

JMS-Q1000GC Mk II Application Data

NICI-GC/MS による短鎖塩素化パラフィンの分析

【はじめに】

塩素化パラフィン ($C_nH_{2n+2-x}Cl_x$, CPs)は、直鎖状の炭化水素を塩素置換した化合物の総称である。CPsは炭素数と塩素化率の異なる混合物であることから、炭素数によって短鎖 (Short - chained, C_{10} - C_{13})、中鎖 (Medium - chained, C_{14} - C_{19})、長鎖 (Long - chained, C_{20} - C_{30})に分類されている。特に短鎖CPs (Short - chained chlorinated paraffins, SCCPs)は、主に切削油、金属加工油剤、難燃剤、皮革処理剤、可塑剤等の用途に使用されており、難分解化合物であるために高い生物濃縮性を有し、さらに燃焼によりダイオキシン類を発生させる懸念が指摘されている。SCCPsは、グリーン調達調査共通化協議会(JGPSSI)、米国電子工業会(EIA)と欧州情報通信技術製造者協会(EICTA)により作成されたジョイント・インダストリー・ガイドライン(JIG)においてレベルAに指定され、その使用を禁止または制限されている⁽¹⁾。また、2008年にRoHS指令では新規追加提案物質として⁽²⁾、REACHでは高懸念候補物質としてリストアップされており⁽³⁾、その規制が強化される傾向にある。SCCPsの測定法としては、GC/HRMSやLC/MSを用いた測定例が多く報告されており、GC/MSの測定条件では、膜厚が薄く、短いカラムを用い比較的速い昇温速度にて分析されてきた⁽⁴⁾。

今回、我々はJMS-Q1000GC Mk IIを用いたSCCPsの測定条件の検討と検量線の作成を行ない、SCCPsの高感度な定量解析が可能であることを明らかにしたので報告する。

【測定条件】

Table 1 GC/MS measurement conditions.

測定試料には、LGC-Promochem社製ポリ塩化n-アルカン標準品(C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} in cyclohexane 各 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)を用い、各CPsの試料溶液は濃度 1, 5, 10, 50, 100 mg/L に調製した。また、Table 1 に示した測定条件にてNICI法によるGC/MS測定を行った。

各炭素数のCPsの検量線は、絶対検量線法にて作成した。定量イオンとしては、各炭素数で存在する構造異性体の中から強度の強いものをひとつずつ選択した。 C_{10} では $C_{10}H_{17}Cl_5$ (m/z 312)、 C_{11} では $C_{11}H_{18}Cl_6$ (m/z 360)、 C_{12} では $C_{12}H_{20}Cl_6$ (m/z 374)、そして C_{13} では $C_{13}H_{22}Cl_6$ (m/z 388)の分子量関連イオンにおけるモノアイソトピック質量を用いてSCCPsの検量線を作成した。

Instrument	JMS-Q1000GC Mk II (JEOL Ltd.)
Injection mode	Splitless
Inlet temp.	300 °C
Column	DB-1HT (15 m \times 0.25 mm (f. 0.1 μm))
Oven temp. program	50 °C (2min) \rightarrow 20 °C/min \rightarrow 300 °C (5min)
Sample volume	1 μL
Carrier gas	He (2 ml/min, Constant flow)
Ionization mode	NICI (40 eV, 60 μA)
Reagent gas	Isobutane
Measurement mode	Scan (m/z 100-600)
Cycle time	500 ms/spectrum
Chamber temp.	120 °C
Interface temp.	300 °C
Quantitative ion	$C_{10}H_{17}Cl_5$ (m/z 312), $C_{11}H_{18}Cl_6$ (m/z 360), $C_{12}H_{20}Cl_6$ (m/z 374), $C_{13}H_{22}Cl_6$ (m/z 388)

【結果及び考察】

C10 (100 ppm)のクロマトグラムをFig.1に示す。上からTICクロマトグラム、マスクロマトグラム(m/z 244, 278, 312, 346)を示す。このマスクロマトグラムは、上から $C_{10}H_{19}Cl_3$, $C_{10}H_{18}Cl_4$, $C_{10}H_{17}Cl_5$, $C_{10}H_{16}Cl_6$ の定量イオン質量に相当する。これらのマスクロマトグラムピークは、複数本のブロードなピークとして検出されているが、これは複数個存在している構造異性体が未分離なために重なっていることによると考えられる。次に各濃度におけるC10 (m/z 312)のマスクロマトグラムをFig.2に示す。C10では、 m/z 312のピーク感度が一番良く、1 ng/ μ LでもS/Nが3以上得られた。炭素数ごとの検量線をFig.3, Fig.4, Fig.5そしてFig.6にそれぞれ示した。この結果、SCCPsの検量線は、どの炭素数でも $R^2 \geq 0.99$ の相関係数が得られた。なお、検量線の作成には構造異性体ピークの面積値を合計した値を用いた。

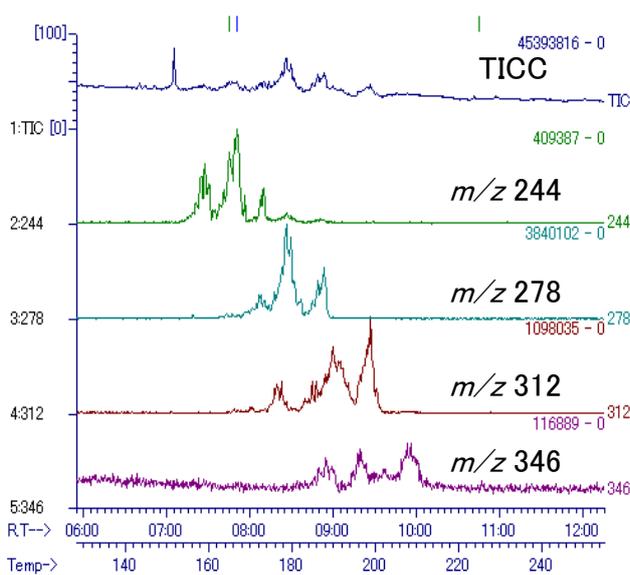


Fig.1 Mass chromatograms of SCCPs (C10).

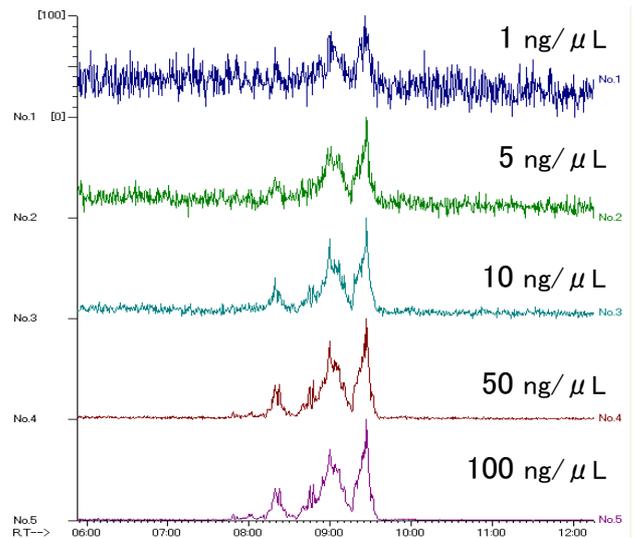


Fig.2 Mass chromatogram (m/z 312) of various concentrations C10.

Calibration curve : Linear
 Area (ratio) = 410582.18946 * Quantitative value - 998621.30368
 Correlation coefficient = 0.9936621

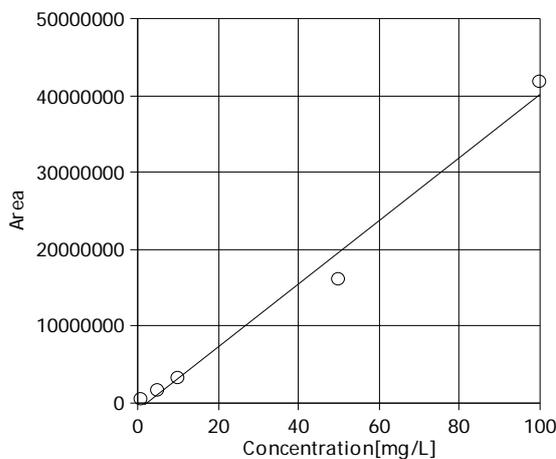


Fig.3 Calibration curve of SCCPs (C10).

Calibration curve : Linear
 Area (ratio) = 953406.86179 * Quantitative value - 599549.22589
 Correlation coefficient = 0.9961458

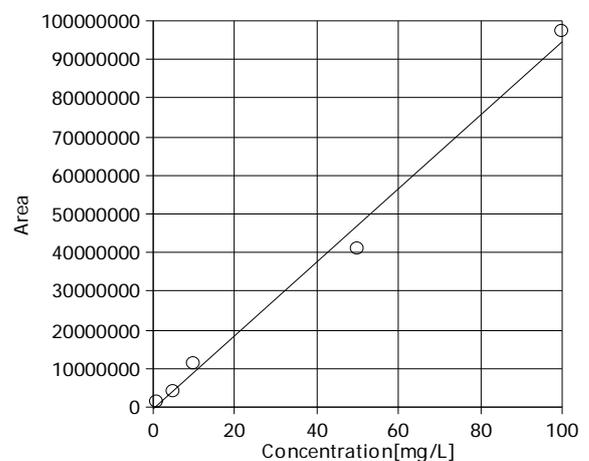


Fig.4 Calibration curve of SCCPs (C11).

Calibration curve : Linear
Area (ratio) = 2143157.24841 * Quantitative value + 295026.0063742
Correlation coefficient = 0.9924115

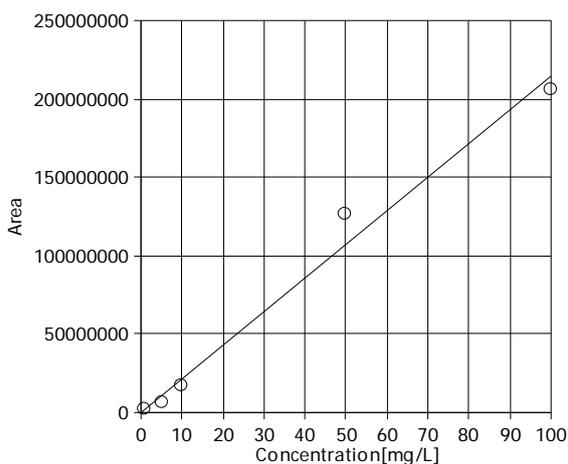


Fig.5 Calibration curve of SCCPs (C12).

Calibration curve : Linear
Area (ratio) = 17081402.25136 * Quantitative value - 33878587.85174
Correlation coefficient = 0.9986881

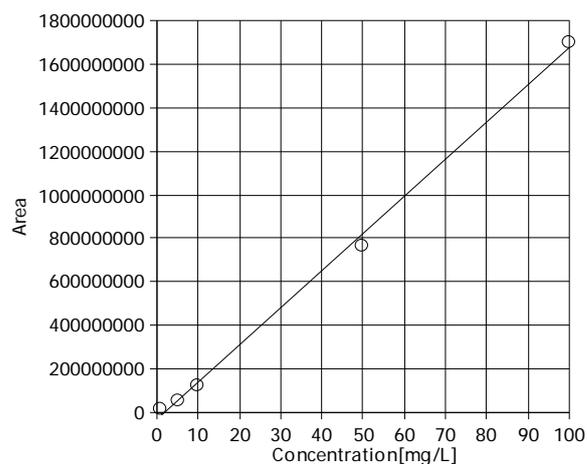


Fig.6 Calibration curve of SCCPs (C13).

【まとめ】

今回の検討により、GC/HRMS や LC/MS を用いた方法が必ずしも必要ではなく、GC/NICI-QMS を用いることで SCCPs の高感度な定量解析は十分可能であることが明らかになった。(D: 01/'09)

【参考文献】

- (1) http://210.254.215.73/jeita_eps/green/greendata/JIG2008/080110JIG-101A_en.pdf
- (2) http://ec.europa.eu/environment/waste/wEEE/pdf/sec_2008_2930_ia.pdf
- (3) http://www.chemical-net.info/pdf/repo_SVHC.pdf
- (4) 剣持堅志 ほか、岡山県環境保健センター年報 27,83-88, 2003.