イオントラップ GC-MS によるフタル酸エステル類の分析

株式会社 環境アシスト

中埜 洋司

はじめに

近年国内をはじめ EU や米国ではフタル酸エステル類の規制が行われています。 それらの規制に対応する形で我々はフタル酸エステル類の分析の検討を行ってまいりました。

これまで四重極 GC-MS(以下 QMS)を使用して分析を行っておりましたが、フタル酸エス テル類の分析頻度の増加に伴い環境分析に使用していたイオントラップ GC-MS(以下 ITMS)によるフタル酸エステル類分析の検討を行いました。

QMS と ITMS の違い

QMS はイオンを4本の電極内に通し、電極に高周波電圧をかけることにより、目的とする イオンのみを通過させ質量数分離を行う方法です。



図 - 1 イオントラップ模式図

それに対して ITMS は図-1 に示すとおり、 上部の ion source から導入されたイオンは trap 内に保持され質量数毎に multiplier へ送 られ質量分析が行われます。

この時イオンが大量に trap 内導入されると イオンが multiplier に送られなかったり、 trap 内で保持されているイオン同士が衝突 してセルフ CI を起こし正確なマススペク トルが取得出来なかったりという問題が生 じます。

このままではマトリックスリッチなサンプ ルの分析には向かない事がわかります。

しかしフタル酸エステル類の分析において 精密な前処理を行う事が出来ず、やむをえ

ずGC-MS に導入しなければならない場合もある事から ITMS をいかに使いこなすかを主眼 にフタル酸エステル類分析に関する検討を行いました。

QMS と ITMS によるフタル酸エステル類の分析例

以下に熱硬化型エポキシの熱硬化前レジンを 100 倍量の溶媒に溶解し超音波振とう後、上 澄みを実サンプルとして GC-MS に導入しました。 同時にフタル酸エステル類4種類を1ppmになるように実サンプルに添加し同様にGC-MS に導入して得られたクロマトグラムを以下に示します。

図-2はフタル酸エステル類標準液と実サンプルであるエポキシ抽出物にフタル酸エステル類標準液を1ppmとなるように添加したものをm/z=149で測定したマスクロマトグラムを示します。



図-2QMSによるフタル酸エステル類標準液および実サンプル+標準液のクロマトグラム



図 - 3 ITMS によるフタル酸エステル類標準液および実サンプル+標準液のクロマトグラム

各々ピーク1はフタル酸ジブチル (DBP) ピーク2はフタル酸ブチルベンジル (BBP) ピーク3はフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) ピーク4はフタル酸ジオクチル (DNOP) となります。

QMSとITMSのクロマトグラムを比較すると図-2のQMSでは検出できているDNOPのピ

2010年 群馬県分析研究会 会報 第 36 号 別刷

ークが ITMS のクロマトグラムでは検出できない事が確認されました。

これは DNOP の定量イオンである m/z=149 に近い質量数に実サンプル由来のイオンが大量 に溶出しており、目的成分である DNOP が検出出来なくなったためと考えられます。 ITMS で DNOP が溶出していると思われるリテンションタイム 14 分付近のマススペクトル を確認したところ以下のようなスペクトルが得られました。



図‐4 リテンションタイム 14 分付近のマススペクトル

低質量側から m/z=312 までの広範囲にわたりイオンが分布している物質である事がわかり ます、このため DNOP の定量イオンである m/z=149 のマスクロマトグラムでピークが確認 できなかったのではないかと考えられます。

ITMS による MS/MS 分析

一般的にマトリックスリッチなサンプルに対してはMS/MS法が有効である事が知られてい ますが今回のように広範囲にフラグメントイオンが分布している場合にはMS/MS分析を行 っても目的成分を分離する事は困難であると考えられました。

実際に DNOP の定量イオンである m/z=149 をプリカーサイオンとして MS/MS 分析を行った 結果を図-5 に示します。



図 - 5 実サンプル+標準液 MS/MS 分析の結果

2010年 群馬県分析研究会 会報 第 36 号 別刷

MS/MS 分析の結果は予想通り DNOP を確認することが出来ませんでした。

また、DNOPの分析イオンである m/z=390の分子イオンをプリカーサイオンとして MS/MS 分析を試みましたが分子イオンの強度が低く十分な感度を得る事が出来ず、同時に実サン プル由来の干渉も在り十分な S/N を得る事が出来ませんでした。 結果を図-6に示します。



図 - 6 m/z=390 をプリカーサイオン m/z=149 の MS/MS 分析を行った結果

CI スキャンモード及び CI MS/MS モードによる検討

DNOPの分子量が390である事、同時にマトリックス成分のフラグメントイオンがm/z=312 以上で極端に少なくなる事から擬分子イオンの生成が期待できる CIモードで検討を行いま した。

フタル酸エステル類の標準溶液をCIモードで分析したクロマトグラムを図-7に示します。



図 - 7 CIスキャンモードによるフタル酸エステル類標準液のTIC

2010年 群馬県分析研究会 会報 第 36 号 別刷

各フタル酸エステル類の成分のマススペクトルを図-8に示します。



図-8 各フタル酸エステル類のCIモードにおけるマススペクトル

各フタル酸エステル類の分子イオン+1 (M+1)のイオンが検出された事から CI 分析が可能 であると考え検討を進めました。

実サンプル+標準液に付いて CI SCAN モードで分析を行いました。 その結果を図 - 9 に示します。



図-9 CI SCAN モードによる実サンプル+標準液のクロマトグラム

EIの SCAN モードや EIの MS/MS モードと比較して DNOP の検出について大幅な改善が認められましたが夾雑物の影響が完全に除かれたとは考えられませんでした。 そこでフタル酸エステル類の M+1 をプリカーサイオンとして MS/MS 分析行いました。 その結果を図 - 10 に示します。



図-10 CI MS/MS モードによる実サンプル+標準液のクロマトグラム (m/z=149)

EI SCAN や EI MS/MS、CI SCAN モードでは夾雑の影響で確認が困難であった DNOP のピークを感度良く検出する事が出来ました。

以上の結果から定量イオン付近に大量の夾雑イオンの溶出があるサンプルの場合、一般的 に有効と考えられる MS/MS モードでも夾雑を取り除く事が出来ない場合があることが確認 できました。

しかし分析対象となる分子イオンの質量数と夾雑イオンの質量数の差に着眼し M+1 をプリ カーサイオンとして CI MS/MS モードで分析する事によってマトリックスリッチなサンプ ルであっても分析が可能である事が確認できました。

また、今回確認できた条件を元に実サンプルに 10~1000ppb の標準液を添加し検量線を作成し直線性を求めた結果いずれの成分についても相関係数 0.995 以上を確保する事が出来ました。

また、実サンプルに 500ppb の標準液を添加したものを使用して 5 回測定を行い再現性の確認を行いましました。

その結果得られた CV%は概ね 10%以内と安定した結果が得られました。

使用したイオントラップ GC-MS と分析条件は以下の通りとなります。

分析装置:バリアン社製GC-240MS(内部イオン化モード)

カラム:VF5m s 0.25mm×30m df=0.25mm

GC 条件

インジェクター温度:280℃

カラムオーブン温度:60℃ (2min) - (30℃/min) →150℃ - (15℃/min) →310℃ (10min) スプリットレスインジェクション

カラム流量:1.2mL/min(高圧注入:40psi1分)

MS 条件

イオン源温度:200℃

トランスファライン温度:300℃

マニホールド温度:40℃

イオン化法: CI (ポジティブモード、イオン化試薬:メタノール)、EI

オプション: クイックスイッチバルブ(温度: 300℃)

物質名	プリカーサイオン	Excitation Storage Level	CID 電圧	定量イオン
DEP	279	90	3.20	149
BBP	313	90	2.00	149
DEHP, DNOP	391	100	1.00	149

謝辞

CI及び MS/MS に関するデータの取得に関ましては

バリアンテクノロジーズ・ジャパン・リミテッド

科学機器本部 クロマトグループ 笠松 隆志氏を始め皆様のご協力により本報告を行う 事が出来ました、心より感謝いたします。

以上