

イオントラップ型 GC-CI-MSMS による微量有機成分測定 の 検討

株式会社 環境アシスト 中 塙 洋 司

【はじめに】

近年 RoHS 指令による PBBs 及び PBDEs の規制、米国消費者製品安全改善法 (CPSSIA) に関連するフタル酸エステル類の規制、REACH による SVHC (高懸念物質) に関する規制等、工業製品中の有機化合物の規制がクローズアップされています。

環境アシストでは EU 圏で健康被害をもたらし、2009 年 5 月より EU において規制が開始された DMF (フマル酸ジメチル) の GC-MS による測定方法に付いて検討を行いましたのでご報告いたします。

DMF は革製品及び家具等の防カビ剤として使用されておりましたが高アレルギー性物質であるということから現在では EU をはじめ、各国で規制が行われています。

EU においては 0.1mg/kg という規制値が設定されていることから基準値の 1/10 の濃度である製品濃度 0.01mg/kg の定量下限を目標に検討を行いました。

分析フローを図-1 に示します。

測定対象物である DMF は非常に強力なアレルギー物質であるため、安全を考慮してロータリーエバポレーターや窒素パーズによる濃縮操作を極力避けた前処理の検討を行いました。

その結果抽出液の DMF 濃度は 1ppb 以下を確保する必要がありました。



図-1 フマル酸ジメチル測定フロー

【EI-MS による検討】

イオントラップ GC-MS による EI-MS モードでのクロマトを示します。

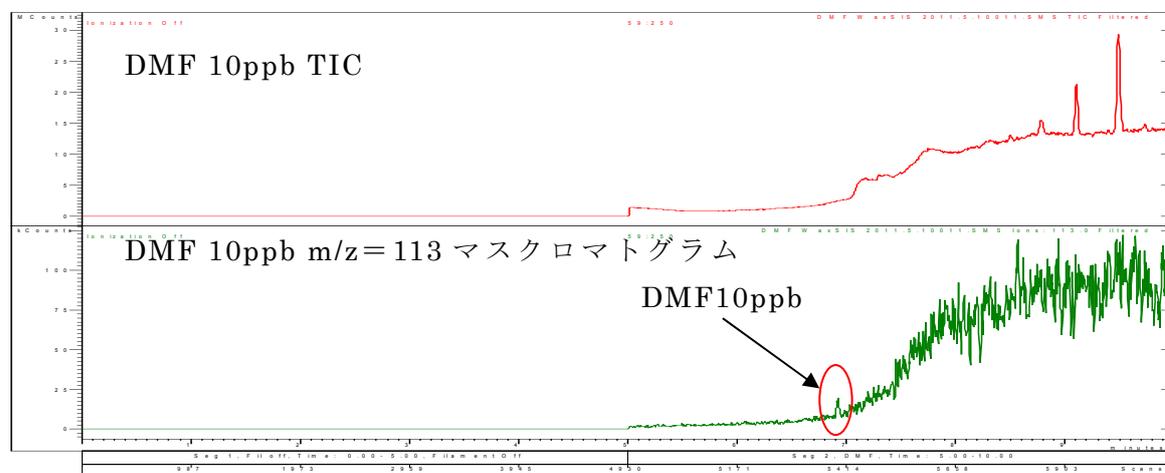


図-2 DMF 10ppb EI-MS クロマトグラム

DMF10ppb のピークは図-2 に示すとおり S/N 比から考えても検出限界に近いピークであり、EI-MS モードでの定量下限を確保する事は困難であると考えられました。

【EI-MSMS による検討】

SN 比の向上を期待して MSMS モードでの測定を検討しました。

図-3 に MSMS モードでのマスクロマトグラムと DMF の MSMS 測定時のスペクトラムを示します。

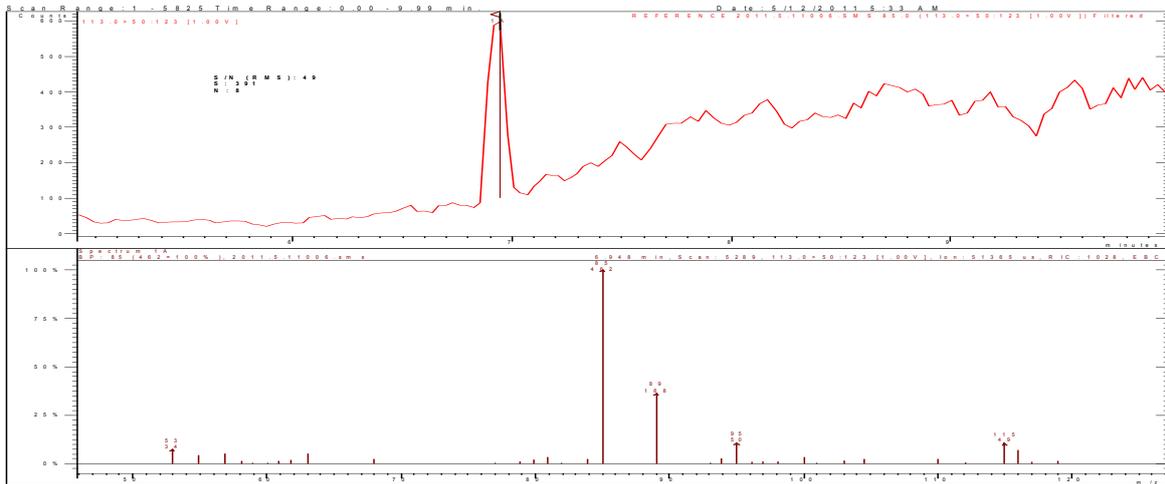


図-3 10ppb DMF EI-MSMS モード測定クロマトグラム

MSMS モード測定によって若干 SN 比の改善は認められましたが、10ppb の SN 比は 49 と 1ppb の定量下限を満足できる結果ではありませんでした。

【イオン化法の検討】

イオン化の違いによる感度の差異について検討を行いました。

CI (化学イオン化) によるイオン化は分子イオンにプロトンが付加した $m+1$ のイオンが主に生成され、フラグメンテーションが起こりにくいことから MSMS 測定ではプリカーサイオン量の増加が期待され感度的に有利に働くと考えました。

図-4 に 100ppb の DMF を EI (電子イオン化) 及び CI で行ったクロマトグラムとスペクトラムを示します。

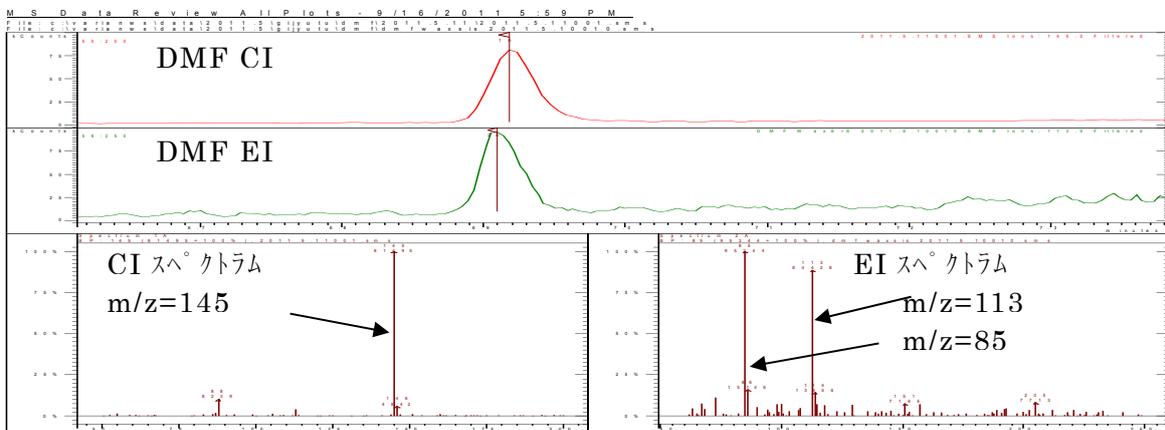


図-4 DMF 100ppb EI 及び CI クロマトグラム

EI の場合は DMF から -O-CH₃ が開裂したと考えられる m/z=113 及び -CO-O-CH₃ が開裂したと考えられる m/z=85 がフラグメントイオンとして観測されているのに対して CI では m+1 である m/z=145 が大量に生成されていることが確認されフラグメンテーションは殆ど起こっていないことが確認できました。

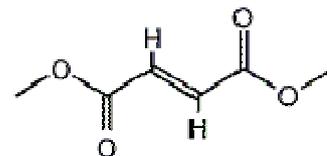


図 - 5 DMF 構造式

以上の点から m/z=145 をプリカーサイオンとして CI-MSMS の検討を行うこととしました。

【CI-MSMS モードでの測定】

図-6 に CI-MSMS により測定した DMF のクロマトグラムを示します。

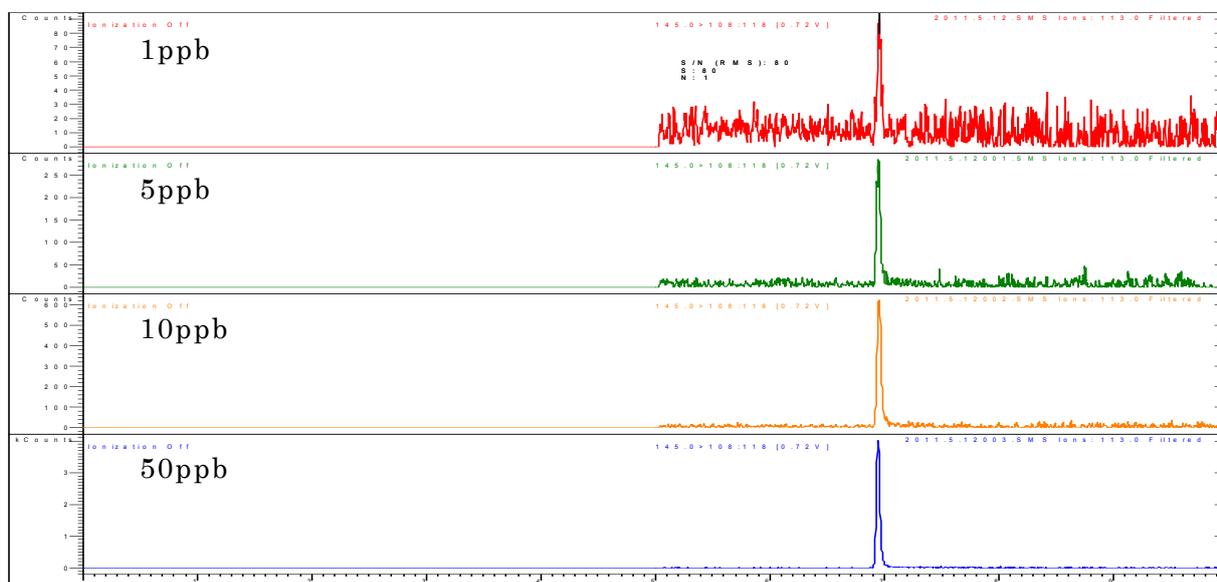


図-6 CI MSMS による DMF 測定クロマトグラム

EI-MSMS 測定時における DMF 10ppb の SN 比が 49 であったのに対して CI-MSMS 測定時における DMF 1ppb の SN 比は 80 と感度が向上し、十分測定できるレベルにあることが確認できました。

また 1~50ppb の範囲における検量線の直線性に付いても R²=0.999 以上を確保することが出来定量性に付いても十分なレベルにあると考えられました。

また実サンプルにおける添加回収試験においても 95%以上と良好な DMF の回収が認められました。

【まとめ】

GC-MSMS 測定の主流は EI 測定ですが、CI 測定と MSMS の組み合わせには様々な可能性が有ると考えられます。

EI-MSMS 測定のイオン化によってプリカーサイオンがいくつかのパターンに開裂するため、ターゲットとなるプリカーサイオンの発生量は元の化合物量と比較すると減少すると考えられます。

しかし CI-MSMS 測定の場合にはフラグメンテーションはほとんど起こらず m+1 のイオ

ンが 100% 近く発生しそのイオンをプリカーサイオンとして利用できるため感度的に CI-MSMS 測定が有利であると考えられます。

また EI-MSMS ではイオン源に導入しイオン化しターゲットとなるプリカーサイオンを再度フラグメンテーションさせてプロダクトイオンを得るため、測定する化合物が DMF の様に分子量が小さい場合の MSMS 測定はプリカーサイオンの分子量が小さくなりすぎてうまく測定できなくなる可能性があります、しかし CI-MSMS 測定の場合プリカーサイオンは $m+1$ となり、結果的にプロダクトイオンの分子量が大きくなるため測定に有利に働く可能性が高いと考えられます。

またイオントラップ MS 測定の特徴である MS n 測定時にも CI-MSMS モードによる $m+1$ をプリカーサイオンとする事によって MS n の回数を増やすことが期待できるため、高マトリックスサンプル中の微量成分測定時に質量数分離出来る可能性が高くなると考えられます。

最後に、今回の CI-MSMS 測定条件を以下に示します。

測定機器：バリアン社製 450GC 240MS

カラム：InertCap WAX カラム長 30m カラム内径 0.32mm 膜厚 0.5 μ m

昇温条件：45°C 2.5 分保持→40°C/分→250°C 5 分保持

キャリアガス：He 1.5ml/分 流量一定モード

注入方法：パルスドスプリットレス注入

注入口温度：250°C

MS 条件：MSMS 測定 Precursor Ion $m/z = 145$ Product ion $m/z = 113$

Emission Current 10 μ Amps

GC インターフェース温度：250°C

トラップ温度：220°C

マニフォールド温度：45°C

イオン化方式：内部イオン化 液体 CI (メタノール)

以 上