

## 加熱脱着 GC/MS による高分子材料中 PBDEs の分析



＜要旨＞ 高分子材料中 PBDEs の前処理に、多機能オートサンブラを用いる加熱脱着装置を用いました。熱抽出法により、簡便、迅速に前処理が可能でした。また、加熱脱着装置を用いないときは、他の機能（液体注入、ヘッドスペース、SPME）に簡単に変更することが可能です。GC/MS ケミステーションは、異性体の半定量において、設定を簡略化し、計算の自動化を行うことが可能でした。

**Key Words:** PBDEs、熱抽出、加熱脱着装置、多機能オートサンブラ、RoHS、半定量、SemiQuant、GC/MS

\* \* \* \* \*

### 1. はじめに

2006年7月1日にRoHS指令が施行され、EUで上市される電気・電子機器に対して特定有害物質の使用が制限されました。臭素系難燃剤の一種であるポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDEs)、ポリ臭化ビフェニル (PBBs) のほか、カドミウム、鉛、水銀、六価クロムが規制対象となっています。臭素系難燃剤の分析は、溶媒溶解分別法あるいはソックスレー抽出法の後、GC/MS 測定を行なう方法が一般的ですが、精製など煩雑な操作を伴うため簡便な分析法の開発が望まれます。一方、加熱脱着装置は、一般に、予め吸着剤 (Tenax など) に有機化合物を捕集し、その吸着剤を加熱しその有機化合物を脱離する装置ですが、固体試料に限れば、直接、試料から有機化合物の加熱脱離を行うこともでき、実際に高分子材料中の添加剤分析などにも使われています。

そこで本アプリケーションノートでは、小型の加熱脱着装置 (TDU) を多機能オートサンブラ (MPS2) と組み合わせて高分子材料中 PBDEs の GC/MS 分析を検討しました。定量は、GC/MS 付属の半定量ソフトウェア (SemiQuant) により、自動で定量/半定量の値を求めました。

### 2. 測定条件

装置 : Gerstel 社小型加熱脱着装置 TDU+  
多機能オートサンブラ MPS  
Agilent 社 GC/MS 6890/5975MSD

試料量 : 約 30~300  $\mu\text{g}$

TDU : 20°C/min で 80~350°C (1min)  
(ヘリウム流量 50ml/min)

CIS : -50°C (0.2min) -12°C/sec-350°C (3min) -12°C/sec-380°C (20min)

スプリット比 : 30:1

カラム : Frontier Lab UA-PBDE (長さ 15m、内径 0.25mm、膜厚 0.05 $\mu\text{m}$ )

ガスセーバー : 3.5 分で 100ml/min

GC オープン温度 : 80°C (2min) -10°C/min-320°C (1min)

キャリアガス : ヘリウム

カラム流量 : 1.5ml/min (コンスタントフローモード)

MS イオン源温度 : 300°C

SIM/Scan 同時取り込みモード

スキャン範囲 : m/z 100~1000

ターゲットイオン (T) 及びクオリファイイオン (Q) :  
Table 1 参照

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 発生ガス分析 (EGA)

予め、PBDEs の熱抽出温度を決定するため、不活性化キャピラリ管 (長さ 2.5m、内径 0.15mm) で CIS 注入口と MS を直結しました。TDU は、20°C/分で 80~400°C まで昇温加熱し、不活性化キャピラリ管 (温度 : 300°C) を通して MS で直接検出を行いました。試料 (PBDEs を含むポリスチレン) を 80~400°C まで昇温加熱したときの DecaBDE の温度プロファイル (m/z 959) を Fig. 1 に示しました。

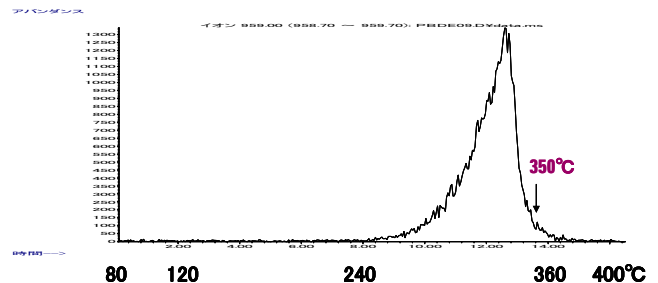


Fig. 1 試料中 DecaBDE の温度プロファイル

その結果より、DecaBDE は 240~370°C の温度範囲で検出されていますが、TDU の使用上限温度が 350°C であるため、TDU の温度を 80°C-20°C/min-350°C (1min) としました。この温度条件でも、DecaBDE は 97%以上



熱抽出が行われており、ポリマーの熱分解もより少なく抑えることができます。

Table 1 PBDEs の T イオン及び Q イオン

#	Compounds	RT	T-ion	Q-ion
1	2-BDE	6.34	250.0	248.0
2	4-BDE	6.67	250.0	248.0
3	2,6-DiBDE	8.36	327.9	325.9
4	4,4'-DiBDE	9.53	327.9	325.9
5	2,4,6-TriBDE	10.51	407.8	248.0
6	2,3,4-TriBDE	11.76	407.8	248.0
7	2,2',5,6'-TetraBDE	12.66	485.8	325.9
8	2,2',3,3'-TetraBDE	14.21	485.8	325.9
9	2,2',4,5',6'-PentaBDE	14.46	565.7	405.8
10	2,3,3',4,4'-PentaBDE	16.23	565.7	405.8
11	2,2',4,4',6,6'-HexaBDE	16.17	643.6	483.7
12	2,2',3,3',4,4'-HexaBDE	18.28	643.6	483.7
13	2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE	18.64	721.6	561.7
14	2,3,3',4,4',5,6'-HeptaBDE	19.38	721.6	561.7
15	2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE	20.17	801.5	641.6
16	2,3,3',4,4',5,5',6'-OctaBDE	20.87	801.5	641.6
17	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaBDE	21.93	881.5	721.6
18	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-NonaBDE	22.43	881.5	721.6
19	DecaBDE	23.85	799.5	959.4

### 3.2 熱抽出

Fig. 2 に、3.1 の温度条件で測定した PBDEs 標準品 (60ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを示しました。

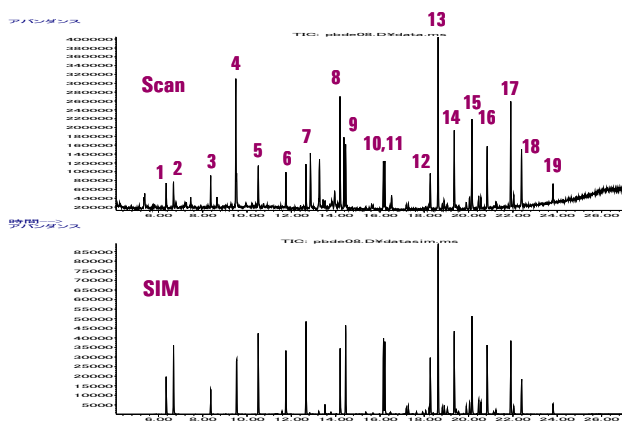


Fig. 2 PBDEs 標準品 (60ng) の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム  
ピーク番号: Table 1 を参照

Fig. 3 に、一例として 2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE 及び DecaBDE の検量線を示しました。それぞれ 4, 16, 40, 160, 400 ng 及び 6, 24, 60, 240, 600 ng の 5 点の濃度で作成し、 $r^2$  ( $r$ : 相関係数) は 0.999 及び 1.000 (2 次曲線) でした。

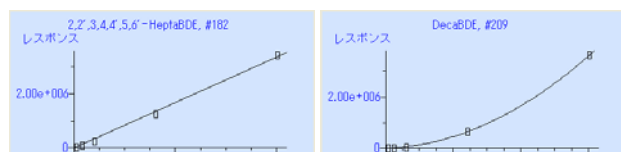


Fig. 3 2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE 及び DecaBDE の検量線

### 3.3 SemiQuant による半定量

Fig. 4 に、試料 1 の SIM クロマトグラムを示しました。HeptaBDEs、OctaBDEs、NonaBDEs 及び DecaBDE が検出され、それらの定量は、それぞれ 2,2',3,3',4,4'-HexaBDE (PBDE-128)、2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE (PBDE-182)、2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE (PBDE-204)、2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaBDE (PBDE-208) 及び PBDE-209 の検量線を用いて、半定量あるいは定量を行いました。計算は、SemiQuant (詳細は、アプリケーションノート MS-200705-005 参照) を用いて自動で行い、その結果を Table 1 に示しました。

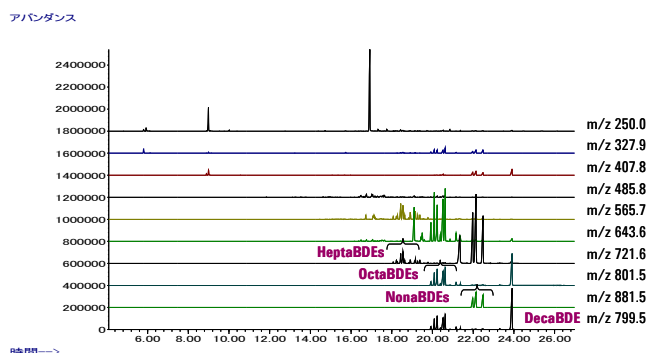


Fig. 4 試料 1 の SIM クロマトグラム

Table 1 試料 1 の半定量結果

化合物	R.T.	QTON	検量式	濃度	単位	Dev (Min)
---						
クマトグラム						
38)	2,2',3,4,4',5,6'-Hepta...	18.640	722	469697	56.20	ng
48)	2,3,3',4,4',5,6'-HeptaB...	19.382	722	545057m	120.80	ng
49)	2,2',3,4,4',5,6,6'-Octa...	20.258	802	3433294	610.97	ng
58)	2,3,3',4,4',5,5',6'-Oct...	20.867	802	83172	40.83	ng
59)	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-...	21.981	882	2888316	914.13	ng
61)	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-...	22.486	882	3561646	1073.32	ng
62)	DecaBDE, #209	23.916	800	13148186	1105.97	ng
---						
半定量化合物 - この報告書がトリプルレベルのみです						
39)	HeptaBDE 1	18.076	722	224904	27	ng
40)	HeptaBDE 2	18.233	722	330852	64	ng
41)	HeptaBDE 3	18.446	722	1924255	230	ng
42)	HeptaBDE 4	18.553	722	2527056m	302	ng
43)	HeptaBDE 5	18.641	722	489760	59	ng
44)	HeptaBDE 6	18.830	722	101203	12	ng
45)	HeptaBDE 7	18.916	722	648750	78	ng
46)	HeptaBDE 8	19.276	722	331670	40	ng
47)	HeptaBDE 9	19.382	722	323591m	63	ng
50)	OctaBDE 1	19.925	802	665357	175	ng
51)	OctaBDE 2	20.094	802	274840	520	ng
52)	OctaBDE 3	20.239	802	3433817	611	ng
53)	OctaBDE 4	20.390	802	313055	91	ng
54)	OctaBDE 5	20.522	802	4076761	686	ng
55)	OctaBDE 6	20.632	802	4282767	710	ng
56)	OctaBDE 7	21.165	802	676677	178	ng
57)	OctaBDE 8	21.370	802	272870m	80	ng
60)	NonaBDE 1	22.146	882	5300347	1347	ng
---						

Fig. 5 に、試料 2 の SIM クロマトグラムを示しました。DiBDEs、TriBDEs、TetraBDEs、PentaBDEs 及び HexaBDEs が検出され、それらの定量は、それぞれ 4,4'-DiBDE (PBDE-15)、2,3,4-TriBDE (PBDE-21)、2,2',5,6'-TetraBDE (PBDE-53)、2,3,3',4,4'-PentaBDE (PBDE-105) 及び 2,2',3,3',4,4'-HexaBDE (PBDE-128) の検量線を用いて、半定量あるいは定量を行い、その結果を Table 2 に示しました。



アバンドンス

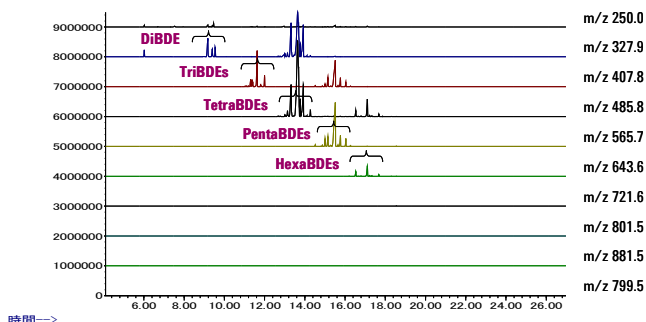


Fig. 5 試料 2 の SIM クロマトグラム

は、異性体、同族体の半定量において、設定を簡略化し、計算の自動化を行うことが可能でした。

Table 2 試料 2 の半定量結果

化合物	R.T.	Q1ON	Q3ON	濃度	単位	Dev(Min)
3] 2-BDE, #1	6.360	250	12658m	0.40	ng	
2] 4-BDE, #3	6.690	250	152108m	2.65	ng	
3] 2,0-0-BDE, #10	8.387	328	1381	0.06	ng	88
4] 4,4'-0-BDE, #15	9.547	328	4673827	96.26	ng	100
5] 2,4,6-Tr-BDE, #30	10.519	408	2338	0.16	ng	59
6] 2,3,4-Tr-BDE, #21	0.000	0	0	N.D.	d	
7] 2,2',3,6'-TetraBDE, #53	12.678	486	298375	12.55	ng	95
16] 2,2',3,3'-TetraBDE, #40	0.000	0	0	N.D.	d	
17] 2,2',4,5',6'-PentaBDE, ...	0.000	0	0	N.D.	d	
27] 2,2',3',4,4'-PentaBDE, ...	16.273	566	479634	26.22	ng	95
28] 2,2',4,4',6,6'-HexaBDE, ...	0.000	0	0	N.D.	d	
37] 2,2',3,3',4,4'-HexaBDE, ...	18.300	644	23724	2.12	ng	93
*半定量化合物 - この検出ではキャリブレーションなし						
8] TetraBDE 1	12.772	486	282647	12	ng	#
9] TetraBDE 2	13.016	486	1278440	54	ng	
10] TetraBDE 3	13.144	486	4517769	190	ng	
11] TetraBDE 4	13.317	486	31628899	1330	ng	
12] TetraBDE 5	13.644	486	172108046	7237	ng	
13] TetraBDE 6	13.780	486	9507055	400	ng	
14] TetraBDE 7	13.909	486	34781090	1463	ng	
15] TetraBDE 8	14.107	486	349284	15	ng	
18] PentaBDE 1	14.520	566	903421	49	ng	
19] PentaBDE 2	14.876	566	787087	43	ng	
20] PentaBDE 3	15.012	566	512942	280	ng	
21] PentaBDE 4	15.154	566	7926658	433	ng	
22] PentaBDE 5	15.290	566	1193811	65	ng	
23] PentaBDE 6	15.151	566	7923773m	433	ng	
24] PentaBDE 7	15.655	566	697459	38	ng	
25] PentaBDE 8	15.772	566	7424035	406	ng	
26] PentaBDE 9	16.042	566	4572147	250	ng	
29] HexaBDE 1	16.210	644	79204	7	ng	
30] HexaBDE 2	16.535	644	2870170	256	ng	
31] HexaBDE 3	16.667	644	85742	8	ng	
32] HexaBDE 4	16.794	644	181808	16	ng	
33] HexaBDE 5	17.110	644	9089705	813	ng	
34] HexaBDE 6	17.228	644	464361	41	ng	
35] HexaBDE 7	17.336	644	278656	25	ng	
36] HexaBDE 8	17.686	644	983852	89	ng	

Fig. 6 に、試料 3 の SIM クロマトグラムを示しました。PBDEs は、検出されませんでした。

アバンドンス

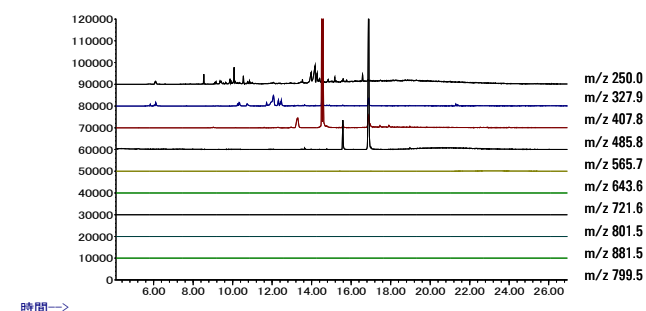


Fig. 6 試料 3 の SIM クロマトグラム

#### 4. まとめ

熱抽出法は、高分子材料中 PBDEs の簡便、迅速な前処理として、期待できます。試料粉碎後、分析装置にセットするだけでよく、溶媒使用量の低減にも繋がります。今回使用した加熱脱着装置 (TDU) は、多機能オートサンブラ (MPS2) を用いるため、他の機能 (液体注入、ヘッドスペース、SPME) に容易に変更することができます。GC/MS ケミステーション

【MS-200711-002】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1  
www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies