

# 加熱脱離質量分析計HM1000による フタル酸エステル類のスクリーニング検査

廣瀬 龍介\*1, 坂井 範昭\*2

## 1. はじめに

欧州連合 (EU) の特定有害物質規制である Restriction of Hazardous Substances (RoHS) の改正 (2011/65/EU) により、2019年7月以降フタル酸エステル類4種<sup>(\*)1</sup>が規制対象物質に加わる。フタル酸エステル類は樹脂やゴムなどに柔軟性をを持たせるために添加される可塑剤として使用されている。特に電線被覆材、電気絶縁テープ、包装用フィルムなどの塩化ビニル製品に多く使用されており、玩具、家電製品、エレクトロニクス製品から一般消費財にいたるまであらゆる製品の材料として活用されている。

RoHS 指令の改正により、一般消費者向け電子・電気機器は2019年7月から、医療機器は2021年7月から基準値を超える規制対象物質を含む製品を欧州市場に販売できなくなる。そのため各企業では、製品・部品などに含まれるフタル酸エステル類の含有状況の把握・管理への対応が必要となっている。

環境規制物質の管理方法として、まずスクリーニング検査を行い、基準値を超える、もしくは基準値付近の結果が得られた場合に詳細分析を行う方法が広く適用されている。RoHS 指令で求められている Cd (カドミウム) や Pb (鉛) などのスクリーニング検査用の装置として蛍光 X 線分析装置が広く普及しており、(株)日立ハイテクサイエンスでは環境規制物質管理の専用機を開発・販売してきた。

一方、フタル酸エステル類を測定する場合、従来の一般的な検査方法は有機溶媒による成分抽出などが必要なため「処理に時間がかかる」、「溶媒を多量に使用する複雑な装置のため専門知識が必要」といった課題がある。そこで、フタル酸エステル類を「迅速・簡単に測定できる」をキーワードに加熱脱離質量分析計 HM1000 を開発したので紹介する。

(\*)1 フタル酸エステル類 4 種：フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジソブチル (DIBP) の 4 種。最大許容濃度は 0.1wt% (1000ppm)。

## 2. 測定原理

図1に装置概観および測定原理の概要を示す。装置は、試料からフタル酸エステル類を気化させる試料加熱部と、気化したフタル酸エステル類をイオン化するイオン源部、およびイオン化された成分を分析する質量分析部で構成されている。また、オートサンプラーにより最大50個の試料の連続自動測定が可能である。

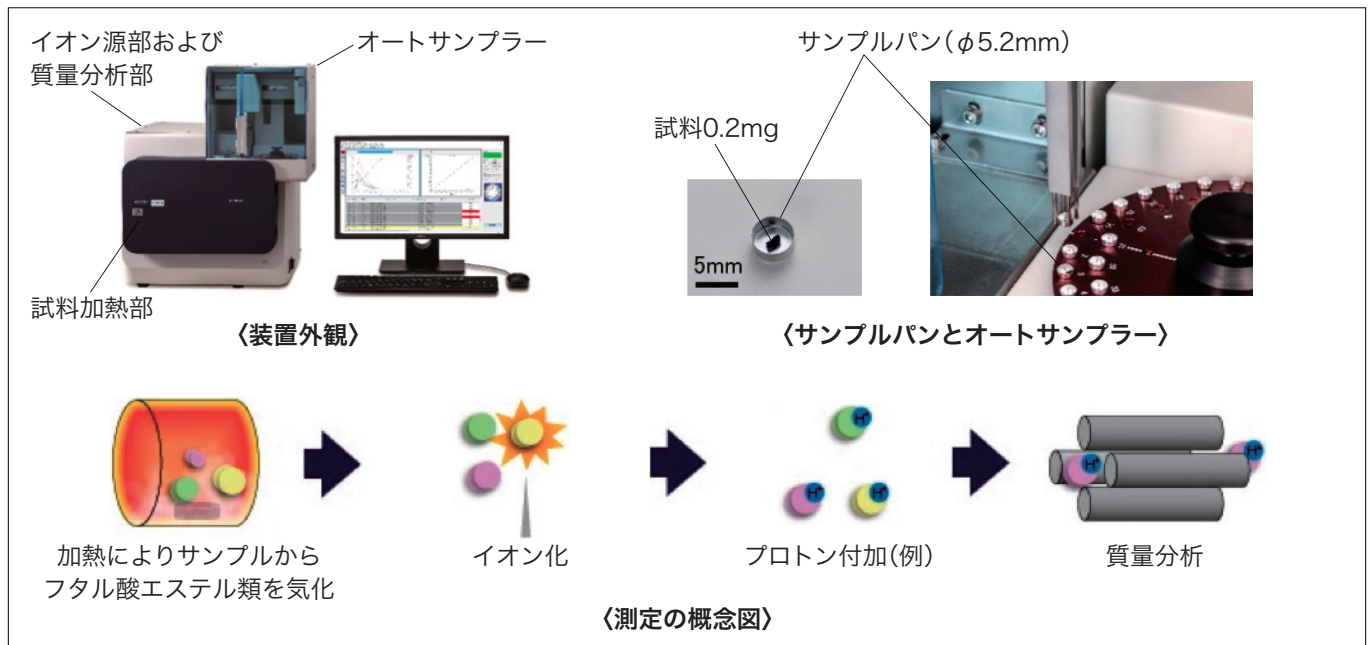


図1 装置概観および測定原理の概念図

試料は適量(0.2mg程度)に切り出し専用のサンプルパンにセットする。測定を開始するとオートサンプラーがサンプルパンを1つずつ取り上げて試料加熱部に搬送し、加熱部内で加熱された試料からフタル酸エステル類が気化する。気化したフタル酸エステル類はイオン源部にてイオン化し、質量検出部にて質量分析する。イオン化方法は放電針に電圧を印加し発生するコロナ放電を利用したイオン化法(大気圧化学イオン化法: APCI法)であり、プロトンを付加させてイオン化している。APCI法にはフラグメント化(分子内結合の開裂)しにくい特徴があるため、分子構造を壊すことなくイオン化でき、直接質量分析が可能である。

図2にフタル酸エステル類であるDBP, BBP, DEHP1000ppmのHM1000による質量スペクトルの一例を示す。それぞれプロトン付加したm/z279イオン(DBP), m/z313イオン(BBP), m/z391イオン(DEHP)が検出できていることが確認できる。

1試料の測定に要する時間は10分ほどで、オートサンプラーにより50個(標準物質を含む)の試料を約8時間で連続自動測定できる。サンプルの搬送から測定・定量・判定まで専用のソフトウェアで自動化されており、また、分析条件をユーザーが入力する必要がない。ユーザーはあらかじめ設定された測定レシピを設定するだけで連続測定が可能であるため、専門知識がなくてもフタル酸エステル類の有無を判定できる。

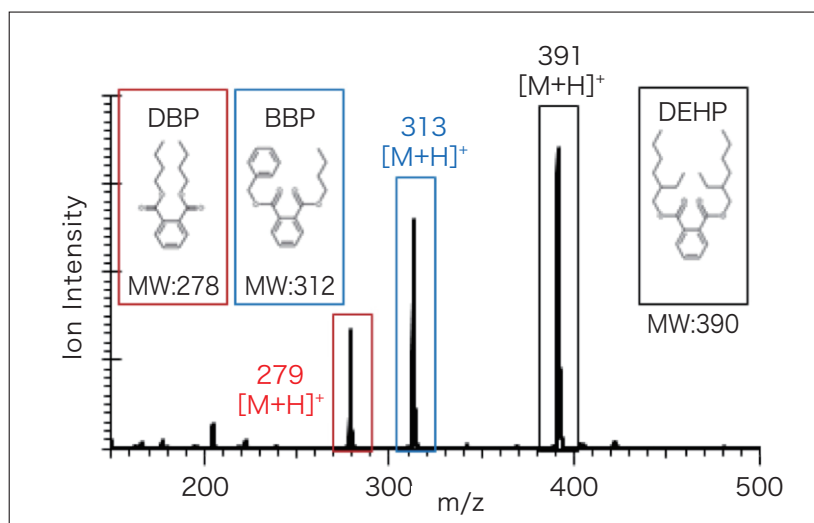


図2 フタル酸エステル類の質量スペクトルの一例

### 3. 測定事例

スクリーニング検査において求められる性能として、

- ①測定時間：できるだけ短時間で多数の試料を検査したい
- ②検出感度：測定精度を高め「判定不能(精密分析が必要)」となる結果を減らしたい

が重要である。HM1000において、これらの性能を確認した結果を紹介する。

#### 3-1. 測定時間

スクリーニング検査では、1検体あたりに要する検査時間を短縮して、短時間で多くの試料を検査したいというニーズがある。HM1000では、このニーズに応えるために、フタル酸エステル類の測定において1検体あたり10分以内というスループットを実現した。

測定時間を短縮するためには、試料を加熱して試料に含まれるフタル酸エステル類を完全に気化させるまでの時間を短縮する必要がある。試料に含まれるフタル酸エステル類の全量が検出できなければ正しい測定結果は得られないためである。HM1000は、固体試料中に含まれるフタル酸エステル類を7分の加熱時間でほぼ完全に気化できるよう高速で昇温できる試料加熱部を新規設計した。

HM1000で認証標準物質 NMIJ CRM 8152-a を測定した結果を図3に示す。グラフは横軸が測定開始からの時間、縦軸が各フタル酸エステル類のイオン強度を示す。この結果から、RoHS 指令で規制されるフタル酸エステル類の中でも最も気化しにくい DEHP でも、測定開始から7分後にはイオン強度が十分に小さくなっており、7分間の測定時間で試料中のフタル酸エステル類を十分に気化しきれることが確認できた。

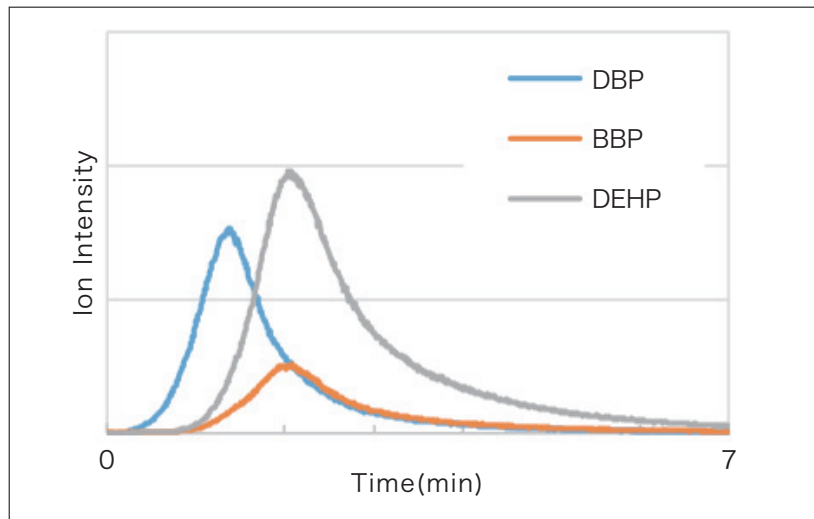


図3 NMIJ CRM 8152-aのイオン強度プロファイル

### 3-2. 検出下限

スクリーニング検査にはスループットの短縮が求められるが、どんなに短時間で測定できたとしても装置の検出能力が不足していると、多くの試料に対して合否が「判定不能」という結論となる。この場合、装置使用者は「判定不能」となった試料を、あらためて精密分析にかけ直して判定結果を確定しなければならない。つまりスクリーニング検査で判定できない試料の割合が増えると、判定結果を得るまでの時間とコストが増加してしまい、スクリーニング検査を行うメリットがなくなってしまう。

HM1000ではRoHS指令におけるフタル酸エステル類の規制値1,000mg/kgに対して検出下限100mg/kg以下を実現し、スクリーニング検査装置として求められる検出能力を満足した。

図4にフタル酸エステル類の含有濃度を変えた試料のイオン強度プロファイルを示す。測定試料は、ポリ塩化ビニル(PVC)溶液中にフタル酸エステル混合標準溶液を0mg/kg (BLANK)、100mg/kg、500mg/kg滴下した後、室温で溶媒を飛ばし乾燥させたものである。グラフは横軸が測定開始からの時間、縦軸が各フタル酸エステル類のイオン強度を示す。各フタル酸エステルも100mg/kg含有していれば、ピークとして明確に識別できることが分かる。

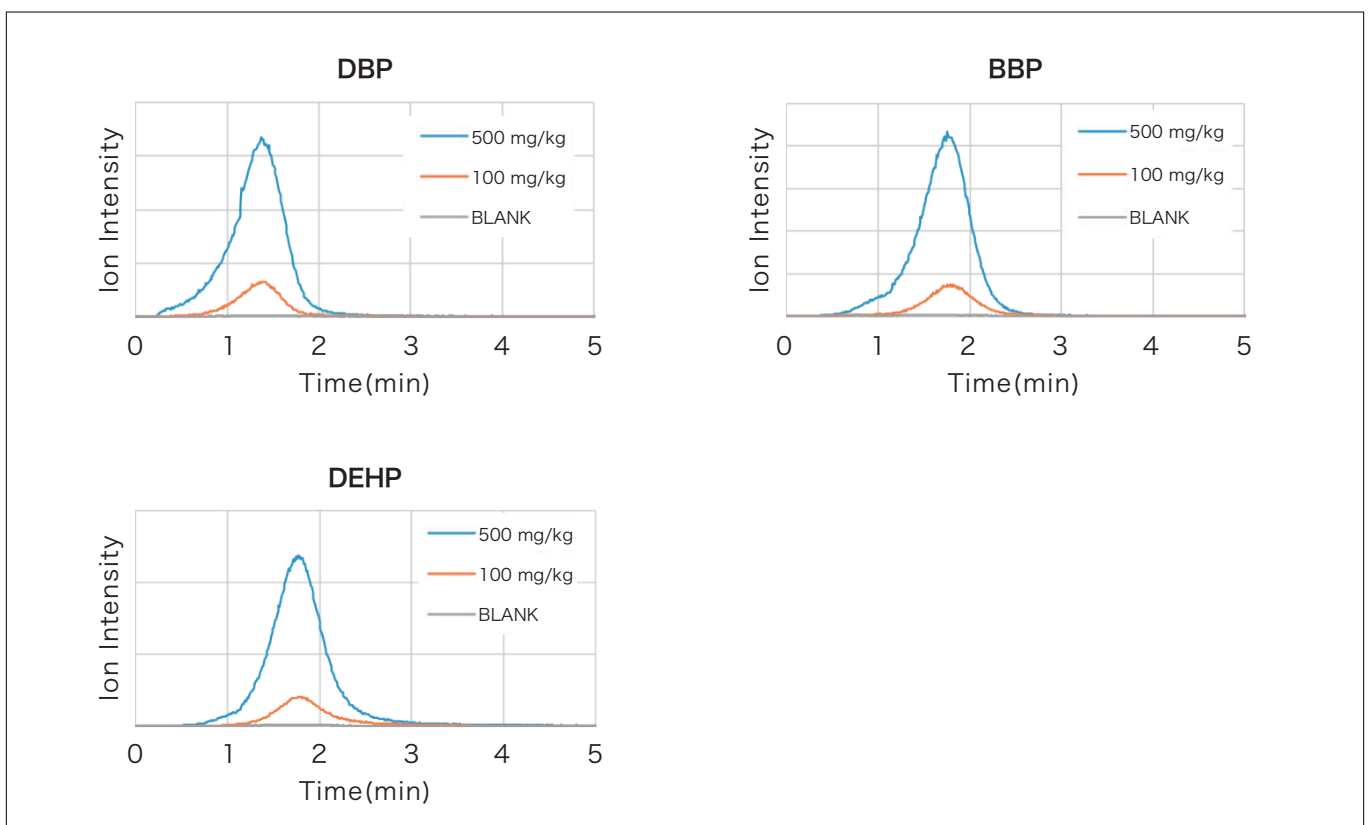


図4 フタル酸エステル類の各濃度におけるイオン強度プロファイル

## 4. おわりに

RoHS 指令の改定に伴い規制対象となったフタル酸エステル類を迅速・簡単に測定可能な加熱脱離質量分析計 HM1000 について、装置構成、測定原理、測定事例などについて紹介した。測定を簡便にしたことで専門知識がなくても測定可能な装置を実現している。また、1 試料あたり 10 分以内の測定が可能となっており、製品・部品メーカーにおけるフタル酸エステル類の検査工程の効率化およびコスト削減へ貢献できると期待している。

### 出典

月刊誌「工業材料」4月号掲載

### 著者紹介

<sup>1</sup> 廣瀬 龍介

(株) 日立ハイテクサイエンス 分析設計部

<sup>2</sup> 坂井 範昭

(株) 日立ハイテクノロジーズ バイオ分析システム製品本部 ライフメディカルセンター