



パイロライザ GC/MS による高分子材料中 臭素系難燃剤の分析



＜要旨＞ 高分子材料中臭素系難燃剤の前処理に、パイロライザを用いました。発生ガス分析 (EGA) 法により、臭素系難燃剤の熱抽出条件を容易に決定できました。熱抽出法により、簡便、迅速に前処理が可能でした。(加熱脱着装置 GC/MS による臭素系難燃剤の分析については、アプリケーションノート MS-200711-002 を参照)

Key Words: 臭素系難燃剤、熱抽出、パイロライザ、RoHS、GC/MS

* * * * *

1. はじめに

2006年7月1日にRoHS指令が施行され、有機物では臭素系難燃剤の一種であるポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDEs) 及びポリ臭化ビフェニル (PBBs) が規制対象となっています。PBDEs 及び PBBs の分析は、溶媒溶解分別法あるいはソックスレー抽出法の後、GC/MS 測定を行なう方法が一般的ですが、精製など煩雑な操作を伴うため簡便な分析法の開発が望まれます。一方、昇温が可能な熱分解装置では、高分子材料をプログラム昇温加熱することで、高分子材料全体の熱的特性が得られるため、その結果をもとに、高分子材料中の添加剤などの揮発性成分と基質ポリマーを識別して分析を行うことができます。

本アプリケーションノートでは、昇温加熱が可能なパイロライザ (熱分解装置) 及び GC/MS を高分子材料中臭素系難燃剤の分析に適用した結果を報告します。

2. 測定条件

2.1 装置

フロンティア・ラボ社製ダブルショットパイロライザ
アジレント社製 GC/MS 6890/5975MSD

2.2 発生ガス分析 (EGA) 条件

EGA 温度 : 50°C (0min)-20°C/min-750°C (0min)
カラム : 不活性化金属キャピラリーチューブ
(2.5m, 0.15mm id)

GC 注入口温度 : 320°C

スプリット比 : 50:1

GC オープン温度 : 300°C

キャリアガス : ヘリウム (1.0ml/min)

MS トランスファーライン温度 : 320°C

質量範囲 : m/z 29-1000

MS イオン源温度 : 300°C

2.3 熱脱着 (熱抽出) による分析条件

熱脱着温度 : 200°C (0min)-20°C/min-380°C (0min)

カラム : Frontier Lab UA-PBDE (長さ15m、
内径0.25mm、膜厚0.05µm)

GC 注入口温度 : 320°C

スプリット比 : 50:1

GC オープン温度 : 35°C (2min)-20°C/min-340°C (0min)

キャリアガス : ヘリウム (1.5ml/min、定流量モード)

MS トランスファーライン温度 : 320°C

質量範囲 : m/z 29-1000

MS イオン源温度 : 300°C

3. 結果及び考察

3.1 発生ガス分析 (EGA)

試料 (PBDEs を含むポリスチレン) 50µg を 50~750°C まで昇温加熱したときの温度プロファイルを図. 1 に示しました。

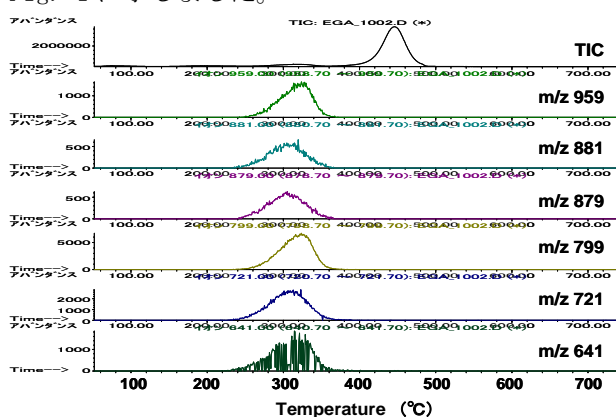


Fig. 1 試料中 DecaBDE の温度プロファイル

TIC のプロファイルより、ポリスチレンは 380°C 付近から熱分解が始まっていることが分かり、各 m/z のプロファイルから、DecaBDE は約 240~370°C の温度範囲で検出されていることが分かりました。以上より、DecaBDE の熱抽出温度は、200°C (0min)-20°C/min-380°C (0min) としました。



3.2 熱抽出

Fig. 2 に、一例として 2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE (#183) 及び DecaBDE (#209) の検量線を示しました。それぞれ 5–500 ng 及び 5–3750 ng の濃度範囲で作成し、 r^2 (r : 相関係数) は 0.998 及び 0.998 (2 次曲線) でした。

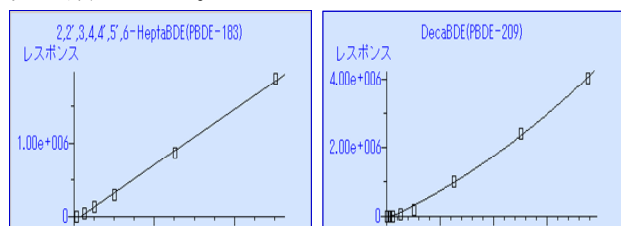


Fig. 2 2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE 及び DecaBDE の検量線

Fig. 3 に、ポリブチレンテレフタレート (試料量: 50 μ g) 中の PBDEs の測定例を示しました。DecaBDE が主要ピークとして検出され、HexaBDEs から NonaBDEs も検出されました。Fig. 4 に、Fig. 3 のピーク番号 5~10 のマススペクトルを示しました。NonaBDE は、DecaBDE と同様に、主要ピークとして Br が 2 つ脱離した $[M-Br_2]^+$ が観察され、 M^+ も観察されました。HeptaBDE 及び OctaBDE は、 M^+ が主要ピークとして観察されました。Table 1 に、HeptaBDEs、OctaBDEs、NonaBDEs 及び DecaBDE の試料中の含有量 (ppm) 及び RSD ($n=4$) を示しました。定量は、その代表的な PBDEs の検量線により、他の同一の臭素数の PBDEs (類似構造の化合物) も行いました。

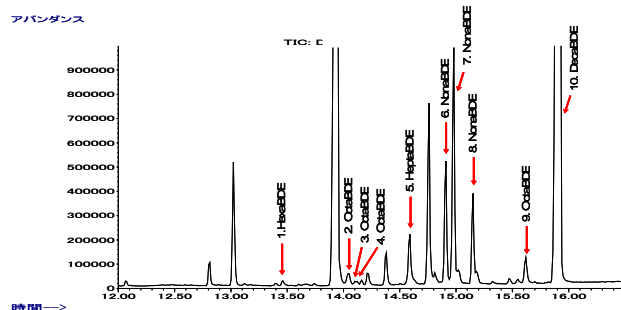


Fig. 3 PBT 中の PBDEs の測定例

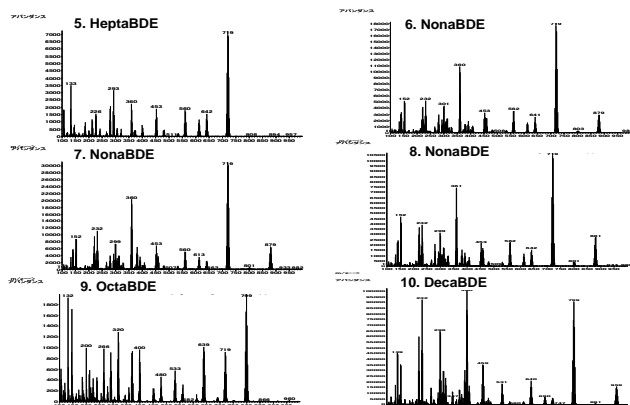


Fig. 4 ピーク番号 5~10 のマススペクトル

Fig. 5 及び 6 に、他の臭素系難燃剤の測定例として、ポリスチレン樹脂中のビス(ペンタブロモフェニル)エタン (BPBPE) 及びアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂中のテトラブロモビスフェノール A (TBBPA) を示しました。

Table 1 PBT 中 PBDEs の含有量 (ppm) 及び RSD ($n=4$)

化合物名	含有量 (ppm)	RSD (%)
HeptaBDEs	632	6.8
OctaBDEs	2160	5.1
NonaBDEs	28500	3.2
DecaBDE	70100	2.8

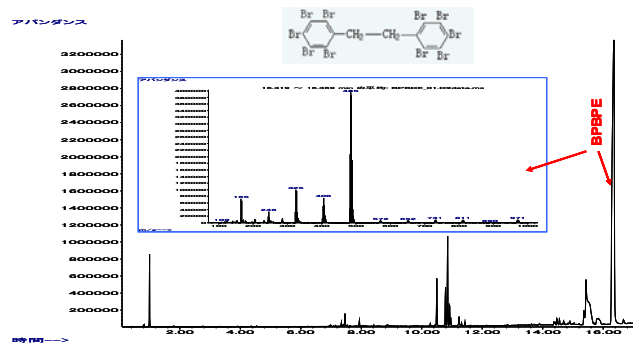


Fig. 5 ポリスチレン中 BPBPE

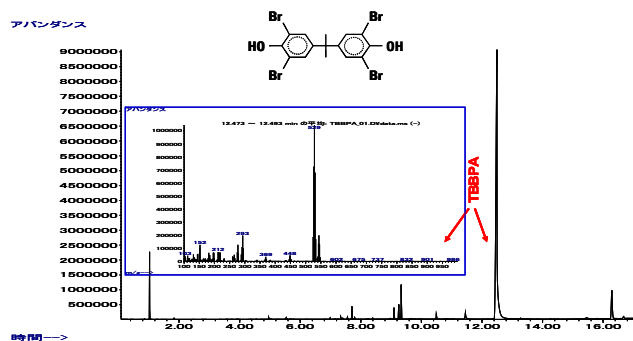


Fig. 6 アクリロニトリルブタジエンスチレン中 TBBPA

4. まとめ

EGA 法による発生ガスプロファイルから、臭素系難燃剤の熱抽出温度を容易に決定することができました。熱抽出法は、高分子材料中臭素系難燃剤の簡便、迅速な前処理として、期待できます。試料粉砕後、分析装置にセットするだけでよく、溶媒使用量の低減にも繋がります。

【GCMS-200803NK-003】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies