

2024年度 第6回共同 分析の結果 (速報) -Polychlorinated alkanes-

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（**PCAs** : Polychlorinated alkanes）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
- 短鎖塩素化パラフィン（**PCAs-C₁₀₋₁₃**）はPOPs条約の対象物質

※化審法一特

- 中鎖塩素化パラフィン（**PCAs-C₁₄₋₁₇**）はPOPs条約やRoHS指令の候補対象物質

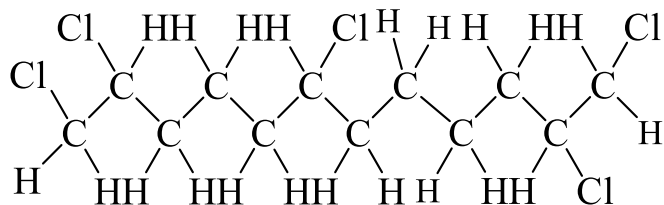


図1 塩素化パラフィンの構造式(例、C12)

表1 短鎖塩素化パラフィンの異性体数(理論値)

塩素数	炭素数			
	C10	C11	C12	C13
5	126	236	396	651
6	110	236	472	868
7	60	170	396	868
8	25	85	255	651
9	5	30	110	365
10	1	6	36	146
小計	327	763	1665	3549
合計				6304

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

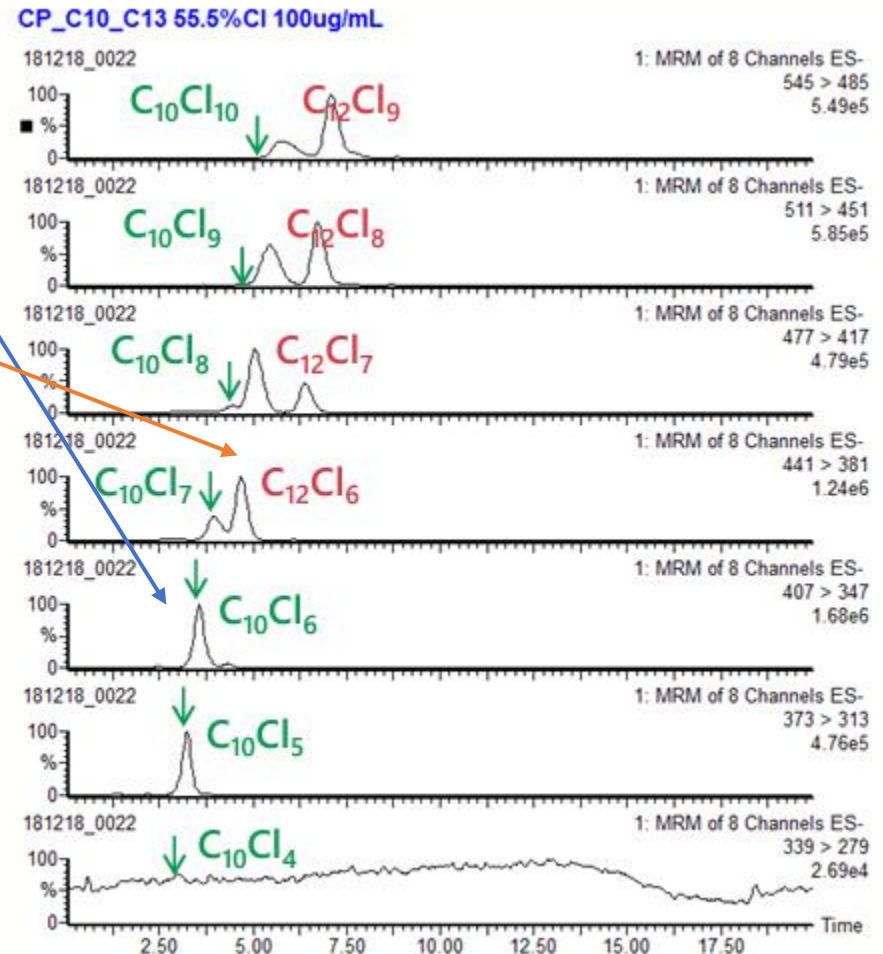
定量イオン, 参照イオンの設定が難しい。イオン化法や機器(メーカー? 個体差?)によって異なる可能性もある。

■ 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。

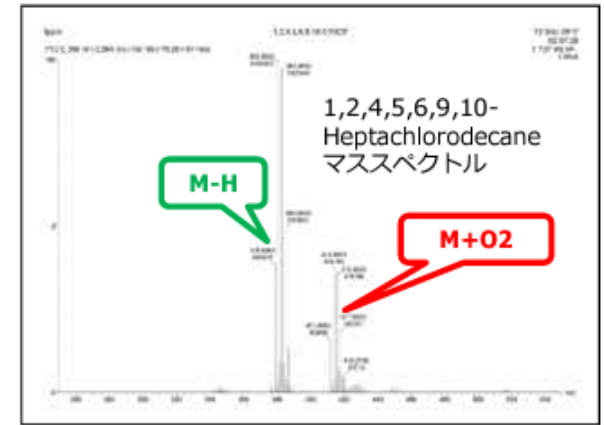
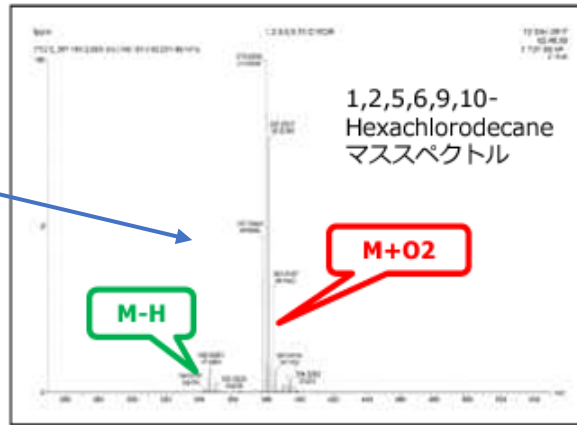
分析上の問題点 (例1)

- 同族体分離は可能だが、異性分離は困難。
- 干渉影響の排除が困難。

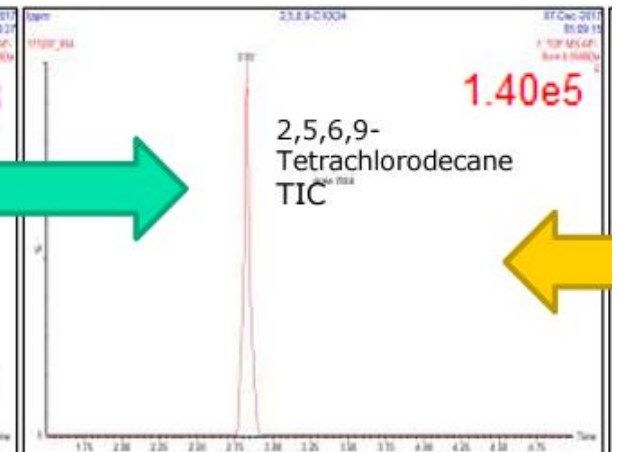
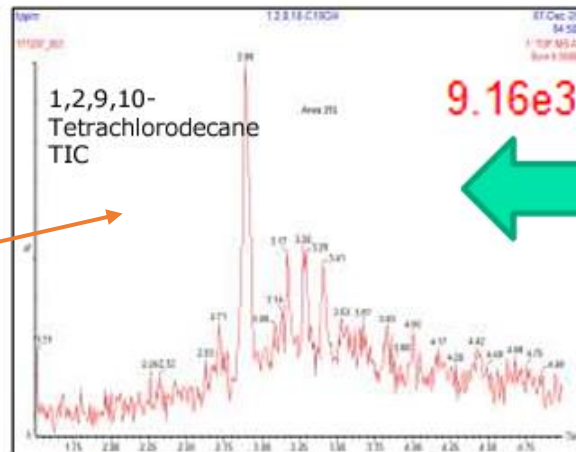


分析上の問題点 (例2)

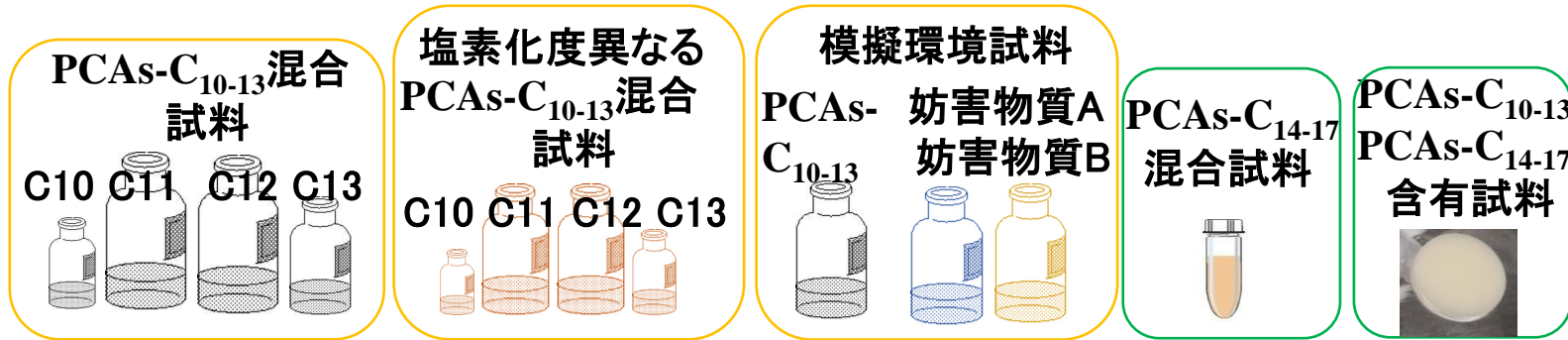
- 定量イオンの選定が困難。



- 同鎖長同塩素数で明らかな強度差があり、標準品の選択が困難。



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 第1回共同分析 第2回共同分析 第3回共同分析 第4回共同分析 第5回共同分析 今回
 2017年度 2018年度 2019年度 2020年度 2022年度 2023年度 2024年度

PCAs-C₁₀₋₁₃分析を開始 (定期的に情報交換会を開催) PCAs-C₁₄₋₁₇分析

→論文1出版

→論文2出版

→論文3出版

→論文4出版

→標準物質供給

→論文5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*, 73, 213 (2024).
5. N. Hanari, et al., *Chemosphere*, accept (2025)

※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

試料調製及びプロトコル1

- 作製したPCAs-C₁₀₋₁₃含有ABSディスク、及びPCAs-C₁₄₋₁₇含有ABSディスク凍結粉砕した
- これら2種類の粉砕試料を混合し、分析用試料とした上で、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）2種類を、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PCAs-C₁₀₋₁₃同族体組成比において、CI3～CI11の存在比率を明示した

表2 定量用標品のPCAs-C₁₀₋₁₃同族体組成比(%)

	C10	C11	C12	C13
CI3	0.35	0.48	0.24	0.12
CI4	2.58	5.67	5.09	0.92
CI5	3.85	12.50	12.40	6.69
CI6	2.01	8.30	8.51	5.93
CI7	0.74	3.35	5.36	5.29
CI8	0.42	1.05	1.59	2.49
CI9	0.10	0.19	0.35	0.77
CI10	0.05	0.10	0.12	0.13
CI11	-	0.04	0.04	0.04

試料調製及びプロトコル3

- 定量用標品中のPCAs- C_{14-17} 同族体組成比において、C14～C10の存在比率を明示した

表3 定量用標品のPCAs- C_{14-17} 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12機関でラボ数は14
- GCを用いたラボは5つで、内訳はTOFMS 1ラボ、QMS 4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6つで、内訳はTOFMS 1ラボ、MS/MS 4ラボ、MS 1ラボ
- 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-硫酸処理-シリカ精製、
．．．

参加機関の測定条件3

表4 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-Cl10*	EI (Cl4-Cl5) NCI (Cl6-Cl10)
GC QMS	1	Cl3-Cl11*	EI
GC QMS	1	Cl3-Cl10*	NCI
Py GC QMS	1	Cl5-Cl8	NCI
	1	Cl5-Cl10	NCI
LC TOFMS	1	Cl4-Cl10*	ESI-
LC MS/MS	4	Cl4-Cl10*	ESI-
LC MS	1	Cl4-Cl9	APCI-
TD-MS	3	Cl5-Cl8*	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 PCAs-C₁₀₋₁₃) 1

- 12機関（全14ラボ）から全PCAs-C₁₀₋₁₃定量結果が報告された（同一機関でも複数の結果が報告された場合は、別の機関とした）
- 報告同族体が完全に一致していないが、結果には15倍程度の差があった

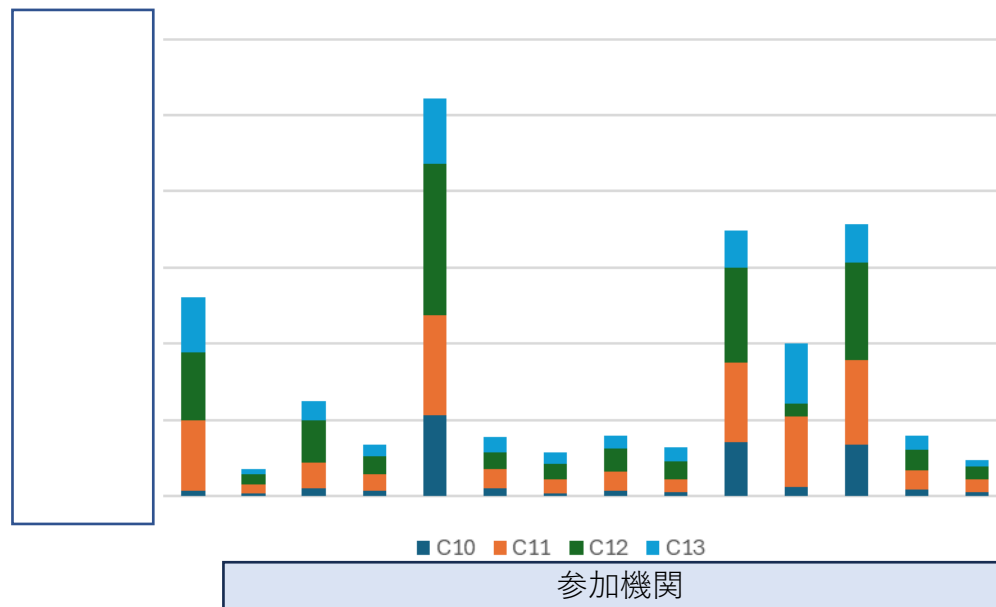


図2 定量用標品を用いた分析試料中のPCAs-C₁₀₋₁₃定量結果

定量結果 (Σ PCAs-C₁₀₋₁₃) 2

- 機器で整理したところ、GCでは4倍程度、LCでは2倍程度ばらつく
- TD-MSでは値が高めで、ばらつきは小さい (1.5倍程度)
- また高分解能測定機器の結果でも、ややばらつく

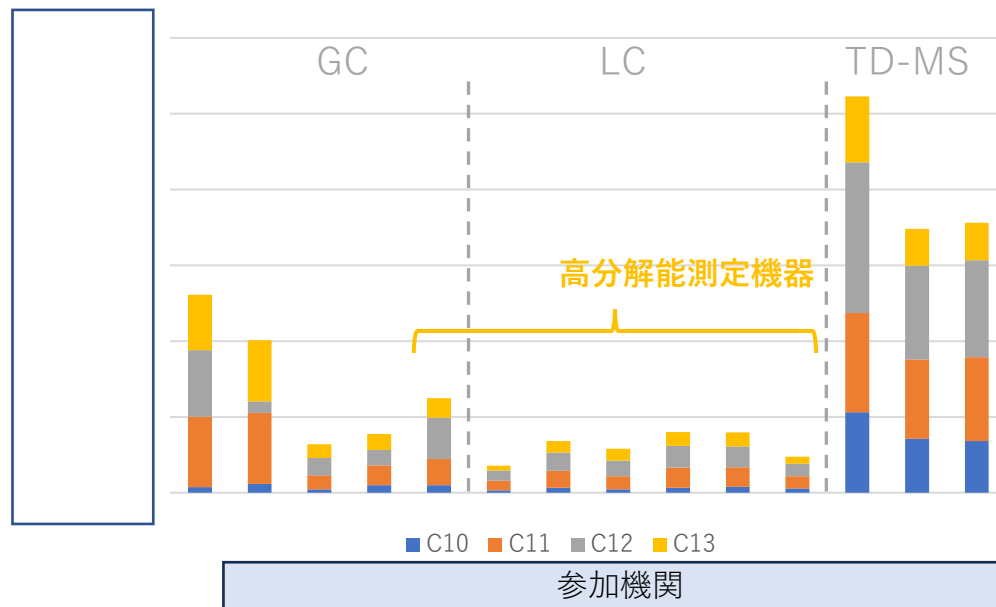


図2' 定量用標品を用いた分析試料中のPCAs-C₁₀₋₁₃定量結果

定量結果 (Σ PCAs-C₁₄₋₁₇) 1

- 12機関（全14ラボ）から全PCAs-C₁₄₋₁₇定量結果が報告された（同一機関でも複数の結果が報告された場合は、別の機関とした）
- 報告同族体が完全に一致していないが、結果には21倍程度の差があった

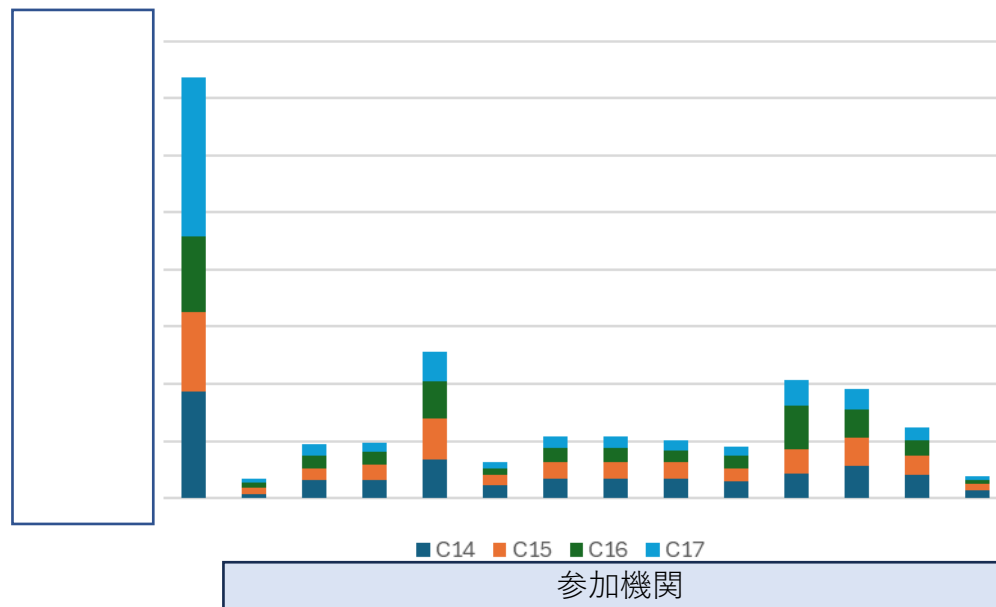


図3 定量用標品を用いた分析試料中のPCAs-C₁₄₋₁₇定量結果

定量結果 (ΣPCAs-C₁₄₋₁₇) 2

- 機器で整理したところ、一部GCの結果を除くと、GCでは3倍程度、LCでは3.5倍程度ばらつく
- TD-MSでは値が高めで、ばらつきは同程度 (3倍程度)
- また高分解能測定機器の結果でも、ややばらつく

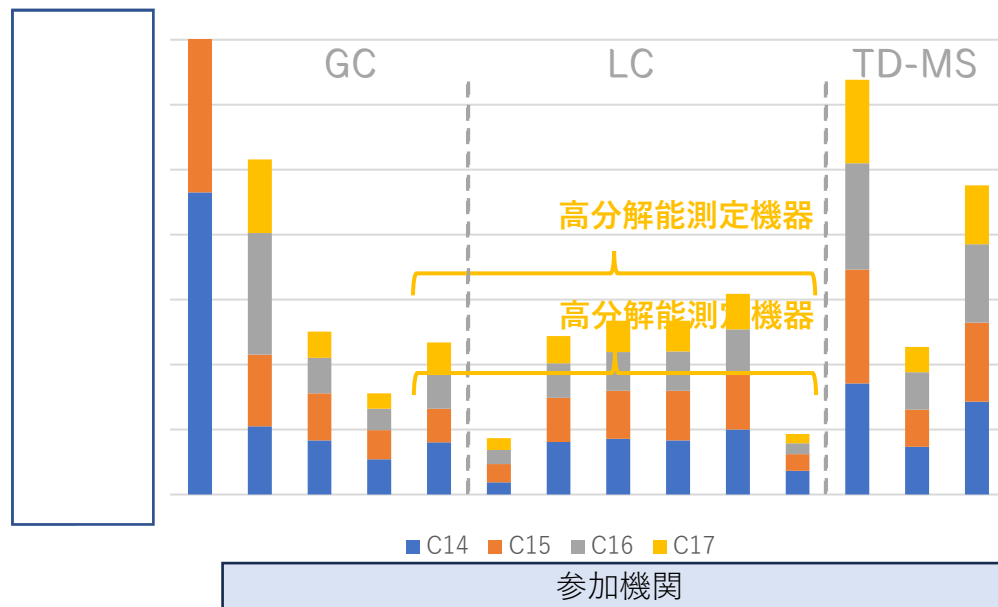


図3' 定量用標品を用いた分析試料中のPCAs-C₁₄₋₁₇定量結果

定量結果比(PCAs-C₁₄₋₁₇/C₁₀₋₁₃)

- 想定比（赤線）と比較したところ、高分解能測定機器からの結果が比較的近い値を示した
- 高分解能測定機器の結果でなくても、一部機器は想定比に近い値もあった
- TD-MSはPCAs-C₁₀₋₁₃が高めの値を示すことが示唆された

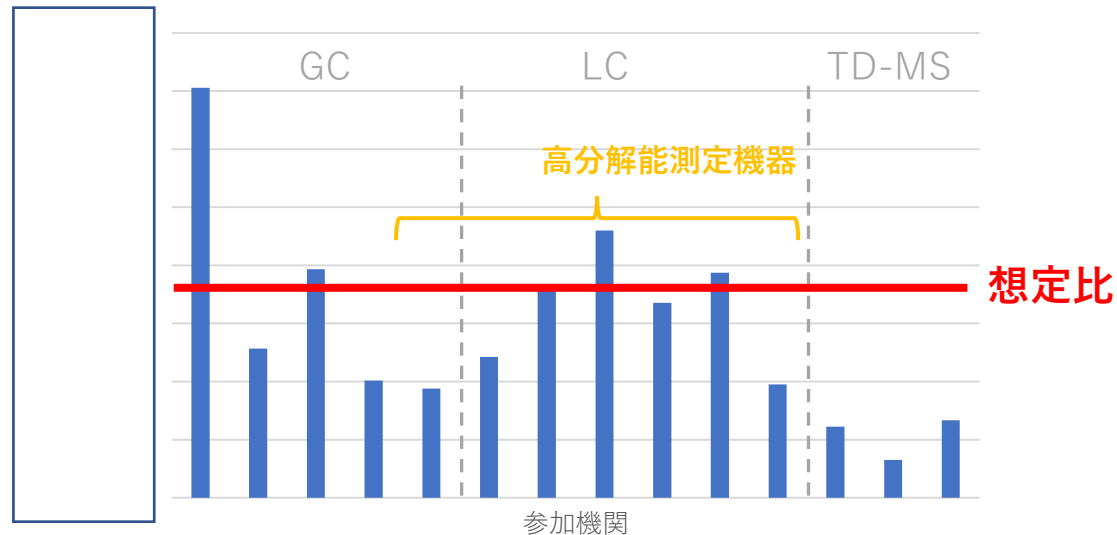


図4 定量結果に基づく比率 (PCAs-C₁₄₋₁₇/PCAs-C₁₀₋₁₃)

組成(炭素同族体)PCAs-C₁₀₋₁₃

- 機器で整理したところ、GCではばらつきが大きかったが、LCとTD-MSではそれぞれ類似した印象であった
- TD-MSでは、C10が高め、C13が若干低めの割合を示した

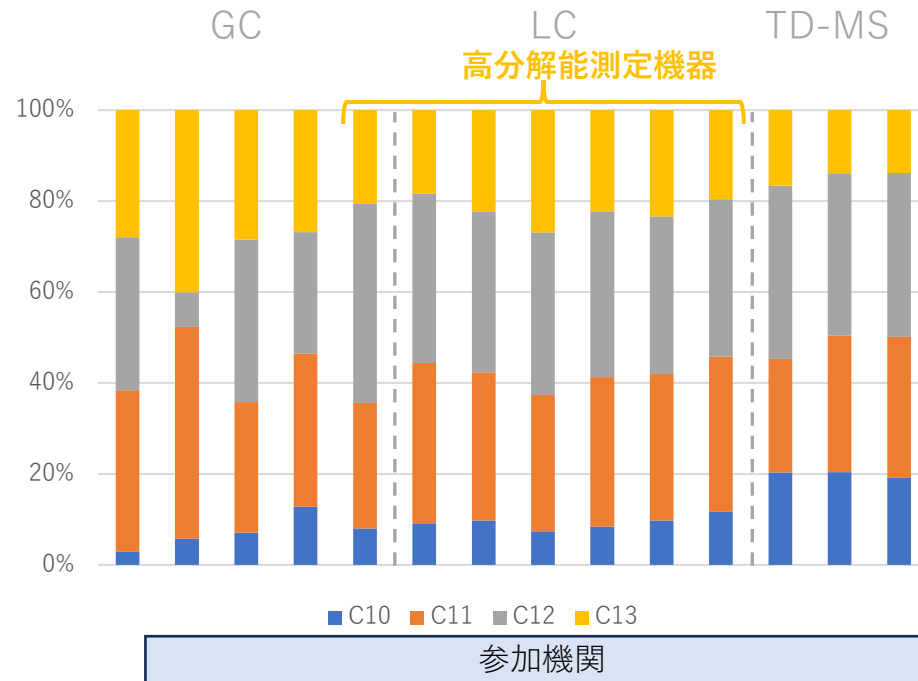


図5 定量用標品を用いた定量結果に基づく炭素同族体組成：PCAs-C₁₀₋₁₃

組成(炭素同族体)PCAs-C₁₄₋₁₇

- 機器で整理したところ、PCAs-C₁₀₋₁₃よりばらつきが小さかった
- 機器による炭素同族体の寄与はあまり明確ではなかったが、Py-GC-MSは若干異なる印象であった

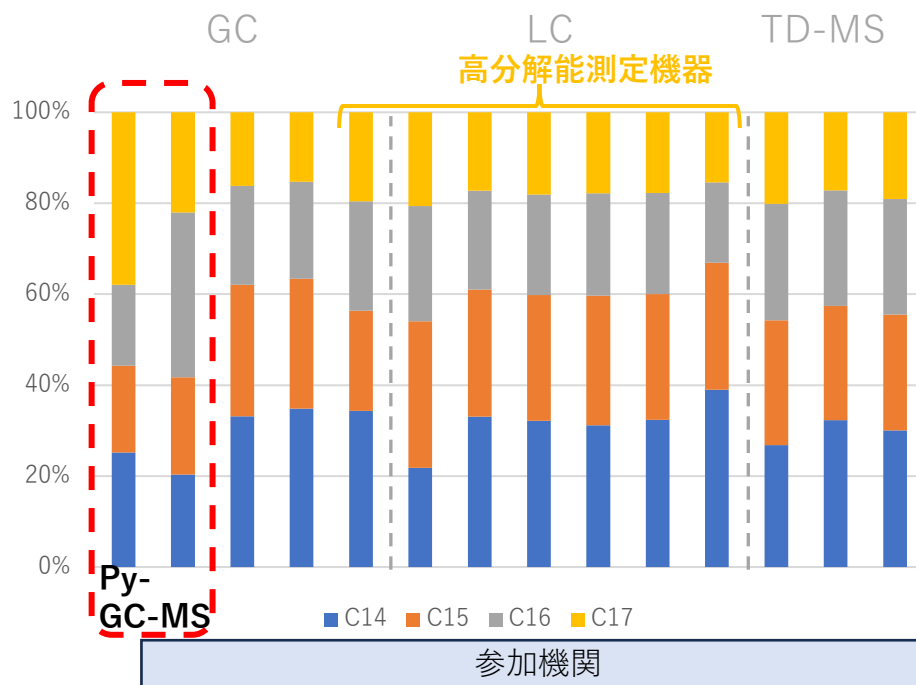


図6 定量用標品を用いた定量結果に基づく炭素同族体組成：PCAs-C₁₄₋₁₇

組成(塩素同族体) PCAs-C₁₀₋₁₃

- 報告している塩素数が3から10または4から11と異なるため、比較が困難であった
- 限られた結果ではあるが、塩素数5が主要と考えられた

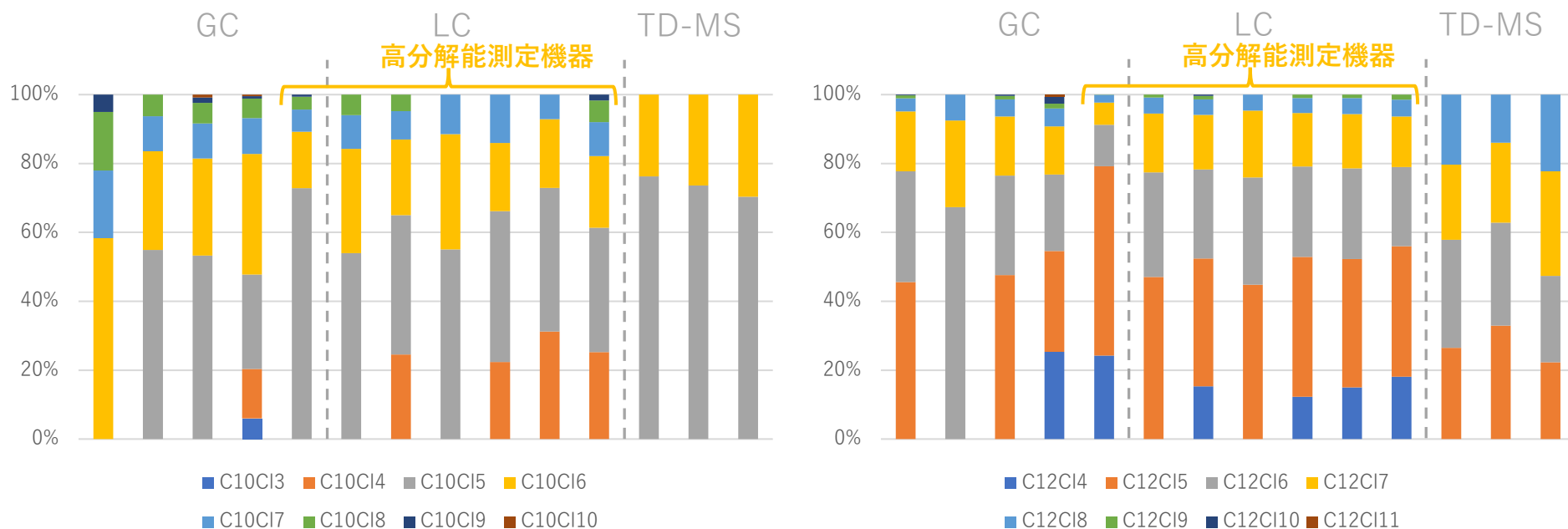


図7 定量用標品を用いた定量結果に基づく塩素同族体組成 (C₁₀及びC₁₂)

組成(塩素同族体) PCAs-C₁₄₋₁₇

- 塩素数4から10で比較した場合、塩素数5と6が主要と考えられた
- PCAs-C₁₀₋₁₃よりも報告している塩素数が揃っていたため、ばらつきが少ない印象であるが、さらなる精査が必要

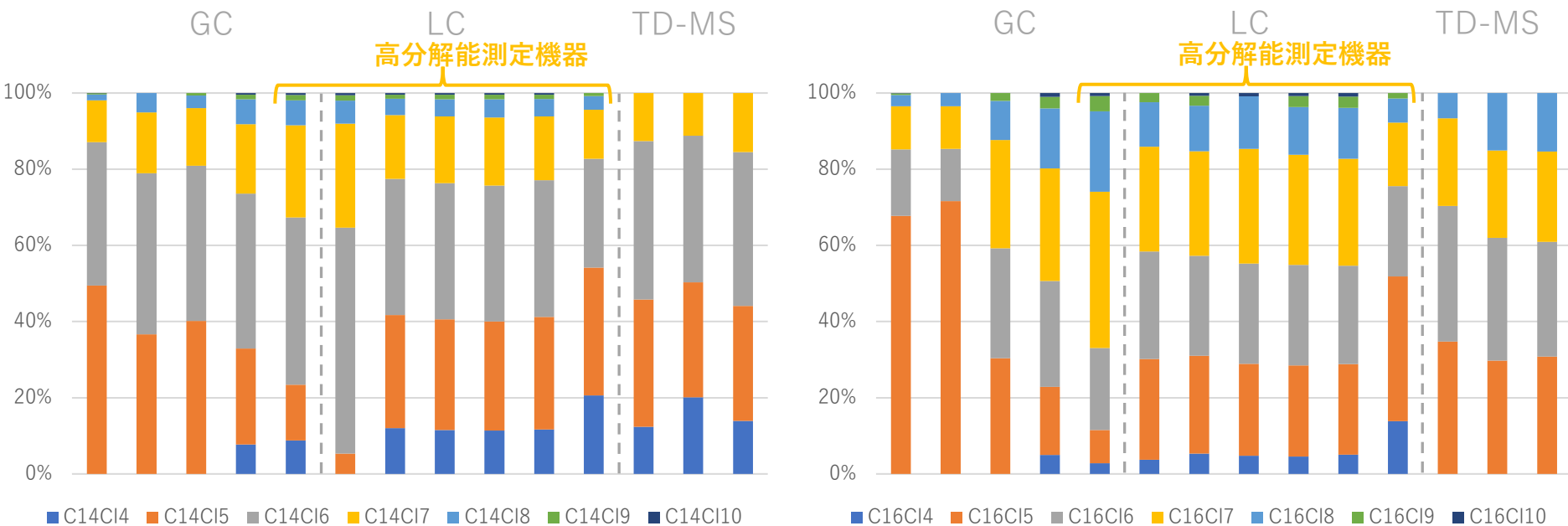


図8 定量用標品を用いた定量結果に基づく塩素同族体組成 (C₁₄及びC₁₆)

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PCAs-C₁₀₋₁₃及びPCAs-C₁₄₋₁₇分析を実施した
- 試料と定量用標品の同族体組成比は似ていたが、結果はある程度ばらついていた（PCAs-C₁₀₋₁₃は15倍、PCAs-C₁₄₋₁₇は21倍）
- 一部結果を除くと、LCの結果は2～3.5倍程度、GCの結果は3～4倍程度、TD-MSは1.5～3倍の差であった
- 炭素同族体の結果は、機器依存がある程度示唆された
- 塩素同族体では、塩素数5（6）が主要と考えられた
- 概して、高分解能測定機器の結果はばらつきが少なかった
- いわゆるスクリーニング機器でも、十分な評価が可能であるが、分析・解析条件による差異が生じやすいと考えられた

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