

Agilent 6475 LC/MS システムを使用した リン酸トリス（イソプロピルフェニル）の分析

著者

滝埜昌彦

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 6475 トリプル四重極 LC/MS (LC/TQ) を使用したリン酸トリス（イソプロピルフェニル）の分析について紹介します。

リン酸トリス（イソプロピルフェニル：以下 PIP）はポリ塩化ビニル（PVC）などの樹脂製品に可塑剤や難燃剤の用途で使用される添加剤です。2021 年 1 月、米国環境保護庁（US EPA）の有害物質規制法（TSCA）に基づき、含有する製品や成形品の製造や流通の規制が発表され、その分析の需要が高まっています。先行研究¹⁾では GC/MS による PIP の分析について報告しました。一方、LC/MS を使用した方法は高感度分析が可能なることから GC/MS に代わる分析法として期待できます。そこで、Agilent 6475 トリプル四重極 LC/MS を使用した PIP の分析法を検討しました。その結果、PIP を検出限界 0.1 ng/mL 以下と高感度で分析でき、直線性、再現性も良好でした。さらに、プラスチック製品についても測定を行いました。

はじめに

リン酸トリス（イソプロピルフェニル）（PIP）（CAS No. 68937-41-7、26967-76-0）はポリ塩化ビニル（PVC）などの樹脂製品に可塑剤や難燃剤の用途で使用される添加剤です。2021年1月、米国環境保護庁（US EPA）は有害物質規制法（TSCA）の第6条（h）項に基づき、難分解性、生体蓄積性および毒性（PBT）を有するPIPを含む5物質について、これら成分を含有する製品や成形品の製造や流通の規制を発表しました。そこで本報ではトリプル四重極 LC/MS を使用した分析法の検討を行いました。プラスチック試料は、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。

実験

PIP 標準品は Santa Cruz Biotechnology 社製を使用しました。検量線用標準液は原体をアセトンで溶解して 1 µg/mL 溶液を調製し、適宜メタノールで希釈しました。プラスチック試料の前処理は、先行研究で提案された前処理方法²⁾で行いました。試料バイアルは不活性ガラスバイアルを使用しました。

測定条件

システム

1290 Infinity II Flexible Pump (G7104A)
 1290 Infinity II Multisampler (G7167B)
 1290 Infinity II Multicolumn Thermostat (G7116B)
 6475 Triple quadrupole LC/MS system

PIP のトリプル四重極 LC/MS による測定条件は表 1 に示した通り、C18 カラムを用いた 2 mM 酢酸アンモニウムを含む LC/MS 用超純水（移動相 A）とアセトニトリル（移動相 B）によるグラジエント分析で行いました。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）を使用し、表 2 に示した多重反応モニタリング（MRM）方式で測定しました。

表 1. PIP 類の LC/MS 測定条件

LC	Agilent 1290 Infinity II Prime LC System
カラム	ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD (2.1 mm×100 mm, 1.8 µm P/N : 959758-902)
流速	0.3 mL/min
移動相	A : 2 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B : アセトニトリル
グラジエント	30%B---(15 min) ---100%B/5 min
カラム温度	40 °C
注入量	3 µL
MS	Agilent 6475 Triple quadrupole LC/MS System
イオン源	Agilent Jet Stream (AJS) 正イオンモード
乾燥ガス	300 °C 10 L/min
シースガス	400 °C 12 L/min
ネブライザ圧	50 psi
キャピラリー電圧	4000 V
フラグメンタ電圧	100 V
ノズル電圧	0 V

表 2. 各 PIP 類の MRM 条件

化合物	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)		コリジョンエネルギー (eV)	
		定量イオン	確認イオン	定量イオン	確認イオン
(PIP-0) リン酸トリフェニル	327	77	152	40	40
(PIP-1) リン酸イソプロピルフェニルジフェニル	369	327	215	20	35
(PIP-2) リン酸ビス（イソプロピルフェニル）フェニル	411	327	369	30	20
(PIP-3) リン酸トリス（イソプロピルフェニル）	453	369	327	25	35

結果

標準液の測定

図 1 に PIP 標準液（10 µg/mL）の Scan モードによるトータルイオンクロマトグラム（TIC）を示しました。GC/MS の結果と同様¹⁾ TSCA で規制対象とされている PIP（ピーク 4）以外に、イソプロピルの数が 0 ~ 2 個の化合物が検出されました（ピーク 1 ~ 3）。ピーク 2 ~ 4 には異性体が検出されたため、今回は検出されたすべての化合物を測定対象としました。また異性体に関しては、同一化合物として扱いました。なお、これら異性体の存在比率は不明であるため、個別の定量は困難です。そこで前提として各化合物の濃度は PIP 標準液の濃度としました。

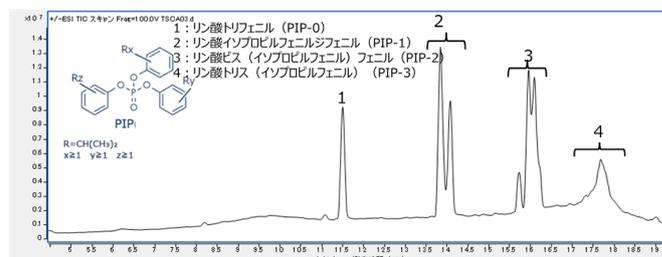


図 1. 各 PIP 類の TIC（濃度：10 µg/mL）

図 2 には各 PIP 類のマススペクトルおよびプロダクトイオンスペクトルを示しました。スキャンモードによるマススペクトルでは全化合物でプロトン化分子 (M+H)⁺ がベースピークイオンとして観察されました。従って、プロダクトイオンスキャンはこれらイオンをプリカーサーイオンとしました。これらの結果から観察された強度の強い 2 イオンをプロダクトイオンに設定しました。（表 1）

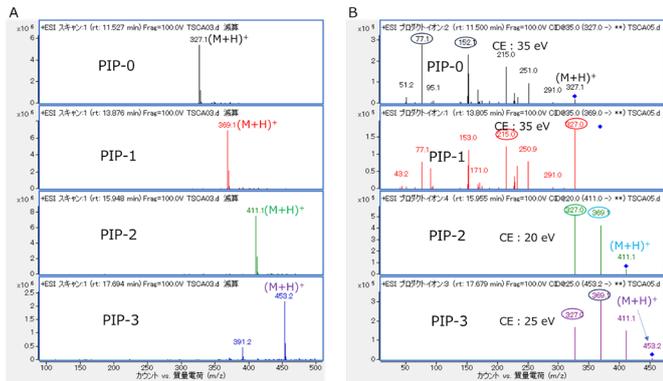


図2. 各 PIP 類のマススペクトル A : マススペクトル B : プロダクトイオンスペクトル CE : コリジョンエネルギー

感度、直線性および再現性

図3に PIP 標準液（濃度：0.1 ng/mL）の MRM クロマトグラムを示しました。各 PIP 類の濃度は不明ですが、今回使用した PIP 標準液濃度 0.1 ng/mL において全化合物の測定が可能でした。各 PIP 類の S/N を表3に示しましたが、22～93でした。

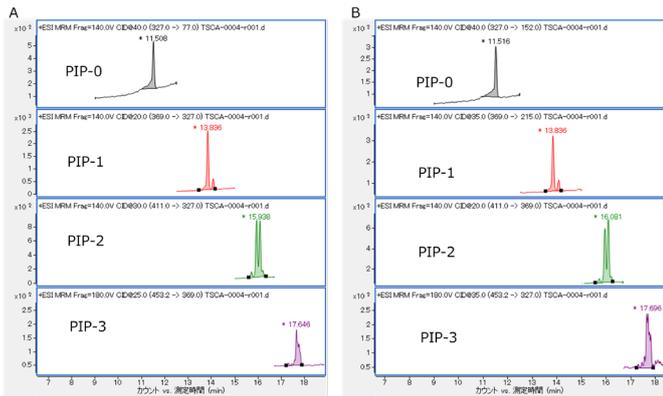


図3. 各 PIP 類の MRM クロマトグラム (PIP 標準液濃度：0.1 ng/mL) A : 定量イオン B : 確認イオン

表3. 各 PIP 類の S/N、直線性および再現性

化合物	S/N ¹	直線性 相関係数 ²	再現性 相対標準偏差 (%) ³
PIP-0	22	0.9999	1.38
PIP-1	37	0.9999	0.68
PIP-2	93	0.9999	0.46
PIP-3	38	0.9999	0.18

*1 : PIP 標準液濃度で 0.1 ng/mL

*2 : PIP 標準液濃度で 0.1～100 ng/mL

*3 : PIP 標準液濃度で 0.1 ng/mL n=5

図4に各 PIP 類の検量線を示しましたが、0.1～100 ng/mL の範囲で相関係数はすべて 0.9999 以上と良好でした。

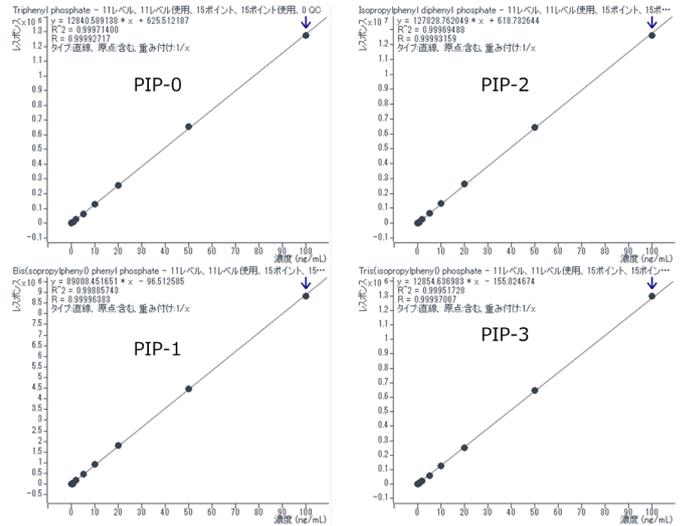


図4. 各 PIP 類の検量線 (PIP 標準液濃度範囲：0.1～100 ng/mL)

表4に PIP 標準液濃度で 0.1 ng/mL を 5 回測定した際の各 PIP 類の再現性を示しました。こちらも相対標準偏差で 0.18～1.38% と良好でした。

表4. プラスチック製品中各 PIP 類の総強度および相対強度

化合物	相対強度比 (%)			
	子供用玩具		ケーブルコード被膜	
	A	C	B	D
PIP-0	67.2	27.1	32.1	89.2
PIP-1	24.4	47.2	36.7	7.3
PIP-2	7.7	25.5	9.1	3.0
PIP-3	0.7	0.2	22.1	0.5
総 PIP ^{*4}	14266	78030	10624	93039

*4 : 各 PIP のピーク面積合算値

図 5 はプラスチック製品中 PIP 類のクロマトグラムを示しました。各 PIP 類の強度比は PIP 標準品とは異なり、製品によっても大きく異なっていました。表 4 に PIP 標準液と各プラスチック製品中 PIP 類の相対強度および面積合算値（プラスチック製品のみ）を示しました。

PIP 標準液では PIP-0 の相対強度は 5% 程度でしたがプラスチック製品中では 27.1 ~ 89.2% と高い値でした。各 PIP 類の LC/MS での感度が異なることが考えられますので、プラスチック製品中の各 PIP 類の面積合算値が PIP 類の総含有量と相関があるとは断定できません。ケーブルコード被膜の D が最も高い値で、B と比較して 9 倍程度高い値でした。

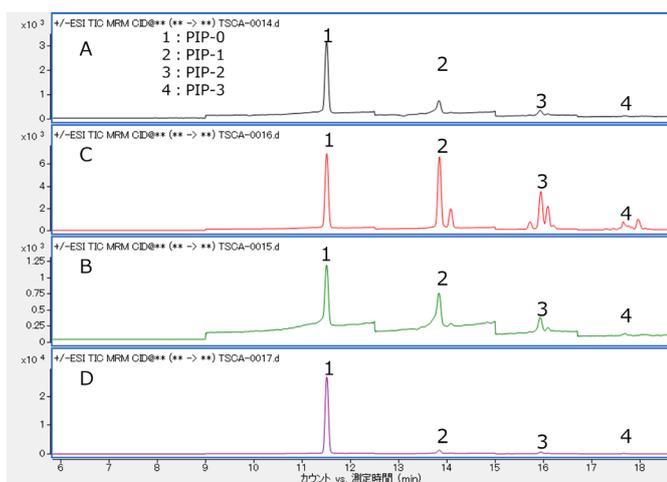


図 5. プラスチック製品中 PIP 類のクロマトグラム

まとめ

今回、PIP の測定法を確立し標準液を用いて感度、直線性および再現性を確認しました。感度は PIP 標準液濃度が 0.1 ng/mL で S/N が 20 以上でした。直線性は 0.1 ~ 100 ng/mL 濃度範囲で相関係数が 0.9999 以上、再現性は 0.1 ng/mL を 5 回測定した際の相対標準偏差で 0.18 ~ 1.38 % と良好でした。また、実試料としてプラスチック製品を測定した結果、PIP 類の検出を確認できたので、トリプル四重極 LC/MS は PIP の分析に適用可能と考えられます。

参考文献

- 1) 熱抽出-GC/MS を用いた高分子材料中のリン酸トリス（イソプロピルフェニル）の分析, 5994-4454JAJP
- 2) Agilent 6470 LC/TQ 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, 5994-5521JAJP

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマ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。

DE35580538

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2024
Printed in Japan, May 15, 2024
5994-7458JAJP