

## 熱分解（熱脱着）-GC-MSを用いた樹脂中のUV-328およびデクロランプラスの分析

辻畑 仁美、工藤 恭彦

### ユーザーベネフィット

- ◆ 熱分解（熱脱着）-GC-MS法は有機溶媒を使用せず、簡便な操作で樹脂中のUV-328およびデクロランプラスを一斉にスクリーニング分析することが可能です。
- ◆ Scan/SIM同時分析により、1回の測定で定性および定量分析が可能です。

### ■はじめに

UV-328は紫外線吸収剤、デクロランプラス（以下DP）は塩素系難燃剤として用いられる添加剤です。UV-328は耐光性が求められる自動車塗装やコーティング剤、DPは難燃性と絶縁性が求められる電気ケーブルやワイヤー被膜などの様々な工業製品に使用されています。

一方で残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約では、UV-328およびDPを環境中での残留性、生物蓄積性、人や生物への毒性が高く、長距離移動性が懸念される化学物質と位置付けました。この為、該当物質を含有する製品や成形品の検査の必要性が高まっています。

いずれの成分も溶媒抽出GC-MS法による精密定量分析が可能です。大量の有機溶媒、長時間の抽出作業、高い分析スキルが必要という課題があります。一方で熱分解（熱脱着）-GC-MS（Py/TD-GC-MS）法は国際規格IEC 62321-8にも採用されており溶媒抽出が不要で樹脂試料を直接分析することが可能であるため、樹脂中の添加剤の分析に非常に有効です。

本稿ではPy/TD-GC-MSを用いて樹脂中のUV-328およびDPの迅速、簡便なスクリーニング手法の検討を行いました。

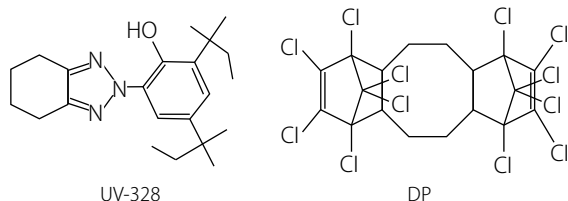


図1 構造式

### ■ 試料調製および分析条件

UV-328とDPの標準溶液は、UV-328とDPをそれぞれトルエンで希釈して調製しました。次に、UV-328とDPの樹脂中濃度が所定の濃度となるようにサンプルカップに適量のUV-328とDPの標準溶液と樹脂溶液を加え、室温で乾燥させた後、Py/TD-GC-MSで分析を行いました。

実試料として液晶モジュールと被覆線を準備しました。カッターで切削し、約0.2 mgをエコカップに入れてPy/TD-GC-MSで分析を行いました。

表1に、使用した装置、ソフトウェアおよび分析条件を示しました。

表1 分析条件

パイロライザー	: マルチショット・パイロライザー EGA/PY-3030D + オートショットサンプラー AS-1020E (フロンティアラボ社)
GC-MS	: GCMS-QP 2020 NX
カラム	: SH-1MSガードカラム付き (長さ15 m、内径0.25 mm、膜厚0.1 μm + 2 m ガードカラム) (P/N S227-36346-01)
[パイロライザー]	
分析モード	: ハートカットEGA (熱抽出法)
加熱炉温度	: 200°C - 20°C/min - 300°C - 5°C/min - 340°C (1min)
インターフェース温度	: 300°C (Manual)
[GC]	
試料気化室温度	: 300°C
キャリアガス	: He
制御モード	: 線速度制御 (52.1 cm/sec)
注入モード	: スプリット (1:50)
オープン温度	: 80°C - 20°C/min - 320°C (4 min)
[MS条件]	
イオン源温度	: 230°C
インターフェース温度	: 320°C
イオン化法	: EI
測定モード	: Scan/SIM同時分析 (Scan $m/z$ 50-1000)
イベント時間	: Scan 0.15 sec/SIM 0.1 sec

### ■ 定量イオンの検討

UV-328とDPの樹脂中濃度が1000 mg/kgの標準試料（母材樹脂：PVC、PS、ABS、PET）を分析しました。図2に標準試料（PVC樹脂中濃度1000 mg/kg）の測定結果を示しました。樹脂由来の成分からの干渉をほぼ受けることなく2つの成分を分離、検出することができました。DPは2本のピークが検出され、異性体であると考えられました。各種樹脂からの干渉が少なく、信号強度が高い $m/z$  351.2 (UV-328)、271.8 (DP) を定量イオンとしました。

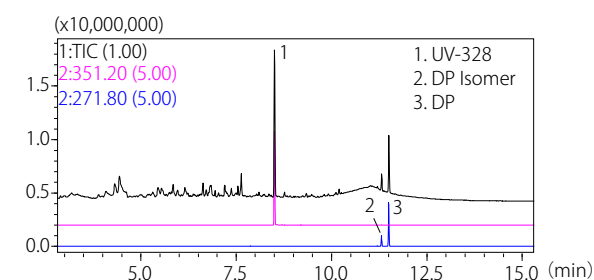


図2 標準試料（PVC樹脂中濃度1000 mg/kg）のトータルイオンクロマトグラム（TIC）とSIMクロマトグラム

## ■ 検量線の確認

UV-328とDPのPVC樹脂中濃度が0、100、500、1000、2000 mg/kgの標準試料を分析し、検量線を作成しました。DPは2本のピーク（DPとDP Isomer）を合算して面積値を算出しました。

検量線の直線性R<sup>2</sup>はいずれの成分も0.998以上となり良好な結果となりました（表2）。

## ■ 再現性および検出下限値の確認

UV-328とDPのPVC樹脂中濃度が1000 mg/kgの標準試料を3回連続分析し、再現性%RSDを確認しました。さらに、PVC樹脂中濃度100 mg/kgの標準試料を8回連続分析し、Studentのt検定（信頼区間 99%）より検出下限値（MDL）を算出しました（表2）。

再現性%RSDは5 %以下となり良好な結果となりました。また、MDLは2つの成分で50 mg/kg未満となり、含有/非含有を判断するスクリーニング分析として十分な感度を有することが分かりました。

表2 検量線の直線性、再現性およびMDL

化合物名	直線性 R <sup>2</sup>	%RSD at 1000 mg/kg	MDL (mg/kg)
UV-328	0.998	1.3	9.3
DP	0.999	4.6	23

## ■ 複数の樹脂母材中の回収率の評価

UV-328とDPの樹脂中濃度が1000 mg/kgの標準試料（母材樹脂：PVC、PS、ABS、PET）を4回連続分析を行いました。前述の検量線を用いて定量値を算出し、回収率を評価しました（図3）。

平均回収率は104~111%（UV-328）、96~134%（DP）となり、スクリーニング分析において十分な定量精度を示しました。

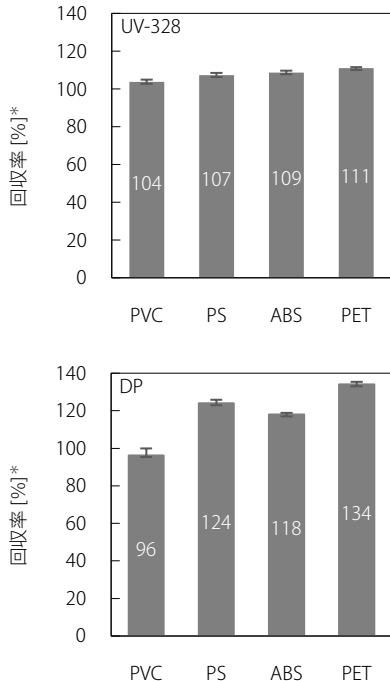


図3 複数の樹脂母材中のUV-328とDPの回収率

\*エラーバーは標準偏差を示しています。

GCMS-QPおよびGCMSsolution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。

## ■ 実試料の測定結果

液晶モジュールと被覆線の複数箇所をカッターで切削し3回連続分析を行いました。液晶モジュールの2層目の材料からUV-328、被覆線からDP由来のピークが確認されました。

図4に液晶モジュール、図5に被覆線のTICとSIMクロマトグラムを示しました。表3に液晶モジュール、表4に被覆線から検出された化合物の平均定量値および定量値の再現性%RSDを示しました。

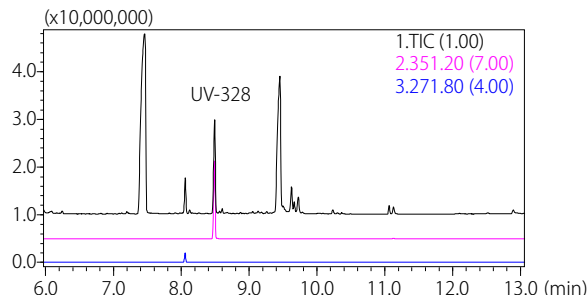


図4 液晶モジュールのTICとSIMクロマトグラム

表3 液晶モジュールの類似度、平均定量値および再現性（n=3）

化合物名	類似度	平均定量値 (mg/kg)	%RSD
UV-328	90	3.8 × 10 <sup>3</sup>	5.1

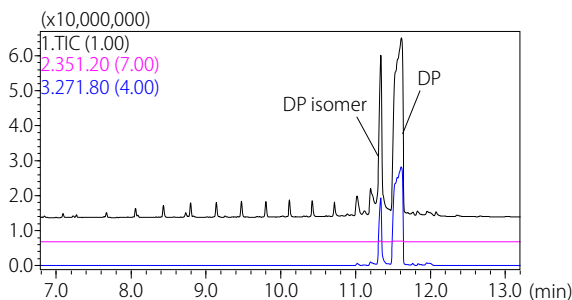


図5 被覆線のTICとSIMクロマトグラム

表4 被覆線の類似度、平均定量値および再現性（n=3）

化合物名	類似度	平均定量値 (mg/kg)	%RSD
DP	89	8.4 × 10 <sup>4</sup>	6.5
DP Isomer	86		

## ■ まとめ

本稿では、Py/TD-GC-MSを用いてPOPs規制追加成分であるUV-328およびDPの分析を行いました。検量線の直線性、再現性、検出下限値、複数の樹脂母材中の回収率の評価により、含有/非含有を判断するスクリーニング分析として十分な感度、定量精度を示しました。

Py/TD-GC-MSは溶媒抽出が不要で樹脂試料を直接分析することが可能であるため迅速、簡便に樹脂中のUV-328およびDPをスクリーニングすることが可能です。

▶ アンケート

**関連製品** 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ GCMS-QP™2020  
NX  
ガスクロマトグラフ質量分析計

## 関連分野

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ