

飲料水中の 微量有機汚染物質の 自動オンライン SPE/タンデム MS 分析



Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS システム



図 1A. Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS



図 1B. Agilent 1290 Infinity FlexCube

概要

さまざまな有機分子が、農薬、医薬品、パーソナルケア製品、および日常生活で使用している化学物質から生活廃水および産業廃水を介して環境に取り込まれています。これらの有機分子は、通常さまざまな飲料水や非飲料水に微量に含有されている化合物のサブクラスで、微量有機汚染物質 (TOrc) と総称されています。個々のエンティティは高希釈されていて非常に危険なわけではありませんが、これらの化合物の混合物に対する長期的かつ相乗的な暴露については特定されていません¹。長期にわたる慢性毒性の特性解析はまだ公表されていませんが、流水中のこれらの混合物の存在をモニタリングすることは重要です²。

Agilent 1290 Infinity フレキシブルキューブのオンライン SPE 機能と Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS (図 1) の分析機能を組み合わせて、飲料水中の微量の有機汚染物質を自動分析する高速かつ高感度のメソッドを紹介します。手間のかかるオフラインでの濃縮は不要です。

詳細については、以下をご覧ください。

www.agilent.co.jp/chem/ultivo-lcms



Agilent Technologies

実験方法

Agilent 1290 Infinity フレキシブルキューブオンライン SPE デュアルカートリッジ構成 (図 2) では、ユーザーの介入を最小に抑えたサンプル濃縮のために最大 900 μL の注入量を実現し、正確さと再現性を高めています。デュアルカートリッジセットアップでは、一方のカートリッジでの溶出時に他方のカートリッジを平衡化することによってサンプルスループットの向上を実現します。

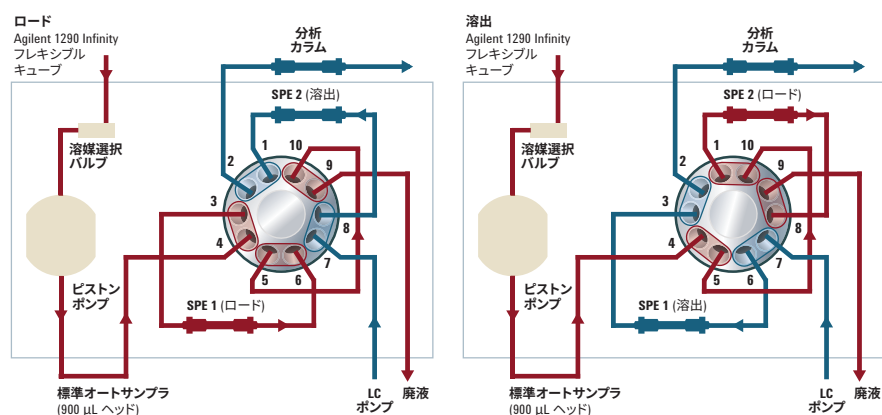
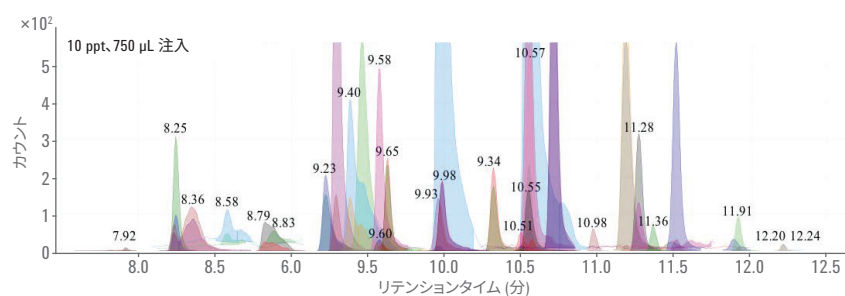


図 2. デュアルカートリッジオンライン SPE のバルブ構成

今回の実験では、0.5 ~ 200 ng/L (ppt) の濃度でスパイクした水サンプル中の代表的な 31 種類の TOrC (図 3 にリストを表示) を分析しました。750 μL のサンプルボリュームが濃縮のために SPE カートリッジに注入された後、4 分で溶出され、HPLC のリニアグラジエントを開始しました。感度を最大限に高めるために Ultivo トリプル四重極 LC/MS でダイナミック MRM を使用し、分析対象物を検出しました。



化合物	RT (分)	化合物	RT (分)	化合物	RT (分)
アテノロール	7.92	クロフィリン酸	9.60	プロピルバラベン	10.57
カフェイン	8.25	ヒドロコルチゾン	9.97	テストステロン	10.72
トリメトプリム	8.36	カルバマゼピン	9.98	ジクロフェナク	10.98
ベンゾトリアゾール	8.58	フルオキセチン	9.98	TCPP	11.19
ヒドロクロロチアジド	8.82	シマジン	10.01	ノルゲストレル	11.28
プリミドン	8.84	TCEP	10.34	イブプロフェン	11.36
プロプラノロール	9.23	BPA	10.51	ゲムフィプロジル	11.91
メプロバメート	9.30	ベンゾフェノン	10.52	トリクロカルバン	12.20
スルファメトキサゾール	9.40	ナプロキセン	10.53	トリクロサン	12.24
ジフェンヒドラミン	9.51	DEET	10.55		
ジルチアゼム	9.60	アトラジン	10.57		

図 3. 10 ppt でスパイクされた水サンプルの 750 μL 注入でのサンプル濃縮後のシグナルレスポンス

分析条件

表 1 に、オンライン SPE、HPLC、MSシステムの分析条件を示します。

表 1. 分析条件

オンライン SPE		
SPE カートリッジ	Agilent ZORBAX Extend C18、4.6 × 12.5 mm、5 μm	
Agilent 1290 Infinity フレキシブルキューブ溶媒	A (ロード): H ₂ O と 0.1 % v/v ギ酸 B (溶出): 1:1 ACN/IPA	
サンプル量	750 μL	
SPE 溶出グラジエント	0 分:ロード - 240 秒ポンプ動作、H ₂ O と FA を 1.5 mL/分 4 分: バルブ切り替え (溶出) - 360 秒ポンプ動作、1:1 ACN/IPA を 1.0 mL/分 8 分: 平衡 - 240 秒ポンプ動作、H ₂ O と FA を 1.5 mL/分	
HPLC		
カラム	Agilent ZORBAX RRHD Eclipse Plus C18、3.0 × 50 mm、1.8 μm	
移動相	A) H ₂ O と 0.2 mM NH ₄ F B) ACN と 0.2 mM NH ₄ F	
流量	0.350 mL/min	
HPLC 溶出グラジエント	時間 (分)	移動相
	0	5 % B
	4	5 % B
	11	100 % B
	12.5	5 % B
分析時間	4 分 (サンプル濃縮) + 8.5 分 (HPLC グラジエント) + 2.5 分 (ポストラン) = 合計 16 分	
MS		
ガス設定		
乾燥ガス	250 °C で 11 L/min	
シースガス	375 °C で 12 L/min	
ネブライザ	45 psi	
イオン源電圧		
キャピラリ電圧	4,000 V (+)、3,500 V (–)	
ノズル電圧	500 V (+)、500 V (–)	

0.5 ～ 200 ng/L の濃度範囲にわたる定量の直線性

図 4 は、オンライン SPE サンプル濃縮後の 0.5、1、2、5、10、20、50、100、200 ng/L の定量範囲における、直線性の優れた検量線 ($R^2 > 0.99$) を示しています。

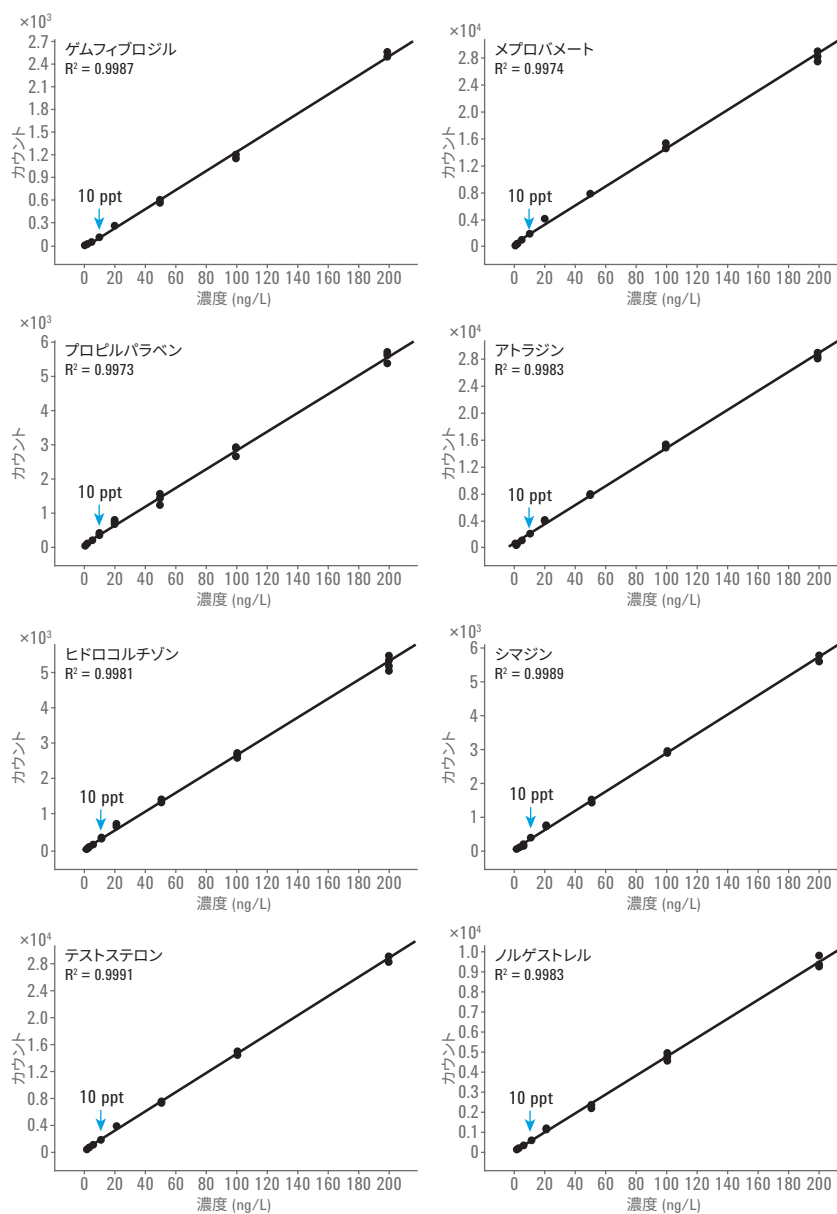


図 4. 定量分析に適した高い感度と直線性を示す選択された検量線

さまざまな濃度レベルでのクロマトグラフィーピークの再現性

図 5 のクロマトグラフィーピークの重ね表示は、広い濃度範囲 (0.5 ~ 200 ng/L) にわたる合計 54 回の注入について、デュアルカートリッジオンライン SPE セットアップの堅牢なリテンションタイムの安定性とピーク形状を示しています。

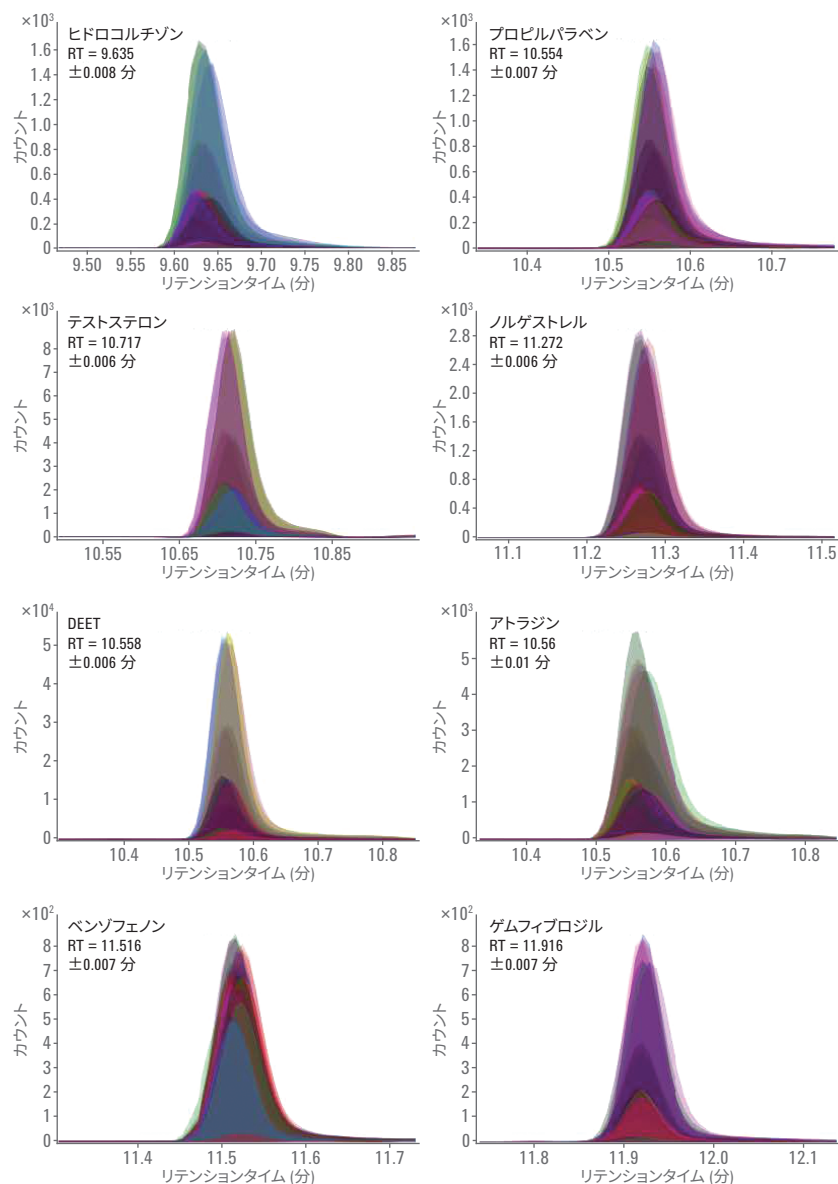


図 5. 選択された T0rC のクロマトグラフィーピークの重ね表示とリテンションタイム

検出下限

図 6 は、分析した 31 種類の TOrC のうち 29 種類の化合物について、わずか 750 μ L のサンプルで検出下限が容易に 5 ppt 以下の範囲になることを示しています。

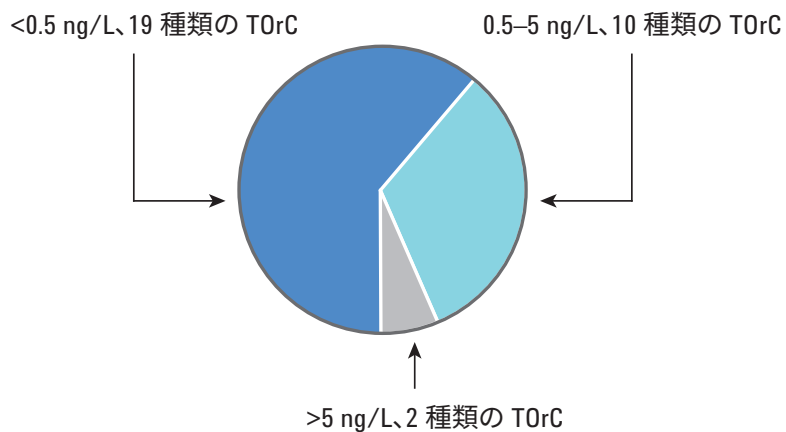


図 6. 水中に一般的に含有される 31 種類の TOrC の 750 μ L 注入での検出下限の分布

結論

- Agilent 1290 Infinity フレキシブルキューブにより、微量有機汚染物質の自動オンライン SPE サンプル濃縮を実現できます。
- 高速なサンプル分析時間を可能にするデュアルカートリッジセットアップの使用により、スループットが向上します。
- Agilent Ultivo トリプル四重極 LC/MS は、最小の設置スペースで微量の定量分析を向上させます。
- Ultivo の技術的革新は、より大型の MS システムの性能を保持しつつ、最適な感度と堅牢性を提供します。

参考文献

1. C. G. Daughton, T. A. Terhes. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environ. Health Perspect.* **107**, 907-938 (1999).
2. T. Anumol, S. Snyder. Rapid analysis of trace organic compounds in water by automated online solid-phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta* **132**, 77-86 (2015).

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

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おりません。
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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2017

Printed in Japan, June 22, 2017

5991-8155JAJP

Rev 1.0



Agilent Technologies