

GC-MS を用いた特定臭素化難燃剤分析における技術検討

株式会社 環境アシスト

中埜 洋司

1、はじめに

近年ヨーロッパにおいて電気・電子製品中に含まれる有害物質に関する法律（以下 RoHS 指令）によってカドミウム、鉛、六価クロム、全水銀、ポリ臭素化ビフェニール（以下 PBBs）及びポリ臭素化ビフェニールエーテル（以下 PBDEs）の六物質に対して規制が行われています。

現在環境アシストでは電子部品をはじめとする様々な部品、部材中からの規制物質の含有量測定を受託しており、なかでも PBBs/PBDEs に関しては平成 17 年より分析の受託を開始し、多数の分析業務を行ってきました。

PBBs/PBDEs の測定方法は、ソックスレー抽出をはじめとする溶媒抽出を行った後 GC-MS による定量が一般的となっています。

今回は分析作業のうち GC-MS の測定に付いて以下のような問題点が見出されました。

- ① 検量線の直線性に問題があり、2次曲線を示して、定量性に問題が発生します。
- ② 高質量側でのマススペクトルの分解能が悪く、適切な同位体比が得られず定量分析時に検出されたピークの同定に問題が生じました。

これらの問題点を解決するため、技術討を行い、幾つかの知見を得ましたので御報告いたします。

2、検量線の直線性の改善に関する検討

GC-MS による PBBs/PBDEs の測定において特に検出頻度の高い Deca bromodiphenyl ether（以下 DecaBDE）の測定時に検量線が二次曲線を示してしまうという問題点がありました。

この問題は GC-MS 内における DecaBDE の分解及び吸着が原因であると考えられました。分解、又は吸着を起こす原因として

- ・ GC-MS 内の活性ポイントでの分解及び吸着。
- ・ カラム内での熱による分解及び吸着。

等が考えられました。

まず、GC-MS 内の活性ポイントでの DecaBDE の挙動に付いて検討を行いました。

2-1 GC-MS 内での活性ポイントでの分解及び吸着に関する検討

農薬分析を行う場合、GC-MS 内部に僅かに金属や不活性化されていないガラス質等が露出している部分が活性ポイントとなり目的成分の分解や吸着を起こし、回収率の悪化や検量線の直線性の悪化等を起こすことが知られています。

その対策として、希釈溶媒にポリエチレングリコールなどを添加することによって活性ポイントをマスクする手法が報告されています。

この方法を PBBs/PBDEs の分析に応用して、検量線の直線性の改善に関する検討を行いました。

検討方法は以下の通りです。

GC-MS は日本電子社製 JMS-Q1000GC K9 を使用しました。

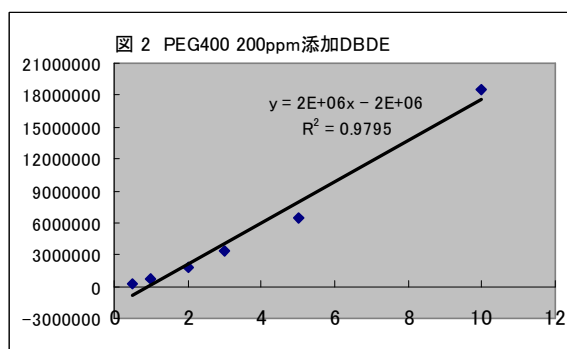
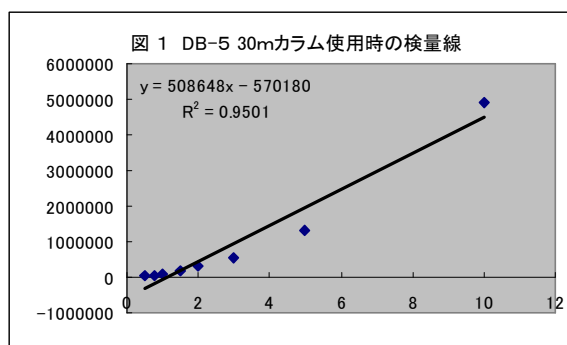
使用したカラムは J&W 社製 DB-5MS 30m 内径 0.25mm 膜厚 0.25 μ m のものを使用しました。

図 1 及び図 2 は DecaBDE を 0.5m g / Kg から 10m g / Kg まで段階的に希釈した標準物質のエリア面積をプロットした検量線です。

図 1 はトルエンを溶媒として DecaBDE を希釈した検量線、図 2 はトルエンに PEG400 を 0.02% 添加したものを溶媒として DecaBDE を希釈した検量線です。

各々の検量線の直線性における相関係数は 0.95 と 0.98 であり直線性の大きな改善は見られませんでした。

これは、活性ポイントにおいて DecaBDE が分解や吸着しているのでは無い事が確認されました。



2-2 カラムの長さ及び膜厚の変更による分解抑制の検討

GC-MS 内の活性ポイントにおいて DecaBDE が分解しているのではないことが確認されました。

次に DecaBDE がカラム内で分解していると考え、カラムの長さ及び膜厚に関する検討を行いました。

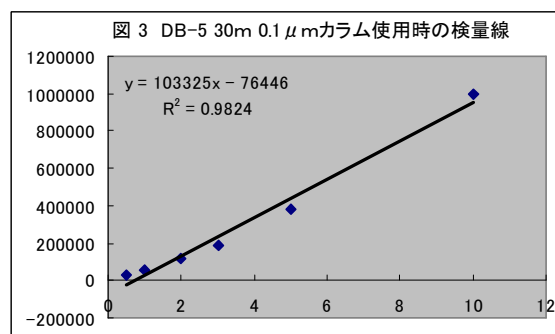
DB-5MS 30m 内径 0.25mm 膜厚 0.25 μ m のカラムで作成した検量線が二次曲線を示すのは前述の通りです。

そこで DB-5MS 30m 内径 0.25mm とカラムのサイズは同一で、膜厚を 0.1 μ m とすることによって、保持時間が短縮され、カラム内での分解が抑制されると考えました。

このカラムで作成した検量線を図 3 に示します。

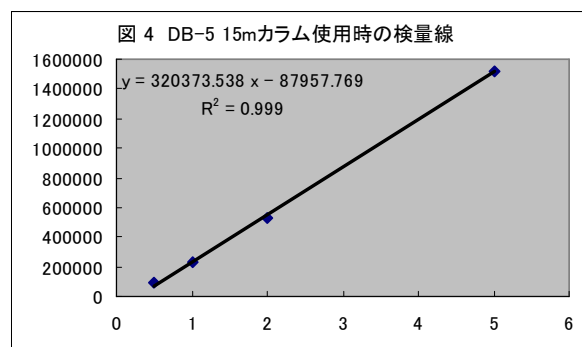
この検量線の直線性における相関係数は 0.98 と 0.25 μ m のカラムと比較して相関係数は僅かに改善されたものの定量におけるレベルには無いことが確認されました。

しかし保持時間を短縮することによって



直線性が改善されると考えカラム長を短縮した DB-5MS 15m 内径 0.25mm 膜厚 0.1 μ m のカラムを使用して作成した検量線を図 4 に示します。

検量線の直線性は相関係数 0.9999 まで改善されました。



以上の結果から DecaBDE の分析を行う

上でカラムは、DB-5MS 長さ 15m、内径 0.25mm、膜厚 0.1 μ m を使用することで検量線の直線性が確保されることが検証されました。

3、高質量側における分解能に関する検討

四重極タイプの GC-MS (以下 QMS) における MS の質量数の校正 (以下チューニング) には通常パーフルオロトリブチルアミン (以下 PFTBA) が使用されます。

しかし PBBs/PBDEs の分析においては DecaBDE の定量イオンの質量数が 799.3 なのに対して PFTBA でチューニングされる最大質量数は 614 です。

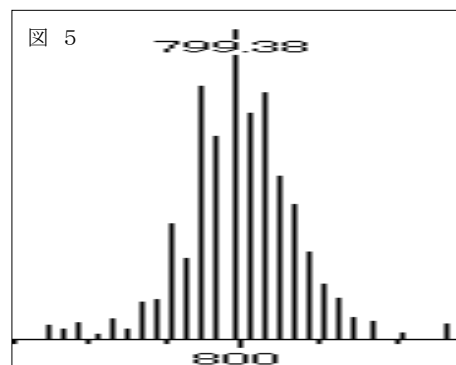
その結果得られた DecaBDE のマススペクトルの同位体比が理論値と大きく異なる結果となり定量分析時に検出されたピークの定性性に問題が生じます。

DecaBDE の定量イオンである質量数 799.3 と参照イオンである質量数 801.3 の同位体比は約 80% であり、同時に質量数 799.3 と 800.3 の同位体比は約 15% です。

しかし PFTBA によるチューニングでは質量数 700 以上での質量数の校正が行われず、分解能が不足し、正確な安定同位体比が得られない事が確認されました。

図 5 は PFTBA でチューニングを行った DecaBDE の質量数 799 付近のマススペクトルです。

このマススペクトルは定量イオンである質量数 799.3 と 801.3 の同位体比は約 80% と理論値とほぼ一定していますが、799.3 と 800.3 の同位体比は約 74% と理論値と大幅に差異がある事が確認されました。



これは高質量側の分解能が不足しており質量数の分離が正確に行われていないために起こった現象であると考えられます。

同位体比の不整合は検出されたピークの定性性に大きな影響を与える事になります。

以上の理由から DecaBDE だけではなく、定量イオンの質量数が 700 以上となる Octa、Nona、DecaBB 及び BDE を精度良く測定するためには高質量域の校正が必要であることが確認されました。

この問題を解決するためにダイオキシン分析に使用される高分解能 GC-MS (HR-MS) のチューニングに使用されるパーフルオロケロシン (PFK) やトリス (ペルフルオロヘプチル) -s-トリアジン等によるチューニングを検討しました。

PFK やトリス (ペルフルオロヘプチル) -s-トリアジンなどは PFTBA と比較して沸点が

高く室温で気化しない。

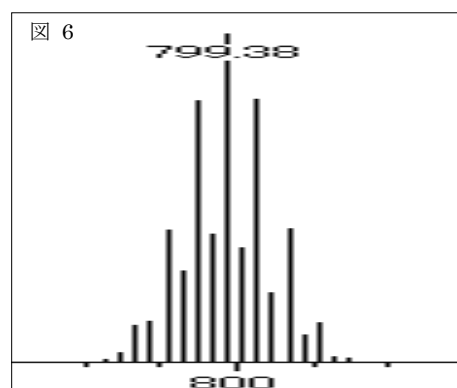
そのためチューニング溶液の入ったボトルを加熱し、気化させる必要があります。

一方 QMS の場合 HR-MS と異なり PFTBA を使用してチューニングを行うことが前提になっており、チューニング液を加熱する構造にはなっていません。

GC オープン内でチューニング液を加熱-気化させながらチューニングを行うためチューニング溶液を気化させるための治具を作成し、さらにインターフェース部分に 2 ホールのフェラルを使用して通常の分析用のカラムとチューニング用の治具からの導入用カラムの 2 本を同時にインターフェース部に挿入することによって MS 部分の真空を維持したままチューニングが行えるように改良を行いました。

今回はトリス (ペルフルオロヘプチル) -S-トリアジンを使用して質量数 18~966 までのチューニングを行いました。

その結果、図 6 の通り質量数 799.38 付近の分解能が向上し 799.3 : 801.3 の同位体比及び 799.3 : 800.3 の同位体比がより理論値に近い数値になったことが確認されました。



4、結論

1) PBBs/PBDEs の分析において使用するカラムは 15m0.1 μ m を使用し、DecaBDE のカラム内での滞留時間を短くし分解を抑える事によって検量線は直線性を得ることができました。

2) トリス (ペルフルオロヘプチル) -S-トリアジンを使用してチューニングを行うことにより高質量域の分解能を向上させ、検出されたピークの定性性の向上が確認されました。

謝 辞

本検討を報告するにあたり、日本電子株式会社 応用研究グループの皆様、ならびに日本電子エンジニアリング株式会社 応用研究部 小野寺 潤 様にご協力いただきました事に感謝いたします。