

## Agilent 6546 LC/Q-TOF を用いた 短鎖塩素化パラフィン類の分析



### Authors

滝埜昌彦

澤田浩和

アジレント・テクノロジー  
株式会社

### 要旨

本アプリケーションノートでは、四重極飛行時間型 LC/MS (LC/Q-TOF)を用いた短鎖塩素化パラフィン類の分析法を紹介します。塩素化パラフィン類は直鎖アルカンが複数の位置で塩素が置換されている化合物であり、難燃剤・プラスチック・ゴム・塗接着剤・金属加工潤滑剤・冷却剤などの製造に使用されています。特に炭素数が 10 から 13 の短鎖塩素化パラフィン(SCCPs)はその毒性・蓄積性から平成 30 年に化審法第一種特定化合物に指定され、製造・使用は禁止されています。しかし、中鎖塩素化パラフィン(MCCPs)は現在でも多く使用され、MCCPs 中の不純物として存在する SCCPs の環境中での分析が不可欠です。SCCPs は低分解能質量分析計では鎖長の異なる同族体による質量干渉があることから測定が困難とされています。そこで高分解能質量分析計である LC/Q-TOF を用いて SCCPs の分析法を検討しました。その結果、イオン源に Dual AJS を使用し、各化合物の脱プロトン化分子(M-H)又は酢酸付加体(M+CH<sub>3</sub>COO)をモニターする事で他の同族体の質量干渉なく測定が可能となりました。

Key words: 短鎖塩素化パラフィン(SCCPs), Agilent 6546 LC/Q-TOF, Dual AJS

## 分析条件

### システム

1290 Infinity II high speed pump (G7120A)  
 1290 Infinity II multisampler (G7167B)  
 1290 Infinity II multicolumn thermostat (G7116B)  
 6546 LC/Q-TOF (G6546A)  
 MassHunter Data Acquisition B.10.1

### LC/MS条件

今回の分析は高分解能LC/Q-TOF法を使用しました。条件は表1及び2に示した通りです。

表1. 分析条件

LC		Agilent 1290 Infinity II Prime LC System	
移動相	A:5 mM磷酸アンモニウム水溶液 B:メタノール		
カラム	Poroshell EC C18 (2.7 μm, 2.1 mm×50 mm) (P/N:699775-902)		
流速	0.2 mL/min	Time(min)	%B
カラム温度	45 °C	0	40
注入量	2 μL	5	100
グラジエント	右図	10	100
MS		Agilent 6546 LC/Q-TOF System	
イオン源	Dual AJS ESI		
測定モード	TOFモードによるEIC (±30 ppm)		
極性	負イオンモード		
乾燥ガス	350 °C 10L/min		
ネブライザ圧	50 psi		
シースガス	400 °C 12 L/min		
キャピラリ電圧	4000 V		

表2 SCCPsの抽出イオン

(M-H) <sup>-</sup>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
Cl <sub>4</sub>	279.0061	293.0217	307.0374	321.0531
Cl <sub>5</sub>	312.9671	326.9828	340.9984	355.0141
Cl <sub>6</sub>	346.9281	360.9438	374.9594	388.9751
Cl <sub>7</sub>	380.8891	394.9048	408.9205	422.9361
Cl <sub>8</sub>	416.8472	430.8629	444.8786	458.8942
Cl <sub>9</sub>	450.8083	464.8239	478.8396	492.8552

### (M+CH<sub>3</sub>COO)<sup>-</sup>

	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>
Cl <sub>4</sub>	339.0272	353.0429	367.0586	381.0742
Cl <sub>5</sub>	372.9883	387.0039	401.0196	415.0352
Cl <sub>6</sub>	406.9493	420.9649	434.9806	448.9963
Cl <sub>7</sub>	440.9103	454.9260	468.9416	482.9573
Cl <sub>8</sub>	476.8684	490.8841	504.8997	518.9154
Cl <sub>9</sub>	510.8294	524.8451	538.8608	552.8764

### 混合標準液

SCCPsはDr.Ehrenstorfer製塩素化パラフィン C10-C13 55.5 % (100 ppm)及び産業総合研究所で値付けした塩素化パラフィン C10-C13を使用しました。標準液はアセトニトリルで適宜希釈し測定に使用しました。

## 結果

### SCCPsのクロマトグラム

今回測定に使用したSCCPsは塩素化率が55.5%で塩素が4から9個置換した炭化水素主成分です。これら同族体の分離を検討した結果、カラムはC18が最も良好なピーク形状を示しました。また、図1に示した通り、穏やかなグラジエント条件でも各同族体ピークの間隔は改善せずブロードなピーク形状を示したため、以降の検討では(1)のグラジエント条件を採用しました。

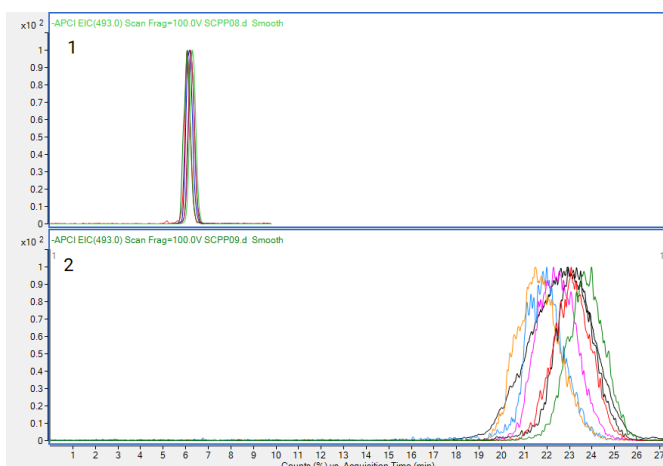


図1 SCCPsのEIC  
 1:40 %B--(5 min)--100 %B 2:40 %B--(30 min)--100 %B

### SCCPsのマスペクトル

SCCPsのマスペクトルはAPCI及びDual AJS (ESI)で測定し、図2に示しました。同族体が分離しないことから同族体由来のイオンが多く観察され、両イオン化法共に脱プロトン化分子(M-H)<sup>-</sup>及び酢酸付加イオン(M+CH<sub>3</sub>COO)<sup>-</sup>が主イオンでした。しかし、APCIではC<sub>12</sub>の8塩化物で示した通り酸素付加イオン(M+O<sub>2</sub>)<sup>-</sup>も観察され複雑なマスペクトルと。更に、強度もDual AJSが約10倍高いことからイオン化法はDual AJSを選択しました。

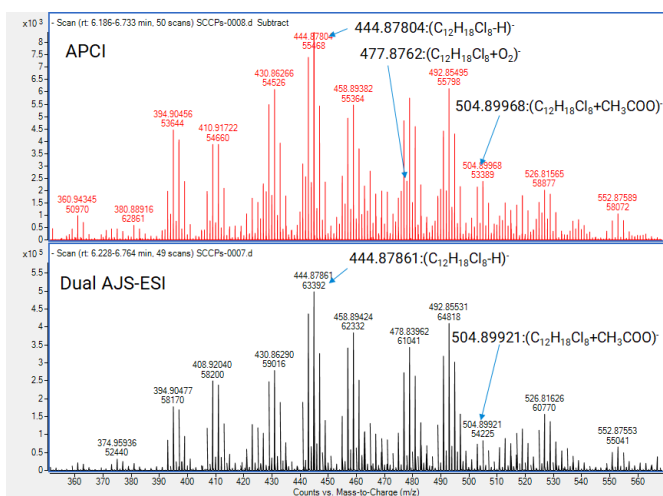


図2 SCCPsのマスペクトル

SCCPsは炭素数10から13と置換塩素数4から9だけでも同族体が24種存在します。更に、塩素由来の同位体イオンも多く質量差=0.026 Daで干渉するモニターイオンは表3の通り7通りのイオン組み合わせが存在します。

表3 SCCPsのモニターイオンの干渉

組成式	イオン種	同位体	精密質量	組成式	イオン種	同位体	精密質量
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub>	(M+CH <sub>2</sub> COO) <sup>-</sup>	M+2	353.04290	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	(M+CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	M+2	440.91030
C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	M	353.01700	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	M	440.88440
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	M+2	355.01410	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	M+4	444.87860
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub>	(M+CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	M+4	355.04010	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	(M+CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	M+8	444.90450
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>6</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	M+2	388.97510	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	M+4	492.85520
C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub>	(M+CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	M+4	389.00110	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	(M+CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	M+6	492.88120
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>7</sub>	(M-H) <sup>-</sup>	M+2	422.93610				
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	(M+CH <sub>3</sub> COO) <sup>-</sup>	M+4	422.96210				

モニターイオン

そこでSCCPs標準液のマススペクトルで質量干渉について確認しました。図3に干渉イオンの質量差が0.026 Daである炭素数13, 7塩素化物のモニターイオン付近の拡大マススペクトルを示しましたが、半値幅分解能が約60,000で近傍イオンとの分離が可能でした。

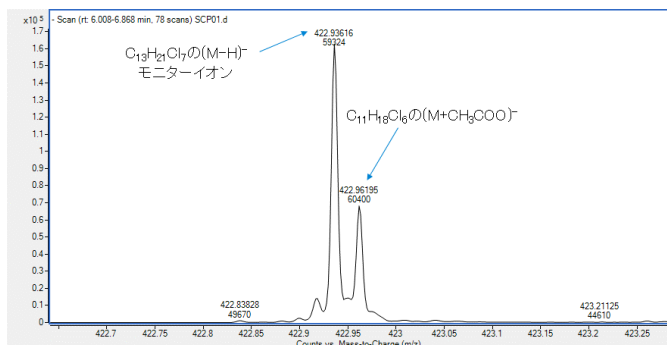


図3 C13H21Cl7のモニターイオン付近のマススペクトル

### SCCPsの感度及び直線性

SCCPsの同族体存在比率が既知の標準液(10 ppm)を用いて各SCCPsの感度及び直線性の確認を行いました。図4にSCCPsの検出限界付近の抽出イオンクロマトグラム(EIC)を示しました。EICのモニターイオンには塩素数が4から6のSCCPsは酢酸付加イオン、塩素数が7から9のSCCPsは脱プロトン化分子で表2に示した最大強度の同位体イオンを選択しました。

各SCCPsの濃度及びS/Nは図5に示しましたが、感度は塩素数が大きいほど高く炭素数10, 4塩素化物は総濃度10 ppmでは検出されませんでした。表4はSCCPsのクロマトグラム(図4)から算出した検出限界及び直線性を示しました。検出限界は0.07~31.57 ppbと500倍程度感度差がありました。直線性は全てのSCCPsで決定係数が0.996以上でした。

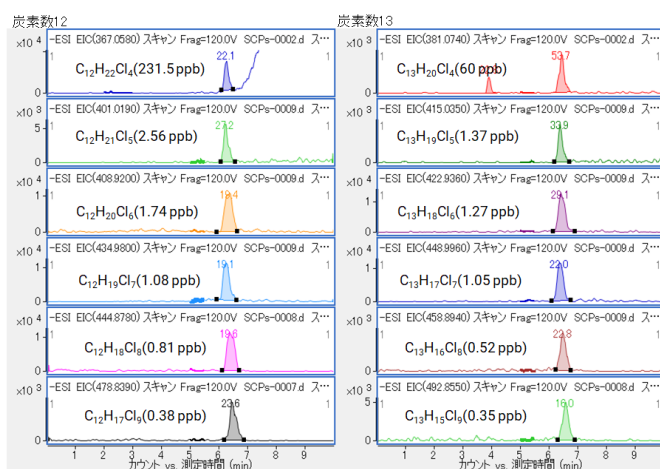
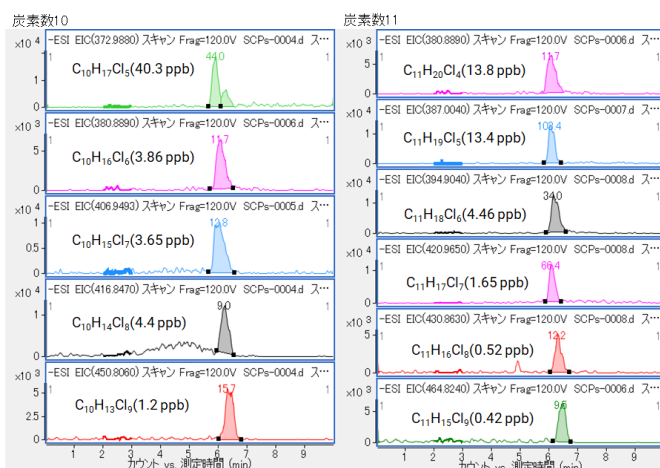


図4 SCCPsのEIC

表4 SCCPsの感度及び直線性

組成式	検出限界(ppb)	直線性		組成式	検出限界(ppb)	直線性	
		S/N=3	濃度範囲 相関係数			S/N=3	濃度範囲 相関係数
C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>5</sub>	2.75	403-4.03	0.998	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub>	31.57	463.0-23.1	0.998
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>6</sub>	0.97	96.5-0.96	0.998	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub>	0.28	128.0-1.28	0.999
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	0.84	36.5-0.36	0.998	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	0.27	86.9-0.87	0.998
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	1.47	22.0-0.22	0.999	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	0.17	54.0-0.54	0.998
C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>9</sub>	0.23	12.0-0.60	0.999	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	0.13	16.2-0.16	0.999
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub>	3.45	688-137.6	0.998	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>9</sub>	4.96	7.6-0.08	0.997
C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub>	0.39	268.6-1.34	0.999	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub>	3.40	120.0-6.0	0.999
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	0.39	89.1-0.89	0.999	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>5</sub>	0.12	68.7-0.68	0.999
C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>7</sub>	0.08	33.0-0.33	0.999	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	0.13	63.6-0.63	0.999
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>8</sub>	0.13	52.0-0.10	0.998	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	0.14	52.6-0.52	0.998
C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	0.13	10.5-0.11	0.996	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	0.07	26.2-0.26	0.999
				C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>9</sub>	0.07	14.0-0.14	0.998

### まとめ

短鎖塩素化パラフィン類(SCCPs)の分析に高分解能測定が可能なLC/Q-TOFを使用する事で選択的に同族体の個別分析が可能でした。各SCCPsの感度は置換塩素数に大きく依存し、塩素数が多いほど感度が高く炭素数13の塩素化パラフィンで4塩素と9塩素で約500倍の感度差がありました。直線性は炭素数11,12,13の4塩素化物を除いて100倍程度の濃度範囲で良好な直線性が認められました。値付けされた標準品が必要ですが、高分解能質量分析計を使用することで短鎖塩素化パラフィンの分析が可能と考えられます。

ホームページ

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

カスタマコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)**

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、  
医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。  
本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに  
変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, May 20, 2020

DE44222.0186226852

LC-MS-202005TK-003

