

熱抽出-GC/MS を用いた高分子材料中の テトラブロモビスフェノール A の分析

著者

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

RoHS3 指令の規制候補物質の 1 つとしてテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) が挙げられています。RoHS 指令で既に規制されているフタル酸エステル類についてはスクリーニング法として熱抽出-GC/MS 法を用いた IEC62321-8 が制定されています。本報では、この試験法を TBBPA のスクリーニング法としても応用できることを確認しました。

はじめに

RoHS 指令により規制される化学物質は逐次追加が検討されており、次の改定で追加される候補化合物としてテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) が挙げられています。既に規制されているフタル酸エステル類とポリ臭化ビフェニルおよびポリ臭化ビフェニルエーテルについては、IEC62321-8[1] と IEC62321-3-3[2] により熱抽出法 (TD) -GC/MS によるスクリーニング法が試験規格として制定されています。TBBPA に関してはまだ試験規格が制定されていませんが、その分子量や熱安定性などを考慮すると同様な分析法によりスクリーニングが可能と考えられます。本報では、フタル酸エステル類のスクリーニング法である IEC62321-8 を TBBPA に応用し、その有用性を確認しました。

実験方法

測定試料

測定試料にはポリスチレン (PS、50 mg/mL) と PS に対して 10, 100, 400, 1,000 および 1,500 mg/kg のテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) を溶解した THF 溶液を用いました。この 10 μ L を熱分解装置用の試料カップに採取し、50 $^{\circ}$ C の恒温槽内で 10 分間加熱して溶媒を揮発させて測定に供しました。

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。

測定条件

(熱分解装置：EGA/PY-3030D、フロンティア・ラボ社)

熱分解温度 : 200 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C /min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C
 \rightarrow 5 $^{\circ}$ C /min \rightarrow 340 $^{\circ}$ C (1 min 保持)

PY-GC インターフェース温度 : 300 $^{\circ}$ C

(GC : Agilent 8890)

分離カラム : HP-5ms、長さ 15 m、内径 0.25 mm
膜厚 0.1 μ m (P/N : 19091S-331)

カラム流量 : 1 mL/min (He、定流量モード)

スプリット比 : 1/50

注入口温度 : 300 $^{\circ}$ C

オープン温度 : 80 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C /min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (5 min)

MSD インターフェース温度 : 300 $^{\circ}$ C

(MS : アジレント社製 5977C)

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 : 230 $^{\circ}$ C

イオン化法 : EI (atune)

四重極温度 : 150 $^{\circ}$ C

測定モード : SIM/スキャン

スキャン範囲 : m/z 50-1000

SIM イオン : m/z 528.7 (確認イオン)
 m/z 543.7 (定量イオン)

ドウェルタイム : 各 100 msec

結果と考察

TBBPA の電子イオン化法 (EI) によるマスペクトル

テトラブロモビスフェノール A (TBBPA) の構造と電子イオン化法 (EI) によるマスペクトルを図 1 に示します。分子イオンの同位体である m/z 544 (精密質量数 : m/z 543.7529) とその脱メチル化イオンである m/z 529 (精密質量数 : m/z 528.7295) が特徴的に観測されます。このことから、各測定において TBBPA を検出するためのモニターイオンとして m/z 543.7 と m/z 528.7 を選択しました。

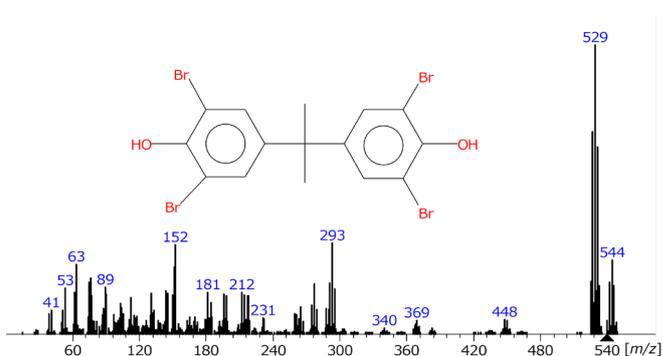


図 1. TBBPA の構造とマスペクトル

発生ガス分析法 (EGA) による樹脂試料中の TBBPA の溶出温度の確認

TBBPA を含有する PS の EGA[3] サーモグラムを図 2 に示します。スキャンによる TIC 上には約 400 $^{\circ}$ C ~ 500 $^{\circ}$ C に PS の分解に由来するピークが観測され、SIM による抽出イオンクロマト (EIC) 上にはピークが約 180 $^{\circ}$ C ~ 320 $^{\circ}$ C に TBBPA に由来するピークが観測されます。IEC62321-8 で推奨されている熱抽出条件の最終温度は 340 $^{\circ}$ C であることから、同条件により TBBPA をほぼ全量熱抽出することが可能であることが分かります。

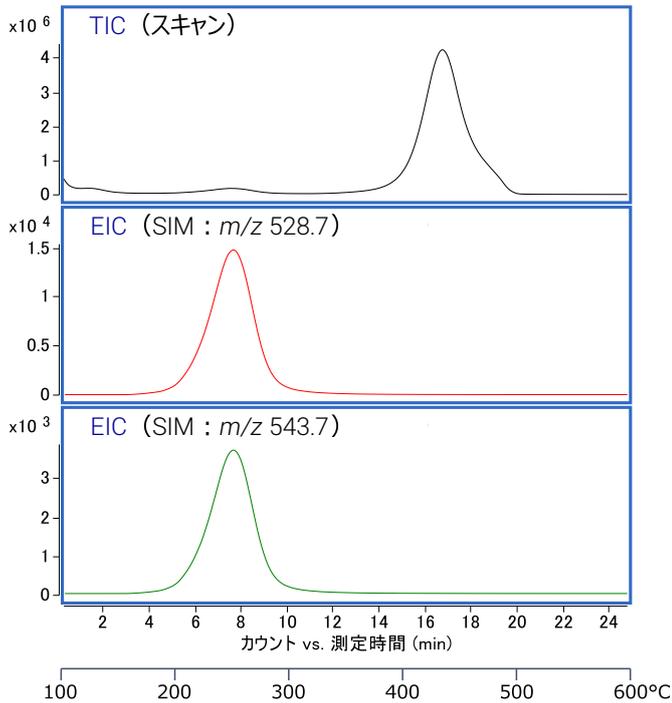


図 2. TBBPA を含有する PS の EGA サーモグラム

TD-GC/MS による樹脂試料中の TBBPA の検出下限の確認

IEC62321-8 では分析法の検出限界 (MDL) [4] について言及されており、MDL が 100 mg/kg 以下であることが推奨されています。同法を TBBPA に応用する場合にも、同程度の MDL が求められると考えられるため、TBBPA の MDL を確認しました。

TBBPA を 10 mg/kg 含有する PS の TD-GC/MS によるクロマトグラムを図 3 に示します。スキャンによる TIC 上にはスチレン二量体および三量体を始めとする PS に由来する各種化合物が検出されていますが、TBBPA を検出することはできませんでした。一方、SIM による EIC 上には 10.35 min に TBBPA を示唆する m/z 543.7 と m/z 528.7 のピークが検出できていることが分かります。この測定を 6 回繰り返した際の m/z 543.7 の EIC 上のピーク面積値の相対標準偏差は 4.87% でした。また、信頼区間を 99% (自由度 5、 $t=3.365$) とした MDL は約 1.6 mg/kg であり、推奨値 (100 mg/kg) よりも十分低い値が得られました。

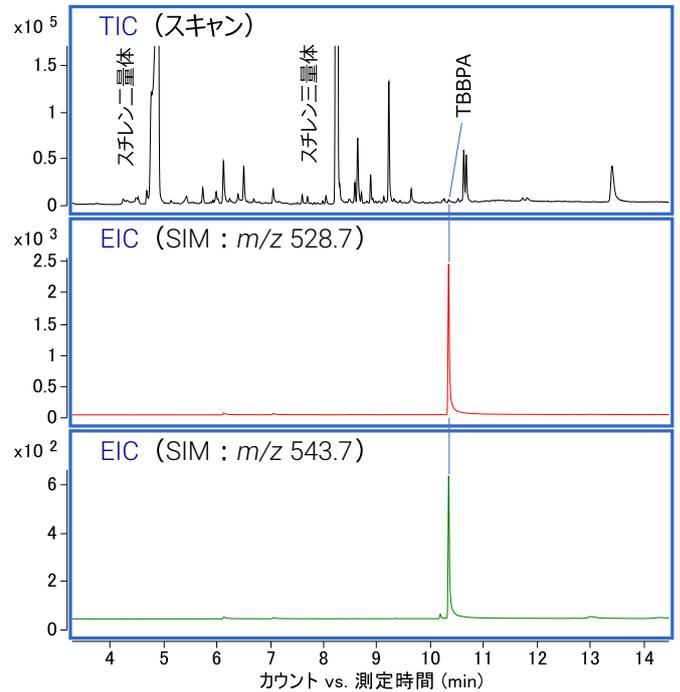


図 3. TBBPA を含有する PS の熱抽出-GC/MS によるクロマトグラム TBBPA 含有濃度: 10 mg/kg

TD-GC/MS による樹脂試料中の TBBPA の検量線の確認

TBBPA を 100, 400, 1,000, 1,500 mg/kg の各濃度で含有する PS 試料により作成した検量線を図 4 に示します。決定係数 (R^2) は 0.9972 であり、1,000 mg/kg を規制濃度とした場合のスクリーニング法としては十分な直線性と直線範囲が得られることが分かりました。

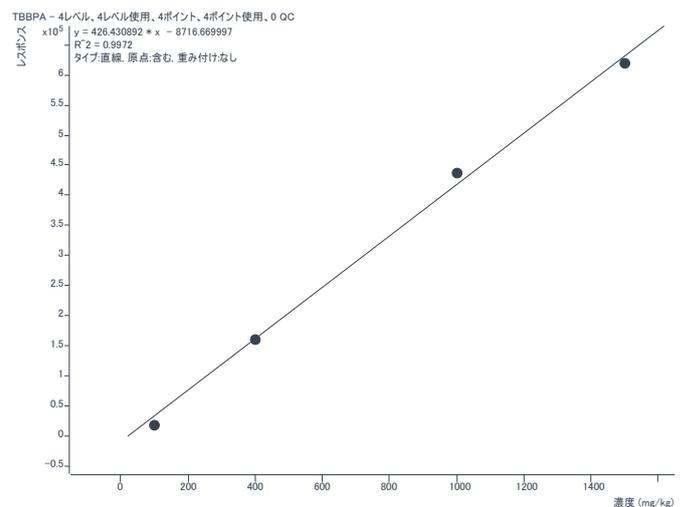


図 4. PS 中 TBBPA の検量線

まとめ

フタル酸エステル類のスクリーニング法として制定されている IEC62321-8 は SIM イオンの条件を変更するのみで、TBBPA のスクリーニング法としても応用可能であることが分かりました。

参考

1. <https://webstore.iec.ch/publication/32719>
2. <https://webstore.iec.ch/publication/31533>
3. <https://www.frontier-lab.com/jp/technical-information/methodology/part4/>
4. 「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](#)

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いません。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。

DE92353799

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2023

Printed in Japan, February 1, 2023

5994-5734JAJP