

## カラムスイッチング自動濃縮システムを用いた 河川水中ビスフェノールAおよび17 $\beta$ -エストラジオールの分析

Analysis of Bisphenol A and 17 $\beta$ -estradiol in River Water  
with Automated Column Switching Pre-concentrating System

環境水中の化学物質分析においては、分析種が極めて低濃度であるにもかかわらず生態系に悪影響を及ぼす可能性が高いため、高感度分析が求められています。また、共存成分により、カラム圧上昇やMS検出、UV検出など

への悪影響も懸念されます。

ここでは、これら問題解決のため、カラムスイッチング自動濃縮HPLCシステムを構築し、河川水試料中の化学物質分析に応用を試みた例をご紹介します。

Y. Watabe

### システムの流路構成およびバルブ操作

Flow Diagram and Valve Sequence of the System

本システムでは(1)実試料を予めメンブランフィルタでろ過してポンプ注入します。(2)濃縮後、流路に残った余剰試料を水で置換し、システム外に排出します。(3)さらに前処理カラムに残った試料も水で置換します。このとき、(2)の効果で残留試料の過剰付加は起こりません。(4)次に前処理カラムで

濃縮された成分は分析カラムに導入されて分離が行われ、検出器で検出されます。(5)前処理カラムがオフラインになれば、カラム洗浄液であるメタノールで前処理カラムの洗浄を行います。一連のバルブ操作は、残留試料の排除による定量性向上と分析カラムの圧力上昇回避に効果があります。

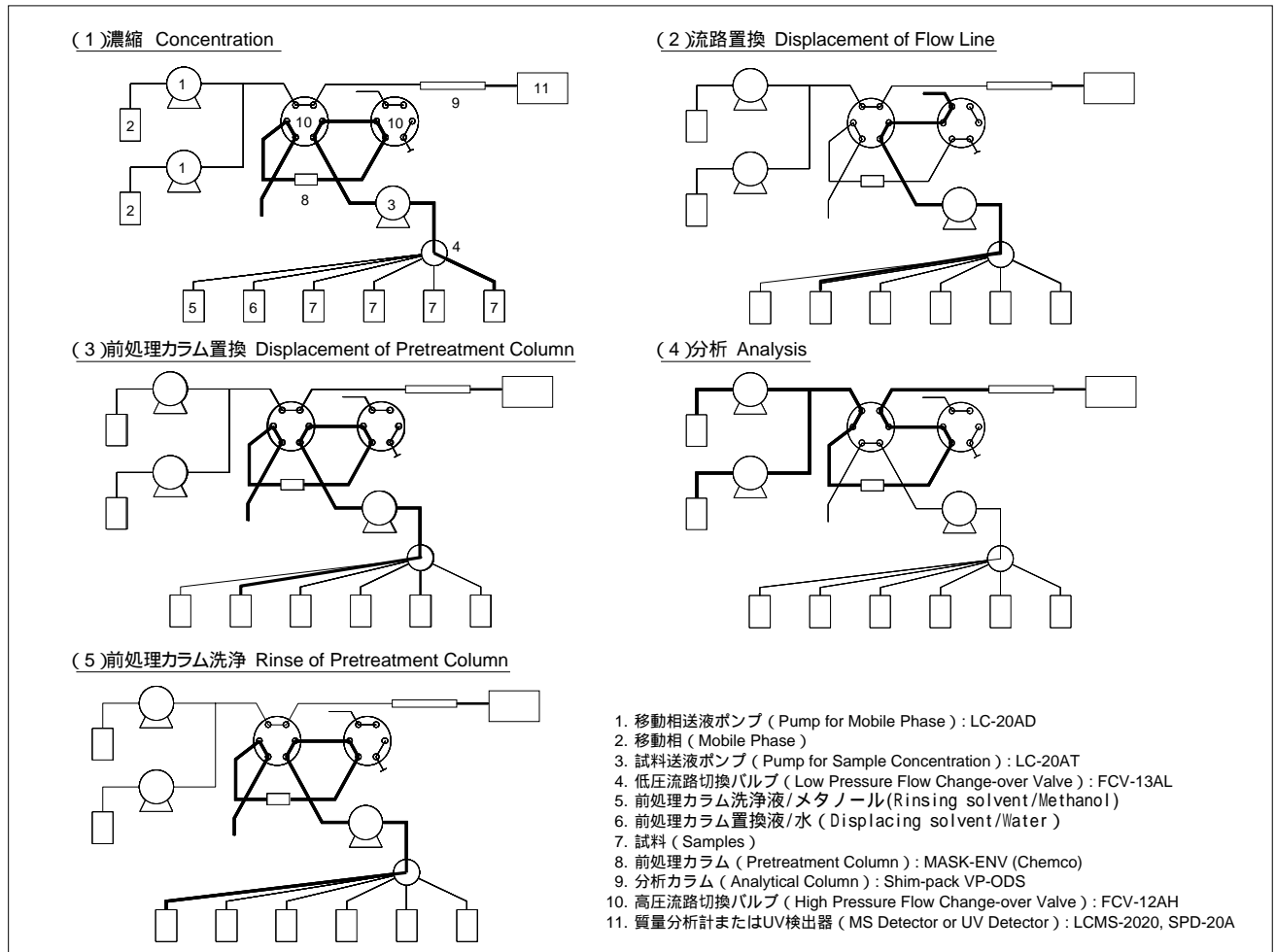


Fig.1 バルブ切換シーケンス  
Valve-sequence

## 直線性，回収率，再現性，検出限界

Linearity, Recovery, Repeatability and Detection Limit

本分析では、ビスフェノールA (BPA)，17-エストロジオール(E2) とそれぞれの重水素置換体であるビスフェノールA-d6 (BPA-d)，17-エストロジオール-16,16,17-d3 (E2-d) を対象成分としました。直線性は 1-250 ng/L の範囲で寄与率( $R^2$ )=0.999であり，回収率，再現性は 10 ng/L 標準添加試料を用いて、Table 1に示すように良好な結果となりました。検出限界は河川水実試料中で BPA 0.86 ng/L，E2 0.99 ng/Lと、いずれも 1 ng/L以下でした。UV検出を用いた場合でも 100 ng/L程度の検出が可能でした。

Table 1 純粋および河川水からの回収率  
Recovery from Pure Water and River Water

	BPA	BPA-d	E2	E2-d
純水(%)	96.4	100.1	90.3	90.0
河川水(%)	89.7	106.1	93.0	89.5

Table 2 再現性  
Repeatability

	BPA	E2
日内再現性 内標法 n=5 (%RSD)	0.9	1.6

## 河川水中のBPA，E2の自動濃縮分析

Analysis of BPA and E2 in River Water Sample

本システムを用いて、河川水中にBPA，E2をそれぞれ 10 ng/L添加してMS分析した結果をFig.2に示します。使用した前処理カラム“MASK-ENV”(ケムコ)は河川水中のフミン質除去効果があるため，MS検出におけるイオンサプレッションも低減されています。

Table 3 分析条件  
Analytical Conditions

Mobile Phase A	: Water
Mobile Phase B	: Methanol
Time Program	: 60 % B (0 min) -95 % B (30 min)
Flow Rate	: 0.2 mL/min for Analysis 2 mL for Sample pretreatment
Sample Volume	: 50 mL
Analytical Column	: Shim-pack VP-ODS (150 mm L. × 2 mm I.D.)
Pretreatment Column	: MASK-ENV (10 mm L. × 4 mm I.D.)
Column Temperature	: 40 °C
Detection	: LCMS-2020
Ionization	: APCI-negative
Selected Ion Monitoring (SIM)	: $m/z$ : 227 (BPA), 233 (BPA-d), 271 (E2) and 274 (E2-d)

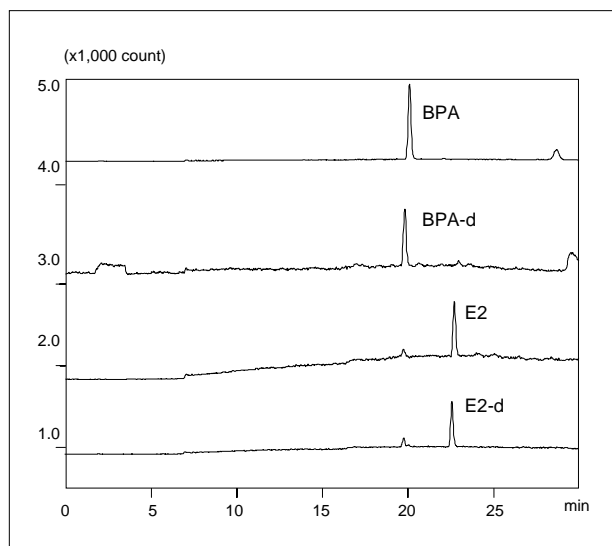


Fig.2 標準品を添加した河川水分析のMSクロマトグラム  
MS Chromatograms of Standard Added River Water

## 河川水連続分析におけるカラム圧力変動

Column Pressure Variance during Repeated Actual Analyses

本システムの耐久性確認のため，河川水実試料を用いた100回連続分析を行い，分析カラム圧力の上昇をモニターしました。結果をFig.3に示します。濃縮後の置換を行わない状態で連続分析した場合は，20回以下の分析回数で約2 MPaの圧力上昇が認められ，実用的耐久性は確認できませんでした。一方，純水による流路，カラムの置換を行った場合は，100回の連続分析の間の圧力上昇は約1 MPaで，実用的な分析に使用できる程度の耐久性を確認しました。

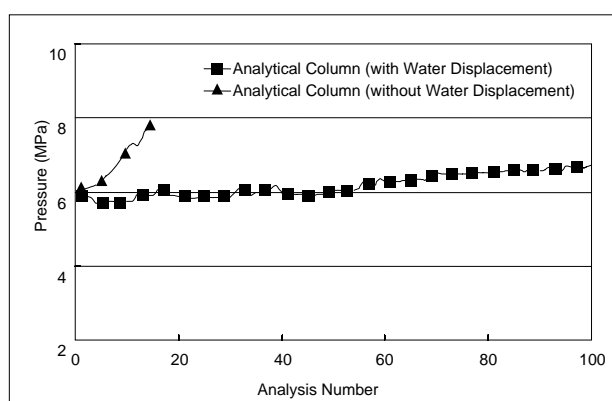


Fig.3 100回連続分析における分析カラム圧力上昇  
Pressure Increase in 100 Times Repeated Analyses of River Water

A 改訂版発行：2010年7月  
初版発行：2009年12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。