

# Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS システムと InfinityLab Poroshell 120 EC-CN カラムによるプラスチック製品・ 廃棄物中の塩素化パラフィン分析

## 著者

松神秀徳<sup>1</sup>

梶原夏子<sup>1</sup>

滝埜昌彦<sup>2</sup>

<sup>1</sup>国立研究開発法人国立環境研究所  
資源循環領域 試験評価・適正管理  
研究室

<sup>2</sup>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、Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS と InfinityLab Poroshell 120 EC-CN カラムによるプラスチック製品・廃棄物中の塩素化パラフィン (CPs) の定量分析法を紹介します。

CPs は、直鎖アルカンに塩素を結合させた有機塩素化合物で、塩化ビニル樹脂 (PVC) の可塑剤として広く使用されていますが、炭素数 10 ~ 13 の短鎖塩素化パラフィン (SCCPs) は、2017 年 5 月に残留性有機汚染物質 (POPs) に関するストックホルム条約の対象物質に指定されています。また、炭素数 14 ~ 17 の中鎖塩素化パラフィン (MCCPs) は、欧州 RoHS 指令の対象物質への追加登録が検討されています。こうした世界の潮流に合わせて CPs 分析のニーズは増大し、環境分析と製品・廃棄物分析の側面から技術開発が進められています。環境試料の CPs 分析は、微量レベルを正確に定量するため、超高分解能質量分析計による精密測定法が主流となっていますが、製品・廃棄物中の CPs 分析は、ppm からパーセントの濃度レベルを定量するため、必ずしも超高分解能質量分析計が必要な場合ばかりではない可能性があります。そこで本研究では、プラスチック製品・廃棄物中の CPs 分析について、Agilent 6470 LC/TQ と InfinityLab Poroshell 120 EC-CN カラムによる定量分析法の検討を行いました。

## 実験

SCCPs 混合液 (Dr. Ehrenstorfer 社製塩素化パラフィン C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>、塩素含有率 51.5 % および 63.0 % 標準液の等量混合液)、MCCPs 混合液 (Dr. Ehrenstorfer 社製塩素化パラフィン C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub>、塩素含有率 42 % および 57 % 標準液の等量混合液)、LCCPs 混合液 (Dr. Ehrenstorfer 社製塩素化パラフィン C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub>、塩素含有率 36 % および 49 % 標準液の等量混合液) を使用して検討を行いました。各種 CPs 混合液に含まれる同族体の組成比は、先行研究で提案された計算方法<sup>[1]</sup>で算出しました (表 1)。検討試料は、玩具・子供用品の PVC 部材 (試料 A と C) およびケーブル・コードの PVC 被覆 (試料 B と D) を使用しました。また、検討試料の前処理は、先行研究で提案された前処理方法<sup>[1]</sup>で行いました (図 1)。

表 1. 各種 CPs 混合液に含まれる同族体組成比の例 (%)

	SCCPs 混合液				MCCPs 混合液				LCCPs 混合液			
	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	
Cl <sub>4</sub>	1.1	5.5	3.9	1.4	9.9	2.5	0.3	0.03	6.3	1.7	0.33	
Cl <sub>5</sub>	1.7	8.2	7.1	3.9	16	5.1	0.7	0.1	11	3.2	0.7	
Cl <sub>6</sub>	1.9	6.8	6.9	4.7	14	4.7	0.8	0.1	12	3.8	0.93	
Cl <sub>7</sub>	1.5	7.2	5.6	4	13	4.8	1	0.21	11	3.6	0.86	
Cl <sub>8</sub>	0.5	5	6.2	5.2	11	4.8	1.3	0.39	7	2.8	0.69	
Cl <sub>9</sub>	-	1.5	3.6	4.1	4	2.6	1	0.36	2.7	1.2	0.34	
Cl <sub>10</sub>	-	-	-	-	0.7	0.6	0.3	0.13	0.5	0.3	0.08	

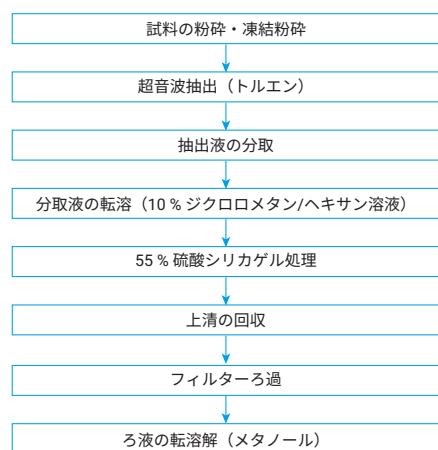


図 1. PVC 試料中の CPs 分析の前処理方法

## 測定条件

### システム

- 1260 Infinity II Flexible Pump (G7104C)
- 1260 Infinity II Multisampler (G7167A)
- 1260 Infinity II Multicolumn Thermostat (G7116A)
- 6470 Triple quadrupole LC/MS system

CPs の LC 分離は、表面多孔性シリカゲルにニトリル基を化学結合した充填剤の InfinityLab Poroshell 120 EC-CN カラムを使用し、5 mM

酢酸アンモニウムを含む Milli-Q 水 (移動相 A) とメタノール (移動相 B) によるグラジエントで行いました (表 2)。また、CPs のイオン化は、Agilent Jet Stream (AJS) テクノロジーによるエレクトロスプレーイオン化法 (ESI 法) により行いました (表 1)。CPs の多重反応モニタリング (MRM) 方式の測定は、プリカーサーイオンに酢酸イオン付加型分子を設定し、プロダクトイオンに酢酸イオン (低塩素化同族体) と脱プロトン化分子 (高塩素化同族体) を設定して行いました (表 3)。

表 2. CPs の LC/MS 測定条件

LC	Agilent 1260 Infinity II Prime LC System
カラム	InfinityLab Poroshell EC-CN (2.1 mm× 100 mm, 2.7 μm) P/N: 695775-905
流速	0.4 mL/min
移動相	A:5 mM 酢酸アンモニウム B:メタノール
グラジエント	40 % B--(20 min)--100 % B
カラム温度	40 °C
注入量	5 μL MCCP の測定は試料注入量を 0.5 μL
MS	Agilent 6470 Triple quadrupole LC/MS System
イオン源	Agilent Jet Stream (AJS) 負イオンモード
測定モード	MRM
乾燥ガス	150 °C 6 L/min
シースガス	250 °C 12 L/min
ネブライザ圧	50 psi
キャピラリー電圧	4000 V
ノズル電圧	0 V

表 2. CPs の MRM 条件

SCCPs	プリカーサー	プロダクト	フラグメント	CE	SCCPs	プリカーサー	プロダクト	フラグメント	CE	LCCPs	プリカーサー	プロダクト	フラグメント	CE
C <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	339.0	59.0	80	15	C <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	366.8	59.0	80	10	C <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	450.9	59.0	60	15
C <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub>	372.9	59.0	100	15	C <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub>	400.8	59.0	80	10	C <sub>18</sub> Cl <sub>9</sub>	484.9	59.0	60	15
C <sub>10</sub> Cl <sub>6</sub>	406.8	59.0	100	15	C <sub>10</sub> Cl <sub>6</sub>	434.8	59.0	100	10	C <sub>18</sub> Cl <sub>10</sub>	518.8	59.0	60	15
C <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub>	440.8	59.0	80	15	C <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub>	468.8	59.0	100	10	C <sub>18</sub> Cl <sub>11</sub>	552.8	492.8	60	10
C <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	474.8	414.8	80	5	C <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	504.8	444.8	100	5	C <sub>18</sub> Cl <sub>12</sub>	588.8	528.8	60	10
C <sub>10</sub> Cl <sub>9</sub>	508.8	448.8	80	5	C <sub>10</sub> Cl <sub>9</sub>	538.8	478.8	80	5	C <sub>18</sub> Cl <sub>13</sub>	622.8	562.8	60	5
C <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub>	352.8	59.0	80	10	C <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub>	380.8	59.0	80	10	C <sub>18</sub> Cl <sub>14</sub>	656.8	596.8	60	5
C <sub>10</sub> Cl <sub>11</sub>	386.8	59.0	80	10	C <sub>10</sub> Cl <sub>11</sub>	414.8	59.0	100	10	C <sub>18</sub> Cl <sub>15</sub>	690.8	630.8	60	15
C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub>	420.8	59.0	100	15	C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub>	448.8	59.0	100	15	C <sub>18</sub> Cl <sub>16</sub>	724.8	664.8	60	15
C <sub>10</sub> Cl <sub>13</sub>	454.8	59.0	100	15	C <sub>10</sub> Cl <sub>13</sub>	482.8	59.0	100	15	C <sub>18</sub> Cl <sub>17</sub>	758.8	698.8	60	15
C <sub>11</sub> Cl <sub>8</sub>	490.8	430.8	80	5	C <sub>11</sub> Cl <sub>8</sub>	518.8	458.8	100	5	C <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	566.8	506.8	60	5
C <sub>11</sub> Cl <sub>9</sub>	524.8	464.8	80	5	C <sub>11</sub> Cl <sub>9</sub>	552.8	492.8	100	5	C <sub>19</sub> Cl <sub>8</sub>	602.8	542.8	60	5
										C <sub>19</sub> Cl <sub>9</sub>	636.9	576.8	60	10
										C <sub>19</sub> Cl <sub>10</sub>	670.8	610.8	60	10
MCCPs	プリカーサー	プロダクト	フラグメント	CE	MCCPs	プリカーサー	プロダクト	フラグメント	CE		プリカーサー	プロダクト	フラグメント	CE
C <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub>	395.0	59.0	120	15	C <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub>	423.0	59.0	80	15	C <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub>	478.8	59.0	60	15
C <sub>14</sub> Cl <sub>5</sub>	428.8	59.0	100	15	C <sub>14</sub> Cl <sub>5</sub>	456.8	59.0	100	15	C <sub>20</sub> Cl <sub>5</sub>	512.8	59.0	60	15
C <sub>14</sub> Cl <sub>6</sub>	462.8	402.9	100	5	C <sub>14</sub> Cl <sub>6</sub>	490.6	59.0	100	10	C <sub>20</sub> Cl <sub>6</sub>	546.9	59.0	60	10
C <sub>14</sub> Cl <sub>7</sub>	496.8	437.0	100	5	C <sub>14</sub> Cl <sub>7</sub>	524.8	464.8	100	5	C <sub>20</sub> Cl <sub>7</sub>	580.8	520.9	60	5
C <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	532.8	472.8	100	5	C <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	560.8	500.8	120	5	C <sub>20</sub> Cl <sub>8</sub>	616.8	556.8	60	5
C <sub>14</sub> Cl <sub>9</sub>	566.8	506.8	100	5	C <sub>14</sub> Cl <sub>9</sub>	594.8	534.8	120	5	C <sub>20</sub> Cl <sub>9</sub>	650.8	590.8	60	10
C <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	600.8	540.8	120	5	C <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	628.8	568.8	100	10	C <sub>20</sub> Cl <sub>10</sub>	684.8	624.8	60	10
C <sub>14</sub> Cl <sub>11</sub>	408.9	59.0	100	15	C <sub>14</sub> Cl <sub>11</sub>	437.0	59.0	80	15					
C <sub>14</sub> Cl <sub>12</sub>	442.9	59.0	100	10	C <sub>14</sub> Cl <sub>12</sub>	471.0	59.0	80	15					
C <sub>14</sub> Cl <sub>13</sub>	476.8	59.0	100	15	C <sub>14</sub> Cl <sub>13</sub>	504.8	59.0	100	15					
C <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	510.8	450.8	100	5	C <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	538.8	478.8	100	5					
C <sub>15</sub> Cl <sub>8</sub>	546.8	486.8	100	5	C <sub>15</sub> Cl <sub>8</sub>	574.8	514.8	100	5					
C <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	580.8	520.8	100	5	C <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	608.8	548.9	100	5					
C <sub>15</sub> Cl <sub>10</sub>	614.8	554.8	100	5	C <sub>15</sub> Cl <sub>10</sub>	642.8	582.8	120	5					

## 結果

塩素化パラフィン C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> 混合液、塩素化パラフィン C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub> 混合液、塩素化パラフィン C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub> 混合液のクロマトグラムを図 2 ~ 4 に示します。CPs は機器測定上の課題が多く、その 1 つに「同族体間の質量干渉」が挙げられていますが、今回、Poroshell 120 EC-CN カラムによる LC 分離条件と 6470 LC/TQ の MRM 条件を最適化した結果、同族体のピーク分離が達成されました。これまでのところ、同族体間の質量干渉を削減するには、超高分解能質量分析計による精密分析法が欠かせないと考えられていましたが、Poroshell 120 EC-CN カラムによる LC

分離と 6470 LC/TQ による MRM 測定を組み合わせることで、同族体間の質量干渉を受けることなく、CP 同族体の個別定量が可能でした。

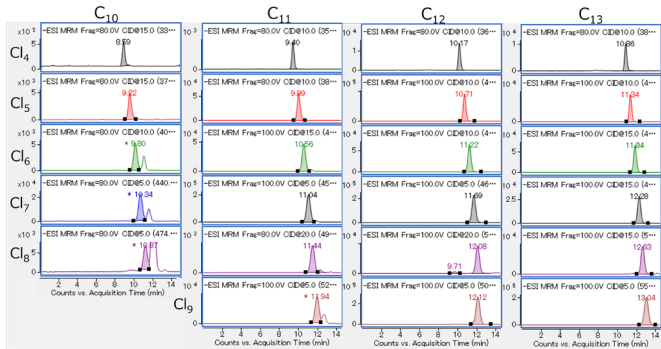


図 2. 塩素化パラフィン C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> 混合液のクロマトグラム

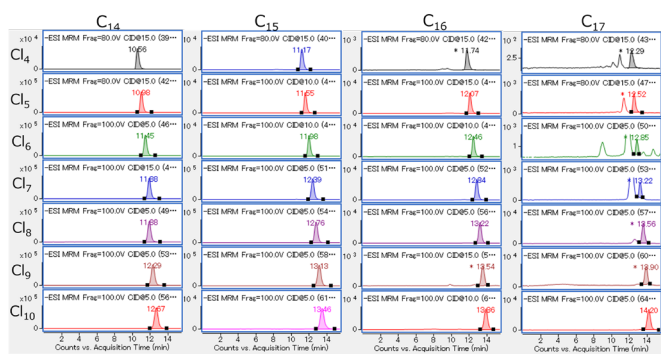


図 3. 塩素化パラフィン C<sub>14</sub>-C<sub>17</sub> 混合液のクロマトグラム

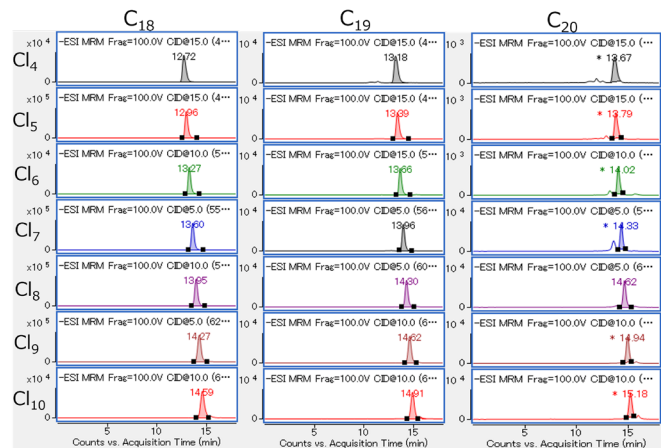


図 4. 塩素化パラフィン C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub> 混合液のクロマトグラム

本分析法による CP 同族体の装置検出限界、検量線の直線性および再現性を表 4 に示します。CP 同族体の装置検出限界 (S/N = 3) は 0.07 から 6.07 ppb の範囲でした。CP 同族体の検量線の直線性は決定係数ですべて 0.996 以上と良好であり、検量線 (2 ppm) の再現性の相対標準偏差は 0.17 から 7.46 % の範囲であることが確認されました。

一方、本分析法を用いて玩具・子供用品の PVC 部材 (試料 A と C) およびケーブル・コードの PVC 被覆 (試料 B と D) について、CPs の含有実態を調査しました。各 PVC 試料から検出された CP 同族体の濃度を図 5 に示します。今回、CP 同族体を個別で定量した結果、SCCPs、MCCPs、LCCPs の含有量情報に加えて、CPs の使用実態に関する科学的知見を得ることができました。試料 A、B、D の定量結果は、微量の SCCPs を含有する MCCP 製剤が使用されている実態を示し、試料 C の定量結果は、SCCPs と MCCPs を厳密に分離せずに製造された CP 製剤が使用されている実態を示す重要な事例となりました。

表 4. CP 同族体の検出限界、検量線の直線性および再現性

SCCPs	検出限界 (ppb) (S/N=3)	直線性 決定係数	再現性 相対標準偏差	MCCPs	検出限界 (ppb) (S/N=3)	直線性 決定係数	再現性 相対標準偏差	LCCPs	検出限界 (ppb) (S/N=3)	直線性 決定係数	再現性 相対標準偏差
C <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	5.13	0.999	6.45	C <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub>	0.34	0.999	1.64	C <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub>	0.17	0.999	0.67
C <sub>10</sub> Cl <sub>5</sub>	1.11	0.999	7.46	C <sub>14</sub> Cl <sub>5</sub>	0.51	0.999	0.48	C <sub>18</sub> Cl <sub>5</sub>	0.42	0.999	0.28
C <sub>10</sub> Cl <sub>6</sub>	2.36	0.999	6.78	C <sub>14</sub> Cl <sub>6</sub>	0.56	0.999	0.66	C <sub>18</sub> Cl <sub>6</sub>	0.40	0.999	0.97
C <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub>	2.87	0.999	3.72	C <sub>14</sub> Cl <sub>7</sub>	2.06	0.999	0.98	C <sub>18</sub> Cl <sub>7</sub>	0.42	0.999	0.63
C <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	2.50	0.999	4.74	C <sub>14</sub> Cl <sub>8</sub>	1.50	0.999	0.76	C <sub>18</sub> Cl <sub>8</sub>	0.50	0.999	0.64
C <sub>10</sub> Cl <sub>9</sub>				C <sub>14</sub> Cl <sub>9</sub>	0.58	0.999	0.49	C <sub>18</sub> Cl <sub>9</sub>	0.47	0.999	1.20
C <sub>11</sub> Cl <sub>4</sub>	6.07	0.999	3.06	C <sub>14</sub> Cl <sub>10</sub>	0.57	0.999	0.30	C <sub>18</sub> Cl <sub>10</sub>	0.38	0.999	1.80
C <sub>11</sub> Cl <sub>5</sub>	0.98	0.999	0.80	C <sub>14</sub> Cl <sub>11</sub>	0.55	0.999	0.60	C <sub>18</sub> Cl <sub>11</sub>	0.09	0.999	1.07
C <sub>11</sub> Cl <sub>6</sub>	0.49	0.999	1.32	C <sub>14</sub> Cl <sub>12</sub>	0.44	0.999	0.37	C <sub>18</sub> Cl <sub>12</sub>	0.36	0.999	0.74
C <sub>11</sub> Cl <sub>7</sub>	1.29	0.998	1.05	C <sub>14</sub> Cl <sub>13</sub>	0.29	0.999	0.23	C <sub>18</sub> Cl <sub>13</sub>	0.27	0.996	1.16
C <sub>11</sub> Cl <sub>8</sub>	5.39	0.998	1.83	C <sub>14</sub> Cl <sub>14</sub>	0.30	0.999	0.17	C <sub>18</sub> Cl <sub>14</sub>	0.49	0.999	0.37
C <sub>11</sub> Cl <sub>9</sub>	0.78	0.999	1.16	C <sub>14</sub> Cl <sub>15</sub>	0.41	0.999	0.74	C <sub>18</sub> Cl <sub>15</sub>	0.19	0.999	1.21
C <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub>	1.26	0.999	1.76	C <sub>14</sub> Cl <sub>16</sub>	0.62	0.999	1.04	C <sub>18</sub> Cl <sub>16</sub>	0.34	0.999	0.80
C <sub>12</sub> Cl <sub>5</sub>	0.40	0.999	0.25	C <sub>14</sub> Cl <sub>17</sub>	0.50	0.999	1.60	C <sub>18</sub> Cl <sub>17</sub>	0.10	0.999	2.55
C <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	0.67	0.999	0.57	C <sub>14</sub> Cl <sub>18</sub>	0.30	0.999	1.21	C <sub>18</sub> Cl <sub>18</sub>	0.07	0.999	1.21
C <sub>12</sub> Cl <sub>7</sub>	0.40	0.999	1.11	C <sub>14</sub> Cl <sub>19</sub>	0.27	0.999	2.97	C <sub>18</sub> Cl <sub>19</sub>	0.37	0.999	0.92
C <sub>12</sub> Cl <sub>8</sub>	0.53	0.999	0.39	C <sub>14</sub> Cl <sub>20</sub>	0.41	0.999	1.73	C <sub>18</sub> Cl <sub>20</sub>	0.42	0.999	1.77
C <sub>12</sub> Cl <sub>9</sub>	0.26	0.999	0.94	C <sub>15</sub> Cl <sub>7</sub>	0.29	0.999	0.73	C <sub>19</sub> Cl <sub>7</sub>	0.66	0.999	1.69
C <sub>12</sub> Cl <sub>10</sub>	0.55	0.999	1.68	C <sub>15</sub> Cl <sub>8</sub>	0.50	0.999	0.69	C <sub>19</sub> Cl <sub>8</sub>	0.69	0.999	0.98
C <sub>12</sub> Cl <sub>11</sub>	0.37	0.999	1.27	C <sub>15</sub> Cl <sub>9</sub>	0.34	0.999	1.56	C <sub>19</sub> Cl <sub>9</sub>	0.25	0.999	0.40
C <sub>12</sub> Cl <sub>12</sub>	0.38	0.998	0.25	C <sub>15</sub> Cl <sub>10</sub>	2.63	0.999	1.53	C <sub>19</sub> Cl <sub>10</sub>	0.25	0.999	0.40
C <sub>12</sub> Cl <sub>13</sub>	1.48	0.999	1.29	C <sub>15</sub> Cl <sub>11</sub>	0.09	0.998	2.16	C <sub>19</sub> Cl <sub>11</sub>	0.08	0.999	1.13
C <sub>13</sub> Cl <sub>4</sub>	2.46	0.999	1.47	C <sub>15</sub> Cl <sub>12</sub>	0.21	0.999	1.93				
C <sub>13</sub> Cl <sub>5</sub>	0.43	0.998	1.05	C <sub>15</sub> Cl <sub>13</sub>	0.41	0.999	2.88				
				C <sub>15</sub> Cl <sub>14</sub>	0.52	0.999	1.06				
				C <sub>15</sub> Cl <sub>15</sub>	0.53	0.999	1.91				
				C <sub>15</sub> Cl <sub>16</sub>	0.19	0.999	4.84				
				C <sub>15</sub> Cl <sub>17</sub>	0.82	0.999	0.68				

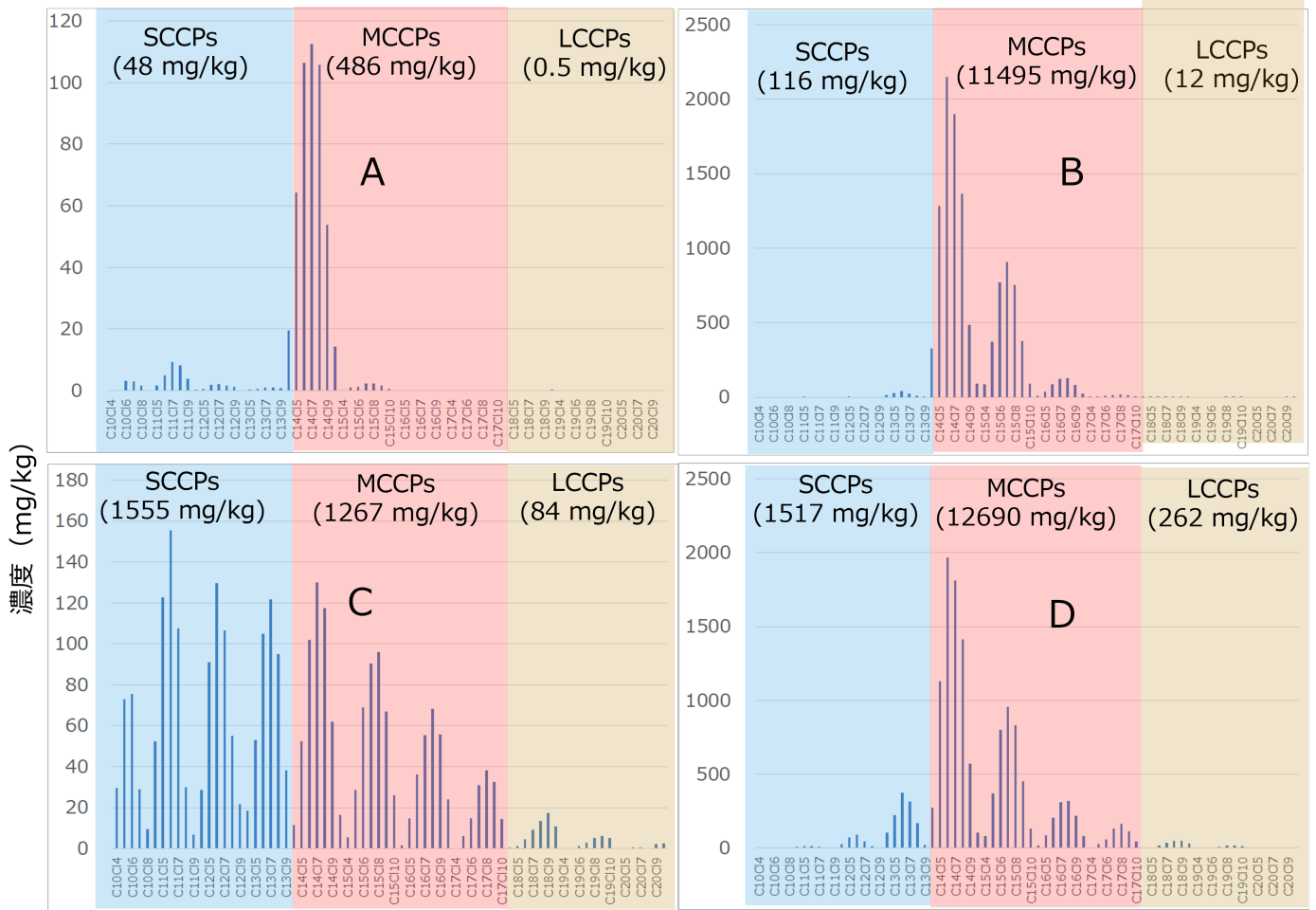


図 5. 塩素化パラフィン C<sub>18</sub>-C<sub>20</sub> 混合液のクロマトグラム

試料 D 中の SCCPs と LCCPs の MRM クロマトグラムを図 6 と 7 に示します。SCCPs と LCCPs の MRM クロマトグラム上に、MCCPs の質量干渉に由来するピークが検出されました。しかし、SCCPs と LCCPs の主要同族体の多くは、MCCPs の質量干渉に由来するピークと分離されていたことから、同族体間の質量干渉の影響を最小限に抑えることが可能であることが確認されました。以上の結果から、Poroshell 120 EC-CN カラムによる LC 分離と 6470 LC/TQ による MRM 測定を組み合わせた本測定法は、プラスチック製品・廃棄物中の CPs 分析に適用可能であると確認されました。

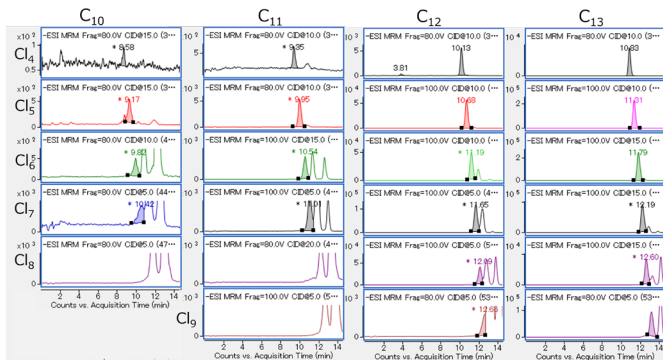


図 6. 試料 D から検出された SCCPs の MRM クロマトグラム

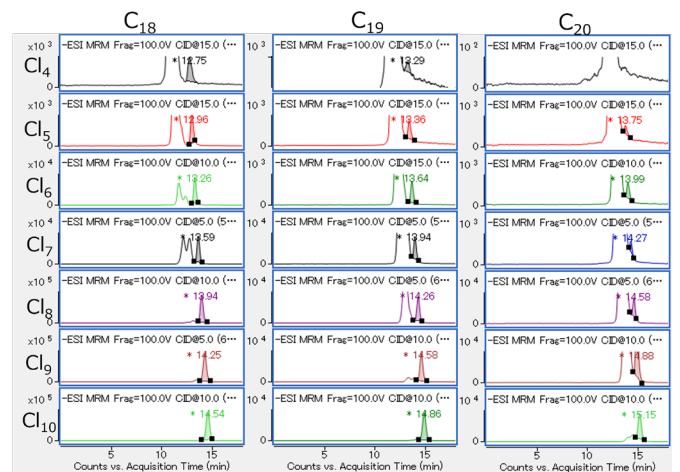


図 7. 試料 D から検出された LCCPs の MRM クロマトグラム

## まとめ

プラスチック製品・廃棄物中の CPs 分析について、Agilent 6470 LC/TQ と InfinityLab Poroshell 120 EC-CN カラムによる定量分析法を開発しました。PVC 試料を用いて分析法の適用性を確認したところ、本分析法は同族体間の質量干渉を最小限に抑え、夾雑成分の影響を受けることなく、PVC 試料中の SCCPs、MCCPs、LCCPs を定量することができました。本分析法は CP 同族体を個別で定量することができるため、SCCPs、MCCPs、LCCPs の含有量情報に加えて、CPs の使用実態に関する科学的知見を得ることができました。

## 参考

1. Matsukami, H., Takemori, H., Takasuga, T., Kuramochi, H., Kajiwara, N. Liquid chromatography–electrospray ionization–tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes, *Chemosphere* **2020**, 1244, 12553  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125531>

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。

DE01647692

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, November 1, 2022

5994-5521JAJP