

プラスチック中の臭素系難燃剤の分析

FT-IR ATR による簡易分析法の検討

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 IR/Raman 営業部
編集発行：マーケティング部

M05011

Key Words

- WEEE/RoHS
- 臭素系難燃剤
- FT-IR
- ATR

はじめに

2003年2月13日、EU(欧州連合)において、「廃電子電気機器指令(WEEE指令)」および「電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限(RoHS指令)」が公布された。WEEEでは、対象製品の廃棄物の量と有害性を低減することを目的とし、分別・回収システムの構築等が要求されている。RoHSでは、WEEEにおける10種類の適用対象製品群の内、8種類の製品群について、鉛、水銀、カドミウム、六価クロムの重金属類と、ポリ臭化ビフェニル(PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)といった計6種類の物質の使用が、2006年7月より規制される。規制物質の内、重金属類はEDXRF(エネルギー分散型蛍光X線分析装置)やICP-OES(ICP発光分光分析装置)、ICP-MSなどで検出・定量が可能であるが、PBBやPBDEではGC/MS(ガスクロマトグラフ質量分析装置)など分子構造を特定できる分析装置が必須となる。ここでは、FT-IR(赤外分光装置)を用いた臭素系難燃剤の簡易分析法を紹介する。

臭素系難燃剤

臭素系難燃剤は、プラスチックや不燃性の繊維製品などに使用されてきた。難燃性が要求される電化製品では、外装部や基板などに、添加剤としてPBDE(臭素数が1~10までの臭化ジフェニルエーテルの総称)やTBBPA(テトラプロモビスフェノールA)などが使用されてきている。2000年当時、欧州では臭素系難燃剤を使用したプラスチックの80%以上が廃棄(その内60%は回収)され、中でもPBDEを含むものは焼却やリサイクルの過程で、図1に示すように臭素化ダイオキシンが発生し、免疫系機能の低下など、生態系への悪影響が懸念されていた。

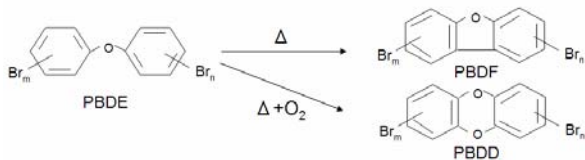


図1 ポリ臭化ビフェニル(PBDE)の有害性

2001年当時²⁾、世界で流通する臭素系難燃剤の内、約50%がTBBPA、約30%がPBDEであった。PBDEの中でも10置換体(Deca-BDE)の割合が高く、市販品の約80%を占めている。日本国内でのPBDEの使用量は、全生産量の0.1%にも満たないが、アジア全体では40%以上が消費されたと報告されている。

一方、PBBは、かつてABSやポリウレタン用難燃剤として使用されたが、1970年代の米国でのPBB汚染問題以降、世界的に製造が中止され³⁾、日本国内でも流通実績はない。

FT-IRによる簡易分析

RoHS対策のための分析手法では、EDXRFが一次スクリーニング装置として用いられるのが一般的である。この手法ではppmオーダーで有害元素を検出することが可能であるが、分子構造を特定することができない。そのため、臭素系難燃剤の種類を判別することが不可能である。そこで、EDXRFで基準値以上の臭素が検出された検体については、二次スクリーニングとして分子構造の識別が可能な、FT-IR(図2)を用いることが提案されている。



図2 FT-IR ATR システムの構成例 (Nicolet 380 FT-IR + Smart Orbit ダイヤモンドATR)

FT-IRによる分析法は、次のような長所がある。

- 1) 非破壊、サンプルの前処理が基本的に不要
- 2) 測定が迅速、およそ1分以内で分析可能
- 3) プラスチックの種類を同時に判別

FT-IRにATRアクセサリを搭載したシステムでは、電気製品の各種部材をそのまま、あるいは適当な大きさにカットしてクリスタルに密着させるだけで測定できる。操作やメンテナンスも容易なので、スクリーニング用分析装置として適している。

図3に、Deca-BDE含有ポリスチレンの分析例を示す。FT-IR ATR法での検出下限値は約3%と見積もられる(RoHS指令での基準値は均質材料で0.1%)、部材用の市販難燃性プラスチックには10%程度の難燃剤を含むものが多く、FT-IRでも十分に検出が可能であると言える。ただしプラスチックの種類によっては、材料そのもののIR光吸収が強く、分析が困難なものもある。Deca-BDEを3~12%添加した各種ポリマーを準備して検討したところ、ポリスチレンやABSの他、数種類の樹脂で判定が可能であることがわかった。

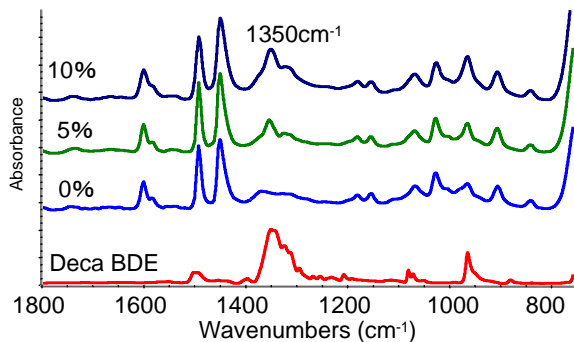


図3 FT-IR ATR によるポリスチレン中のDeca-BDEの分析例

市販電化製品の外装部の分析例

図4に、市販電化製品の外装プラスチック部の分析例を示す。各試料共、スペクトル分解能を 8cm^{-1} 、積算時間10秒で測定を行った。この実験では、新しく作製した難燃剤分析専用のソフトウェアを使用した。このルーチンは、FT-IR ATRスペクトルの測定後、データの質、プラスチックの種類、難燃剤の有無と種類の判定を自動で行い、図5のように最終結果を画面表示することが可能となる。受入検査等、品質管理での利用を考慮して、分析履歴を記録し、csvファイルで保存できるようになっている。

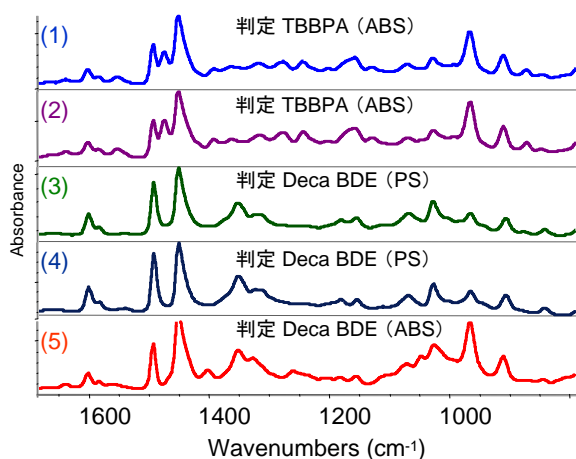


図4 市販電化製品の外装プラスチックの分析例
(1-4: PC用モニター、5: テーブルタップ外装)

実験結果として、3%以上の臭素系難燃剤を含む部材の多くに、TBBPA あるいは Deca BDE が検出された。FT-IRで検出できない微量の難燃剤を含むサンプルについては、溶解処理あるいはソックスレー抽出等の前処理(15~18時間程度)を行い、GC/MS (イオントラップ法によるGC/MS/MSを推奨)による精密な分析を行う必要がある。



図5 専用ソフトウェアによる判定画面

まとめ

プラスチック中の臭素系難燃剤は、複数の機器を用いることで効率よく分析できる。分析の流れをクリアにするため、図6に複数の装置による分析フローの例を示す。GC/MSによる分析の前に、EDXRFやFT-IRを用いて簡易分析を行うことで、分析時間の短縮に加え、規制物質あるいは非該当品であるかの早期判断が可能になると考える。

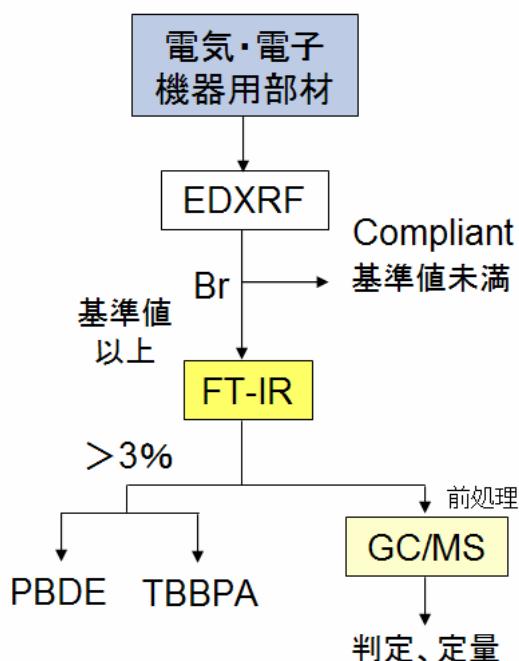


図6 臭素系難燃剤の分析フロー例

参考文献

- 1) An Introduction to Brominated Flame Retardants, Bromine Science and Environmental Forum, 2000.
- 2) Bromine Science and Environmental Forum, 21 Jan. 2003.
- 3) U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry 資料, Sep. 2002.

M05011

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

スペクトロスコピー営業本部
IR/Raman 営業部

横浜本社
045-453-9210

大阪支店
06-6863-1552

E-mail
info-jp@thermo.com

www.thermofisher.co.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.