

熱分解（熱脱着）-GC-MSを用いた 樹脂中PIP（3：1）の分析

石井 寿成、工藤 恭彦、大林 賢一

ユーザーベネフィット

- ◆ 熱分解（熱脱着）-GC-MS（Py/TD-GC-MS）法は有機溶媒を使用せず、簡便な操作で樹脂中PIP（3：1）を分析できます。
- ◆ Scan/SIM 高速切り替え測定（FAST）により、PIP（3：1）を高感度モードで分析しながら、その他に使用されている添加剤の定性解析を行えます。
- ◆ 高分子添加剤ライブラリを用いることで、添加剤の定性解析に要する時間を大幅に短縮できます。

■はじめに

フェノール、イソプロピルリン酸（3：1）（PIP（3：1））（CAS登録番号：68937-41-7）は、図1に示したように、イソプロピル化された3つのフェニル基を持つリン酸化合物です。可塑性や難燃性を付与する目的でポリ塩化ビニル（PVC）やポリウレタンなどの樹脂材料に使用されています。他にも耐摩耗性や耐圧縮性を付与することもでき、油圧作動油や潤滑油、コーティング剤、接着剤、シール剤といった様々な材料に使用されています。

一方、米国環境保護庁（U.S. EPA）は、有害物質規制法（TSCA）の第6条h項に基づき、PIP（3：1）を難分解性・生物蓄積性・有毒性のすべてに該当する化学物質（PBT物質）の一つに位置付け、当該物質を含有する製品や成形品の国内での製造や商取引の規制を開始しました（表1）。

熱分解（熱脱着）-GC-MS（Py/TD-GC-MS）は、国際規格 IEC 62321-8にも採用されており、溶媒抽出GC/MS法のような多量の有機溶媒が不要なので、環境や分析オペレーターに優しい装置として現在、注目されています。今回、樹脂中PIP（3：1）をPy/TD-GC-MSで分析できることを確認しましたのでご紹介します。

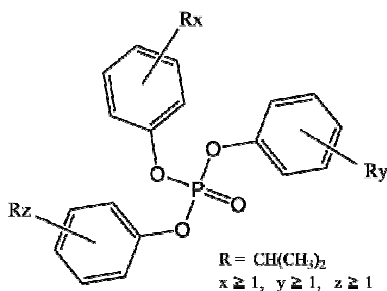


図1 PIP（3：1）の構造式²⁾

表1 PIP（3：1）の規制概要³⁾

対象	規制される活動	許容濃度	規制開始時期
PIP（3：1）含有製品 または成形品	加工 および商取引	なし	2021年3月8日
接着剤 またはシール剤	加工 および商取引	なし	2025年1月6日
写真印刷用品	加工 および商取引	なし	2022年1月1日

備考）規制の解釈は当社が独自に行ったものです。
規制の最新動向や適用除外項目などの詳細は、U.S. EPAのWebサイト（<https://www.epa.gov/>）などからご確認ください。

■分析条件

表2に、本稿で使用した装置、ソフトウェアおよび分析条件を示します。なお、測定イオンを除く分析条件は、Py-Screener™と同一です。

表2 装置、ソフトウェア、分析条件

パイロライザー	: EGA/PY3030D（フロンティア・ラボ）
分析装置	: GCMS-QP2020 NX
ソフトウェア	: GCMSsolution™ Ver. 4.53 + 高分子添加剤ライブラリ
パイロライザー	
加熱温度	: 200 °C → (20 °C/min) → 300 °C → (5 °C/min) → 340 °C (1 min)
インターフェイス温度	: 300 °C
GC	
注入口温度	: 300 °C
制御モード	: 線速度制御 (52.1 cm/sec)
注入モード	: スプリット（スプリット比 50）
パージ流量	: 3.0 ml/min
キャリアガス	: He
カラム	: UA-PBDE (15 m, 0.25 mm I.D., 0.05 μm) (フロンティア・ラボ)
GCオープンプログラム	: 80 °C → (20 °C/min) → 300 °C (5 min)
MS	
インターフェイス温度	: 320 °C
イオン源温度	: 230 °C
イオン化モード	: EI 法
測定モード	: FAST（Scan/SIM）
スキャン範囲	: 50 - 1000 amu

■標準溶液の分析

PIP（3：1）の標準溶液は、PIP（3：1）標準物質（Chiron AS、P/N 8777.27）をアセトンで希釈して調製しました。次に、PIP（3：1）の樹脂中濃度が1000 mg/kgになるようにサンプルカップに適量のPIP（3：1）標準溶液とPVC溶液を加え、室温で乾燥させた後、Py/TD-GC-MSで測定しました。図2は、3つのイソプロピル基を持つPIP（3：1）のSIMクロマトグラムです。複数のピークが検出されましたが、これらはイソプロピル基の結合位置が異なる異性体同士であると考えられます。

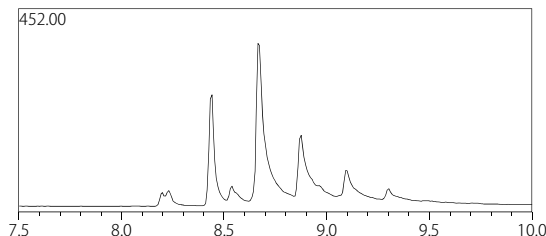


図2 標準試料（1000 mg/kg）のSIMクロマトグラム

■ 検出限界・キャリーオーバーの確認

次に、樹脂中PIP (3:1) の検出限界とキャリーオーバーの有無を確認するため、PIP (3:1) の標準溶液を段階的に希釈しながらPVC溶液と共にサンプルカップに加え、室温で乾燥させた後、Py/TD-GC-MSで測定しました。その結果、図3に示したように、PIP (3:1) の樹脂中濃度が10 mg/kgであっても検出できることがわかりました。一方、10000 mg/kgのPIP (3:1) を測定するとキャリーオーバーが生じました。そのため、高濃度のPIP (3:1) が検出された後はブランク試料の測定が必要になります。

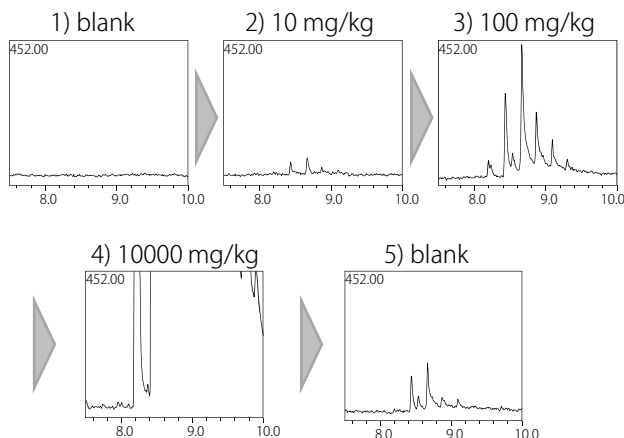


図3 標準溶液の希釈系列の測定結果 (SIMクロマトグラム) 1)~5)の順番で測定しました。

■ 実試料の分析

最後に、PIP (3:1) が使用されている成形品を測定しました。PVC製のキャップは、カッターで削り取った0.5 mg程度の破片をサンプルカップに入れ、測定しました。また、ポリウレタン製のスポンジも同様の手順で測定しました。その結果、図4や図5に示したように、いずれの試料からも標準溶液と同じ保持時間にPIP (3:1) 由来のピークが検出されました。また、この測定で得られたScanスペクトルを高分子添加剤ライブラリに照合したところ、図5に示したように、スポンジ試料にリン系難燃剤の一種であるリン酸トリス (1,3-ジクロロ-2-プロピル) (TDCPP) が使用されていることがわかりました (スペクトルの類似度: 95)。

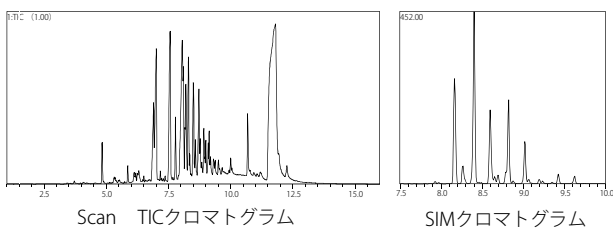


図4 PVC製キャップの測定結果

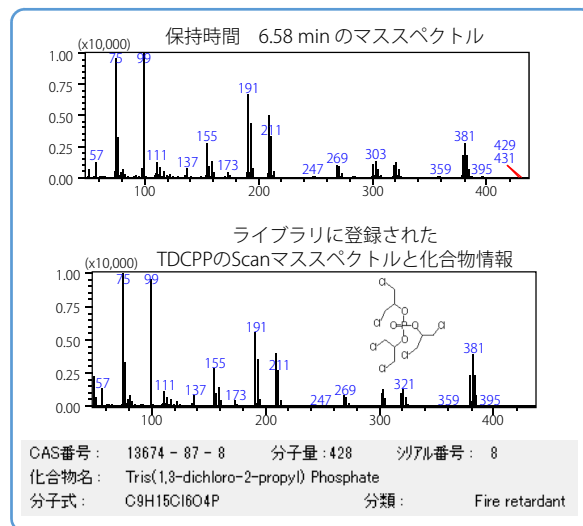
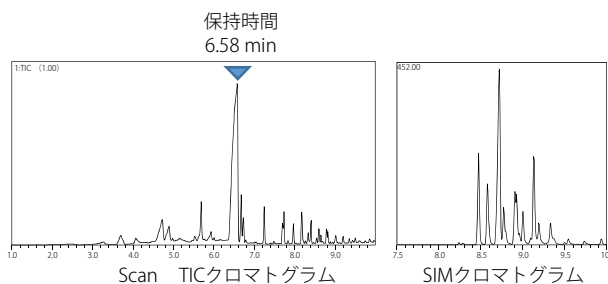


図5 ポリウレタン製スポンジの測定結果

■ まとめ

TSCA規制では、PIP (3:1) の許容濃度が設定されていないため、極微量の含有であっても見逃さない分析装置が必要です。Py/TD-GC-MSは、有機溶媒や複雑な前処理を必要とせず、簡便な手順で樹脂中PIP (3:1) を分析できます。FASSTモードを使用することで、PIP (3:1) を高感度に分析しながら (検出限界: 10 mg/kg)、その他に使用されている添加剤の定性解析を行えます。高分子添加剤ライブラリには約4900個のScanスペクトルや添加剤の分類 (難燃剤、可塑性剤など) が登録されているため、詳しい知識がなくても添加剤の定性解析が可能です。

一方、PIP (3:1) のキャリーオーバーが生じる可能性があることがわかりました。そのため、高濃度のPIP (3:1) が検出された後は、ブランク試料の分析が必要です。

<参考文献>

- 1) IEC 62321-8:2017, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 8: Phthalates in polymers by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-mass spectrometry using a pyrolyzer/thermal desorption accessory (Py/TD-GC-MS)*
- 2) U.S. EPA, *Preliminary Information on Manufacturing, Processing, Distribution, Use, and Disposal: Phenol, isopropylated, phosphate (3:1)*
https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-08/documents/pip3-1_-_use_information_8-10-17.pdf
- 3) U.S. EPA, 40 CFR Part 751, *REGULATION OF CERTAIN CHEMICAL SUBSTANCES AND MIXTURES UNDER SECTION 6 OF THE TOXIC SUBSTANCES CONTROL ACT*
<https://ecfr.federalregister.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-R/part-751>

GCMS-QP、Py-Screener、およびGCMSsolutionは、株式会社 島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。