

## JMS-800D Application Data

## 臭素化難燃剤:ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の高分解能 SIM 測定 (1)

## 【はじめに】

2003年1月に欧州連合(EU)で採択された『WEEE 指令』は、廃電気電子機器に関する指令であり、電子機器メーカー、輸入業者及び販売代理店などに対して、再使用とリサイクリングを考慮した電気・電子機器の設計、分別回収、再生率及び再利用・リサイクル率の目標達成、収集、処理、再生、処分のためのコスト負担等の義務を課すものである。また WEEE 指令を補完する『RoHS 指令』も同時期に採択されており、RoHS 指令は電気・電子機器の設計段階で特定の有害化学物質の使用を厳しく制限するものである。2006年7月には両指令ともに施行され、今日に至っている。

ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)は RoHS 指令における使用規制物質の1つであるが、PBDEs はプラスチック材料の難燃剤として広く使用されてきた。PBDEs 測定法としては精力的な学術研究の下、種々の検討がなされており、溶媒抽出法、ソックスレー抽出法、そして熱抽出法などの前処理の後、GC/MS を用いた定量分析法が主に用いられている。

今回GC/MSとして高感度・高分解能な二重収束質量分析計 **JMS-800D** を使用し、高分解能SIM法によるPBDEs測定における感度及び検量線の直線性について検討したので報告する。

## 【試料及び条件】

測定条件をTable1に、各成分名・定量イオン・保持時間をTable2に示す。試料は市販のPBDEsを等量混合し、適宜試料濃度を調製した(10、20、50、100、200、500ppb、*iso*-Octane)。さらに内部標準物質としては、1~3 臭素化ジフェニルエーテルの<sup>13</sup>C標識体を50ppb、5 臭素化ジフェニルエーテルの<sup>13</sup>C標識体を75ppb、6 臭素化ジフェニルエーテルの<sup>13</sup>C標識体を100ppb、7 臭素化ジフェニルエーテルの<sup>13</sup>C標識体を125ppb、そして9~10 臭素化ジフェニルエーテルの<sup>13</sup>C標識体を200ppb、となるよう試料に添加した。

Table 1 GC/MS measurement conditions.

Instrument	JMS-800D "MStation" (JEOL Ltd.)
Quantitative software	EsCrime (JEOL Ltd.)
Injection mode	Splitless
Inlet temp.	300°C
Column	DB-5HT, 15m × 0.25mm, 0.1µm
Oven temp. program	90°C(1min)→25°C/min→340°C(4min)
Sample volume	2µL
Carrier gas	He(1mL/min)
Ionization mode	EI(+), 38eV, 500µA
Chamber temp.	280°C
Transfer line temp.	280°C
Accel voltage	10kV
Detector voltage	0.3kV
Resolving power	10000 (at 10 % valley)

Table 2 Retention time and monitoring ions of PBDEs .

Gr.	Br	Compound	Retention time (min)	Quantitative ion	Reference ion
1	1	3-MoBDE	4:01	247.9837	249.9817
	1(I.S.)	4-MoBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	4:05	260.0239	262.0219
	2	2,6-DiBDE	4:51	327.8922	325.8942
	2(I.S.)	4,4'-DiBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	5:20	339.9324	337.9345
	3(I.S.)	2,4,4'-TrBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	6:13	417.8429	419.8409
2	3	3,4,4'-TrBDE	6:23	405.8027	407.8007
	4	3,3',4,4'-TeBDE	7:20	485.7112	483.7132
	5	2,2',3,4,6-PeBDE	7:46	403.7870	405.7850
3	5(I.S.)	2,2',4,4',6-PeBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	7:49	415.8273	417.8252
	6(I.S.)	2,2',4,4',5,5'-HxBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	8:31	495.7357	493.7378
	6	2,3,4,4',5,6-HxBDE	8:51	483.6955	481.6975
	7(I.S.)	2,2',3,4,4',5,6-HpBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	9:11	573.6463	575.6442
4	7	2,3,3',4,4',5,6-HpBDE	9:34	561.6060	563.6040
	8	2,3,3',4,4',5,5',6-OcBDE	10:12	641.5145	639.5165
	9	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE	10:52	719.4250	721.4230
5	9(I.S.)	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	10:52	733.4632	731.4652
	10	DeBDE	11:38	799.3335	797.3355
	10(I.S.)	DeBDE( <sup>13</sup> C <sub>12</sub> )	11:38	811.3737	809.3757

**【結果及び考察】**

対象成分 10 成分を、濃度 10、20、50、100、200、500 ppb の 6 段階に調製し、測定を実施した。測定感度に関しては、一般的に低臭素化体に比べて感度が低い傾向がある高臭素化体成分である OcBDE、NoBDE、DeBDE、の 10 ppb においても S/N30 以上の良好な結果が得られた。濃度 10ppb における OcBDE、NoBDE、DeBDE の SIM クロマトグラムを Fig.1 に示す。

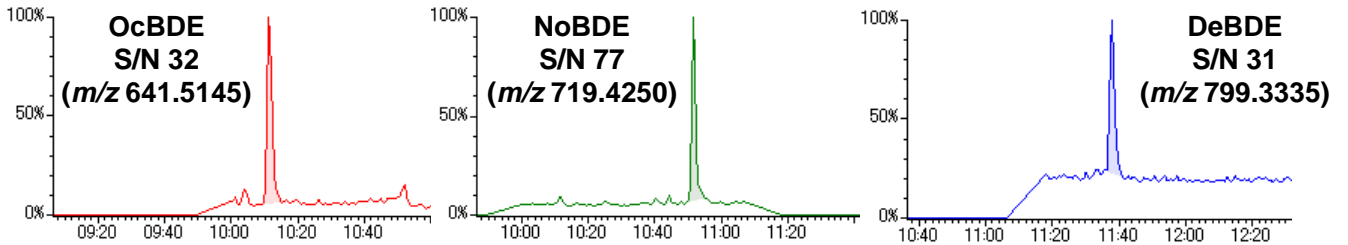


Fig.1 SIM chromatograms (10 ppb) of OcBDE, NoBDE and DeBDE.

次に検量線の直線性を確認したところ、全ての PBDEs において相関係数は 0.9987~0.9999 と、良好な直線性が確認された。Table3 に、全成分における相関係数を一覧で示す。特に DeBDE に関しては相対検量線法にて作成することにより、相関係数 0.9999 と非常に良好な直線性を示した。測定結果の一例として、DeBDE の検量線と、各濃度における SIM クロマトグラムを Fig.2 に示す。

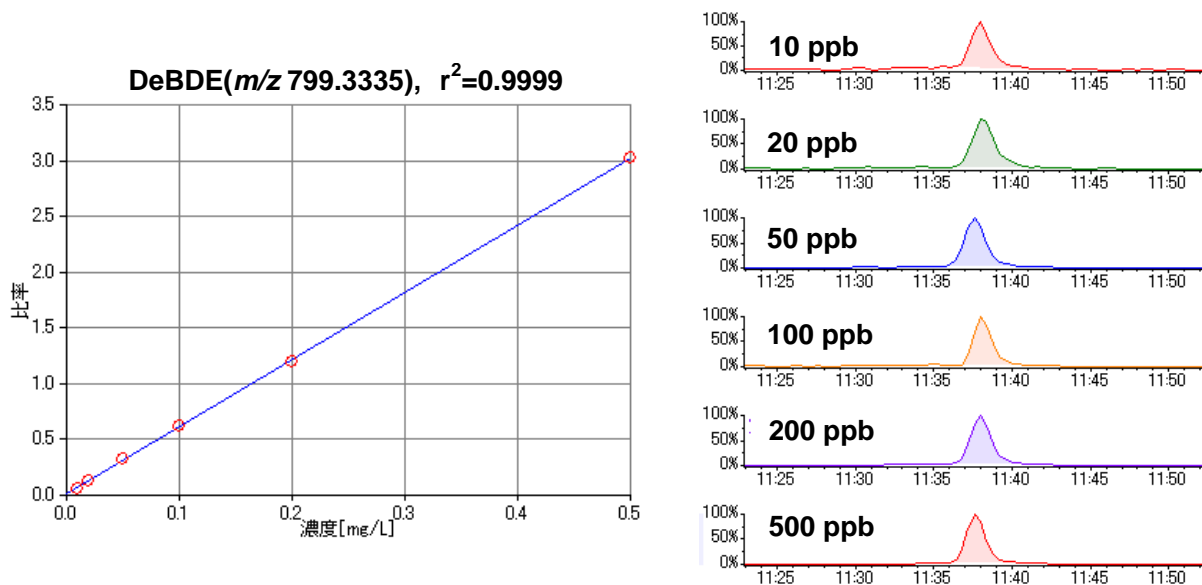


Fig.2 Calibration curve and SIM chromatograms (*m/z* 799.3335) of DeBDE.

今回の基礎検討により、JMS-800D を用いた高分解能 SIM 法にて、PBDEs の高感度な測定が可能であり、尚且つ検量線においては良好な直線性を確認することが出来た。JMS-800D を用いれば、PBDEs の低濃度領域での定量解析が可能であり、PBDEs 定量解析に対して有効なツールとなりうることが示唆された。(U)

Table 3 Result of calibration curves.

No.	Compound	Coefficient of correlation
1	3-MoBDE	0.9999
2	2,6-DiBDE	0.9999
3	3,4,4'-TrBDE	0.9994
4	3,3',4,4'-TeBDE	0.9994
5	2,2',3,4,6-PeBDE	0.9999
6	2,3,4,4',5,6-HxBDE	0.9987
7	2,3,3',4,4',5,6-HpBDE	0.9994
8	2,3,3',4,4',5,5',6-OcBDE	0.9997
9	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NoBDE	0.9995
10	DeBDE	0.9999