

GC-MS/MS を用いた多環芳香族炭化水素類の高感度分析

関連製品：質量分析計(MS)

はじめに

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons : PAHs) は、産業活動のみならず、家庭用暖房や調理、森林火災など、人間活動・自然現象の中の物質の燃焼過程により生成される有機系化学物質の総称である。PAHs は強い発がん性を有することが指摘されており、また様々な燃焼過程で生成されることから、我々の身の回りのあらゆる物質に含まれている可能性があり、環境汚染と言う観点のみならず多様な観点での規制が進んでいる。

日本国内ではいくつかの PAHs に対して環境基準が設定されている上に、有害家庭用品規制法においてもいくつかの PAHs が規制されているのが現状である。

欧州ではGSマーク認証の中で玩具や家具などの身の回りの製品の安全認証の観点からPAHsが規制されており、また、欧州食品安全機関 (EFSA) は食品中のPAHsに関して最大許容量を設定するなど、多方面からの規制が行われており、今後も新たな規制の導入が予想される。

米国においては、米国環境保護庁 (EPA) が土壌・水中の PAHs に対する規制を行っており、また、食品医薬局 (FDA) においても食品中の PAHs に関する規制値を定めている。また、各州・各自治体が独自の規制を実施している場合もあり、規制の範囲は今後も広がることが予想される。

微量のPAHsを測定する方法はいくつか提案されており、複雑なマトリックス中の特定のPAHsをより感度よく測定するためには「ガスクロマトグラフ三連四重極型質量分析計 (GC-TripleQMS)」が一般的には使われている。本MSTipsでは、日本電子 (株) JMS-TQ4000GCを用いて表1 (左) に示した20種類のPAHsの測定を実施したのでその結果を報告する。



JMS-TQ4000GC

Table 1. Target compounds, Internal Standard compounds and SRM condition for them

Compound Name of Target		R.T.	Q Transition SRM Codition		I Transition SRM Codition		Transition SRM Codition	
			CE	CE	CE	CE	CE	CE
1	Phenanthrene	6.07	178 > 176	30	178 > 152	20		
2	Anthracene	6.14	178 > 176	30	178 > 152	20		
3	Fluoranthene	8.83	202 > 200	35	202 > 152	35		
4	Pyrene	9.70	202 > 200	25	202 > 152	35		
5	Benzo (C) fluorene	10.85	216 > 189	40	216 > 214	35		
6	Benzo(a)anthracene	14.14	228 > 226	30	228 > 202	25		
7	Cyclopenta(c,d)pyrene	14.45	226 > 224	35	226 > 200	30		
8	Chrysene	14.47	228 > 226	30	228 > 202	25		
9	5-methylchrysene	16.41	242 > 240	30	242 > 226	30		
10	Benzo(b)fluoranthene	19.58	252 > 250	35	252 > 226	25		
11	Benzo(k)fluoranthene	19.58	252 > 250	35	252 > 226	25		
12	Benzo(j)fluoranthene	19.58	252 > 250	35	252 > 226	25		
13	Benzo(a)pyrene	21.73	252 > 250	35	252 > 226	25		
14	Indeno(1,2,3,-c,d)pyrene	25.37	276 > 274	40	276 > 272	55		
15	Dibenzo (a,h) anthracene	25.34	278 > 276	35	278 > 252	25		
16	Benzo(g,h,i)perylene	26.61	276 > 274	40	276 > 272	55		
17	Dibenzo(a,i)pyrene	31.81	302 > 300	45	302 > 298	55		
18	Dibenzo(a,e)pyrene	33.93	302 > 300	45	302 > 298	55		
19	Dibenzo(a,l)pyrene	35.13	302 > 300	45	302 > 298	55		
20	Dibenzo(a,h)pyrene	35.75	302 > 300	45	302 > 298	55		
1	Phenanthrene ¹³ C ₆	6.07	184 > 182	30				
2	Anthracene ¹³ C ₆	6.14	184 > 182	30				
3	Fluoranthene ¹³ C ₆	8.82	208 > 206	35				
4	Pyrene ¹³ C ₆	9.70	205 > 203	35				
5	Benzo(a)anthracene ¹³ C ₆	14.14	234 > 232	30				
6	Chrysene ¹³ C ₆	14.47	234 > 232	30				
7	Benzo(b)fluoranthene ¹³ C ₆	19.58	258 > 256	35				
8	Benzo(k)fluoranthene ¹³ C ₆	19.58	258 > 256	35				
9	Benzo(a)pyrene ¹³ C ₆	21.74	256 > 254	35				
10	Indeno(1,2,3,-c,d)pyrene ¹³ C ₆	25.37	282 > 280	40				
11	Dibenzo (a,h) anthracene ¹³ C ₆	25.34	284 > 282	35				
12	Benzo(g,h,i)perylene ¹³ C ₁₂	26.61	288 > 286	40				
13	Dibenzo(a,e)pyrene ¹³ C ₆	33.93	308 > 306	45				
14	Dibenzo(a,l)pyrene ¹³ C ₁₂	35.13	314 > 312	45				

実験

今回使用した測定条件をTable 2 に示した。JMS-TQ4000GCのSRM測定ではモニターチャンネルのスイッチングを高速に行える高速モードと、モニターチャンネルを標準的なスピードでスイッチングし、ショートコリジョンセル内でのイオン蓄積時間を長くすることにより高感度測定が可能な高感度モードがある。今回の測定では、将来的な対象化合物の増加を想定し「高速モード」を使用することとした。また、キャピラリーカラムとして PAHs 分析専用の Select PAH を使い、構造の類似したPAHs のクロマトグラム分離を達成するために GC の オープン昇温プログラムは細かく設定することとした。また、Table 1 に示したように、実際の測定においては、¹³C でラベルされたいくつかのPAHsを内部標準物質として用いた。

Table 2. Measurement Conditions

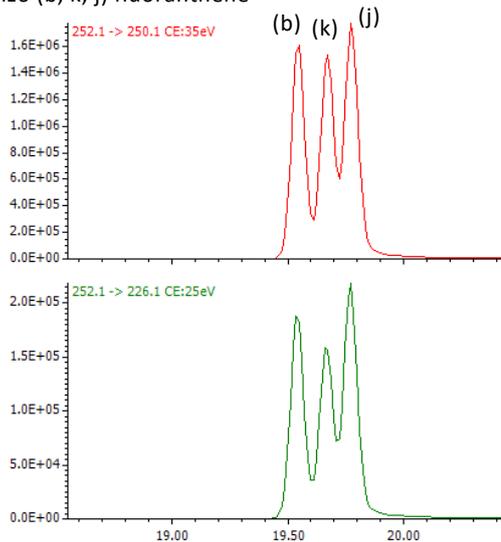
GC Condition		MS Condition	
GC	8890GC (Agilent)	Mass Spectrometer	JMS-TQ4000GC (JEOL Ltd.)
Injection mode	Pulsed splitless	SRM Mode	High Speed Mode
	Purge On time : 1min, Purge Flow : 20mL/min	Ion source temp	280°C
Injection Temp	300°C	GC Interface temp	300°C
Column	Select PAH (Agilent) 30m X 0.25mm I.D. 0.15µm F.T.	Ionization Voltage	70V
Oven	110°C (1 min) > 60°C/min > 220°C (0min) > 5°C/min > 270°C (0min) > 3°C/min > 295°C (0min) > 20°C/min > 330°C (10min) > 2°C/min > 340°C (0min)		
He Flow	1mL/min (Constant Flow mode)		

結果

20種類のPAHsについて、5 - 250µg/L の範囲で検量線を作成したところ、今回検討したすべての PAHs で0.999以上の決定係数 (r2) を有する直線性が得られた。3種類の Benzofluoranthene (b, k, j) と、内部標準物質として用いた2種類の ¹³C ラベル体のBenzofluoranthene (b, k) のSRM クロマトグラムを Fig.1 に示した。3種類のBenzofluoranthene (b, k, j) は同じ元素組成を有する構造異性体であることから、モニターするSRM条件が全く同じだが、Select PAH カラムを用いることによりクロマトグラム分離が可能となり、それぞれを個別に定量することが可能であった。

5µg/Lの検量線溶液の測定結果をもとに各ピークのS/N値 (Peak to Peak) から、S/N=10 を定量限界 (Lower limit of quantification : LOQ) として得られた値を Table 3にまとめた。その結果 Dibenzo(a, l)pyrene および Dibenzo(a, h)pyrene を除く18種類の PAHs に関して 0.3µg/L 以下と言う結果が得られた。また、前述の2種類のPAHs についても 1µg/L 以下の定量限界値が得られたことから、JMS-TQ4000GCによる SRM測定において、今回対象とした20種類のPAHs に関して高感度での測定が可能であることがわかった。

Benzo (b, k, j) fluoranthene



¹³C-Benzo (b, k) fluoranthene

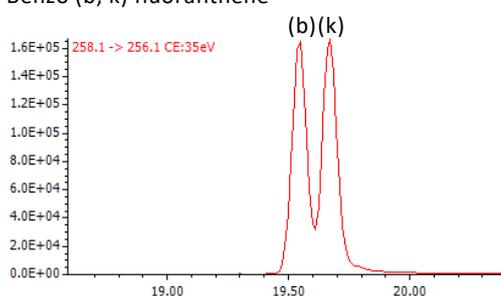


Table 3. Linearity of calibration curve and detection limit for each target PAHs

	Compound name	R ²	LOQ ug/L (S/N 10)	S/N(P-P)
1	Phenanthrene	0.99997	0.08	636.6
2	Anthracene	0.99993	0.06	855.6
3	Fluoranthene	0.99997	0.11	456.4
4	Pyrene	0.99999	0.09	546.3
5	Benzo (c) fluorene	0.99999	0.13	381.5
6	Benzo(a)anthracene	0.99999	0.09	535.5
7	Cyclopenta(c,d)pyrene	0.99995	0.16	315.6
8	Chrysene	0.99997	0.27	185.4
9	5-methylchrysene	0.99996	0.21	244.0
10	Benzo(b)fluoranthene	0.99997	0.07	698.3
11	Benzo(k)fluoranthene	0.99998	0.08	615.4
12	Benzo(j)fluoranthene	0.99970	0.08	623.5
13	Benzo(a)pyrene	0.99999	0.10	510.9
14	Indeno(1,2,3,-c,d)pyrene	0.99999	0.09	586.0
15	Dibenzo (a,h) anthracene	0.99999	0.07	696.4
16	Benzo(g,h,i)perylene	0.99991	0.13	391.0
17	Dibenzo(a,i)pyrene	0.99991	0.15	324.8
18	Dibenzo(a,e)pyrene	0.99999	0.22	228.7
19	Dibenzo(a,l)pyrene	0.99975	0.59	84.9
20	Dibenzo(a,h)pyrene	0.99920	0.50	100.2

結論

将来対象成分が増加する可能性を考慮し、今回JMS-TQ4000GC SRM高速モードでの測定を実施したが、いずれのPAHsにおいても高感度に検出することが可能であった。JMS-TQ4000GCがPAHsの定量分析に十分活用可能であることを示す結果が得られた。

Figure 1. SRM chromatograms of 3 kinds of benzo (b, k, j) fluoranthene and ¹³C labelled benzo (b, k) fluoranthene

Copyright © 2020 JEOL Ltd.

このカタログに掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせ下さい。

