

JMS-Q1000GC Mk II Application Data

水中のアルキルフェノール類の分析

アルキルフェノール類は内部攪乱物質(環境ホルモン)であり、自然界で直接的な発生としてではなく、主に繊維産業、金属加工業、工業洗浄、クリーニング等から排出されるアルキルフェノールエトキシレートの微生物分解により生じるとされている。

その目標検出限界値は、ノニルフェノールでは、水質が 100ng/L (ppt)、底質および生物試料が 50ng/g (ppb)であり、それ以外のフェノール類においては、水質が 10ng/L、底質および生物試料は 5ng/g に設定されている。フェノール類の分析法において、前処理による濃縮を考慮すると、GC/MS による目標検出限界値は、ノニルフェノールでは、水質で 200ng/mL (ppb)、底質・生物試料で 1000ng/mL であり、その他のフェノール類においては、水質で 20ng/mL、底質・生物試料で 100ng/mL となる。

今回、JMS Q1000GC Mk II を用いてアルキルフェノール類7種(4-t-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-ヘプチルフェノール、4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、ノニルフェノール)について、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」に記載されている条件に準じ、汎用的に使用される DB-5MS を用いて直線性と再現性を確認したので紹介する。

<測定条件>

Table 1 と Table 2 に上記マニュアルに示されている GC/MS 測定条件を示す。

検量線用試料は、前述した目標検出検出下限値を考慮し、Blank、5、10、20、50、100 そして 500ppb に調整し、SIM 法による測定を行った。又、検量線の作成によって、直線性を確認し、さらに5ppb と 10ppb については、7 回連続測定による再現性を求めた。

なお、試料の調整は、7 種アルキルフェノール混合標準溶液(和光純薬) 100 μ g/mL(ppm)をジクロロメタン溶媒にて段階的に希釈した。

Table 1 Measurement conditions of GC/MS

Column	DB-5MS 30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m
Oven	60°C (1min) -10°C/min- 240°C (0min) -30°C/min- 300°C (1min)
Inlet temp.	280°C
Column Flow (Mode)	1mL/min (Constant Flow)
Ionization Energy	70 eV
Ion Source Temp.	250 °C
GC/MS Temp.	250 °C

Table 2 Retention time and monitoring ions of Alkylphenols

Group No.	Start Time	End Time	Cycle Time (msec/ch)	Compound	Retention Time	Quantitative ion	Reference ion
1	4:30	9:00	250	Naphthalene- d8	8:16	136	108
2	9:01	10:30	250	4- t- Butylphenol	9:41	135	107
3	10:31	12:30	250	4- n- Pentylphenol	11:55	107	164
4	12:31	15:00	125	4- n- Hexylphenol	13:12	107	178
				4- t- Octylphenol	13:42	135	107
				4- Heptylphenol	14:25	107	192
5	15:01	16:10	125	4- n- Octylphenol	15:34	107	206
				Phenanthrene- d10	15:55	188	160
6	16:11	20:00	250	Nonylphenol	16:41	107	220

<結果>

5ppb におけるアルキルフェノール 7 種類の SIM クロマトグラムを Fig.1 に示す。目標検出限界値の 1/2 にもかかわらず全ての成分において非常に良好な感度が得られた。

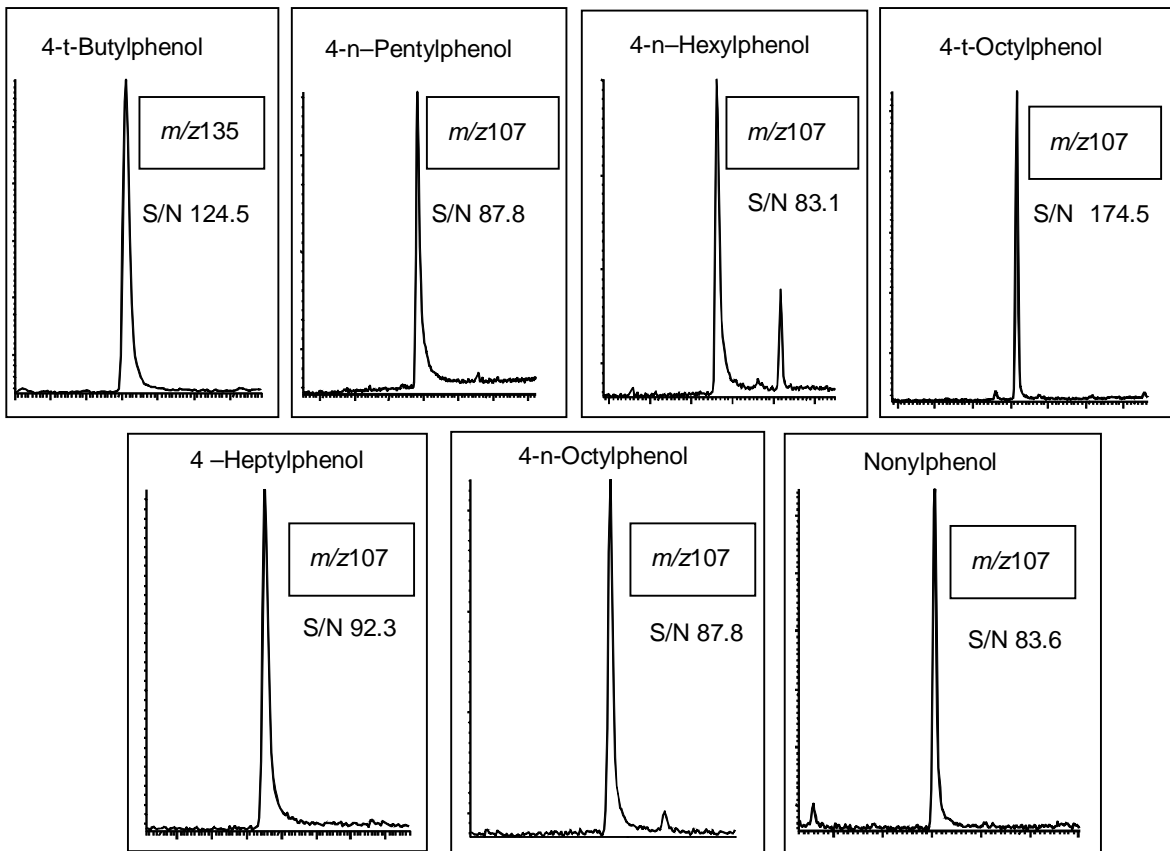


Fig.1 SIM chromatograms of Alkylphenols 5ppb

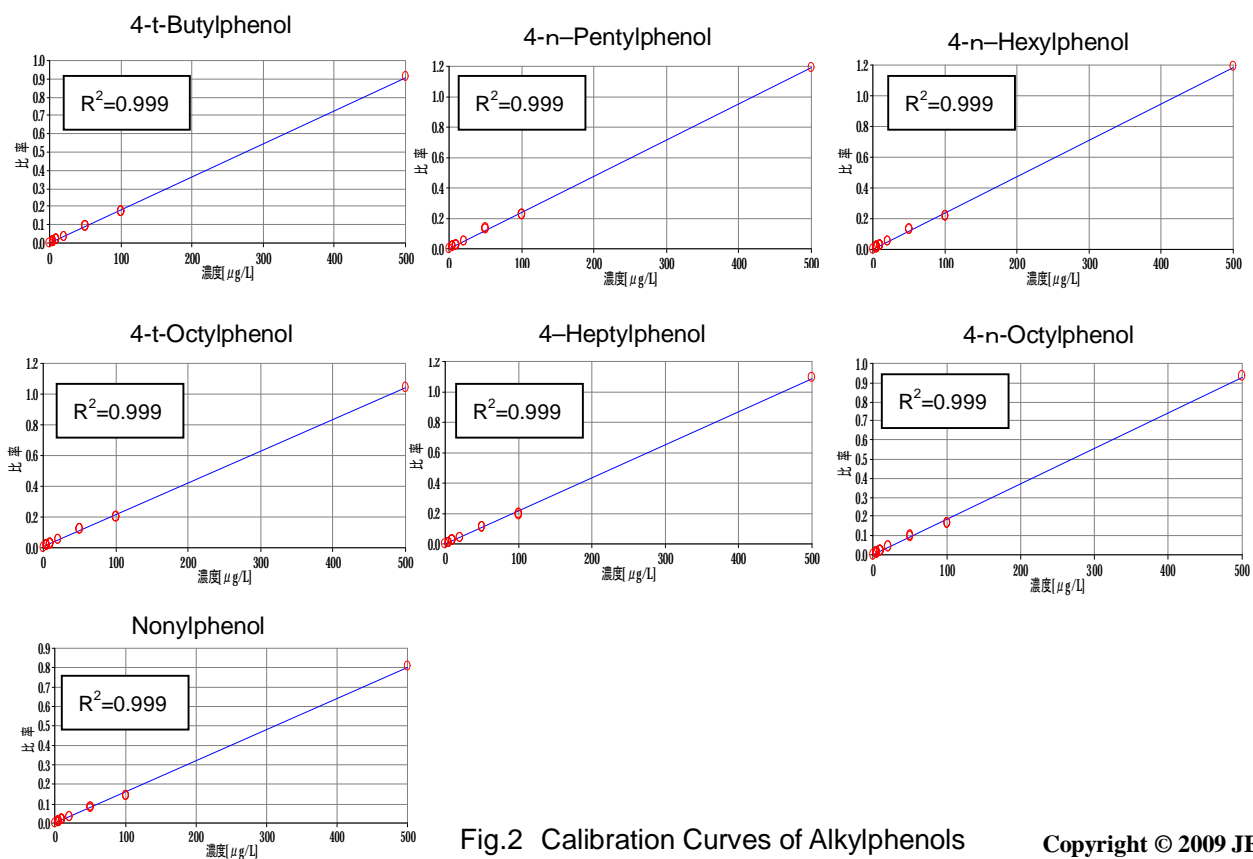


Fig.2 Calibration Curves of Alkylphenols

次に、直線性について確認した結果を Fig.2 に示す。Fig.2 に示すように 7 種全てにおいて相関係数 0.999 以上であることを確認した。

また、5ppb と 10ppb について 7 回連続測定し、再現性を確認した。Table 3 に示すように、5ppb、10ppb 共に C.V.5% 以内と良好な再現性であり、標準偏差から算出した定量下限値、検出下限値においても非常に良好な結果が得られた。(S,01/09)

Table 3 Reproducibility of Alkylphenols (5ppb、10ppb)

Compounds	Retention Time	Concentration (ppb)	Average (ppb)	STDEV	CV%	Limit of Quantitation (STDEV × 10) (ppb)	Detection Limit (STDEV × 3) (ppb)
4- t- Butylphenol	9:41	5ppb	4.988	0.072	1.4	0.717	0.215
		10ppb	10.852	0.305	2.8		
4- n- Pentylphenol	11:56	5ppb	4.406	0.124	2.8	1.235	0.371
		10ppb	10.837	0.178	1.6		
4- n- Hexylphenol	13:12	5ppb	5.094	0.147	2.9	1.474	0.442
		10ppb	11.000	0.257	2.3		
4- t- Octylphenol	13:43	5ppb	3.618	0.122	3.4	1.218	0.365
		10ppb	10.761	0.084	0.8		
4- Heptylphenol	14:25	5ppb	5.545	0.123	2.2	1.23	0.369
		10ppb	11.406	0.254	2.2		
4- n- Octylphenol	15:35	5ppb	5.662	0.126	2.2	1.258	0.378
		10ppb	11.339	0.231	2.0		
Nonylphenol	16:41	5ppb	5.786	0.216	3.7	2.162	0.649
		10ppb	11.614	0.236	2.0		