

Agilent 6546 LC/QTOF-MS を用いた 河川底質中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

既報アプリケーションノートで、四重極飛行時間型 LC/MS (LC/QTOF-MS) を用いた短鎖塩素化パラフィン類 (SCCPs) の分析法を紹介しました。今回は LC/QTOF-MS による河川底質中 SCCPs の分析条件を確立したので紹介します。イオン源に Dual AJS-ESI を用い、各化合物の脱プロトン化分子 (M-H) 又は酢酸付加体 (M+CH₃COO) をモニターする事で他の同族体の質量干渉を低減し測定が可能です。しかしながら、底質中では中鎖塩素化パラフィン (MCCPs) が SCCPs と比較して大量に存在することから、その質量干渉も考慮する必要があります。そこで、全ての SCCPs に対し脱プロトン化分子 (M-H) のみをモニターすることにより、底質中 MCCPs の質量干渉を受けることなく SCCPs 測定が可能となりました。本アプリケーションノートでは多摩川、江戸川及び荒川の底質中 SCCPs の結果について報告します。

Key words: 短鎖塩素化パラフィン (SCCPs), Agilent 6546 LC/QTOF, 河川底質

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/QTOF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酢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	
カラム温度	45℃	
注入量	2 μL	
グラジエント	右図	
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℃ 10L/min	
ネブライザ圧	50 psi	
シースガス	400℃ 12 L/min	
キャピラリ電圧	4000 V	

表2 SCCPsの抽出イオン(脱プロトン化分子の最大強度同位体イオン)

	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Cl ₄	279.0061	293.0217	307.0374	321.0531
Cl ₅	312.9671	326.9828	340.9984	355.0141
Cl ₆	346.9281	360.9438	374.9594	388.9751
Cl ₇	380.8891	394.9048	408.9205	422.9361
Cl ₈	416.8472	430.8629	444.8786	458.8942
Cl ₉	450.8083	464.8239	478.8396	492.8552

混合標準液

SCCPsは産業総合研究所で値付けした塩素化パラフィンC₁₀-C₁₃(表3)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。

表3 SCCPsの組成比(%)

	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃
Cl ₄	2.63	6.68	4.63	1.24
Cl ₅	4.03	13.43	12.80	6.87
Cl ₆	1.93	8.91	8.69	6.33
Cl ₇	0.73	3.30	5.40	5.26
Cl ₈	0.44	1.04	1.62	2.62
Cl ₉	0.12	0.21	0.38	0.70

底質試料

株式会社環境管理センターより、図1に示した調製法で処理した各河川底質の抽出液の提供を受けました。

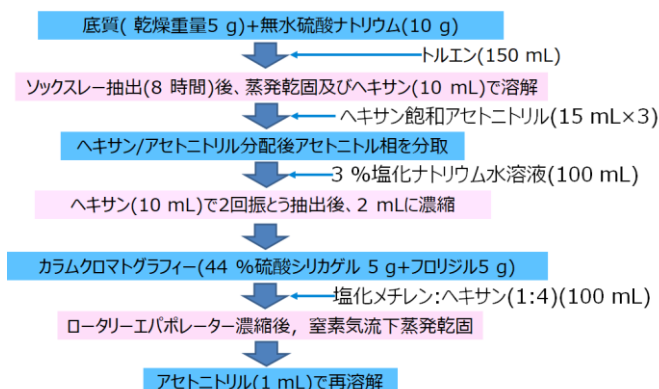


図1 底質の抽出工程

結果

SCCPsのESI法によるベースピークイオンは脱プロトン化分子又は酢酸付加イオンになります。図2に示した通り酢酸付加イオンのクロマトグラムを抽出イオンとした場合、炭素数が2個多いSCCPsやMCCPsの脱プロトン化分子の質量干渉を受け今回の分離条件では一部のSCCPsで測定が困難でした。一方、脱プロトン化分子では図2の通り質量干渉を受けずに測定が可能でした。従って、SCCPsの抽出イオンは表2の通り全て脱プロトン化分子の最大強度の同位体イオンとしました。

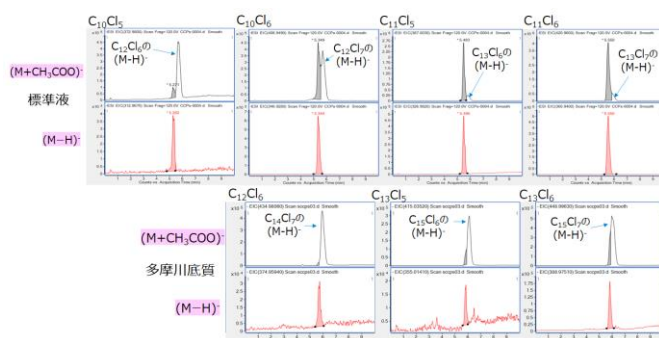
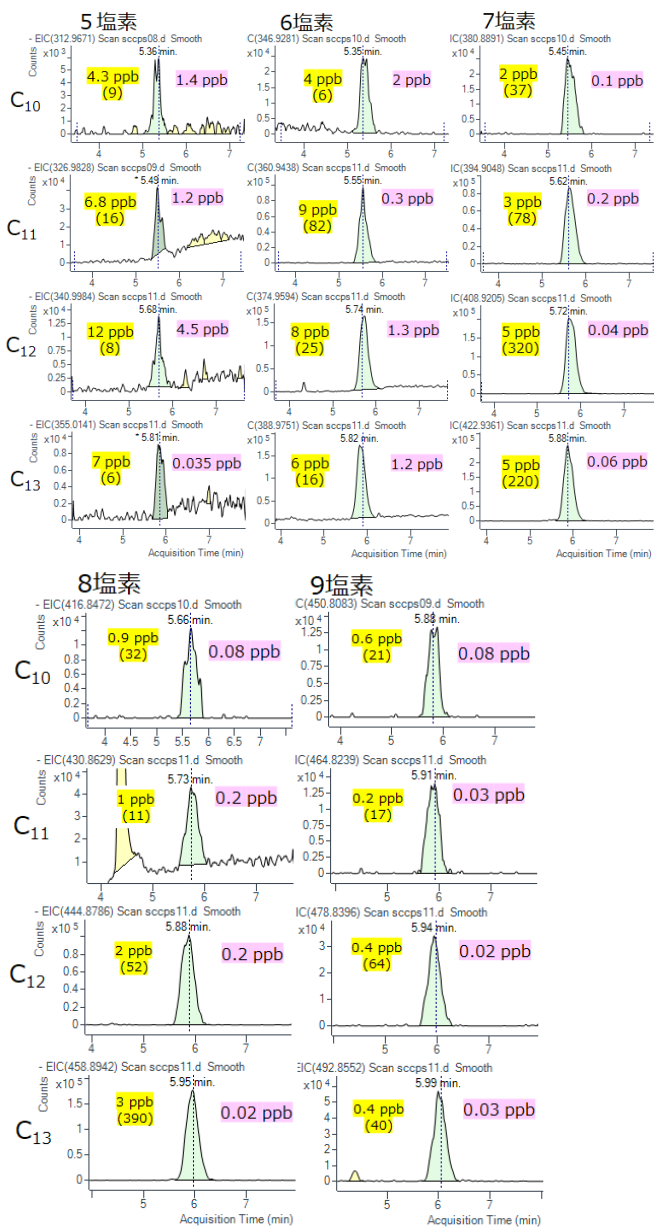


図2 SCCPs標準液及び多摩川底質中SCCPsのEIC

組成比が表3の通り値付けされたSCCPs標準液の各SCCPsのEICは図3に示しました。S/N=3を検出限界とした際の各SCCPsの検出限界は図3に示した通りですが、0.02~4.5 ppbと感度は付加塩素数により大きく異なっていました。また、4塩素体は検出できませんでした。

図5には荒川底質中SCCPsのEICを示しましたが、底質中においても選択性の高い測定が可能でした。表4は各河川底質中のSCCPsの定量結果を示しました。各河川底質中の含有量の傾向は類似しておりC₁₀とC₁₂が低く、C₁₁,C₁₃が高い値でした。最も含有量の高い値を示したのは江戸川のC₁₃Cl₅でした。



黄色：各SCCPsの濃度 () :S/N ピンク色：検出限界(S/N=3)

図4 SCCPs標準混合液のEIC

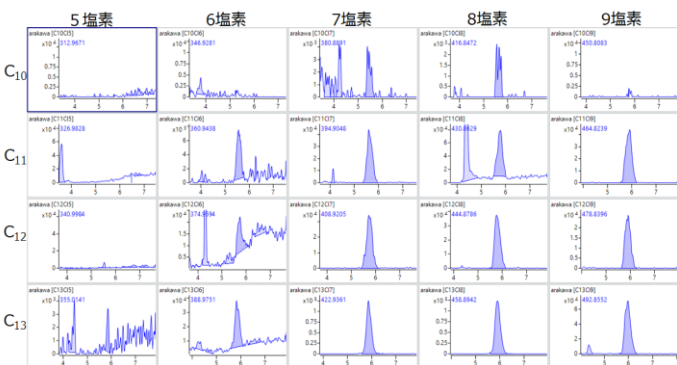


図5 荒川底質中SCCPsのEIC

表4 河川底質中SCCPsの含有量(単位：ppb)

SCCPs		荒川	多摩川	江戸川	SCCPs		荒川	多摩川	江戸川
C ₁₀	5塩素	ND	ND	ND	C ₁₂	5塩素	ND	ND	ND
	6塩素	ND	0.22	ND		6塩素	0.13	0.11	0.12
	7塩素	0.03	0.12	ND		7塩素	0.16	0.15	0.10
	8塩素	ND	0.11	0.09		8塩素	0.11	0.10	0.10
	9塩素	ND	ND	0.13		9塩素	0.05	0.05	0.16
	総量	0.03	0.45	0.22		総量	0.45	0.41	0.48
C ₁₁	5塩素	ND	ND	ND	C ₁₃	5塩素	0.18	0.27	0.56
	6塩素	0.12	0.25	0.13		6塩素	0.21	0.25	0.37
	7塩素	0.27	0.39	0.28		7塩素	0.40	0.27	0.34
	8塩素	0.30	0.36	0.32		8塩素	0.35	0.22	0.16
	9塩素	0.12	0.11	0.23		9塩素	0.17	0.12	0.11
	総量	0.81	1.11	0.97		総量	1.31	1.13	1.54

まとめ

今回、LC-QTOF及び組成比が値付けされたSCCPs標準液を用いて河川底質中SCCPsを測定しました。その結果、河川底質には大量の中鎖や長鎖塩素化パラフィン類が存在しましたが、抽出イオンに脱プロトン化分子を用いることで質量干渉を受けずに測定が可能でした。各河川底質中短鎖塩素化パラフィンの濃度は0.03~0.56 ppbでした。

謝辞

SCCPsの標準品を提供して頂きました国立研究開発法人産業総合研究所の羽成修康博士及び河川底質抽出液を提供して頂きました株式会社環境管理センターの川中洋平博士に感謝致します。

引用文献

第29回環境化学討論会要旨集 p.86

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

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. 2021

Printed in Japan, July 6, 2021

DE44376.9564930556

LC-MS-202107TK-001