

## ノート

プラスチック製品に含まれる臭素系難燃剤 (PBB・PBDE) の  
精密分析手法の最適化佐々木 直里<sup>\*1)</sup> 中澤 亮二<sup>\*2)</sup> 田中 真美<sup>\*2)</sup> 水越 厚史<sup>\*2)</sup>Optimization of precise analysis methods of brominated flame retardants (PBB・PBDE)  
in plastic productsNaori Sasaki<sup>\*1)</sup>, Ryoji Nakazawa<sup>\*2)</sup>, Mami Tanaka<sup>\*2)</sup>, Atsushi Mizukoshi<sup>\*2)</sup>

キーワード：臭素系難燃剤，RoHS指令

Keywords：Brominated flame retardants, RoHS

## 1. はじめに

近年，欧州ではRoHS指令において，6つの有害物質 (Pb, Cd, Hg, Cr (VI), PBB (ポリ臭化ビフェニル), PBDE (ポリ臭化ジフェニルエーテル)) の使用が規制されている。このうち，PBB及びPBDEは臭素系難燃剤の一種であり，幅広く使用されていたが，化学構造がダイオキシン類に類似しており，廃棄やリサイクル工程において臭素系ダイオキシン類を生成する事が懸念されている化合物である (図1)。国際規格であるIEC 62321にはRoHS指令における臭素系難燃剤の精密分析手法について，ソックスレー抽出-GC/MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) 分析法が記載されているが，分析対象物質が光や熱による脱臭素化が起きやすい事から再現性が課題とされており，現段階では参考法 (Annex) 扱いとなっている<sup>(1)(2)</sup>。そこで，より再現性のある分析手法を検討すると共に，前処理方法の効率化を検討したので報告する。

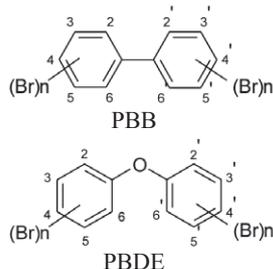


図1. 臭素系難燃剤の構造式

## 2. 実験方法

2.1 GC/MSによる分析条件の検討 規制されている臭素系難燃剤として最も使用されていたDecaBDE (DecaBromodiphenylether: BDE-209, Wellington社製) の標準溶液を用いてGC/MS (7890GC/5975MSD, アジレント・テクノロジー株式会社製) による分析条件を検討した。

2.2 前処理方法の検討 前処理方法の効率化を目的とし，IEC 62321に記載されているソックスレー抽出法と，

マイクロ波前処理装置による抽出方法の比較検討を行った。DecaBDE含有のポリスチレン製認証標準物質 (NMIJ CRM8108-b, 独立行政法人産業技術総合研究所製) を5 mm以下に粉碎後，約0.1 gを精秤し，抽出溶媒にヘキサンを用いて抽出を行った。それぞれ抽出工程後，溶媒を濃縮し，阻害物質の除去を行い，精製した検液をGC/MSにて定量分析し，DecaBDEの回収率を算出した。

2.3 各種樹脂標準試料を用いた抽出条件 臭素系難燃剤を含有しているプラスチックの母材種の違いによる溶出量の変動について検討を行った。抽出方法は第2.2項の結果をもとに選択した。使用する標準物質は，1) ポリスチレン製標準物質に加え，2) 塩化ビニル製認証標準物質 (NMIJ CRM8109-a, 独立行政法人産業技術総合研究所製)，3) ポリエチレン製認定標準物質 (ERM-EC590, Sigma Aldrich社製)，4) ポリプロピレン製認証標準物質 (ERM-EC591, Sigma Aldrich社製) とした。なお，3) 及び4) は目的物質であるDecaBDEに加え，Mono体からNona体までの臭素系難燃剤が含有しているが，今回は難燃剤として最も使用されていたDeca体を対象物質として回収率を算出した。

## 3. 実験結果

3.1 GC/MSによる分析条件の検討 GC/MSの分析条件を表1に示す。本条件を採用し，DecaBDE標準溶液を用い

表1. GC/MSの分析条件

装置	アジレント・テクノロジー株式会社製 7890GC/5975MSD
カラム	FrontalLab製Ultra ALLOY UA-PBDE (0.25 mm × 15 m × 0.05 μm)
昇温条件	80 °C (1 min) - 10 °C/min - 320 °C (2 min)
注入口温度	300 °C
イオン源温度	300 °C
インターフェース温度	300 °C
注入量	1 μL
スプリット比	20 : 1

事業名 平成24年度 基盤研究

\*1) 生活技術開発セクター

\*2) 環境技術グループ

て検量線を作成したところ、濃度とアバンダンスとの間に高い相関関係が得られた事から（決定係数0.9973）再現性のある分析結果が得られる条件であると判断した（図2）。また、抽出スペクトルから確認できる様に、DecaBDEのみが検出されている事から、本条件を利用したGC/MSによる分析手法では光や熱による脱臭素化は起きていない事が確認できた（図3）。

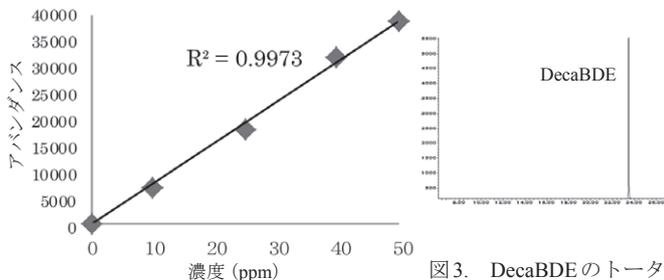


図2. DecaBDEの検量線

図3. DecaBDEのトータルイオンクロマトグラム

**3.2 前処理方法の検討** 前処理方法の違いによるDecaBDEの回収率を図4に示す。グラフより、マイクロ波抽出法での回収率は、IEC 62321に記載されているソックスレー抽出法と同等であった。また、抽出時間にソックスレー抽出法では15時間を要したのに対し、マイクロ波抽出法では35分と約1/30に短縮できた。更に、抽出に要した溶媒量はソックスレー抽出法ではヘキサン80 mLに対し、マイクロ波抽出法では10 mLであった。以上より、抽出工程にマイクロ波抽出法を採用する事で分析方法の効率化が可能である事を見出した。

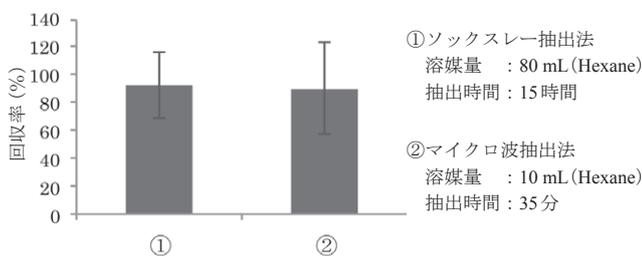


図4. 前処理方法の違いによるDecaBDEの回収率

**3.3 樹脂種がDecaBDEの回収率に及ぼす影響** 第3.2項で採用したマイクロ波抽出法を利用し、他樹脂種においても本抽出条件にてDecaBDEが高回収率で得られるかについて検討した結果を図5に示す。その結果、母材の樹脂種によって回収率が異なる事を確認し、更に抽出に使用する有機溶媒の種類が回収率に影響する事が確認できた。これは、抽出溶媒への各樹脂の溶解度が異なるためと考えられる。使用した樹脂種のうち、PVC（塩化ビニル製標準物質）、PE（ポリエチレン製標準物質）及びPP（ポリプロピレン製標準物質）は耐薬品性が高いとされる樹脂種であり、抽出工程後の樹脂分は溶解せずに固体もしくはゲル状となり抽出溶媒中に分散した状態であった。また、抽出溶媒に溶解したとしても、分析を阻害する残渣を除去する工程でDecaBDEがその残渣に取り込まれたものと考えられる。実際に、その残渣を燃焼イオンクロマトグラフィーによって全臭素を

測定したところ、回収されなかった臭素系難燃剤量に相当する全臭素が検出された。また、回収率低下のもう一つの要因として挙げられるのは、DecaBDEの脱臭素化が起きた事である。第3.1項に示した通り、GC/MSの分析中には測定試料の脱臭素化が起きていない事から、抽出工程中に脱臭素化が起きている事が推察された。実際に、抽出液を分析すると、一部で脱臭素化が起きており、特にTHFを抽出溶媒として使用した際の脱臭素化率が大きい事を確認した。以上より、母材の樹脂種及び使用する抽出溶媒種によって回収率が異なるため、分析条件の一律化は難しい事から、母材の樹脂種ごとに分析条件の検討が必要である事が示唆された。

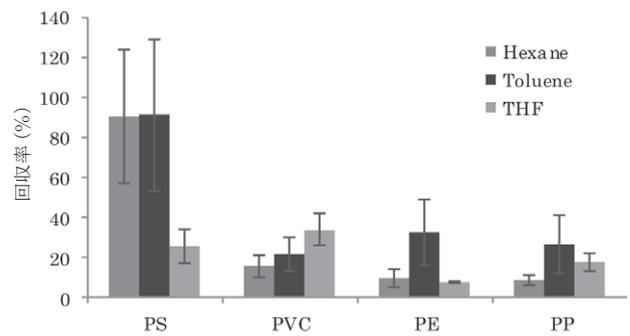


図5. 樹脂種の違いによるDecaBDEの回収率

#### 4. まとめ

プラスチック製品に含まれる臭素系難燃剤の効率的な分析方法を検討した結果、GC/MSによる分析条件は再現性のある結果が得られる事が確認された。また、分析手法の効率化を目的として、前処理方法としてマイクロ波抽出法の検討を行ったが、ポリスチレン製標準物質を対象物質とした際、IEC 62321に記載されているソックスレー抽出法と同等の結果が得られる事が確認できた。更に、ソックスレー抽出法より短時間、かつ少ない溶媒量で抽出可能である事を見出し、従来法より効率的な分析方法を確立した。しかし、本条件下で他樹脂種を分析対象として抽出を行うと、目的対象物質の回収率が低下する事が確認された。今後は、樹脂種ごとの分析条件の更なる検討を進め、精密性を向上させる予定である。

（平成25年7月20日受付，平成25年8月12日再受付）

#### 文 献

- (1) IEC 62321 Ed.1.0:2008. Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)
- (2) J. Pauwel, A. Lamberty, P. De Bievre, K.-H. Grobecker, C. Bauspies : Fresenius' J. Anal. Chem., pp.349, 409 (1994)
- (3) 中村洋：「分析試料前処理ハンドブック」，丸善株式会社 (2002)