

技術論文

光分解-電気伝導度検出 HPLC による臭素系難燃剤の簡易分析

内山 一寿^{①,2}, 近藤 万莉², 中村 霞美², 伊藤 宏³,
利根川 幸⁴, 行谷 義治⁴, 田嶋 一郎³, 山本 敦²

カラム分離後の溶出液の紫外線 (UV) 照射によって、臭素系難燃剤から遊離した臭化物イオンの測定に基づく、ポリ臭化ビフェニル類 (PBB) とポリ臭化ジフェニルエーテル類 (PBDE) の高選択性高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析法を開発した。電気伝導度検出器の出力は、注入した試料量との間に相関が認められたが、UV 照射時間は S/N には大きく影響しなかった。15 W 低圧水銀灯の UV 照射 0.55 分間における $S/N = 3$ での検出限界は、DecaBDE で 3 ng であった。PBDE のピーク面積に基づく検量線は、100 ng まで $r^2 > 0.996$ の良好な直線性を示した。既知量の難燃剤を混練したポリエステル樹脂からの抽出物の分析では、DecaBDE で 87.3%, PentaBDE で 109%, OctaBDE で 95.0% の高い回収率を得た。以上、本システムは迅速簡便な臭素系難燃剤のスクリーニング法になり得ると考える。

1 緒 言

EU の環境負荷物質に関する RoHS 指令¹⁾には、電気・電子機器に対して Cd, Pb, Hg や 6 価 Cr などの 4 物質、及びポリ臭化ビフェニル (PBB) やポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) の有機臭素系難燃剤 (以下、難燃剤) の含有に関して規制されている。これは、重金属が人体に対して有害であり、臭素系難燃剤はその化学構造が (PCB) や塩素化ダイオキシンのような POPs (残留性有機汚染物質, persistent organic pollutants) のそれに類似しており、臭素化ダイオキシンも同様に毒性が危惧²⁾されているためである。このため、同様な規制が中国³⁾など、世界的に広まりつつある。難燃剤はその化学構造 (Fig. 1) に示すように PBB, PBDE 各々に 1 個から 10 個の臭素を含む 209 種の異性体が存在するため分離・分析が難しく、現状の分析方法には課題が多い。また、PBDE の内、臭素を 10 個含んだデカ臭化ジフェニルエーテル (DecaBDE) は安全性が確認されたとの理由で規制対象外となったが、一部では規制対象化の動きがあるなど⁴⁾、国により異なった扱いとなっている。それ故、類似構造を持つ臭素数が 9 個以下の PBB, PBDE と 10 個の DecaBB, DecaBDE を分離、分析することが重要である。

公定法は、前述の Cd⁵⁾, Pb⁵⁾, Hg⁶⁾ や 6 価 Cr⁷⁾ から 4 種の無機イオンに対して確立され、対象製品を欧州で販売する部品、機器メーカーでは原材料段階からロット毎に管理されている。一方、難燃剤に対しては、広く一般的に蛍光 X 線分光法などのスクリーニング分析で臭素を含有する対象を抽出し、それらを更に精密に分析する手順が取られている⁸⁾⁹⁾。これらのスクリーニング分析法は、分析対象試料をそのまま非破壊で測定可能なため簡易ではあるが、検出感度が数 100 ppm から数 1000 ppm と低く、無機・有機を含めた全臭素量としてしか測定できないという課題がある。また、材料を真空中で加熱し難燃剤を直接判別する分析法としてイオン付着質量分析が注目されているが、定量には試料の粉碎が必要であり、機器も高価で定期的なメンテナンスが必要などの課題がある。一般に、有機ハロゲン化合物の分離分析は、前処理としての有機溶媒によるソックスレー抽出と、必要であれば溶媒置換を施した試料を、分離と選択性に優れたキャピラリーガスクロマトグラフィー (GC) によって実施されてきた。GC 検出器の一つである電子捕獲型検出器 (ECD) は、有機ハロゲン化合物に高感度・高選択性を示すため、POPs¹⁰⁾ 分析や揮発性有機ハロゲン¹¹⁾ 分析における主流を占めていた。最近では、ハロゲ

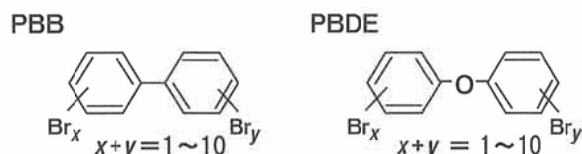


Fig. 1 Chemical structures of PBBs and PBDEs

¹ 株式会社デンソー: 448-8661 愛知県刈谷市昭和町 1-1

² 中部大学★★学部★★★学科: 487-8501 愛知県春日井市松本町 1200

³ 株式会社豊田中央研究所: 480-1192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 41-1

⁴ 日本環境株式会社: 230-0051 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央 3-12-31

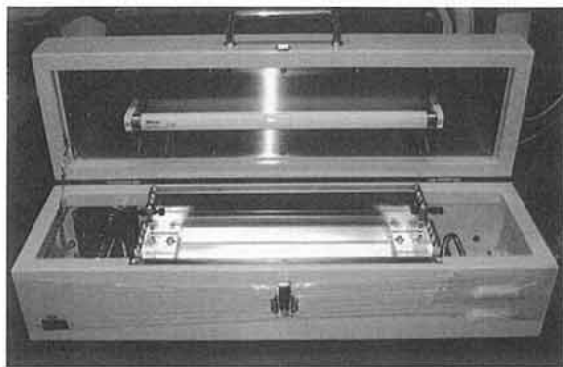


Fig. 2 Post-column photo-reactor

ン化合物を分離定量するために原子発光 (AES)¹²⁾ や質量分析計 (MS)¹³⁾ を用いた事例や、PCB 類と PBB 類を分離定量するために、より高選択性を有する飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) の使用報告例¹⁴⁾ もある。

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、試料の溶媒やマトリックスに対する制限が少なく、簡便な前処理操作を施した試料を注入可能であり、また高極性で難揮発性の有機ハロゲン化合物も測定できるという利点を有している。しかし、通常の HPLC は GC に比べて分離能が低く、また HPLC と固有の元素選択的な検出器との接続はまだ実用化されていない。したがって、有機ハロゲン化合物を高感度、高選択に検出するためには MS のほかに手段がないというのが現状である。しかし LC-MS はマトリックスの影響を受けやすく、使用できる溶離液に制限があり、かつ定期的な機器のメンテナンスが必要である。

以前、photo-conductivity という検出器¹⁵⁾ が市販されていた。有機物一般を光分解でイオン化させ、電気伝導度検出する普遍的な装置であったが、感度の点で広く普及には至らなかった。ところで有機ハロゲン化合物は、紫外線 (UV) 光分解によって脱ハロゲンを起こすことは良く知られている¹⁶⁾。この反応は、環境水中の POPs 類の無害化処理技術に利用¹⁷⁾ されるように効率が低い。そこで本研究では、逆相系 HPLC で分離後の有機ハロゲン化合物に UV 照射し、電気伝導度で検出することを試みた。この系を最適化することで実試料中の臭素系難燃剤のスクリーニングから精密分析までが同時に可能な低メンテナンス性、低価格の分析技術の開発とシステムを構築することを目標とした。

2 実験方法

2.1 分析装置

HPLC 装置は、GL サイエンス製 GL-7410 シリーズ (高圧 2 液グラジエントポンプ)、GL-7452 フォトダイオードアレイ検出器 (DAD)、GL-7420 オートインジェクタ及び

Shodex 製 CD-5 型電気伝導度検出器 (CD) で構成した。

分析カラムは、モノメリックカラムとして、SHISEIDO 製 CAPCELLPAK-C18 UG120 (4.6 I.D. × 250 mm, 炭素含有率 15%)、ポリメリックカラムとして、野村化学製 Develosil ODS HG-5 (4.6 I.D. × 150 mm, 炭素含有率 18%)、GL サイエンス製 Inertsil ODS-P (4.6 I.D. × 250 mm, 炭素含有率 29%)、東ソー製 ODS-120A (4.6 I.D. × 250 mm, 炭素含有率 20%) を比較した。カラム温度を 40℃ とし、移動相はアセトニトリル (以下 ACN)/H₂O 系の移動相を主に、テトラヒドロフラン (以下 THF)/H₂O 系も検討し、0.5 mL/min で送液した。なお、光分解装置は Fig. 2 のように、空隙容量の少ない PEEK 製フィッティングコネクタと 0.5 mm ID テフロンチューブでつなぎ合わせた光照射管 (朝日テクニグラス製、1/16 inch O.D. & 0.25 mm I.D. × 400 mm 及び 1/16 inch O.D. & 0.6 mm I.D. × 400 mm, 有効長 355 mm の石英管) に日立製 GL-15 低圧水銀灯 (蛍光灯タイプ: 15 W) により 254 nm の UV 光を照射できるものを作製した。水銀灯外周と石英管との距離は、石英管の設置位置により約 20~30 mm となった。カラム溶出液を 0.5 mm I.D. テフロンチューブにて、光分解装置から CD へと導いた。装置レイアウトと装置形状により、テフロンチューブ長は HPLC~光分解装置間で約 70 cm, 光分解装置~CD 間も約 70 cm となった。

一般に低圧水銀灯は、185 nm と 254 nm の輝線を持つが、実験に用いた水銀灯本体の特殊ガラスは波長 200 nm 以下の光を透過せず、実際に照射される波長は 254 nm が主になる。

2.2 標準品及び試薬

臭素系難燃剤標準試料は、和光純薬製の 2,2',4,4',6,6'-hexaBDE (IUPAC 155), 2,3,3',4,4',5'-hexaBDE (IUPAC 156), 2,2',3,4,4',6,6'-heptaBDE (IUPAC 184), 2,3,3',4,4',5,6'-heptaBDE (IUPAC 190), 2,2',3,4,4',5,6,6'-octaBDE (IUPAC 204), 2,3,3',4,4',5,5',6'-octaBDE (IUPAC 205), 2,2',3,3',4,4',5,5',6'-nonaBDE (IUPAC 206), 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonaBDE (IUPAC 208), DecaBDE (IUPAC 209) を用いた。DecaBB (IUPAC 209) は AccuStandard 製を用いた。

その他の試薬は、*p*-プロモアニソールは Aldrich 製を、臭化水素水、HPLC 用 ACN, THF, ジクロロメタン、アセトンは和光純薬製を、超純水は東レ製超純水製造装置 LV408 から得られたものを使用した。

臭素系標準試料は各 100 µg/mL イソオクタン溶液に調製し、標準原液として冷蔵保存し、必要時に適宜希釈して用いた。PBDE 類は 9 成分混合の 5 µg/mL イソオクタン溶液も調製した。

2.3 実試料と簡易抽出

実試料は, ポリエステル樹脂に DecaBDE を混練して作成した. ソックスレー抽出後の濃度は, GC/MS 実測値で 872 ppm であった. 同様に工業用グレードの OctaBDE, 同 PentaBDE を混練したものは, それぞれ 947 ppm と 908 ppm であった. これらを実験に供した.

簡易抽出は, 凍結粉碎試料各 50 mg をジクロロメタン 3 mL に溶解, 1 時間放置後, アセトンで 10 mL にメスアップした溶液を同様に 1 時間放置した. ポリマーや不溶物を分離・沈降させた上澄みを 0.45 μ m テフロンメンブレンフィルターで濾過して分析に供した.

2.4 分子シミュレーション

UV 光分解による脱ハロゲン化の起こりやすさを, 部分電荷ギャップで説明できないか確認するため, 分子軌道法を用いて計算した. 計算には, 富士通製 CAChe ver 5 にて, ZINDO (半経験的分子軌道法) 法を用いた.

3 結果と考察

3.1 光照射装置の作製と光照射管の選定

光照射管の種類による有機ハロゲン体の分解効率を調べたところ, 石英管 > UV 透過皮膜管 > テフロンチューブの順であり, 逆に強度と扱いやすさではテフロンチューブが優れていた.

一方, 電気伝導度検出器は液温の変化に極めて敏感である. テフロンチューブを低圧水銀灯に直接巻きつけて使用した場合, 透過液の温度上昇によりベースラインが不安定になる. そこで, L = 400 mm の石英管 1 本から 28 本までを低圧水銀灯と平行に, かつ破損しないようコネクタ部で確実に固定できる金属製の光照射装置を作成した. その金属筐体^{きやう}に換気用のファンを設けたところ, 点灯後約 30 分から筐体内温度は約 35℃ と一定であり, ベースラインが安定したので, 以後この装置を用いた.

光照射管を確実に固定できる目処がついたため, 前述の 0.25 mm I.D. と 0.50 mm I.D. の石英管を比較した. 前者は後者に対し線速度が約 4 倍となり, 照射時間が短くなることでピーク面積の減少が見られたため, 以後は後者を用いた.

3.2 HPLC カラム条件の設定

LC 一回の注入で 209 個の異性体を分けることは困難である. ダイオキシン類の毒性等価係数 (toxic equivalent quantity) は置換塩素の数に依存しており, 臭素化難燃剤でも臭素数に応じた PBB と PBDE のグループ分けができればより詳細な毒性評価に繋がると考えられるが, 前述のように, 規制対象物質である DecaBB と対象外である DecaBDE の分離は最低限必要になる. まず, モノメリックカラム

CAPCELLPAK-C18 UG120 を用いて DecaBB と DecaBDE を分離できる最適な移動相を調べた. 溶離液に ACN : H₂O = 9 : 1 (v/v, 以下同様) を用い, 流量は 0.5 mL/min, カラム温度は 40℃, 注入量は 10 μ L とした. DecaBB と DecaBDE の分離は不十分であった. 移動相を THF : H₂O = 6 : 4 に変えたところ, 単独では両者の RT は離れ分離は改善されたが, 両者の混合試料では, DecaBDE 位置のピークは検出されず, DecaBB の位置のピークは, 単独でのピーク形状とは異なるブロードなピークとなった. そこで DecaBB 量を一定に, DecaBDE の混合比率を 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 と変えて分離を調べた結果, DecaBDE の混合比率が上がるに従い, DecaBB のピークは小さくなり, 同時に両者の溶出時間の中間に生じたピークが大きくなる現象が見られた. このことから, THF/H₂O 系では DecaBB と DecaBDE とで会合体を作っていると推定され, 移動相は ACN/H₂O 系とした.

一般に, ポリメリックタイプ ODS は, 平面認識性が強いと言われている. 難燃剤は平面構造であり, 脂溶性も高い化合物であるため, DecaBB と DecaBDE の分離の改善が期待された. そこで, 3 種類のポリメリックカラム ODS-HG-5, ODS-120A と ODS-P を用い, ACN/H₂O 系移動相での DecaBB と DecaBDE の分離を比較した. その結果, ODS-HG-5 は DecaBB と DecaBDE の分離が不十分であった. 一方, ODS-120A と ODS-P は DecaBB と DecaBDE の分離は完全であったが, ODS-P では溶出時間が長くなった. そこで, 分離が良く ODS-P より溶出時間も短い ODS-120A を使用することにした.

移動相検討に用いたモノメリックカラム CAPCELLPAK-C18 の炭素含有率は 15% であった. Develosil ODS HG-5 はポリメリックカラムではあるが, 他 2 種に比べカラム長も短く炭素含有率も 18% と低いことにより, 分離が良くなかったと考えられる. また ODS-120A の炭素含有率は 20%, ODS-P の炭素含有率は 29% であり, モノメリックカラムに比べ炭素含有率を大きくできるポリメリックカラムの利点だが, その高い平面認識性と相まって良い分離が得られたものと考えている.

3.3 光分解条件の最適化

光分解によって脱離する臭素数を把握し, 分析に必要な石英管数を求めるために石英管の本数を変え, ピーク分離と 1 nmol あたりのピーク強度を比較した. 試料として PBDE 9 種混合標準溶液を用い, ACN/H₂O 系のグラジエント分析を行った. 石英管使用本数によるクロマトグラム分離の差異を Fig. 3 に示す. 石英管の本数に応じて溶出時間が遅くなるので, 比較のため Fig. 3 では溶出時間を石英管 2 本 (a) に合わせ, (b) と (c) を調整してある. 実際の DecaBDE の溶出時間は, 石英管 2 本, 5 本, 10 本の順に, 41.2 min, 42.2 min, 43.4 min であった. この 2 本と 10 本

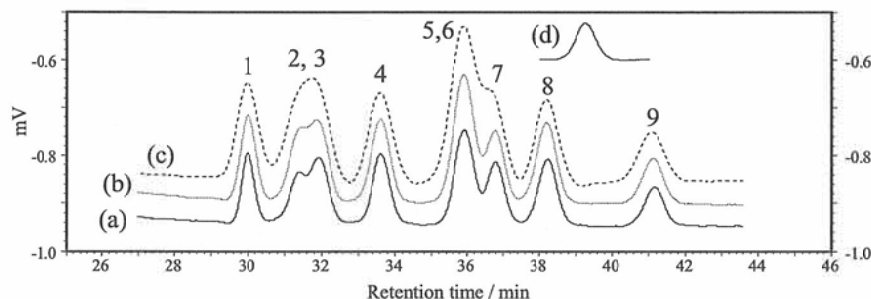


Fig. 3 Comparison of the peak shapes of PBDEs on the number of irradiation tubes

(a): 2 UV tubes, (b): 5 UV tubes, (c): 10 UV tubes and (d): DecaBB with 2 UV tubes. Peaks: 1, HexaBDE (IUPAC 156); 2, HeptaBDE (IUPAC 190); 3, HexaBDE (IUPAC 155); 4, HeptaBDE (IUPAC 184); 5, 6, OctaBDEs (IUPAC 204, 205); 7, NonaBDE (IUPAC 206); 8, nonaBDE (IUPAC 208); 9, DecaBDE (IUPAC 209). (d): DecaBB (IUPAC 209)

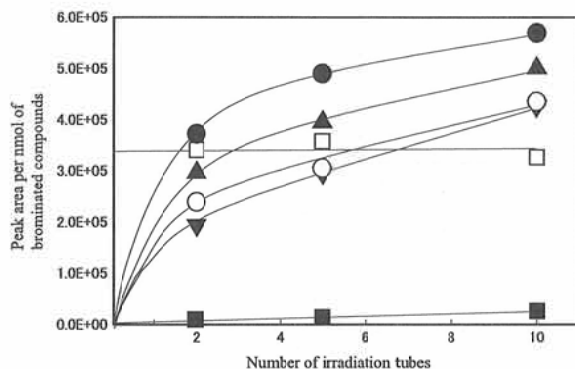


Fig. 4 Effect of the number of irradiation tubes on the peak areas of brominated compounds

Symbols: ○, DecaBDE; ●, NonaBDE; ▲, HeptaBDE; ▼, HexaBDE; □, HBr; ■, *p*-bromoanisole

の溶出時間差からジョイント部の空隙容量を無視して算出すると、石英管の内径は約 0.66 mm であると考えられる。

また、Fig. 3 (d) には石英管 2 本での DecaBB の溶出を示すが、本測定条件下で DecaBB は DecaBDE と完全に分離する。OctaBDE の二つの異性体ピークが完全に重なったが、他の 7 種は分離した。しかし、石英管本数の増加に伴い、拡散によるピーク幅増大がピーク間の分離を不十分とした。また、その溶出順は臭素数に依存せず、多くの異性体が混在した場合の同定に不安を残した。

次に、石英管本数と 1 nmol あたりのピーク面積の関係を Fig. 4 に示す。本数を増やすことで PBDE 類のピーク面積の増大は認められたが、拡散によってピーク幅も増大し、かつ 10 本の石英管のピーク面積は 2 本のピーク面積の 5 倍にはならなかった。その際にイオン化する臭素元素の個数は、HBr を注入して得られたピーク強度と比較して平均して 1 個程度と考えられたが、PBDE 類の構造によってそのイオン化率は差があり、検量線は各々作成する必要があることが分かった。以上と後述する定量下限より、石

英管は 2 本で十分であると考えられる。この場合の UV 照射時間は、本 LC 条件では約 0.55 min である。なお、比較した単環の芳香族で臭素が 1 個である *p*-プロモアニソールからの臭素イオンの生成効率は非常に低かった。

分解性の低い DecaBDE の分子構造は臭素原子の配置が対称であり、これが安定性に寄与していると考えられる。また、Br-C 原子間の部分電荷ギャップは、これが大きいほど結合が開裂してイオン化しやすいと考えられる。分子シミュレーションを用いて計算した部分電荷ギャップの最大値の計算を試みたところ、NonaBDE: 0.274 > HexaBDE: 0.27 > DecaBDE: 2.55 > HeptaBDE: 0.25 >> *p*-プロモアニソール: 0.15 となった。一方、ピーク面積値は NonaBDE > HeptaBDE > DecaBDE > HexaBDE >> *p*-プロモアニソールの順となった。電荷ギャップと前述の分子構造安定性と UV 吸収性が複合して UV 照射した場合のイオン生成効率に影響していると予測しているが、分子対称性や UV 吸収性を加味した分子シミュレーションなどでより詳細な考察が可能となると考えられ、今後の検討課題である。

3.4 検量線の直線性と定量下限

精密分析が可能であるか確認するため、DecaBB と DecaBDE の低濃度領域の検量線を作成し、その直線性と定量下限値を調べた。定量下限から 100 ng での DecaBB の相関係数 R^2 は 0.996、DecaBDE のそれは 0.997 であり、良好な直線性を示した。また、定量下限は $S/N=3$ で DecaBB, DecaBDE 共に 3 ng であった。臭素系難燃剤を含有した試料 0.1 g を 10 mL の溶媒で抽出し、10 μ L 注入で分析したとすると、この値は樹脂中の濃度で 30 ppm に相当し、RoHS 基準値の 1000 ppm に対し十分な感度を有していた。

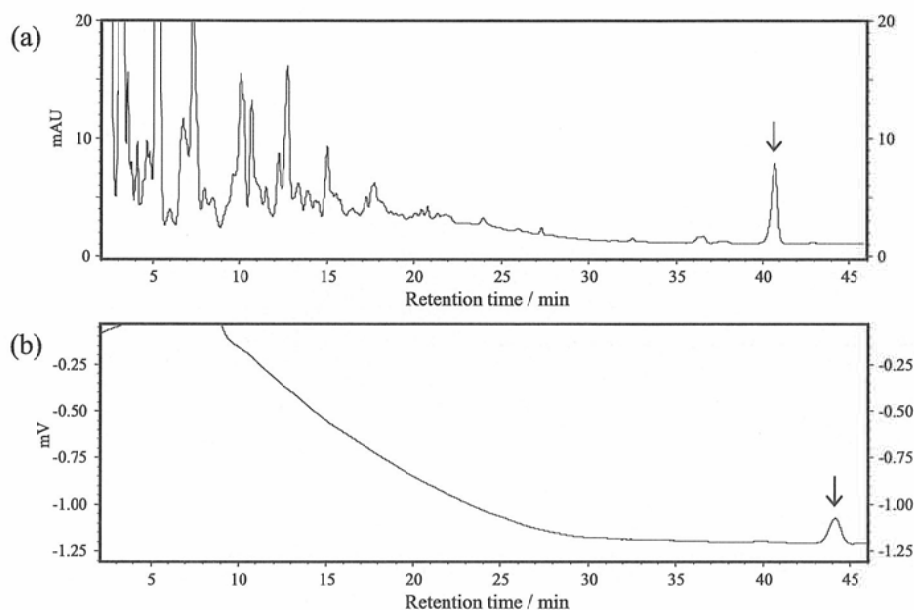


Fig. 5 Typical chromatograms of DecaBDE in a fortified polyester sample (a) with PDA detection and (b) with photolysis-conductivity detection

3.5 実試料の分析

実試料の分析例として, DecaBDE を添加したポリエステル樹脂からの抽出液の DAD 220 nm と CD によるクロマトグラムを Fig. 5 に示す. 両者には, 光分解装置の容積による溶出時間に差が見られた. DAD ではポリエステル樹脂に起因するピークが多く検出されたが, CD ではポリエステル樹脂に起因するピークはほとんど検出されずに安定したベースラインが得られた. DBDE 類 3 種の簡易抽出法による回収率であるが, 樹脂に混練した PentaBDE, OctaBDE は工業用グレードのため異性体ピークが 3 本ずつ検出された. そこで, 混練に用いた原体を標準溶液としたピーク面積の合計で回収率を求めた. その結果, 回収率は, DecaBDE で 87.3%, PentaBDE で 109%, OctaBDE で 95.0% であった.

4 結 言

以上, 今回の実験では, HPLC + 光分解システムを用いることにより, 臭素系難燃剤分析について, DecaBDE とそれ以外の難燃剤とをポリメリックカラムを用いて分離することができた. 更に, 選択性が極めて高く実試料の分析でも妨害を受けない分析が可能であった. また, 簡易的に抽出した試料の分析でも良好な結果を示したことから, 本システムは臭素系難燃剤のスクリーニングから精密分析までを可能とする, 低メンテナンス性かつ低価格の分析技術になり得るものと考えられる.

文 献

1) Directive 2002/95/EC of the European parliament

and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, (2003).

- 2) 厚生労働省: 平成 15 年度臭素化ダイオキシン等排出実態調査結果報告書参考資料-1 臭素化ダイオキシン類の毒性について, 平成 17 年 3 月 (2005).
- 3) 中国信息产业部 (情報産業省): 电子信息产品污染控制管理办法 (电子信息产品污染控制管理办法), 2006 年 2 月 28 日 (2006).
- 4) Danish Ministry of the Environment News, 7 April 2008 Environment victory for Denmark at the European Court of Justice, (2008).
- 5) BS EN 1122, Plastics. Determination of cadmium. Wet decomposition method, (2001), US-EPA 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices, (1996), US-EPA3050B, Acid digestion of sediments, sludges, and soils, (1996).
- 6) 環境庁: 底質調査方法の改定について, 環水管第 127 号, 昭和 63 年 9 月 8 日 (1988).
- 7) US-EPA3060A, Alkaline digestion for hexavalent chromium, (1996).
- 8) J. G. Allen, M. D. McClean, H. M. Stapleton, T. F. Webster: *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4222 (2008).
- 9) G. Suzuki, A. Kida, S. Sakai, H. Takigami: *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1437 (2009).
- 10) I. Holoubek, J. Caslavsky, P. Korinek, K. Staffova, J. Kohoutek, A. Hrdlicka: *Polycyclic Aromatic Compounds*, **9**, 159 (1996).
- 11) Y. Takahashi, S. Onodera, M. Morita: *J. Environ. Chem.*, **10**, 273 (2000).
- 12) N. Campillo, P. Vinas, I. Lopez-Garcia, N. Aguinaga, M. Hernandez-Cordoba: *Talanta*, **64**, 584 (2004).
- 13) W. Vetter, D. Janussen: *Organohalogen Compounds*, **66**, 394 (2004).
- 14) T. Cajka, J. Hajslova, R. Kazda, J. Poustka: *J. Sep. Sci.*, **28**, 601 (2005).

- 15) D. J. Popovich, J. B. Dixon, B. J. Ehrlich : *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 643 (1979).
16) 西 末雄, 堀本能之 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*) : **26**, 757 (1977).
17) L. Wei, K. Fujiwara, K. Fuwa : *Anal. Sci.*, **2**, 213 (1986).

Rapid Analysis of Brominated Flame Retardants by HPLC Using Conductivity Detection with Post-Column Photolysis

Kazuhisa UCHIYAMA^{1,2}, Mari KONDO², Kasumi NAKAMURA², Hiroshi ITOH³,
Miyuki TONEGAWA⁴, Yoshiharu NAMEGAYA⁴, Ichiro TAJIMA³ and Atsushi YAMAMOTO²

¹ DENSO CORPORATION, 1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448-8661

² Chubu University, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487-8501

³ Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1, Yokodo, Nagakute, Nagakute-cho, Aichi-gun Aichi 480-1192

⁴ Nihon Environmental Services Co., Ltd., 3-12-31, Tsurumi Chuo, Tsurumi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 230-0051

(Received 16 October 2009, Accepted 8 January 2009)

A high-performance liquid chromatographic detection method was developed for the highly selective determination of flame retardants such as PBBs and PBDEs. The method is based on on-line dehalogenation by irradiation with UV light of the column effluent. The response of a conductivity detector was proportional to the concentration of the analyte. But the numbers of bromide liberated from PBDEs were almost unity regardless of the UV irradiation time. The detection limit of DecaBDE was 3 ng for 3 : 1 S/N ratio following about 0.55 min irradiation with a 15 W low-pressure mercury lamp. The calibration curves from peak areas of PBDEs were linear with high correlation coefficients of more than 0.996 at the range of 3 ng to 100 ng. Recovery test from the laboratory fortified with DBDEs polyester resin showed good result for PBDEs ranged from 87.3 to 109%. The proposed detection system permit the simple and rapid screening of brominated flame retardants using a small sample mass.

Keywords : HPLC ; conductivity detector ; photo-degradation ; brominated flame retardants.