

信頼度を高める異物分析のための前処理技術に関する試験・研究開発

－塩化ビニル中の RoHS 指令規制物質フタル酸エステル分析のための前処理法－

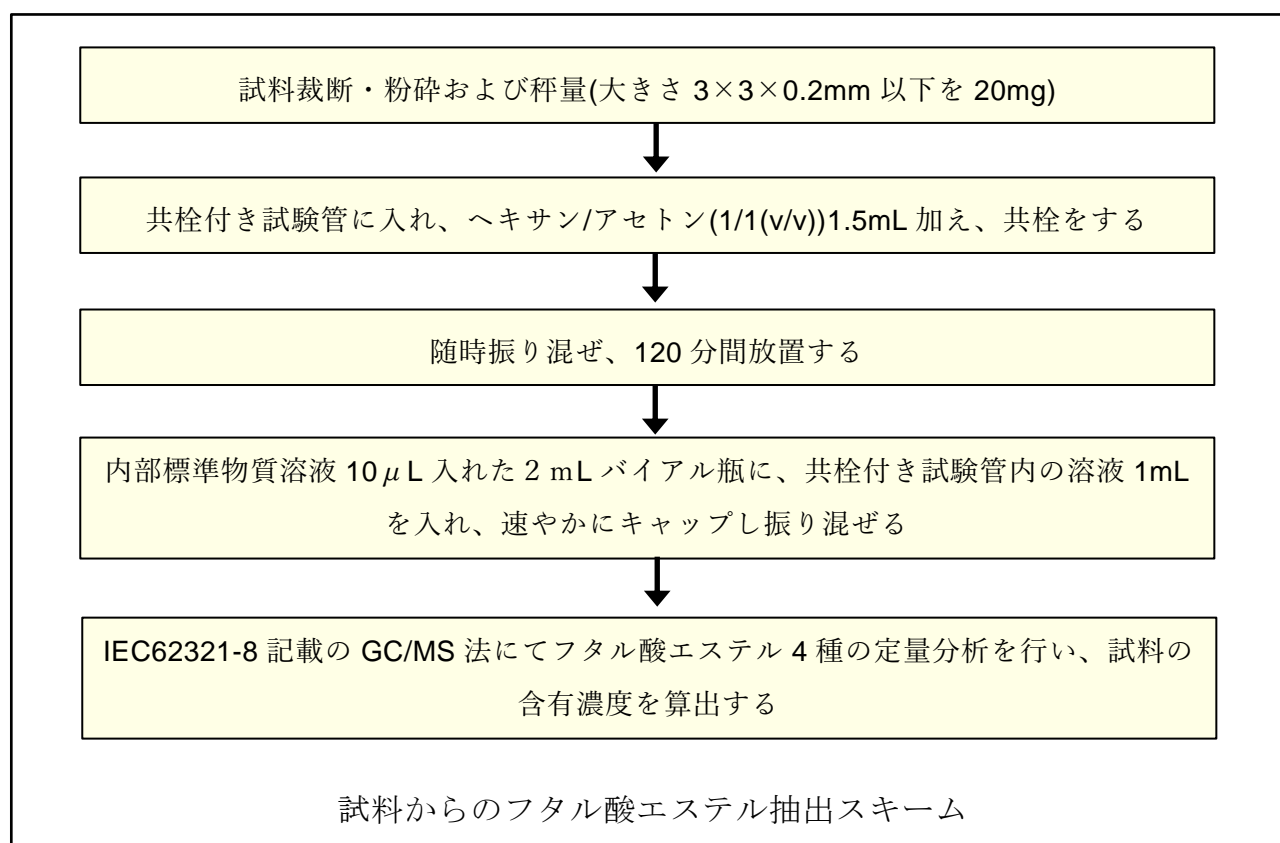
Development on pretreatment technology for foreign matter analysis
- Pretreatment method for the analysis of phthalates in polyvinyl chloride -

菊地 徹

欧州連合 (EU) に上市する電子・電気機器には、電気・電子機器への有害物質の使用制限 (RoHS2) 指令が適用されており、特定有害物質 10 物質の使用が制限されている。そのため、企業が EU 加盟国への輸出するためには、製品を構成する部品の指令規制物質量を管理し、RoHS2 指令の適合評価が必須となっている。2019 年 7 月に使用制限が開始された特定有害物質フタル酸エステル 4 種は、ポリ塩化ビニル等に可塑剤として添加されている物質で、適合評価のための分析は、国際電気標準会議 (IEC) が定めた方法が国際的な標準分析法¹⁾とされているが、精密分析方法では試料前処理に 8 時間以上かかり、スクリーニング分析では高価な試料導入装置が必要である。本研究では、高価な装置を使わずに、かつ短時間で部品等に含まれるフタル酸エステル含有量をスクリーニング分析するために、試料 (部品) からフタル酸エステルを効率的に抽出する方法の検討を行った。

研究結果として、試料からのフタル酸エステル抽出方法として、大きさ $3 \times 3 \times 0.2 \text{mm}$ 以下にした試料を、ヘキサン/アセトン(1/1(v/v))混合溶媒で 120 分間、浸漬抽出する方法を見出した。

1) IEC 62321-8:2017



1. はじめに

欧州連合（EU）で施行されている電気・電子機器への有害物質の使用制限（RoHS2）指令において、図1のフタル酸エステル4種類が規制物質（規制値：各フタル酸エステル濃度 1000ppm 以下）として追加され、2019年7月22日より適用が開始されている。フタル酸エステルは軟質ポリ塩化ビニル等に添加されている可塑剤で、軟質ポリ塩化ビニルは電気・電子機器に組み込まれる電線の被覆材等の部材として大量に使用されている。電気・電子機器製品が RoHS2 のフタル酸エステル規制への適合評価試験方法として、IEC（国際電気標準会議）62321-8¹⁾が国際的な標準分析法となっているが、製品に使われる大量の部品、材料を管理し、適宜評価していく必要があるため、精密分析である溶媒抽出-GC-MS法のほか、スクリーニング分析として熱分解（パイロライザー）-GC-MS法が設定されているが、前者は試料の粉碎処理および溶媒抽出に8時間以上必要であり、後者では高価な熱分解（パイロライザー）装置を用意する必要がある。

本研究では、高価な装置を使わず、短時間で部品等に含まれるフタル酸エステル含有量をスクリーニング分析するために、軟質ポリ塩化ビニルからフタル酸エステルを効率的に抽出する方法の検討を行ったので、以下に報告する。

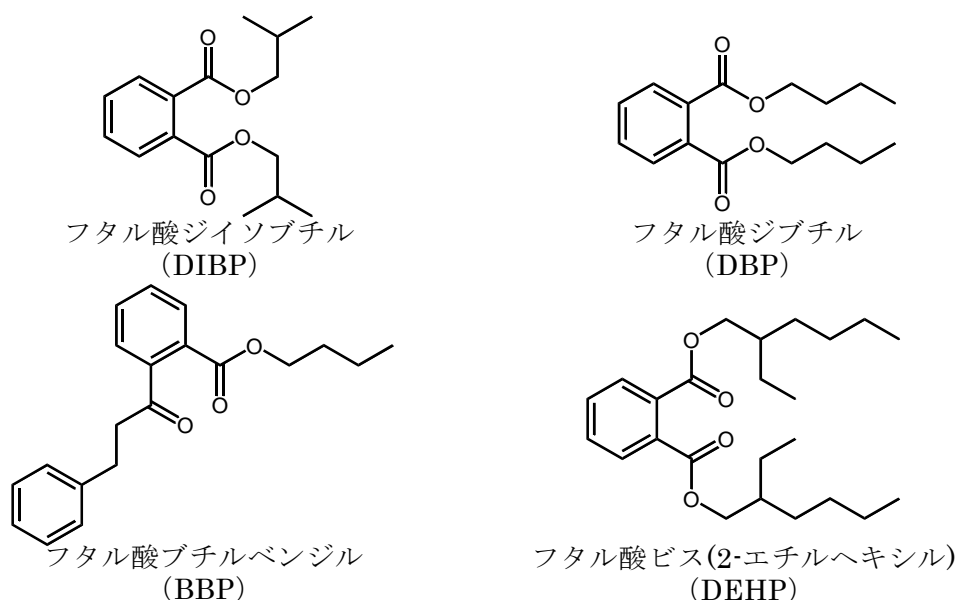


図1 RoHS2指令で規制されているフタル酸エステル4種

2. 軟質ポリ塩化ビニルからの RoHS2 規制フタル酸エステル溶媒抽出方法の検討

2.1 RoHS2 規制フタル酸エステル4種の抽出溶媒の検討

2.1.1 目的

軟質ポリ塩化ビニルから RoHS2 規制フタル酸エステル4種を抽出する溶媒を検討した。

2.1.2 実験方法

抽出溶媒として、IEC（国際電気標準会議）62321-8¹⁾においてソックスレー抽出溶媒として記載されているヘキサンとポリ塩化ビニルを侵食し、そして容易に入手可能なアセトンを検討した。詳しくは、2mL スクリューキャップ式バイアル瓶に、切断し約3×6mmにした RoHS2 規制フタル酸エステル4種を 1000ppm 含む認証標準試料（厚さ 0.2mm、SPEX社製）2枚（約 20mg）とシリンジスパイク（安息香酸ベンジル 104.3mg/L-ヘキサン溶液）15 μ L 入れた後、表1に記載した抽出溶媒を入れ、150分経過後にバイアル瓶をオートサ

表1 フタル酸エステル抽出溶媒

No.	抽出溶媒	
	ヘキサン[μ L]	アセトン[μ L]
1	1500	0
2	1000	500
3	750	750
4	500	1000
5	0	1500

ンプラーにセットし、バイアル瓶内の抽出溶媒に含まれるフタル酸エステル 4 種の定量分析をした。なお、定量分析は、表 2 に記載した GC/MS を使用し、予め IEC62321-8 8.5 Calibration 8.5.1 GC-MS method を参考に作成した各フタル酸エステル濃度算出用検量線を用いて算出した抽出溶媒中の各フタル酸エステル濃度 C_p を式 1 に代入して、各フタル酸エステル (Phthalate) の抽出量 Ex を算出した。また、フタル酸エステル (Phthalate) 抽出率は得られたフタル酸エステル (Phthalate) 抽出量 Ex を式 2 に代入し算出した。

$$\text{Phthalate 抽出量 } Ex[\mu\text{g}] = C_p[\mu\text{g/mL}] \times 1.515[\text{mL}] \quad \text{式 1}$$

$$\text{Phthalate 抽出率}[\%] = \text{Phthalate 抽出量 } Ex[\mu\text{g}] / \text{標準試料含有 Phthalate 量}[\mu\text{g}] \quad \text{式 2}$$

表 2 GC-MS 測定条件

装置	GC-MS : JMS-K9 (四重極型、日本電子製)	
	+ オートサンプラー : HT2850T (liq.モード、hta社製)	
操作 条件	カラム	InertCap 5MS/Sil T.L.2M, I.D.(0.25mm)×Length(30+2m), 膜厚0.25μm
	温度条件	50℃(1分間)~30℃/分~280℃~15℃/分~310℃(2分間)
	ガス流量	1.2mL/分
	注入口	温度 : 300℃, モード : スプリットレス
	注入量	1.1mL
	MS	イオン化方式 : 電子イオン化法, 電子化エネルギー : 70eV, エミッション電流 : 100μA, イオン源温度 : 260℃, GCインターフェース温度 : 290℃ 測定モード : SIM (各化合物のm/zイオンは表3参照) サイクルタイム : 50ms

表 3 各化合物のモニターイオン

化合物名	モニターイオン(m/z)		
	定量イオン	確認イオン-1	確認イオン-2
DBP	223	205	149
DIBP	223	205	149
DEHP	279	167	149
BBP	206	91	149
安息香酸ベンジル	105	194	212

2. 1. 3 結果および考察

表 4 に、抽出溶媒ごとの RoHS2 規制フタル酸エステル 4 種の抽出率、抽出溶媒への軟質ポリ塩化ビニルの溶解挙動をみるために行った GC-MS 試料注入口内の残留物の目視結果を示した。100% ヘキサンでの抽出ではフタル酸エステル 4 種全ての抽出率が 3.6%未満となったが、アセトン濃度 33~100%の抽出溶媒ではフタル酸エステル 4 種とも抽出率 55%以上を示し、DEHP はアセトン濃度が低くなるに従い抽出率が増加し、DBP、DIBP、BBP はアセトン濃度が高くなるに従い抽出率が増加する傾向が認められた。GC-MS 内試料注入口内の残留物は、アセトン濃度 100%、67%の抽出溶媒で認められ、ポリ塩化ビニルの抽出溶媒への溶解が示唆された。

表4 混合比が異なるヘキサン-アセトン混合抽出溶媒のフタル酸エステル抽出率
およびGC-MS 試料注入口内残留物

No.	抽出溶媒		フタル酸エステル抽出率[%]				試料注入口 内残留物*
	ヘキサン[μ L]	アセトン[μ L]	DIBP	DBP	BBP	DEHP	
1	1500	0	<3.6	<3.6	<3.6	<3.6	無し
2	1000	500	55.8	60.4	58.2	62.0	無し
3	750	750	56.8	61.2	59.4	61.7	無し
4	500	1000	57.3	61.4	60.0	61.5	少量
5	0	1500	60.0	64.3	63.5	61.2	有り

* : GC-MS分析後、目視でGC-MS試料注入口内の残留物を確認

2. 2 RoHS2 規制フタル酸エステル 4 種の溶媒抽出条時間の検討

2. 2. 1 目的

GC-MS の注入口内の残留物は、それ自体が吸着相になることによる分析対象物質の定量値の減少やピークのテーリング、またキャピラリーカラムへの移動によりカラム劣化を引き起こすことが知られている。また、前記2. 1においてGC-MS 注入時に抽出溶媒により膨潤した試料がオートサンプラーのマイクロシリンジのニードルの先端を塞ぐことによる抽出溶媒採取の失敗が認められた。これらのことから、抽出溶媒としてヘキサン/アセトン=1/1 (v/v) を設定し、抽出時の容器を共栓付試験管に変更して、抽出時間を検討した。

2. 2. 2 実験方法

10mL 共栓付試験管に約 3×3mm にした RoHS2 規制フタル酸エステル 4 種を 1000ppm 含む認証標準試料 (厚さ 0.2mm、SPEX 社製) (以下、「認証標準物質 1000ppm」) 4 枚 (約 20mg) と抽出溶媒としてヘキサン/アセトン (=1/1(v/v)) 1.5mL 入れた後、栓をし、15 分ごとに振り混ぜた。共栓付試験管内の抽出溶媒の採取直前にも振り混ぜた後、シリンジスパイク (安息香酸ベンジル 104.3mg/L・ヘキサン溶液) 10 μ L を入れた 2mL バイアル瓶に、共栓付試験管内の抽出溶媒 1mL を入れ、速やかにキャップした後、振り混ぜた。次に、バイアル瓶をオートサンプラーにセットし、‘2. 1. 2 実験方法’ に記載のとおり定量分析、計算処理を行い、フタル酸エステル抽出量、フタル酸エステル抽出率を得た。

また、RoHS2 規制フタル酸エステル 4 種を 100ppm 含む認証標準試料 (厚さ 0.2mm、SPEX 社製) (以下、「認証標準物質 100ppm」) についても、同じ実験を行い、フタル酸エステル抽出量、フタル酸エステル抽出率を得た。

2. 2. 3 結果および考察

図2に認証標準試料 1000ppm、図4に標準試料 (100ppm) を使用した時の抽出時間と各フタル酸エステル抽出率の関係を示した。認証標準試料 1000ppm からのフタル酸エステル抽出は、抽出時間 120 分で全てのフタル酸エステルの抽出率が最大値を示し、DIBP、DBP、BBP、DEHP の抽出率はそれぞれ 94、95、75、79%であった。認証標準試料 100ppm では、抽出時間 30 分で DIBP、DBP、BBP、DEHP の抽出率はそれぞれ、65、59、61、60%であり、抽出時間が増加するに従い、全てのフタル酸エステルの抽出率が上昇し、抽出時間 120 分でそれぞれ 71、66、71、66%、抽出時間 180 分でそれぞれ 89、81、87、83%であった。抽出時間 120 分におけるフタル酸エステル濃度 100 と 1000ppm 標準試料の抽出率を比較すると、フタル酸エステルにより差はあるが、いずれのフタル酸エステルも含有フタル酸濃度が高い認証標準試料 1000ppm の方の抽出率が高かった。これらの結果から、RoHS2 のフタル酸エステル規制値 1000ppm のフタル酸エステルを含むポリ塩化ビニルからフタル酸エステル 4 種を溶媒抽出する場合、ヘキサン/アセトン(=1/1(v/v))1.5mL に大きさ 3×3×0.2mm のポリ塩化ビニル 20mg を浸漬し、120 分間抽出することにより、含有フタル

酸エステルを 75% (抽出量 750mg) 以上抽出できることが明らかになった。

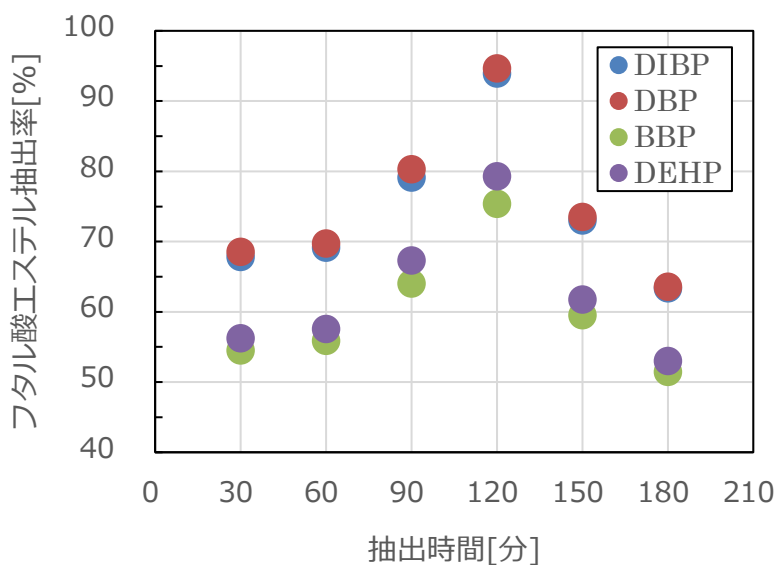


図2 標準試料 1000ppm からの各フタル酸エステル抽出率と抽出時間の関係

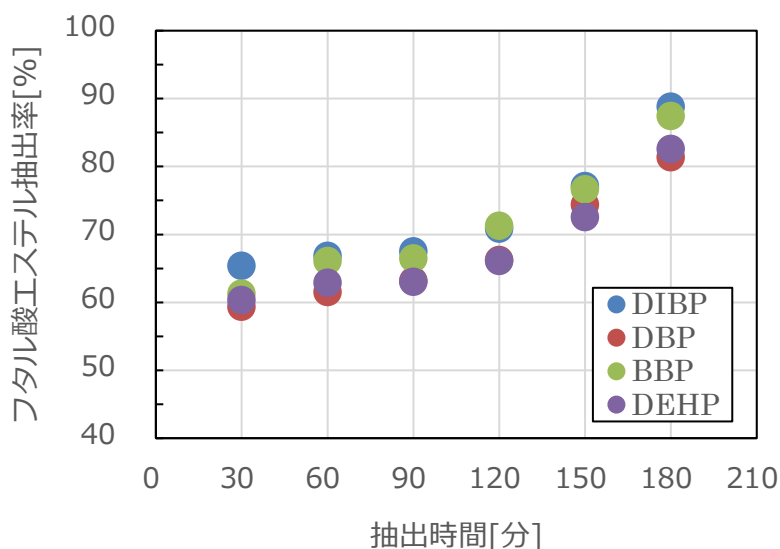


図3 標準試料 100ppm からの各フタル酸エステル抽出率と抽出時間の関係

4 まとめ

本研究では、高価な装置を使わずに、かつ短時間で部品等に含まれるフタル酸エステル含有量をスクリーニング分析するために、軟質ポリポリ塩化ビニルからフタル酸エステルを効率的に抽出する方法の検討を行い、RoHS2 フタル酸規制値であるフタル酸エステル濃度 1000ppm を含む軟質ポリ塩化ビニル (大きさ 3×3×0.2mm) 20mg を、ヘキサン/アセトン (=1/1(v/v)) 1.5mL に 120 分間浸漬することにより、規制フタル酸エステルを 75%以上抽出できることを明らかになった。

5 参考文献

- 1) IEC 62321-8:2017 INTERNATIONAL STANDARD