

GC/MS/MS を用いた極微量有機成分の高感度分析

竹本 紀之、小野寺 理佐
有機分析化学研究部

要旨 試料中の極微量有機成分の定量に GC/MS/MS (SRM 法) を用いることで、従来法の GC/MS (SIM 法) では達成できなかった高感度分析が可能である。ここでは、GC/MS/MS (SRM 法) の特徴と分析例を紹介し、SRM 法が極微量成分の高感度分析に有効であることを示す。

1. はじめに

ガスクロマトグラフ (GC) と質量分析計 (MS) を連結した GC/MS は、様々な分野において定性、定量分析に用いられている。質量分離部には四重極型のほか、高い質量分解能を有する磁場型、飛行時間型などがあるが、工業材料分野における定量分析では、一般的に汎用的な四重極型 GC/MS の SIM 法 (Selected Ion Monitoring) が用いられている場合が多い。あらかじめ設定したイオン (m/z) をモニターすることで高感度検出する手法であるが、目的成分と同じ検出位置に夾雑成分由来の同じイオン (m/z) が検出され、正確な定量が困難なケースもある。

本稿では、GC にトリプル四重極型質量分析計を連結した GC/MS/MS の SRM 法 (Selected Reaction Monitoring) の高選択性・高感度定量についての分析例を紹介する。

2. トリプル四重極型質量分析計

トリプル四重極型質量分析計の構成を図 1 に示す。

GC により分離された試料成分はイオン源にてイオン化され、質量分離部 (Q1) に導入される。Q1 では特定イオンのみを通過させ、コリジョンセル (Q2) でアルゴンなどの不活性ガスと衝突誘起解離させる。生

じたプロダクトイオンのうち、特定イオンのみを次の質量分離部 (Q3) で選択し、これを検出する。夾雑成分由来のイオンが Q1 を通過しても、プロダクトイオンが異なれば Q3 で分離されるため、夾雑の影響が低減できる。

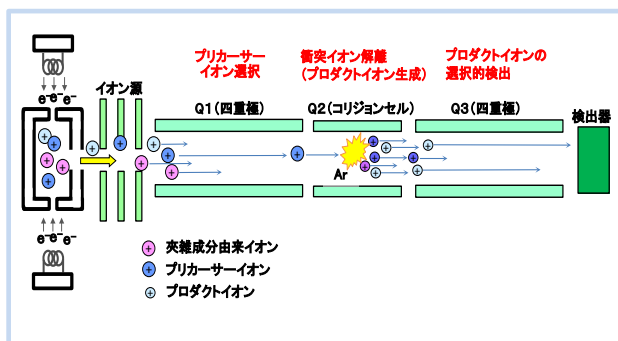


図 1 トリプル四重極質量分析計

3. 工業材料分野への応用展開

工業材料分野においては、添加剤や劣化生成物の微量定量が求められる場合が多い。このような分析に SRM 法を適用することで、高感度で精度の高い定量が可能となる。

3.1 標準溶液を用いた感度比較

磁場型 GC/MS の SIM 法、トリプル四重極型 GC/MS/MS の SIM 法 (Q3 のみ使用) および同 SRM 法の感度比較のため、光重合開始剤である 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンおよび 2-ベンゾイル安息香酸メチル

(いずれも 10 ng/mL, エタノール/水 (1/1) 溶液) を測定した (図2)。

トリプル四重極型 GC/MS/MS の SIM 法と SRM 法との比較から、2成分とも SRM 法で S/N が飛躍的に向上していることが確認された。高い質量分解能を有し高感度である磁場型 GC/MS の SIM 法と比較しても、SRM 法の特徴である高選択性が示された。

表1 BHT 定量結果

走行距離 (km)	エンジンオイル中 BHT 濃度 (μg/g)	
	SIM 法	SRM 法
① 未使用	<20 (定量下限未満)	7
② 20,000	<20 (定量下限未満)	1
③ 40,000	<20 (定量下限未満)	1

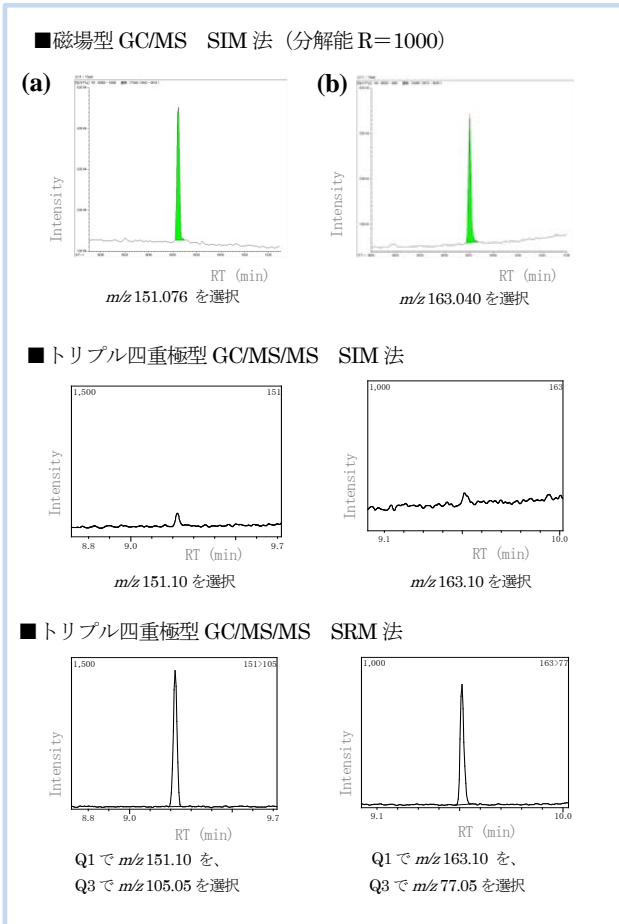


図2 光重合開始剤の分析

- (a) 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン
- (b) 2-ベンゾイル安息香酸メチル

3.2 エンジンオイル中微量成分の分析

エンジンオイルを GC で分析すると、クロマトグラム上で広範囲にわたって主成分 (主に炭化水素類) 由来のピークが分布して検出される。このピークが添加剤など含有成分の定量を妨害するため、シリカゲルカラムクロマトなど複雑な前処理を行う必要があった。そこで、選択性の高い SRM 法の適用を試みた。試料のエンジンオイルはクロロホルムで希釈したものを用い、含有される酸化防止剤 BHT (ジブチルヒドロキシルエン) の定量分析を行った。また、比較として SIM 法でも分析した。得られた結果を表1、図3に示す。

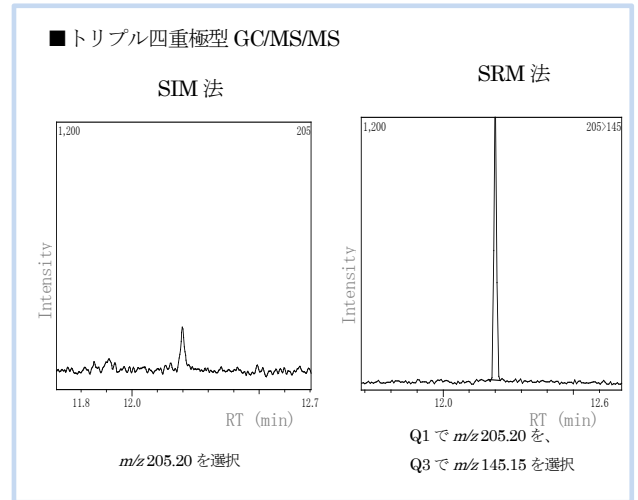


図3 BHT の分析 (試料③、40,000 km 走行品)

表1および図3から、SIM 法ではいずれも定量下限 (20 μg/g) 未満であるのに対して、SRM 法ではその高い選択性により 1 μg/g で十分な強度のピークが検出でき、クロマトグラムの S/N から、更に低濃度まで評価可能であることも示された。SRM 法を適用することにより、走行距離に対する BHT の減少を定量的に評価することができた。

3.3 フッ素テロマーアルコールの分析

2015年10月現在、POPs 検討委員会 (POPRC) において POPs 条約への追加が審議されている「PFOA とその塩及び PFOA 関連物質」のうち、PFOA 関連物質として挙げられている 8:2 FTOH (1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロ-1-デカノール) について、GC/MS/MS の SRM 法の適用を試みた。

弊社では 8:2 FTOH などフッ素テロマーアルコール類 (FTOHs) の微量定量には、電子親和性の高い化合物を高感度分析できる NCI (負イオン化学イオン化) の SIM 法を用いていた¹⁾が、今回、EI (電子イオン化) の SRM 法との比較を行った (図4)。

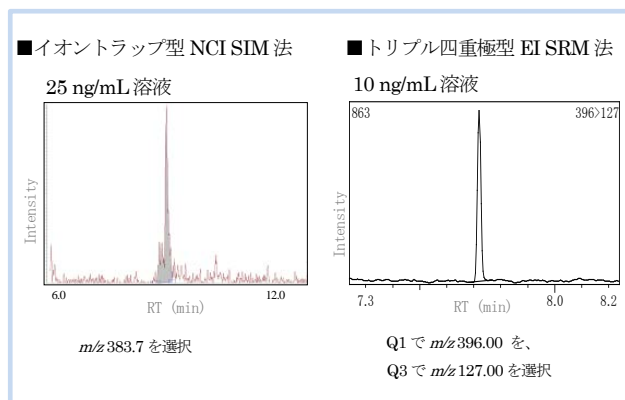


図4 8:2 FTOH の分析

図4に示す通り、EIのSRM法の方が高感度で検出できることが確認され、この他のFTOHsや類似のフッ素系化合物でも同様な傾向が認められた。

4. おわりに

本稿ではGC/MS/MSの特徴である高選択性・高感度について述べ、工業材料分野に応用展開した分析例を紹介した。

あらゆる分野での極微量定量のご要望にお応えすべく、今後も様々な技術を開発していきたい。

引用文献

- 1) 大久保賢治, The TRC News, No.102, 39 (2008).

竹本 紀之 (たけもと のりゆき)

有機分析化学研究部

有機分析化学第2研究室 研究員

小野寺 理佐 (おのでら りさ)

有機分析化学研究部

有機分析化学第2研究室