

Application News

No. C187

LC/MS

アルキルフェノールエトキシレート (APEO) およびアルキルフェノール (AP) のLC/MS/MS測定

近年、食の安全や環境の問題が多く取り上げられる中、生活に必要な不可欠な繊維製品の安全性にも注目が集まっています。特に EU を中心に世界各国で繊維製品中における有害物質の規制や検討が行われています。また、OEKO-TEX®STANDARD 100 といった繊維を対象とした世界統一の残留基準の独立検査・認証システムの採用や各メーカーでの自主規制の実施など、繊維製品中の有害物質に対する規制は厳しくなっています。

それら有害物質の一つにアルキルフェノールエトキシレート (APEO) があります。これは界面活性剤として使われる化学物質の一種であり、その大半をノニルフェノールエトキシレート (NPEO) がしめています。これらが分解して生じるノニルフェノール (NP) は内分泌攪乱物質として知られており生物への影響が危惧されています。特に NPEO は REACH 規制においてその使用が制限されています。

「LC/MS/MS メソッドパッケージ繊維製品中有害物質」では上記のような有害物質を検出する数種類の分析メソッドを提供しています。ここでは、それらのメソッドを使用し NPEO とオクチルフェノールエトキシレート (OPEO) の測定、NP とオクチルフェノール (OP) の測定を行った結果についてご紹介いたします。

T. Tanigawa, N. Asano, Lee, Jun Xiang, Chew, Yin Ling, Xing, Jie, Zhan, Zhaoqi

■ APEO の測定方法

上記メソッドパッケージに含まれている分析メソッドにて測定を実施しました。図 1 にそれぞれの化合物の構造を示しました。それぞれノニルフェノール基もしくはオクチルフェノール基がポリオキシエチレン鎖と結合した構造をとります。そのため、表 1 に示すような重合体を検出することになります。定量はそれぞれを合算することで実施します。また、これらのプリカーサイオンにはアンモニウムイオン付加体 ($[M+NH_4]^+$) が選択されます。

表 2 に測定条件を示しました。HPLC 条件は ISO-18254 に示されている条件に則っています。一方で MS 条件は弊社トリプル四重極型質量分析計に合わせて最適化した条件になっています。

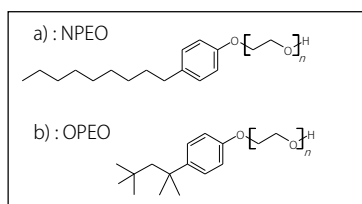


図 1 各化合物の構造

表 1 MRM transition

compounds	n	Molecular formula	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	
NPEO	3	C15H24O(C2H4O)3	370.3	227.10	
	4	C15H24O(C2H4O)4	414.3	271.15	
	5	C15H24O(C2H4O)5	458.3	441.35	
	6	C15H24O(C2H4O)6	502.4	485.30	
	7	C15H24O(C2H4O)7	546.4	529.35	
	8	C15H24O(C2H4O)8	590.4	573.35	
	9	C15H24O(C2H4O)9	634.5	133.10	
	10	C15H24O(C2H4O)10	678.5	133.00	
	11	C15H24O(C2H4O)11	722.5	133.05	
	12	C15H24O(C2H4O)12	766.5	133.00	
	13	C15H24O(C2H4O)13	810.6	133.05	
	14	C15H24O(C2H4O)14	854.6	133.00	
	15	C15H24O(C2H4O)15	898.6	133.05	
	16	C15H24O(C2H4O)16	942.6	132.80	
	17	C15H24O(C2H4O)17	986.7	89.00	
	OPEO	3	C14H22O(C2H4O)3	356.3	226.70
		4	C14H22O(C2H4O)4	400.3	271.10
5		C14H22O(C2H4O)5	444.3	427.30	
6		C14H22O(C2H4O)6	488.4	471.30	
7		C14H22O(C2H4O)7	532.4	515.40	
8		C14H22O(C2H4O)8	576.4	559.30	
9		C14H22O(C2H4O)9	620.4	133.05	
10		C14H22O(C2H4O)10	664.5	133.10	
11		C14H22O(C2H4O)11	708.5	133.05	
12		C14H22O(C2H4O)12	752.5	133.00	
13		C14H22O(C2H4O)13	796.5	133.05	
14		C14H22O(C2H4O)14	840.6	133.05	
15		C14H22O(C2H4O)15	884.6	89.05	
16		C14H22O(C2H4O)16	928.6	132.95	

表 2 測定条件

LC conditions	
Column	: Shim-pack™ FC ODS (75 mmL × 2.0 mm I.D., 3 μm)
Mobile phase A	: 10 mM Ammonium Acetate - water (pH 3.6)
Mobile phase B	: Acetonitrile
Time program	: 70 %B (0.0 mins to 1.0 mins) → 95 %B (1.01 min to 5.00 min) → 70 %B (5.01 min to 7.00 min)
Flow rate	: 0.25 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 5 μL
MS conditions (LCMS™-8045)	
Ionization	: ESI (Positive)
Nebulizing gas flow	: 2.0 L/min
Drying gas flow	: 10.0 L/min
Heating gas flow	: 10.0 L/min
Interface temperature	: 300 °C
DL Temperature	: 250 °C
Block Temperature	: 400 °C

■ APEO の測定結果

図2に NPEO (n=3~16)、OPEO (n=3~15)、それぞれの MRM クロマトグラムを示しました。また、図3に検量線結果を示しました。ここに示されているように良好な直線性が得られました。

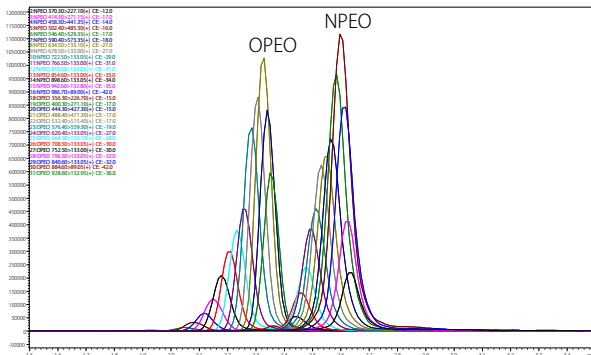


図2 標準溶液の MRM クロマトグラム (50 ng/mL)

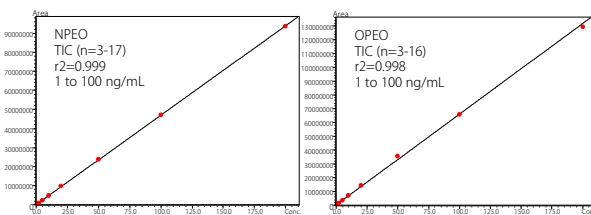


図3 検量線結果

■ AP の測定方法

アルキルフェノール (AP) は、前述の APEO の分析条件にて一斉分析を実施した場合、感度が著しく減少する傾向があるため、測定条件を別途設定し、測定を行う必要があります。表3に MRM トランジション情報を示します。これらのターゲットイオンには脱プロトン化分子 ([M-H]) が選択されます。また、表4に測定条件を示します。APEO の LC 条件と比較すると移動相 A のみを変更しますが、分析カラムを交換する必要がないため、容易に一連の測定を実施することが可能です。

表3 MRM transition

Name	Abbreviation	Molecular formula	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)
Nonylphenol	NP	C15H24O	219.2	133.10
4-n-Nonylphenol	4-n-NP	C15H24O	219.2	105.95
4-n-Octylphenol	4-n-OP	C14H22O	205.2	106.00
4-tert-Octylphenol	4-t-OP	C14H22O	205.2	133.05

表4 測定条件

LC conditions	
Column	: Shim-pack FC ODS (75 mmL × 2.0 mm I.D., 3 μm)
Mobile phase A	: Water
Mobile phase B	: Acetonitrile
Time program	: 50%B (0.0 mins to 0.50 mins) → 95%B (7.00 min to 9.00 min) → 50%B (9.01 min to 11.00 min)
Flow rate	: 0.4 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 10 μL

MS conditions (LCMS-8045)	
Ionization	: ESI (Positive)
Nebulizing gas flow	: 2.0 L/min
Drying gas flow	: 10.0 L/min
Heating gas flow	: 10.0 L/min
Interface temperature	: 300 °C
DL Temperature	: 250 °C
Block Temperature	: 400 °C

■ AP の測定結果

図4にそれぞれの MRM クロマトグラムを示しました。また、図5に検量線結果を示しました。ここに示されているように良好な直線性が得られました。

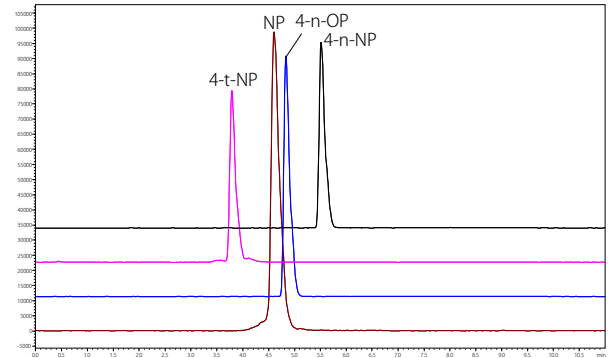


図4 標準溶液の MRM クロマトグラム (20 ng/mL)

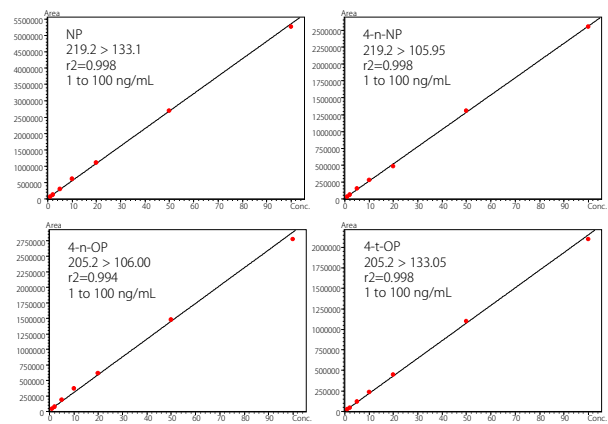


図5 検量線結果

■ まとめ

2種類の APEO と 4種類の AP について LCMS-8045 を用いて感度良く検量線を作成することが確認できました。これらの対象物質だけでなく「LC/MS/MS メソッドパッケージ繊維製品中有毒物質」では繊維製品中の様々な有害物質を検出するために数種類の分析メソッドを提供しています。

参考文献

J. X. Lee, J. Xing, S. H. Chia and Z. Zhan, ASMS 2018, Poster Session WP 779.

Shim-pack および LCMS は、株式会社 島津製作所の日本及びその他の国における商標です。

OEKO-TEX は、ÖTI-Institut für Ökologie, Technik und Innovation GmbH の登録商標です。

なお、本文中には TM、®マークを明記していない場合があります。