

フタル酸エステルのスクリーニング技術

中 慈朗* 宮園友利江**
 黒川博志** 中川康幸*
 村岡克生**

Screening Method of Phthalate Esters

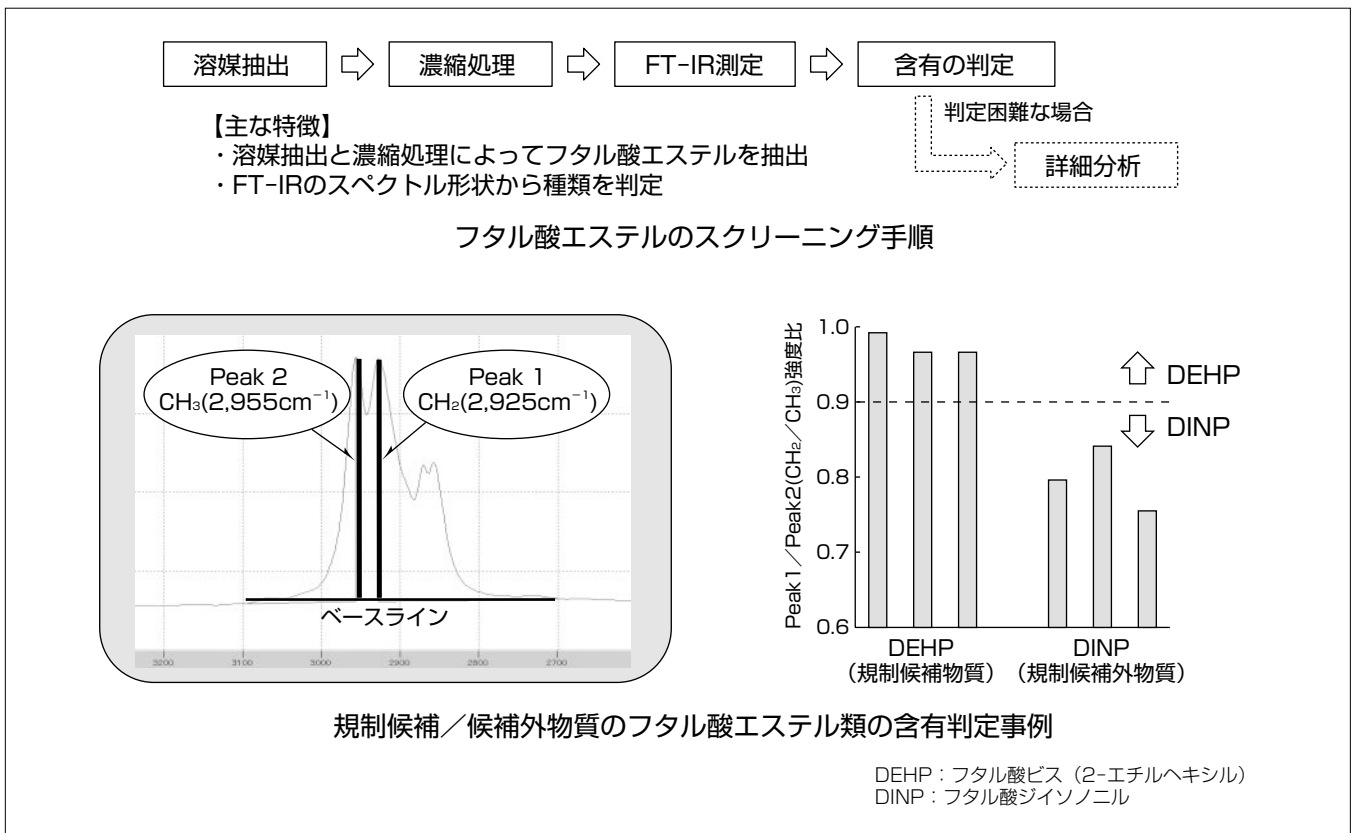
Jiro Naka, Hiroshi Kurokawa, Katsunari Muraoka, Yurie Miyazono, Yasuyuki Nakagawa

要 旨

2006年に始まったRoHS(the Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)指令が第2段階を迎えようとしており、新たに4種類のフタル酸エステル類が規制対象物質になる可能性が高いとされている。これらは電源コードや電線被覆等に用いられる塩化ビニル等の可塑剤として使用される物質であり、多くの製品に樹脂が用いられるため、含有の有無を判定する評価対象数は多いと考えられる。判定を効率的に行うには、精度は高いが時間を要する詳細分析を行う前に、短時間で判定可能な分析法を確立し、スクリーニング手法として用いる必要がある。ここではFT-IR(フーリエ変換赤外分光分析)を用いたフタル酸エステルのスクリーニング技術について検討した結果を示す。

FT-IRを用いたスクリーニングは、前処理として樹脂試料からフタル酸エステルを溶媒抽出後、撥水(はっすい)性基板上で濃縮し、水滴状のフタル酸エステルについて、FT-IRスペクトルを取得し、その形状の違いから4種類のフタル酸エステル類を判別する手法である。また、規制対象物質にならないフタル酸エステルと区別する方法も見いだした。

樹脂試料を用いて、FT-IRを用いたスクリーニング技術と精度の高い詳細分析法で得た結果を比較し、妥当性を確認した。このスクリーニング技術を活用して、効率的に対象物質の含有判定を進めるとともに、必要に応じてより精度の高い詳細分析を用いることで確実な判定を実施し、RoHS指令の適合性を担保していく。



フタル酸エステルのスクリーニング手順と判定事例

4種類のフタル酸エステル類を判別するためのスクリーニング手順と最も判別が困難なDEHP(規制候補物質)とDINP(規制候補外物質)の判定事例である。

1. ま え が き

2006年7月からRoHS指令が施行⁽¹⁾され、鉛、カドミウム等6種類の化学物質の使用が規制されるようになった。化学物質は目には見えないため、含有情報を得るには何らかの分析を行う必要があるが、規制対象となる製品が広範囲なため、分析は膨大な数となる。したがって、効率的に含有情報を取得するには、おおよその含有の有無を短時間で判定できる分析法をスクリーニング手法として用い、必要に応じて、精度は高いが時間を要する詳細分析を行うという取組みが必須となる。先に述べた6物質については、蛍光X線分析による元素分析がスクリーニング手法として有効であり、短時間で測定可能な形に改良された蛍光X線分析装置が広く普及している。

近年、RoHS指令が第2段階を迎えることが明確になってきている⁽²⁾。これによって、適用製品の拡大、適用除外項目の見直し等がなされるが、新たに規制対象物質として、DEHP(フタル酸ビス(2-エチルヘキシル))、DBP(フタル酸ジブチル)、BBP(フタル酸ブチルベンジル)、DIBP(フタル酸ジイソブチル)の4種類のフタル酸エステル類が追加される可能性が高いとされている。フタル酸エステルは、電源コード、電線被覆等に用いられている塩化ビニル等の可塑剤として使用される物質であり、多くの製品に用いられるため、効率的に判定するには、先に述べた6物質と同様、スクリーニング手法の確立は必須である。フタル酸エステルはC、H、Oの3元素で構成される有機物であり、6物質のように規制対象物質を特定する元素を含まないため、蛍光X線分析でスクリーニングすることはできない。フタル酸エステルのスクリーニング手法として、種々検討されている⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾が、ここではFT-IR(フーリエ変換赤外分光分析)を用いた手法を検討した。また、DINP(フタル酸ジイソノニル)などの規制対象物質にならないフタル酸エステルが存在するため、規制対象となる4種類のフタル酸エステル類と区別する判定法についても検討した。

2. フタル酸エステルのスクリーニング手順

2.1 フタル酸エステルの抽出、濃縮

4種類のフタル酸エステル類を判定する上で、それらのFT-IRスペクトル形状を詳細に解析する必要があるが、フタル酸エステルは塩化ビニル等に含まれているため、前処理を行わず製品の形態で分析すると、フタル酸エステルの含有量が少ない場合、塩化ビニル等の樹脂に起因する妨害ピークの影響によって、フタル酸エステルの詳細解析が困難となる。この問題を解決するため、前処理として樹脂試料からヘキサンを用いてフタル酸エステルを抽出し、妨害ピークの影響を低減する手法を検討した。抽出は常温で約30分で可能であり、複数個同時処理できることを考慮す

れば、1つの樹脂試料にかかる時間は短いと考えている。ヘキサンに抽出したフタル酸エステルを高感度に測定するため、撥水性基板に滴下し、乾燥の過程でこの水滴が小さくなることによって、濃縮処理を行った。乾燥後の撥水性基板には、図1に示すような水滴状のフタル酸エステルがサンプルとして得られた。

2.2 スペクトルの測定、判定

図1のように得られたフタル酸エステルについてFT-IRスペクトルを測定し、そのスペクトル形状からフタル酸エステルの種類を判定する。一例としてDEHPを含有する樹脂試料について、この抽出と濃縮処理したフタル酸エステルを測定したFT-IRスペクトルを図2(a)に示す。比較のため、同図(b)に標準試料から得られたDEHPのスペクトルを合わせて示す。両者は非常によく一致しており、抽出と濃縮によって、フタル酸エステルがサンプリングされたため、樹脂に起因する妨害ピークの影響を受けず、FT-IRスペクトルを取得できた。

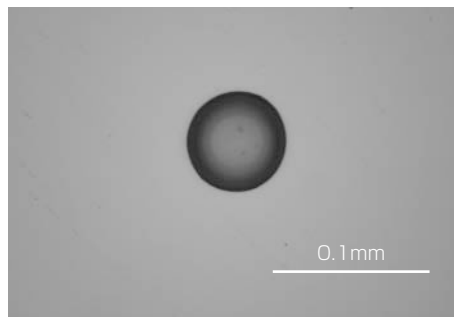
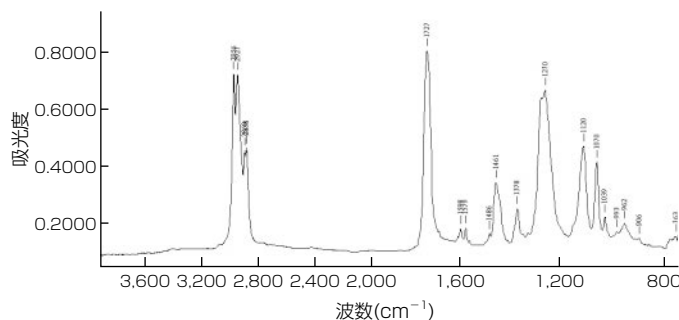
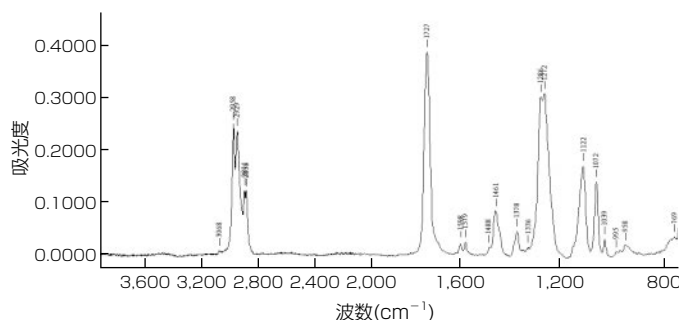


図1. 濃縮処理で得られたフタル酸エステル



(a) DEHP抽出試料



(b) DEHP標準試料

図2. DEHPのFT-IRスペクトル

次に、得られたスペクトルを用いて、規制対象候補物質である4種類のフタル酸エステル類の判別法について述べる。

規制候補物質であるDEHP, DBP, BBPの標準試料から得られたFT-IRスペクトルを図3に示す。DIBPはDBPと同様なスペクトルであるため図は省略した。

図3に示したフタル酸エステルのFT-IRスペクトルの形状を比較すると、 $1,800\text{cm}^{-1}$ 以下に観察されるフタル酸エステルに特有のパターンを表す複数のピークと $3,000\text{cm}^{-1}$ 付近に観察される炭素と水素の結合(C-H結合)に由来するピークの強度比が異なっていることが分かる。強度比の違いは、それぞれのフタル酸エステルの分子構造中に含まれるC-H結合の数がそれぞれ異なるためと考えている。この強度比の違いを利用することによって、容易にフタル酸エステルの種類を判別可能であることが分かる。

規制対象物質にならないDINP(フタル酸ジイソノニル)は、DEHPのFT-IRスペクトルと比較した場合、 $1,800\text{cm}^{-1}$ 以下のフタル酸エステル特有のパターンを表すピークと $3,000\text{cm}^{-1}$ 付近のC-H結合に由来するピークの強度比はほ

ぼ同じで、先に述べた判定手法では区別できない。それぞれのFT-IRスペクトルを図4に示す。

DEHPとDINPを区別するため、 $3,000\text{cm}^{-1}$ 付近のC-H結合に由来するピークの形状に注目した。 $3,000\text{cm}^{-1}$ 付近のC-H結合に由来するピークを詳細に見ると、 $2,925\text{cm}^{-1}$ 付近に1つの炭素と2つの水素の結合(CH_2 結合)に由来するピークと、 $2,955\text{cm}^{-1}$ 付近に1つの炭素と3つの水素の結合(CH_3 結合)に由来するピークの2つが観察される。図4から、DEHPとDINPの2つのピーク強度比が異なり、 CH_2 結合と CH_3 結合のピーク強度比(CH_2/CH_3 ピーク強度比)は、DEHPの方が大きくなることが分かる。

DEHPとDINPの CH_2/CH_3 ピーク強度比は先に述べたような違いが認められるが、その妥当性を検証するため、複数個の試料について評価した。DEHP又はDINPを含有する樹脂試料について、先に述べた方法でFT-IRスペクトルを測定し、得られたスペクトルから計算した CH_2/CH_3 ピーク強度比を図5に示す。評価はそれぞれ3個実施した。

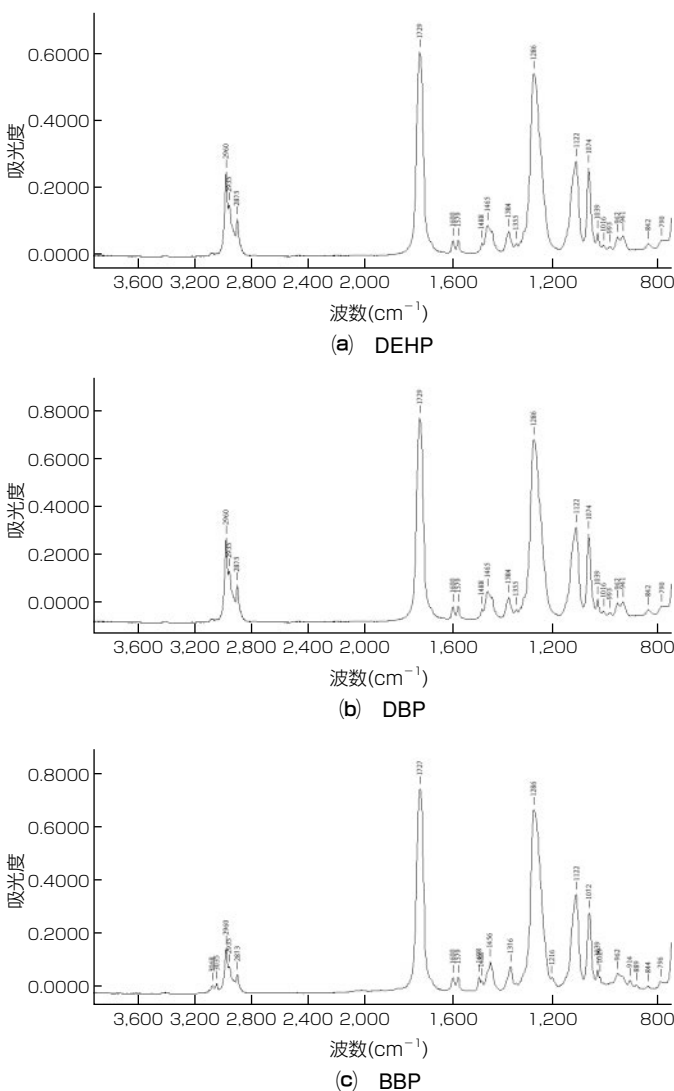


図3. DEHP, DBP, BBPの標準試料から得られたFT-IRスペクトル

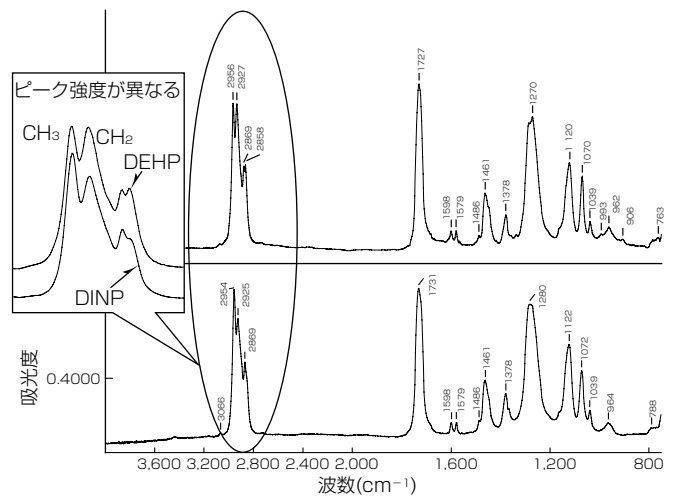


図4. DEHPとDINP標準試料から得られたFT-IRスペクトル

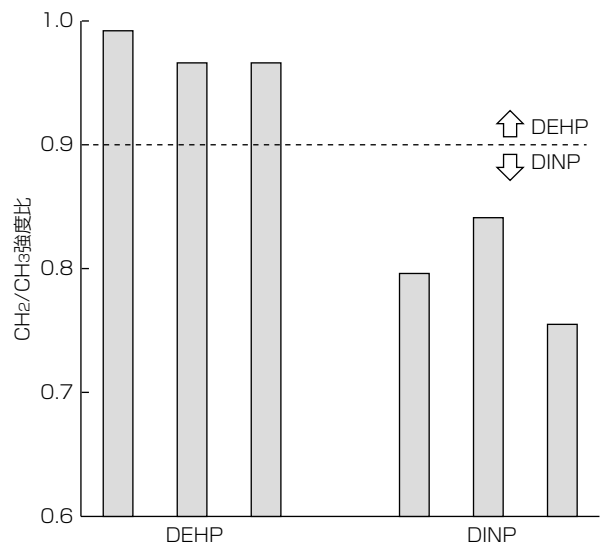


図5. DEHPとDINPの CH_2/CH_3 ピーク強度比

図から、DEHPのCH₂/CH₃ピーク強度比は0.9以上となるのに対し、DINPの強度比は測定した全ての試料で0.9以下であった。この結果から、CH₂/CH₃ピーク強度比で、0.9をしきい値としてDEHPとDINPの判別が可能と考えられる。このピーク強度比の違いが決定的な差と言えるかを、今後、評価個数を増やして確認する必要がある。3章で確認結果を述べる。また、DEHPとDINPの判別に疑義が生じた場合、精度の高い詳細分析法を併用して判定することで、RoHS指令適合性を担保する。

3. 応用例

先に述べたFT-IRを用いたスクリーニング手法の妥当性を検証するため、含有するフタル酸エステルの種類が未知な樹脂試料に対する判定評価を行った。含有物質を確認するため、精度の高い詳細分析法として、HPLC(液体クロマトグラフィー)を用いて測定し、両者による判定結果を比較した結果を表1に示す。評価は7個実施し、今回評価した樹脂試料からは、フタル酸エステルとして、DEHPとDINPの2種類が検出された。またTOTM(トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル))はフタル酸エステルの代替物質として知られる可塑剤であり、規制対象候補外の物質である。

表1から含有物質がDEHP又はDINPを単独で含有する場合にはFT-IRとHPLCに良い一致が見られた。これは今回述べたスクリーニング手法が妥当であることを示す結果である。ただしフタル酸エステルとTOTMの2種類を含有する場合(試料番号③, ⑦)は、FT-IRでは判定不能と

なる。これは、フタル酸エステルとTOTMの2種類を含有する場合、1,800cm⁻¹以下のフタル酸エステルに特有のパターンを表すピークと3,000cm⁻¹付近のC-H結合に由来するピークの強度比が、先に述べた4種類のスペクトルと異なることが主因である。このような場合は、FT-IRでは判定せず、HPLC等の詳細分析法による判定が必要である。

4. むすび

RoHS指令の規制候補物質になっているフタル酸エステル類の4種類の物質に対するFT-IRを用いたスクリーニング技術について述べた。フタル酸エステルは、塩化ビニル等の可塑剤として多くの製品に用いられる物質であるため、分析は膨大な数となると考えられる。評価を効率的に行い、含有の有無を判定する上で、このスクリーニング技術は有効と考えられる。今後評価個数を増やすことで、その妥当性を継続的に検証し、4種類の物質が規制対象になった場合は、このスクリーニング技術を活用することによって、RoHS指令適合性を効率的に担保するようにしていく。

参考文献

- (1) DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment
- (2) DIRECTIVE 2011/65/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast)
- (3) 野口道子, ほか: FT-IRによる塩ビ中のフタル酸エステルの高感度検出法の検討, 第60回応用物理学会春季学術講演会要旨集, 27p-B7-7 (2013)
- (4) 熱分解-GC-MSを用いた同一分析条件による臭素系難燃剤とフタル酸エステル類の分析(2) ~フタル酸エステル類の分析例~, SHIMADZU GC-MS Application Datasheet No.48 (2012)
- (5) 国井さゆり, ほか: 熱脱着GC/MSによるプラスチック玩具中のフタル酸エステルの簡易定量分析法の検討, 第14回高分子分析討論会要旨集, II-08 (2009)

表1. 未知試料測定結果(FT-IRとHPLCの比較)

試料番号	評価手法	測定結果			
		DEHP	DINP	TOTM	判定不能
①	FT-IR	○			
	HPLC	○			
②	FT-IR		○		
	HPLC		○		
③	FT-IR				○
	HPLC		○	○	
④	FT-IR		○		
	HPLC		○		
⑤	FT-IR		○		
	HPLC		○		
⑥	FT-IR		○		
	HPLC		○		
⑦	FT-IR				○
	HPLC	○		○	

○: 含有判定結果