

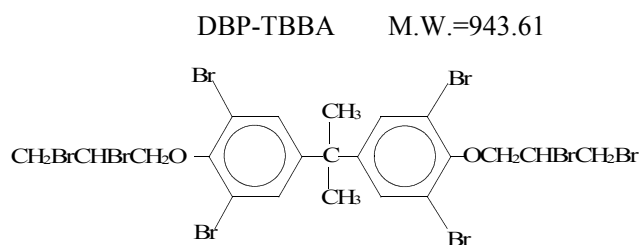
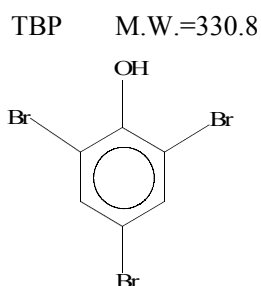
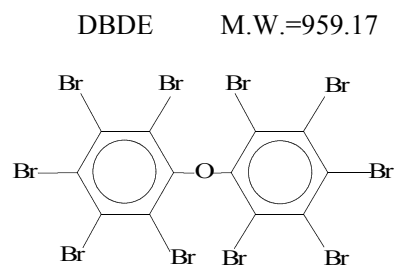
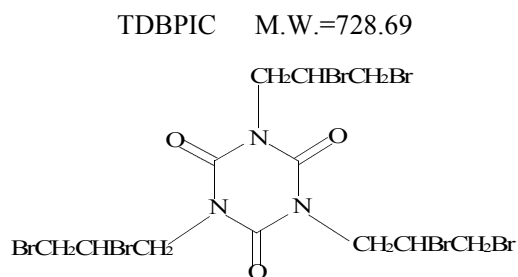
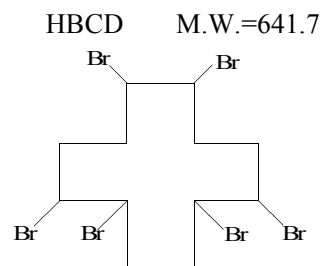
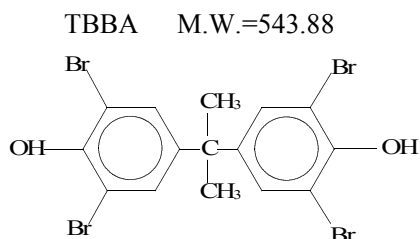
大気中の臭素系難燃化剤の分析

神奈川県環境科学センター
長谷川敦子

対象物質名，略号及び分子式

(1)	テトラブロモビスフェノールA	TBBA	[79-94-7]	$C_{15}H_{12}Br_4O_2$
(2)	トリス(ジブフロモプロピル)イソシアレート	TDBPIC	[52434-90-9]	$C_{12}H_{15}Br_6N_3O_3$
(3)	2,4,6-トリブロモフェノール	TBP	[118-79-6]	$C_6H_3OBr_3$
(4)	ヘキサブロモシクロドデカン	HBCD	[3194-55-6]	$C_{12}H_{18}Br_6$
(5)	デカブロモジフェニルオキサイド	DBDE	[1163-19-5]	$C_{12}Br_{10}O$
(6)	TBA-ビス(2,3-ジブフロモプロピルエーテル)	DBP-TBBA	[21850-44-2]	$C_{21}H_{20}Br_8O_2$

構造



1. はじめに

家電製品や OA 機器、自動車など身の回りのあらゆる製品に使用されている合成樹脂類には難燃剤が含まれている。難燃剤には環境汚染物質として高い関心を集めている有機ハロゲン系化合物が多い。プラスチック製品などに添加された臭素化難燃剤は、製品の使用や廃棄物処理過程で加熱されることによって大気中に揮散してくる可能性があると考えられるので、大気中濃度の測定が必要である。

【従来法との比較】

臭素化難燃剤の中でも TBBA などは GC/MS で測定されてきたが、揮発性が低い TBBP-A を分析するために様々なクリーンアップや誘導体化が必要であった。また分子量の大きい DBP-TBBA は GC/MS 測定に適しない。LC/MS を用いることにより、誘導体化や複雑なクリーンアップを行うことなくこれらの物質を簡易に測定することが可能となる。

【物理化学的性状】

	融点 (°C)	水溶解度 (mg/L)	国内需要 (t/y 1999)	用途
TBBA	178 ~ 181	<0.1	31,000	熱硬化型樹脂など 自動車, 家電, OA 機器
TDBPIC	100			
TBP	88 ~ 95	不溶	4,300	フェノール樹脂, スチレン系樹脂
HBCD	185 ~ 195	<0.1	2,000	添加型難燃剤 TV などのハウジング素材
DBDE	>300	不溶	4,450	ポリエチレン, ABS 樹脂など
DBP-TBBA	108	<0.1		ポリスチレン, AS 樹脂など

【取り扱い上の注意】

皮膚や目などを刺激することがあるので、必要に応じて適切な保護具を使用し、局所排気装置を利用する。密栓して冷暗所に保管する。DBDE は IARC のグループ 3 (人に対する発ガン性を評価できない) に分類されているが、その他の物質は IARC リストに記載されていない。

2. 分析方法

大気試料は、固相抽出カートリッジに環境大気を一定流量で 24 時間通気して対象物質を採取し、抽出、濃縮して LC/MS-SIM で分析する。

【大気試料捕集法】

固相抽出カートリッジ NEXUS (バリアン社製) をアセトン 5mL で洗浄し、乾燥させたものを捕集管とする。図 1 に示すようにカートリッジをポンプとガスメーターに接続し、10L/min の流量で 24 時間大気試料を捕集する。捕集管はアルミホイルなどで遮光する。

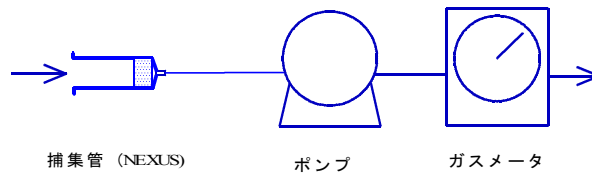


図1 試料採取装置の例

【試験溶液の調製】

大気試料を採取したカートリッジからアセトン 5mL で抽出する（注1）。抽出液に内標準溶液 (TBBA-¹³C₁₂ の 1.0 μg/mL アセトン溶液) 10 μL を加え、窒素ガスを吹きつけて 1.0mL に濃縮し、LC/MS-SIM で分析する。

【標準溶液の調製】

各標準試薬をアセトンに溶解し、1mg/mL の標準原液を調製する。DBDE 標準試薬はトルエンに溶解する。この標準原液を適宜アセトンで希釈して、TBBA, TDBPIC, TBP は 1.0 ~ 10ng/mL, HBCD, DBDE, DBP-TBBA は、10 ~ 100ng/mL の検量線作成用標準溶液とする。各濃度の標準溶液には、内標準物質として TBBA-¹³C₁₂ 体を 10ng/mL の濃度となるよう添加する。

【測定条件】

(1)分析条件

・ LC 条件	機種	: Agilent 1100		
	カラム	: 野村化学 Develosil C30-UG-3 3 μ m 2.0mm × 150mm		
	溶離液	: 5%メタノール/水(1min) ⇒ 100%メタノール(9min-26min)		
		0.2mL/min		
	カラム温度	: 40 °C		
	注入量	: 10 μ L		
・ MS 条件	機種	: Applied Biosystems API3000		
	イオン化法	: APCI negative		
	モニターイオン	TBBA	543	[M-H]-
		TDBPIC	728	[M-H]-
		TBP	331	[M-H]-
		HBCD	641	[M-H]-
		DBDE	894	[M-Br+16(O)]-, 487[Br ₅ C ₆ O]-
		DBP-TBBA	975	[M+31 (MeOH-H)]-
	TBBA- ¹³ C ₁₂	555	[M-H]- (内部標準)	

(2) 検量線

各標準物質の混合標準液 10 μ L を LC/MS に注入して分析する。得られた各標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

(3) 定量

試験溶液 10 μ L を LC/MS に注入して分析する。得られた各物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

(4) 濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度 (ng/m³) は次式から算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = (W - W_b) \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{101.3}{P}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (ng), W_b : 空試験溶液の測定物質質量 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 (°C),

V : 大気採取量 (m³),

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

(5) IDL, 検出限界及び定量限界

SIM 法を用いて分析したときの IDL, 検出限界及び定量限界を表 1 に示す。(大気採取量 14m³) (注 2)

表 1 IDL, 検出限界及び定量限界

	標準溶液		空試験		IDL t(5,0.05) = 2.132 (ng/mL)	検出限界		定量限界	
	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)		(ng/mL)	(ng/m ³)	(ng/mL)	(ng/m ³)
TBBA	1.09	0.04	nd	—	0.08	0.11	0.007	0.4	0.03
TDBPIC	1.16	0.09	nd	—	0.18	0.28	0.02	0.9	0.07
TBP	1.04	0.07	nd	—	0.14	0.22	0.02	0.7	0.05
HBCD	10.8	1.0	nd	—	2.1	3.0	0.2	10	0.7
DBDE	9.6	1.1	nd	—	2.3	3.4	0.2	11	0.8
DBP-TBBA	11.6	2.3	nd	—	5.0	7.0	0.5	23	2

【試薬・器具など】

メタノール

: 和光純薬製高速液クロ用

アセトン

: 和光純薬製ダイオキシン分析用

TBBA

: Aldrich 製

TDBPIC

: 東京化成製

TBP

: 関東化学製

HBCD

: 東京化成製

DBDE

: 和光純薬製

DBP-TBBA

: 東京化成製

TBBA-¹³C₁₂

: CIL 製

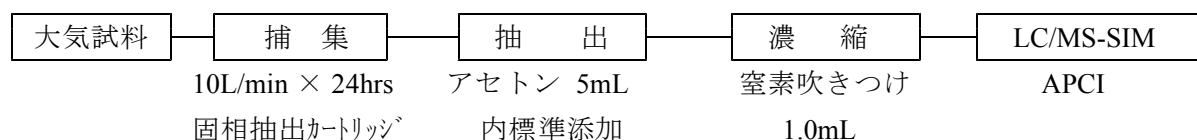
【注解】

(注1) エムポアディスク用抽出装置，フィルターホルダーなどを用いるとよい。

(注2) 検出限界値及び定量限界値は，「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」（環境庁大気規制課：1997年）に定められた方法に準じて算出した。検量線作成時の最低濃度の標準溶液（1.0，10ng/mL）と空試験溶液をそれぞれ5回分析し，得られた定量値の標準偏差（s）のうち大きい方の3倍（3s）を検出限界値，10倍（10s）を定量限界値とした。

3. 解説

【分析法フローチャート】



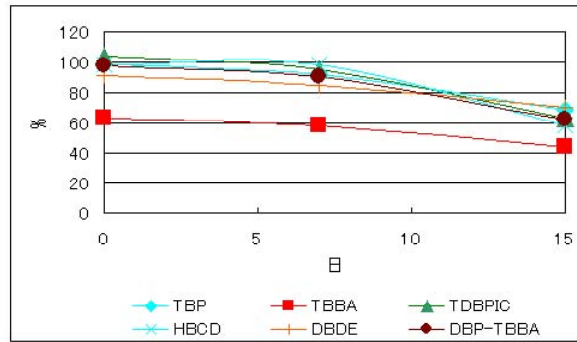
【添加回収率実験結果】

混合標準溶液（TBBA，TDBPIC，TBP 各 1.0 μ g/mL，HBCD，DBDE，DBP-TBBA 各 10 μ g/mL）を 10 μ L 添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気を採取して分析し，その定量値の差から添加回収率を求めた。TBBA は回収率がやや低かったが安定しており，判定的な取り扱いが可能と思われる。他の5物質は良好な回収率が得られた。回収率と変動係数(C.V.)の結果を表2に示す。

	添加量 (ng)	大気濃度 (ng/m ³)	回収率 (n=5,%)	C.V. (%)
TBBA	10	<0.007	62.8	4.9
TDBPIC	10	<0.02	104	9.1
TBP	10	<0.02	98.0	6.9
HBCD	100	<0.2	98.2	9.7
DBDE	100	<0.2	91.4	7.5
DBP-TBBA	100	<0.5	97.2	9.5

【試料の保存性】

混合標準溶液（TBBA，TDBPIC，TBP 各 1.0 μ g/mL，HBCD，DBDE，DBP-TBBA 各 10 μ g/mL）を 10 μ L 添加した捕集管に【大気試料捕集法】に従って環境大気を採取した。試料を採取した捕集管をアルミ箔に包んで冷蔵庫内で保存し，数日ごとに分析した。その結果下図に示すとおり，7日後は回収率に大きな変化は見られなかったが，15日後には低下した。試料採取した捕集管の保存は冷蔵庫内で1週間程度までとする。

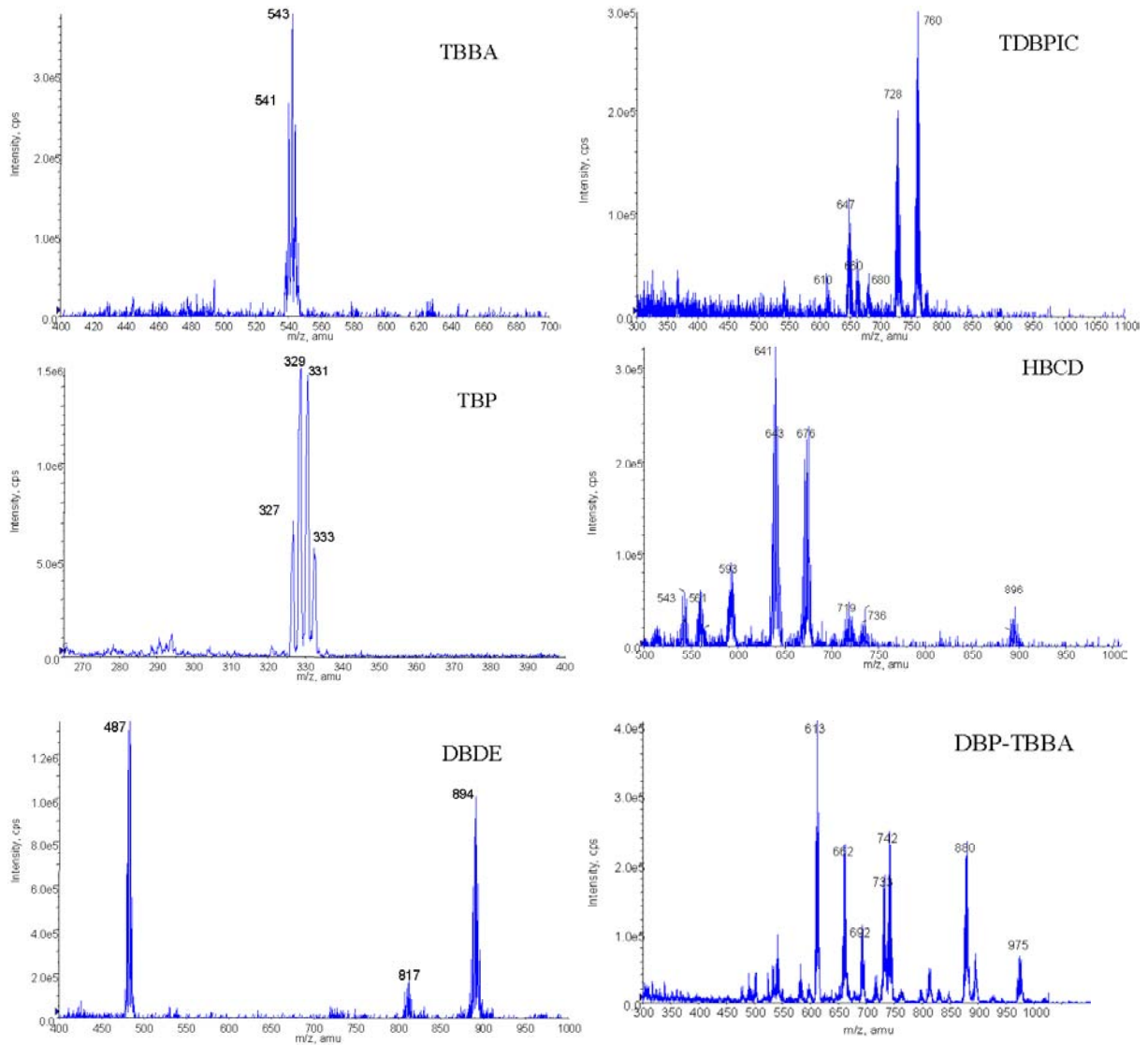


試料保存性

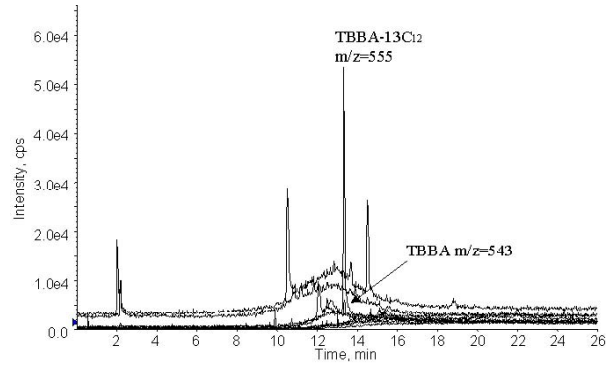
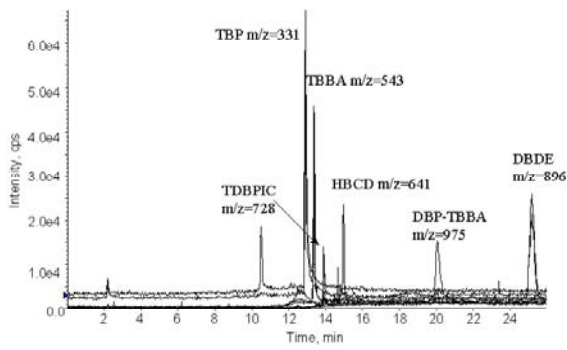
【環境大気の測定例】

神奈川県平塚市で大気環境濃度を測定したところ、TBBA が 12 検体中 2 検体から痕跡量～0.06 ng/m³ 検出された。その他の物質はいずれも不検出だった。

【標準物質のマススペクトル】



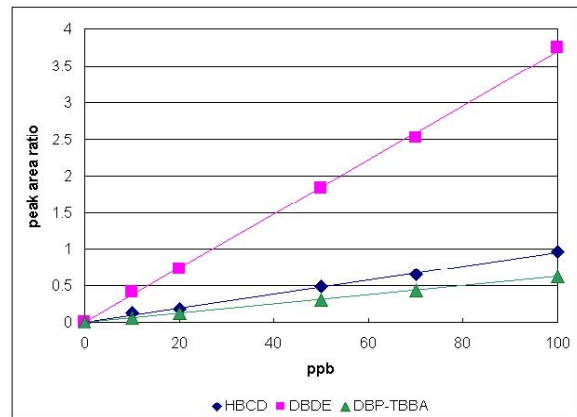
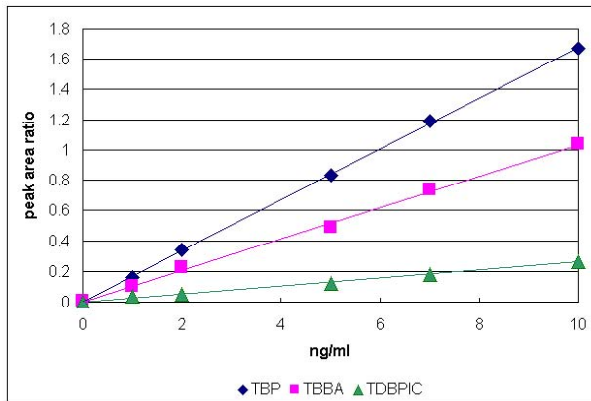
【SIM クロマトグラム】



標準物質：TBBA, TDBPIC, TBP 各 10ng/mL,
HBCD, DBDE, DBP-TBBA 各 100ng/mL

環境大気：15m³, 神奈川県平塚市

【検量線】



【分析上注意すること】

LC/MS による分析は機種による条件差が大きい。ここに上げた条件は使用した機種のみで確認されたものである。TBBA, TBP などイオン化しやすい物質はそれほど大きな違いはないが、イオン化しにくい HBCD, DBP-TBBA はイオン化パターンが機種によって大きく変わったり、イオンが検出できない場合もあった。

HBCD の標準物質は 3 種類の異性体混合物であった。異性体分離して測定する場合は移動相溶媒をアセトニトリルに変更する必要がある。

【分析用試料送付方法】

試料採取した濾紙をアルミ箔で包み、密栓した状態で冷蔵便で送付する。

Determination of tetrabromobifphenol A(TBBA), tris(2,3-dibromopropyl)isocyanurate(TDBPIC), 2,4,6-tribromophenol(TBP), hexabromocyclododecane(HBCD), decabromodiphenylether(DBDE) and dibromopropyl tetrabromobisphenol A(DBP-TBBA) in the ambient air by LC/MS

Abstract

An analytical procedure has been developed for the determination of TBBA, TDBPIC, TBP, HBCD, DBDE and DBP-TBBA in the ambient air by liquid-chromatography mass spectrometry(LC/MS). Ionization mode was negative-APCI (atmospheric pressure chemical ionization). Sample air was drawn for 24 h at a constant flow rate (10L/min) through a solid phase elution cartridge(Absolut NEXUS, Varian). After, the collected substances were extracted into acetone, and TBBA $^{13}\text{C}_{12}$ was added to that as an internal standard. The sample extract was concentrated under a gentle nitrogen stream to about 1mL, subsequently determined by LC/MS. The recoveries, relative standard deviation (RSD) and limit of quantification (LOQ) of five substances were 62.8%(TBBA) and 91.4 ~ 104%, 4.9 ~ 9.7% and 0.03 ~ 2ng/m³, respectively.

Flowchart

