

高分離能 7250 GC/Q-TOF によるネガティブ 化学イオン化 (CI) および Low Energy EI を 用いた短鎖塩素化パラフィン (SCCPs) 分析

著者

Sofia Nieto and
Matthew Curtis
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA, USA

Pierre Dumas
Institut National de Santé
Publique du Québec (INSPQ),
QC, Canada

概要

Agilent 7250 シリーズ高分離能精密質量 GC/Q-TOF を使用して、きわめて分析困難な化合物のグループの 1 つである短鎖塩素化パラフィン (SCCPs) を分析しました。分析では、ネガティブ化学イオン化 (NCI) および 低エネルギー電子イオン化 (LE-EI) の両方を含む包括的な手法を採用しました。

最近の研究では、SCCPs 分析に対する Agilent GC/Q-TOF の LE-EI および NCI モードの適合性の評価に焦点を当て、それぞれの手法の利点が明らかになっています。

はじめに

塩素化パラフィン (CPs) は、アルカン長が C₁₀ ~ C₃₀ のポリ塩化アルカンの複雑な混合物であり、さまざまな割合 (通常、30 ~ 75 %) で塩素化されています。また、炭素鎖長に基づいて短鎖 (C₁₀ ~ C₁₃)、中鎖 (C₁₄ ~ C₁₇)、および長鎖 (> C₁₇) に分類されます。特に短鎖の CPs (SCCPs) は生体蓄積性があり、環境内に長く存在し続けます^{1,2}。金属加工では潤滑油および冷却剤の 1 成分として、プラスチックおよびその他の材料 (塗料、ゴム配合物、接着剤、密閉剤など) 内では難燃剤として、汎用されています³。

これらの化合物は質量分析で自己干渉 (異性体のフラグメントによる質量干渉) を起こすだけでなく、PCB やトキサフェンなどの産業に起因する複雑なマトリックス成分とも干渉が起きるため、分析が非常に困難です。そのため、これらの化合物の分析には高分解能 MS 手法を適用することが推奨されています⁴。SCCPs の分析手法には、高い選択性と高い感度が求められます。この分析困難な化合物群の分析では、Agilent 高分離能 GC/Q-TOF が有用なツールになります。特に、CI と Low Energy EI の 2 つのイオン化法を組み合わせることが有用です。

このアプリケーションノートでは、SCCPs 分析における Agilent GC/Q-TOF の 2 つの有効な取り込みモード (ネガティブ CI および Low Energy EI) の利点について説明します。

実験方法

サンプル

高純度の SCCP コンジナーは、Dr. Ehrenstorfer GmbH (ドイツ)、Chiron (ノルウェー)、および Cambridge Isotope Laboratories (米国) から入手しました。これらを表 1 に示します。塩素含有率が 51 %、55.5 %、および 63 % である標準 SCCP 混合

表 1. 高純度のコンジナー標準のリスト

個別の SCCP コンジナー			
C	H	Cl	塩素の位置
10	18	4	2, 5, 6, 9 + 1, 2, 9, 10 ^a
10	17	5	1, 2, 5, 6, 9 (2 en) ^a
10	16	6	1, 1, 1, 3, 9, 10 ^b -1, 5, 5, 6, 6, 10 ^c -1, 2, 5, 6, 9, 10 (2 en) ^a
10	15	7	1, 2, 4, 5, 6, 9, 10 および 1, 2, 5, 5, 6, 9, 10 ^a
10	14	8	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ^a
10	13	9	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ^a
11	20	4	1, 1, 1, 3 + 1, 2, 10, 11 ^b
11	18	6	1, 1, 1, 3, 10, 11 ^b
11	16	8	1, 1, 1, 3, 9, 11, 11, 11 ^b
12	22	4	1, 1, 1, 3 ^b
12	20	6	1, 1, 1, 3, 10, 11 ^b
12	18	8	1, 1, 1, 3, 10, 12, 12, 12 ^c
13	24	4	1, 1, 1, 3 ^b
13	22	6	1, 1, 1, 3, 12, 13 ^b
13	20	8	1, 1, 1, 3, 11, 13, 13, 13 ^b

SCCP コンジナーの入手先は次のとおりです。

^a Dr. Ehrenstorfer GmbH, ドイツ

^b Chiron, ノルウェー

^c Cambridge Isotope Laboratories, 米国

物は Dr. Ehrenstorfer GmbH (ドイツ) から入手しました。標準 SCCPs の最高濃度は最終総濃度 5 ng/μL でした。同位体標識された 1,5,5,6,6,10-ヘキサクロロデカン (¹³C₁₀) は Cambridge Isotope Laboratories (米国) から入手し、内部標準として使用しました。

データの取り込みと処理

標準 SCCP 混合物と高純度のコンジナー標準は、Agilent 7890B GC システムと、Low Energy EI イオン源および交換可能な CI イオン源を備えた高分離能 Agilent 7250 GC/Q-TOF を組み合わせて分析しました。データは、ネガティブ CI (試薬ガスとしてメタンを使用) と Low Energy EI (22 eV) の両方で取り込みました。表 2 に、GC/Q-TOF の取り込みパラメータを示します。

GC 分離は、Agilent 30 m × 0.25 mm、0.25 μm 膜厚 DB-5ms キャピラリカラムで、キャリアガスとしてヘリウム (1.2 mL/min) を用いました。フルスペクトル取り込みデータは 5 Hz で取り込み、質量範囲は 50 ~ 650 m/z でした。NCI では試薬ガスとして、メタンガスを 40 % で使用しました。

データは、Agilent MassHunter Quantitative および Qualitative Analysis ソフトウェアバージョン 10 で処理しました。

表 2. Agilent GC/Q-TOF の取り込みパラメータ

GC および MS 条件	NCI	Low-Energy EI
カラム	Agilent DB-5ms UI, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm	
注入量	1 μL	
注入モード	スプリットレス	
注入口温度	280 °C	
オープン温度プログラム	40 °C で 1 分、25 °C/min で 320 °C まで上昇、9.8 分維持	
キャリアガス	ヘリウム、1.2 mL/min 定流量	
トランスファーライン温度	290 °C	
質量範囲	m/z 50 ~ 650	
スペクトル採取レート	5 Hz	
四重極温度	150 °C	
イオン源温度	150 °C	
イオン化エネルギー	200 eV	22 eV
イオン化電流	40 μA	1 μA

結果と考察

試薬ガスとしてメタンを用いた ネガティブ CI での SCCP スペクトル

SCCPs の NCI フラグメンテーションパターンを、高純度のコンジナー標準を用いて評価しました。Cl イオン源および試薬ガスとしてメタンを使用することにより、SCCPs の NCI スペクトルは小規模のフラグメンテーションを示しました。 $[M]^-$ 、 $[M-HCl]^-$ 、およびいくつかのケースでは $[M-H]^-$ が主要なイオンでした (図 1)。これらの条件では、炭素骨格には大規模なフラグメンテーションは認められず、その他のイオン ($[M-2Cl]^-$ など) の存在も少ない割合でした。これは、NCI Q-TOF を用いた別の研究で報告されている結果とは異なっています。その研究では、主要なイオンは $[M-2Cl]^-$ と $[M-Cl]^-$ でした⁵。フラグメンテーションパターンはある程度塩素数に依存しており、塩素含有率が高いコンジナーでは $[M]^-$ の相対アバンダンスが高い傾向がありました。大部分の SCCP コンジナーでは、主要な分子イオンが存在することが大きな利点になります。これは、定性および定量分析においてより特異性のあるイオンを選択できるためです。

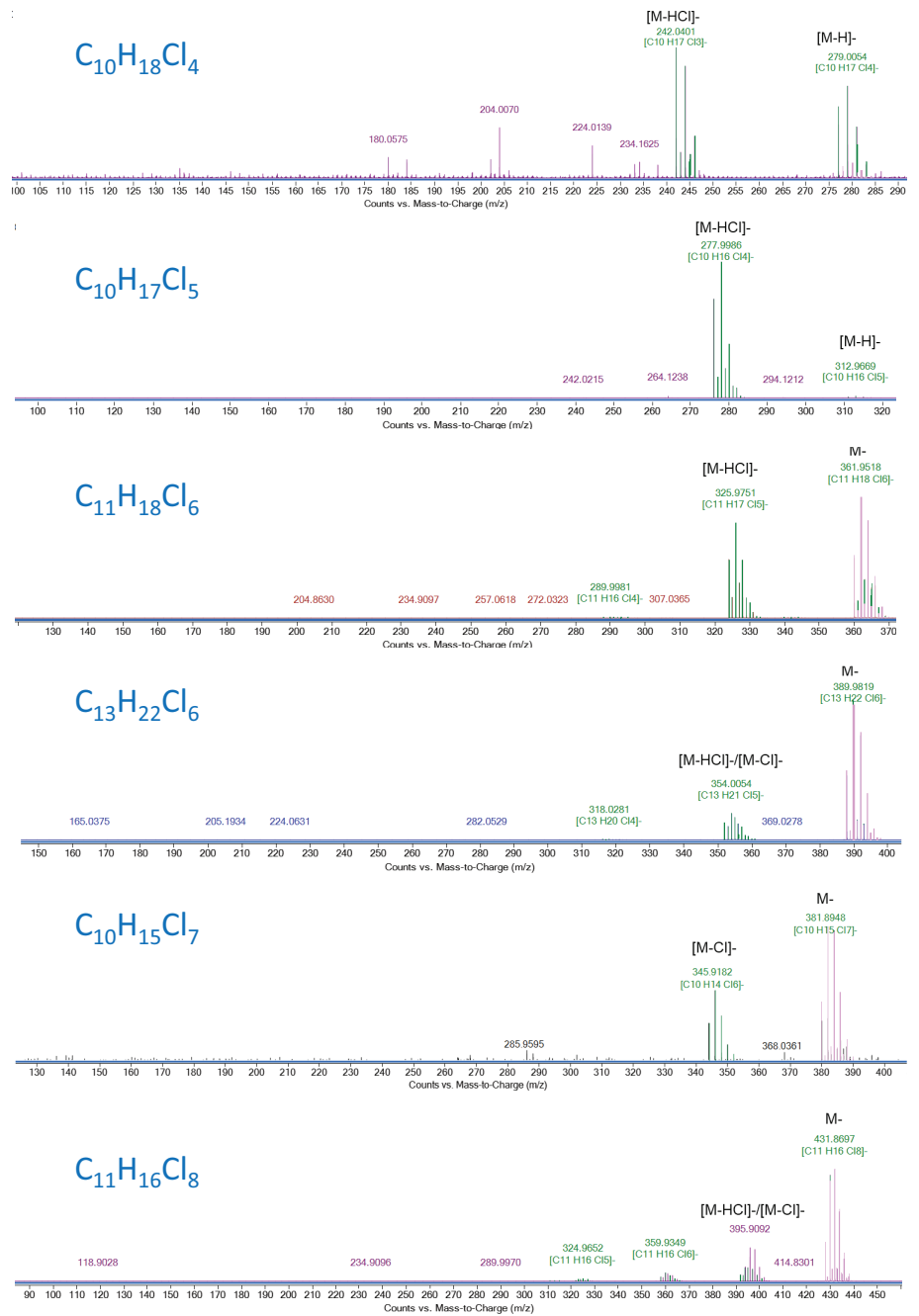


図 1. 個別のコンジナー標準に対して得られた NCI スペクトルの例

標準 SCCP 混合物の NCI 分析

高純度のコンジナー標準によりスペクトルを評価した後、塩素含有率が 51、55.5、および 63 % の複雑な SCCP 混合物を分析しました。

図 2 に、塩素含有率が 55.5 % の SCCP 混合物の精密質量抽出イオンクロマトグラム (EIC) の例を示します。炭素鎖長の範囲が C₁₀ ~ C₁₃ で塩素原子数が 5 ~ 8 のコンジナーが簡単に判別できます。わかりやすいように、存在量が最も多い種のみを表示しています。応答は大部分が塩素数に依存しており、炭素鎖長にはあまり依存していませんでした。

標準 SCCP 混合物中の SCCPs の定量は、利用可能である高純度のコンジナー標準を用い、4 つのキャリブレーションポイントで実施しました (図 3)。SCCP 混合物で同定された存在量が多いいくつかのコンジナーは、高純度のコンジナー標準中には存在していませんでした (図 2、表 1)。そのため、存在量は Agilent MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェア 10 の新しい *inherit calibration reference* 機能により、塩素数が等しく炭素鎖長が最も近くて利用可能なコンジナー標準を基にして算出 (推定量) しました。

表 3 に、SCCP 混合物の NCI 定量結果をまとめて示します。個別のコンジナー標準のキャリブレーションに基づいた定量結果は、51、55.5、および 63 % Cl SCCP 混合物中でそれぞれ約 71、93、および 78 % の SCCPs の存在を示しました。

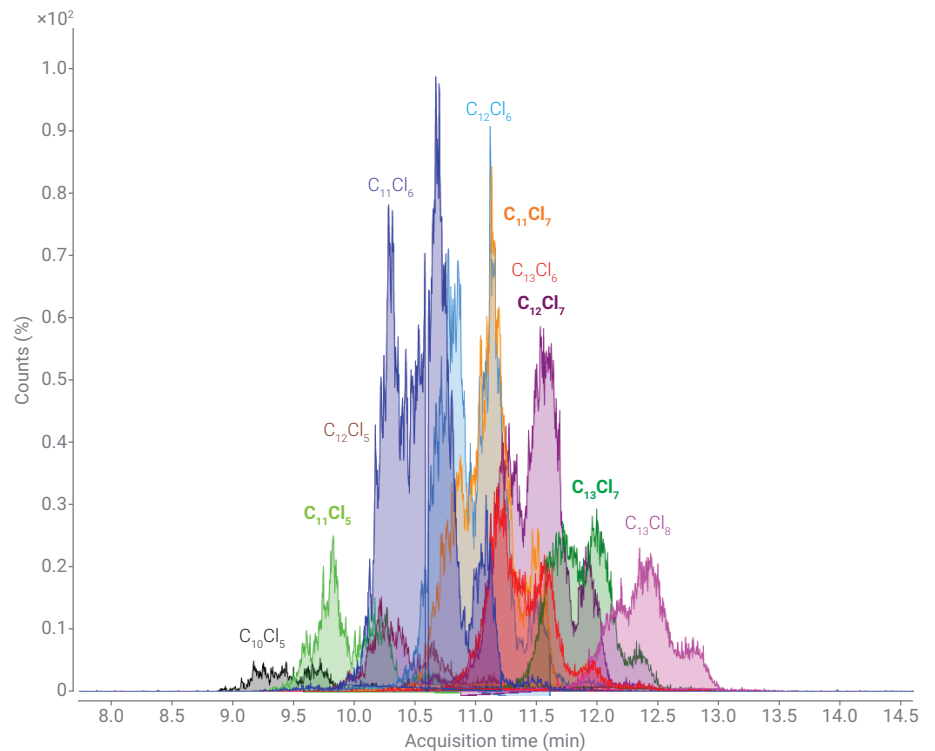


図 2. 55.5 % Cl を含む 標準 SCCP 混合物で同定された存在量が多いコンジナーの EIC 重ね表示。EIC は、±20 ppm 精密質量ウィンドウを用いて抽出しました。高純度のコンジナー標準中には、C₁₁Cl₅、C₁₁Cl₇、C₁₂Cl₇、および C₁₃Cl₇ コンジナー (太字) は存在しません。

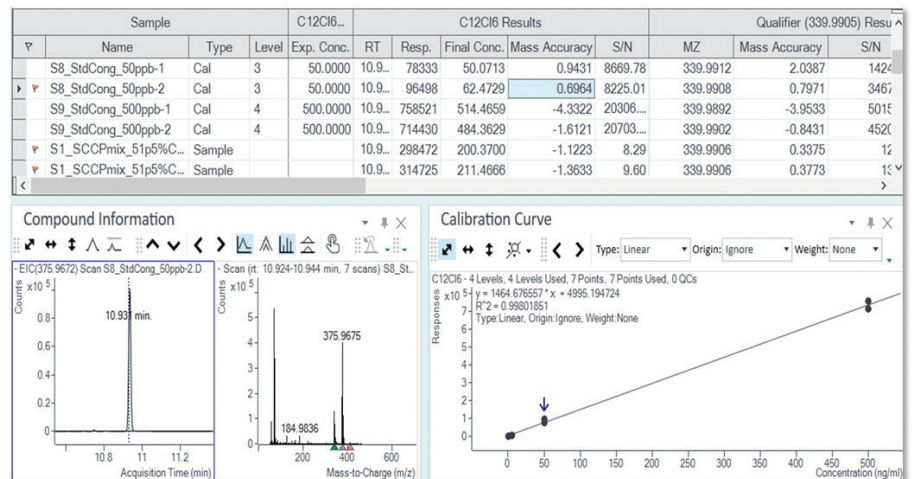


図 3. NCI での高純度のコンジナー標準 (C₁₂Cl₆) に基づいた検量線の例

SCCPs の Low Energy EI 分析

塩素含有率の低い SCCP コンジナーの検出の感度および定量の精度を向上させるために、Low Energy EI 手法を適用しました。従来の 70 eV EI は SCCP 分子に高いフラグメンテーションをもたらしますが、個別の同定を行うための特有なイオンクラスタ数は十分ではありません。10 ~ 25 eV の範囲における最適値を決定するために、複数の Low Energy EI 設定を評価しました。これらの成分の構造により、スペクトル強度とシグナル応答の最適な組み合わせは、Low Energy EI 設定 22 eV でした。

Low Energy EI データは、ネガティブ Cl と比較してより高い SCCP 分子のフラグメンテーションを示しました (図 4)。この手法で、塩素含有率の低い SCCP 種の検出感度を高めることができました (特に、含有塩素原子数が 5 未満のコンジナー、例 C₁₀Cl₄、図 5 参照)。

表 3. 51、55.5、および 63 % Cl を含む SCCP 混合物の NCI 定量結果。青色で強調表示されているのは、塩素原子数が等しいコンジナー標準に基づいた推定量です。

コンジナー	RT 範囲 (分)	濃度 (ppb)			%		
		51 %	55.5 %	63 %	51 %	55.5 %	63 %
C ₁₀ Cl ₄	8.8 ~ 9.1	115.5	193.7	23	2.3	3.9	0.5
C ₁₀ Cl ₅	9 ~ 10.3	106.1	135.3	84.3	2.1	2.7	1.7
C ₁₀ Cl ₆	9.6 ~ 10.8	5.9	15.3	41.7	0.1	0.3	0.8
C ₁₀ Cl ₇	10.1 ~ 11.2	0.9	6.7	51.6	0.02	0.1	1
C ₁₀ Cl ₈	10 ~ 11.3	2.5	4.4	38	0.05	0.1	0.8
C ₁₁ Cl ₄	9.2 ~ 10	189.2	96.2	36.6	3.8	1.9	0.7
C ₁₁ Cl ₅	9.5 ~ 10.5	364.6	340.7	89.4	7.3	6.8	1.8
C ₁₁ Cl ₆	10 ~ 10.8	342	614.5	330.3	6.8	12.3	6.6
C ₁₁ Cl ₇	10.5 ~ 11.7	70.4	353.2	825.9	1.4	7.1	16.5
C ₁₁ Cl ₈	11 ~ 12.5	3.3	25.4	210.6	0.1	0.5	4.2
C ₁₂ Cl ₄	9.4 ~ 10.5	290.7	129.8	11.1	5.8	2.6	0.2
C ₁₂ Cl ₅	10 ~ 11.2	351.3	253.7	31.3	7.0	5.1	0.6
C ₁₂ Cl ₆	10.3 ~ 11.5	205.9	240.2	46.8	4.1	4.8	0.9
C ₁₂ Cl ₇	10.9 ~ 12.1	331.9	733.3	763.7	6.6	14.7	15.3
C ₁₂ Cl ₈	11.4 ~ 12.6	9.5	49.3	167.3	0.2	1	3.3
C ₁₃ Cl ₅	10.1 ~ 11.3	218.8	126.5	12.3	4.4	2.5	0.2
C ₁₃ Cl ₆	10.8 ~ 11.8	200.9	161.9	26.1	4	3.2	0.5
C ₁₃ Cl ₇	11.4 ~ 12.5	642.3	865.9	497.4	12.8	17.3	9.9
C ₁₃ Cl ₈	11.9 ~ 13	84.9	287.8	628.2	1.7	5.8	12.6
合計					70.7	92.7	78.2

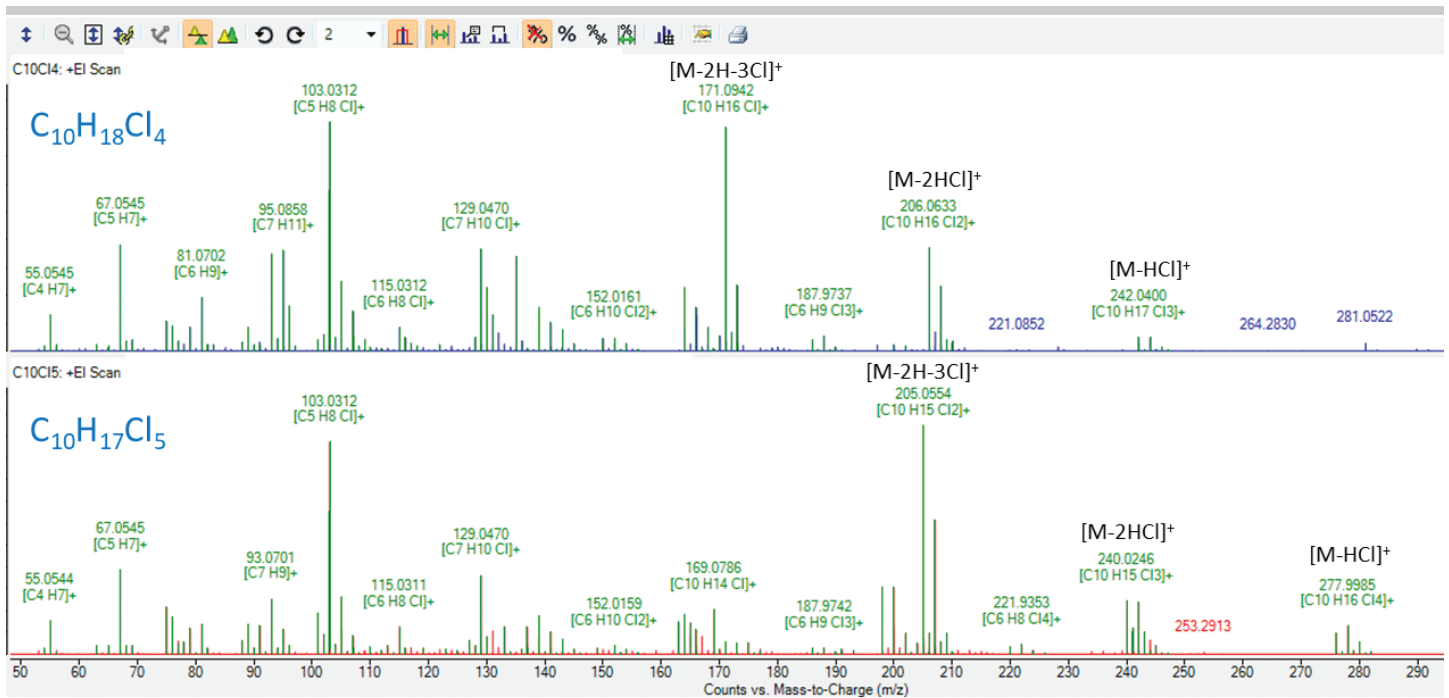


図 4. 22 eV イオン化を用いた C₁₀Cl₄ および C₁₀Cl₅ コンジナーの Fragment Formula Annotation による Low Energy EI スペクトルの例

図 6 に、Low Energy EI モードでの 55.5 % Cl SCCP 混合物中の $C_{10}Cl_4$ コンジナーの定量結果を示します。55.5 % Cl SCCP 混合物中のこのコンジナーの推定量は 4.0 % でしたが、これは NCI で得られた定量結果とほぼ同じです。

Low Energy EI の設定値を低くしても HCL が即座に失われるため、フラグメンテーションはそれ以上低減しませんでした。Low Energy EI は、塩素含有率の低い SCCP 種の同定と定量で高い信頼性を達成しました。

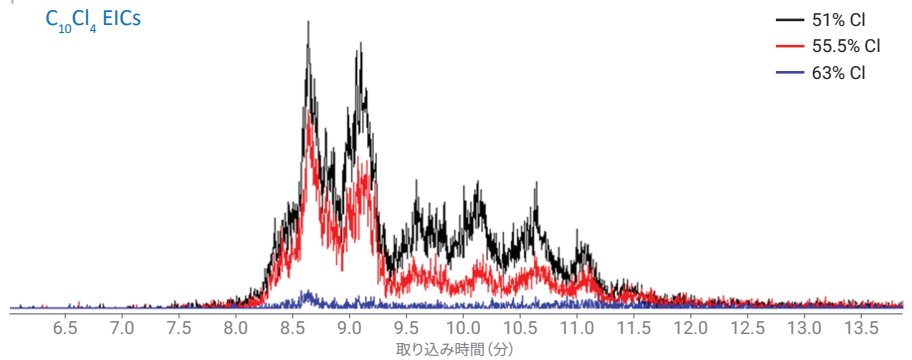


図 5. 異なる %Cl SCCP 混合物の $C_{10}Cl_4$ コンジナーの Low Energy 精密質量抽出イオンクロマトグラムの重ね表示

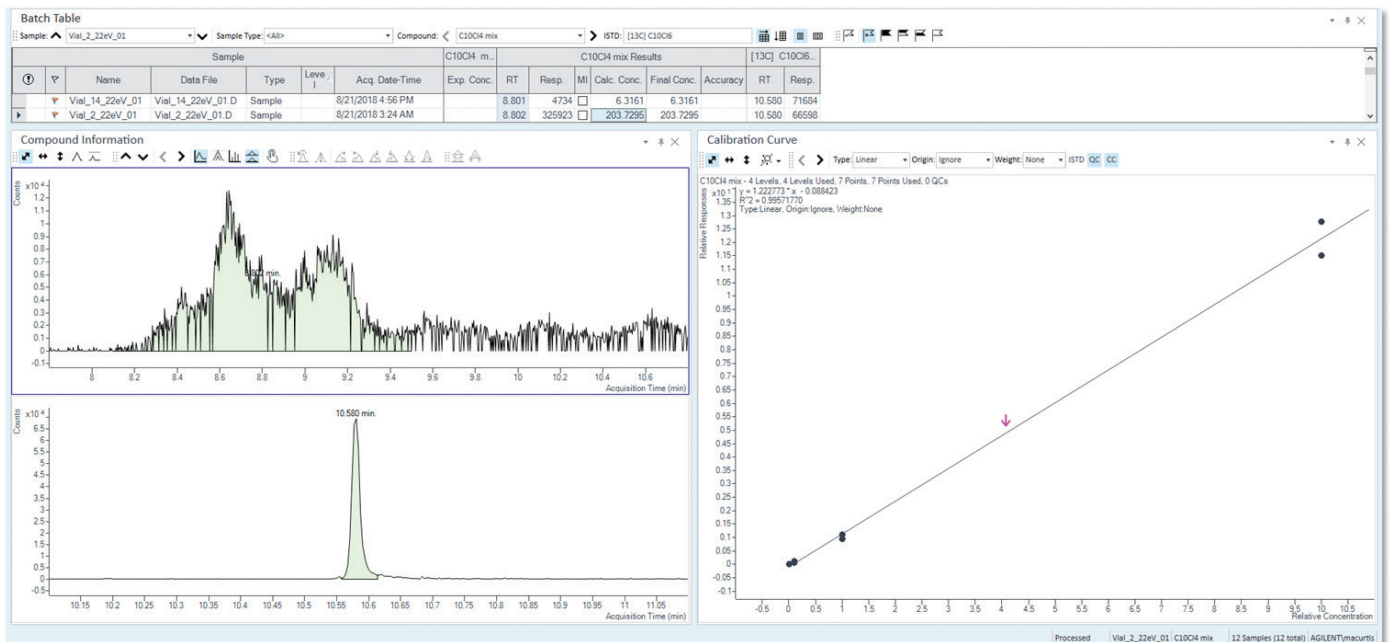


図 6. 高純度のコンジナー標準の検量線に基づく Low Energy EI を用いた 55.5 % Cl 混合物中の $C_{10}Cl_4$ コンジナーに対して計算した濃度

結論

SCCPs 分析において、Low Energy EI イオン源および交換可能な Cl イオン源を備えた Agilent 7250 GC/Q-TOF システムをネガティブ Cl および Low Energy EI の両方のモードでを使用することにより、さまざまな SCCP コンジナー全体で高い選択性と感度が実現しました。

ネガティブ化学イオン化法では、SCCP スペクトルが大幅に簡素化したフラグメンテーションが示されたと同時に、Low Energy EI は塩素含有率の低い SCCP 種に対してより高い感度が示されました。

参考文献

1. Persistent Organic Pollutants Review Committee, Short-chained chlorinated paraffins: Risk Profile: Document UNEP/POPS/POPRC.2 **2017**.
2. Houde, M. *et al.* Bioaccumulation and Trophic Magnification of Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Food Webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42(10), 3893-9.
3. Chlorinated Paraffins Industry Association (CPIA). Chlorinated Paraffins: A Status Report. **2009**.
4. Zencak, Z. *et al.* Evaluation of Four Mass Spectrometric Methods for the Gas Chromatographic Analysis of Polychlorinated *n*-Alkanes. *J. Chromatogr. A* **2004**, 1067, 295-301.
5. Gao, W. *et al.* Quantification of Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Environmental Samples by Gas Chromatography Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2016**, 1452, 98-106.

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

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おりません。
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. 2019
Printed in Japan, October 10, 2019
5994-1429JAJP

