

キャリアガスに窒素を用いた 熱抽出-GC/MSによる フタル酸エステルの分析



Authors

穂坂明彦
中村貞夫

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

RoHS指令による規制対象物質に4種類のフタル酸エステルが追加されますが、その対策としてIEC62321-8では熱抽出-GC/MSを用いたスクリーニング法が定められています。一方、GC/MSを使用する際には一般的にキャリアガスとしてヘリウムを使用しますが、近年価格の高騰や供給の不安定さが課題となっています。本アプリケーションノートでは、キャリアガスに窒素を用いた熱抽出-GC/MSによるフタル酸エステルのスクリーニング分析について報告します。

Key word : 窒素キャリア、RoHS指令、IEC 62321-8、フタル酸エステル、パイロラザー、熱抽出-GC/MS

はじめに

GC/MSのキャリアガスには一般的にヘリウムが用いられますが、近年価格の高騰や供給の不安定さが課題となっています。そのため水素が代替のキャリアガスとして様々なアプリケーションにおいて検討されていますが、パイロライザーを用いたアプリケーションにおいては安全性が課題となり、特にオートショット・サンプラーを用いる場合には水素キャリアの使用は推奨されません。

一方で、MS以外の検出器を用いたGC分析においては、窒素もキャリアガスとしてしばしば使用されますが、GC/MSの場合には感度の低下が著しいため、ほとんど使用されることはありません。しかし、高感度な検出を必要としないアプリケーションにおいては、窒素もGC/MSのキャリアガスとして使用可能です。その一例として、本アプリケーションノートでは、RoHS指令における規制対象物質であるフタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジ (n-ブチル) (DBP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP) およびフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) を含むフタル酸エステル類のスクリーニング法としてIEC62321-8で定められている熱抽出-GC/MS [1, 2]に窒素をキャリアガスとして使用した例をご紹介します。

実験方法

試料

検出感度の検討では、フタル酸エステル類を含まないポリ塩化ビニル (PVC) のTHF溶液 (50 mg/mL) 10 μ LとRoHS指令の規制対象であるDIBP、DBP、BBPおよびDEHPのTHF溶液 (10 μ g/mL) 5 μ Lを熱分解装置用の試料カップに採取し、50°Cの恒温槽内で10分間加熱して溶媒を揮発させて“低濃度PVC”として測定に供しました。スクリーニング結果の妥当性を検証するための実試料の測定では4種類の電線の絶縁被覆を用い、検量線作成には各種フタル酸エステルを約1,000 mg/kgの濃度で含有するPVC標準試料 (NMIJ CRM 8152-a、産業技術総合研究所) を用いました。

測定装置

加熱炉型熱分解装置 (Py) をGC/MSのスプリット/スプリットレス注入口に直結したPy-GC/MSシステムを用いました。内径0.15 mmの小径の分離カラムを用いることで、キャリアガスのカラム流量を低減し、窒素によるMSの感度低下を最小限に抑えました。さらに、PVCの分解により発生する塩化水素や高沸点成分による分離カラムの劣化を軽減するために、カラム入り口にはガードカラムを接続しました。

(熱分解装置 : EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社)
熱分解温度 : 200°C \rightarrow 20 °C/min \rightarrow 300°C
 \rightarrow 5 °C/min \rightarrow 340°C (1 min保持)
PY-GC インターフェース温度 : 300°C

(GC : アジレント社製 7890B)
分離カラム : VF-1ms、長さ10 m、内径0.15 mm
膜厚0.15 μ m (P/N : CP9030)
ガードカラム : VF-1ms、長さ1 m、内径0.25 mm
膜厚0.5 μ m
カラム接続ユニオン : Ultimate Union (P/N:G3182-61580)
カラム流量 : 0.22 ml/min (N₂、定流量モード)
スプリット比 : 1/20
注入口温度 : 300°C
オープン温度 : 40°C (1 min保持) \rightarrow 50 °C/min
 \rightarrow 200°C \rightarrow 15 °C/min \rightarrow 300°C
MSDインターフェース温度 : 280°C

(MS : アジレント社製5977B Inert Plus)
イオン源 : エクストラクタイオン源
エクストラクタレンズ : ϕ 6 mm
イオン源温度 : 300°C
イオン化法 : EI (etune)
四重極温度 : 150°C
測定モード : SIM/スキャン
スキャン範囲 : m/z 50-320
SIMイオン : 表1参照
ドウェルタイム : 各35 msec
ゲイン係数 : 5

表1 各ターゲット化合物に対するSIMイオンの設定

ターゲット化合物	ターゲットイオン (m/z)	クオリファイアイオン (m/z)
DIBP	223	149, 205
DBP	223	149, 205
BBP	206	91, 149
DEHP	279	149, 167

結果と考察

シグナル/ノイズ比と分析法の検出限界の検討

窒素をGC/MSのキャリアガスとして使用する場合には、検出感度が大きく低下することが懸念されます。IEC62321-8[1]では、シグナル/ノイズ (S/N) 比と分析法の検出限界 (MDL) [3]について言及されており、各フタル酸エステルを100 mg/kgの濃度で含有する0.5 mgのPVCを測定した際のS/N比が30より大きいことと、MDLが100 mg/kg以下であることが推奨されています。

本法により低濃度PVCを測定したクロマトグラムを図1に示します。何れの規制フタル酸エステルについても、ターゲットイオンおよびクオリファイアイオンのSIMクロマトグラム上に明瞭にピークが確認され、ターゲットイオンのクロマトグラムにおけるS/N比は最も低い値を示したBBPに関しても平均466 (n=10) であり、推奨値の10倍以上の値が得られました。また、ターゲットイオンのピーク面積値の相対標準偏差 (n=10) は6.78~10.55%であり、信頼区間を99% (自由度9、t=2.821) としたMDLは19.1~29.8 mg/kgとなり、何れのフタル酸エステルに関しても推奨値の1/3以下の値が得られました。以上の結果より、窒素をキャリアガスとして用いてもMSの検出感度と再現性について十分な性能を維持していることが確認されました。

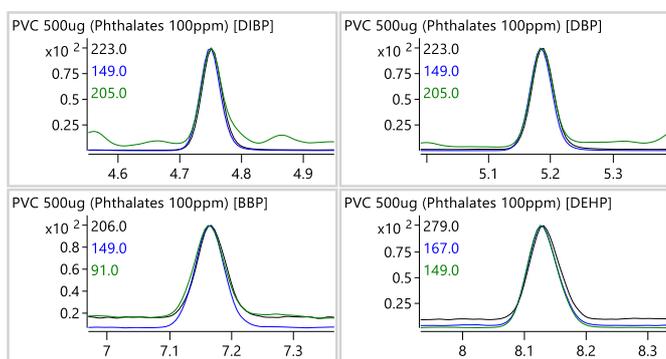


図1. 窒素キャリアを用いたTD-GC/MSによる低濃度PVC (フタル酸エステル100 mg/kg含有) のクロマトグラム (SIM)

実試料のスクリーニング結果の比較

本報により4種類の電線絶縁被覆を測定して得たSIM積算クロマトグラムを図2に示します。何れのケーブルからもDEHPが明瞭に検出され、特に電源ケーブルからは高濃度で検出され、DEHPが主たる可塑剤として添加されたものと考えられます。USBケーブルとLANケーブルからは規制対象外のフタル酸エステルであるDINPが同様に高濃度で検出されました。スクリーニングの結果を表2にヘリウムキャリアを用いて行った結果と比較して示します。各キャリアガスを用いて得られた定量値は、規制値よりも十分に低い500 mg/kg以下の濃度域では30%程度の差異が認められましたが、閾値付近の500~1,500 mg/kgの濃度域では3%程度であり、スクリーニングの結果としては同様の結果が得られました。

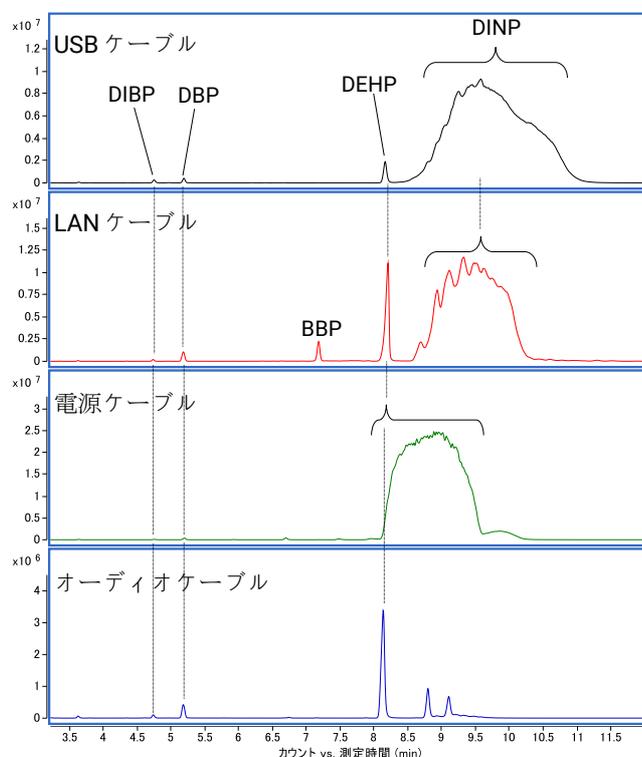


図2. 実試料のSIM積算クロマトグラム

表2 窒素およびヘリウムをキャリアガスとして用いた場合の実試料のスクリーニング結果の比較

■ 適合 (500 mg/kg以下)、■ グレーゾーン (500-1,500 mg/kg)、■ 不適合 (1,500 mg/kg以上)

	窒素キャリア (mg/kg)				ヘリウムキャリア (mg/kg)				スクリーニング結果
	DIBP	DBP	BBP	DEHP	DIBP	DBP	BBP	DEHP	
USB	59.7	78.8	6.76	873	49.1	58.8	10.0	846	グレーゾーン
LAN	40.7	222	1,270	4,730	41.5	303	1,310	5,190	不適合
電源	20.4	72.7	25.0	142,000	20.1	65.4	27.3	150,000	不適合
オーディオ	24.9	93.2	9.24	1,510	28.6	132	8.80	1,760	不適合

まとめ

窒素キャリアガスを用いた熱抽出-GC/MSにより、樹脂中のフタル酸エステルスクリーニング法を検討しました。その結果、S/N比およびMDLについてIEC62321-8で推奨される値を十分に満たすことが確認されました。

また、ヘリウムをキャリアガスとして行った測定と同様のスクリーニング結果が得られました。これらの結果より、アジレントフタル酸エステルスクリーナーにおいて窒素をキャリアガスとして用いることが可能であることが分かりました。

参考文献

1. IEC62321-8 Edition1.0 (2017).
2. 「Agilent GC/MSスクリーナー」, Agilent Technologies, publication GC-MS-201609NK-002
www.agilent.com/chem/jp
3. 「質量分析におけるシグナル、ノイズおよび検出限界」, Agilent Technologies, publication 5990-7651JAJP
www.agilent.com/chem/jp

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2017

Printed in Japan, December 3, 2019

GC-MS-201903HO-001

DE44316.9524074074



