

塩素化パラフィン類の LC-MS 分析 ～ネガティブ APCI を用いて～

【はじめに】

塩素化パラフィン類 (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り、 $[C_nH_{2n+2-x}Cl_x]$ として記すことができる一連の化合物である。炭素数(n)によって、短鎖(n=10-13 SCCP)、中鎖(n=14-17 MCCP)、長鎖(n=18-30 LCCP)と分類されている。CPsは可塑性、難燃性などの機能を持ち、工業的に使用されてきたが、環境への負荷が問題視されている。特にSCCPは、現在でもREACHの規制候補物質としてリストアップされている。この報告では、SCCPの標準試料をLC-MSで分析した例と、実試料として実験室で使われていた電線被覆を分析した例を紹介する。

【実験】

SCCP C10 及び C13 の分析では、試料の絶対量が 5 ng~1000 ng になるように、標準試料溶液を HPLC にインジェクションし、得られたシグナルで最も強度の高いイオンのマスクロマトグラムから検量線を作成した。

実試料は、電線被覆をアセトニトリル中で 15 分間ソニケーションして抽出し、LC-MS 測定を行った。

【測定条件】

標準試料 短鎖塩素化パラフィン(和光純薬工業) C10、C13 : 100 μ g/ml

実試料 電源ケーブル被覆のアセトニトリル抽出物(15分間、ソニケーション抽出)

質量分析計 JMS-T100LP (AccuTOF LC-plus)

イオン化モード APCI(-)

ニードル電圧 -5000 V

オリフィス 1 -30 V

オリフィス 2 -2 V

リング -10 V

脱溶媒室温度 400 °C

測定範囲(m/z) 100-1000

HPLC Agilent 1200

カラム CAPCELL PAC C18 UG120 3 μ m 2.0 mmID \times 50 mm

カラム温度 50 °C

流速 0.25 mL/min

溶媒 A; 水, B; メタノール/アセトン=7/3

グラジエント(%B) 0 min 60%

17 min 94%

18 min 100%

【結果と考察】

標準試料の分析と検量線の作成

SCCP C10とC13について、それぞれ総量が 5 ng、15 ng、50 ng、100 ng、1000 ng となるように試料を導入し、測定を行った。C10、C13 のいずれも、ほぼ同様の結果が得られたので、C13 のデータのみを示す。

クロマトでの挙動は、C10 は 9.3 min 付近、C13 は 13.3 min 付近に溶出することが確認できた。得られたマススペクトルを見ると、C10 では 1 分子あたり 4~5 個の Cl を含むシグナルが強く観測され、C13 では 1 分子あたり 4~6 個の Cl を含むシグナルが強く観測された。

Fig.1 は 5 ng の C13 を測定して得られたマススペクトルである。その中でも最も強度の強い Cl_5 の m/z 388 のマスクロマトグラムを作成したものが、Fig.2 であり、Fig.3 は、Fig.2 のクロマトグラムを用いて 5 ng~1000 ng の範囲の検量線を作成したものである。 $R^2 = 0.99998$ の良い直線性が確認できた。

C13 の結果について考察してきたが、C10 を分析した結果では最も強度の強い m/z 312 のクロマトグラムを用いて、検量線を作成することで、C13 同様の高い直線性のある検量線を描くことが出来た。

以上のことから、SCCP の LC-MS 測定では、定量的な分析が可能であることが確認された。

電線被覆材の分析

電線被覆材をアセトニトリルで抽出した試料を作成し、同条件の LC-MS 分析を行った。Fig.4 は、上から順に TIC, m/z 400, m/z 416 のマスクロマトグラムである。 m/z 400 及び m/z 416 は、いずれも MCCP 由来のシグナルであり、 m/z 400 は C_{14} の Cl_5 、 m/z 416 は C_{15} の Cl_5 と帰属される。

MCCP の溶出時間は SCCP C13 の 13.3 min よりも遅く、15 min 以降であった。ピークの

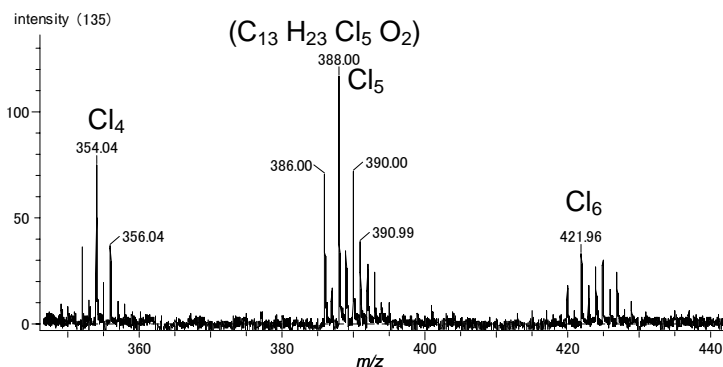


Fig.1 Mass spectrum of SCCP(C13, 5 ng).

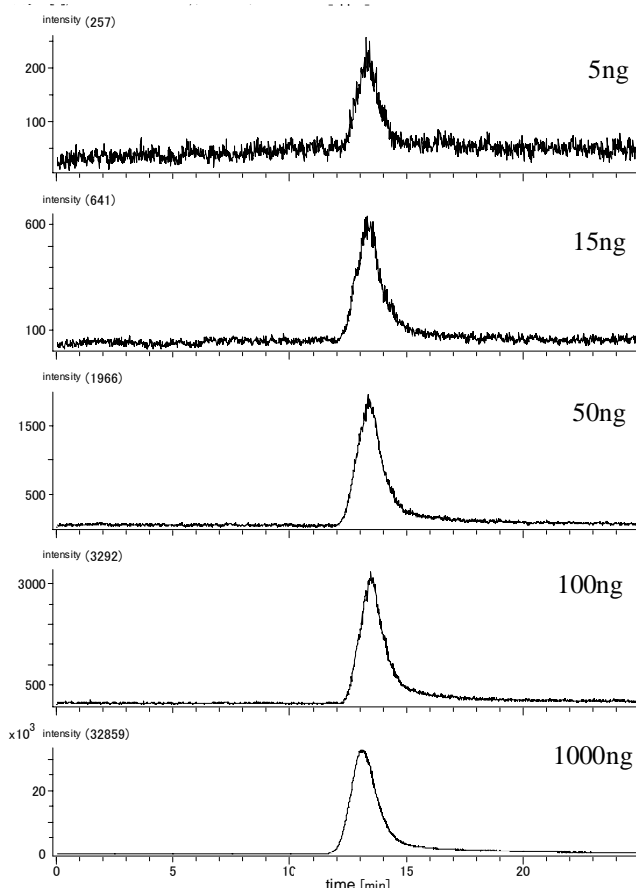


Fig.2 Mass chromatograms (m/z 388) of various concentrations C13.

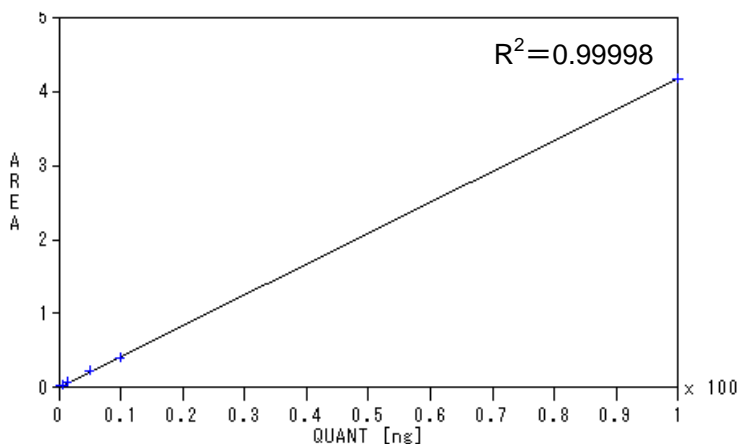


Fig.3 Calibration curve of CPs(C13).

領域を積算したマススペクトルを Fig.5 に示す。このスペクトルでは炭素鎖が 14~15 の MCCP 由来のシグナルが検出されている。SCCPに対応する m/z でマスクロマトグラムを複数作成したが、明瞭なピークは得られず、この試料に ng オーダーよりも多い SCCP は含まれていないと考えられる。

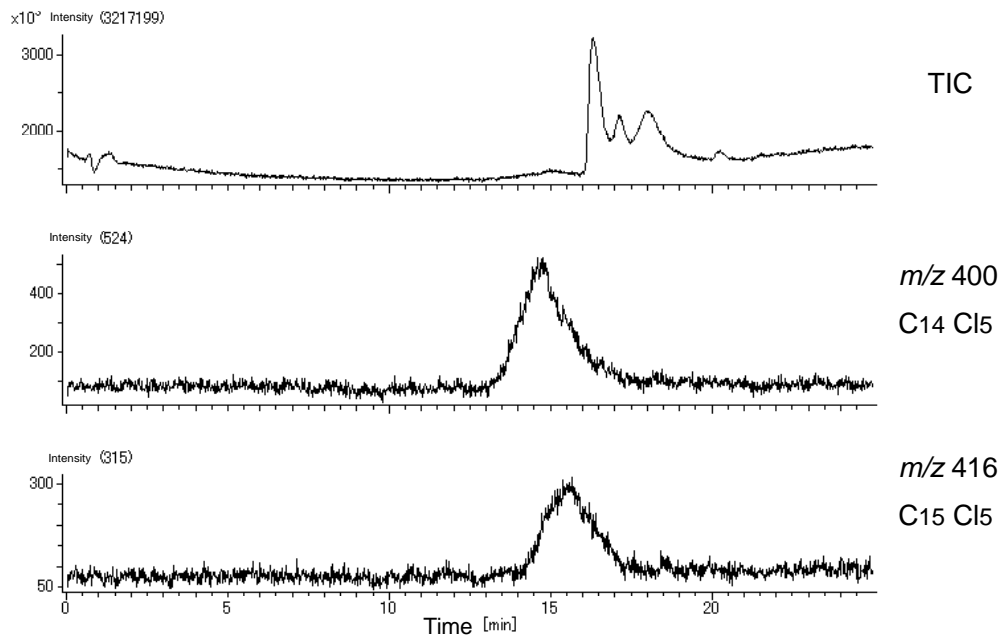


Fig.4 Mass chromatograms of cable sheath extract.

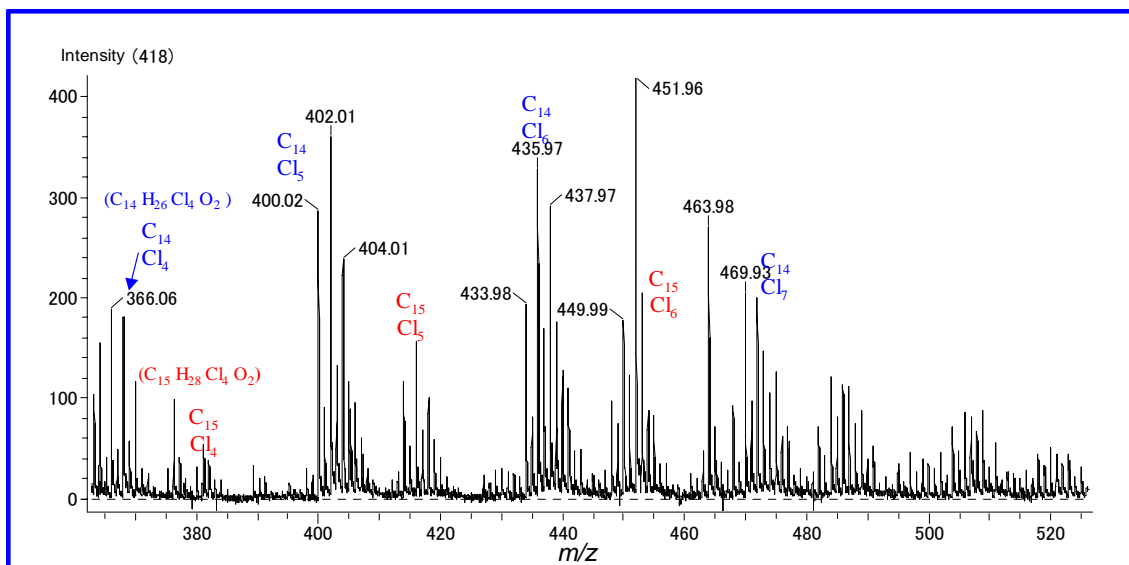


Fig.5 Mass spectrum of cable sheath extract.

【まとめ】

SCCPのLC-MS測定では、炭素数の違いがクロマトで分離され、マススペクトルで塩素数の異なるシグナルの分布を観測することができた。

SCCP分析用に作成したLC条件で、電線被覆の成分を測定したところ、SCCPは検出下限以下で、MCCPを含むことがわかった。

これらのことから、ネガティブAPCIを用いたLC-MS測定は、CPsの分析に有効な方法であり、短鎖塩素化パラフィン:SCCPの分析はもちろん、中鎖塩素化パラフィン:MCCPが規制対象になった場合にも、対応可能な測定法であると言える。