

報 文

ガスクロマトグラフィー/誘導結合プラズマ質量分析法による
ポリスチレン樹脂中ポリ臭素化ジフェニルエーテルの定量中里 哲也¹, 赤坂 幹男^{1,2}, R. B. RAJENDRAN³, 田尾 博明^{®1}

ガスクロマトグラフィー/誘導結合プラズマ質量分析法 (GC/ICP-MS) によるポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) の分析方法を開発し, その分析性能を評価した. 検出限界は 0.086 pg (BDE-85) ~ 19 pg (BDE-209) と, 電子衝撃イオン化法を用いるガスクロマトグラフ低分解能質量分析法や電子捕獲検出器を用いるガスクロマトグラフ法に比べ, 1~2 けたほど優れた値が得られた. 熱的に安定な 9 種類の異性体 (tri ~ hepta BDE) に対しては, 同一の感度が得られ, 1 種類の検量線ですべての異性体が定量可能であった. 一方, 熱的に不安定な異性体 (octa ~ deca BDE) に対しては, 検出限界, 検量線の直線性, 異性体別感度などに問題点があったが, これらは ICP-MS に起因するものではなく, 主に GC 注入口とカラム内での分解に起因するものと推定された. on-column 注入方式により, 従来分析が困難であった BDE-209 も含めて, ポリスチレン樹脂中の PBDE を精確に定量する方法を確立した. 本法は共存物のスペクトル干渉がほとんどなく, 試料前処理時のクリーンアップも必要ないため, 従来法に比べて robustness と迅速性に優れている.

1 はじめに

ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDE) は 1970 年代前期から難燃剤として使用され, 既に 1980 年代の初頭には環境中での汚染が報告されている¹⁾. 近年になって, 汚染源から遠く離れた外洋域の生物から検出されたこと²⁾³⁾, 母乳中の tetra 及び penta BDE 濃度の顕著な増加が明らかにされたこと⁴⁾などを契機として, PBDE 分析方法の開発がより一層強く望まれることとなった. 現在まで, 環境から検出されている主な PBDE は, 2,2',4,4'-tetra BDE (BDE-47) と 2,2',4,4',5-penta BDE (BDE-99) であるが, 欧州の Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment (RoHS) 指令では, tetra ~ hexa 体の混合物である Penta-mix 製品, hepta ~ nona 体の混合物である Octa-mix 製品は使用禁止となり, ほぼ deca 体から成る Deca-mix 製品のみが許可されることとなるため, 今後は deca BDE (BDE-209) の測定が重要になると考えられる. しかし, これまで deca BDE に関する分析例はわずかしかなか⁵⁾, その原因としては, 分子量が約 960 と通常の四重極質量分析計の測定質

量上限 (m/z 850~900) を超えることや, 光や熱により分解されやすいため分析が困難なことなどが挙げられている. 実際, PBDE の分析経験を有する世界の主要な分析機関が参加した室間試験において, deca BDE の分析精度は, 他の異性体に比べて著しく劣っていた⁶⁾.

PBDE の主な分析法は Covaci ら⁷⁾の総説にまとめられているが, これまで電子衝撃イオン化法を用いるガスクロマトグラフ低分解能質量分析法 (GC/EI-LRMS)⁸⁾⁹⁾, 同じく高分解能質量分析法 (GC/EI-HRMS)¹⁰⁾, 電子捕獲負イオン化法を用いるガスクロマトグラフ低分解能質量分析法 (GC/ECNI-LRMS)⁹⁾, 電子捕獲検出器を用いるガスクロマトグラフ法 (GC-ECD)¹¹⁾, 原子発光検出器を用いるガスクロマトグラフ法 (GC-AED)¹²⁾ などが報告されている⁷⁾. このうち, GC/EI-LRMS は感度が低く, 特に高臭素化体 (hepta ~ deca 体) の感度が劣る. GC/EI-HRMS は高感度, 高選択性が得られるが, 分析操作が煩雑である. GC/ECNI-LRMS は GC/EI-HRMS と同程度の高感度が得られるが, イオン化条件の変動や汚れの影響を受けやすく robustness が低い. GC-ECD はハロゲン相互の干渉が大きく, 検量線の直線領域が狭い. GC-AED は感度が低い. また, これらの方法はいずれも異性体ごとに感度が異なるといった欠点があった.

著者らは, これまで GC と誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を結合するためのインターフェイスとして, 全流路加熱型のインターフェイスを世界で最初に開発

¹ 独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門: 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

² 日本産業技術振興協会: 305-0046 茨城県つくば市東 1-1-1

³ Department of Eco-Biotechnology, School of Environmental Sciences, Bharathidasan University, Tiruchirappalli-620024, INDIA

し¹³⁾, これを用いた GC/ICP-MS 法により, ピコグラム〜フェムトグラムの水銀¹³⁾やスズ^{14)~16)}の化学種別分析法の開発を行ってきた. 一般に, ICP-MS は金属元素の分析に用いられ, ハロゲン等のイオン化ポテンシャルが高い元素に対しては感度が低いと考えられているが, これらの元素に対しても, 他の方法に比べて十分な感度が期待できる. また, ICP は約 6000°C に達するプラズマであり, PBDE はプラズマ中で完全に分解され, 臭素当たりの感度になると, 異性体の種類によらず同一の感度が得られることも期待される. 既に Vondeheide らは, 著者らの開発したインターフェイスと同様のものを備えた GC/ICP-MS 装置により PBDE を定量する方法を報告しているが¹⁷⁾, 異性体別の感度や検量線の直線範囲などの分析性能は十分示されており, また, deca BDE などの熱的に不安定な異性体も検討外とされている. このため, GC/ICP-MS 法は PBDE の有力な分析方法とは見なされていないのが現状である.

本研究の主な目的は, 低臭素化体から高臭素化体を含めた PBDE 全般に対する GC/ICP-MS の分析性能 (異性体別の感度, 検量線の直線性, 検出限界等) を評価することにより, GC/ICP-MS 法が金属元素だけでなく有機化合物である PBDE に対しても有望な分析方法となり得ることを示すとともに, 今後, 測定が重要となる deca BDE などの熱的に不安定な異性体の精確な分析方法を確立することである.

2 実 験

2.1 試 薬

本研究で使用した PBDE 各異性体の標準液は, 2,4,4'-tri BDE (BDE-28), 2,2',4,4'-tetra BDE (BDE-47), 2,3',4,4'-tetra BDE (BDE-66), 2,2',3,4,4'-penta BDE (BDE-85), 2,2',4,4',5-penta BDE (BDE-99), 2,2',4,4',6-penta BDE (BDE-100), 2,2',4,4',5,5'-hexa BDE (BDE-153), 2,2',4,4',5,6'-hexa BDE (BDE-154), 2,2',3,4,4',5,6'-hepta BDE (BDE-183), 2,2',3,4,4',5,5',6-octa BDE (BDE-203), 2,3,3',4,4',5,5',6-octa BDE (BDE-205), 2,2',3,3',4,4',5,5',6-nona BDE (BDE-206), deca BDE (BDE-209) の計 13 種類である. 括弧内は IUPAC 番号を示す. 各異性体の保存用標準液には Accu Standard 製 50 $\mu\text{g ml}^{-1}$ イソオクタン溶液を使用した. また, 高純度 deca BDE 粉末は産業技術総合研究所計測標準研究部門松山重倫氏より入手した. 検量線作成用の標準液は上記の保存用標準液又は高純度 deca BDE 粉末をトルエン (和光純薬製, 残留農薬用 1000) に希釈・混合して調製した. これらの標準液は気密性褐色瓶に入れ約 4°C で保存した. また, deca BDE (Aldrich 製) を練り込んだポリスチレン樹脂試料を松山重倫氏より入手した. なお, 特に断らない限り, 本研究では濃度は化合物としての濃度ではなく, Br 濃度に換算して表示した. GC のキャリアーガ

スには, ICP-MS のチューニングや感度補正を行うため, Xe を約 0.1% 含有したヘリウムガス (高千穂商会) を使用した.

2.2 装 置

誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) は, 横河アナリティカルシステムズ製 HP4500 を, また, ガスクロマトグラフ (GC) は Agilent 製 HP 6890 を使用した. GC と ICP-MS を接続するためのトランスファーラインは既報¹³⁾に示したものを使用した. ICP はシールドトーチシステムをノーマルプラズマ条件で使用した. キャピラリーカラムは, J&W 製 DB-1 (内径 0.32 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm) と関東化学製 ENV-5MS (内径 0.25 mm, 長さ 15 m, 膜厚 0.10 μm) を用いた. GC への注入方式は pulsed splitless と on-column 方式を検討し, 試料注入量を各々 1.0 μl , 0.5 μl とした. on-column 方式ではリテンションギャップとして J&W 製不活性化カラム (内径 0.25 mm, 長さ 2 m) を使用した. 分離用カラムとリテンションギャップ並びにトランスファーラインとの接続には J&W 製石英不活性化コネクタを使用した. GC/ICP-MS 装置の最適分析条件を Table 1 に示す.

2.3 試料前処理

遮光保存された PBDE 含有ポリスチレン樹脂試料 (ディスク状, 直径 30 mm, 厚さ 2 mm, 約 1.4 g) をステンレス鋼製ハサミで切断し, 栓付き遠沈管に入れて精ひょうした. これにトルエン 24 ml を加えた後, アルミ箔で遠沈管を覆い遮光した状態で, 振とう器を用いて 30 分間振とうし溶解させた. この溶液をメタノール 6 ml が入った遠沈管 4 本にかくはんしながら, 6 ml ずつ滴下し, ポリスチレンを析出させた. 遮光した状態で遠心分離して (3000 rpm, 10 分間) ポリスチレンを沈降させた後, PBDE が溶けている上澄み液をパスツールピペットで回収し, GC/ICP-MS により分析するまで 4°C で遮光して保存した. なお, deca BDE の添加回収実験では, deca BDE 標準液の添加時期を, ポリスチレンを析出させる前, 又は析出したポリスチレンを遠心分離により除去した後の 2 通りで行った. 前者はポリスチレンの析出に伴って PBDE がポリスチレンに取り込まれる影響を調べるためであり, 後者は最終溶液に残存溶解したポリスチレン及び可塑剤等の GC/ICP-MS 分析における影響を調べるためである.

3 結果と考察

3.1 pulsed splitless 注入方式による分析

高純度 deca BDE のトルエン標準液 (109 $\mu\text{g Br ml}^{-1}$) を pulsed splitless 注入方式を用いる GC/ICP-MS 法で測定したときに得られるクロマトグラムを Fig. 1 に示す. こ

Table 1 Optimum operating conditions for GC/ICP-MS

ICP-MS parameter	
Forward power/kW	1.3
Ar plasma gas flow rate/l min ⁻¹	16
Ar auxiliary gas flow rate/l min ⁻¹	1
Ar makeup gas flow rate/l min ⁻¹	1.0
Sampling depth/mm	6
Measured amu	13, 79, 81, 126
Dwell time/ms	100 or 300
Transfer line parameter	
Transfer line column	inactivated capillary column (1.5 m × 0.25 mm)
Heater-1 (torch side) temp./°C	240
Heater-2 (GC side) temp./°C	280
GC parameter	
Injection mode	on-column
Inlet temp./°C	oven track mode (oven temp + 3°C)
retention gap	inactivated capillary column (2 m × 0.25 mm)
Column	ENV-5MS, 15 m × 0.25 mm × 0.10 μm
Oven temp./°C [hold time/min]	80 [0] ~ 230 [0] ~ 300 [10]
Oven temp. ramp rate/°C min ⁻¹	30 (80 ~ 230), 15 (230 ~ 300)
Sample volume/μl	0.5
He carrier gas flow rate/ml min ⁻¹	2.8

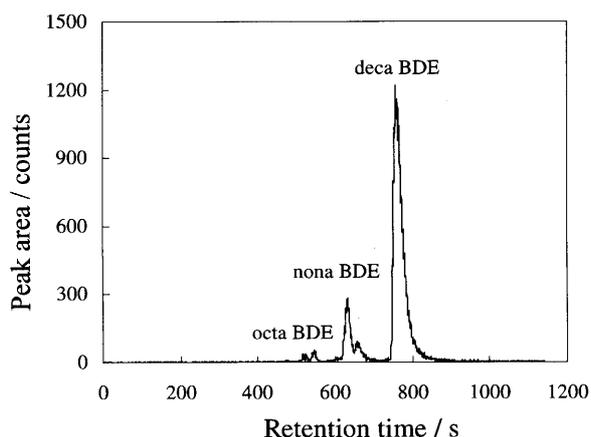


Fig. 1 Chromatogram obtained with pulsed splitless injection

Sample: 1.0 μl of high-purity (>99%) BDE-209 standard solution (109 μg Br ml⁻¹)

の高純度 deca BDE は、吸光光度検出器を用いるサイズ排除液体クロマトグラフの分析結果から、異性体純度として deca BDE が 99% 以上と推定されたものである。しかし、Fig. 1 のクロマトグラムでは、deca 体以外にもかなり大きい nona 体や octa 体のピークが認められた。この原因としては、GC 注入口での熱分解が考えられたため、注入口温度を変化させ、そのときに現れる各異性体の存在割合を調べた。その結果を Table 2 に示す。250°C から 280°C に温度が上昇するにつれて、deca 体が減少する一方で、nona 体と octa 体の割合が増加しており、高温域で熱分解がより起こりやすくなっていることが分かる。熱分解を抑えるため注入口温度を 200°C まで下げたが、大きな差は

Table 2 Proportion of peak area of isomers observed at various inlet temperature with pulsed-splitless injection mode (%)

Temperature/ °C	deca BDE	nona BDE	octa BDE
200	86.8	11.3	1.9
250	86.9	11.6	1.5
260	86.0	11.7	2.3
270	84.5	13.5	2.0
280	83.3	14.4	2.3

認められなかった。高純度 deca BDE の精確な定量は、本研究の目的の一つであるが、pulsed splitless 注入方式では、熱分解のために精確な定量が困難であることが分かった。

3・2 on-column 注入方式による分析

高純度 deca BDE のトルエン標準液 (20 μg Br ml⁻¹) を on-column 注入方式で測定したときのクロマトグラムを Fig. 2 に示す。観測されたピークの帰属は、標準液 (BDE-206) 又は文献値¹⁸⁾ (BDE-207 と BDE-208) の保持時間を比較することにより行った。on-column 方式では分解が抑制されることが既に報告されているが⁵⁾⁷⁾、本法でも on-column 方式では、pulsed splitless 方式と異なり 3 つの nona 体のピークしか認められず、かつ、nona 体の全異性体に占める割合はいずれも 1% 以下と小さかった。これは、pulsed splitless 注入方式で見られた nona 体及び octa 体は、もともと試料に含まれていた不純物ではなく、熱分解によって分析中に生成されたものであることを意味している。

一方、on-column 注入方式で見られた nona 体が試料の

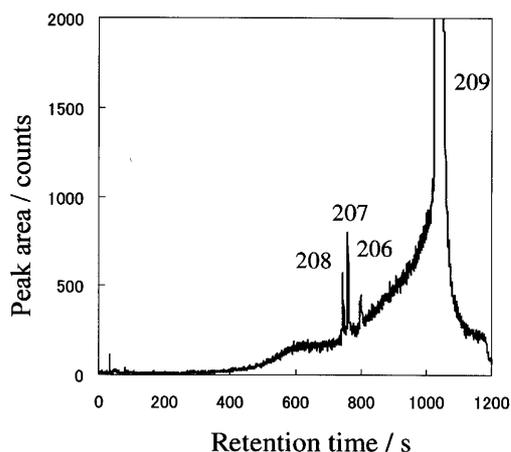


Fig. 2 Chromatogram of high-purity (>99%) BDE-209 standard solution obtained with on-column injection

Sample; 0.5 μ l of 20 μ g Br ml⁻¹

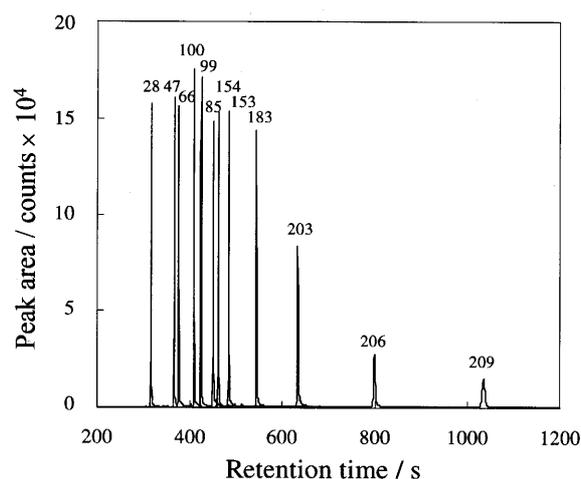


Fig. 4 Chromatogram of a mixed standard solution of 13 PBDE isomers obtained with on-column injection

Sample: 0.5 μ l of each ca. 0.5 μ g Br ml⁻¹

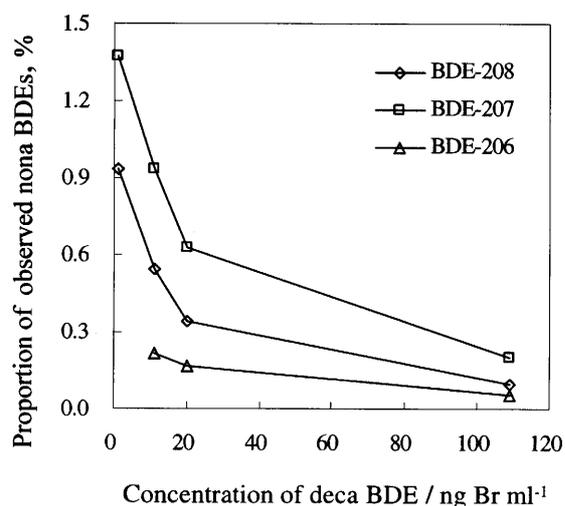


Fig. 3 Proportion of observed nona BDEs at various injected concentration of deca BDE

不純物か、熱分解生成物かを確定することは困難であるが、注入する deca BDE の濃度を変化させたときに観測される nona 体の割合 (Fig. 3) から、ある程度推定することは可能である。Fig. 3 は deca BDE の注入濃度が低いほど nona BDE の割合が大きいことを示している。nona BDE がすべて試料の不純物と仮定すると、deca BDE 濃度にかかわらず nona BDE の割合は一定になるはずである。したがって、この nona BDE の増加は熱分解生成物の増加を意味している。deca BDE の熱分解は、GC カラム、リテンションギャップ、トランスファーライン及びコネクタの活性点で起きていると仮定すると、deca BDE 濃度が低いほど 1 分子当たりの活性点が増え、その影響が顕著になると予想されるが、Fig. 3 の結果はこの推論を支持して

いる。したがって、もともと存在していた不純物を精確に求めるためには、高濃度の deca BDE 溶液を測定することが望ましい。しかし一方で、deca BDE 濃度を高くしすぎるとピークの変離能が低下するという問題が生じるため、ここでは deca BDE 濃度が 109 μ g Br ml⁻¹ の溶液から不純物濃度を求めた。その結果、BDE-206、-207、-208 濃度は各々 0.1%、0.2%、0.06% 以下であり、したがって deca BDE の異性体純度としては 99.64% 以上であることが分かった。なお、この濃度計算において BDE-207 及び BDE-208 は標準液が入手できなかったため、BDE-206 の検量線を用いて求めた。後述するように、同族体であっても高臭素化体の異性体間では感度の差が見られるため、厳密には各々の標準液を用いる必要があり、今後の課題となっている。

なお、Fig. 2 において deca BDE のピークの前にベースラインの上昇が認められたが、これは deca 体の分解が原因と考えられる。nona 体や octa 体のピーク状シグナルとは異なり、緩やかに上昇することから、分解は GC の注入口近傍ではなく、カラムの広い範囲で起きていると考えられるが、分解生成物は同定できていない。

3.3 異性体別感度

今回検討した異性体 13 種類を on-column 注入方式で分析したときのクロマトグラムを Fig. 4 に示す。tri 体 (BDE-28) ~ hepta 体 (BDE-183) は鋭いピークとして出現し、octa 体から deca 体へと分子量が大きくなるにつれピーク幅が広がった。Fig. 5 には、このピーク面積を異性体に含まれる臭素量で除して求めた、臭素当たりの感度を示す。なお、感度を求めるに当たって、各標準液には他の異性体が不純物として含まれるおそれがあるため、事前

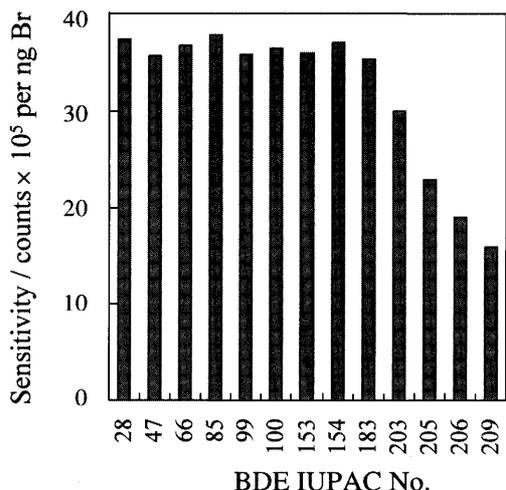


Fig. 5 Sensitivity per unit amounts of Br for each isomer

Sensitivity was calculated from the peak area obtained by injecting 0.5 μl of individual standard solutions of 13 PBDE isomers (*ca.* 5 $\mu\text{g Br ml}^{-1}$).

に標準液中の不純物濃度を確定し、これを補正した。BDE-28~BDE-99の低臭素化体の標準液は比較的純度が低く、BDE-85の3.5%を最大として、2.2~3.5%の他の異性体を含んでいた。一方、BDE-100以降の標準液の不純物濃度は1%以下であった。以上のようにして求めた異性体の感度は、tri体(BDE-28)~hepta体(BDE-183)の9異性体ではほぼ同一であり、その相対標準偏差は2.4%であった。これは、ICPに導入されたPBDEがほぼ完全に分解されて、炭素と結合していた臭素は原子状となるため、臭素当たりの感度が同じになったと考えることができる。

一方、octa体(BDE-203), nona体(BDE-206), deca体(BDE-209)は、tri~hepta体の平均感度に対し、各々82%, 52%, 44%の感度しか示さなかった。octa~deca体になってICP中での分解率が急激に落ちるとは考え難いことから、この原因は、octa~deca体がカラム内で分解・吸着し、ICPに導入される量そのものが減少したためと考えられた。また、これらの感度は同一カラムでも一定ではなく、カラムの状態に影響された。特に、nona体やdeca体は変動が大きく、例えば、上記の感度が得られた約1か月前のBDE-206とBDE-209の感度は、tri~hepta体の平均感度に対して、各々40%, 34%の値であった。1か月間に標準液等を測定したことにより、カラム内の活性点が失活し、カラム内での分解が抑えられたためと考えられる。従来の検出法(EI-MS, ECNI-MS, ECD)では、異性体ごとに感度が異なるためカラムの通過率を比較することは困難であったが、本法では臭素当たりの感度が各異性体間で同じになるため、初めて正確な評価が可能となっ

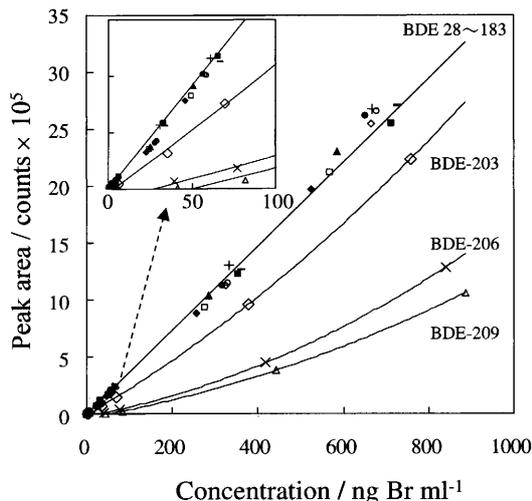


Fig. 6 Calibration graphs of 13 PBDE isomers from *ca.* 0.4 to 900 ng Br ml^{-1}

0.5 μl of mixed standard solutions of 13 PBDE isomers was injected. \blacklozenge BDE-28, \square BDE-47, \blacktriangle BDE-66, \diamond BDE-85, \circ BDE-99, \bullet BDE-100, \blacksquare BDE-153, $+$ BDE-154, $-$ BDE-183, \diamond BDE-203, \times BDE-206, \triangle BDE-209

た。例えば、BDE-203とBDE-205は共にocta体であるが、Fig. 5に示すように、異なる感度を与えることから、カラム内での分解率が異なることが明らかとなった。従来法ではこの差が異性体間の感度の差によるものか、分解率の差によるものかを区別することは困難であった。

3.4 検量線及び検出限界

本法の検量線の直線領域を約0.4~900 ng Br ml^{-1} の範囲で調べた結果をFig. 6に示す。tri体(BDE-28)~hepta体(BDE-183)の9種類の異性体では全範囲にわたって直線性が確認され、その相関係数 R^2 は0.9973~0.9999の範囲に収まった。また、検量線の傾きの相対標準偏差は3.9%であり、すべての検量線が実質的に1本の検量線で示された。すなわち、ある異性体の検量線を他の異性体の定量に使用することが可能であった。この3.9%という値は、3.3で得られた2.4%に比べ若干高い値であったが、検出限界に近い低濃度域を含めて得られた値としては妥当な値であろう。一方、octa~deca体では検量線は直線とはならず、ほぼ二次曲線で近似できたが、異性体ごとに異なる検量線が必要となった。また、カラム等での分解のため、検量線は原点を通らず、横軸とは下記の検出限界値近傍で交差した。

検出限界をバックグラウンドノイズの3倍のシグナルを与える($S/N=3$)量として求めた結果をTable 3に示す。化合物として0.086 μg (BDE-85)~19 μg (BDE-209)の値が得られた。これまで報告されている検出限界として

Table 3 Detection limits with the present method (pg)

	as Br	as compound
BDE-28	0.066	0.11
BDE-47	0.061	0.093
BDE-66	0.090	0.14
BDE-85	0.061	0.086
BDE-99	0.067	0.095
BDE-100	0.10	0.14
BDE-153	0.10	0.13
BDE-154	0.10	0.13
BDE-183	0.11	0.14
BDE-203	0.55	0.69
BDE-206	4.5	5.4
BDE-209	16	19

は、GC/EI-LRMS法により20~48 pg¹⁹⁾、質量測定範囲を m/z 1200 まで上げた四重極質量分析計²⁰⁾ではEIを用いた場合3.4~19 pg (BDE-209は10 pg)、ECNIを用いた場合9.3~29 pg (BDE-209では26 pg)、GC/EI-HRMS法では0.025~0.26 pg¹⁰⁾、GC/ECNI-LRMS法では0.025~0.26 pg¹⁰⁾、0.01~0.075 pg (BDE-209では1.25 pg)²¹⁾、0.04~0.87 pg (BDE-209では0.87 pg)²²⁾、GC-ECDでは1.5~3.0 pg¹¹⁾の値が報告されている。これらの値と比較して、ICP-MSを用いる本法の検出限界は、EIを用いる低分解能MSやGC-ECDよりは1~2けたほど優れているが、EIを用いる高分解能MSやECNIを用いる低分解能MSよりは1けたほど劣っていると考えられる。しかし、これらの値を比較する際にはdeca体などの高臭素化PBDEの検出限界は、現状では検出器の能力ではなく、GCでの分解率で決定されていることを考慮しておくことは必要である。例えば、上記のナローポアカラム(内径0.1 mm, 長さ4 m, 膜厚0.10 μm)を用いるGC/ECNI-LRMS²²⁾ではBDE-209の検出限界として0.87 pgが得られるが、通常径のカラム(内径0.25 mm, 長さ25 m, 膜厚0.10 μm)ではsplitless注入法やprogrammed-temperature vaporization (PTV)注入法のいずれでも、80 pgのBDE-209が検出できなかったと報告している。今回、著者らが示した本法の検出限界も、活性点の少ないカラムの選定によって更に向上することが期待できる。なお、今回得られた検出限界をVondeheideらの報告¹⁷⁾と比べると、各々のクロマトグラムの S/N から推定して、実質的に20倍以上優れた結果が得られている。彼らの分析条件が詳しく記述されていないため推測でしか議論できないが、検出限界が向上した主な原因としては、本研究ではシールドトーチシステムを用いたためイオンの収束率が向上したためではないかと考えられる。これまで、様々なカラム、リテンションギャップ、コネクター等の種類が報告されているが、系統的に調べられた例⁵⁾⁷⁾²³⁾はごくわずかである。今後、カラムの種類等

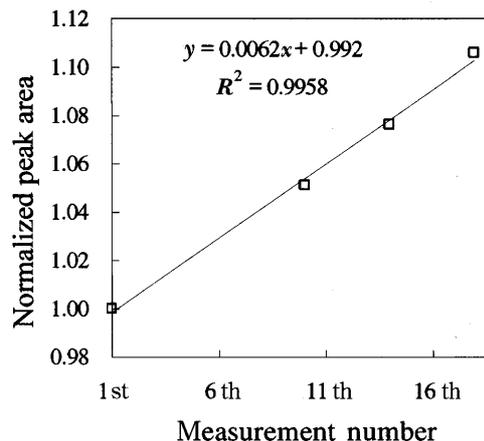


Fig. 7 Variation of peak area corrected with Xe intensity

Each peak area was normalized by the peak area of the first measurement after the correction with Xe intensity.

の影響を系統的に評価していく予定であるが、異性体の種類にかかわらず同一感度が得られる本法は、系統的な評価を行う上でも有効であろう。

3.5 ICP-MS 感度の経時変化の補正法

GCでの分離時間と冷却時間を含めて1回の測定に約27分間を要することや、octa~deca体の検量線の直線性が低いいため4~5点の標準液の測定が必要なことから、現状ではocta~deca体を定量する場合には測定時間が長くなる。したがって、定量精度を上げるためには、ICP-MS感度の経時変化を補正する必要がある。この経時変化の主な原因は、溶媒であるトルエンがICP中で分解されて炭素となり、サンプリングコーン、スキマーコーン、イオンレンズ等に付着してイオン透過率の低下を招くためと考えられる。本法では少量の酸素をメイクアップガスに常時混合してあるため、サンプリングコーンに付着した炭素は、CO又はCO₂となり、溶媒導入の約2分後には認められなくなった。このため、スキマーコーンやイオンレンズへの炭素付着も、酸素を混合しない場合に比べて少ないと考えられるが、長時間運転での減感度は避けられなかった。本法ではこれを補正するため、GCのキャリアーガスに混合したXeの信号強度(保持時間500秒と1000秒におけるXe強度の平均値)と測定対象元素(Br)のシグナル強度との比をとる方法(ここではXe強度比補正法と呼ぶ)を用いた。この方法は既に有機スズ化合物の定量などで用いられている²⁴⁾。Xe強度比補正法によってICP-MS感度の経時変化はある程度改善できたが、同一濃度のdeca BDE標準液を定期的に測定したところ、補正後のピーク面積もFig. 7に示すドリフトが認められた。図の縦軸は、各測定値を1回目の測定値により規格化した値である。このド

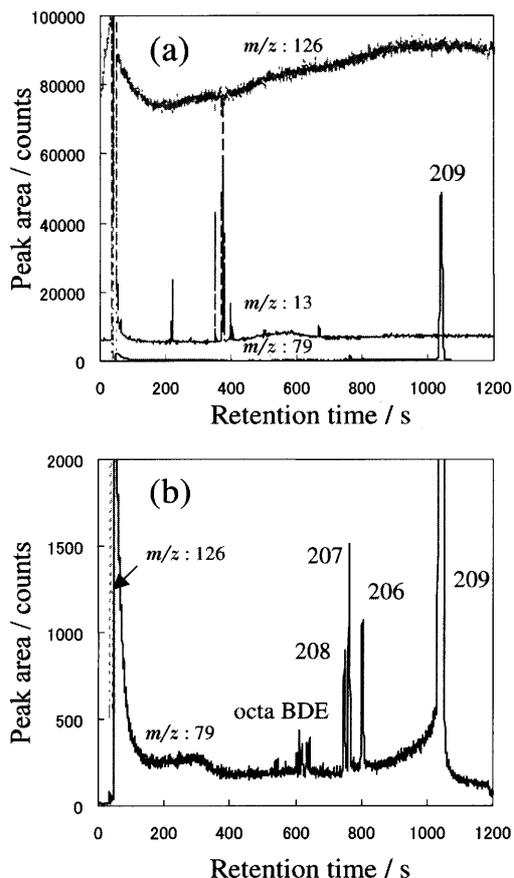


Fig. 8 Multi-chromatograms of a sample solution of polystyrene obtained with on-column injection (a) m/z : 13, 79 and 126, (b) m/z : 79 and 126, (b) was an enlargement of (a).

リフトはイオンレンズの状態が変化するとき、XeとBrのイオン透過率の変化が異なることに起因している。ドリフトの大きさはイオンレンズの状態に影響されるため、測定日ごとに変動する可能性があるが、Fig. 7に示すように、直線的に変動する場合が多く認められた。実試料の測定では、標準液の定期的な測定から補正係数 (Fig. 7の縦軸に相当) を求め、その間の実試料に対しては補間法により求めた補正係数を適用し濃度を算出した (ここでは外部標準補間法と呼ぶ)。標準液を4回測定した場合、測定値の相対標準偏差は、補正法を適用しない場合が13.2%、Xe強度比補正法を適用した場合が4.2%、Xe強度比補正法と外部標準補間法の両方を適用した場合が0.28%と、精度が大幅に改善した。なお、XeとBr間でイオン透過率の変化が異なる理由は、両者の質量数が大きく離れているためと考えられることから、Xeの代わりに質量数の近いKrを補正に用いることは、精度向上を図る上で十分検討の価値があると考えられる。更にPBDEとは保持時間の異なるハロゲン (塩素, 臭素, 又はヨウ素) 系化合物を内標準物質として用いる内標準法も今後検討すべき課題で

Table 4 Recovery of added deca BDE (%)

Addition before reprecipitation of polystyrene		
PS solution + 4.14 ppm	90.9	
PS solution + 4.47 ppm	87.6	88.4 ± 2.2
PS solution + 4.28 ppm	86.4	
Addition after removal of reprecipitated polystyrene		
PS solution + 8.43 ppm	94.6	
PS solution + 16.6 ppm	102.1	98.3 ± 5.3

ある。

3・6 ポリスチレン中の deca BDE 及び不純物異性体の定量

試料前処理法に従って調製した試料溶液を、on-column 注入方式を用いて分析したときのクロマトグラムを Fig. 8に示す。nona BDEの3本のピーク以外に octa BDEと推定される5本のピークが観測された。octa BDEのような微小ピークに関して、臭素の同位体である ^{79}Br と ^{81}Br の比から、共存物質による擬似ピークと明確に区別することができた。また、リテンションタイムが約210秒、350~410秒間に、ポリスチレン又は可塑剤に由来する ^{13}C のピークが幾つか見られたが、これら共存物質の ^{79}Br シグナルに対する影響は認められなかった。更にポリスチレン樹脂中のPBDEをGC/EI-LRMSで分析した例⁹⁾では、ポリスチレンを遠心分離後、アルミナカラムによるクリーンアップが行われているが、本法ではクリーンアップは必要なかった。これらは本法の優れた robustness や迅速性を示すものである。

deca BDEの添加回収率を Table 4に示す。ポリスチレンを析出させる前の溶液に deca BDEを添加した場合、回収率は約88%であり、析出したポリスチレンに約10%の deca BDEが取り込まれたことが分かる。また、析出したポリスチレンを遠心分離により除去した後の溶液に deca BDEを添加した場合、回収率はほぼ100%に近い値が得られたことから、GC/ICP-MSの測定においては、残存ポリスチレンや可塑剤の影響が無視できることが分かった。上記の回収率を基に、ポリスチレン樹脂中の deca BDEを測定した結果を Table 5に示す。7試料の相対標準偏差は約1.8%と良好な精度が得られた。一方、真度は回収率の影響を受けるため、高い真度を得るためには、回収率のより一層正確な測定が重要である。

ポリスチレン樹脂中には deca BDE 以外に nona 体と octa 体の微小ピークも認められたため参考値として、これらの濃度を算出した。この計算においては、nona 体と octa 体の回収率は deca 体と同じとした。また、本法の感度は同族体であれば同じと仮定し、nona 体に対しては BDE-206 の感度を、octa 体に関しては BDE-203 と BDE-

Table 5 Analytical results of PBDE in polystyrene ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Sample	decaBDE		nonaBDE		octaBDE	
	as Br	as compound	as Br	as compound	as Br	as compound
No.1	237.1	284.6	25.8	31.6	1.1	1.3
No.2	243.2	291.9	25.5	31.2	1.5	1.9
No.3	246.0	295.3	21.3	26.1	1.8	2.3
No.4	241.0	289.3	18.9	23.1	1.5	1.9
No.5	233.7	280.5	20.3	24.9	1.7	2.1
No.6	242.6	291.2	20.6	25.2	—	—
No.7	237.9	285.5	—	—	—	—
Mean	240.2	288.3	22.1	27.0	1.5	1.9
Standard deviation	4.2	5.1	2.9	3.5	0.3	0.4
95% confidence limit	3.9	4.7	3.0	3.7	0.4	0.5

—: not measured

205の平均感度を適用した。実際には同族体であっても、3・3で記述したように、感度が異なっているが、現時点で入手できた標準液に限りがあるため、この措置をとった。算出した各異性体濃度をTable 5に示す。

4 ま と め

本研究では、GCの検出器としてICP-MSを用いるGC/ICP-MS法が臭素系難燃剤の優れた分析法となることを示した。本法の検出限界は電子衝撃イオン化法を用いる高分解能MSより1けたほど劣っていたが、低分解能MSやECDより1~2けたほど優れていた。熱的に安定な異性体に対しては検量線の直線領域は4けた以上あり、かつ同一の感度を与えるため、1本の検量線を他の異性体の定量に用いることが可能であった。共存物質のスペクトル干渉はほとんど認められず、クリーンアップも必要としない場合が多いため、robustnessや迅速性に優れていた。また、on-column注入法により熱分解を極力抑えたポリスチレン中 deca BDEの精確な分析法を確立した。

一方、本研究を通じて、octa~deca体の熱的に不安定な異性体に関しては、検出限界、検量線の直線性、異性体別感度などに問題点が見いだされたが、これらはICP-MSに起因するものではなく、主にGCに起因するものであることが分かった。これにより、octa~deca体を分解することなく分離できるカラム(液相、膜厚、長さ)の選択が、今後の最も重要な課題となることを明確にした。既にカラム液相、膜厚、長さ、リテンションギャップや、プレスフィットコネクタ等に関して幾つかの報告がなされているが⁵⁾⁷⁾、更に定量的な評価をなす上で、異性体によらず等しい感度(元素当たり)を与えるというICP-MSの特性は大変有用である。PBDEはRoHS指令対象物質として今後も十分な監視が必要な物質であり、分解のないカラムが実現できれば、上記のICP-MSの優れた特性が十分に発揮され、GC/ICP-MS法はPBDEの優れた分析法としての地位を確立できると考えられる。また、本法はPBDEだけで

なく、PCBや農薬などのハロゲン系有害化学物質への広範な応用が可能であり、今後、化学物質管理や環境分析を通じて、環境保全に大きく貢献することが期待できる。

本研究の経費の一部は平成17~18年度NEDO「環境配慮設計推進に係る基盤整備のための調査研究」に係る受託研究によった。

文 献

- O. Andersson, G. Blomkvist: *Chemosphere*, **10**, 1051 (1981).
- B. Jansson, L. Asplund, M. Olsson: *Chemosphere*, **16**, 2343 (1987).
- J. de Boer, P. G. Wester, H. J. C. Klamer, W. E. Lewis, J. P. Boon: *Nature*, **394**, 28 (1998).
- G. D. Meironyte, K. Noren, A. Bergman: *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, **58**, 101 (1999).
- J. Bjorklund, P. Tollback, C. Hiarnne, E. Dyremark, C. Ostman: *J. Chromatogr. A*, **1041**, 201 (2004).
- J. de Boer, W. P. Cofino: *Chemosphere*, **46**, 625 (2002).
- A. Covaci, S. Voorspoels, J. de Boer: *Environ. International*, **29**, 735 (2003).
- N. Dodder, B. Strandberg, R. A. Hites: *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 146 (2002).
- S. Hamm, M. Strickeling, P. F. Ranken, K. P. Rothenbacher: *Chemosphere*, **44**, 1353 (2001).
- C. Thomsen, L. S. Haug, H. Leknes, E. Lundanes, G. Becher, G. Lindstrom: *Chemosphere*, **46**, 641 (2002).
- C. R. Allchin, R. J. Law, S. Morris: *Environ. Pollut.*, **105**, 197 (1999).
- A. Johnson, N. Olson: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **41**, 339 (2001).
- H. Tao, T. Murakami, M. Tominaga, A. Miyazaki: *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 1085 (1998).
- H. Tao, R. B. Rajendran, C. R. Quetel, T. Nakazato, M. Tominaga, A. Miyazaki: *Anal. Chem.*, **71**, 4208 (1999).
- 田尾博明, R. B. Rajendran, 長縄竜一, 中里哲也, 宮崎 章, 功刀正行, 原島 省: *環境化学*, **9**, 661 (1999).
- R. B. Rajendran, H. Tao, T. Nakazato, A. Miyazaki: *Analyst*, **125**, 1757 (2000).
- A. P. Vondeheide, M. M. Bayon, J. A. Caruso: *J.*

- Anal. At. Spectrom.*, **17**, 1480 (2002).
 18) S. Rayne, M. G. Ikonomou: *J. Chromatogr. A*, **1016**, 235 (2003).
 19) Q. Q. Li, A. Loganath, Y. S. Chong, J. P. Obbard: *J. Chromatogr. B*, **819**, 253 (2005).
 20) 白倉浩一, 世古民雄, 恩田宣彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 615 (2004).
 21) A. Covaci, S. Voorspoels: *J. Chromatogr. B*, **827**, 216 (2005).
 22) P. Tollback, J. Bjorklund, C. Ostman: *J. Chromatogr. A*, **991**, 241 (2003).
 23) A. Sjodin, E. Jakobsson, A. Kierkegaard, G. Marsh, U. Sellstrom: *J. Chromatogr. A*, **822**, 83 (1998).
 24) B. Bouyssiere, J. Szpunar, R. Lobinski: *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 805 (2002).

Determination of Polybrominated Diphenylether in Polystyrene Resin by Gas Chromatography/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Tetsuya NAKAZATO¹, Mikio AKASAKA^{1,2}, Ramaswamy Babu RAJENDRAN³ and Hiroaki TAO¹

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1, Onogawa, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8569

²Japan Industrial Technology Association (JITA), 1-1-1, Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0046

³Department of Eco-Biotechnology, School of Environmental Sciences, Bharathidasan University, Tiruchirappalli-620024, INDIA

(Received 27 February 2006, Accepted 2 May 2006)

The analytical performance of gas chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry (GC/ICP-MS) was evaluated for the determination of polybrominated diphenylether (PBDE) including deca BDE (BDE-209). The detection limits ranged from 0.086 pg (BDE-85) to 19 pg (BDE-209), which were 1 or 2 orders of magnitude superior to those with GC/electron impact ionization-low resolution mass spectrometry and GC-ECD. The present method gave the same sensitivity for thermally stable PBDE isomers from tri- to hepta-BDE, and the same calibration graph could be used to quantify these isomers. On the contrary, a non-linear calibration graph, different sensitivity and worse detection limits were observed for thermally labile isomers from octa- to deca-BDE, but these problems originated not from ICP-MS but from GC; that is, the decomposition in the GC column and the injection port turned out to be an essential problem that must be resolved. PBDE, including BDE-209, in polystyrene resin was successfully determined by the present method using on-column injection. Since the spectral interface from co-existing materials was almost negligible, and therefore clean-up was unnecessary in the sample-preparation step, the present method was superior in robustness and rapidness to other conventional methods.

Keywords : GC/ICP-MS; brominated flame retardants; PBDE; plastics; RoHS.