

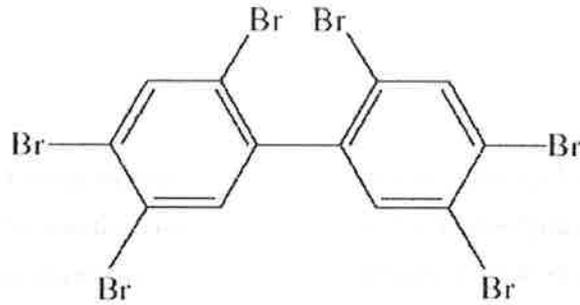
(株) 島津テクノリサーチ

ヘキサブロモビフェニル

(別名 HBB)

Hexabromobiphenyl

【対象物質の構造】



CAS 番号 : 59080-40-9

(2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl)

*ヘキサブロモビフェニルには臭素の置換位置により異性体が 42 種類存在するが、構造、物理化学的性状については 2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl の内容を記載した。

【物理化学的性状】

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (kPa)	水溶解度 (mg/L)	Log Pow
627.59	報告なし	1×10^{-6} (90°C)* ¹	0.011 (25°C)* ¹	7 以下(計算値)* ¹

*1: National Library of Medicine (2001) Hazardous substances data bank (HSDB), STN online

【毒性、用途】

毒性 : ラット 経口 LD50 : 21,500 mg/kg (FM BP-6)

ウサギ 経皮 LD50 : >5000 mg/kg (FM BP-6)

用途 : ABS 樹脂、ポリウレタンフォームなどの難燃剤

§1 分析法

(1) 分析法概要

捕集材に石英繊維ろ紙(QFF)及びポリウレタンフォーム(PUF)を用いたハイボリュームエアサンプラー(HV サンプラー)により 700 L/分、24 時間で 1,000 m³ 程度の大気を吸着捕集する。大気を捕集後の捕集材はソックスレーにより抽出を行う。QFF 及び PUF の抽出液を合わせて脱水・濃縮して定容した後、抽出液の一部を分取して多層シリカゲルカラム(注 1)によるクリーンアップを行い、GC/HRMS-SIM を用いて分析を行う。

(2) 試薬・器具

【試薬】

2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl (#153) : AccuStandard 製 (純度 94.8%)

2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl (#155) : AccuStandard 製 (純度 98.4%)

3,3',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl (#169) : AccuStandard 製 35 µg/mL

2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[¹³C₁₂]biphenyl (#153) : Wellington 製 50 µg/mL

2,2',3,4,4',6-Hexabromo[¹³C₁₂]diphenylether : Wellington 製 5 µg/mL

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、トルエン、エタノール

: 残留農薬試験用 (5000 倍濃縮)

デカン、ジメチルスルホキシド、水酸化カリウム : 試薬特級

無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム : 残留農薬試験用

メタノール : HPLC 用

濃硫酸 : 精密分析用

活性化シリカゲル : Merck 製シリカゲル 60 (63~200 µm)をメタノールで洗浄して減圧乾燥後、130°Cで4時間活性化したもの。

22%(w/w)H₂SO₄ コーティングシリカゲル : 活性化シリカゲル 234 g に濃硫酸 66 g を加え、約 40 分間振とうし、コーティングしたもの。

44%(w/w)H₂SO₄ コーティングシリカゲル : 活性化シリカゲル 224 g に濃硫酸 176 g を加え、約 40 分間振とうし、コーティングしたもの。

2%(w/w)KOH コーティングシリカゲル : メタノールで洗浄して減圧乾燥後のシリカゲル 196 g にエタノール約 80 mL を加えシリカゲルの固まりがなくなるまで振とうし、水酸化カリウム 4g をヘキサン洗浄水約 20 mL に溶かした溶液をさらに加え振とう後、ロータリーエバポレーターを用いて約 3 時間減圧乾燥したもの。

ヘキサン洗浄水：蒸留水 2 L とヘキサン 100 mL を 3 L 分液ロートに入れ 15 分間振とう機で振とうし、一晩静置後の水層。

【試薬の安定性・毒性】

光分解が起こるため、採取後の試料はアルミホイル等で遮光する。分析室内も紫外線カットの蛍光灯を用いる等して光分解が起きないように注意する。

【器具】

石英繊維ろ紙	: 203 mm×254 mm (Whatman 製)
ポリウレタンフォーム	: φ 90 mm×50 mm (紀本電子工業製)
ハイボリュームエアサンプラー	
マイラーバッグ(アルミ蒸着バッグ)	: 加熱処理後の石英繊維ろ紙の保管に用いる。
ステンレス製気密容器	: 洗浄、減圧乾燥後のポリウレタンフォームの保管に用いる。
ソックスレー抽出器	: 捕集材からの抽出に用いる。
ロート	: 直径 90mm ガラス製 脱水ろ過に用いる。
ロータリーエバポレーター	: 濃縮に用いる。
カラムクロマト管	: 内径 15 mm、長さ 350 mm
10 mL ネジ口試験管、25 mL ネジ口試験管	: ジメチルスルホキシド/ヘキサン分配に用いる。

カラムクロマト管、その他のガラス器具は使用前にアセトン及びヘキサンで洗浄した後、乾燥して使用する。

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。

ポリウレタンフォーム(PUF)2 個を装着した採取筒を石英繊維ろ紙の後段に取り付けたハイボリュームエアサンプラー(HV サンプラー)で実施する。HV サンプラーでは 700 L/分程度の流量で 24 時間吸引し、約 1,000 m³ の捕集を行う。

使用前に PUF は、アセトンを用いて 16 時間以上ソックスレー抽出し、減圧乾燥後に使用する。石英繊維ろ紙も使用前に 400℃で 4 時間以上加熱して有機物分解処理をしておく。

石英繊維ろ紙は、試料採取までマイラーバッグに入れてシールし、密閉保存する。PUF は、洗浄し減圧乾燥後、速やかにステンレス製気密容器に保存する。

捕集後は速やかにろ紙および捕集部を密閉保存していた元の容器に移し替え、冷蔵庫等の冷暗所に保存する。

捕集に際してあらかじめ PUF にサロゲート物質(2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[¹³C]₁₂)

biphenyl) 20 ng/mL を 100 μ L (2 ng) (注 2) 添加する。

【試料の前処理及び試料液の調製】

〔大気〕

大気を捕集したポリウレタンフォームをソックスレー抽出器に入れ、アセトン約 300 mL で 16 時間以上ソックスレー抽出を行う。石英繊維ろ紙も同様に、ソックスレー抽出器に入れ、トルエン約 300 mL で 16 時間以上ソックスレー抽出を行う。ロータリーエバポレータを用いてそれぞれの抽出液を 50 mL 程度まで濃縮後混合し、無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過(注 3)する。脱水ろ過後の抽出液を約 5~10 mL 程度まで濃縮後、トルエンで 20 mL に定容する。

定容した抽出液を 4 mL 分取してそのまま多層シリカゲルカラム(注 1)に負荷し、10%-ジクロロメタン/ヘキサン 60 mL で溶出させる。溶出液はロータリーエバポレータで数 mL まで濃縮した後、内標準物質(2,2',3,4,4',6-Hexabromo[¹³C₁₂] diphenylether) 50 ng/mL を 20 μ L (1ng) (注 2) 添加し、窒素気流で濃縮しヘキサンを除去した後、デカンを加えて 100 μ L とし測定試料液とする。

なお、以上のクリーンアップでも測定試料液の精製が不十分な場合は抽出液を再度 4 mL 分取して、多層シリカゲルカラムによるクリーンアップを行った後に、ジメチルスルホキシド(DMSO)/ヘキサン分配による処理(注 4)を追加し、上記と同様に内標準物質を添加して測定試料液とする。

【空試験液の調製】

洗浄後の捕集材を用い、【試料の前処理及び試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl 及び 2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl を正確に 10 mg はかりとり、それぞれトルエンを加えて正確に 10 ml とし、各々 1000 μ g/ml の標準原液とする。ヘキサブromoビフェニル各異性体の標準液をデカンで希釈・混合し、2 ng/mL から 1000 ng/mL の混合標準溶液を作成する。

サロゲート物質(2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[¹³C₁₂]biphenyl)は、デカンで希釈して 200 ng/mL のサロゲート物質標準溶液を作成する。内標準物質(2,2',3,4,4',6-Hexabromo[¹³C₁₂] diphenylether)はデカンで希釈して 50 ng/mL の溶液を作成する。

以上の溶液を混合し、0.1~200 ng/mL の検量線作成用標準液(サロゲート物質及び内標準物質は各々 20 ng/mL)(注 2)を作成する。

試料に添加するサロゲート物質溶液はアセトンで希釈して 20 ng/mL の溶液を作成する。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

使用機器	Autospec Ultima (Micromass) HP 6890 (Agilent)
カラム	ENV-5MS 15 m × 0.25 mm I.D. (0.1 μm) (関東化学製) (5% Phenyl Polysilphenylene-siloxane)
昇温条件	120°C(1 min)-20°C/min-200°C(0 min)-10°C/min-300°C(8 min)
注入方法	オンカラム
ガードカラム	不活性キャピラリーカラム 0.5 m × 0.53 mm I.D.
注入口温度	120°C(0.1 min)-100°C/min-300°C(15 min)
注入量	2 μL
キャリアーガス	ヘリウム (1.0 mL/min)
イオン化法	EI
イオン化電圧	30~40eV
トラップ電流	500 μA
加速電圧	8 kV
インターフェース温度	300°C
イオン源温度	300°C
検出モード	SIM
分解能	M/ΔM > 10,000 (10% Valley)

モニターイオン (注5)

		定量用	確認用
対象物質	Hexabromobiphenyl	627.5352	625.5372
サロゲート物質	Hexabromo[¹³ C ₁₂]biphenyl	639.5754	637.5775
内標準物質	Hexabromo[¹³ C ₁₂]diphenylether	655.5703	653.5723
ロックマス		642.9600	

〔検量線〕

検量線作成用標準液 2 μL を GC/MS に注入し、各対象物質のサロゲート物質に対する相対ピーク面積の比と濃度の比から検量線を作成する。

また、以下に示す式を用いて相対感度係数(RRF)を算出し、検量線作成用標準液の濃度範囲における RRF の平均を求め、定量計算に用いる。

$$RRF = \frac{A_s \times C_{IS}}{A_{IS} \times C_s}$$

- RRF : 相対感度係数
 A_s : 標準液中の対象物質のピーク面積
 A_{IS} : 標準液中のサロゲート物質のピーク面積
 C_s : 標準液中の対象物質の濃度(pg/μL)または注入量(pg)
 C_{IS} : 標準液中のサロゲート物質の濃度(pg/μL)または注入量(pg)

[定量]

本分析法では、ヘキサブロモビフェニル各異性体のモニターイオンにおけるイオン強度に大きな差がないとして、標準液に含まれるヘキサブロモビフェニル 3 異性体の RRF の平均を用いて、対象物質濃度を算出する(注 6)。

[濃度の算出]

RRF を用いて、以下の式から定量値を求める。

$$\text{濃度 (pg/m}^3\text{)} = \frac{A \times C_{is}}{A_{is} \times RRF} \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{101.3}{P}$$

- A : 対象物質のピーク面積
- A_{is} : サロゲート物質のピーク面積
- C_{is} : サロゲート物質の添加量(pg)
- RRF : 相対感度係数
- t : 試料採取時の平均気温(°C)
- V : 捕集大気量(m³)
- P : 試料採取時の気圧(kPa)

[装置検出下限(IDL)]

本分析に用いた GC/HRMS の IDL を以下に示す(注 7)。

物質	IDL (pg)	試料量 (m ³)	IDL 試料換算値 (pg/m ³)
2,2',4,4',6,6'-Hxabromobiphenyl (#155)	0.051	1000	0.013
2,2',4,4',5,5'-Hxabromobiphenyl (#153)	0.042	1000	0.011
3,3',4,4',5,5'-Hxabromobiphenyl (#169)	0.085	1000	0.021

[測定方法の検出下限(MDL)、定量下限(MQL)]

本測定方法における MDL 及び MQL を以下に示す(注 8)。

物質	試料量 (m ³)	検出下限値 (pg/m ³)	定量下限値 (pg/m ³)
2,2',4,4',6,6'-Hxabromobiphenyl (#155)	1000	0.020	0.052
2,2',4,4',5,5'-Hxabromobiphenyl (#153)	1000	0.017	0.046
3,3',4,4',5,5'-Hxabromobiphenyl (#169)	1000	0.026	0.068

注 解

(注 1)

本分析法の多層シリカゲルカラムには2%(w/w)KOH、22%及び44%(w/w)H₂SO₄コーティングシリカゲルを用いる。AgNO₃コーティングシリカゲルを用いた場合、PCBの低塩素化体の回収が低下する事がある為、PCBを同一検液で分析する時には用いない(ヘキサブロモビフェニルのみを分析する場合は使用しても差し支えないが、事前に溶出試験を行った上で使用する)。また、市販の多層シリカゲルカラムを使用する場合には、事前に溶出試験を行った上で使用する。

ピンセットでヘキサン洗浄綿を適量とり、カラムクロマト管に入れ底部に詰める。溶媒を流したときにコックに気泡が入らないように針金等で詰める。

カラムクロマト管に以下の順序で下から順に各充填材を乾式充填する。

・ 無水硫酸ナトリウム	1 cm (厚さ)	下側	
・ 活性化シリカゲル	0.5 g	↓	
・ 2%(w/w)KOHコーティングシリカゲル	0.5 g		
・ 活性化シリカゲル	0.5 g		
・ 44%(w/w)H ₂ SO ₄ コーティングシリカゲル	5.0 g		
・ 22%(w/w)H ₂ SO ₄ コーティングシリカゲル	3.0 g		
・ 活性化シリカゲル	0.5 g		
・ 無水硫酸ナトリウム	1 cm (厚さ)		上側

この際、各充填材の上面が平面になるよう充填していく。充填後、10%-ジクロロメタン/ヘキサン 60 mL で洗浄を行い、液面をカラムヘッドまで下げてから試料の負荷を行う。

(注 2)

測定試料液中のサロゲート物質及び内標準物質の濃度を検量線作成用標準液中の濃度(各々20 ng/mL)に合わせる場合には、PUFに添加するサロゲート物質の添加量を10 ngとし、測定試料液に添加する内標準物質の添加量を2 ngとする。

(注 3)

コックに少量のヘキサン洗浄綿を詰め無水硫酸ナトリウムを約50 g入れコックの端より内壁をつたうようにトルエン約5 mLを3回流し洗浄する。この時の洗液は廃棄する。

洗浄後の無水硫酸ナトリウムに抽出液を滴下して脱水ろ過をする。抽出液が入っていたフラスコの内壁をトルエン約5 mLで3回洗い、洗液も脱水ろ過する。

さらに、コックの端より内壁をつたうようにトルエン約5 mLで3回洗い流す。

(注4)

多層シリカゲルカラムによるクリーンアップのみで試料液を測定した時にピークがブロードになる等の現象が起きた場合、ジメチルスルホキシド(DMSO)/ヘキサン分配による処理を追加する。参考に精製が不十分な場合のクロマトグラムと DMSO/ヘキサン分配による処理を追加した後のクロマトグラムを図1に示す。

DMSO はヘキサンで飽和して使用する(3 L 分液ロートに、DMSO 1000 mL 及びヘキサン 100 mL を入れ、振とう機で 15 分間振とうした後、静置し、DMSO 層をヘキサン飽和 DMSO として使用する)。

蒸留水はヘキサンで洗浄したもの(ヘキサン洗浄水)を使用する(蒸留水 2 L とヘキサン 100 mL を 2 L 分液ロートに入れ 15 分間振とう機で振とうし、一晚静置後の水層)。

塩化ナトリウム 75 g にヘキサン洗浄水 200 mL とヘキサン 30 mL を加えて 10 分間振とうし飽和塩化ナトリウム水溶液を作成する。

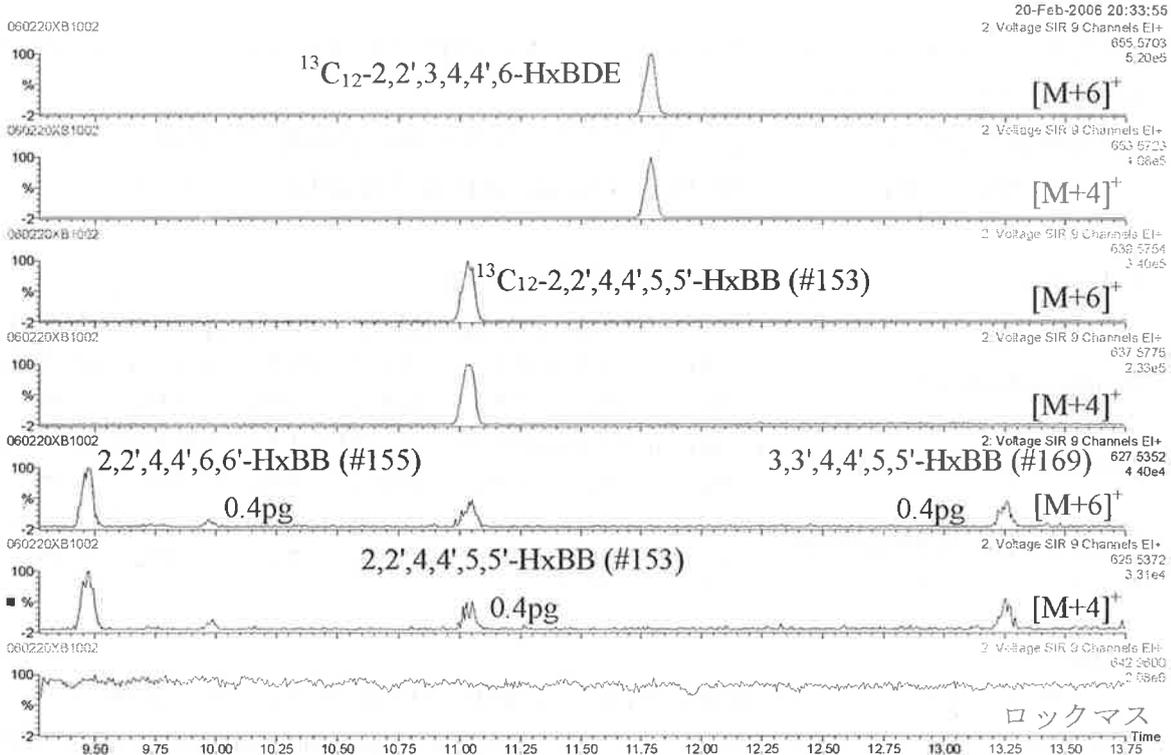
多層シリカゲルカラムからの溶出液をロータリーエバポレーターで数 mL まで濃縮した後、10 mL ネジロ試験管に移し、窒素気流で 1 mL 程度になるまで濃縮(ジクロロメタンを除く為)し、ヘキサンを加えて 2 mL とする。

ヘキサン飽和 DMSO を 2.5 mL 加える。ネジロ試験管に栓をし、手振りで約 10 秒間振とうする。静置後、二層に分かれてから、パスツールピペットを用いて下層の DMSO を 25 mL ネジロ試験管に移す(ヘキサブロモビフェニルはこの DMSO 層に含まれている)。この操作を合計 4 回行い DMSO に分配する。

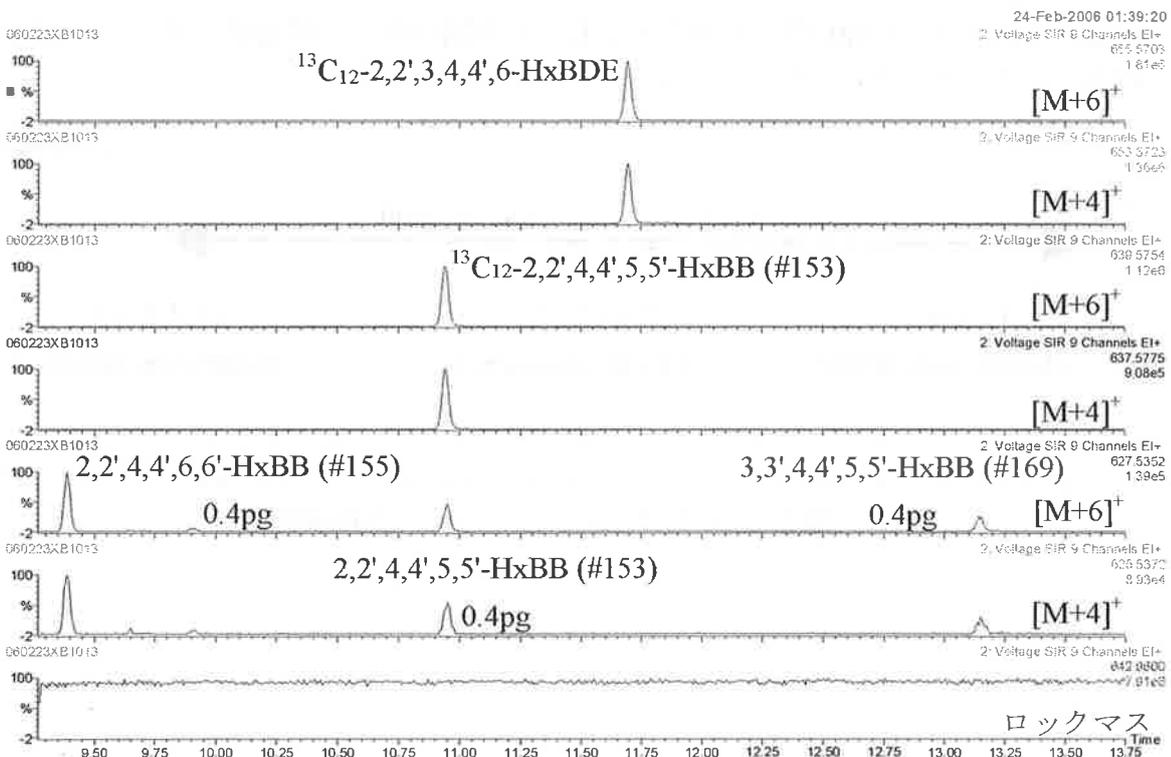
DMSO 溶液(合計約 10 mL)を移し込んだ 25 mL ネジロ試験管に、ヘキサン洗浄水 10 mL と飽和塩化ナトリウム水溶液 1 mL を加える(DMSO と水は混ざる)。

さらにヘキサン 2 mL を加えて試験管に栓をし、手振りで約 10 秒間振とうする(DMSO と水が混ざることによりヘキサブロモビフェニルはヘキサンへ分配される)。静置後、二層に分かれてから、パスツールピペットを用いて上層のヘキサンを新たに用意した 10 mL ネジロ試験管に移す(ヘキサブロモビフェニルはこのヘキサン層に含まれている)。この操作を合計 3 回行いヘキサンに逆分配する。

ヘキサン溶液の入った 10 mL ネジロ試験管に、ヘキサン洗浄水 2 mL を加える。試験管に栓をし、手振りで約 10 秒間振とうする(ヘキサン溶液中に残留している DMSO を水へ分配する)。静置後、二層に分かれてから、上層のヘキサン溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水する。



精製が不十分な場合のクロマトグラム



DMSO/ヘキサン分配による処理を追加した後のクロマトグラム

図 1. DMSO/ヘキサン分配処理前後のクロマトグラム

(注 5)

ヘキサブロモビフェニル、サロゲート物質及び内標準物質の分子イオンの精密質量数と相対イオン強度を表 1 に示す。

本分析法では分子イオンの中で、相対イオン強度の強い[M+4]⁺及び[M+6]⁺をモニターイオンに用いて測定を行い、[M+6]⁺を定量用に[M+4]⁺を確認用として使用する。

表 1. 各分子イオンの精密質量数及び相対イオン強度

	M ⁺	[M+2] ⁺	[M+4] ⁺	[M+6] ⁺	[M+8] ⁺	[M+10] ⁺	[M+12] ⁺
Hexabromobiphenyl	621.5413 5%	623.5393 32%	625.5372 77%	627.5352 100%	629.5332 73%	631.5313 29%	633.5295 5%
Hexabromo[¹³ C ₁₂]biphenyl	633.5815 5%	635.5795 32%	637.5775 77%	639.5754 100%	641.5733 73%	643.5713 28%	645.5692 5%
Hexabromo[¹³ C ₁₂]diphenylether	649.5764 5%	651.5744 32%	653.5723 77%	655.5703 100%	657.5682 73%	659.5662 28%	661.5642 5%

(注 6)

ヘキサブロモビフェニル異性体は全部で 42 種類あり GC カラムでの溶出順が、ヘキサクロロビフェニルと同じであるとして、2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl (#155) の溶出位置から 3,3',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl (#169)の溶出位置までをヘキサブロモビフェニル異性体の溶出範囲とする(図 2)。この溶出範囲内で検出されたピークの中で、2つのモニターイオンの面積比率が臭素化合物の天然同位体比の理論値に対して±15%以内のものをヘキサブロモビフェニルとして同定し、定量を行う。

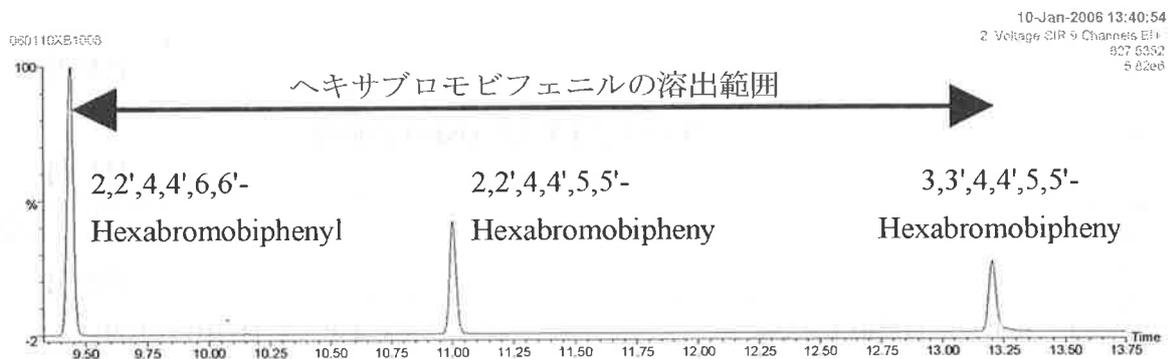


図 2. ヘキサブロモビフェニルの溶出範囲

(注 7)

装置検出下限(IDL)は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月)に従って、表 2 のとおり算出した。

表 2. 装置検出下限(IDL)の算出

対象物質名	2,2',4,4',6,6'- HxBB (#155)	2,2',4,4',5,5'- HxBB (#153)	3,3',4,4',5,5'- HxBB (#169)
試料量 (m ³)	1000	1000	1000
抽出液量 (mL)	20	20	20
分取量 (mL)	4	4	4
最終液量 (μL)	100	100	100
注入液濃度 (pg/μL)	0.1	0.1	0.1
装置注入量 (μL)	2	2	2
結果1 (pg)	0.186	0.195	0.178
結果2 (pg)	0.183	0.201	0.188
結果3 (pg)	0.194	0.186	0.166
結果4 (pg)	0.215	0.195	0.168
結果5 (pg)	0.216	0.184	0.155
結果6 (pg)	0.209	0.213	0.191
結果7 (pg)	0.216	0.190	0.225
結果8 (pg)	0.205	0.178	0.162
平均値 (pg)	0.203	0.193	0.179
標準偏差	0.0135	0.0112	0.0223
IDL (pg)	0.051	0.042	0.085
IDL試料換算値 (pg/m ³)	0.013	0.011	0.021
S/N	37	14	7.3
CV (%)	6.6	5.8	12

※IDL=t (n-1, 0.05) × σ_{n-1} × 2

(注 8)

測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成 17 年 3 月)により、表 3 とおり算出した。

表 3. 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出

対象物質名	2,2',4,4',6,6'- HxBB (#155)	2,2',4,4',5,5'- HxBB (#153)	3,3',4,4',5,5'- HxBB (#169)
試料量 (m ³)	1008	1008	1008
標準添加量 (pg)	100	100	100
試料換算濃度 (pg/m ³)	0.0992	0.0992	0.0992
抽出液量 (mL)	20	20	20
分取量 (mL)	4	4	4
最終液量 (μL)	100	100	100
注入液濃度 (pg/μL)	0.2	0.2	0.2
装置注入量 (μL)	2	2	2
操作ブランク平均 ^① (pg/m ³)	0	0	0
無添加平均 ^② (pg/m ³)	0	0	0
結果1 (pg/m ³)	0.0845	0.1033	0.0951
結果2 (pg/m ³)	0.0982	0.0948	0.1131
結果3 (pg/m ³)	0.0983	0.0958	0.0953
結果4 (pg/m ³)	0.0949	0.1024	0.0937
結果5 (pg/m ³)	0.0886	0.0940	0.1066
結果6 (pg/m ³)	0.0966	0.0979	0.1044
結果7 (pg/m ³)	0.0879	0.0969	0.0979
結果8 (pg/m ³)	0.0949	0.0891	0.1032
平均値 (pg/m ³)	0.0930	0.0968	0.1012
標準偏差	0.00525	0.00460	0.00681
MDL (pg/m ³)	0.020	0.017	0.026
MQL (pg/m ³)	0.052	0.046	0.068
S/N	56	23	16
CV (%)	5.6	4.8	6.7

※MDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

※MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

① 操作ブランク平均：

試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い、測定した値の平均値

② 無添加平均：

MDL 算出用試料に標準品を添加していない状態で含まれる濃度の平均値

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図3に示す。

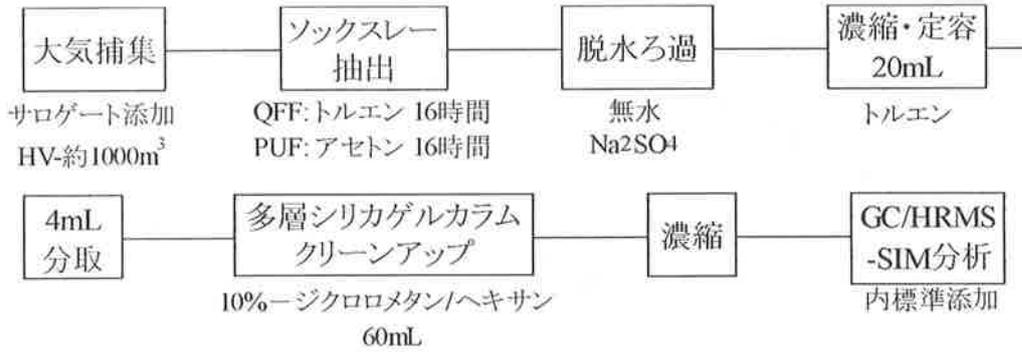
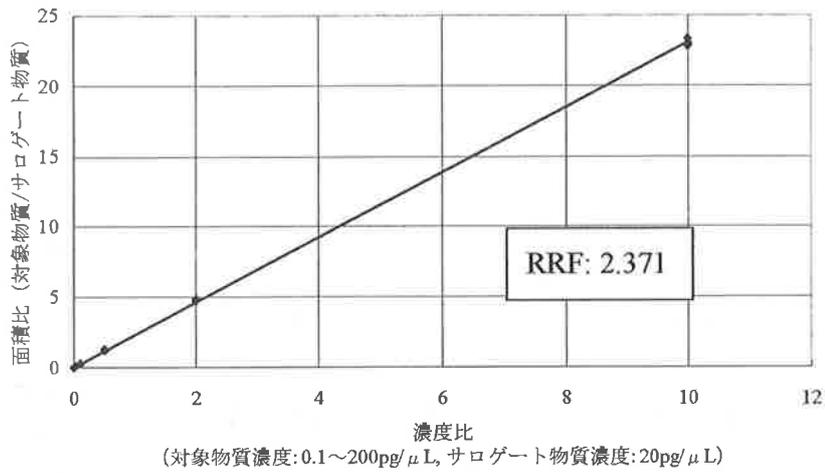


図3. 分析フロー

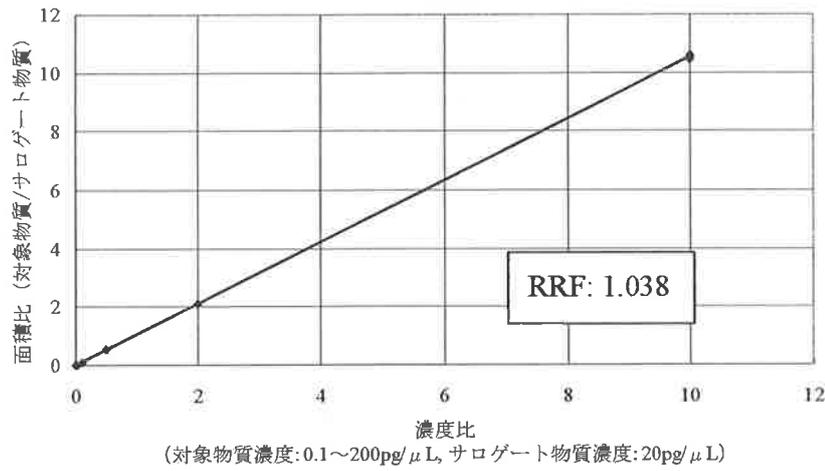
〔検量線及びマススペクトル〕

検量線及びマススペクトル図等を次に示す。

2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl (#155)



2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl (#153)



3,3',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl (#169)

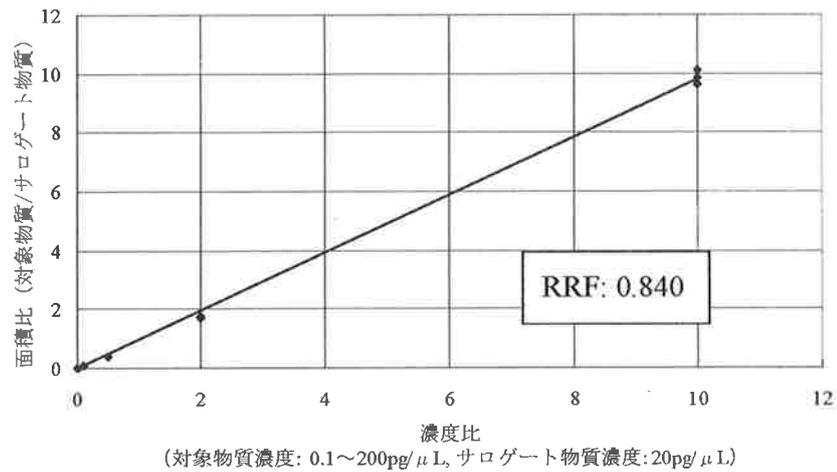
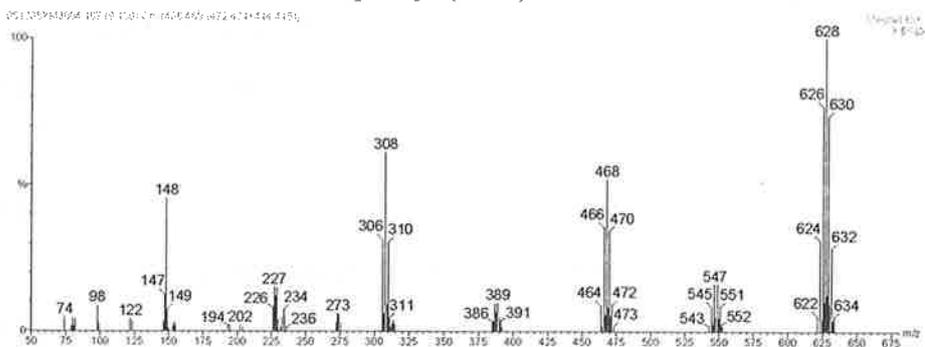
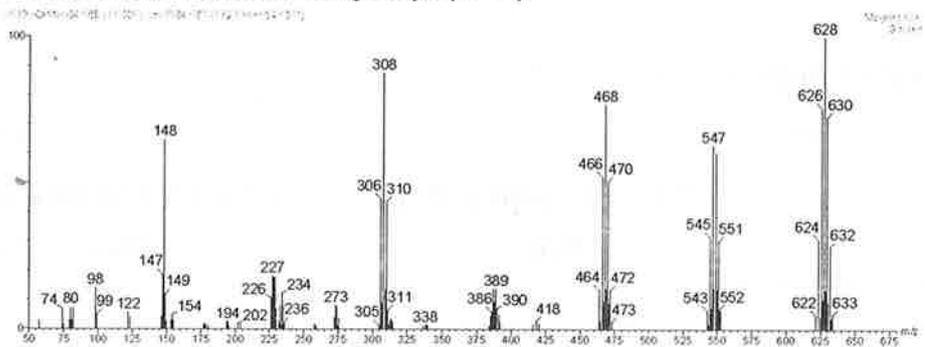


図4. ヘキサブロモビフェニル 検量線

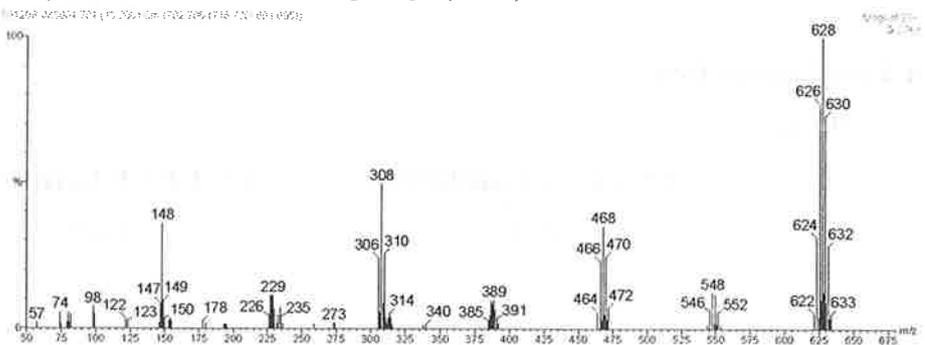
2,2',4,4',6,6'-Hexabromobiphenyl (#155)



2,2',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl (#153)



3,3',4,4',5,5'-Hexabromobiphenyl (#169)



2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[¹³C₁₂]biphenyl (#153)

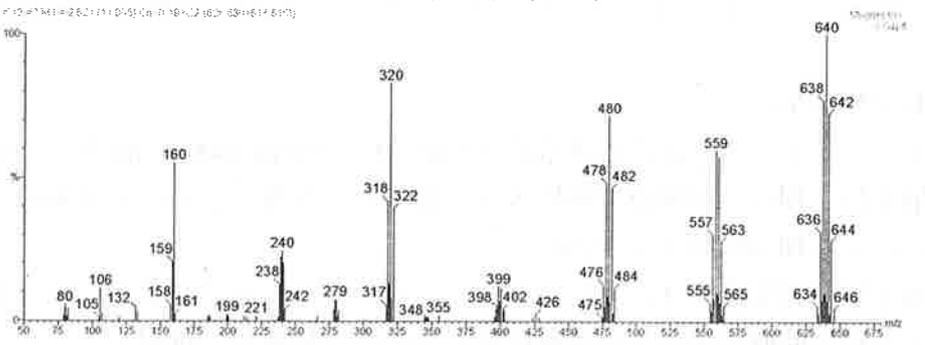
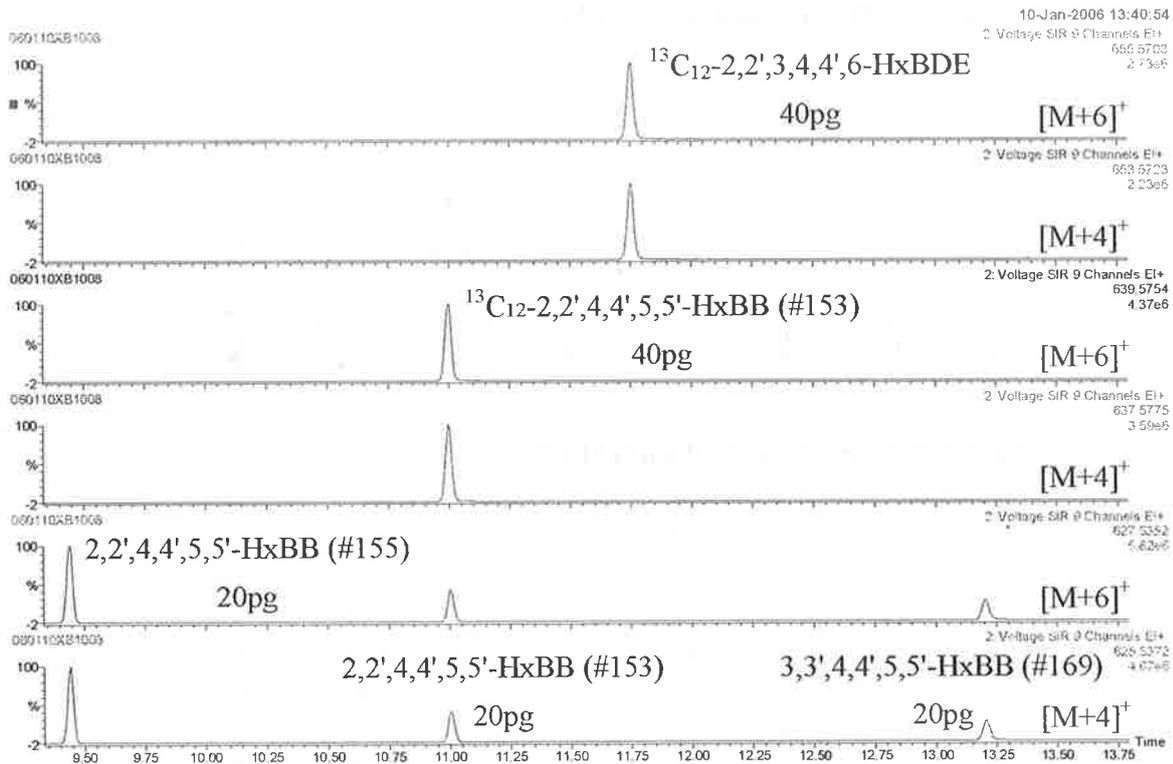
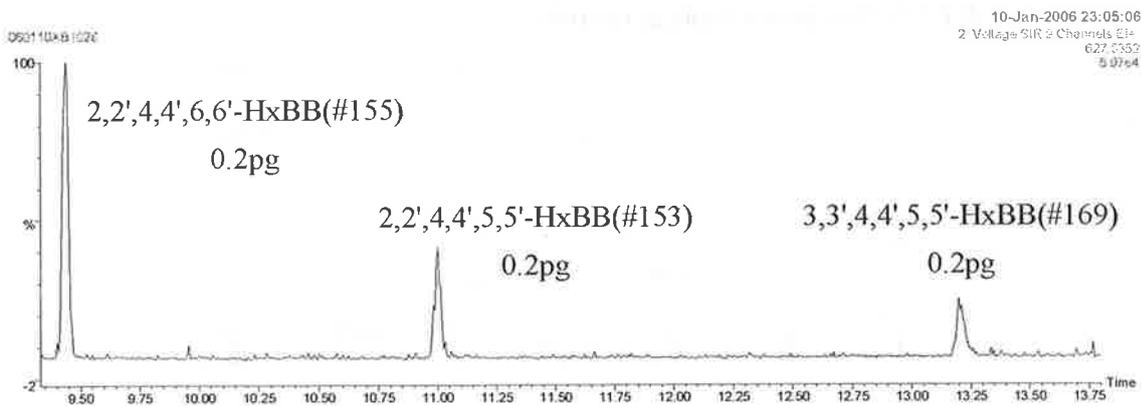


図 5. ヘキサブロモビフェニル マススペクトル



標準液の SIM クロマトグラム



繰り返し試験の代表的なクロマトグラム

図 6. ヘキサブロモビフェニル クロマトグラム

[添加回収実験結果]

ポリウレタンフォームに混合標準溶液 10 ng/mL を 60 μL(600 pg)添加した捕集材と無添加の捕集材を用いて同地点で環境大気を捕集して分析し、その定量値の差からサロゲート法による相対回収率を求めた。

添加回収実験の結果を表 4 に示した。また、サロゲートを計算に用いずに求めた内標準法による絶対回収率及びその変動係数については括弧付で併記した。

表 4. 添加回収実験結果

対象物質名	試料量 (m ³)	添加量 (pg)	測定 回数	検出濃度 (pg/m ³)	回収率 (%)	変動係数 (%)
2,2',4,4',6,6'-Hxabromobiphenyl (#155)	1040	無添加	1	N.D.	—	—
	1046	600	5	0.559	97 (102)	2.5 (2.3)
2,2',4,4',5,5'-Hxabromobiphenyl (#153)	1040	無添加	1	N.D.	—	—
	1046	600	5	0.573	100 (104)	3.5 (2.7)
3,3',4,4',5,5'-Hxabromobiphenyl (#169)	1040	無添加	1	N.D.	—	—
	1046	600	5	0.553	96 (101)	4.4 (5.4)
2,2',4,4',5,5'- Hxabromo [¹³ C ₁₂]biphenyl (#153)* ¹	1040	2000	1	—	111	—
	1046	2000	5	—	104	1.3

平均気温 10.3°C(5~21°C)、平均湿度 26%(16~43%)

*1 サロゲート物質の絶対回収率

[多層シリカゲルカラムからの溶出挙動]

多層シリカゲルカラム(注 1)からの溶出パターンを表 5 に示した。この結果から、10%-ジクロロメタン/ヘキサンの溶出液量は 60 mL とした。

表 5. 多層シリカゲルカラムからの溶出パターン

	10%-ジクロロメタン/ヘキサン					回収率 (%)
	0-20mL	20-40mL	40-60mL	60-80mL	80-100mL	
2,2',4,4',6,6'-HxBB (#155)	88	2	0	0	0	91
2,2',4,4',5,5'-HxBB (#153)	97	3	0	0	0	100
3,3',4,4',5,5'-HxBB (#169)	102	3	0	0	0	105
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxBB (#153)	98	2	0	0	0	100

標準物質 200 pg、サロゲート物質 2 ng 添加

[ジメチルスルホキシド/ヘキサン分配の検討]

ジメチルスルホキシド/ヘキサン分配(注 4)による回収率を表 6 に示した。

表 6. ジメチルスルホキシド/ヘキサン分配による回収率

	回収率 (%)	
	n-1	n-2
2,2',4,4',6,6'-HxBB (#155)	100	100
2,2',4,4',5,5'-HxBB (#153)	98	97
3,3',4,4',5,5'-HxBB (#169)	96	104
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxBB (#153)	104	99

標準物質 1 ng、サロゲート物質 2 ng 添加

[環境試料分析例]

京都市環境大気試料から、ヘキサブロモビフェニルは検出されなかった(図 6)。

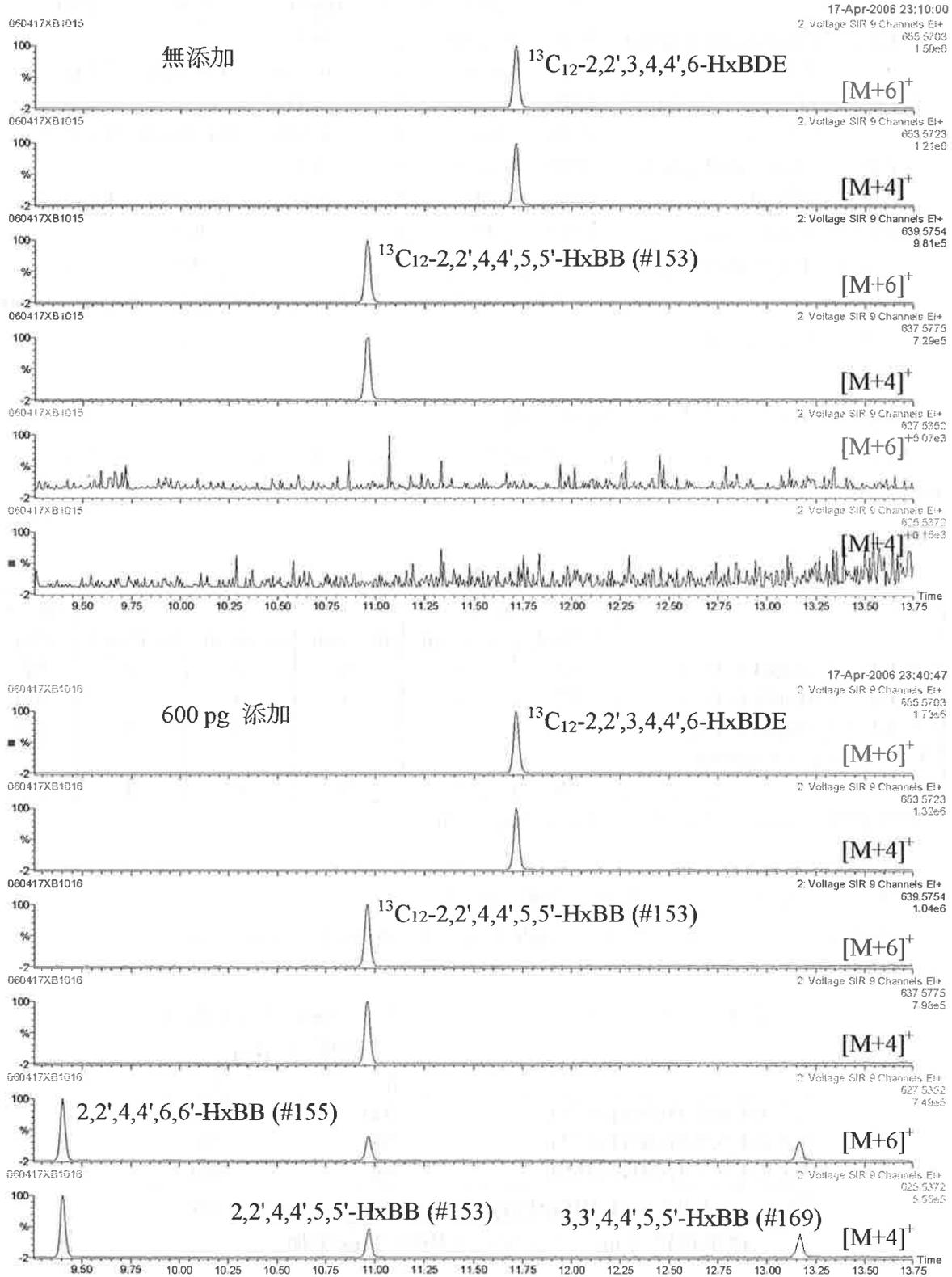


図 7. ヘキサブロモビフェニル 大気試料のクロマトグラム

【評価】

本法により、大気試料中ヘキサブロモビフェニルの 0.05 pg/m³ レベルの検出が可能である。

【採取試料及び試料液の輸送】

光分解が起こるため、採取後の試料はアルミホイル等で遮光する。採取後はすみやかに前処理及び測定を行う。

【参考文献】

環境省環境安全課：平成 14 年度 化学物質分析法開発調査報告書

(ヘキサブロモビフェニル；兵庫県立健康環境科学研究所センター), 202-224 (2003)

環境省環境安全課：平成 14 年度 化学物質分析法開発調査報告書

(ヘキサブロモビフェニル；岡山県環境保健センター), 267-277 (2003)

【担当者氏名・連絡先】 担当 株式会社島津テクノリサーチ

住所 〒604-8436 京都市中京区西ノ京下合町 1 番地

TEL：075-811-3181 FAX：075-821-7837

担当者 嶽盛公昭 h_takemori00@shimadzu-techno.co.jp

大井悦雅 e_ohi00@shimadzu-techno.co.jp

Hexabromobiphenyl

Summary

An analytical procedure was developed for the determination of Hexabromobiphenyl in air sample using gas-chromatography high resolution mass spectrometry (GC/HRMS).

An air sample was collected by high volume air sampler using Quarts Fiber Filter (QFF) and Poly-Urethane Form (PUF). Before sampling PUF was spiked with 2,2',4,4',5,5'-Hexabromo[$^{13}\text{C}_{12}$] biphenyl. The flow rate of high volume air sampler was approx. 700 L/min for 24 hours. Total flow was about 1,000 m³. While QFF was extracted with 300 mL acetone using soxhlet extractor for 16 hours, PUF was extracted with 300 mL toluene using soxhlet extractor for 16 hours. After each extract was mixed and dehydrated with anhydrous sodium sulfate, it was concentrated to 20 mL. 4 mL of sample extract was subjected to multi layer silicagel column and then eluted with 60 mL 10%-dichloromethane/hexane. After the solution was evaporated to 0.1 mL it was added internal standard. The analysis was measured with GC/HRMS-SIM.

These detection limits were 0.017-0.026 pg/m³. The recoveries of Hexabromobiphenyl in air containing 0.57 pg/m³ were 96-100%. These relative standard deviations of the recoveries were 2.5-4.4%.

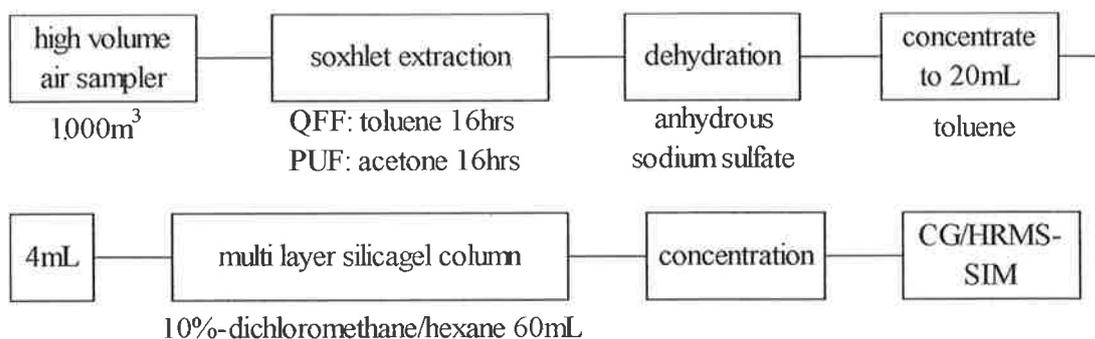


Figure 1. Flow chart illustrate sampling, cleanup and analytical method for Hexabromobiphenyl in air

物質名	分析法フローチャート	備考
ヘキサブロモビフェニル	<pre> graph LR A[大気捕集 サロゲート添加 HV:約1000m³] --> B[ソックスレー抽出 QF: トルエン 16時間 PUF: アセトン 16時間] B --> C[脱水ろ過 無水Na2SO4] C --> D[濃縮・定容 20mL トルエン] D --> E[4mL 分取] E --> F[多層シリカゲルカラム クリーンアップ 10%-ジクロロメタン/ヘキサン 60mL] F --> G[濃縮] G --> H[GC/HRMS 分析 内標準添加] </pre>	<p>GC/HRMS-SIM</p> <p>カラム</p> <p>関東化学 ENV-5MS (0.25mm×15m×0.1 μm)</p> <p>検出下限</p> <p><大気></p> <p>0.017~0.026pg/m³</p>