



Agilent 6470トリプル四重極型 LC/MS によるリン酸エステル系難燃剤の分析

＜要旨＞

これまで一般的には、リン酸エステル系難燃剤の分析には GC/MS が使われてきました。本アプリケーションノートでは リテンションギャップ法を用いた LC/MS/MS 法による 13 種 リン酸エステル系難燃剤の高感度分析法を開発したので紹介します。これにより感度、直線性、再現性とも良好な分析が可能で、水道水、下水処理水など実サンプルにも十分に適用できることが確認されました。



Key Words: リン酸エステル, 難燃剤, リテンションギャップ, LC/MS/MS

1. はじめに

我々が日常使用している電気電子機器には発火源となる危険性を低減させる目的で難燃剤を添加し、世界的な難燃性規格に適合した製品を製造しています。近年広く使用されていたポリ臭化ジフェニルエーテル類及びポリ臭化ビフェニル類に対する国際的な使用制限により、様々な難燃剤が代替利用されるようになりました。現在では、芳香族や含塩素のリン酸エステル系難燃剤が多く使用されています。従来、これらリン酸エステル系難燃剤の分析には GC/MS が広く使用されていました。一方、LC/MS は近年タンデム型質量分析計の普及と共に環境分析においても広く普及しています。そこで、今回環境水中のリン酸エステル系難燃剤の分析に LC/MS/MS を用いた分析の検討を行ったので報告します。

2. 装置及び測定条件

装置は Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS を使用しました。分析用カラム及びリテンションギャップ用カラム(ポンプとオートサンプラー間に接続)は Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD (100 mm, 2.1 mm, 1.8 µm : P/N:959758-902、分析用) (50 mm, 2.1 mm, 1.8 µm : P/N:959757-902、リテンションギャップ用)、移動相はメタノール及び 0.1 %ギ酸水溶液を使用しました。詳細条件を表 1 及び表 2 に示しました。

表 1 リン酸エステル類の LC/MS 条件

モデル	Agilent 1260 infinity
移動相	A:0.1 %ギ酸 B:メタノール 10 %B---(30 min)---100 %B/6 min
流量	0.2 mL/min
注入量	30µL
カラム	ZORBAX Eclipse Plus C18
分析用	(100 mm,2.1 mm,1.8 µm) P/N:959758-902
リテンションギャップ用	(50 mm,2.1 mm,1.8 µm) P/N:959757-902
カラム温度	40 °C
モデル	Agilent 6470 Triple Quadrupole LC/MS
イオン源	AJS(正イオン/負イオン)
測定モード	MRM法

表 2 リン酸エステル類の MRM 条件

No	リン酸エステル	フラグメンター	プリカーサー	プロダクト	CE	極性
①	リン酸トリメチル	100	141	109	18	正
②	リン酸トリエチル	100	183	99	22	正
③	リン酸ジフェニル	100	251	77	38	正
④	リン酸トリス(2-クロロエチル)	100	285	63	30	正
⑤	リン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル)	100	327	99	26	正
⑥	リン酸トリス(1,3-ジクロロ-1-2-プロピル)	100	431	99	30	正
⑦	リン酸トリフェニル	100	327	77	50	正
⑧	リン酸トリブチル	100	267	99	18	正
⑨	リン酸トリス(2-ブチルエチル)	100	399	45	30	正
⑩	リン酸トリクレジル	100	369	91	46	正
⑪	リン酸2-エチルヘキシルジフェニル	100	251	77	30	正
⑫	リン酸ビス2-エチルヘキシル	100	321	79	34	負
⑬	リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	100	435	99	18	正

CE: コリジョンエネルギー

3. 結果及び考察

今回測定対象としたリン酸エステル類の一部は HPLC システムから溶出し、測定の妨害となります。そこで送液ポンプとオートサンプラーの間にリテンションギャップ用カラムを取り付ける事で試料中ピークとシステム由来ピークを分離させ、識別を行いました。結果のクロマトグラムを図 1 に示しましたが、注入した試料由来のピークとシステム由来のピークの分離が可能となり、リン酸エステル類の正確な測定が可能でした。

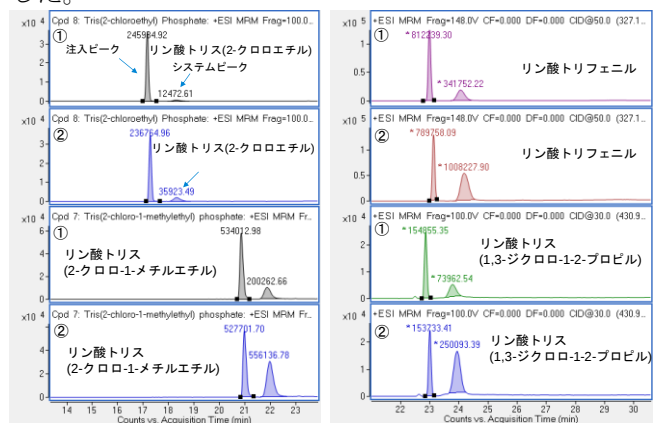


図 1 リテンションギャップを用いたリン酸エステル類の MRM クロマトグラム
初期移動相での平衡時間 ①:15 min ②:60 min



Agilent Technologies

13 種リン酸エステル類の MRM クロマトグラムを図 2 に示しましたが、36 分で全リン酸エステルの分析が可能でした。

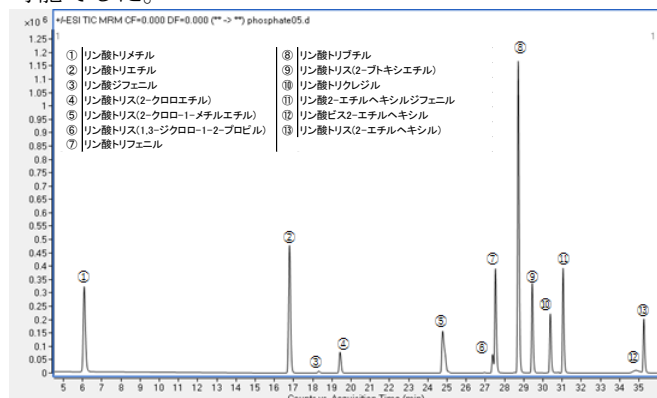


図 2 13 種リン酸エステル類の MRM クロマトグラム

各リン酸エステル類の感度は、0.1 ng/mL 標準液(リン酸ジフェニル:0.5 ng/mL)の MRM クロマトグラムから算出しました(図 3)。図の()内に S/N を示しましたが、S/N は 7~278 でした。この結果から計算した検出限界(S/N=3)は表 3 に示した通り 0.001~0.075 ng/mL でした。直線性は 0.1~100 ng/mL での検量線を図 4 に示し、決定係数を表 3 に示しました。各リン酸エステル類の決定係数は 0.999 以上と良好でした。再現性は 0.1 ng/mL の標準液で相対標準偏差が 0.75~2.75 %でした。

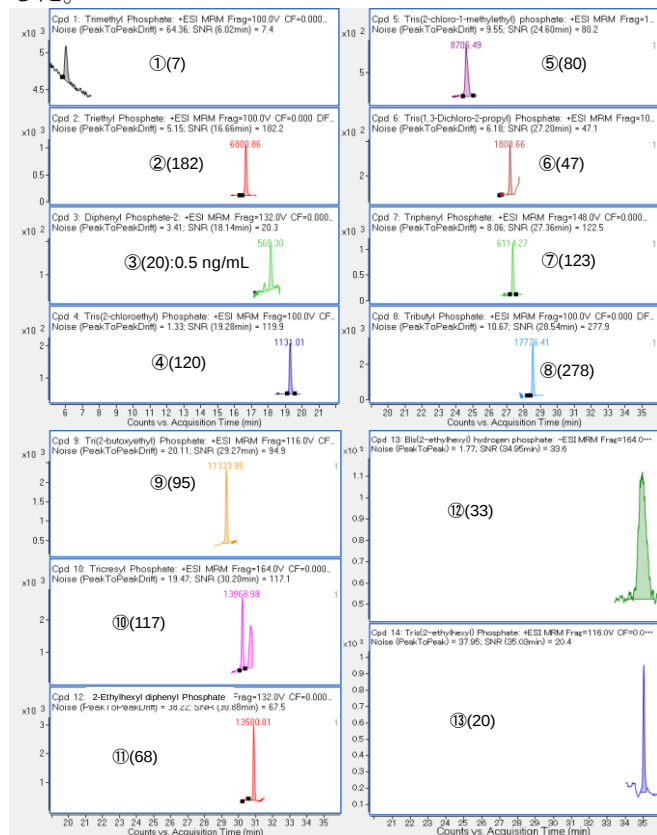


図 3 各リン酸エステルの MRM クロマトグラム

図 5 に水道水及び下水処理水の測定結果を示しましたが、検出された濃度は 0.25~7.66 ng/mL:水道水及び 0.08~16.89 ng/mL:下水処理水でした。最も濃

度の高かったリン酸エステルは水道水、下水処理水共にリン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル)でした。

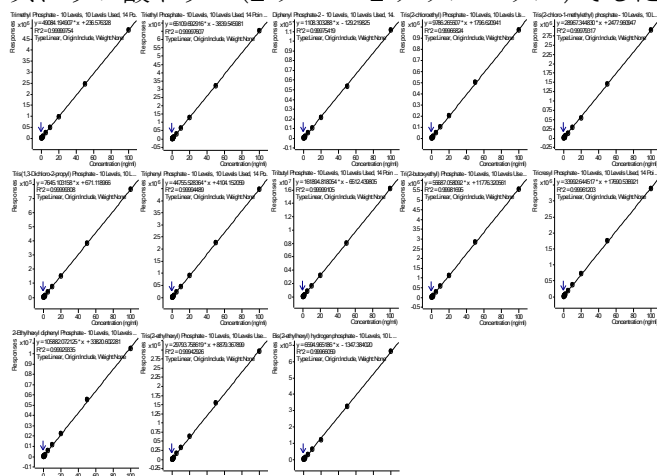


図 4 各リン酸エステル類の検量線

表 3 各リン酸エステル類の感度及び直線性

No	リン酸エステル	S/N	検出限界	決定係数	再現性(n=5)
		0.1 ng/mL	S/N=3(ng/mL)	0.1~100 ng/mL	0.1ng/mL
①	リン酸トリメチル	7	0.043	0.9999	1.21
②	リン酸トリエチル	182	0.002	0.9999	2.34
③	リン酸ジフェニル	20*	0.075	0.9998	0.94
④	リン酸トリス(2-クロロエチル)	120	0.003	0.9996	1.12
⑤	リン酸トリス(2-クロロ-1-メチルエチル)	80	0.004	0.9998	1.36
⑥	リン酸トリス(1,3-ジクロロ-1-2-プロピル)	47	0.006	0.9999	1.47
⑦	リン酸トリフェニル	123	0.002	0.9999	1.63
⑧	リン酸トリブチル	278	0.001	0.9999	1.12
⑨	リン酸トリス(2-ブチルエチル)	95	0.003	0.9998	1.91
⑩	リン酸トリクレジル	117	0.003	0.9996	0.96
⑪	リン酸2-エチルヘキシルジフェニル	68	0.004	0.9992	1.48
⑫	リン酸ビス2-エチルヘキシル	33	0.009	0.9994	2.75
⑬	リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	20	0.015	0.9997	0.75

*:0.5 ng/mLで算出

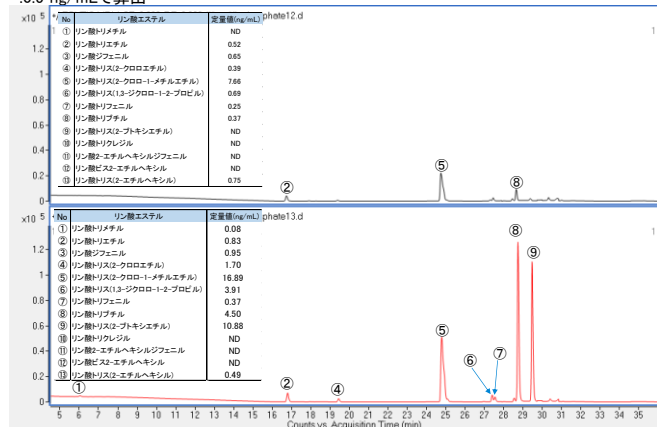


図 5 水道水及び下水処理水中リン酸エステル類の MRM クロマトグラム

4. まとめ

今回確立した LC/MS によるリン酸エステル系難燃剤の分析法はリテンションギャップ法を用いた大量注入法により前処理を必要としない高感度分析法として、環境試料中の 13 種リン酸エステル類の迅速高感度な分析が可能でした。

【LC-MS-201709TK-001】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies