

イオン付着質量分析法を用いた RoHS対応臭素系難燃剤の迅速測定

Rapid Analysis of Brominated Flame Retardants Utilizing Ion Attachment Mass Spectrometry

沖 充浩 近藤 亜里 畑江 久美

■ OKI Mitsuhiro

■ KONDO Asato

■ HATAE Kumi

EU (欧州連合) によるRoHS指令 (電気・電子機器中の特定有害物質の使用制限に関する指令) などの環境規制により、材料設計や調達など製品製造の上流フェーズにおいて、環境に有害な物質を計測する技術の必要性が増加している。しかし、電気・電子製品を構成するすべての部品及び部材を測定することは、多大な時間やコストが掛かり現実的ではない。そこで、計測技術を含めた効率のかつ信頼性の高い有害物質の管理技術の構築が進められている。

今回東芝は、臭素系難燃剤成分を短時間で効率よく分析することを目的として、イオン付着質量分析法 (IAMS) を用いた2次スクリーニング法を開発した。臭素系難燃剤の測定に適用した結果、従来の方法に比べ迅速に、かつ直接、固体試料から臭素系難燃剤成分を同定することができた。

In the upstream processes of product manufacture including the material design and procurement phases, technologies for the measurement of environmental toxins have become increasingly important due to the enactment of environmental regulations such as the Restriction of Hazardous Substances (RoHS) Directive of the European Union. However, it is unrealistic to measure all of the parts and materials of electrical and electronic products due to the time and cost involved. Efforts are therefore being made to realize efficient and reliable technologies for the management of hazardous substances, including measuring technologies.

Toshiba has developed a new quantitative analysis method for brominated flame retardants (BFRs) in electrical and electronic products that utilizes ion attachment mass spectrometry (IAMS), which is a very soft ionization method that requires no separation technique before analysis. This method makes it possible to directly measure the elements in solid organic compounds within a short time.

1 まえがき

環境問題の高まりとともに、電気・電子製品も環境に配慮したモノづくりが求められている。2006年7月にはEUにおいて、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関するRoHS指令が施行された⁽¹⁾。電気・電子機器を製造する企業として、製品を構成する部品及び部材に含まれる化学物質の管理は非常に重要である。

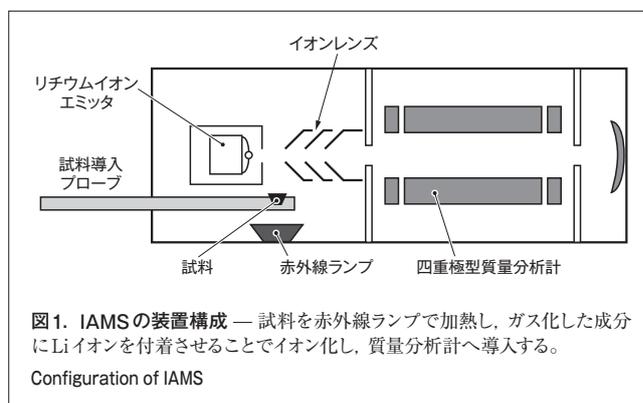
RoHS指令に対応した分析方法として、IEC (国際電気標準会議) では、蛍光X線分析法 (XRF) による1次スクリーニングと精密化学分析から成る2段階方式が提案されている⁽²⁾。規制対象の6物質中、特定臭素系難燃剤であるPBB (ポリブロモビフェニル) 及びPBDE (ポリブロモジフェニルエーテル) は、精密分析法としてガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS) により測定されるのが一般的である。しかし、XRFでは総臭素として検出されることから、規制対象の臭素系難燃剤とそれ以外の難燃剤成分を識別できないうえ、GC-MSによる測定では、部品を有機溶剤で溶解する工程を含めた長時間の処理と分析が必要となるため、より正確で迅速な測定方法の開発が望まれている。

このようなニーズに応えるため、東芝は、臭素系難燃剤成分を短時間で効率よく分析することを目的として、イオン付着質

量分析法 (IAMS) を用いた2次スクリーニング法を開発した。ここでは、その概要と特長について述べる。

2 IAMSの原理⁽³⁾

IAMSの装置構成を図1に示す。分析装置にはキャノンアネルバテクニクス (株) のIA-Lab (L-250G-IA) を用いた。約1 mgの試料をイオン化室内に導入して赤外線ランプで加熱し、ガス化した成分にエミッタから発生するLi (リチウム) イオンを付着させることでイオン化し、質量分析部に導入する。イ



オン化の過程は電子衝撃 (EI) 法と比較してたいへん穏やかであるため、試料の分子が壊れること (フラグメント) はなく、そのままイオン化して質量分析できるのが特長である。フラグメントピークがないため混合試料でも GC などによる分離が不要となり、分析時間の短縮が可能である。

3 DeBDEの測定

PBDEの10臭素化体であるDeBDE (デカブロモジフェニルエーテル) を用いてIAMSで測定を行った結果について、以下に述べる。

3.1 DeBDE試薬の測定

DeBDE試薬は、DeBDEをテトラヒドロフラン (THF) に溶解し、DeBDE濃度が0.5 g/lとなるように調製した。この溶液2 μ lをサンプルカップに入れ、表1に示す昇温条件に従って測定したときのクロマトグラム及びマススペクトルを図2に示す。マススペクトルでは、質量電荷比 (m/z) が966のところまでピークが得られた。これは、DeBDE (分子量: 959.2) にLiイオン

表1. 昇温条件

Temperature profile

設定	温度こう配 (°C/min)	温度 (°C)	保持時間 (min)
初期値	—	20	0
ステップ1	128	150	0
ステップ2	64	300	2

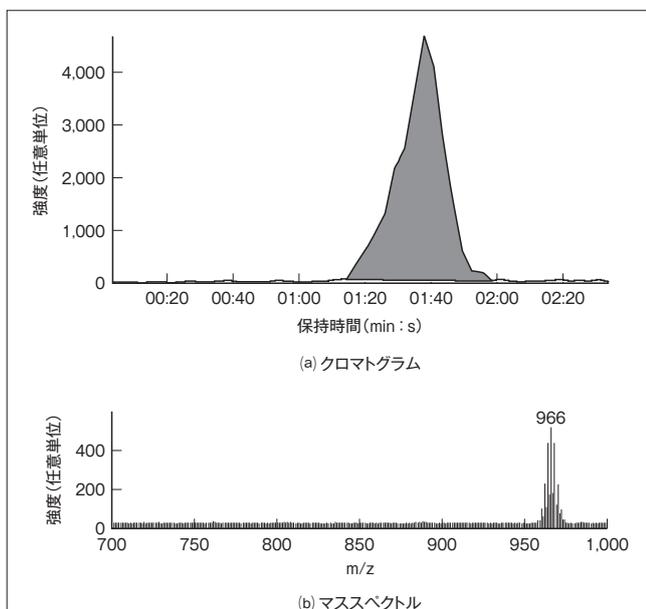


図2. DeBDE試薬の測定結果 — m/z=966のところまで、DeBDEにLiイオンが付着したものに起因するピークだけが得られ、フラグメントピークは現れない。

Results of chromatography and mass spectroscopy analysis of decabromodiphenyl ether (DeBDE) reagent

(質量数: 7) が付着したことに起因するピークであり、そのほかのフラグメントピークは確認されなかった。溶液2 μ lにはDeBDEが1 μ g含まれており、固体試料を1 mg量り取って測定した場合の1,000 ppmに相当する。つまり、m/z=966のクロマトグラムにおけるピーク面積は、DeBDE濃度が1,000 ppm相当の試料のピーク面積と同一になるため、このピーク面積から濃度計算 (半定量) が可能となる⁽⁴⁾。

3.2 DeBDE含有認証標準物質の測定

計量標準総合センター (NMIJ) で正確に値付けされた、DeBDEが添加されたポリスチレン製の認証標準物質 NMIJ CRM8108-a (DeBDE認証値: 317 ppm) をIAMSで測定し、感度の確認を行った。認証標準物質1 mgを測定したときのクロマトグラム及びマススペクトルを図3に示す。DeBDE濃度が300 ppm程度であっても十分検出が可能であった。

次に、得られたピーク面積からDeBDE濃度を計算する方法について検討した。IAMSではLiイオンの放出量が変わると被測定成分の検出強度も変化するため、濃度計算に影響を及ぼす。Liイオン放出量の変動を相殺するために、測定室内にアセトンを通流させ、この強度をモニタリングすることで被測定成分の強度を補正した。

認証標準物質の測定で得られたクロマトグラムの面積値と、図2に示したDeBDE試薬の測定で得られたピーク面積値を、それぞれアセトン強度により補正し、両者を比較することでDeBDE濃度を計算したところ270 ppmとなり、認証値に対して誤差15%程度の結果が得られた。1次スクリーニング法で

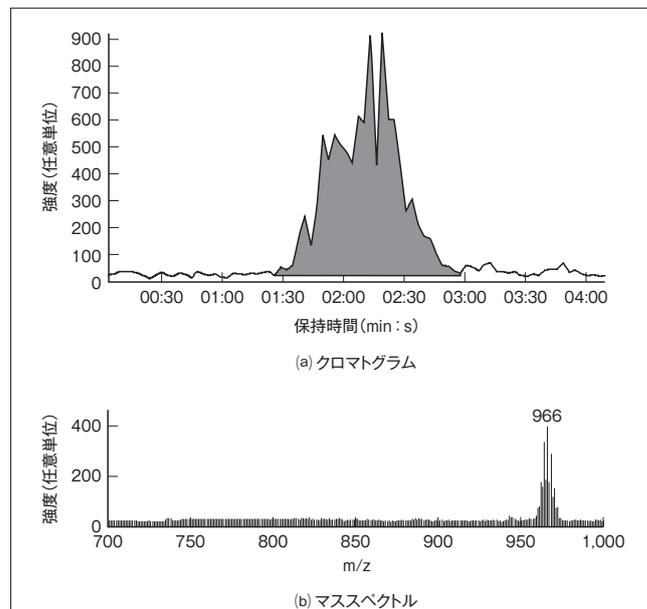


図3. DeBDE含有認証標準物質の測定結果 — DeBDE含有量が300 ppm程度であっても十分検出でき、クロマトグラムのピーク面積から濃度計算が可能である。

Results of chromatography and mass spectroscopy analysis of certified reference material containing DeBDE

あるXRF測定での誤差は一般に30%程度であり、IAMSではこれよりも小さい誤差レベルで2次スクリーニングが可能であると言える。PBBとPBDEのRoHS指令におけるしきい値は1,000 ppmであり、IAMSを用いた臭素系難燃剤の測定は、2次スクリーニング法として十分適用できることが確認された。

4 そのほかの臭素系難燃剤の測定

4.1 DeBBの識別⁽⁵⁾

汎用臭素系難燃剤の一つとして、TBBPA-BP (テトラプロモビスフェノールA-ビス(ジプロモプロピルエーテル))が挙げられる。TBBPA-BPの分子量は943.6であり、RoHS指令の対象成分であるDeBB (デカブロモビフェニル)の分子量943.2に非常に近いのでそのままでは分析できない。RoHS指令に対応するためには、“DeBBではない”ことの確認が必要となるが、通常のSCANモード(m/zの分解能が1)での測定ではこれらの2成分を識別することはできない(図4)。

高分解能モード(m/zの分解能が1/64)での測定からそれぞれの成分の精密質量数を比較することで2成分の識別が可能であるが、どちらか単独の成分のマスペクトルから精密質量数を求めることは質量分析計の安定性により難しく、測定ごとにDeBBの試薬を測定し精密質量数を比較する必要がある。このことから、高分解能モードを用いてDeBBとTBBPA-BPを識別する方法は効率的ではない。

そこで、2成分を識別する方法として、EI法によるフラグメントパターン解析から両成分を識別する方法を検討した。DeBB及びTBBPA-BPのEI法で測定したフラグメントパターンを図5に示す。DeBBとTBBPA-BPのマスペクトルを比べると、互いに異なるフラグメントピークパターンが確認される。

次に、両成分のフラグメントパターンを解析した結果について

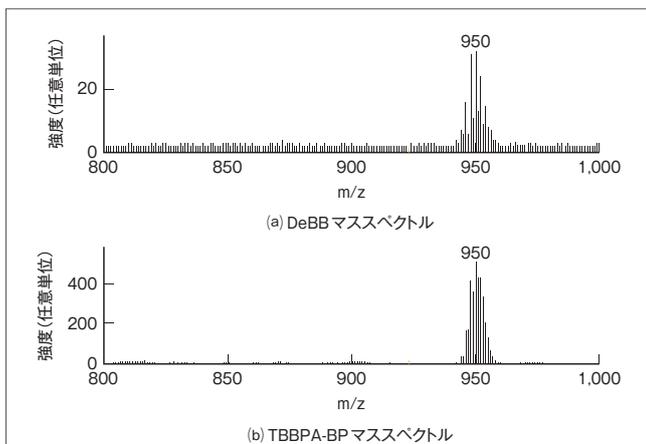


図4. DeBB及びTBBPA-BPの測定結果 — DeBBとTBBPA-BPの分子量は非常に近いので、これら2成分を識別することはできない。

Results of mass spectroscopy analysis of decabromobiphenyl (DeBB) and dibromopropyl ether (TBBPA-BP)

図6の構造式を用いて述べる。DeBBでは、m/z=943, 864, 783などに特徴的なピークが確認されるが、このうちm/z=943は分子イオンによるピークであり、m/z=864, 783などは臭素が脱離したことに起因するピークである。また、中央部分でのフラグメントに由来するピーク(m/z=472)も確認される。一方、TBBPA-BPでは、m/z=943, 743, 544, 529に特徴的な

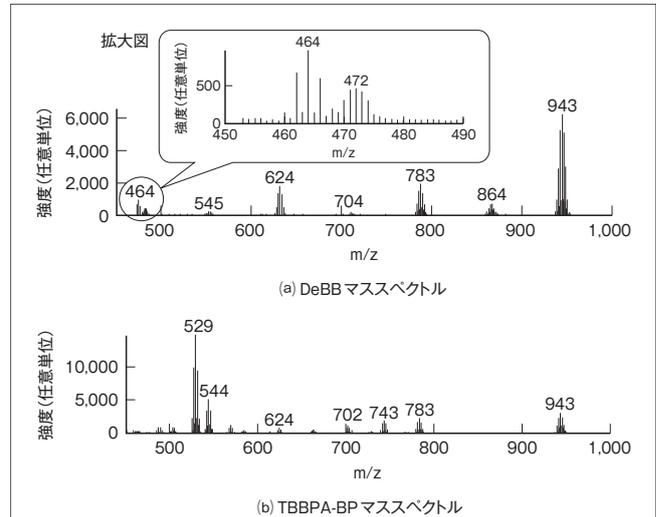


図5. DeBB及びTBBPA-BPの測定結果(EI法) — EI法で測定したDeBB及びTBBPA-BPのマスペクトルからは、互いに異なるフラグメントピークパターンが確認される。

Results of mass spectroscopy analysis of DeBB and TBBPA-BP measured by electron impact (EI) method

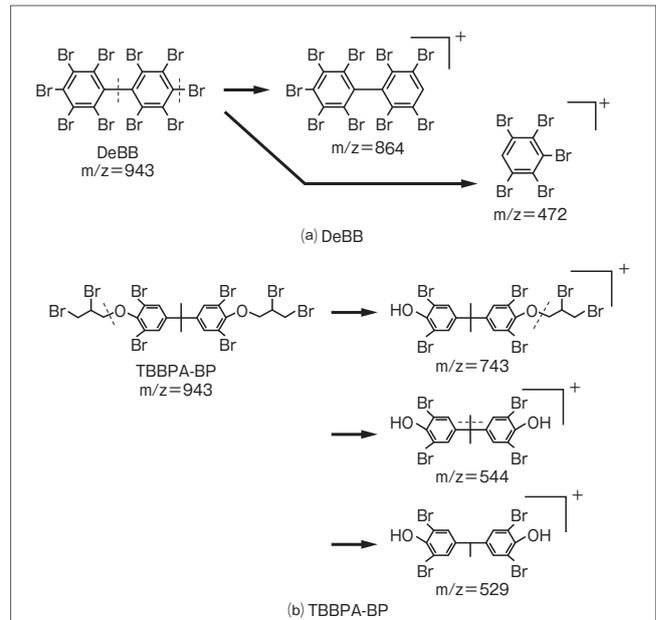


図6. DeBB及びTBBPA-BPのフラグメントパターン解析 — DeBB及びTBBPA-BPのフラグメントパターンは異なることから、両成分を識別することが可能となる。

Fragment patterns of DeBB and TBBPA-BP

ピークが確認される。このうち、 $m/z=943$ は分子イオンによるピークであり、それ以外のピークは図6に示す3か所のフラグメントに由来するピークであると考えられる。これらのフラグメントパターンの解析により、DeBB及びTBBPA-BPの識別が可能になった。

4.2 実試料の測定

XRF測定で臭素が検出され、臭素系難燃剤が添加されていると思われる樹脂試料3種類について、IAMSで測定した結果を図7に示す。それぞれ $m/z=551$, 958, 978に臭素系化合物特有のマススペクトルが確認された。臭素の安定同位体は ^{79}Br と ^{81}Br の2種類で、それらの存在比が約50%であることから、マススペクトルでは左右対称の同位体パターンが得られる。図7に示す各ピークは、その質量数から、TBBPA, EBTBPI (エチレンビステトラブプロモフタルイミド), 及びDBDPE (デカブ

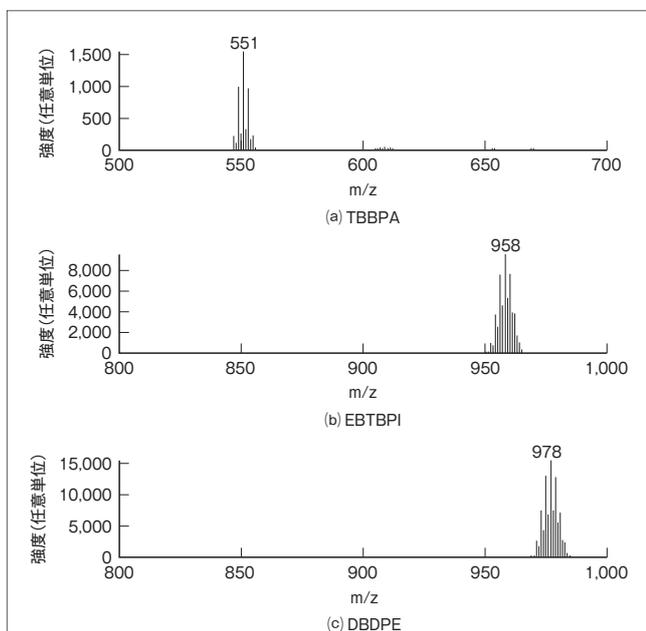


図7. 臭素系難燃剤含有試料の測定結果 — TBBPA, EBTBPI, 及びDBDPEなどの臭素系難燃剤成分もIAMSにより測定が可能である。

Results of mass spectroscopy analysis of several BFRs

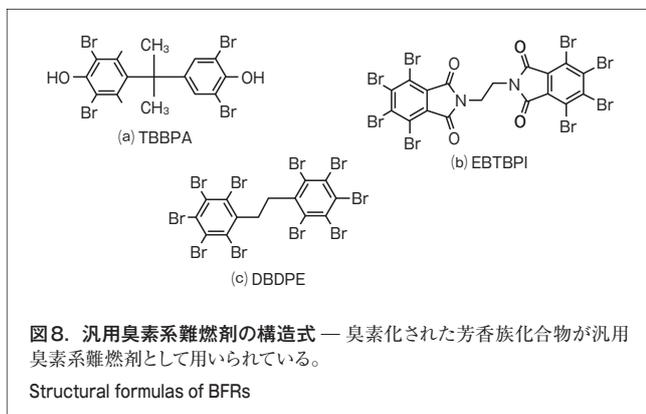


図8. 汎用臭素系難燃剤の構造式 — 臭素化された芳香族化合物が汎用臭素系難燃剤として用いられている。

Structural formulas of BFRs

ロモジフェニルエタン) であると考えられる。これらは図8に示す構造の汎用臭素系難燃剤であるが、EI法による測定及びフラグメントパターン解析からそれぞれの成分であることが確認された。これにより、RoHS指令対象成分だけでなく、そのほかの臭素系難燃剤成分についても、IAMSにより迅速に測定できることが確認された。

5 あとがき

RoHS指令に対応した臭素系難燃剤成分について、IAMSによる2次スクリーニング法を確立した。これにより、従来のGC-MS法と比べて、短時間で効率よく測定することが可能になった。(株)テルムは、この技術を用いた臭素系難燃剤の受託分析業務を2008年10月から開始した。

環境負荷の低減に向けた取組みは世界的に広まりつつあり、規制物質の数も増加していくことが予想される。今後は、REACH規制 (EUの化学品規制) の高懸念物質リストにも挙げられている有機すず化合物や塩素化パラフィン類に対しても、IAMSが簡易分析手法として適用されるよう用途を拡大していく。

文献

- (1) Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment.
- (2) IEC62321 FDIS Ed. 1.0: 2008. Electrotechnical products - Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers).
- (3) 塩川善郎. イオン付着質量分析法の開発. ぶんせき, 369, 2007, p.661 - 667.
- (4) Sato, Y., et al. A rapid analysis of polybrominated diphenyl ethers by ion attachment mass spectrometry. The Analyst, in press, 2009.
- (5) Oki, M., et al. "Evaluation of brominated flame retardants by ion attachment mass spectrometry". Dioxin2008, Birmingham, 2008-08, The National Organizing Committee, p.49.



沖 充浩 OKI Mitsuhiro

研究開発センター 機能材料ラボラトリー。
環境有害物質の分析技術の開発に従事。日本分析化学会
会員。

Functional Materials Lab.



近藤 亜里 KONDO Asato

研究開発センター 機能材料ラボラトリー。
有機材料の分析技術の開発に従事。日本分析化学会
会員。

Functional Materials Lab.



畑江 久美 HATAE Kumi

(株)テルム 環境エンジニアリング事業部 環境分析部。
環境中のダイオキシンの分析業務に従事。日本分析化学会
会員。

TERM Corp.