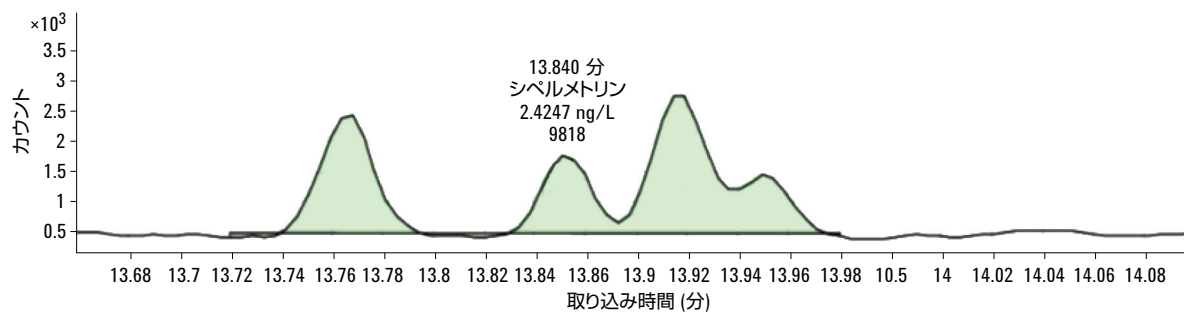


図 2. 代表的なクロマトグラム : A. 120 ng/L で中程度の硬度の飲料水にスパイクした 51 種類の無極性化合物の全イオン電流クロマトグラム (TIC)、B. 10 ng/L でスパイクした DDT 異性体の抽出イオン電流クロマトグラム (EIC)、C. 10 ng/L でスパイクした 4 つの HCH 異性体の EIC

生下水中のシペルメトリン、2.5 ng/L



生下水中の PBDE 47、1 ng/L

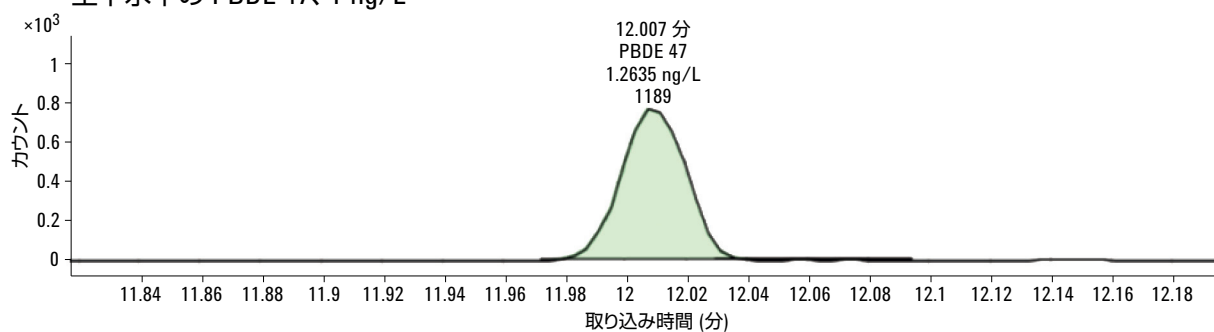
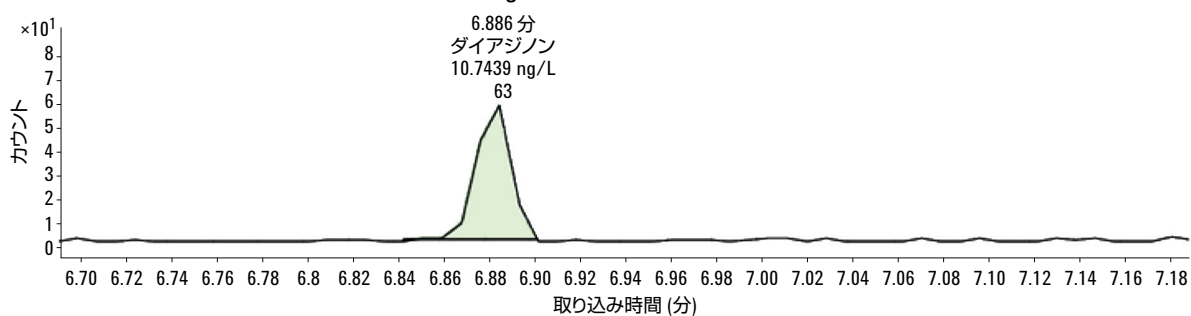


図 3. 生下水中の非常に低濃度のシペルメトリンと PBDE 47 の分析

埋立地浸出水中のダイアジノン、0.7 ng/L



染色工場の排水中のダイアジノン、1,300 ng/L

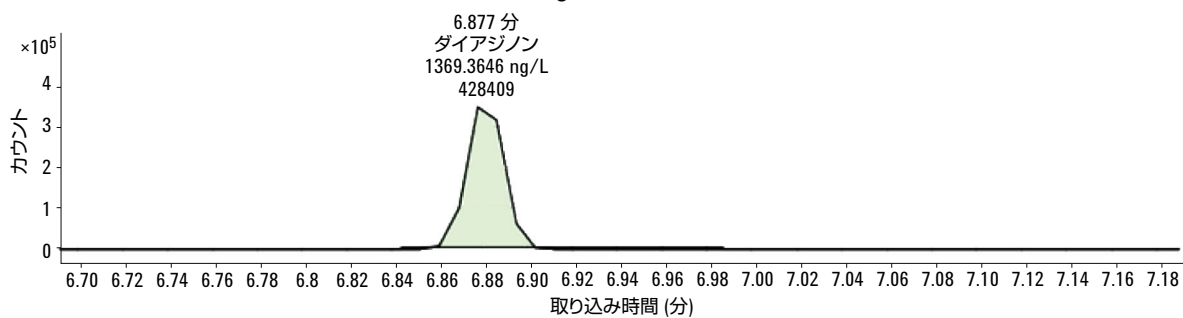


図 4. 廃水中のダイアジノン分析のダイナミックレンジ

結論

飲料水中の 51 種類の無極性有機化合物の分析に必要な LOD と精度を提供する、感度と信頼性の高い GC/MS/MS メソッドを Agilent 7000 トリプル四重極 GC/MS で開発しました。このメソッドでは、廃水中の 1 ng/L (ppt) 未満の PAH、PBDE、有機塩素系農薬を検出することもできます。このメソッドは迅速で堅牢であり、サイクルタイムはわずか 15 分間で、回収率の RSD は、飲料水中の 51 種類のすべての化合物について、3 か月間で 7.4 % 以下でした。このメソッドは飲料水用メソッドとして UKAS で認定されており、このラボでも数か月間日常的に使用されてきました。

詳細情報

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレントの製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2013

Printed in Japan

January 16, 2013

5991-1553JAJP



Agilent Technologies