

可搬型 FTIR 分光分析による プラスチック中フタル酸エステルの 高速スクリーニング

アプリケーションノート

一般消費財

著者

Frank Higgins

Agilent Technologies, USA



概要

アジレントの可搬型ハンドヘルド FTIR を用いた定量メソッドにより、プラスチック中可塑剤レベルを測定できるようになりました。このキャリブレーション済みメソッドを使えば、0.1% という優れた定量下限が実現するとともに、プラスチック製品および成分の超高速スクリーニングが可能になります。これにより、より多くのプラスチック材を効率よくスクリーニングし、規制ガイドラインを遵守することができます。



Agilent Technologies

はじめに

多くの一般的なプラスチック製消費者向け製品には、フタル酸エステルと呼ばれる毒性化学添加物が高濃度で含まれています。フタル酸エステルは可塑剤と呼ばれ、プラスチックの柔軟性と耐久性を高め、より柔らかくするために用いられます。一般に、ポリ塩化ビニル (PVC、ビニル) などの基本ポリマーや、その他の広く用いられているポリマーには、15~30 % のフタル酸エステルが添加されます。可塑剤とポリマーのあいだには化学結合が生じていないため、可塑剤は容易に浸出し、周辺環境を汚染したり、人間の体内に摂取されたりします。フタル酸エステルはホルモン攪乱物質で、フタル酸エステルへの曝露は、肥満、インスリン耐性、腎臓や肝臓の損傷、ADHD などの身体的影響も及ぼします。また、子どもにおいては、神経学的な影響を及ぼす可能性もあります。

消費者製品安全改善法 (CPSIA) の 108 項では、3 種類の指定フタル酸エステルを 0.1 % 以上の濃度で含む「子ども向け玩具または育児用品」の販売が恒久的に禁じられ、別の 3 種類のフタル酸エステルについても、同様製品での使用が一時的に禁じられています。消費者製品安全委員会 (CPSC) は、フタル酸エステル測定に関する標準作業手順を策定し、フタル酸エステルの総量を測定するためのプレスクリーニング手順 (オプション) として FTIR を指定しています。また、CPSC は、規制対象となる 6 種類のフタル酸エステルの濃度上限を、それぞれ 0.1 % としています。この値は、子ども向け玩具および育児用品の各プラスチック製部品に適用されます¹。

このアプリケーションノートでは、Agilent FTIR アナライザと関連キャリブレーション済みメソッドを使えば、0.1 % までのプラスチック中のフタル酸エステルの濃度を正確に測定できることを実証しています。この技術とメソッドの組み合わせにより、サンプル前処理をほとんど、またはまったくおこなわずに、多数の部品や製品を迅速にスクリーニングし、フタル酸エステル含有量を測定することが可能になります。可搬型の Agilent FTIR アナライザを使えば、そうした測定をラボ以外の場所 (製造現場など) で実施できるため、基準値を超えるプラスチック製部品や製品が市場に出回るのを防ぐことができます。

フタル酸エステルの FTIR プレスクリーニングの価値

アジレントの可搬型ハンドヘルド FTIR 分光光度計を用いたプラスチック材のフタル酸エステルのプレスクリーニングには、大きな利点があります。以下はその例です。

- サンプル前処理がほぼ不要で、0.1 % の定量下限 (LOQ) までのフタル酸エステル総濃度の高速測定が可能。
- 製品全体としてはフタル酸エステルが含まれない製品のうち、フタル酸エステルを高濃度で含む部品の非破壊的特定。
- ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリエステル、ボール紙/紙製品、シリコーンゴムなど、可塑剤を含む可能性の低いプラスチック製部品の迅速な特定。
- フタル酸エステルを含む部品と含まない部品における相互汚染の迅速なスクリーニングおよび検知。

さらに、CPSC 指定の溶媒抽出後にガスクロマトグラフィー/質量分析 (GC/MS) により、規制対象の各フタル酸エステルの定量する必要もあります。FTIR プレスクリーニングにより、以下の点で GC/MS テクニックの効率も向上します。

- GC/MS メソッドに比べて、FTIR プレスクリーニングではサンプルあたりの分析コストが低く、分析速度も上がります。そのため、より生産的で質の高い分析コスト管理手順を構築することができます。
- FTIR であらかじめ測定することで、GC/MS 測定する際に行う希釈の倍率を推測でき、前処理が効率的に行えます。
- さらに、Agilent FTIR システムなら、使いやすいライブラリ検索により、GC/MS では見つけにくいポリマーにフラグをつけることができます。たとえば、シリコーンのシロキサン残基とポリウレタンのポリエチレンオキドは、GC/MS 分析において、時間のかかる精製や新しい GC カラムが必要となることがあります。

¹ フタル酸エステルの規制と測定の詳細については、<https://www.cpsc.gov/phthalates> をご覧ください。

実験手法

使用機器

アジレントの可搬型のハンドヘルド FTIR 機器を使えば、信頼性が高く、かつ非破壊的なプラスチック中フタル酸エステルの高速分析が可能です。機能内蔵型で可搬型の Agilent 4500a (図 1) は、フタル酸エステルのスクリーニングやプラスチック同様に最適です。直径およそ 3 mm の 3 回反射ダイヤモンド ATR を備えています。プラスチックサンプルが最大 60 秒にわたって ATR で固定され、そのあいだに FTIR がサンプルをスキャンします。ソフトウェアインターフェースは操作がきわめて容易で、技術的な専門知識のない人でも使えるように設計されています。ハンドヘルド型 Agilent 4100 Exoscan または 4200 Flexscan システム (図 2) も、フタル酸エステルの測定に利用できます。Agilent 4500a は、総量 0.1 % までのフタル酸エステルを測定できます。4100 Exoscan/Flexscan システムは、総量 1 % までのフタル酸エステルを測定します。アジレント製のすべてのハンドヘルド型および可搬型 FTIR アナライザでは、フタル酸エステルの定量分析のほか、スペクトルライブラリ検索により、ポリマーの組成や、存在するフタル酸エステルの主要なタイプを確認することも可能です。



図 1. Agilent 4500a は、サンプルとの接触到した 3 回反射ダイヤモンド ATR を備えています。このシステムにより、0.1 % までの総フタル酸エステルを測定できます。



図 2. 1 回反射ダイヤモンド ATR センサーを備えた Agilent 4100 Exoscan (左) または Flexscan (右) では、1 % までの総フタル酸エステルを測定できます。

メソッドと測定

フタル酸エステルの構造と赤外線スペクトル

フタル酸エステルはフタル酸のジエステルで、オルト置換芳香環を有します (図 3)。このオルト芳香基は、赤外線スペクトルの 741 cm^{-1} で強い吸収バンドを示します (図 4)。このバンドは、PVC やオルト芳香族化合物ではない他のフタル酸エステル置換基の干渉をほとんど受けません。そのほか、フタル酸エステルの赤外分析に利用できるバンドとしては、 1601 cm^{-1} と 1581 cm^{-1} の二重バンドがあります。これらのバンドは芳香環クアドラントの伸縮振動に起因するもので、芳香環の置換の種類により、波数とピーク強度が変化します。これらのバンドはすべてそれぞれのフタル酸エステルに固有のもので、アジレントの可搬型およびハンドヘルド FTIR フタル酸エステル定量分析で利用することができます。アジレントのフタル酸エステル分析メソッドでは、ピーク高またはピーク面積による吸光度測定を用いて、ランベルト・ベールの法則による単変量または多変量 PLS キャリブレーションをおこないます。この手法は、ライブラリ検索メソッドよりも感度と精度が高く、定量的です。FTIR スペクトルの脂肪族伸縮領域の違いを用いれば、高濃度のものを主要なフタル酸エステルと仮定し、特定のフタル酸エステルの存在を確認することが可能です。

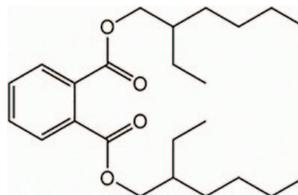


図 3. ジ-2エチルヘキシルフタル酸エステル (DEHP、別名 DOP) の化学構造。他のフタル酸エステルも構造は同様に、異なる脂肪族側鎖を有しています。

キャリブレーション用標準の作成

ビニル製の玩具、スポーツ用品などの製品には、多くの場合、一般には子どもが使用しても安全とされるフタル酸エステル以外の可塑剤が用いられます。そうした代替的な可塑剤の多くは、フタル酸エステルの FTIR 分析における干渉要因となります。その一例が、DOTP と呼ばれる一般的なフタル酸エステルの代替可塑剤です。この物質は、DEHP などのオルトフタル酸エステルではなく、テレフタル酸エステルです。わずかな化学構造の違いにより、DOTP では生物学的な危険が小さくなっています。しかし、IR スペクトルにおいては、禁止されているフタル酸エステルの検出に用いられるのと同じ、 $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ および $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ の領域で IR 吸収バンドを示します。そうした干渉が存在しても、総フタル酸エステル量を正確に予測できる特定のキャリブレーションモデルが開発されています。

私たちの研究では、もっとも一般的な代替可塑剤を個別にキャリブレーションすることで、検出下限やフタル酸エステルの FTIR 測定性能が向上することが示されています。この実験で用いた 5 つの一般的な非フタル酸エステル可塑剤は、1,2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステル (DINCH、BASF から採取)、アジピン酸ジオクチル (DOA)、テレフタル酸ジオクチル (DOTP、別名 DEHTP)、トリメリット酸トリオクチル (TOTM)、クエン酸アセチルトリブチル (ATBC) です。5 セットのプラスチックサンプルを作成し、FTIR のキャリブレーションをおこないました。各サンプルには、フタル酸エステル (DEHP) および非フタル酸エステル可塑剤の混合物が含まれています。各セットのキャリブレーション用標準の作成にあたっては、既知

重量の DEHP と非フタル酸エステル可塑剤を含むテトラヒドロフラン (THF) に純塩化ポリビニル (PVC) を溶解しました。これにより得られた混合物を緩やかに加熱し、PVC を完全に溶解させてから、サンプルの形状を整え、ディスク型になるようにしました。作成したディスク型ポリマーを一晩にわたって室温で乾燥させたのち、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 4 時間にわたって真空オープン内で最終的な乾燥手順を実施し、ビニルサンプル中に残っている THF を除去しました。CPSC の提供する DINCH および DOA 中のフタル酸エステル 2 セットも、キャリブレーションセットとして使用しました。CPSC の総フタル酸エステル標準の作成にあたっては、現在使用が禁止されている 6 種類のフタル酸エステル (DEHP、DBP、BBP、DINP、DIDP、DNOP) を等量使用しました。

ビニルディスクサンプルについては、非フタル酸エステル可塑剤中の DEHP の量を増やして可塑化しました。各セットは、総フタル酸エステル 0%、0.5%、1.5%、3%、6%、9%、13.6%、20%、30% を含むサンプルで構成されており、非フタル酸エステル可塑剤のバランスを変化させ、総可塑剤量 28~34% のサンプルを作成しました。プレスを用いて、4500 の 3 回反射 ATR でキャリブレーション用ディスクを 5 つのエリアで測定しました。FTIR スペクトルデータを用いて、各サンプルセットについて、高および低フタル酸エステル部分最小二乗法 (PLS) ケモメトリックモデルを作成しました。低キャリブレーションでは総フタル酸エステル 0~3% のデータを、高キャリブレーションでは 3~34% の範囲を使用しました。

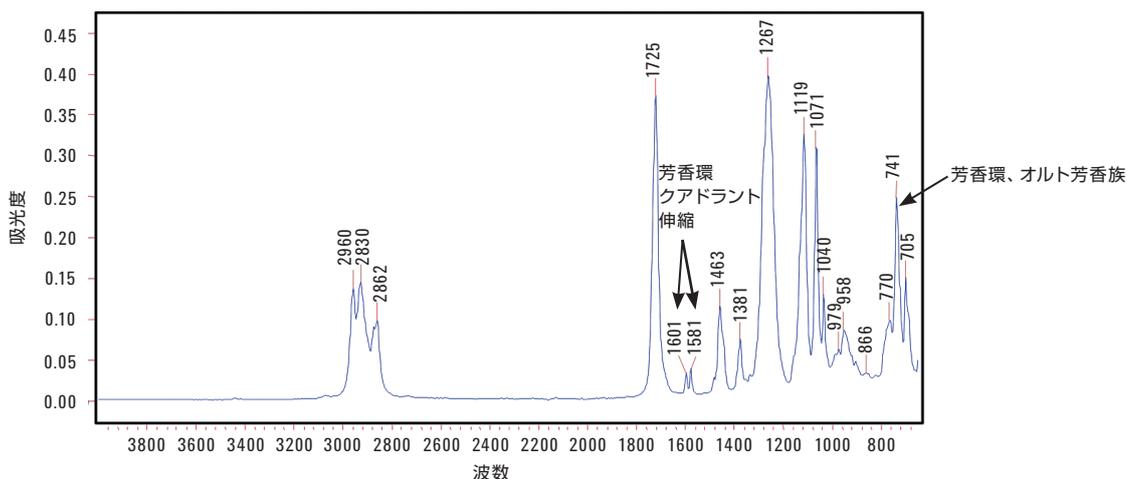


図 4. 純 DEHP の FTIR スペクトル。定量バンド特定に利用できます。

8 cm⁻¹ の分解能で 240 回のスキャンにより FTIR スペクトルを採取しました。スキャン時間は 60 秒でした。IR スペクトルの 740 cm⁻¹ (図 5) および 1620~1560 cm⁻¹ (図 6) のフタル酸エステル領域を用いて、総フタル酸エステル FTIR PLS キャリブレーションをおこないました。この PLS ケモメトリックモデルにより、平均化や導関数などを用いたスペクトルキャリブレーションが向上し、環境ノイズやベースライン変動といったスペクトル干渉を最小限に抑えることができます。

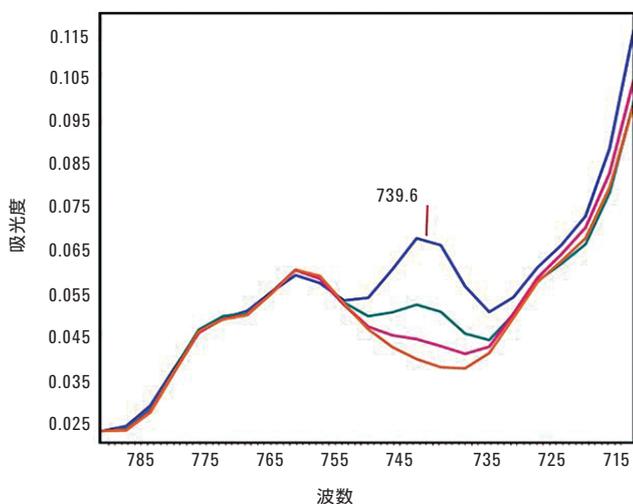


図 5. DINCH およびフタル酸エステルで可塑化した PVC サンプル。総フタル酸エステル 0.00 % (オレンジ)、0.60 % (ピンク)、1.76 % (緑)、3.29 % (青)。

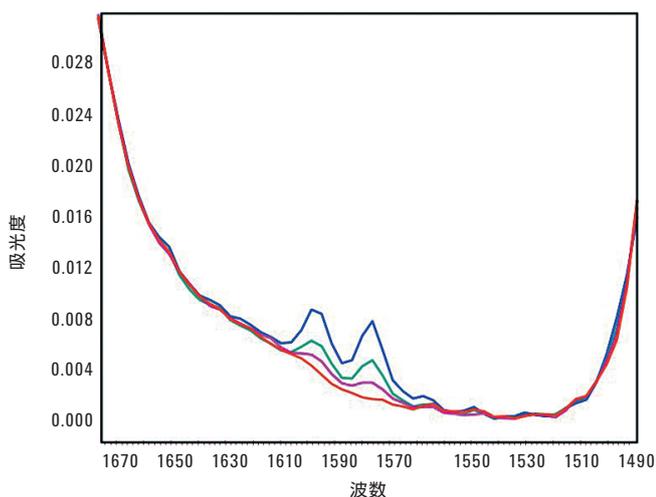


図 6. DINCH およびフタル酸エステルで可塑化した PVC サンプル。総フタル酸エステル 0.00 % (オレンジ)、0.60 % (ピンク)、1.76 % (緑)、3.29 % (青)。

結果と考察

キャリブレーション

低濃度フタル酸エステルのすべての PLS モデルが、DINCH 中低フタル酸エステルプロット例と同様の結果になることがわかりました (図 7)。R²=0.9984 という相関係数は、フタル酸エステルのスペクトル吸収および濃度と良好に一致していることを示しています。PVC サンプルに関する DINCH 中高フタル酸エステルのスペクトル (図 8) は、低濃度サンプルで見られたものと同じフタル酸エステル吸収領域とのきわめて強い相関性を示しています。DINCH 中高フタル酸エステルの実際および予測キャリブレーションプロット (図 9) の相関係数は R²=0.9992 です。その他の 4 つの可塑剤の PLS ケモメトリックモデルも、同様のパフォーマンスを示しています (表 1)。炭酸カルシウムやケイ酸塩などの充填剤を多量に含むサンプルについても、追加の PLS キャリブレーションモデルを作成しました。また、DOTP と DOA または DINCH の混合物を含むサンプルに対応するモデルも作成しました。DINCH、DOTP、ATBC 中の 0.1 % フタル酸エステル (DEHP) サンプルを作成し、完成したフタル酸エステルメソッドの定量下限を測定しました。この 0.1 % バリデーショ用標準の 5 回測定の標準偏差を、検出下限 (LOD、表 1) と見なすことができます。標準偏差の 3 倍を定量下限 (LOQ) としました。したがって、DINCH 可塑化 PVC 中フタル酸エステルの LOD は、総フタル酸エステル量で 0.02 %、LOQ は 0.06 % になります。各キャリブレーションの下限値を表 1 に示しています。

表 1. 可塑化 PVC 中フタル酸エステル (DEHP) の各全域キャリブレーションについて、相関係数 (R²)、検出下限 (LOD)、定量下限 (LOQ) を示しています。

キャリブレーション	R ²	LOD	LOQ
DINCH 中 DEHP	0.9992	0.020	0.06
DOTP 中 DEHP	0.9972	0.050	0.15
ATBC 中 DEHP	0.9998	0.024	0.07
DOA 中 DEHP	0.9992	0.02*	0.06*
TOTM 中 DEHP	0.9995	0.05*	0.015*

* 同様のキャリブレーションのパフォーマンスをもとに推定。

表面が汚染されたサンプルや、炭酸塩、ケイ酸塩、シリカ充填剤を多量に含むサンプルでは、LOQ が上昇します。ATR は表面測定テクニックであるため、測定するポリマー表面をできる限り清潔に保つ必要があります。ビニル部品や玩具は、塗装されていない部位を測定する必要があります。サンプル汚染の程度が著しいサンプルの場合、切断してきれいなポリマー表面を測定する必要が生じることがあります。

条件レポート作成と結果の提示

MicroLab PC ソフトウェアの独自の条件レポート作成機能を使えば、特定の条件が満たされた場合にのみ、キャリブレーションを表示することができます。このフタル酸エステルメソッドの条件レポート作成パラメータでは、独自のモデリング統計条件、または他のモデルの濃度結果をもとに、もっとも適切なキャリブレーションを使用しました (図 10)。そうした統計的比較

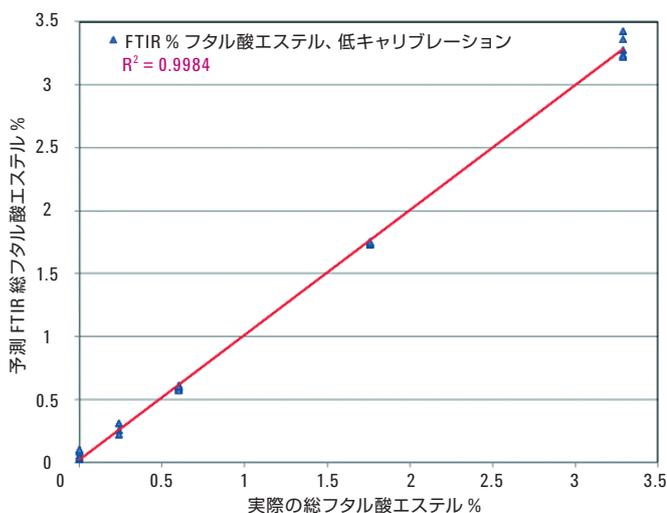


図 7. DINCH および 0~3% の総フタル酸エステルで可塑化した PVC サンプルの実際および予測 PLS キャリブレーションプロット。

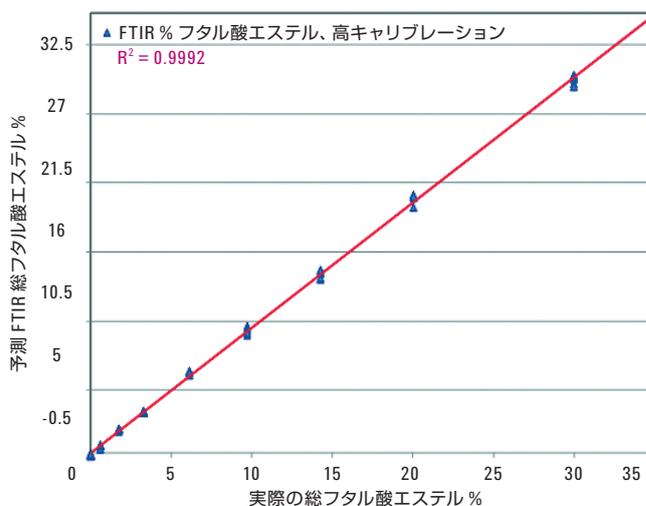


図 9. DINCH および 0~30% の総フタル酸エステルで可塑化した PVC サンプルの実際および予測高フタル酸エステル PLS キャリブレーションプロット。

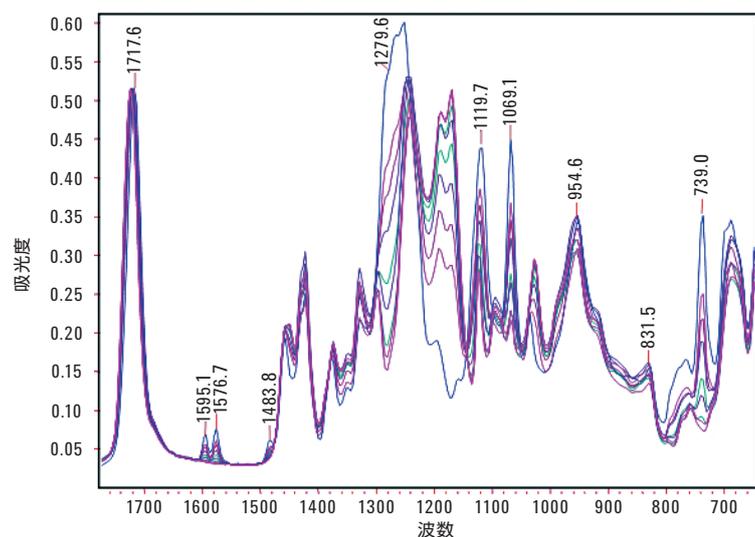


図 8. 高フタル酸エステルキャリブレーションで用いた DINCH 中フタル酸エステルの全濃度範囲 (0~30%) における FTIR スペクトルの重ね表示。

は、マハラノビス距離 (M-距離) と呼ばれます。これは、キャリブレーションモデルで使用したセットとスペクトルの一致度を示しています。M-距離に加えて、条件レポート作成を利用して、低または高モデルのレポートを作成するかどうかを選択することもできます。たとえば、DINCH 中フタル酸エステル値が 3 % 以下の場合には低キャリブレーションを、3 % を超える場合は高キャリブレーションを表示することができます。サンプルスペクトルが任意のモデルの条件に一致する場合に、適切なキャリブ

レーションを自動的に選択し、「総フタル酸エステル %」値のみを表示することもできます。0.00 % というフタル酸エステル値 (図 11) は、マーメイド人形のもので (図 13)。玩具のクモについても、このメソッドを用いて測定したフタル酸エステル値が 0.00 % でした。30.17 % というフタル酸エステル値 (図 12) は、オレンジ色のウマの玩具のもので (図 13)。人形用の靴も、きわめて高いフタル酸エステル値を示しました。

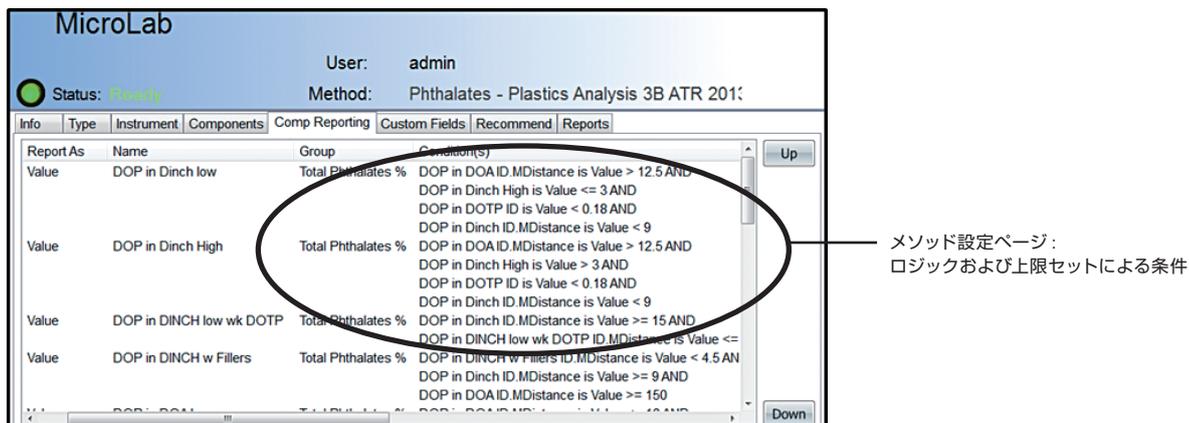


図 10. フタル酸エステルメソッド編集画面では、各キャリブレーションについて複数の条件を設定できるため、測定の精度が高まります。

Name	Value	Low Threshold	High Threshold
Total Phthalates %	0.00		0.5
Plasticizer ID 1	Active		
Plasticizer ID 2	Active		
Plasticizer ID 3	Active		
Plasticizer ID 4	Active		
Plasticizer ID 5	Active		
Plasticizer ID 6	Active		
Plasticizer ID 7	Active		

図 11. 可塑性 PVC 製のマーメイド人形の分析結果は、この FTIR メソッドによりフタル酸エステルが検出されなかったことを示しています。

Name	Value	Low Threshold	High Threshold
Total Phthalates %	30.17 (Critical)		0.5
Plasticizer ID 1	Active		
Plasticizer ID 2	Active		
Plasticizer ID 3	Active		
Plasticizer ID 4	Active		
Plasticizer ID 5	Active		
Plasticizer ID 6	Active		
Plasticizer ID 7	Active		

図 12. 可塑性 PVC 製のオレンジ色のウマの玩具の分析結果は、この FTIR メソッドにより、きわめて高濃度のフタル酸エステルが検出されたことを示しています。

補足的なポリマーライブラリ検索メソッドを用いれば、未知のプラスチック材の特定や、高フタル酸エステルまたは非フタル酸エステル可塑化ポリマーの特定が可能です。ライブラリ検索メソッドでは、ヒット品質インデックス (0~1.0000) により、未知物質の一致度が示されます。

結論

CPSIA は、子ども用玩具や、子どもが口に入れやすい部品で広く用いられているフタル酸エステル可塑剤の使用を禁止しています。このアプリケーションノートでは、3 回反射ダイヤモンド ATR を搭載した Agilent 4500a 可搬型 FTIR を用いて、プラスチック中の総フタル酸エステル量を正確に測定しました。このメソッドは、危険性の大きいフタル酸エステルの高速スクリーニング手法として機能します。この機能により、禁止されている各フタル酸エステルについて、規制値の 0.1 % の濃度まで定量することが可能です。Agilent MicroLab PC ソフトウェアの複数のキャリブレーションと高度な条件レポート作成機能を使えば、この FTIR フタル酸エステル測定メソッドの柔軟性を高め、他の規制されていない可塑剤とともに PVC 中のフタル酸エステルを測定することができます。また、プラスチック部品を特定し、GC/MS 標準メソッドの効率と生産性を高めることも可能です。

コンパクトなサイズで、堅牢性にも優れた可搬型 Agilent 4500a FTIR システムなら、必要に応じてプラスチック部品や製品の高速度スクリーニングをフィールドで実施することができます。これにより、危険なプラスチック材が消費者市場に出回るのを食い止められます。



図 13. Agilent FTIR を用いた、玩具中フタル酸エステルの高速スクリーニングが可能です。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、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. 2013
Published December 4, 2013
5991-3649JAJP