

Application News

No. A602

光吸収分析

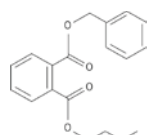
FTIRによるPVC製品に含まれる フタル酸エステルのプレスクリーニング

フタル酸エステルはポリ塩化ビニル (PVC) などのプラスチック製品の可塑剤として使用されますが、人体への内分泌攪乱作用などが懸念されます。改正RoHS指令 (RoHS2.0) では、従来のRoHS 6物質 (鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、PBB、PBDE) に加え、図1に示す4種類のフタル酸エステルが規制対象物質に追加されました。RoHS2.0は、医療機器および監視・制御機器を除く全ての電気・電子機器を対象とし、4種類のフタル酸エステルの最大許容含有量は0.1% (1000 ppm) です。そのためRoHS指令に対応した分析では、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) が一般的に使用されます。

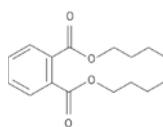
しかし、軟質PVCなどには高濃度のフタル酸エステルが含まれているものがあり、それをGC-MSで分析すると使用するカラムに過大な負荷を課す可能性があります。フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) は前処理不要かつ短時間 (約1分間) でスペクトル測定ができるため、試料中のフタル酸エステルのプレスクリーニングに適しています。FTIRで高濃度のフタル酸エステルを含む試料を予めプレスクリーニングできれば、GC-MS分析のキャリーオーバー (高濃度の分析成分が、次回以降の分析に持ち越しされること) を低減できるため、効率的に分析を行えます。

ここでは、効率的なGC-MS分析を行うためのFTIRを用いたPVC製品中フタル酸エステルのプレスクリーニング分析をご紹介します。

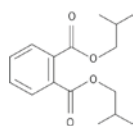
E. Iida, S. Iwasaki



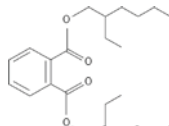
フタル酸ブチルベンジル
Butyl benzyl Phthalate (BBP)



フタル酸ジブチル
Dibutyl Phthalate (DBP)



フタル酸ジイソブチル
Diisobutyl Phthalate (DIBP)



フタル酸ジ-2エチルヘキシル
Di-2-ethylhexyl Phthalate (DEHP)

図1 規制対象フタル酸エステルの構造

■規制対象フタル酸エステルのATRスペクトル

図2に規制対象フタル酸エステルのATRスペクトルを示します。フタル酸エステルは、全て1600および1580 cm^{-1} 付近に特徴的なピーク (C=C伸縮:ベンゼン環) を持ちます。その他に、740 cm^{-1} 付近のピーク (C-H面内変角) などが見られます。3000 cm^{-1} 付近 (C-H逆対称/対称伸縮) のピークにも違いが見られますが、PVCなどのプラスチックのピークと重複します。なお、煩雑な抽出・濃縮などの前処理を行うと見分けは可能となります。

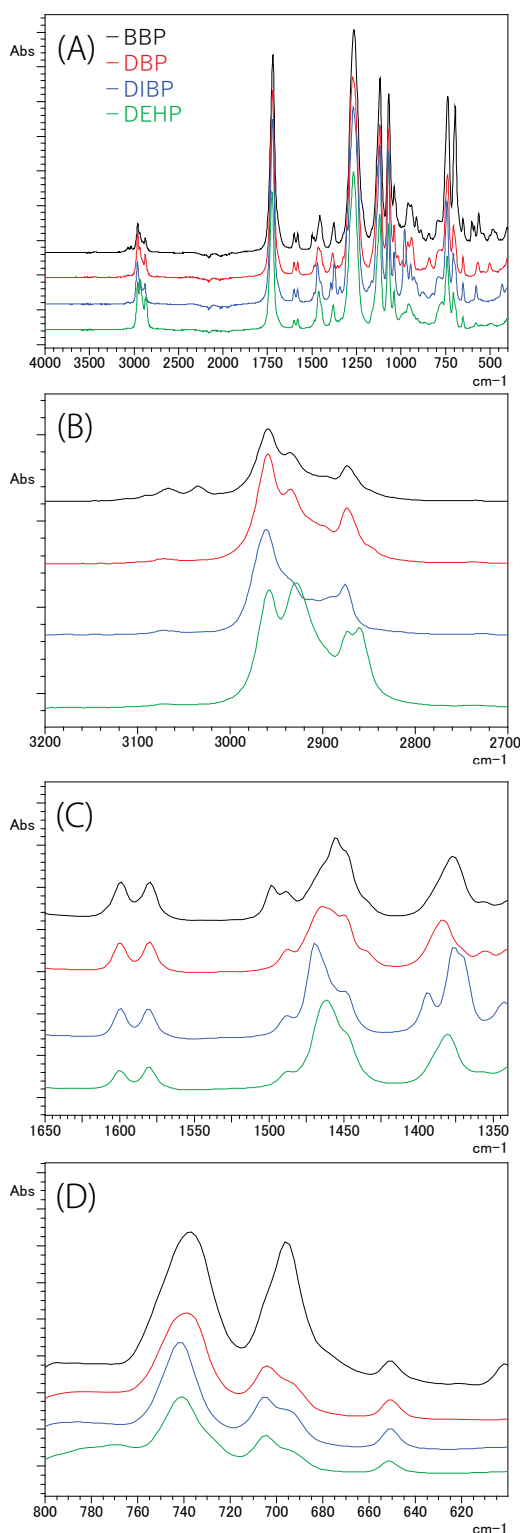


図2 規制対象フタル酸エステルのATRスペクトル
(A) 測定領域全体 (B) 3200~2700 cm^{-1} 付近の拡大図
(C) 1650~1350 cm^{-1} 付近の拡大図 (D) 800~600 cm^{-1} 付近の拡大図

■FTIRによるプレスクリーニング

FTIRでRoHS指令が定める濃度0.1 %のフタル酸エステルを検出するのは容易ではなく、含有するフタル酸エステルが規制対象か否かの識別も前処理なしには困難です。しかし、簡便に高濃度（おおよそ1 %以上）であるか、低濃度（おおよそ1 %以下）であるかを識別することは可能です。GC-MS分析では、フタル酸エステルの含有量が1 ~ 2 %を超えると、数百ppmのキャリアオーバーが発生する場合があります。そのため、上記の識別はGC-MS分析に大変役立つ情報です。

ここでは、フタル酸エステルをそれぞれ(a) 12 %、(b) 3 %、(c) 500 ppm含む3種類のPVCチューブを用意し、FTIRで測定しました。

測定条件を表1に示します。IRSpirit™-Tに、1回反射ATR測定装置QATR™-Sを付属したシステムを使用しました。図3に装置の外観を示します。IRSpiritは持ち運びができる小さなボディで、本体サイズは、390 (W) × 250 (D) × 210 (H) mm とA3 サイズ以下です。

表1 測定条件

装置	: IRSpirit-T (KBr窓板) QATR-S (広帯域ダイヤモンドディスク)
分解	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 40
アポダイズ関数	: Sqr-Triangle
検出器	: DLATGS



図3 IRSpirit™-T + QATR™-Sの外観

図4にPVCチューブのATRスペクトルを示します。上段は4000~400 cm⁻¹、下段は1750~700 cm⁻¹における拡大図です。チューブの主成分であるPVC由来のピークは609 cm⁻¹付近（C-Cl伸縮）に見られます。

まず、(a) 12 %ではフタル酸エステルに特徴的な1600、1580、740 cm⁻¹付近のピークが明瞭に現れています。次に、(b) 3 %では1600、1580 cm⁻¹付近のピークは現れていないものの、740 cm⁻¹付近のピークが確認できます。一方、(c) 500 ppmではフタル酸エステル由来であるピークが確認できません。

以上より、GC-MS分析を濃度の低い(c)、(b)、(a)の順に行えば、キャリアオーバーを低減し、手戻りを解消できます。

なお、測定上の留意点として、硬い試料や凹凸のある試料形状の場合は、プリズムとの密着性をよくするため、サンプルの一部を切り取って測定することもあります。また、測定位置によってばらつきがあることもありますので、その場合は、数箇所位置を変えて測定することも有効です。

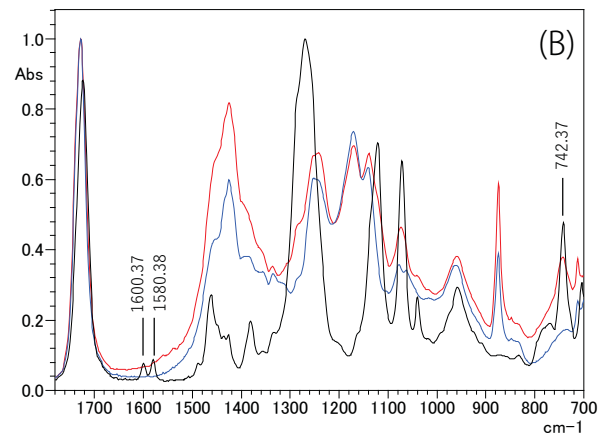
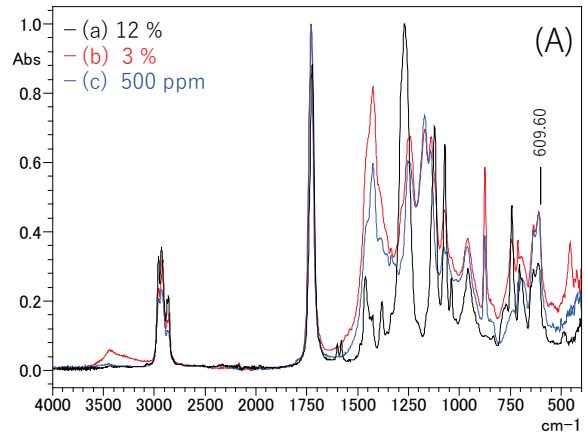


図4 PVCチューブのATRスペクトル
(A) 測定領域全体 (B) 1750~700 cm⁻¹付近の拡大図

■まとめ

FTIRによりフタル酸エステル類のプレスクリーニングを行うことで、試料中に高濃度のフタル酸エステルが含まれているか否かを迅速に判定することができました。FTIRはランニングコストが低く、操作が簡便な装置です。濃度未知の試料に対してGC-MS分析から始めると、再測定の手間が増えますが、FTIRで高濃度/低濃度の試料を分類し、分析の手順を決めると、効率的にGC-MS分析を行うことができます。

弊社FTIRと、GC-MSを用いたフタル酸エステルスクリーニングシステムPy-Screener™を組み合わせると活用ください。

IRSpirit、QATRおよびPy-Screenerは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。