

2023年度 第5回共同 分析の結果（速報） -MCCP-

産業技術総合研究所 計量標準総合センター
物質計測標準研究部門 有機組成標準研究グループ
羽成修康

内容

1. 背景
2. 試料調製及び共同分析スキーム
3. 結果の概要
4. まとめ

塩素化パラフィンとは

- 塩素化パラフィン（CP：Chlorinated paraffin）のこと
- 用途は可塑剤、金属加工油など
- 炭素数により、短鎖（Short-chain：10～13）、中鎖（Medium-chain：14～17）、長鎖（Long-chain：18以上）と分類
- 中鎖塩素化パラフィン（MCCP） は
POPs条約やRoHS指令の候補対象物質
- 構造異性体数は122,161

表1 塩素化パラフィンの物性

	SCCP	MCCP	LCCP
沸点	>200°C		
溶解性	水にほとんど溶けない		
蒸気圧	0.0213 Pa (塩素化度 50%)	0.0023 Pa (塩素化度 45%)	
Log P _{o/w}	4.39-6.93 (塩素化度 49%)	5.52-8.21 (塩素化度 45%)	8.69-12.83 (塩素化度 48%)

(出典: Schrenk et al. 2020)

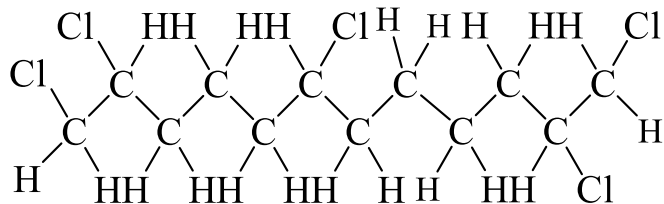


図1 塩素化パラフィンの構造式(例、C₁₂)

分析上の問題点

■ 1. 分離

異性体の単離は事実上不可能。どのように定量するためのクロマトを得るか。

■ 2. 標準品

値付けされた物は存在しない。工業製品も組成はまちまち。塩素化率も含め統一された標準品が必要。

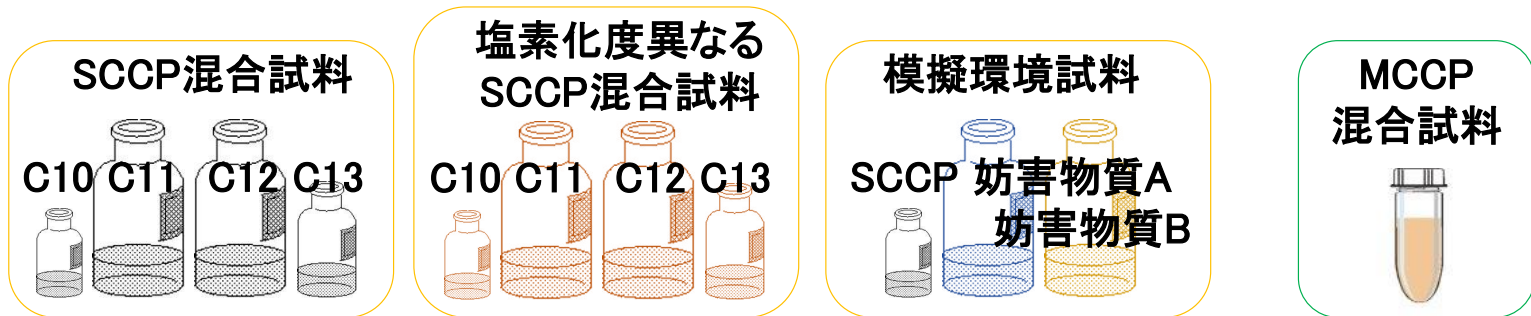
■ 3. 生成イオン種

定量イオン, 参照イオンの設定が難しい。イオン化法や機器(メーカー? 個体差?)によって異なる可能性もある。

■ 4. 分解能(干渉)

相互干渉及び他妨害物質(中鎖含む)の干渉をどのように排除するか。

塩素化パラフィン分析値の信頼性向上を目指した共同分析



情報交換会
2017年度

第1回共同分析
2018年度

第2回共同分析
2019年度

第3回共同分析
2020年度

第4回共同分析
2022年度

SCCP分析を開始（定期的に情報交換会を開催）

MCCP分析

→論文1出版

→標準物質供給

→論文2出版

→論文3出版

→論文4出版

1. 羽成, 中野, *分析化学*, 69, 351 (2020).
2. N. Hanari, and T. Nakano, *Chemosphere*, 291, 132783 (2022)
3. N. Hanari, and T. Nakano, *Environ Sci Pollut Res*, 30, 119450 (2023)
4. 羽成, 中野, *分析化学*, 受理 (2024).

※標品の高精度分析を目的→**定量用標準物質の開発を目指す**

謝辞：ご協力いただいている参加機関の皆さまに謝意を表します

共同分析（FY2022）の提案

- 実施時期：2022年度
- 対象機関：CP分析に興味がある分析事業者等→16機関
- 参加費：無料
- 実施詳細：
 - ◆配付試料：定量用市販試薬、分析試料（候補標準物質）
 - ◆分析対象物質：MCCP
 - ◆1試料2回の測定結果の報告

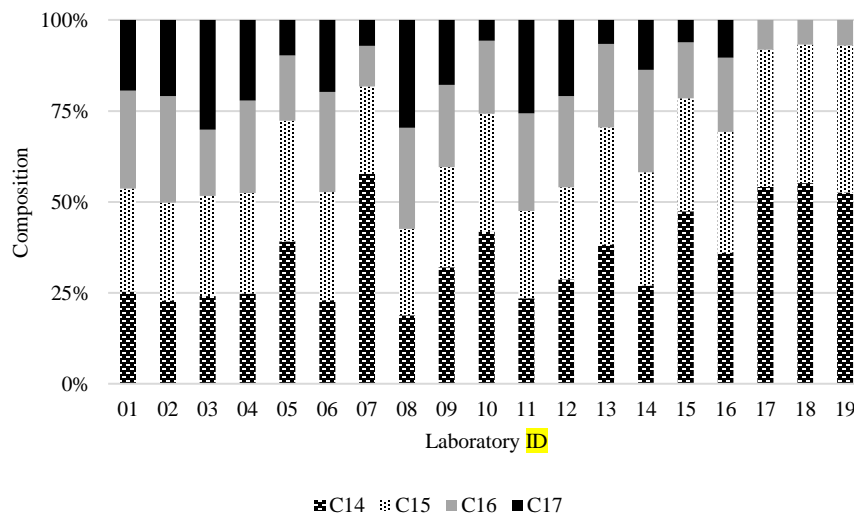


定量用市販試薬（同族体組成比は明示）を用いて、分析試料（候補標準物質）を定量することを目的とした第4回共同分析を実施。候補標準物質を定量用標品とするために、同族体組成比を評価することを目指した

まとめた結果は**分析化学**（受理, 2024年）をご参照ください

分析化学（抜粋）

- 分析試料（候補標準物質）中のMCCPを評価したところ、参加機関の報告結果の変動係数は42%だった
- 定量用市販試薬で、C16やC17の同族体存在割合が低かったが、ある程度は候補標準物質であるMCCPの同族体組成を評価できた



試料調製及びプロトコル1

- MCCP混合原体を、ABS樹脂に添加し、射出成型・切出しを行い、MCCP含有ABSディスクを作製した
- このディスクを分析用試料とし、参加機関に配付した
- 別途準備した定量用標品（同族体組成比を明示）を、併せて参加機関に配付した

プロトコルの抜粋：

- 分析手法（例：GC-NCI-MS、LC-APCI(-)-MS）は指定しておりません。
- 定量用標品を用いた分析試料中の各同族体組成の定量結果をご報告ください。

試料調製及びプロトコル2

- 定量用標品中のMCCP同族体組成比において、C14～C10の存在比率を明示

表2 定量用標品のMCCP同族体組成比(%)

	C14	C15	C16	C17
C14	3.10	1.80	0.91	1.75
C15	8.00	6.70	4.50	3.55
C16	10.00	8.15	5.05	6.20
C17	4.80	5.00	5.65	3.10
C18	1.25	1.60	2.60	0.71
C19	0.31	0.42	0.58	0.06
C10	0.12	0.11	0.16	-

参加機関の測定条件1

- 参加機関の内訳：結果報告は15機関でラボ数は19。
- GCを用いたラボは8つで、内訳はTOFMS 3ラボ、QMS 5ラボ（うち2ラボはパイロライザを使用）
- LCを用いたラボは8つで、内訳はTOFMS 3ラボ、MS/MS 5ラボ（うち1ラボはSIMモードを使用）
- その他の手法（TD-MS）で3ラボ
- イオン化法は、GCではEIやNCIだけでなく、塩素数ごとにEI・NCIを使い分ける条件もあった。LCではESIやAPCI。TD-MSではAPCI。

参加機関の測定条件2

★前処理★

- パイロライザ・TD-MS：前処理なし（凍結粉碎 or 切り出し）
- GC、LC：ヘキサン抽出、トルエン抽出、
ヘキサン抽出-硫酸処理、トルエン抽出-硫酸処理、
トルエン抽出-硫酸シリカ精製、
トルエン抽出-硫酸シリカ・フロリジル精製、
アセトン&トルエン抽出-硫酸シリカ精製. . .

参加機関の測定条件3

表3 参加機関の測定条件の概要

装置	参加機関数	報告した塩素同族体	イオン化法
GC TOFMS	1	Cl4-Cl9	EI (Cl4-Cl5) NCI (Cl6-Cl10)
GC TOFMS	1	Cl3-Cl12*	EI
GC TOFMS	1	Cl5-Cl12*	NCI
GC QMS	1	Cl4-Cl9	EI
GC QMS	1	Cl3-Cl11*	NCI
	1	Cl5-Cl11*	NCI
Py GC QMS	1	Cl5-Cl9	NCI
	1	Cl5-Cl10	NCI
LC TOFMS	1	Cl4-Cl9	APCI-
	1	Cl4-Cl11*	ESI-
	1	Cl4-Cl10	ESI-
LC MSMS	2	Cl4-Cl10	ESI-
	2	Cl4-Cl11*	ESI-
LC MSMS (SIM)	1	Cl4-Cl9	APCI-
TD-MS	3	Cl5-Cl9	APCI-

*炭素数により報告した塩素同族体が異なる

定量結果 (Σ MCCP) 1

- 15機関（全19ラボ）から全MCCP定量結果が報告された
- 報告塩素同族体が完全に一致していないが、低濃度報告値を除くと、結果には20倍程度の差があった
- SCCPよりも結果がばらついていた

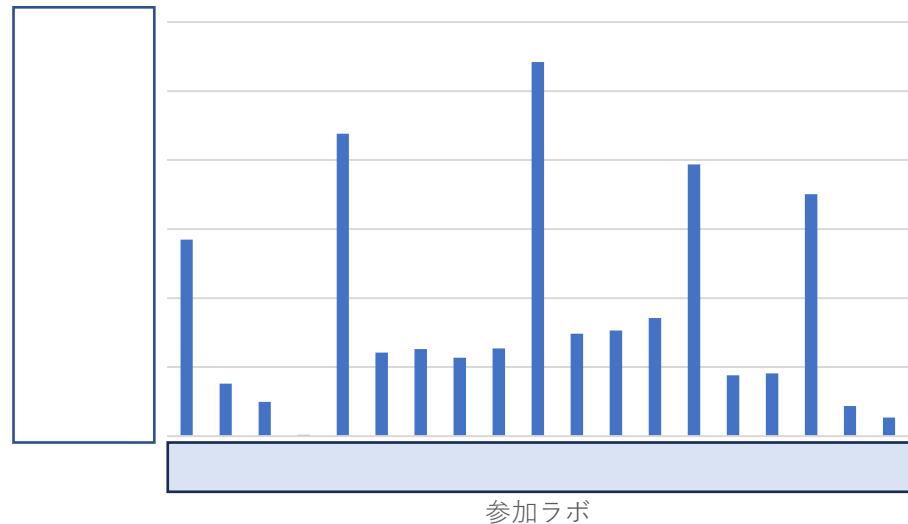


図2 定量用標品を用いた分析試料中のMCCP定量結果

定量結果 (ΣMCCP) 2

- GCとLCとで整理したところ、一部LCの結果を除くと、GCでは11倍程度、LCでは10倍程度ばらついた。TD-MSでは値が明らかに高めだった
- また高分解能測定機器の結果でも、ばらつきが確認された

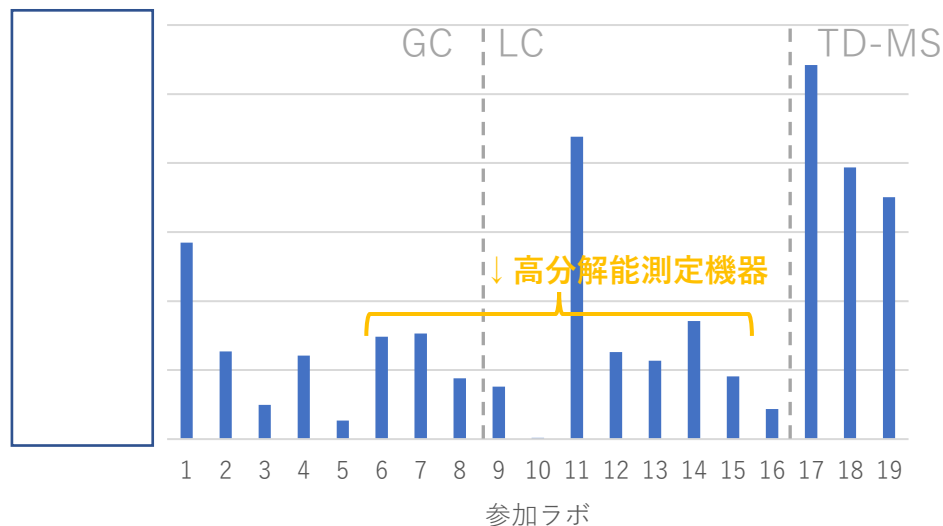


図2' 定量用標品を用いた分析試料中のMCCP定量結果

組成比（炭素同族体）

- GCとLCとで整理したが、明らかな差は認められず、高分解能測定機器でもばらつきが確認された
- 一部結果を除くと、TD-MSも含めて概ね一致していた

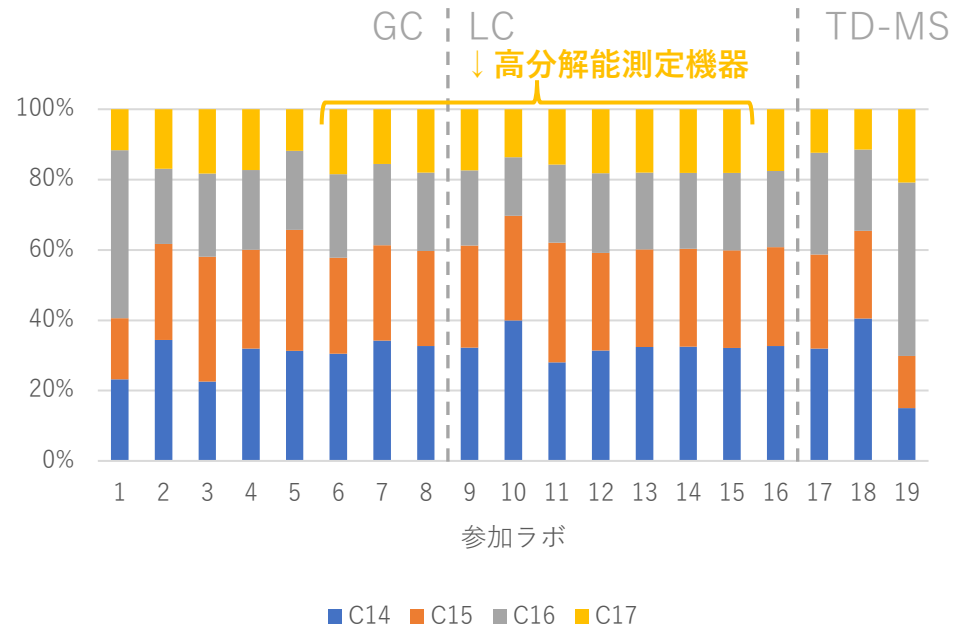


図3 定量用標品を用いた定量結果に基づく炭素同族体組成

組成比（塩素同族体1）

- 塩素数5から9で比較した場合、塩素数5と6が主要と考えられた
- GC、LCとTD-MSとで、一部結果を除き、有意差は認められなかった

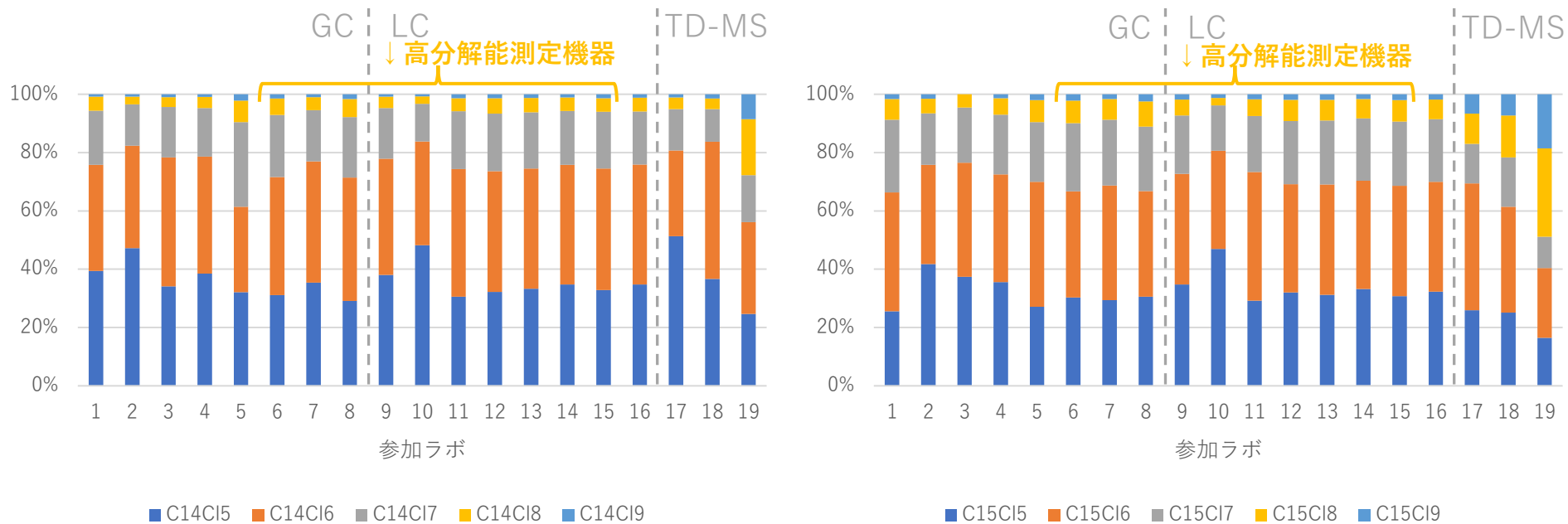


図4 定量用標品を用いた定量結果に基づく塩素同族体組成（C14及びC15）

組成比 (塩素同族体2)

- 前回の定量用標品とは異なり、C16とC17でも塩素同族体が一定程度含まれていたため、主要塩素数が評価できた
- 測定機器で結果に偏りがありそうだが、個々の結果のばらつきが明らかにSCCPよりも大きかった

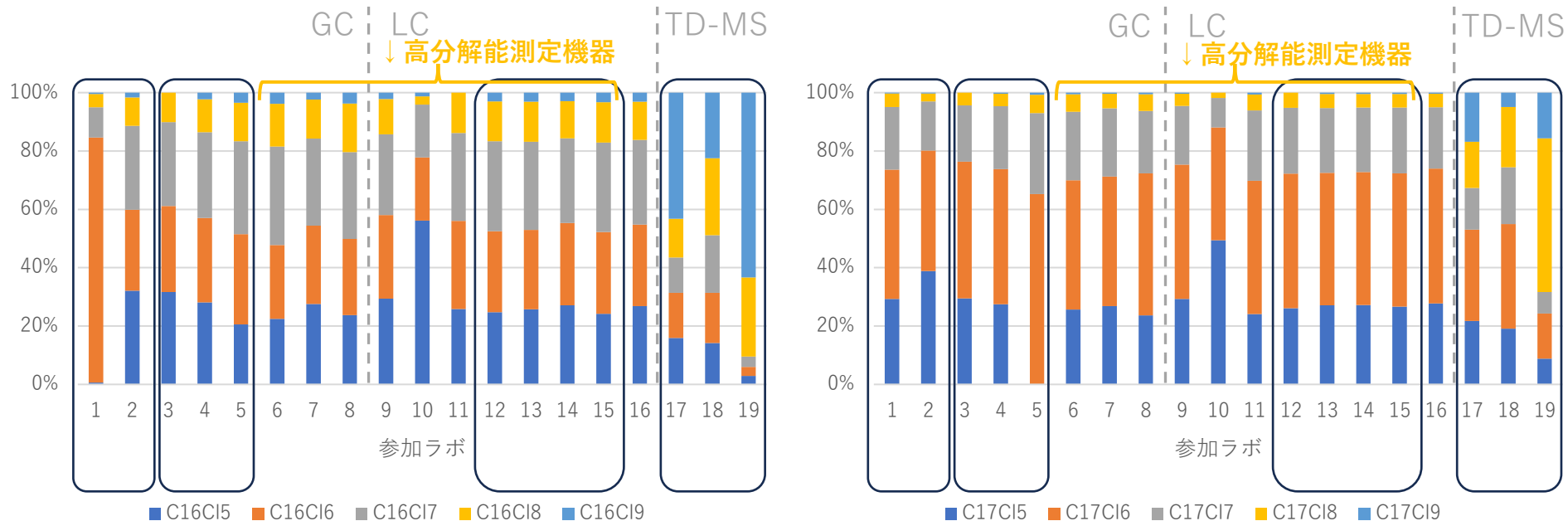


図5 定量用標品を用いた定量結果に基づく塩素同族体組成 (C16及びC17)

ま と め

- 共通の定量用標品（同族体組成比も明示）を用いた、ABS試料中のMCCP分析を実施した
- 試料と定量用標品の同族体組成比が類似していたが、結果に大きなばらつきが生じた（差異は20倍程度）
- LCの結果は10倍程度の差で、GCの結果は11倍程度の差であった
- 高分解能測定機器を用いたLC・GC定量結果は、6倍程度の差であった
- 一部機関を除き、炭素同族体の結果は概ね一致していた
- 塩素同族体では、C14とC15で概ね一致していたが、C16とC17ではばらつきが顕著となった
- SCCPとは異なり、測定機器の有意性がありそうだが、詳細説明はさらなる解析が必要と考えられた

今後

- 次回共同分析の検討・協議
(本日の自由討論内で行います)

謝辞

- 共同分析にご協力いただいた参加機関に感謝申し上げます