

道路粉じん中の短鎖塩素化パラフィンのLC/MSの定量分析

中部大学大学院応用生物学研究科○高岸黎, 高沢麻里, 鈴木茂
株式会社環境管理センター 室谷佑京

Quantification method of short-chain chlorinated paraffins in road dusts by LC/MS/MS, by Rei Takagishi, Mari Takazawa, Shigeru Suzuki (Grad. Sch. of Biosci. & Biotech. CHUBU Univ.) & Ukyo Murotani (Environmental Control Center Co. Ltd.)

1. はじめに

短鎖塩素化パラフィン(SCCPs)は炭素数が10から13、塩素化率の異なる種類の鎖状塩素化炭化水素混合物で、「ストックホルム条約」による廃絶対象物質(附属書A)への追加が勧告されている。GC/MS、LC/MSによる分析方法^{1,2)}が報告されているが、環境残留状況はほとんど明らかではない。LC/MSによる方法では分析装置(LC-MS)が、SCCPs中のイオン化されない物質に汚染され、分析の再現性が乏しいことがその原因の一つと考えられる。演者らはLC/MS/MSによるSCCPsの安定な連続測定を目的に検討を行った。

2. 実験方法

2-1. 安定な連続測定の検討

塩素化パラフィンはイオン化効率が高くなく、測定を繰り返すことが装置の汚染に繋がりが易い。プローブをオリフィス孔から遠ざけ、カーテングス流量を増やす事で、イオンにならない難揮発性成分によるイオンレンズ等の汚染を防ぎ、長時間の連続測定を可能にした。オリフィス孔からプローブを遠ざけた分、ドリフト電圧を上げ、イオンの引き込みを強くし感度を保つ方法を検討した。

2-2. 移動相と生成するイオン種の検討

アセトニトリル 100%, メタノール 100%, アセトニトリル:メタノール=1:1, アセトニトリル:メタノール=3:1 アセトニトリル:メタノール=1:3 溶液で、イオン化効率と生成イオン種を評価した。

2-3. 試料処理方法の検討

アセトニトリル:ヘキサン分配と、固相抽出を行い、回収率の報告を検討した。

3. 結果と考察

3.1. 安定な連続測定の検討

アセトニトリル移動相を用いて測定した

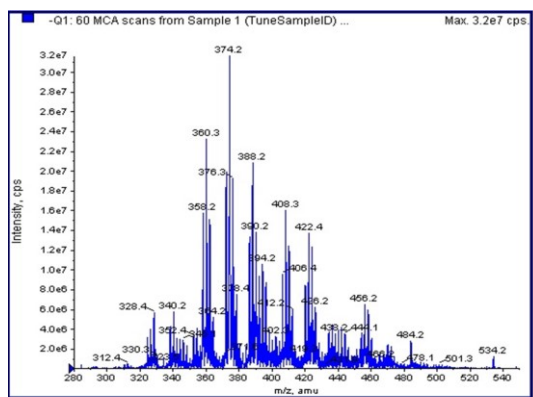


図1. 工業製品中SCCPsのマススペクトルの例
アセトニトリル100% 250°C

m/z312: $C_{10}H_{18}Cl_4O_2^-$, m/z340: $C_{12}H_{22}Cl_4O_2^-$,
m/z360: $C_{11}H_{19}Cl_5O_2^-$, m/z374: $C_{12}H_{21}Cl_5O_2^-$,
m/z388: $C_{13}H_{23}Cl_5O_2^-$, m/z408: $C_{12}H_{20}Cl_6O_2^-$,
m/z422: $C_{13}H_{22}Cl_6O_2^-$, m/z456: $C_{13}H_{21}Cl_7O_2^-$,
(m/z484: $C_{15}H_{25}Cl_7O_2^-$, m/z 534: $C_{16}H_{26}Cl_8O_2^-$)

SCCPsの質量スペクトルの一例を図1に示す。SCCPsのイオンは $[M+O_2^- - Cl]$ として観測される。図1の脚部に、定量に用いるSCCPs同族体の選択反応モニタリング(SRM)のイオンセットを示す。イオン源温度は250°Cである。イオン源温度を上昇させると、高質量側での感度が減少し、低質量側での感度が上昇する事から、高温するとSCCPsが分解すると考えた。また著しい感度の減少は350°Cから見られた。なお、連続測定の検討ではないが、カーテンプレーートの洗浄をアセトンだけでなく、水:メタノール1:1溶液とジクロロメタンでの洗浄を一週間毎に行なうと感度が比較的長期間保つことも明らかになった。加えてイオン源内部の洗浄にヘキサンを用いると、ノイズの減少に繋がる事が明らかになった。

3.2. 移動相の検討

最も感度よくSCCPsを測定できた移動相組成は、アセトニトリル:メタノール=1:1であったが、移動相組成によって観測されるSCCPsのイオンは異なった。メタノール100%,アセトニトリル:メタノール(50:50)

では、検出されるイオンが O_2^- 付加と O_2H^- 付加の両方のイオンが生成した。アセトニトリル:メタノール (50:50) では二種類のイオンが生成されるが、 O_2^- が付加したイオンが多くできる為、各 SCCPs に O_2^- が付加したイオンを用いるのが最も感度が高かった。

3.3. 前処理の検討

アセトニトリル:ヘキサン分配係数については SCCPs はアセトニトリル:ヘキサン = 10:1 の割合で溶出されており、相対標準偏差は 18% でアセトニトリルでの抽出を二回行う事で損失は防げると判断をした。次に固相を用いた抽出では、難燃剤としての性質もあり、吸着の恐れを考慮して市販の物ではなく、パスツールピペットにシリカゲル 500 mg を詰めた自作の物を用いた。このカラムでの添加回収実験では、回収率は 116%、相対標準偏差 10.9% で、定量分析に応用可能な値を得た。

現在は硫酸処理による SCCPs の損失について確認を進めている。

前処理の検討が終わり次第、実サンプルを用いた測定を進めていく。

4. 参考文献

- 1) P. Francesca et.al., Organohalogen Compounds , 70, pp. 776-780 (2008)
- 2) 剣持 堅志, 浦山 豊弘(岡山県環境保健センター), 伊藤 安紀, 山本 潤(国土環境(株)環境創造研究所), 短鎖塩素化パラフィン, 化学物質分析法開発調査報告書 (平成 16 年度), 環境省環境保健部環境安全課 (2005), www.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/2004a.20100720/adoc2004-2-204.pdf

	ヘキサンの面積値	アセトニトリルの面積値	アセトニトリル/ヘキサンの値
1	188299	2144480	11.3
2	257400	2188788	8.5
3	235081	2155915	9.1
4	341756	2565014	7.5
5	186667	2259544	12.1
6	163566	2026539	12.3
7	215794	2204680	10.3
平均値	228794.8	2223380	10.1
標準偏差	59564	167700.8	1.8
相対標準偏差	0.26	0.07	0.18

	添加量(ng)		回収量(ng)
1	39.3	1	34.6
2	29.2	2	34.5
3	33.9	3	37.5
4	32.2	4	31.6
平均値	33.6	5	29.9
標準偏差	3.6	6	38.8
相対標準偏差	0.108	7	43.2
		8	35.6
		平均値	35.7
		標準偏差	3.9
		相対標準偏差	0.109
		回収率 (%)	116.6