

REACH 高懸念物質のスクリーニング分析

環境・分析センター 鈴木大輔¹・尾鍋和憲²

Screening Analysis of Substances of Very High Concern for REACH

D. Suzuki, and K. Onabe

2007年6月にEUで施行されたREACH規則の管理物質である高懸念物質(SVHC)は、最終的に1500物質に上ると言われるが、2008年10月に最初のSVHCリスト15物質が公表された。これを受け、製品中SVHCの含有情報について、セットメーカー等の顧客からの要求が予想されることから、SVHC分析方法の確立が必要となった。しかしながら、RoHS指令などで行われてきた蛍光X線(XRF)によるスクリーニング法では、ハロゲン・金属元素を持たない有機化合物を分析することはできない。そこで前処理を必要としない簡便な分析法である、熱抽出-GC/MSによる二次スクリーニング法の開発を検討した。その結果、目的とした6物質について、閾値1000ppmの1/10という良好な検出下限が得られ、本法とXRFによるスクリーニング法を組み合わせることで、SVHC15物質すべての分析体制が整った。

In the REACH Regulation that has operated from June 2007, SVHC (Substances of Very High Concern) which are defined as causing probable serious effects to human health or the environment, may amount to 1500 at the end. And the first list of SVHC including 15 substances was published in October 2008. Since information of SVHC in the products will be requested by customers, analysis method of SVHC is needed. However organic compounds without halogen or metal elements in them cannot be analyzed by RoHS screening method by XRF. So a secondary screening method was developed by using thermal extraction - Gas Chromatography / Mass Spectrometer. And it was found that 6 target substances in SVHC were detected with a fine detection limit of 100 ppm, which is 1/10 of the threshold of REACH. By this method combined with screening method by XRF, our analysis preparations for all of 15 substances of SVHC are complete.

1. ま え が き

2006年7月に施行されたRoHS指令では電気電子製品を対象に、Pb, Cd, Hg, Cr(VI), PBB, およびPBDEの6物質が使用を規制された。環境・分析センターにも多くのRoHS指令の分析が持ち込まれ、2008年度は98件に達した。

EUでは環境負荷物質規制の動きがさらに進んでおり、2007年6月にはREACH規則(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)が施行された¹⁾。この規則では“EU域内において、化学品(Chemicals)を製造・輸入する場合、その製造者、輸入者に登録(Registration)、評価(Evaluation)を義務付け、高懸念物質については関係当局が認可(Authorization)、さらにリスクの高い物質には禁止の制限(Restriction)を設ける”ことを定めている。REACH規則はRoHS指令と異なり、すべての製

品が対象となるうえに、その管理物質である高懸念物質(Substances of Very High Concern: SVHC)は最終的に1500物質にもものぼると言われている。2008年10月に最初のSVHCリスト15物質が公表された(表1)。今後EU域内の製造・輸入メーカーは、成形品中のSVHCが0.1wt%以上(濃度)かつ1t/年以上(量)の場合に届出義務を負うが、同時に当社のようにEU域内へ部品・製品を供給するメーカーにも、川下のメーカーに対する情報伝達義務が生じることとなる。

今後セットメーカー等の顧客から、製品中のSVHCの含有情報を要求されることは確実であるが、当社の川上に当たる材料メーカーから情報が提供されないことも多いのが実情である。その場合当社が製品中のSVHC濃度を証明する必要が出てくるため、分析センターでは分析方法の開発および体制の構築を進めてきた。

これまでの分析、例えばRoHS分析においては、一次スクリーニングとして蛍光X線(XRF)による元素分析を行ってきた²⁾。しかしREACHのSVHC15物質のうち、6物質は金属やハロゲンといった特徴的要素を持たない有機化合物であるため、RoHS分析で培ったスク

1 環境・分析センター

2 環境・分析センターグループ長

省略語・専門用語リスト		
省略語・専門用語	正式表記	説明
REACH 規則	Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals	EU における人の健康や環境の保護の為の法律 (EC 規則 No 1907/2006). これによって生産品・輸入品の全化学物質 (1t/年以上) の, 人類・地球環境への影響についての調査および, 欧州化学物質庁への申請・登録を義務付けられる.
SVHC	Substances of Very High Concern	「高懸念物質」の略で, REACH 規則において指定された物質群のこと. その高蓄積性・内分泌攪乱性などが人類・地球環境へ悪影響を及ぼすことが懸念されるため, 1t/年以上の製造・輸入・使用には, 欧州化学物質庁の承認が必要となる.
RoHS 指令	Restriction of Hazardous Substances	「危険物質に関する制限」の略で, 電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての EU による指令のこと (DIRECTIVE 2002/95/EC).
GC/MS	Gas Chromatography/Mass Spectrometer	「ガスクロマトグラフ / 質量分析計」の略で, 有機化合物の定性・定量を目的とした分析装置のこと. 成分ごとに分離するガスクロマトグラフ (GC) と, 化合物の定性・定量が可能な質量分析装置 (MS) が結合されており, 気化する有機化合物であれば, 多成分を同時に高感度での分析が可能である.

表 1 SVHC リスト
Table 1. List of SVHC.

#	化合物	スクリーニング	精密分析
1	アントラセン	x	
2	4,4'-メチレンジアニリン (MDA)	x	x
3	フタル酸ジブチル (DBP)	x	
4	塩化コバルト (II) (CoCl ₂)		
5	五酸化二ヒ素 (ヒロヒ酸, As ₂ O ₅)		
6	三酸化二ヒ素 (As ₂ O ₃)		
7	ニクロム酸二ナトリウム・二水和物		
8	2,4,6-トリニトロ-5-t-ブチル-1,3-キシレン	x	x
9	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP)	x	
10	ヘキサプロモシクロドデカン (HBCDD)		
11	短鎖塩素化パラフィン (SCCPs, C ₁₀ -13)		x
12	ビス(トリブチルスズ)オキド (TBTO)		
13	ヒ酸鉛 (PbHAsO ₄)		
14	ヒ酸トリエチル (AsO ₄ Et ₃)		
15	フタル酸-n-ブチルベンジル (BBP)	x	

表 2 熱抽出-GC/MS 測定条件

Table 2. Analytical condition of thermal extraction-GC/MS.

パイロライザ	フロンティアラボ製PY-2020D
分解炉温度	300
インターフェース温度	250
GC/MS	島津製作所製QP-5050A
カラム	Restek製Rtx-5msSil (30 m x 0.25 mm x 0.25 μm)
キャリアガス	He (>99.999%)
流量・圧力	1.3 ml/min
インジェクタ温度	300
オープン温度	40 (5min) → 20 /min → 320 (10min)
スプリット比	25
インターフェース温度	250
イオン源温度	250
質量範囲	45-550 m/z

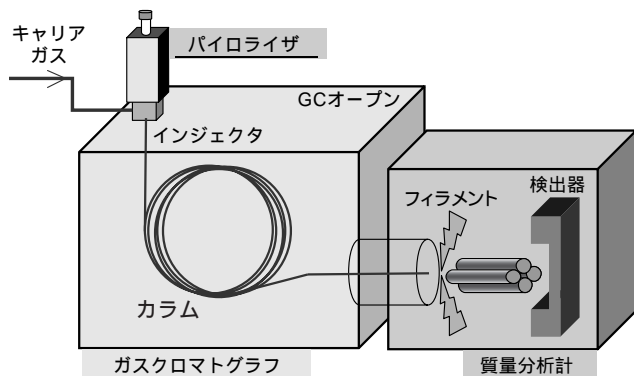


図 1 パイロライザ付き GC/MS 装置概略図
Fig. 1. Configuration of pyrolyzer-GC/MS.

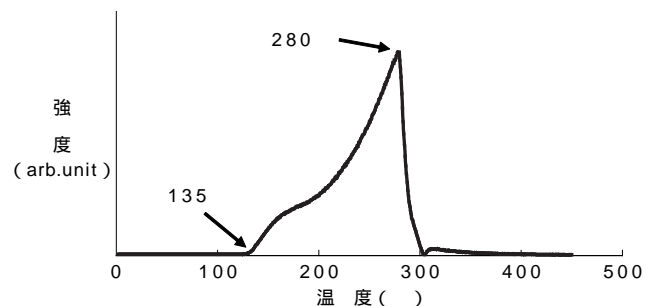


図 2 発生ガス分析法による DBP のクロマトグラム
Fig. 2. Chromatogram of DBP by evolved gas analysis.

リーニング分析が行えなかった。そこで当社では、臭素系難燃剤の簡易分析について報告があった、熱抽出-ガスクロマトグラフ/質量分析計(熱抽出-GC/MS)による分析法に着目し³⁻⁶⁾、SVHC 6物質についての二次スクリーニング方法の検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

本実験では標準物質として、4, 4'-メチレンジアニリン、フタル酸ジブチル、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、およびフタル酸-n-ブチルベンジルは関東化学製、2, 4, 6-トリニトロ-5-t-ブチル-1, 3-キシレンは東京化成製、アントラセンはAccuStandard社製の、特級以上のグレードを用いた。

上記の試薬をそのまま、あるいはポリマ(ポリエチレ

ン、PVC、またはエポキシ樹脂)中に既知濃度を混練し、測定に供した。

2.2 装置および分析条件

本実験では分析装置として、熱分解炉(パイロライザ)付きのガスクロマトグラフ/質量分析計を使用した。パイロライザはフロンティアラボ製PY-2020D、GC/MSは島津製作所製QP-5050Aである。パイロライザ部には800℃まで昇温可能なヒータが内蔵されており、この部分に試料を投入することで、有機化合物の熱抽出を行うことが可能となる。装置の概略を図1に示す。

試料を1mg程度採取して秤量し、熱分解用SUSカップに入れた。カップをパイロライザ上部にセットし、分解炉内に落下させると同時にGC/MS分析を開始した。本実験で用いた代表的な熱抽出-GC/MS測定条件を表2に示す。

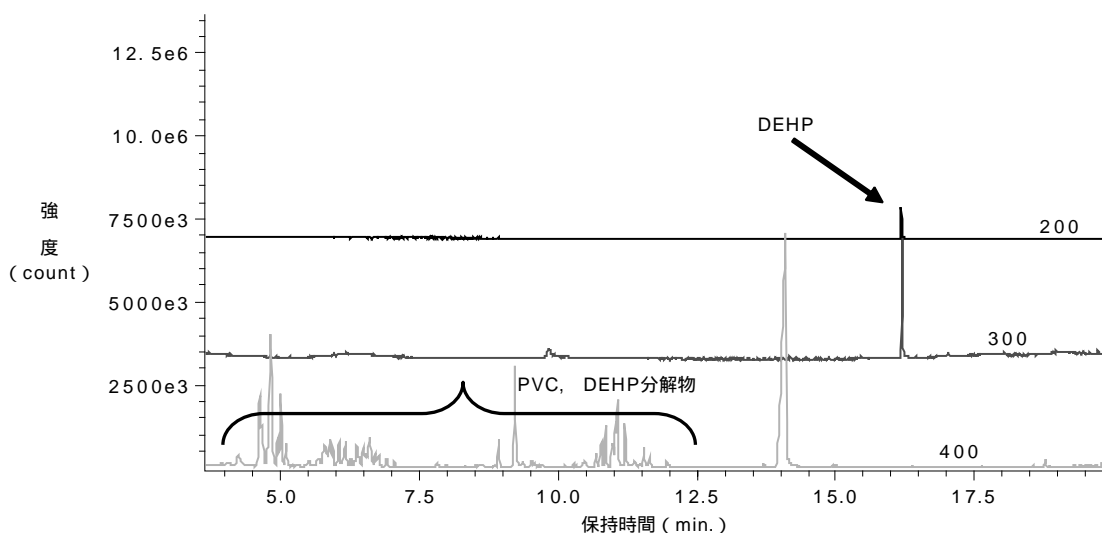


図3 PVC中DEHPの熱抽出-GC/MSクロマトグラム
Fig. 3. Thermal extraction-GC/MS chromatogram of DEHP in PVC.

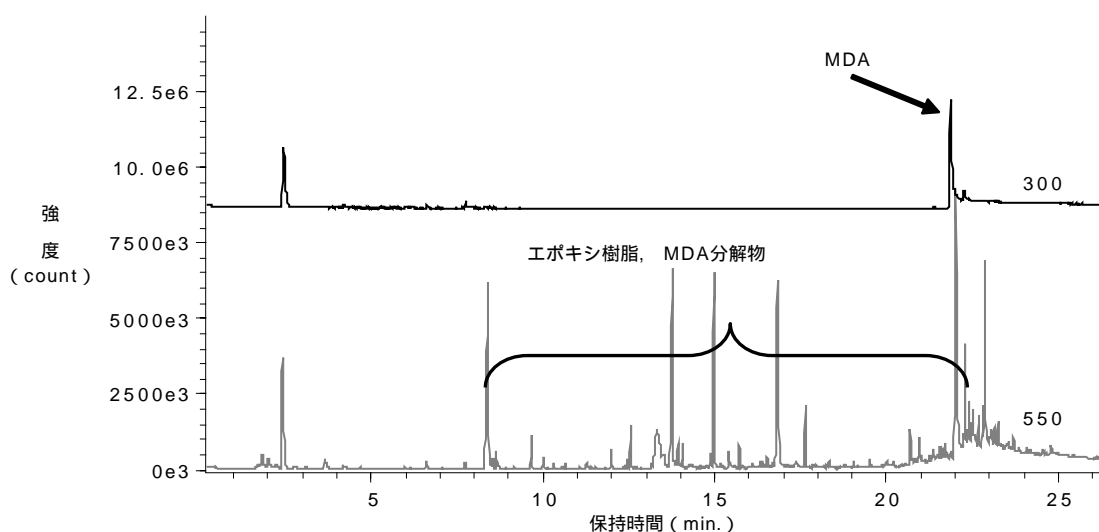


図4 エポキシ樹脂中MDAの熱抽出-GC/MSクロマトグラム
Fig. 4. Thermal extraction-GC/MS chromatogram of MDA in epoxy resin.

3. 結果および考察

3.1 目的物質の気化温度の調査

熱抽出-GC/MS分析においては熱抽出温度の設定が重要となる。温度が低過ぎると目的成分が気化しにくく抽出効率が低下し、逆に高すぎる場合には目的物質やマ

表3 発生ガス分析から得られた気化温度

Table 3. Vaporization temperature measured with evolved gas analysis.

化合物	気化温度(°C)
アントラセン	154
4,4'-メチレンジアニリン(MDA)	302
フタル酸ジブチル(DBP)	280
2,4,6-トリニトロ-5-t-ブチル-1,3-キシレン	207
フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)	348
フタル酸-n-ブチルベンジル(BBP)	320

トリックスの樹脂が分解し、検出が困難になるためである。そこでまず、抽出温度を最適化するため、発生ガス分析法による予備調査を行った。ここで発生ガス分析法とは、パイロライザにサンプルを投入してヒータを一定速度で昇温し、発生したガス成分をGC/MSの質量分析部で検出する手法で、各温度での発生ガス成分の情報を得ることができる。

発生ガス分析法の結果の一例を図2に示す。目的物質であるジブチルフタレート(DBP)を昇温していくと、135 から揮発が始まり280 でピークとなった。同様にして目的6物質についてそれぞれ分析を行った結果、気化温度は150 ~ 350 の広範囲に渡っていることが明らかになった(表3)。

3.2 最適な熱抽出温度の検討

スクリーニングを可能な限り簡便な操作で行うためには、6物質すべてを1回の測定で分析できることが望ま

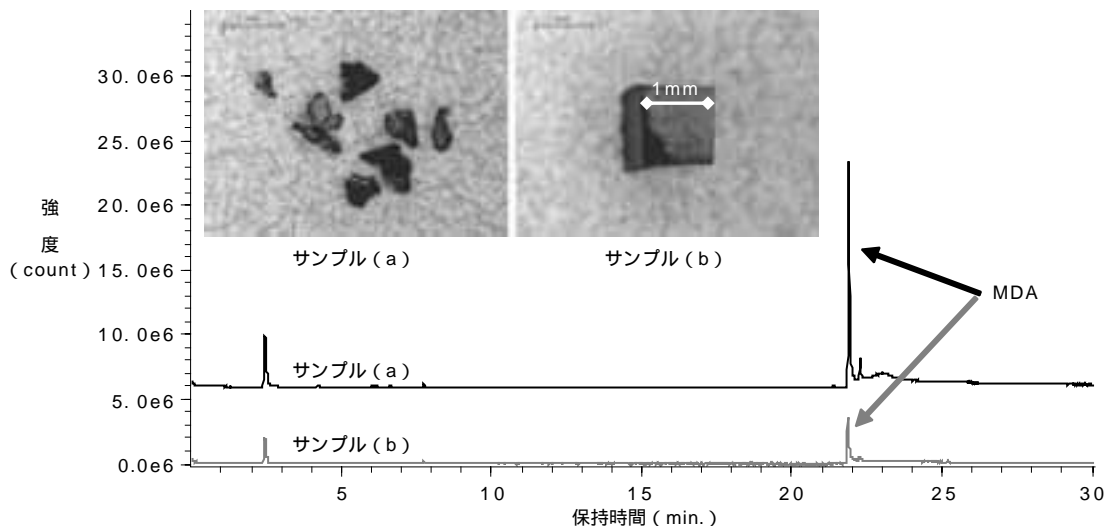


図5 試料形状を変えた時のMDAの熱抽出-GC/MSクロマトグラム

Fig. 5. Thermal extraction-GC/MS chromatogram of MDA between different shape samples.

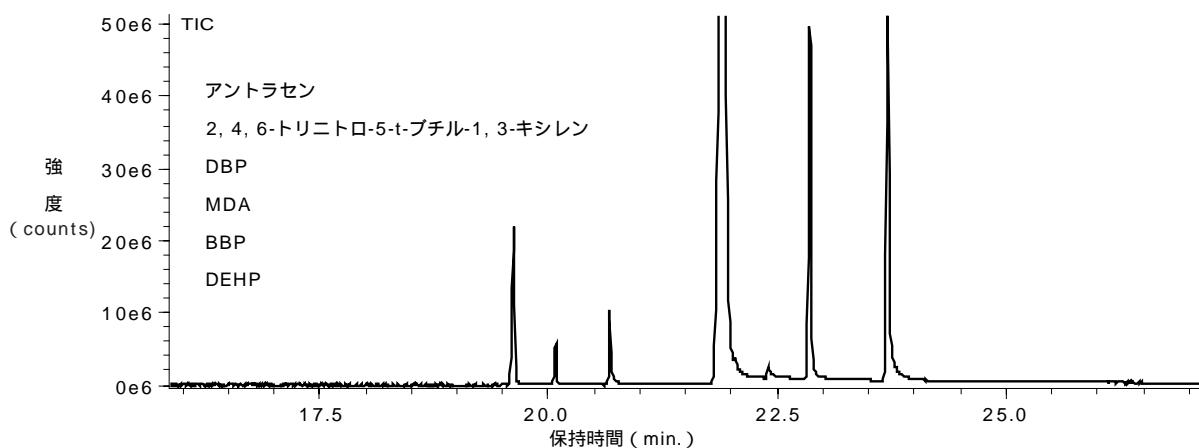


図6 PE中SVHC6物質の熱抽出-GC/MSクロマトグラム

Fig. 6. Thermal extraction-GC/MS chromatogram of 6 substances of SVHC in PE.

しい．そこで熱抽出温度を変えて熱抽出-GC/MS 分析を行い，最適な抽出温度の調査を行った．

図3は，PVC中に可塑剤として添加されているフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP，濃度3000 ppm)の分析結果である．抽出温度200では抽出効率が低く，十分な強度が得られていないが，300とすることで良好な結果が得られた．一方400ではDEHPおよびPVC樹脂の分解が進行し，DEHPは検出されなかった．したがって，DEHPの最適な熱抽出温度は300であった．

また，図4は硬化剤として4,4'-メチレンジアニリン(MDA)を添加し硬化させたエポキシ樹脂の分析結果である．DEHPの場合と同様に，300では良好な熱抽出効率が得られたのに対し，550ではMDAや樹脂の分解物が生成して妨害ピークとなり，MDAは検出されなかった．

以上のような分析を各物質それぞれについて実施した結果，6物質すべてを同時に分析可能な熱抽出温度としては，300が最適であることが明らかになった．

3.3 測定試料の形状の検討

次に，熱抽出-GC/MS分析における試料形状の影響を検討した．図5に，3.2項と同様に，同一量のエポキシ樹脂中のMDAを分析した結果を示す．0.2mm程度に細かく裁断したサンプル(a)と，1mm程度の塊状のサンプル(b)で，抽出効率が大きく異なる結果となった．抽出効率には表面積が大きく影響すると考えられ，試料の粒径を0.2mm以下にすることで十分な抽出効率を得られることが明らかになった．

3.4 測定条件の決定

以上の結果を踏まえ，SVHC 6物質の一斉分析を試みた．結果を図6に示す．試料はPE中に各物質を0.01wt%混練したものである．この結果から，検出強度に差異はあるものの，6物質すべてを良好な感度で検出可能であることが確認された．

4. む す び

REACHのSVHCリスト15物質のうち，含有元素による一次スクリーニングの困難な6物質について，熱抽出-GC/MS法による二次スクリーニング法の開発を行った，本法における分析条件を最適化した結果，閾値1000 ppmに対して十分な検出感度である100 ppmが得られた．この結果，一次・二次スクリーニング法の組み合わせによってSVHC全15物質の分析が可能となった．今後は，順次追加されるSVHCの分析法の開発を継続するとともに，国内外拠点を対象とした分析技術指導や分析技術者育成も進めたいと考えている．

参 考 文 献

- 1) Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning REACH, establishing a ECHA
- 2) IEC 62321:2008
- 3) 柘植新，大谷肇：高分子の熱分解ガスクロマトグラフィ基礎およびデータ集，テクノシステム，p.15-16，176-177，290-291，1989
- 4) 湯沢哲朗，穂坂明彦，渡辺忠一，大谷肇，柘植新：「熱脱着GC/MS法による代表的な臭素系難燃剤であるPBDEsの定量分析におけるポリマーマトリックスの影響について」，第12回高分子分析討論会講演要旨集，p.127-128，2008
- 5) 湯沢哲朗，小田桐佳代，渡辺忠一，柘植新：「熱脱着GC/MSによる粘着テープ中の臭素系難燃剤の簡易定量分析法の検討」，第13回高分子分析討論会講演要旨集，p.59-60，2008
- 6) (社)日本分析化学会高分子分析研究懇談会：高分子分析ハンドブック，朝倉書店，p.37-39，248-250，2008