

GC-MSによる環境関連分析と新規イオン化法開発の 句

独立行政法人 産業技術総合研究
生活環境系特別研究体
竹田 さほり

めに

個別物質毎の分析
(手分析) から
比色法, 比濁法, ...

多成分同時分析
(機器分析) へ
GC-MS, LC-MS, ...

分析法の現状（１）

GC-MS：すでに公定法として採用(1993～)

揮発性有機化合物（有機塩素化合物、炭化水素、ベンゼン等）
農薬（有機塩素系等、揮発性のもの）
ダイオキシン類およびコプラナーPCB

GC-MS：公定法化に向けて検討中？

LC-MSを用いた化学分析法開発マニュアル(2000.4) >

大気中環境ホルモン等（フェノール類、農薬）
水中農薬（高極性、熱分解性のもの）
カルボニル化合物（DNPH誘導体として）

その他 >

多環芳香族炭化水素及びその酸化物
ジंकピリチオン、銅ピリチオン
ミクロシスチン、etc.

析法の現状（２）

Eの場合：GC, LCとの比較

	CE	LC	GC
対象物質	難揮発性	難揮発性	揮発性
分離能(理論段数)			
濃度感度		○	○
再現性		○	○
MSとの接続		○	
(主なイオン化法)	(ESI)	(ESI, APCI)	(EI, CI)

ESI-MSの接続（１）

電霧化イオン化法(EESI)の原理

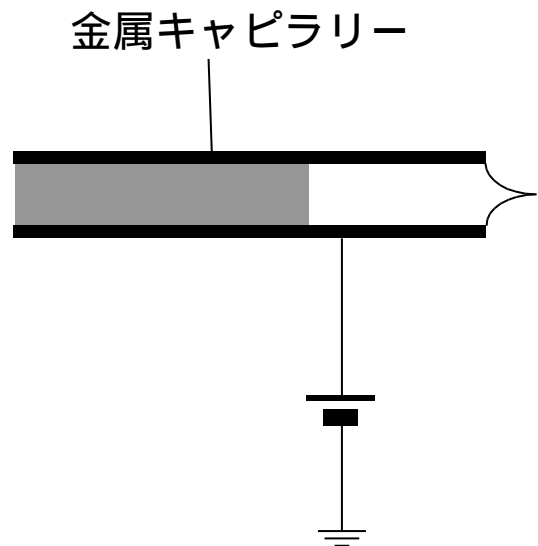
導電性の液体を細管に流し、
高電圧(数kV)を印加



帯電液滴の生成・噴霧

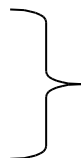


溶媒の蒸発・試料のイオン化



特徴

「ソフトな」イオン化
多価イオンの生成



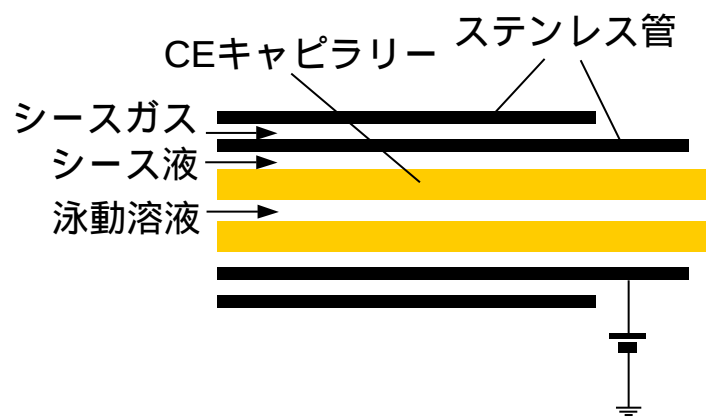
特にタンパク質・ペプチドの
分析に威力を発揮

ESI-MSの接続（２）

ESI-MSの主なインターフェース(I/F)

Heath Liquid Flow（最も汎用）

CEキャピラリーと同軸にシース液を混合し、電気的接触を行うとともに安定なスプレーを形成させる



Liquid Junction

ネットワークを用いてCEとI/Fを電氣的・物理的に切り離す

nanospray

CEのキャピラリー先端を尖らせ、シース液を用いずスプレーを形成

J. Fred Banks, *Electrophoresis*, **18**, 2255 (1997).

尾崎ほか、ぶんせき、**1999**, 161.

岡本ほか、クロマトグラフィー、**20**, 19 (1999).

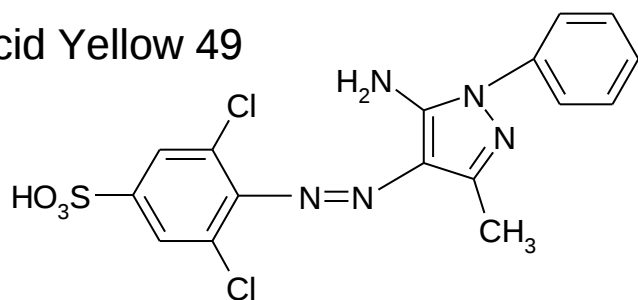
ESI-MSによる分析例 (1)

3市廃水中染料の分析

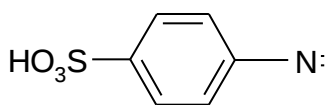
E.D. Lee, *et al.*, **Biomed. Environ. Mass Spectrom.**, **18**, 253 (1989))

対象 : Acid Yellow 49 (m/z 424)、Acid Red 14 (m/z 228) および
Acid Yellow 23 (m/z 233) の3種類の染料

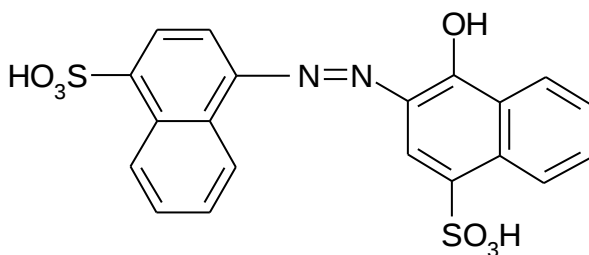
Acid Yellow 49



Acid Yellow 23



Acid Red 14



排水に各染料 5 ppmをスパイクし、検出に成功
(固相抽出の併用、MS/MSによる選択性の向上 (m/z 80=SO₃⁻))

ESI-MSによる分析例（２）

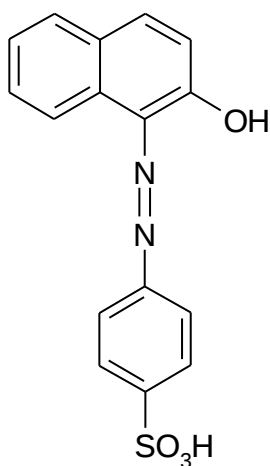
モデル染料の湿式酸化分解生成物の分析

(S. Takeda, *et al.*: *J. Chromatogr. A*, **853**, 503 (1999))

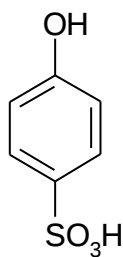
対象：オレンジ (m/z 327.3) 分解試料

CE-ESI-MSにより得られた分解生成物ピーク：m/z 172.8, m/z 164.1
および m/z 200.8

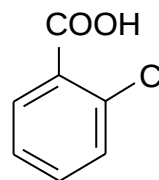
→ 生成物推定、CE-UV/DADによりピーク同定



オレンジ (m/z 327.3)



p-フェノールスルホン酸
(m/z 173.2)



o-フタル酸
(m/z 165.1)

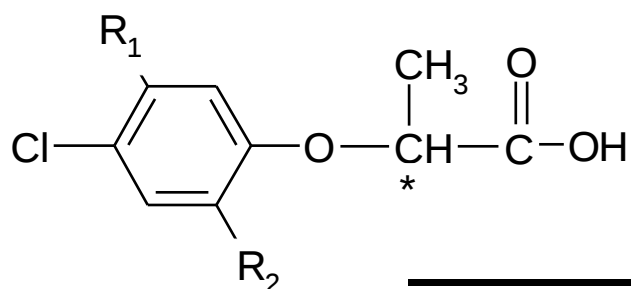
p-スルホン酸
(m/z 201.1)

ESI-MSによる分析例（３）

酸性農薬（フェノキシ酸系除草剤）の分析

（ K. Otsuka, *et al.*, *J. Chromatogr. A*, **817**, 75 (1998) ）

対象：以下の３種類のフェノキシ酸系除草剤



	R ₁	R ₂	pK _a	m/z
Dichloroprop	H	Cl	3.3	233
Fenoprop	Cl	Cl	3.2	267
Mecoprop	H	CH ₃	3.4	213

→ シクロデキストリン誘導体の添加により、３種類同時に光学分割を達成

ESI-MSによる分析例（４）

クロロフェノール類の分析

（ O. Jáuregui, *et al.*, *J. Chromatogr. A*, **896**, 125 (2000) ）

対象：１～５置換のクロロフェノール計１７種類

異性体の分離と、MSおよびMS/MSによる検出

対象とした異性体 / 分離できた異性体

１置換体：３／２、２置換体：６／６、３置換体：６／６、４置換体：２／２
５置換体：１／１（４置換体は３種類存在するが、２種類のみ検討）

検出下限（mg/ml）

UV/DAD: 0.3 ～ 2.0

MS: 0.5 ～ 10.0

MS/MS: 0.7 ～ 10.0

ESI-MSによる分析例（５）

アニオン性界面活性剤の分析

（田中ほか、分析化学、**47**, 563 (1998)）

対象：Sodium polyoxyethylene(2) dodecyl ether sulfate
(SBL-2N-27; $C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_2-SO_3Na$)

エトキシ基の数が異なるもの、あるいはアルキル基の炭素数が異なるものが不純物として含まれている

紫外吸収がないため、UVでの検出が困難

エトキシ基の数が異なる $C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_{0\sim 9}-SO_3Na$ を
分離、検出

アルキル基の炭素数・エトキシ基の数が異なる
 $C_{14}H_{29}-O-(CH_2CH_2O)_{0\sim 2}-SO_3Na$ を分離、検出（極微量）

以外のイオン化法を用いたCE-MSの開発

ESIの特徴

「ソフトな」イオン化 イオン化しにくいものには不向き

検討されている他のイオン化法

- APCI（大気圧化学イオン化法）
霧化した試料分子をコロナ放電によりイオン化
- EI（電子イオン化法）
気体状の試料分子を熱電子によりイオン化
- Frit-FAB（フリット-高速原子衝撃法）
試料とマトリックスを混合し、フリットからしみ出させたところにアルゴン等の高速原子を当ててイオン化

APCI-MS (1)

SIで噴霧後、APCIによるイオン化
不揮発性塩・界面活性剤を用いるミセル動電クロマト
グラフィー(MEKC)-MSへの適用

酸ドデシルナトリウム / リン酸塩緩衝液を用いたフタル酸
ステルの分析 (K. Isoo, *et al.*, *Electrophoresis*, **22**, 3426 (2001))

フタル酸ジエチル (m/z 223)、フタル酸イソプロピル (m/z 251)
およびフタル酸ジブチル (m/z 279) の3種を分離、検出

(これらの化合物は電荷を持たないため、イオン性界面活性剤を
加えてMEKCモードとしなければ分離困難)

MEKCで高効率濃縮が行えるSweeping法の適用により、1ppmで
ピーク検出が可能 (通常導入の約600倍の感度)

APCI-MS (2)

CE用のAPCI I/Fの改良 (ESIのSheath Liquid Flow方式と同様)
直接導入における感度の向上

クロロフェノール異性体の信号強度の比較

(S. Takeda, *et al.*, *J. Chromatogr. A*, **924**, 415 (2001))

ESI (100 mg/l, 4 ml/min) に対する APCI (1 mg/l, 10 ml/min) の
信号強度

2,x-置換体 : ESIの8 ~ 10倍

3,x-置換体 : ESIとほぼ同等

絶対量からみて、APCIの方が感度が高く、また、異性体間の
感度差が少ないのではと考えられる

CEへの適用 (まだ未達成) が今後の課題

EI-MS

SIで噴霧後、EIによるイオン化
フラグメンテーションによる構造情報(= GC-MS)

ピリジンのフラグメントイオンによるフェログラム

(N. Ikuta, *et al.*, *Anal. Sci.*, **17**, i933 (2001))

m/z 79 のほか、50, 51, 52, 53 でもそれぞれピリジンのピークを

79 : $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{+\bullet}$ (親イオン)

50 : $\text{C}_4\text{H}_2^{+\bullet}$

51 : C_4H_3^+

52 : $\text{C}_4\text{H}_4^{+\bullet}$

53 : C_4H_5^+

} (フラグメントイオン)

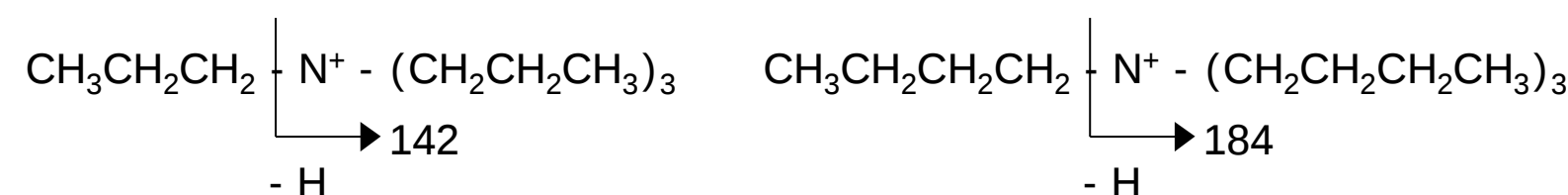
Frit-FAB-MS

絡を介してI/Fと接続：不揮発性塩の使用、構造情報

ン酸塩緩衝液を用いたテトラアルキルアンモニウム塩の分析
(山田ほか、分析化学、**50**, 523 (2001))

テトラ-*n*-プロピルアンモニウム (m/z 186)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (m/z 242) の 2 種類を分離・検出

MSスペクトルではそれぞれプロピル基およびブチル基が 1 つずつ外れた m/z 142 および m/z 184 のピークも検出されている



まとめ

CE-MSにおいて期待される環境関連分析

- 極性の高い物質の分析
- 光学異性体をはじめとする異性体分離
- 小型化（チップ化）によるオンサイト計測

今後の課題

- 濃度感度の向上
 - イオン化効率・導入効率の改善
 - 濃縮法との組合せ
- MSとの接続に特化したCE装置の開発