

ABS樹脂に含まれるDeBDEの熱抽出-GC/MS法による測定

ポリマーの難燃剤として現在使用されているポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)は生態圏への影響が懸念されており、特に欧州連合(EU)ではいくつかのPBDEsの使用が規制されている。今回、PBDEsの同族体の中で難燃剤としての利用が最も盛んなデカブロモジフェニルエーテル(DeBDE)を対象に、ABS樹脂中に含まれている濃度を熱抽出-GC/MS法を利用して測定する方法を検討した。尚、測定には弊社の卓上型GC/MSのJMS-Q1000GCを使用し、ABS樹脂からDeBDEを熱抽出する前処理装置はフロンティアラボ社のPY-2020Dを使用した。

ポリマーの熱抽出を行なうにあたり、まずABS樹脂からDeBDEが熱抽出される最適な温度を知る必要がある。更に熱抽出-GC/MS法ではポリマーそのものを分解してしまうとクロマトグラフィーによる分離が難しくなるため、ABS樹脂そのものが分解する温度も知る必要がある。PY-2020Dには、昇温プログラムを利用してサンプルを加熱し、発生するガス成分をGCの分離カラムを介さずに直接質量分析部で測定する発生ガス分析(EGA)が可能であり、その結果得られるEGA曲線からは主に温度に依存してサンプルから発生するガス成分あるいはサンプル自身の熱分解挙動を観察することができる。そこでDeBDEを10wt.%含有するABS樹脂を表1に示した条件下でEGAで測定し、樹脂からDeBDEが熱抽出される温度とABS樹脂が熱分解する温度を調べた。その結果を図1に示した。図1の実線(—)のEGA曲線は、ABS樹脂から熱抽出されたDeBDEに由来するm/z799の信号であり、破線(-----)はABS樹脂自身が熱分解することにより発生するスチレンモノマー由来のm/z104の信号である。これらEGA曲線から、DeBDEの熱抽出は220℃付近から始まり、またABS樹脂そのものの熱分解は300℃付近から始まること

表1. EGAの測定条件

■ PY-2020D条件	
加熱炉温度プログラム	50℃(0分)>20℃/分>800℃(0分)
インターフェース温度	熱分解炉温度+100℃で自動制御 (上限温度を350℃に設定)
■ JMS-Q1000GC条件	
GCカラム	不活性化処理済フューズドシリカ キャピラリーチューブ 長さ5m×内径0.25mm 膜厚なし
オープン温度プログラム	350℃
注入口温度	350℃
キャリアーガス制御	He、定圧モード、80kPa
注入モード	Split(1:30)
ガスセーバ	未使用
インターフェース温度	350℃
イオン源温度	350℃
フィラメント電流	100μA
イオン化エネルギー	70eV
測定方法	SCAN
SCAN質量範囲	m/z 50~1000
サイクルタイム	10秒
検出器電圧	1300V

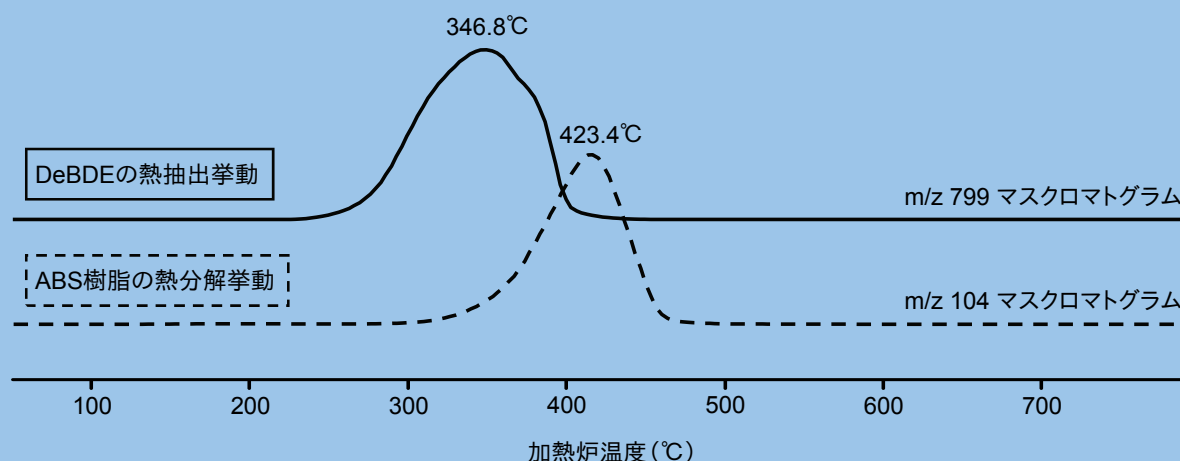


図1. DeBDEを10%含有するABS樹脂を発生ガス分析した結果

がわかる。これらの結果からABS樹脂に含まれるDeBDEを熱抽出する際の最適な温度は350℃とした。その他の詳細な測定条件は表2に示した。

次に、DeBDEを含むABS樹脂の標準品を測定して検量線を作成した。標準品に含まれているDeBDEの濃度は、0.1wt.%、1wt.%および10wt.%で、測定の際はそれぞれを約500µg削り取ってサンプルとした。検量線は図2に示した。検量線の直線性の指標である相関係数(R^2)は0.9996であり、良好な直線性がた。図3に標準品のうち最も低濃度である0.1wt.%を測定した際のm/z799.38マスクロマトグラムを示した。RoHSにおけるPBDEsの閾値は0.1%^(註1)であり、測定結果は、この閾値を十分検出可能な感度が得られていることを示している。以上の結果より、熱抽出-GC/MS法を使用することによりポリマーに含まれるDeBDEを高感度に検出可能であった。

ポリマー中のPBDEsの測定法としては、他に溶媒抽出-GC/MS法が存在するが、前処理に要する時間が長く、何より有機溶媒に難溶なポリマーには適用が難しい等の短所がある。それに比べて熱抽出-GC/MS法は、有機溶媒に不溶なポリマーでも測定が可能であるため、ほとんどのポリマーに対して十分な検出感度が得られると考えられる。

注1 … この原稿を執筆した2005年10月の時点においてRoHS規制の対象にDeBDEは含まれていません。

表2. 熱抽出-GC/MS法の測定条件

■ PY-2020D条件	
加熱炉温度プログラム	50℃(0分)>50℃/分>350℃(5分)
インターフェース温度	熱分解炉温度+100℃で自動制御 (上限温度を350℃に設定)
クライオフォーカス	使用する
■ JMS-Q1000GC条件	
GCカラム	Agilent DB-5ms 長さ30m×内径0.25mm 0.1µm膜厚
オープン温度プログラム	90℃(1分)>20℃/分>320℃(5分)
注入口温度	350℃
キャリアーガス制御	He、定流量モード、1.8mL/分
注入モード	Split(1:200)
ガスセーバ	0分、30mL/分
インターフェース温度	300℃
イオン源温度	300℃
フィラメント電流	100µA
イオン化エネルギー	70eV
測定方法	SIM
モニターイオン	m/z 797.38、150msec m/z 799.38、150msec m/z 801.38、150msec
検出器電圧	1300V

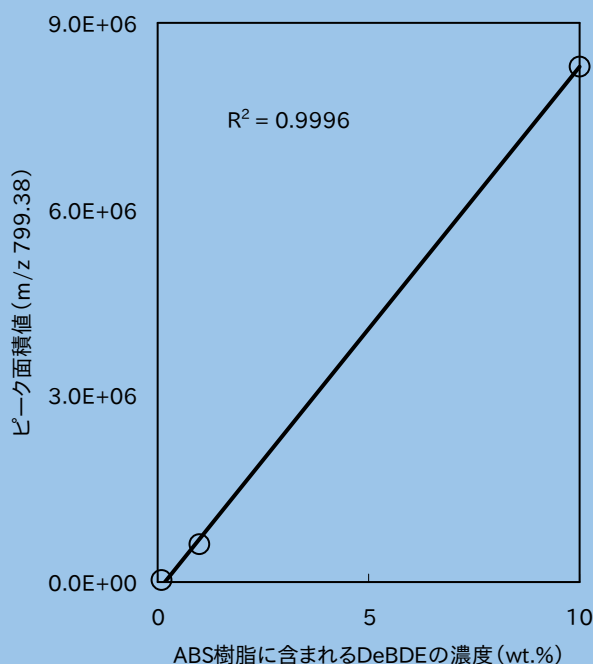


図2. DeBDEの検量線

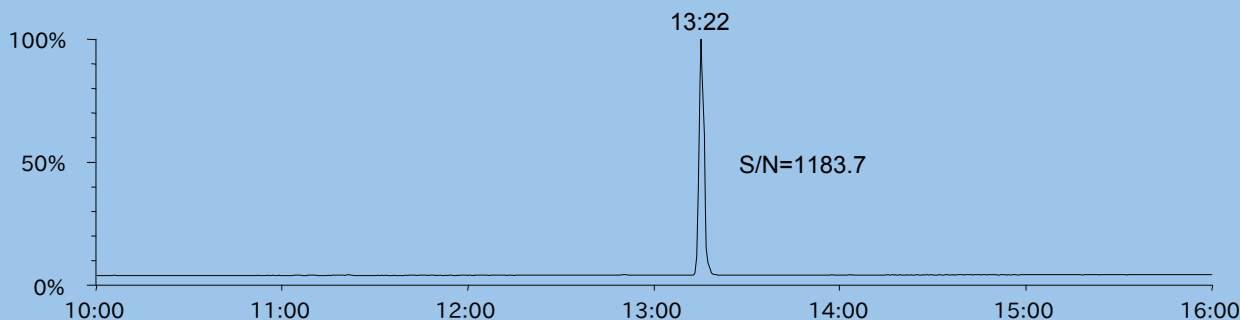


図3. DeBDEを0.1wt.%含有するABS樹脂0.5mgを測定した際の m/z 799.38 マスクロマトグラム