

## カラムスイッチングHPLCを用いた環境水中ビスフェノールAの高感度分析

High Sensitivity Analysis for Bisphenol A in Environmental Water with Column Switching HPLC

数々の工業製品に使われるポリカーボネート樹脂の原材料であるビスフェノールAはまた、内分泌攪乱物質、いわゆる環境ホルモンの疑いのある物質としても知られています。このビスフェノールAの環境ホルモン作用は非常に微量でも生体に影響するという研究結果も報告されています。環境中のモニタリングの指標は10ppt (ng/L)程度とされており、さらにこれ以下の濃度での分析が必要な場合も考えられます。このような低濃度を測定するためには、液-液抽出による前処理濃縮法が一般に利用されており、煩雑な前処理操作の手順が必要になります。一方、固相抽出カートリッジを用いた固相抽出も考えられますが、分析まで含めた自動化には困難があります。今回、これらの問題を解決する方法としてポリ-

マー系逆相カラムを前処理濃縮用カラムとして装着した自動前処理システムによるビスフェノールAの簡便な自動濃縮分析方法をご紹介します。

ビスフェノールAの分析はGC-MS法でもよく行われていますが、分析に必要な誘導体化反応に時間がかかるため、より簡便な方法としてHPLC法が用いられます。この時、前処理には上述した問題がやはり存在します。また、ビスフェノールAはUV検出器や蛍光検出器による検出も可能ですが、複雑な共存成分が予想される環境水中の分析であるため、より、選択性と高感度が期待できる電気化学検出器を用いて分析を行いました。(Y.Watabe)

(参考文献: 渡部, 森田, 今井, 近藤: 環境ホルモン学会第3回研究発表会要旨集, 2000.12.)

### システムの構成

Composition of the System

以下にシステムの流路を示します。

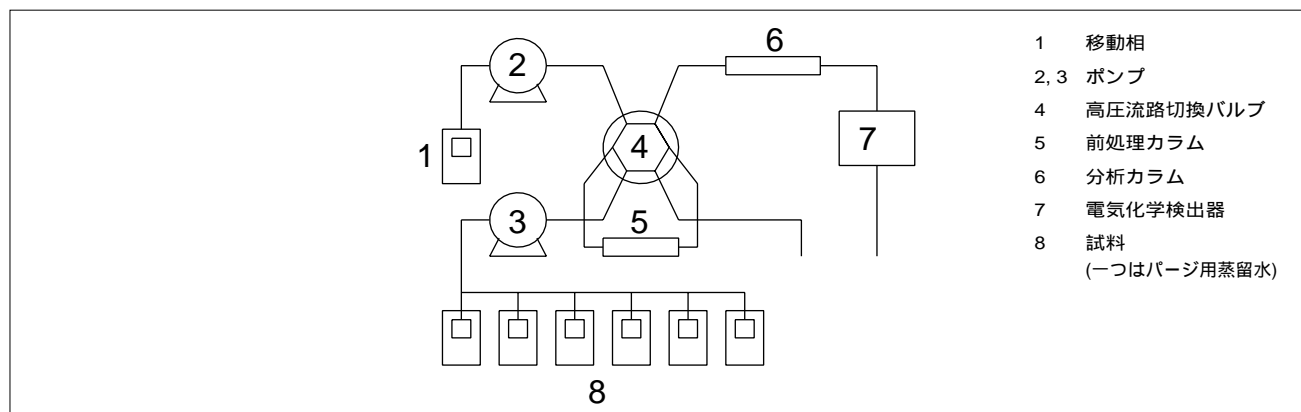


Fig.1 本システムの流路図  
Flow diagram of the system

### 試料の濃縮方法

Method of Sample Concentration of the System

試料導入から分析カラムへの操作手順を説明します。

- 1) 試料導入用ポンプと分析流路を6ポートバルブで接続し、試料をポンプで直接前処理カラムに送り込みます。
- 2) 試料を一定量導入後、バルブを切り換えて、濃縮されたビスフェノールAを移動相で分析カラムに送り込み分析します。
- 3) 前処理カラムはビスフェノールA溶出後、バルブを元に戻し、保持力の強い共存成分がカラムに入らないようにカットします。
- 4) 上図試料ポートのうちひとつを洗浄用のメタノール等により、分析中に前処理カラムの洗浄も行うことができます。

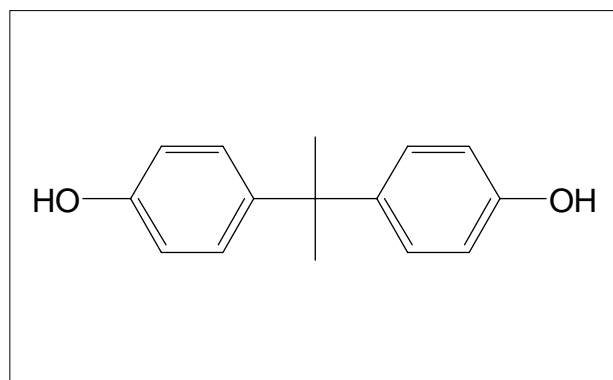


Fig.2 ビスフェノールAの構造  
Structure of Bisphenol A

## システムの性能

### Performance of the System

本システムの性能評価のため、ビスフェノールA標準品を用いて再現性、直線性、検出限界を検討しました。標準品の濃度は1, 10, 100pptとし、それぞれ5回ずつ濃縮、分析操作を行い、再現性、直線性を求めました。また、これらの分析の結果を統計処理することにより検出限界を算定しました。その結果を以下に示します。検量線のy切片標準偏差より求めた検出限界は、約0.7pptとなりますが、この感度を実現するためにはガラス器具の洗浄、加熱処理など、バックグラウンドのビスフェノールA濃度の低減が不可欠となります。

また、本システムでのビスフェノールAの回収率は、ほぼ、90%以上となっています。

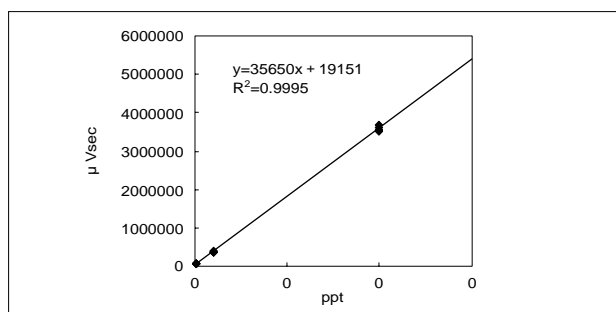


Fig.3 BPA自動前処理の直線性

## 実分析例

### Actual Analyses

本システムを実際の環境試料の分析に適用した例をご紹介します。サンプリングに際しては、ビスフェノールAの分解を抑制するため、試料に対して10mMのEDTA2Naを添加しました。

#### 前処理条件 (Pretreatment Conditions)

Filtrate 200mL of environmental water with 0.45 μm membrane filter, then SS treatment\*

Pretreatment column : Shim-pack SPC-RP3  
(30mmL. x4mm I.D.)

Sample amount : 50mL

Flow rate : 2.5mL/min

Temperature : 40

SS treatment : 10mL of methanol is used for washing SS on the glass filter layed on membrane filter, then added to the filtrate

#### 分析条件 (Analytical Conditions)

Analytical column : Shim-pack VP-ODS  
(150mmL. x4.6mm I.D.)

Mobile phase : 20mM (Sodium) phosphate buffer (pH=7) containing 0.1mM EDTA2Na : 6  
Acetonitrile : 4

Flow rate : 0.8mL/min

Detection : ESA Coulochem II Guard cell 0.6V

1ch 0.35V

2ch 0.55V

Injection volume : 50μL

Table 1 ビスフェノールAの再現性および直線性  
Repeatability and linearity of Bisphenol A

BPA濃度( ppt )	1	10	100
1st run	33541	399325	3619484
2st run	65836	366248	3523591
3st run	63493	360443	3542597
4st run	60196	350275	3554856
5st run	56871	351465	3685057
平均	63987.4	365551.2	3585117
標準偏差	6323.585	19993.95	66479.74
RSD( % )	9.8	5.4	1.8

Table 2 分散分析による検出限界の算出  
Estimation of the detection limit with analysis of variance

相関係数	0.9997
傾き	35650.4
y切片	19150.9
残差平方和	20373838451
誤差分散	885819063.1
y切片標準偏差	7727.2
検出限界( ppt )	0.715

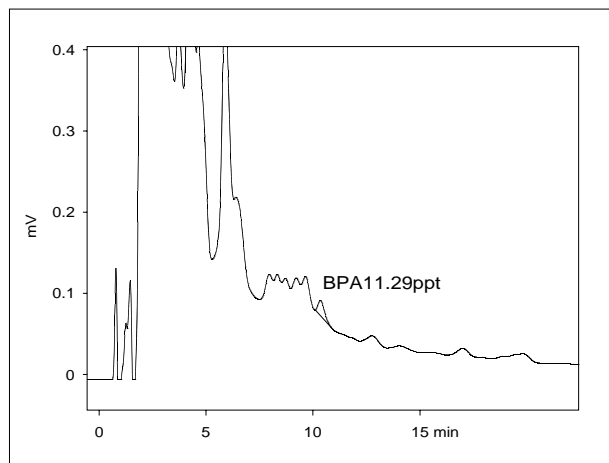


Fig.4 河川水の分析  
Analysis of river water

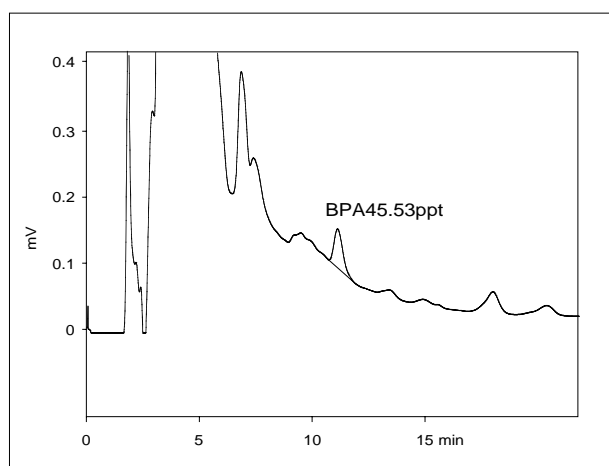


Fig.5 池の水の分析  
Analysis of pond water

初版発行：2001年4月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691( 携帯電話不可 )  
● 携帯電話専用番号( 075 )813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。