

臭素化難燃剤: ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) の GC/MS 分析 (2) ～ JMS-700 と JMS-K9 による OcBDE の感度比較～

欧州連合(EU)では、環境汚染を未然に防ぎ、かつ資源の有効活用を目的とした廃電気電子機器リサイクル指令 (Waste Electrical and Electronic Equipment : WEEE) や特定危険物質の使用制限指令 (Restrictions on Hazardous Substances : RoHS) といった画期的な法整備が進められており、昨年の10月に両法案は調停委員会にて合意に達した。WEEE では、冷蔵庫をはじめとする大型家電製品から自動販売機までの 10 種類の電気製品が対象となり、また RoHS では、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、PBBs (ポリ臭素化ジフェニール) そして PBDEs の 6 種類の化合物が使用規制物質となっている。従って、これらの指令に関連して電気電子機器のどの部位に、どの程度の量の規制物質が使用されているかを把握することは、今後、これらの電気電子部品を廃棄・再資源化する場合には不可欠となる。また電気電子機器メーカーにとっては、RoHS の適用後の製品について、規制物質の含有の有無を確認する工程が必要となる。

難燃剤はプラスチック材料の中に添加、もしくは化学結合させることにより、燃焼速度の低下や抑制といった難燃効果を発揮させるための化学物質である。なかでも臭素系難燃剤は、他の難燃剤と比べて難燃効果や価格の点で優れているため幅広く使用されており、PBDEs はそのひとつである。PeBDEs は、環境汚染物質として人の健康への影響が懸念されているポリ塩素化ビフェニル (PCBs) やヘキサクロロベンゼン (HCB) といった塩素系化合物と化学構造が非常に類似しており、それらと同等の毒性を有することが懸念されている。さらに Noren, K らは、母乳中から検出された臭素系難燃剤の濃度が、経年的に増加傾向にあることを報告している。また臭素系難燃剤は、加熱や燃焼によって PBDDs/PBDFs を大量に生成することが実験的に認められている。

PBDEs の測定法は正確には確定していないが、適切な溶媒に溶解する溶媒抽出、もしくは非溶解性試料では粉碎後のソックスレー抽出等による前処理を行った後、GC/MS による測定が有力と考えられる。しかし、最も臭素が多く置換した 10 臭素化ジフェニルエーテル (DeBDE) では、分子量が 950 程度と大きくなるため、感度及びキャリブレーション等の点で注意が必要であり、QMS である JMS-K9 でも測定は可能であるが、やはり GCmate II や JMS-700 といった二重収束型の MS が性能的に有利である。

そこで今回、OcBDE を試料として、高分解能 MS である JMS-700 と QMS である JMS-K9 の 2 種類の装置を用い、それぞれの装置における検出感度の比較を行った。表1に比較検討内容と GC/MS 測定条件を示した。

測定対象化合物である OcBDE は、高分子量かつ高沸点化合物であるにもかかわらず、短い分離カラムの使用や急速な昇温条件等により、保持時間 13:35 という比較的短時間の溶出時間で検出された。図2に JMS-K9 で得られた 500ppb のマススペクトルを示した。臭素原子による特徴的な安定同位体のパターンが確認される。また、臭素分子が開裂した、 $[M-2Br]^+$ イオンがベースピークとなることが判る。

表 1 GC/MS 条件

試料	: 8 臭素化ジフェニルエーテル (OcBDE)
濃度	: 2, 10, 50, 100 及び 500ug/L (ppb)
装置	: 1. JMS-700 (二重収束型高分解能質量分析計) 2. JMS-K9 (四重極質量分析計)
GC	
使用カラム	: J&W DB-1 15m x 0.25mm (膜厚: 0.10µm)
カラム流量	: He, 2.0mL/min
昇温条件	: 150°C (1min) → 10°C/min → 300°C (5min)
インジェクター温度	: 300°C
注入量	: 2µL (Splitless)
MS	
イオン源温度	: 300°C
インターフェース温度	: 300°C
イオン化条件	: イオン化電圧: 40eV, イオン化電流: 300µA
加速電圧	: JMS-700: 10kV
分解能	: JMS-700: 1,000, JMS-K9: Unit resolution
測定モード	: SIM 法
	検出イオン: m/z 641.53, 643.53 799.35, 801.35,

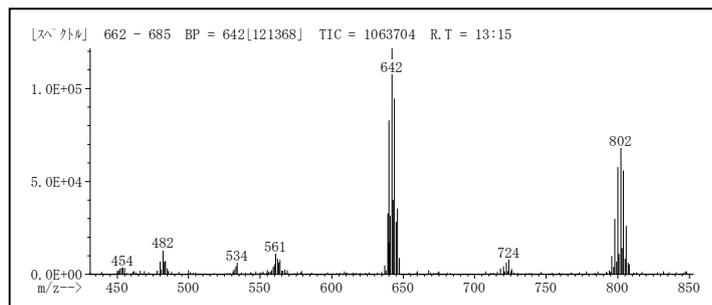


図1 JMS-K9 による OcBDE 500ppb のマススペクトル

次に各装置における、OcBDE の m/z 641.53 及び 643.53 による SIM クロマトグラムを図2に示す。また、図3には、両装置における検量線の結果を示す。

図2より、JMS-K9 では、最低濃度試料である 2ppb が検出限界という結果であった。一方 JMS-700 では、2ppb でも十分な S/N で測定されているとともに、さらに2桁程度の低濃度領域での検出が可能であることが判った。また、図3の検量線の結果から、両装置ともに良好な相関係数が得られており、十分な定量精度が確認された。

以上のように、高質量領域の測定となる臭素系難燃剤の分析において、QMS である JMS-K9 を用いた場合でも十分な検出感度を有していることが確認された。また JMS-700 では、検出感度がさらに2桁程度高い性能を有しており、臭素系難燃剤の全廃を目標とした場合に非常に有利である。また高質量領域における質量軸精度も高く、精密質量数による測定やキャリブレーションも容易である。さらに今回は測定データを示していないが、JMS-700 同様に二重収束型質量分析計でありながら卓上型の GCmate II は、検出感度では JMS-K9 より1桁程度高く、質量精度やキャリブレーションに関しても JMS-700 に準じており、価格的にもリーズナブルであることから本分析用の装置として最も適していると思われる。

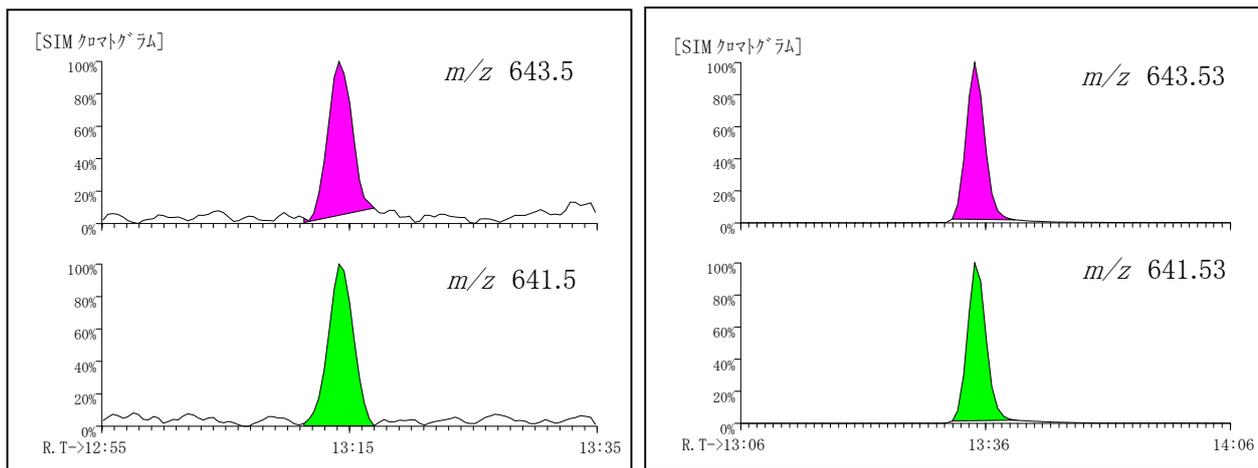


図2 OcBDE(上段: m/z 643.53、下段: m/z 641.53) 10ppb の SIM クロマトグラム

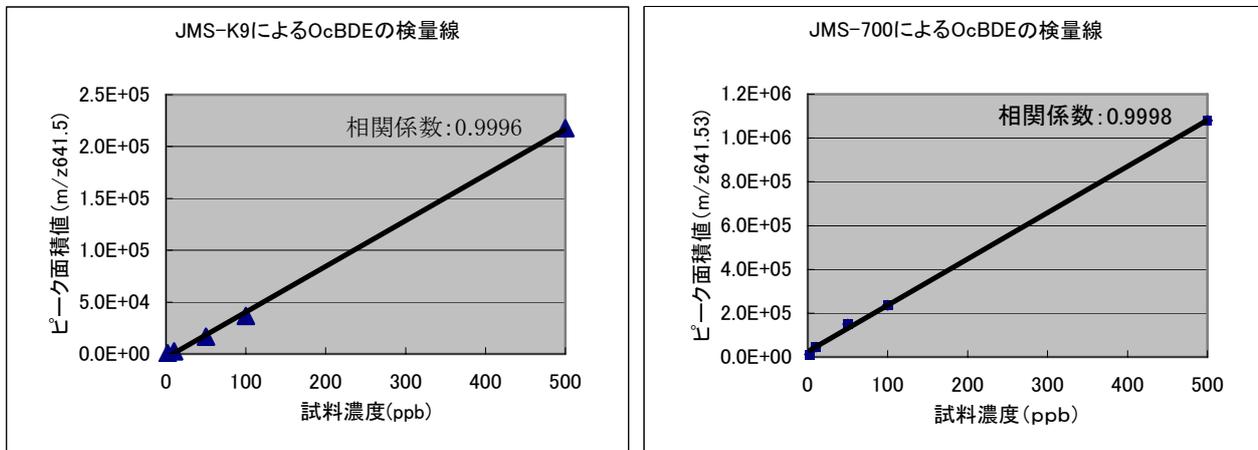


図3 JMS-K9 及び JMS-700 における OcBDE の検量線結果

< 他の分析法との関連 >

GC/MS 法他には、蛍光 X 線分析法やラマン分析法等によってある程度の臭素化合物の定性、定量が可能であり、定量限界は数 10~100ppm である。現在のところ、RoHS による PBDE 及び PBB の閾値は 1000ppm となることが予定されており、上記の分析方法でも可能のように思えるが、蛍光 X 線分析やラマン分析法では、各同族体を個別に定性することが困難であるため、厳密な定性のためには GC/MS 法が必要である。また、1000 ppm という比較的高い濃度の閾値は、通常難燃性を保持するために数%レベルで添加される難燃剤の有無の確認を目的とした値である。しかし実際には、ヨーロッパを中心に、これらの難燃剤の使用をゼロにしていく活動が盛んであり、その分析には可能な限り高感度な検出が求められている。この点に関しても、ppb~pptレベルでの高感度検出が可能 GC/MS 法が有効である。しかし、現実的には非常に多くの検体が存在しており、迅速な分析法が要求されている。以上のことから、プラスチック材料中の PBDE 及び PBB の分析では、蛍光 X 線分析法によるスクリーニングによって臭素化合物の確認を行い、さらに含臭素化合物試料について、優先的に GC-MS による定性及び定量分析を実施することが効率的な測定方法であると思われる。