

GC-MS GCMS-QP™2020 NX

GC-MSによる車両塗料中のハロゲン化炭化水素11種とグリコールエーテル及びエステル類8種の分析

東 祐衣*1、Yi Wei Fang *2

*1：株式会社島津製作所、*2：島津企業管理（中国）有限公司

ユーザーベネフィット

- ◆ 約22分で19の化合物を簡便・迅速・効率よく一斉分析できます。
- ◆ Scan測定を用いているため定量に使用するイオンを分析後に変更するなど、フレキシブルな対応が可能です。

■はじめに

車両塗料には生産過程に様々な溶剤が使用されます。この塗料中に残留する溶剤は、環境と人々の健康に大きな影響を与えることが知られています。近年、中国では大気汚染防止の政策を強化し、塗料中の有機溶剤の含有量などに厳格な限度基準を示しており、中国向けに輸出製品を生産する企業は対応を求められています。

2020年3月に、中国の国家基準である『GB 24409-2009 車両塗料中の有害物質の制限量』の代わりに、新版『GB 24409-2020 車両塗料中の有害物質の制限量』が発表されました。本稿では『GB 24409-2020』中に参照文献として記載されている分析法GB/T 23992-2009、GB/T 23986-2009を参考にして、車両塗料中の11種類のハロゲン化炭化水素と8種類のグリコールエーテル及びエステル類の分析方法を確立しました。これにより迅速・簡便に車両塗料中のハロゲン化炭化水素、グリコールエーテル及びエステル類の含有量を測定すること可能です。



図1 ガスクロマトグラフ質量分析計
GCMS-QP™2020 NX

■標準試料の分析

メタノール溶媒を用いて、各化合物の標準試料を1、5、10、20、50、100 µg/mLの濃度に調製しました。また、内部標準試料には、Methyl tert-butyl ether、2-Bromopropane、Ethylene glycol monobutyl ether、Methyl Salicylateを使用して、いずれも終濃度が100 µg/mLとなるように標準試料に添加しました。10 µg/mLの標準試料を測定した際のTICクロマトグラムを図2に示します。また標準試料の測定結果一覧を表2に示します。

内部標準法を用いて作成した検量線の相関係数（r）は、測定した全ての化合物で0.999以上となりました。例として#1 Dichloromethaneのマスクロマトグラムと検量線を図3、図4に示します。

また、10 µg/mLの標準溶液を用いて面積比再現性を確認したところ、表2に示す通り、%RSD(n=6) < 5.0となり良好な結果を得ることができました。

■分析条件

分析条件は下記の通りです。

表1 分析条件	
Model	: GCMS-QP2020 NX / AOC-20i Plus
Injection Volume	: 1 µL
Injection Temp.	: 200 °C
Injection Mode	: スプリット
Split Ratio	: 10
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度一定 (25.4 cm/sec)
Column	: SH-Rtx™-624 (60 m × 0.32 mm I.D., 1.80 µm)
Column Temp	: 35 °C (2 min) – 10 °C/min – 120 °C – 30 °C/min – 230 °C (8 min)
Ion source Temp.	: 230 °C
Interface Temp.	: 230 °C
Ionization method	: EI
Measurement mode	: スキャン
Scan range	: m/z 20~250
Event time	: 0.3 sec

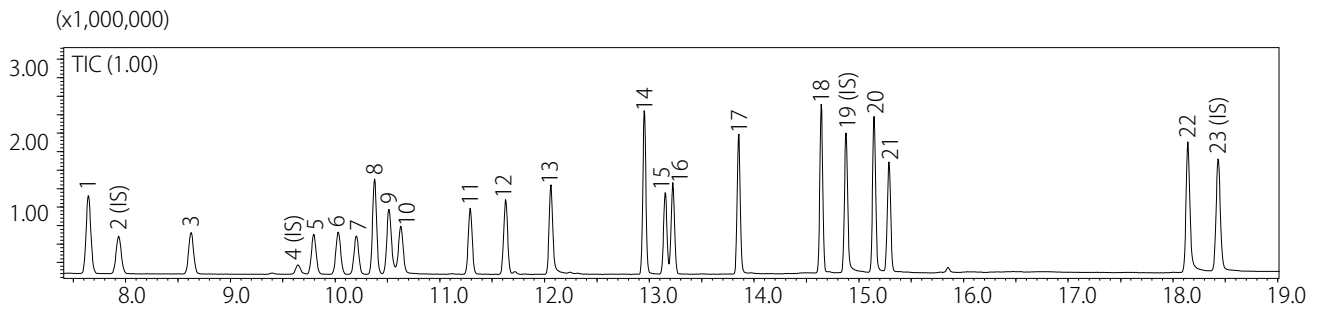


図2 11種類のハロゲン化炭化水素と8種類のグリコールエーテル類の混合標準試料のTICクロマトグラム (100 µg/mL)

表2 各化合物の標準試料の直線性、面積比再現性結果一覧

#	化合物名	保持時間 (min)	サンプルタイプ	定量、確認イオン	相関係数 (R)	10 µg/mL 面積比再現性 RSD%(n=6)
1	Dichloromethane	7.636	Target (1)	84、49、86	0.9994	0.99
3	1,1-Dichloroethene	8.616	Target (1)	63、27、65	0.9996	0.73
5	Trichloromethane	9.789	Target (2)	83、85、47	0.9995	1.6
6	1,1,1-Trichloroethane	10.024	Target (2)	97、99、61	0.9994	1.5
7	Carbon tetrachloride	10.196	Target (2)	117、119、121	0.9994	1.2
8	Ethylene glycol dimethyl ether	10.372	Target (2)	60、29、45	0.9994	2.4
9	Ethylene glycol monomethyl ether	10.519	Target (2)	45、29、31	0.9993	3.0
10	1,2-Dichloroethane	10.621	Target (2)	62、27、49	0.9995	0.97
11	Trichloroethylene	11.284	Target (2)	130、132、95	0.9995	1.6
12	1,2-Dichloropropane	11.622	Target (3)	63、39、41	0.9998	1.4
13	Ethylene glycol monoethyl ether	12.058	Target (3)	59、29、31	0.9992	2.3
14	Ethylene glycol diethyl ether	12.949	Target (3)	31、59、45	0.9997	2.4
15	1,1,2-Trichloroethane	13.147	Target (3)	97、83、99	0.9997	1.8
16	Tetrachloroethylene	13.219	Target (3)	166、164、129	0.9999	1.6
17	Ethylene glycol monomethyl ether acetate	13.850	Target (3)	45、43、58	0.9998	1.0
18	Ethylene glycol monoethyl ether acetate	14.638	Target (3)	43、31、59	0.9998	1.6
20	Diethylene glycol dimethyl ether	15.143	Target (3)	59、29、58	0.9998	0.85
21	1,2,3-Trichloropropane	15.284	Target (3)	110、39、75	0.9998	2.2
22	Triethylene Glycol Dimethyl Ether	18.139	Target (4)	59、58、29	0.9987	1.6
2	Methyl tert-butyl ether	7.925	ISTD (1)	73、41、43	—	—
4	2-Bromopropane	9.637	ISTD (2)	43、41、27	—	—
19	Ethylene glycol monobutyl ether	14.875	ISTD (3)	57、45、41	—	—
23	Methyl Salicylate	18.427	ISTD (4)	120、92、152	—	—

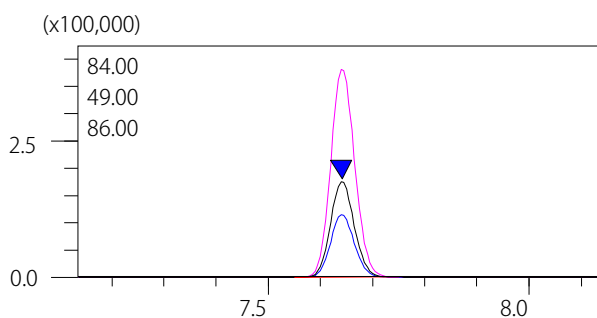


図3 Dichloromethaneのマスククロマトグラム (100 µg/mL)

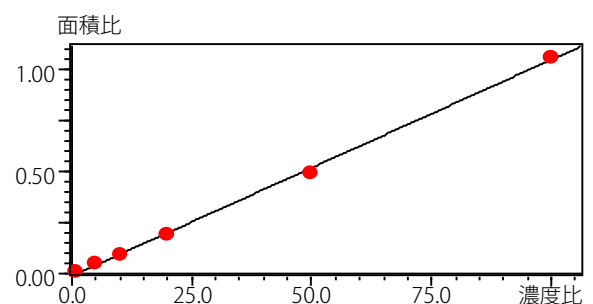


図4 Dichloromethaneの検量線

表 3 各化合物の添加回収率と回収率の再現性結果一覧

#	化合物名	回収率(%)						平均値 (n=6)	RSD% (n=6)
		1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目		
1	Dichloromethane	91.2	91.5	91.8	92.0	91.4	93.0	91.8	0.70
3	1,1-Dichloroethene	82.8	82.9	82.3	81.9	81.4	82.6	82.3	0.68
5	Trichloromethane	99.4	103	103	106	103	87.3	100	6.7
6	1,1,1-Trichloroethane	106	108	110	111	111	95.2	107	5.7
7	Carbon tetrachloride	105	110	109	112	111	93.5	107	6.4
8	Ethylene glycol dimethyl ether	99.2	102	102	107	102	85.2	99.6	7.6
9	Ethylene glycol monomethyl ether	103	103	101	100	99.9	87.0	99.1	6.1
10	1,2-Dichloroethane	104	105	103	104	105	89.1	102	6.1
11	Trichloroethylene	108	110	110	112	112	94.7	108	6.1
12	1,2-Dichloropropane	83.3	85.4	86.6	88.7	84.3	87.7	86.0	2.4
13	Ethylene glycol monoethyl ether	83.7	86.2	86.4	86.3	85.7	85.2	85.6	1.2
14	Ethylene glycol diethyl ether	86.3	88.4	89.9	88.4	85.5	87.4	87.6	1.8
15	1,1,2-Trichloroethane	91.6	94.9	95.9	98.1	94.7	97.3	95.4	2.4
16	Tetrachloroethylene	91.0	91.9	94.6	96.1	93.5	97.0	94.0	2.5
17	Ethylene glycol monomethyl ether acetate	81.8	80.3	80.7	80.8	80.2	81.0	80.8	0.71
18	Ethylene glycol monoethyl ether acetate	88.5	88.3	90.1	88.8	90.7	87.6	89.0	1.3
20	Diethylene glycol dimethyl ether	83.1	82.7	84.4	82.9	84.2	83.7	83.5	0.84
21	1,2,3-Trichloropropane	102	103	102	103	101	102	102	0.80
22	Triethylene Glycol Dimethyl Ether	80.2	81.6	80.8	80.5	81.1	81.6	81.0	0.69

■ 添加回収試験

試料 約1g (0.001gの精度) を10mLのメスフラスコに入れ、更に100µLの10000µg/mLの内標準混合溶液を加えてメタノール溶媒で10mLにメスアップしました。そしてボルテックスで混合した後、0.45µmのフィルターでろ過しました。これに標準試料200µgを添加し、添加回収試験を6回行いました。

添加回収試験結果を表3に示します。各成分の添加回収率は80.2～112%の間であり、また回収率の%RSD (n=6) は0.68～7.6%でした。よって添加回収試験においても良好な結果を得ることができました。

■ まとめ

ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2020 NXを用いて、GB/T 23992-2009、GB/T 23986-2009を参考にして、車両塗料中の11種類のハロゲン化炭化水素と8種類のグリコールエーテル及びエステル類を測定しました。

その結果、検量線の直線性、面積比再現性と添加回収試験において、良好な結果を得ることができました。

本手法により、車両塗料中の11種類のハロゲン化炭化水素と8種類のグリコールエーテル及びエステル類の含有量を簡便、迅速、正確に測定することが可能です。

本稿は、2020年に島津中国にて発行された内容です (GCM-365)。

GCMS-QPは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Rtxは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00026-JP 初版発行：2021年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021