

# 直接導入法およびGC/MS/MSを用いた臭素系難燃剤の分析

サーモエレクトロン株式会社 C&MS 応用技術部  
編集発行：サーモエレクトロン株式会社 マーケティング部

GCMS06003

## Key Words

- ・臭素系難燃剤
- ・PBDE
- ・RoHS指令
- ・DEP, DIP
- ・直接導入法
- ・GC/MS/MS

## はじめに

2003年2月13日にEU(欧州連合)より、「廃電子電気機器指令(WEEE指令)」および「電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限(RoHS指令)」が交付されました。RoHSではWEEEにおける10種類の適用対象製品群の、8種類の製品群について、有害物質の使用が制限されます。使用制限物質は6種類で、2006年7月1日に施行されます。今回は、フラックス、テーブルタップに含まれる臭素系難燃剤の有無を、直接導入法を用い、簡易スクリーニングしました。またGC/MS/MSとの比較も行いましたのでご報告します。

## 分析条件

**サンプル：フラックスおよびテーブルタップ**  
フラックス：電子機器基板に使用する接着剤

**対象化合物：DeBDE(デカプロモジフェニルエーテル)**  
標準品が手に入りやすいこと、GC/MS分析の場合に一番分析の難度が高いことから選択しました。RoHSの規制からは外れましたが、日本国内では使用量が多いため自主規制必要とされている化合物です。

### サンプル 前処理方法

フラックス：トルエンで1000倍希釈  
テーブルタップ：カッターナイフでほんのわずかを削り取り

### GC：TRACE GC ultra

カラム：ENV-5MS, 15m x 0.25mm df=0.1μm  
注入口：260  
トランスファーライン温度：280  
オープン温度：100 (1min)-25 /min-125  
-10 /min- 320 (10min)  
注入量：1 μl  
流量：1.5 ml/min  
注入方法：splitless w/surge (135kPa, 1min)

### MS：PolarisQ

イオン化法：EI  
イオン化電圧：35eV  
イオン源温度：275  
Injection RF：50  
測定モード：Full Scan と MS/MS の同時測定

### Full Scan 条件

m/z=500-1000

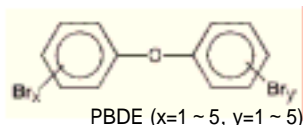
### MS/MS条件

799.5(width=10) 639.5(width=10)  
Collision Energy：5.0 V  
Product Scan Range：m/z=620-820

### ダイレクト注入法：DEP

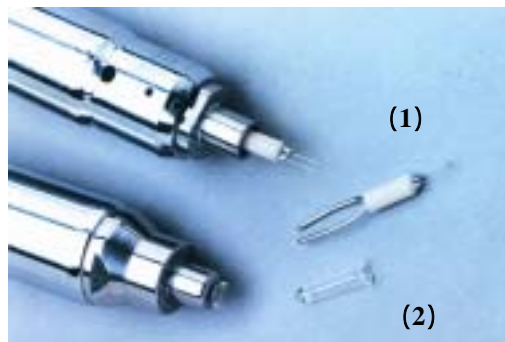
DEP条件：0mA(30sec)→20mA/sec→1000mA(30sec)

## 構造式



## 直接導入法用の装置

直接導入法は、GCでの分離を一切せず、直接MSで測定する方法です。カラム分離を行いませんので、わずか数分での結果が分かります。



(1)DEP (2)DIP

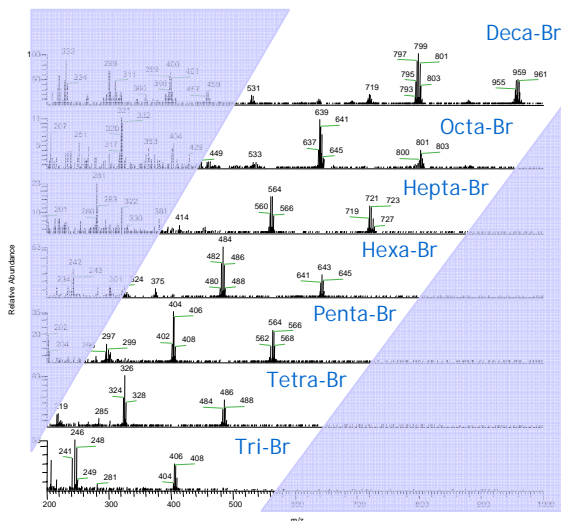
### (1)Direct Exposure Probe (DEP)：フィラメントタイプ

固体サンプルでも液体サンプルでも可能です。通常、DEPの方が、ダイレクトに熱が伝わるため、非常に感度よく測定することが可能です。

### (2)Direct Insertion Probe (DIP)：カップタイプ

フィラメントにサンプルが乗せられない場合や、穏やかに加熱したいときに用います。

マススペクトルは指紋のようなものです



## 結果1：DeBDEを添加したフラックスサンプルの測定 -GC/MS(MS)法-

フラックス10000倍希釈液に、DeBDEを100ppb になるよう添加したサンプルのGC/MS(MS)測定を行いました(図1)。これは原液中の濃度で1000ppmに相当します。

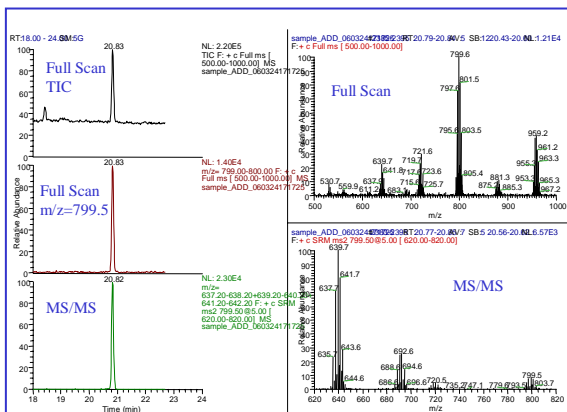


図1：DeBDEを添加したフラックスのクロマトグラムおよびマススペクトル -GC/MS(MS)法-

## 結果3：テーブルタップ直接削り取って直接導入法(DEP)で分析した結果

テーブルタップをカッターナイフでほんのわずかに削り取り、DEPのフィラメント上に乗せ、測定しました。Full Scan測定でもMS/MS測定でも、マスクロマトグラムを描きそのマススペクトルを調べることで、DeBDEの有無がわかります。特に、マトリクスによる妨害ピークが検出するため、MS/MSによる測定が有効です。

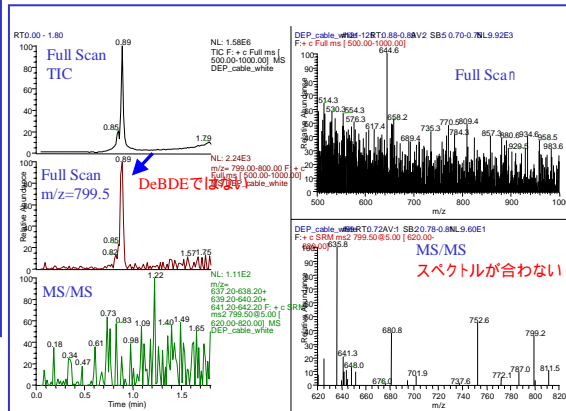


図4：DeBDEの検出なかったテーブルタップ

## 結果2：DeBDEを添加したフラックスサンプルの測定 -直接注入法(DEP)-

分析時間が約1.5分で終了し、DeBDEの良好なMSスペクトル、MS/MSスペクトルが得られました。

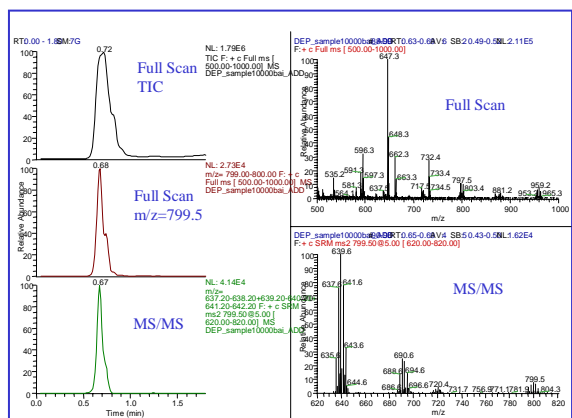


図2：DeBDEを添加したフラックスのクロマトグラムおよびマススペクトル -直接導入法(DEP)-

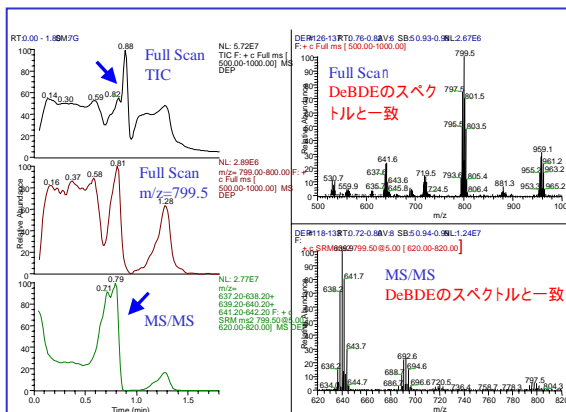


図5：DeBDEの検出したテーブルタップ

## まとめ

	メリット	デメリット
GC/MS	<ul style="list-style-type: none"> <li>不純物との分離がしやすい</li> <li>臭素数毎の定性、あるいは同じ臭素数でも異性体の分離が可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>固体サンプルの場合は抽出操作が必要</li> <li>分析時間が長い(20-30分)</li> <li>前処理を十分にしないと、頻繁なメンテナンスが必要になる。(特に注入口やカラム)</li> </ul>
DEP	<ul style="list-style-type: none"> <li>分析時間が短い(1-3分)</li> <li>分析条件がGCに依存されないため、メソッド作成が非常に簡単</li> <li>マススペクトルパターンから簡単に臭素系難燃剤の有無が判断できる、</li> <li>試料由来の妨害ピークあってもMS/MSをすることで、確実な判断ができる。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>定量を行うには、サンプリングテクニックが必要</li> <li>サンプル量が非常に少ないため、サンプリング量が分りにくい、</li> <li>妨害が多すぎると、クロマトグラムからの定量が難しくなる。</li> </ul>

## GC/MS法とDEP法の検量線比較

DeBDEの場合、GC/MS測定では、注入口での気化の問題、熱分解の問題、カラム内での熱分解の可能性が示唆されており、検量線が2次曲線になることが知られています。これに対して、直接導入法では、GCの部分の影響を受けないために、検量線の直線性がよくなりました。(図3)

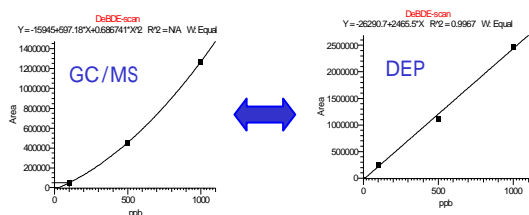


図3：GC/MS法とDEP法による検量線 -Full Scanモード-

## おわりに

ThermoElectron社製イオントラップ型MS (PolarisQ)を用いて臭素系難燃剤の簡易分析を行ったところ、良好な結果が得られました。特に液体試料の場合は希釈するだけで、半定量まで行えることが分りました。さらに複雑なマトリクスにおいては、選択性を上げたMS/MS測定が有効でした。

GCMS06003

サーモエレクトロン株式会社

C & M S 営業本部  
応用技術部

横浜本社  
045-453-9192

大阪支店  
06-6863-1551

E-mail  
info-jp@thermo.com

www.thermoelectron.jp  
(日本)  
www.thermo.com  
(グローバル)

©2005 Thermo Electron Corporation. All trademarks are the property of Thermo Electron Corporation and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

Thermo  
ELECTRON CORPORATION