



## 加熱脱着 GC/MS による高分子材料中 グリーン調達関連物質の分析



<要旨> 国際的グリーン調達ガイドラインのジョイント・インダストリー・ガイドラインに規定されている化学物質に、ノルウェーのスーパーRoHS で禁止されている物質も加え検討を行いました。高分子材料中のこれらのグリーン調達関連物質の前処理に、多機能オートサンプラを用いる加熱脱着装置 (Gerstel TDU) を用いました。また、使用した加熱脱着装置による導入を、多機能オートサンプラの他のモード (液体注入、ヘッドスペース、SPME) に簡単に変更することも可能です。

**Key Words:** PBDE、PBB、TBBPA、HBCDD、中鎖塩化パラフィン、ポリ塩化ナフタレン、フタル酸エステル、グリーン調達、ジョイント・インダストリー・ガイドライン (JIG)、RoHS、スーパーRoHS、加熱脱着装置、多機能オートサンプラ、GC/MS

\* \* \* \* \*

### 1. はじめに

2000年に、グリーン購入法「国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律」が制定されました。同法は、国等の公的部門が環境物品等（環境負荷の低減に資する物品・役務）を率先して調達し、環境物品等に関する情報を提供することなどを定めています。製品メーカー等にも製造する物品等についての適切な環境情報の提供が定められています。これらにより、環境負荷の少ない持続可能な社会を構築することを目指しています。民間企業でも、資材や原料の調達の際、環境負荷の低いものから優先的に選択すること（グリーン調達）が行われており、その調達品に含まれる化学物質、量などの情報の開示も求めています。電気電子機器業界では、2001年にグリーン調達調査共通化協議会 (JGPSSI) を発足し、調査対象物質リスト及び調査回答書式の共通化を行ってきました。発足以来、米国電子工業会 (EIA) 及び欧州情報通信技術製造者協会 (EICTA) と協議を進め、2005年にJGPSSI及びEIAの承認の下、グリーン調達基準ガイドラインである「ジョイント・インダストリー・ガイドライン (JIG)」を作成しました。

本アプリケーションノートでは、そのJIGに規定されている化学物質、ノルウェーのスーパーRoHSで禁止されている物質（臭素系難燃剤4種、塩化パラフィン、ポリ塩化ナフタレン、フタル酸エステル）について、加熱脱着GC/MSによる分析の検討を行いました。

### 2. 測定条件

装置：Gerstel 社小型加熱脱着装置 TDU+  
多機能オートサンプラ MPS  
Agilent 社 GC/MS 6890/5975MSD

試料量：約 30~300  $\mu$ g (TDU 用マイクロバイアルにセット)  
TDU：20°C/min で 80~350°C (1min)  
(ヘリウム流量 50ml/min)  
HBCDD は、20°C/min で 80~230°C (1min) <sup>[1]</sup>  
CIS：-50°C (0.2min) -12°C/sec-350°C (3min) -12°C/sec-380°C (20min)  
スプリット比：30:1  
カラム：Frontier Lab UA-PBDE (長さ 15m、内径 0.25mm、膜厚 0.05 $\mu$ m)  
ガスセーバー：3.5分で 100ml/min  
GC オープン温度：80°C (2min) -10°C/min -320°C (1min)  
キャリアガス：ヘリウム  
カラム流量：1.5ml/min (コンスタントフローモード)  
MS イオン源温度：300°C  
SIM/Scan 同時取り込みモード

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE)

Fig. 1 に、Mono-から Deca-までの PBDE 標準品 (各 60ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを示しました。Fig. 2 に、一例として、2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE 及び DecaBDE の検量線を示しました。それぞれ 4, 16, 40, 160, 400 ng 及び 6, 24, 60, 240, 600 ng の 5 点の濃度で作成し、 $r^2$  ( $r$ : 相関係数) は 0.999 及び 1.000 (2 次曲線) でした。

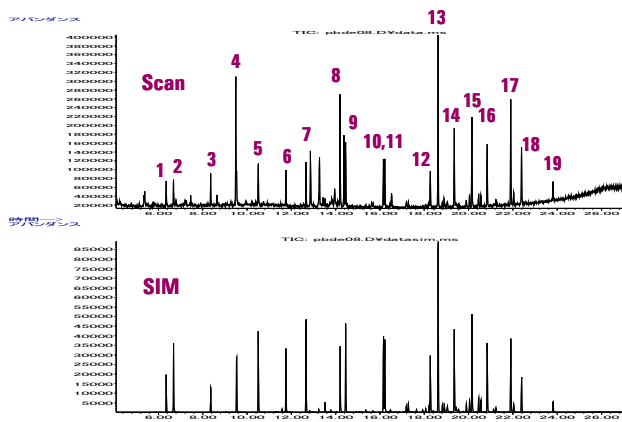
(詳細は、アプリケーションノート MS-200711-002 「加熱脱着GC/MSによる高分子材料中PBDEsの分析」を参照)

#### 3.2 ポリ臭化ビフェニル (PBB)

Fig. 3 に、Mono-から Hexa-までの PBB 標準品 (各 5ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを



示しました。Fig.4 に、一例として 2,2',4,5',6-PentaBB 及び 2,2',4,4',5,5'-HexaBB の検量線を示しました。両化合物とも 5, 20, 50, 200, 500 ng の 5 点の濃度で作成し、r2 (r: 相関係数) は 0.999 でした。



1. 2-BDE、2. 4-BDE、3. 2,6-DiBDE、4. 4,4'-DiBDE、5. 2,4,6-TriBDE、6. 2,3,4-TriBDE、7. 2,2',5,6'-TetraBDE、8. 2,2',3,3'-TetraBDE、9. 2,2',4,5',6-PentaOBDE、10. 2,3,3',4,4'-PentaBDE、11. 2,2',4,4',6,6'-HexaBDE、12. 2,2',3,3',4,4'-HexaBDE、13. 2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE、14. 2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE、15. 2,2',3,4,4',5,6,6'-OctaBDE、16. 2,3,3',4,4',5,5',6-OctaBDE、17. 2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NonaBDE、18. 2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonaBDE、19. DecaBDE

Fig.1 PBDEs 標準品 (各 60ng) の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム

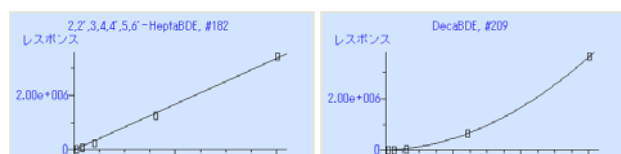
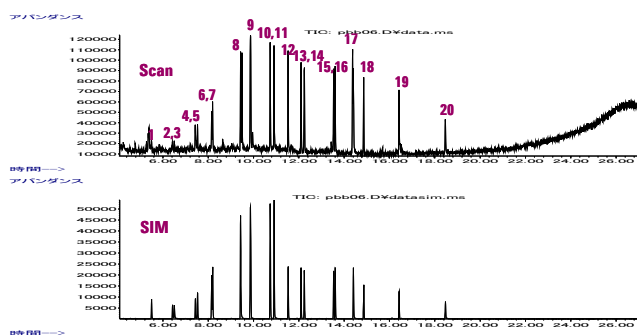


Fig.2 2,2',3,4,4',5,6'-HeptaBDE 及び DecaBDE の検量線



1. 2-BB、2. 3-BB、3. 4-BB、4. 2,6-DiBB、5. 2,2'-DiBB、6. 2,4-DiBB、7. 2,5-DiBB、8. 4,4'-DiBB、9. 2,2',5-TriBB & 2,4,6-TriBB、10. 2,3',5-TriBB、11. 2,4',5-TriBB、12. 2,2',5,6'-TetraBB、13. 2,2',5,5'-TetraBB、14. 2,2',4,5'-TetraBB、15. 3,3',5,5'-TetraBB、16. 2,2',4,5',6-PentaBB、17. 3,3',4,4'-TetraBB、18. 2,2',4,4',6,6'-HexaBB、19. 2,2',4,4',5,5'-HexaBB、20. 3,3',4,4',5,5'-HexaBB

Fig.3 PBBs 標準品 (各 5ng) の SIM/Scan 同時取り

込みによるクロマトグラム

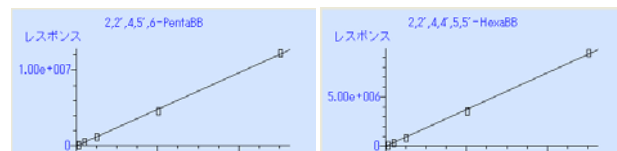


Fig.4 2,2',4,5',6-PentaBB 及び 2,2',4,4',5,5'-HexaBB の検量線

### 3.3 テトラプロモビスフェノールA (TBBPA)

Fig.5 に、TBBPA 標準品 (500ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを示しました。Fig.6 に、その検量線を示しました。100, 500, 1000, 2500 ng の 4 点の濃度で作成し、r2 (r: 相関係数) は 1.000 (2次曲線) でした。Fig.7 に試料 1 (27μg) 中の TBBPA を示しました。定量値は、965ng で、濃度は 3.6% でした。ノルウェーのスーパーRoHS では、規制値が 1% と高いため、本手法でも測定可能であると考えられます。

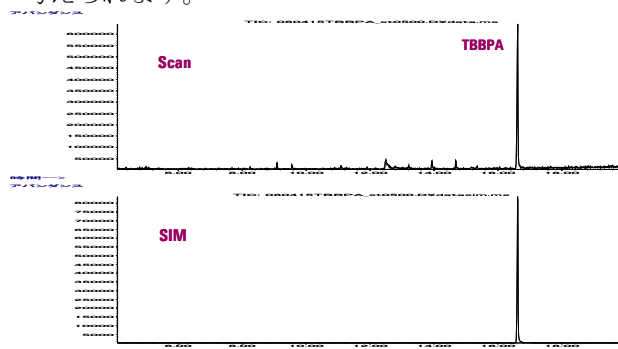


Fig.5 TBBPA 標準品 (500ng) の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム

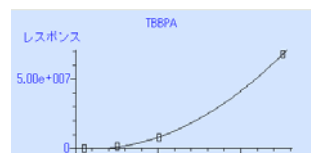


Fig.6 TBBPA の検量線

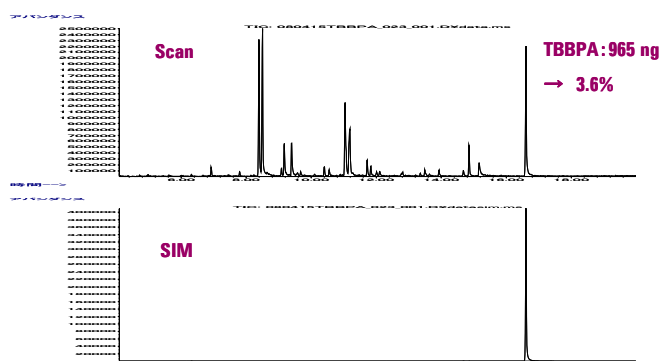


Fig.7 試料 1 (27μg) 中 TBBPA の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム

### 3.4 ヘキサプロモシクロドデカン (HBCDD)

Fig.8 に、α-HBCDD 標準品 (20ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを示しました。α



-HBCDD 以外に熱分解生成物 (Degradation Products) も検出されました。Fig. 9 に、HBCDD の検量線を示しました。20, 50, 200, 500 ng の 4 点の濃度で作成し、 $r^2$  ( $r$ : 相関係数) は 0.999 (2 次曲線) でした。ノルウェーのスーパー-RoHS では、規制値が 0.1% と高いため、本手法では熱分解物も生成しますが、簡易測定法としては有用であると考えられます。

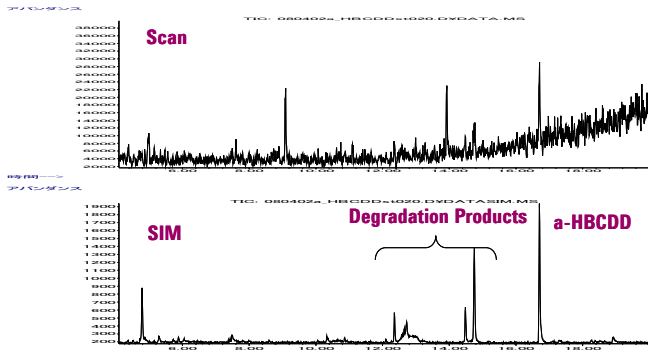


Fig. 8  $\alpha$ -HBCDD 標準品 (20ng) の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム

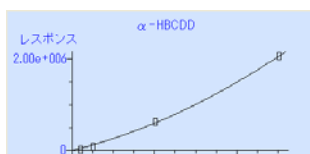


Fig. 9 TBBPA の検量線

### 3.5 塩化パラフィン (中鎖)

Fig. 10 に、中鎖塩化パラフィン混合物のトヨパラックス 150 (1000ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを示しました。Fig. 11 に、トヨパラックス 150 の検量線を示しました。100, 200, 1000, 2000 ng の 4 点の濃度で作成し、 $r^2$  ( $r$ : 相関係数) は 1.000 (2 次曲線) でした。

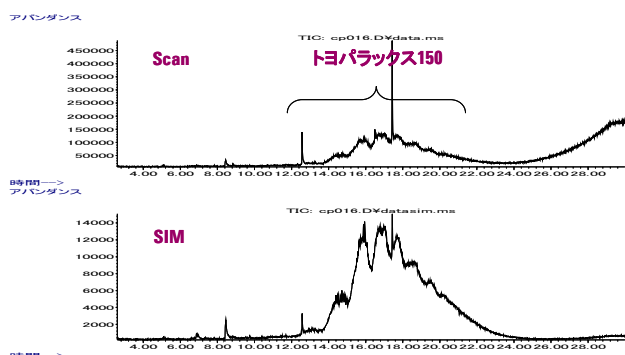


Fig. 10 トヨパラックス 150 (1000ng) の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム

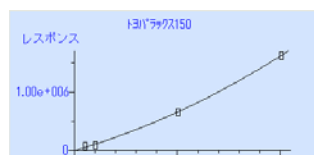
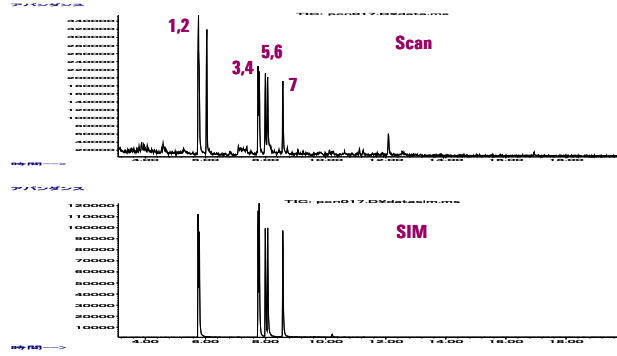


Fig. 11 トヨパラックス 150 の検量線

### 3.6 ポリ塩化ナフタレン

Fig. 12 に、ポリ塩化ナフタレン標準品 (各 5ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを示しました。Fig. 13 に、一例として 1-Chloronaphthalene 及び 1,8-dichloronaphthalene の検量線を示しました。1, 5, 10, 50, 100 ng の 5 点の濃度で作成し、 $r^2$  ( $r$ : 相関係数) はそれぞれ 0.997 及び 1.000 でした。



1. 2-chloronaphthalene, 2. 1-chloronaphthalene, 3. 1,4-dichloronaphthalene, 4. 1,5-dichloronaphthalene, 5. 2,3-dichloronaphthalene, 6. 1,2-dichloronaphthalene, 7. 1,8-dichloronaphthalene

Fig. 12 ポリ塩化ナフタレン標準品 (各 5ng) の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム

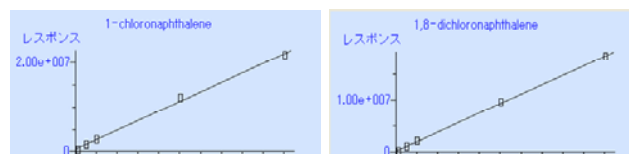
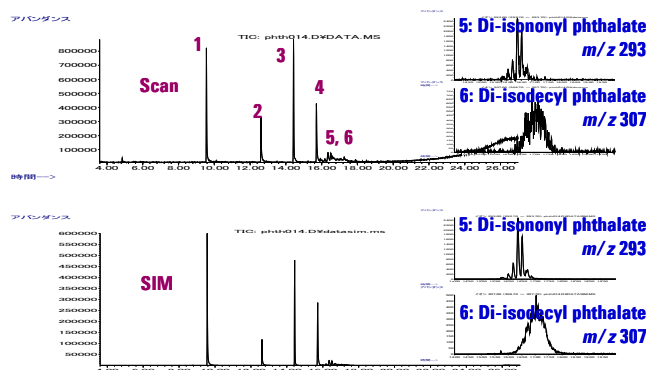


Fig. 13 1-Chloronaphthalene 及び 1,8-dichloronaphthalene の検量線

### 3.7 フタル酸エステル

Fig. 14 に、フタル酸エステル類の標準品 (各 50ng) の SIM/Scan 同時測定によるクロマトグラムを示しました。Fig. 15 に、一例として Dibutylphthalate 及び Di-2-ethylhexylphthalate の検量線を示しました。両化合物とも 5, 10, 20, 50, 100 ng の 5 点の濃度で作成し、 $r^2$  ( $r$ : 相関係数) は 0.996 でした。



1. Di-butylphthalate, 2. Benzylbutylphthalate, 3. Di-2-ethylhexylphthalate, 4. Di-n-octylphthalate, 5. Di-isobutylphthalate, 6. Di-isodecylphthalate

Fig. 14 フタル酸エステル類の標準品 (各 50ng) の SIM/Scan 同時取り込みによるクロマトグラム



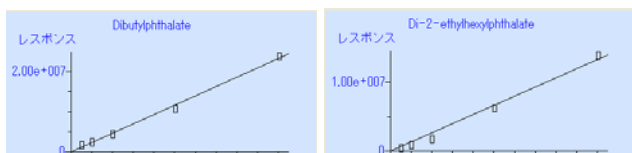


Fig. 15 Dibutylphthalate 及び Di-2-ethylhexyl phthalate の検量線

#### 4. まとめ

加熱脱着法は、高分子材料中添加剤（グリーン調達関連物質）の簡便、迅速な前処理として、期待できます。試料粉碎後、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。今回使用した加熱脱着装置（TDU）は、多機能オートサンプラ（MPS2）を用いるため、他のモード（液体注入、ヘッドスペース、SPME）に容易に変更することもできます。

#### 5. 参考文献

- [1] 棚田京子, 門上希和夫, 環境化学, 15, 561 (2005)

【GCMS-200808NK-001】

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](http://www.agilent.com/chem/jp)



**Agilent Technologies**