

改正 RoHS 指令に向けたフタル酸エステル類の 一次スクリーニング法の検討

材料応用技術・分析センター 鈴木大輔¹・尾鍋和憲²

Study on Primary Screening Method of Phthalic Esters for RoHS 2 Directive

D. Suzuki, and K. Onabe

今年 7 月 22 日から施行される改正 RoHS 指令では、禁止物質にフタル酸エステル類 4 種が追加されることから、製造拠点での受入検査体制の構築が急務となっている。IEC の公定法 IEC 62321- 8 に記載されたスクリーニング法（熱分解/熱抽出-GC/MS (Py/TD-GC/MS) 法）は分析精度やトレーサビリティに優れた手法であるものの、装置導入コストが高く装置管理に専門性を要することから、拠点展開には不向きである。そこで薄層クロマトグラフ (TLC) 法および直接試料導入-質量分析 (DI-MS) 法について検討を行った。いずれの手法も十分な検出感度が得られることが明らかとなったが、スクリーニング法として導入するうえでいくつかの問題も確認された。スクリーニング法の選択は、コスト・精度・操作性等を考慮し、総合的に判断することが重要である。

In the revised RoHS Directive that will become effective on 22 nd July 2019 , four phthalic esters are added as prohibited substances, so it is urgent to construct an acceptance inspection system at the manufacturing bases. The pyrolysis/thermal desorption-GC/MS (Py/TD-GC/MS) method in IEC 62321- 8 determined by IEC, is an excellent method of accuracy and traceability, but it is not suitable for acceptance inspection at manufacturing bases because of its high equipment introduction cost and necessary of expertise for device management. Therefore, we investigated thin layer chromatography (TLC) and direct injection-mass spectrometry (DI-MS) for primary screening. In the study, enough detection sensitivity was gained in both methods. But it was found that some problems in these methods to use at manufacturing bases. To select the screening method, it is necessary to consider cost, accuracy, operability, and so on.

1. ま え が き

EUにおいてRoHS指令が改正され、ほとんどの電子・電気機器を対象とした新たな規制（改正RoHS指令）が2019年7月22日から開始される¹⁾。改正後、禁止物質は従来の6物質からフタル酸エステル類4物質（DIBP, DBP, BBP, およびDEHP。閾値は全て1000 mg・kg⁻¹）を加えた10物質に拡大される。フタル酸エステル類の構造を図1に示した。これらのフタル酸エステル類は主に、電線被覆や絶縁テープの材料であるポリ塩化ビニル（PVC）の可塑剤として多く使用されている。そのため電線各社、電子・電気部品メーカーやセットメーカーでは、改正RoHS指令への対応が急務となっている。

製造拠点にて原材料や製品中の禁止物質を簡便に検出するために、スクリーニング法が必要となる。従来のRoHS 6物質のスクリーニングには蛍光X線（XRF）に

よる元素分析が用いられてきた。しかしフタル酸エステル類は特徴的な元素を持たないためXRFによるスクリーニングができず、新たな手法の導入が必要となった。IECの国際標準規格であるIEC 62321-8に規定された分析公

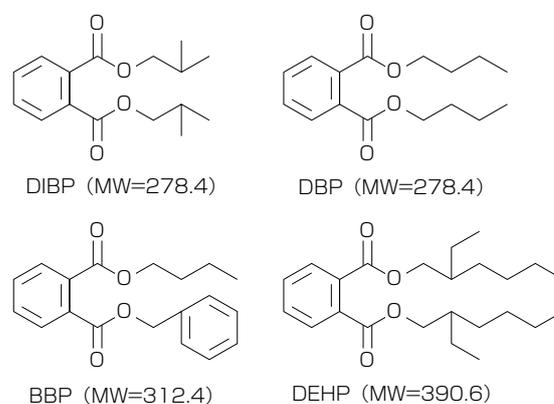


図1 フタル酸エステル構造式
Fig. 1. Structure of phthalic esters.

1 分析技術部

2 材料応用技術・分析センター センター長

略語・専門用語リスト		
略語・専門用語	正式表記	説明
IEC	International Electrotechnical Commission	国際電気標準会議IECは、電気及び電子技術分野の国際規格の作成を行う国際標準化機関である。国際標準化機構（ISO）の電気・電子部門を担当している。
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の指令である（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。成分分離部のガスクロマトグラフ（GC）と、検出部の質量分析装置（MS）が結合された構造から成る。揮発性有機化合物の高感度での分析が可能である。

定法では、精密分析法として溶媒抽出-GC/MS法、スクリーニング法としてPy/TD-GC/MS法が示されている²⁾。ただPy/TD-GC/MS測定装置を国内外の製造拠点ごとに導入し一次スクリーニング体制を確立するのは、コスト等の点から難しい。そこで本報告では、まず公定法の概要を示した後、公定法ではないものより安価かつ簡便な手法としてTLC法およびDI-MS法に注目し、その性能について検討した結果を述べ、最後にその他の手法を含む各手法を比較することで、一次スクリーニングに最適な手法について検討を行った。

2. スクリーニング公定法Py/TD-GC/MS法

Py/TD-GC/MSの装置の外観と模式図を図2に示した。本手法は、パイロライザで瞬間的に試料を加熱し揮発成分をGC/MSへ導入した後、GC/MSにおいて定性・定量分析を行う。

IEC 62321-8では、半定量値が $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 未満であればRoHS指令閾値未満、 $500 \sim 1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ は閾値前後のグレーゾーンとして精密分析にて定量を実施、 $1500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上はRoHS指令閾値を超過と判定する。

Py/TD-GC/MS法の長所は、公定法であるためデータに説得力のある点である。またGC/MS部は精密定量にも用いることができる。一方短所としては、装置価格が高いこと、供給難の続くヘリウムを連続的に使用すること、測定および維持管理に専門的知識を要すること等が挙げ

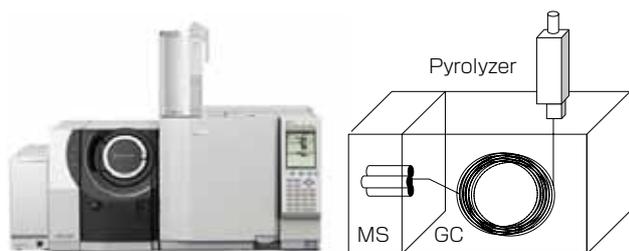


図2 Py/TD-GC/MS外観および模式図

Fig. 2. Image of Py/TD-GC/MS and its outline block diagram.

られる。各装置メーカーでは、スクリーニング専用ソフトウェアの導入や治具の工夫等によって、専門知識がない人でも簡単に測定可能と謳い導入を勧めているが、現状では製造拠点ごとに導入するにはコストおよび人的な負荷が大きく、第一次RoHS指令におけるXRFのように積極的な導入が進んでいるとは言い難い状況にある。

3. TLC法によるスクリーニング検討

3.1 背景および分析法

製造拠点で実施可能なスクリーニング手法としてTLC法に着目した。TLCの概要を図3に示した。分析試料に対して抽出操作を行い得られた試料溶液を薄層プレート上の基準線上に滴下し、その下部を展開溶媒に浸漬する。毛細管現象によって吸い上げられた溶媒とともに化合物がプレート上に展開するが、物質の溶出力の差により展開距離が異なることで分離が可能となる。TLC法では基本的に薄層プレートおよび展開溶媒のみ使用するため、非常に安価で操作も簡便な点に特徴がある。本法の一次スクリーニング法としての適用可否について判断するため検討を行った^{3), 4)}。

TLCプレートは逆相系を選択し、抽出および移動相の溶媒には特級以上のグレードを用いた。展開後の物質検出には汎用のブラックライトを用いた。樹脂試料として、配合既知の電線被覆用PVCおよび、産総研頒布の認証標準物質NMIJ SRM 8151-a（基材ポリプロピレン）を用いた。

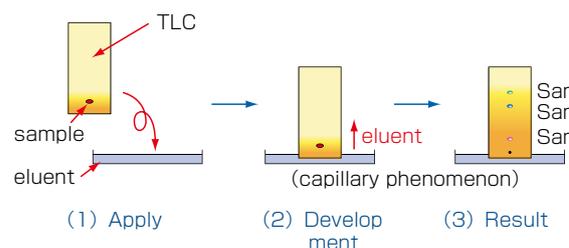


図3 TLC法概略図

Fig. 3. Outline of TLC method.

3. 2 結果と考察

目的物質である改正RoHS指令規制対象のフタル酸エステル類4種および、分離検出において妨害成分となり得るその他の可塑剤および樹脂用有機添加剤について、TLCによる分離を試みた。

まず抽出溶媒について検討を行った。中極性～極性有機溶媒を用いて樹脂試料からの抽出処理を行い、GC/MSにて抽出効率を評価した結果を図4に示した。抽出溶媒としてアセトン/ヘキサンを用いた場合は100%に近い回収率が得られているが、製造拠点で使用する場合の安全性を考慮すると、回収率は約40%であるもののエタノールを抽出溶媒とすることが望ましいと判断した。次にTLCの展開溶媒を検討した。逆相系の展開溶媒としてメタノール、THF、およびアセトニトリルを用いてフタル酸エステル類を展開させた結果、メタノールおよびTHFでは各成分の分離や溶出力が不十分であり、アセトニトリルが最適であることが明らかとなった。アセトニトリルの溶出力を調整するため水と混合し、アセトニトリル/水

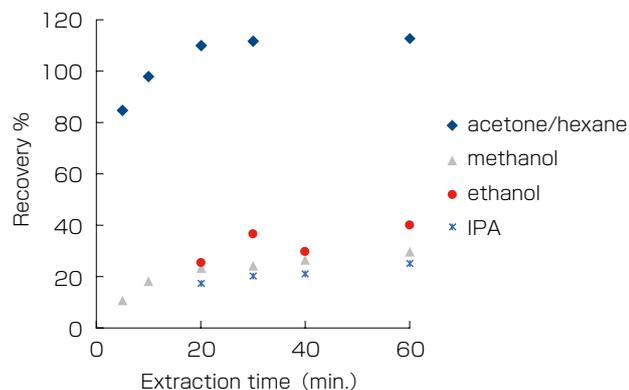


図4 各種溶媒によるDEHP抽出回収率

Fig. 4. Extraction recovery of DEHP by various solvents.

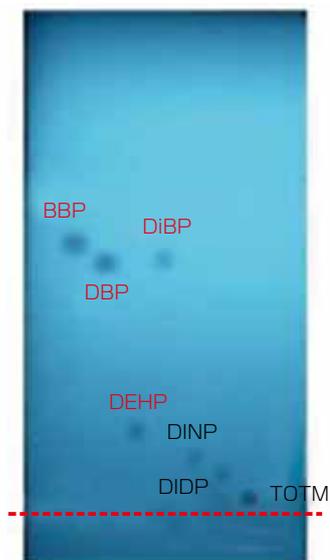


図5 TLCによるフタル酸エステル類の分離結果
Fig. 5. Image of TLC separation of phthalates.

= 9/1 を展開溶媒としたところ、図5に示したとおりフタル酸エステル類を良好に分離することに成功した。以上の条件を用いてPVC試料中のフタル酸エステル類について分析を行った結果、検出下限 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ で分離・検出可能であることが確認された。

3. 3 課題および他社動向

本法ではPVC試料中フタル酸エステル類 $500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ を検出可能であったが、無極性樹脂であるポリプロピレン中のフタル酸エステルでは溶媒抽出効率が極端に低く、抽出溶媒をベース樹脂ごとに変更するなど対応が必要であることも明らかとなった。試料ごとに測定条件を変えるのは負荷が大きく、測定に個人差を生じ易いという問題も見られることから、TLCによる製造拠点での一次スクリーニングの実施には課題が残る結果となった。一方最近になってTLCによるスクリーニングを検討しているとの報告も見られるようになってきており⁵⁾、上記課題を解決できれば導入できる可能性がある。

4. DI-MS法によるスクリーニング検討

4. 1 背景および分析法

IECの公定法に記載されたPy/TD-GC/MS法は1測定に15～30分程度掛かるのに加え、試料中に高沸点成分が含まれる場合には、測定後装置内に残存した高沸点成分除去のためブランクを挟まねばならずさらに時間を要する手法となっている。そこでより短時間で測定可能なスクリーニング手法としてDI-MS法に着目した^{6), 7)}。本手法はGC/MSにオプションであるDIプローブを取り付けることから、既にGC/MSを所有していることが前提となるが、Py/TD-GC/MSに比べて短時間での測定を期待でき、導入コストも熱分解炉より安価となる。

測定法の検討にはGC/MS（島津製作所QP-2010 ultra）にオプションのDIプローブ（島津製作所DI-2010）を取り付けたものを用いた。DIプローブ外観を図6に示す。

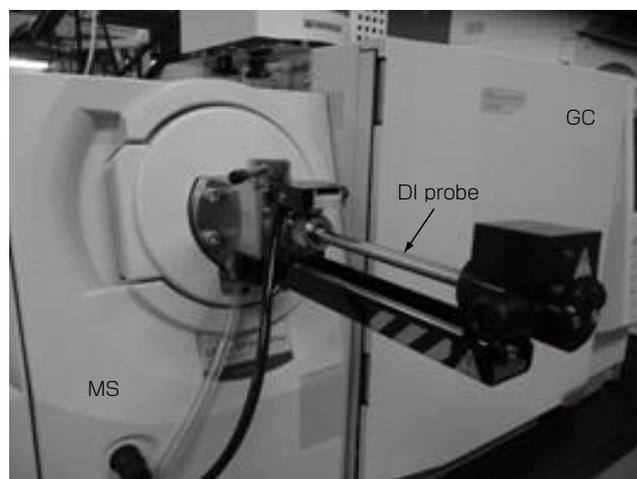


図6 DIプローブ外観
Fig. 6. appearance of DI probe.

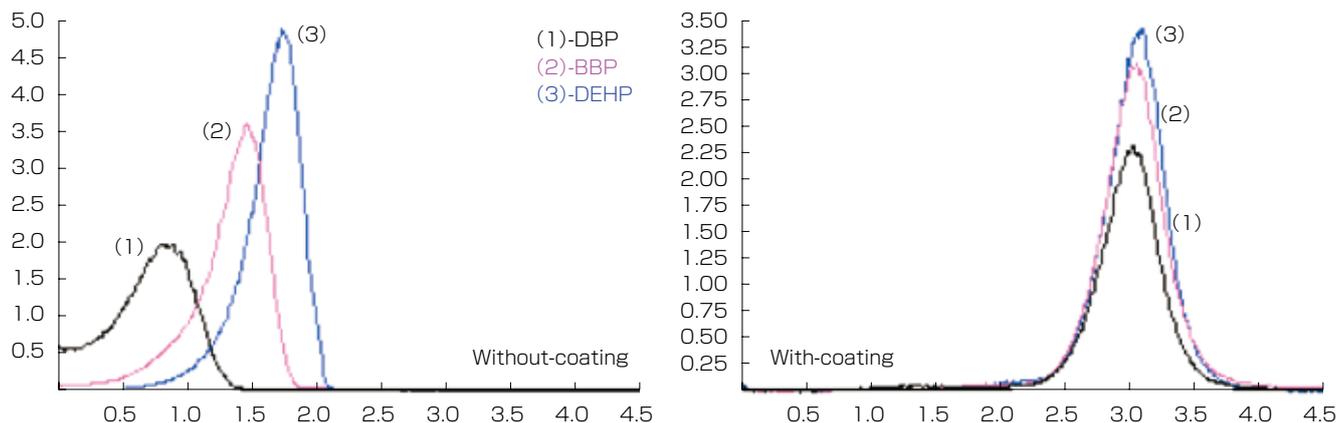


図7 フタル酸エステルのDIクロマトグラム
Fig. 7. DI chromatogram of phthalates.

本手法では標準試料溶液または樹脂試料を秤量し、DI用ガラス容器に入れてDIプローブにセットし、MSイオン源に挿入して質量分析を行うことでフタル酸エステル類の検出および半定量分析を行う。

なお、DI法は揮発性の低い物質に適した手法であるため、DBPやDIBPといった比較的低分子量の化合物は測定開始前から揮発してしまい、正確な含有量を分析できない問題がある。そこで津越らが報告した、直接質量分析における樹脂によるコーティング法^{8),9)}に着目した。本報告では、液体試料の表面にポリスチレン (PS) のコーティング膜を形成することによって、低分子化合物の揮発の抑制を試みている。

4. 2 結果と考察

図7にPSコーティング有無それぞれについてフタル酸エステルのDIクロマトグラムを示した。コーティングなしでは低沸点成分のDBPが分析開始前から気化するため定量は困難であったが、コーティングを行うとPSの加熱軟化後に揮発が始まるため、良好な分析結果が得られた。測定時間は5分以内で、Py/TD-GC/MS法と比べ大幅な短縮が可能であった。

図8にDEHP導入量とクロマトグラムピーク面積の関係を示した。閾値 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ に対して十分な感度を得られるとともに、半定量を行うことが可能であった。DEHP以外のフタル酸エステルにおいても、DEHPと同様、良好な検出感度および定量性が得られた。

本法にて認証標準物質の測定を行った結果、認証値に対して $\pm 20\%$ 程度の定量値を得られることを確認できた。またRoHS指令規制対象外のフタル酸エステルを約20 wt%含有する電線被覆用PVCコンパウンドの分析においても、妨害を受けずに微量のDEHPを検出でき、スクリーニング法として有用であることが明らかとなった。

4. 3 課題

DIを用いたスクリーニングは簡便かつ短時間での分析が可能であるが、GC/MSを所有していない製造拠点では

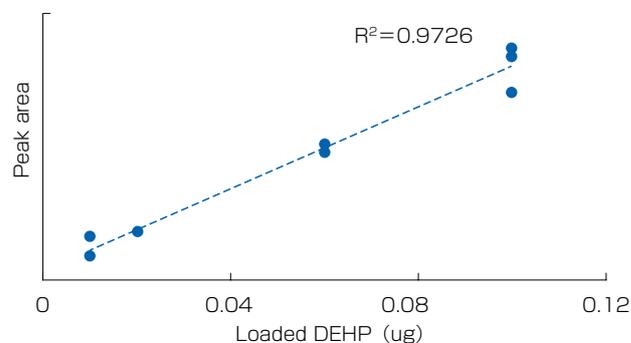


図8 DEHP導入量とDIクロマトグラムピーク面積の関係
Fig. 8. Loaded DEHP versus peak area of DI chromatogram.

実施できない課題がある。また本方法は現状では測定ごとに手動操作が必要となるため、多点数の連続測定には適用できないという問題も残っている。

5. その他のスクリーニング手法

5. 1 赤外吸光分光 (IR) 法

IR法は操作が簡便、装置が安価かつほぼメンテナンスフリーであるため、スクリーニングに適した手法である。半面感度がGC/MS等と比較すると3桁以上低いという課題がある。各装置メーカー等がフタル酸エステル類のスクリーニングを検討しているが、現状では閾値 $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ を確実にスクリーニングできる装置は開発されていない。

5. 2 加熱脱離質量分析 (TD-MS) 法

TD-MS法は試料を加熱し、揮発した成分を質量分析計に導入し定性・定量する手法である。GC/MSと異なりGCによる成分同士の分離を行わないため測定時間が短い一方、同一分子量成分の分離は難しく、例えばDIBPと

表1 スクリーニング手法の比較
Table 1. Comparison of screening methods.

分析法	公定法	測定感度	コスト	操作性	専門知識	多点測定	メンテナンス
Py/TD-GC/MS	◎	◎	×	△	×	○	×
TLC	×	△	◎	○	△	△	○
DI-MS	×	○	△	○	△	×	△
IR	×	×	○	◎	◎	×	◎
TD-MS	×	○	△	◎	○	○	○
IAMS	○	◎	×	○	△	△	△

DBPを区別することはできない手法となる。

日立ハイテクサイエンス社から、フタル酸エステルのスクリーニング専用TD-MS装置HM 1000 が上市されている¹⁰⁾。本装置ではキャリアガスにヘリウムでなく窒素を使用するため、ランニングコストがGC/MSと比べ有利であり、また測定操作がごく簡便であること、装置ユーザによる保守作業がほぼ無いという特徴を有している。そのため「製造拠点において、専門知識を持たない作業者が日常的に実施する一次スクリーニング」という目的に対しては適した装置・手法であると考えられる。一方装置価格がGC/MSと同程度と高価であること、IEC 62321-8 に記載された公定法には該当しないという課題が残されている。

5.3 イオン付着質量分析法

IEC 62321-8 にはスクリーニングの参考法として、IAMS (イオン付着質量分析) 法が挙げられている。加熱脱離質量分析に類似した手法で簡便かつ短時間で測定が可能であるが、メーカーの生産が終了しており受注生産となるため装置が高額な点で導入は難しいと考えられる。

6. 各手法の比較

これまでに述べた結果を踏まえて、各手法を比較検討した結果を表1にまとめた。拠点検査に適した一次スクリーニング法としては、コスト、操作性、測定感度といった項目を満足する必要があるが、残念ながら全てを満足する手法は見出されていない。現状では公定法でないものの、コストメリットのあるTLC法や、簡便な操作性に特徴のあるTD-MS法が比較的有力な手法として挙げられる。今後は導入先の状況や目的に応じた選択が必要と考えられた。

7. むすび

改正RoHS指令への対応を目的とし、フタル酸エステル類の一次スクリーニング法について、TLC、DI-MS法の検討および、各分析法との比較を行った。拠点検査に適した手法として見ると、いずれもコスト、操作性、測定感度等で一長一短があり、現時点で全てを満足する最適な手法は見出されていない。今後は導入先の状況や目的に応じて手法を選択するとともに、個々の手法が抱える課題については運用面でカバーするなどの工夫が必要と考えられる。

参考文献

- 1) Commission Delegated Directive (EU) 2015/863
- 2) IEC62321-8/Ed.1 Determination of certain substances in electrotechnical products Part 8 : Determination of specific phthalates in polymer materials by mass spectrometry
- 3) 近藤ほか「改正RoHS規制対応のためのフタル酸エステル種一次スクリーニング法の検討」, 第76回分析化学討論会講演要旨集, pp.149, 2016
- 4) 鈴木ほか「改正RoHS指令対応のためのフタル酸エステル類の一次スクリーニング法の検討」, 第27回環境化学討論会講演要旨集, P-100, 2018
- 5) 盛本ほか「薄層クロマトグラフィーによるフタル酸エステル類のスクリーニング分析」, 第27回環境化学討論会講演要旨集, P-063, 2018
- 6) 鈴木ほか「GC/MS直接試料導入法による樹脂製品中フタル酸エステル類の分析」, 第25回環境化学討論会講演要旨集, pp.105-106, 2016
- 7) 鈴木ほか「GC/MS直接試料導入法による樹脂製品中フタル酸エステル類の分析 (2)」, 第27回環境化学討論会講演要旨集, P-101, 2018
- 8) 津越ほか「DIP/MSにおける低沸点化合物測定のための試料作製法とフタル酸エステル類の迅速分析」, 第77回分析化学討論会講演要旨集, pp.65, 2017
- 9) 三島ほか「DIP/IA-QMSによるポリスチレン中不純物/添加剤の迅速測定法の検討」, 第77回分析化学討論会講演要旨集, pp.139, 2017
- 10) (株)日立ハイテクサイエンス「環境規制物質セミナー2018～RoHS指令改正による追加規制物質「フタル酸エステル類」検査の実際～」, 講演要旨集ほか