

2G0945

オンライン前処理、還元法を用いたニトロアレーン分析システムによる自動車排ガス中のニトロアレーンの選択的検出とLC/MSへの応用

○工藤憲一、垣見英登、坊之下雅夫、斎藤宗雄（日本分光）

【はじめに】 大気中に存在するニトロアレーンは多環芳香族炭化水素より変異原性が強いとされている。これらの主な発生源としては、ディーゼル機関のしめる割合が大きいと考えられているが、自動車排気ガスでは多環芳香族炭化水素やその他妨害成分により、前処理なしでの分析は難しい。したがって、これらを高感度かつ選択的に測定することは重要な課題となる。

我々は、先にオンラインで前処理および還元を行える全自動ニトロアレーン分析システムを開発し、ニトロピレン(NP)およびジニトロピレン(DNP)を高感度かつ選択的に分離定量し報告した^[1]。さらに、本システムの特徴を生かして、MSを検出器としてNPの同定を試みたので報告する。

【方法】 ニトロアレーン分析システムは日本分光LC-900シリーズで構成した。MSはPlatform LC (Micromass)を用いた。前処理カラムにNPak-P、還元カラムにNPak-R、分離カラムにNPak、いずれも日本分光製を用いた。移動相は0.1%DEA H₂O/MeOH(50/50)とMeOHを用いた。MSによる検出はDEAの変わりにアンモニアを、イオン化モードにAPCI⁺を用いた。LC-MSの流路図をFig. 1に示す。実際の分析は図中4で注入された試料をC1により分離し、目的成分より早く溶出する成分を除く。次に、6のバルブを切り替え、C1に残された成分をバックフラッシュし、C2のカラムに導きニトロ基をアミノ基に還元する。さらに、2および5でグラジエント溶出を行いC3カラムで分離する。この時、還元されたアミノアレーンは他の多環芳香族炭化水素より早く溶出し、夾雑成分と完全分離し、妨害されることなくMSにより検出できる。

【結果および考察】 ニトロアレーン分析システムにより得られた蛍光検出のクロマトグラムを示す。標準試料(DNP, NP)をFig. 2(A)に、ディーゼル排ガスのクロマトグラムをFig. 2(B)に示す。(B)ではNP(AP)が他成分と分離し、選択的に検出された。また、オンライン前処理を行わないシステムでのディーゼル排ガスクロマトグラムをFig. 2(C)に示す。これら両方法でのマスクロマトグラム($m/z=208$)をFig. 3に示す。前処理を行わない分析(Fig. 3B)では夾雑成分の影響が大きく、検出できなかったのに対し、前処理カラムを用いることにより、図中(A)のようにNPのピークを検出できた。その時のマススペクトルをCに示す。本システムでは300pgでS/N値4であった。さらに、ニトロ基を持つ成分と考えられるピークが検出できた。

現在のMSの感度では未知試料中の微量成分の検出においては濃縮操作が必要となる。さらに、オンラインで試料の濃縮を行えば種々のニトロ多環芳香族の検出が可能になり、フラグメントトイオンを解析することで標品のないニトロアレーンの構造の推定也可能になり得ると考えられる。

[1]工藤ら、第7回環境化学討論会要旨集、P208(1998)

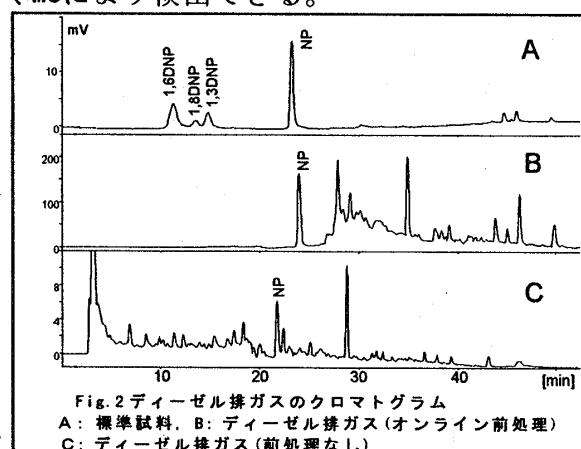
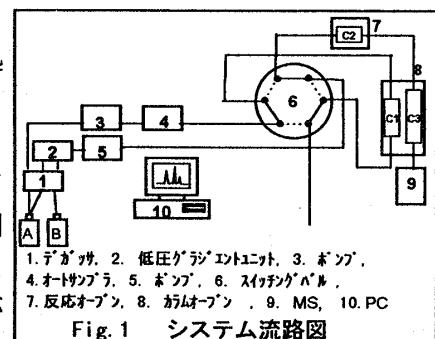


Fig. 2 ディーゼル排ガスのクロマトグラム
A: 標準試料, B: ディーゼル排ガス(オンライン前処理)
C: ディーゼル排ガス(前処理なし)

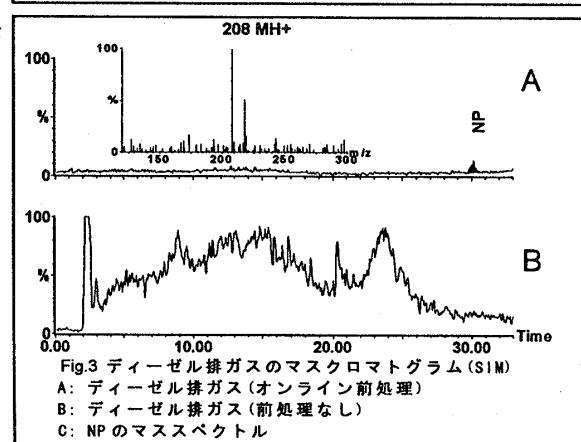


Fig. 3 ディーゼル排ガスのマスクロマトグラム(SIM)
A: ディーゼル排ガス(オンライン前処理)
B: ディーゼル排ガス(前処理なし)
C: NP のマススペクトル