

# 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析法 による樹脂中の赤リン分析技術の開発

飯田 益大\*・宮武 健一郎・木村 淳

Pyrolysis-Gas Chromatography Mass Spectrometry of Red Phosphorus in Resins — by Masuo Iida, Kenichiro Miyatake and Atsushi Kimura — Flame retardance is a very important property of polymer materials, and red phosphorus is often used as a flame retardant. Because red phosphorus contains a high level of elemental phosphorus, fire-retardant property can be obtained even when polymer materials are very lightly doped with red phosphorus. In material development, quality control, and material acceptance inspection of compound resins, it is important to qualitatively and quantitatively analyze red phosphorus contained. However, the method for analyzing red phosphorus in compound resins is not established yet, because it is very difficult to isolate red phosphorus from resins and also because red phosphorus has a low sensitivity to infrared absorption spectrometry, Raman spectrometry and X-ray diffraction. Pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry is used mainly for analyzing organic materials, but because red phosphorus sublimes, the authors found that it shows a characteristic mass spectrum in the pyrolysis-gas chromatography mass spectrometry. This method is expected to be used for analyzing other products containing red phosphorus.

## 1. 緒 言

樹脂材料は電線、通信ケーブルの被覆材料や各種機能部品、およびこれらを接合する接着剤などに広く使用されている。樹脂材料において、難燃性は非常に重要な性能であり、各種の難燃剤が配合されている。難燃剤として、リン系難燃剤が用いられるケースがあり、リン酸エステル系、含ハロゲンリン酸エステル系、ポリリン酸塩類系、赤リン系などが知られている。その中でも、赤リンはリン元素の含有率が高く、少量添加で難燃性を付与できる特徴がある。樹脂中の赤リンを定性・定量分析することは、材料開発、品質管理、受入検査などにおいて重要であり、有機リン系難燃剤の分析法は各種知られている。しかしながら、樹脂中の赤リン分析法は確立されていない。<sup>(1)~(4)</sup> 樹脂中の赤リンの分離回収が困難であること、赤リンが赤外吸収スペクトル測定、ラマン分光測定、X線回折に対して感度が低いことが、樹脂中の赤リンを定性・定量分析することを困難にしている。今回、煩雑な前処理を必要としない熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置による樹脂中の赤リン分析法の開発に取り組んだ。<sup>(5)</sup> 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析は、専ら有機物の分析に用いられる手法であり、赤リンなど固体無機化合物への分析事例はない。しかしながら、赤リンが昇華性を有することに着目し、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析にて、赤リンが特徴的なマススペクトルを示すことを見出し、樹脂中の赤リンが定性・定量できることを確認したので報告する。

## 2. 実 験

樹脂中の赤リン分析法を開発するにあたり、以下の試料を用意した。①赤リン（関東化学製：試薬）、②赤リン含有コンパウンド（EEA：エチレン-エチルアクリレート共重合体／水酸化マグネシウム／赤リン＝100／90／8.4）。実際の製品では、樹脂中に赤リンだけでなく、水酸化マグネシウムなどの無機化合物が多量に添加されている系が想定されるので、赤リンに加えて水酸化マグネシウムを多量に含むコンパウンドを検討試料として用いた。

これら試料について、赤外吸収スペクトル測定、ラマン分光測定、X線回折、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析という分析手法を用いて検討した。

赤外吸収スペクトル測定は、フーリエ変換型赤外分光分析装置：Nicolet社製Magna560を用いて、全反射法（ATR法）にて行った。試料に接触する結晶はダイヤモンドを使用し、分解能は4.0cm<sup>-1</sup>、測定波長範囲は4000～650cm<sup>-1</sup>、積算回数は16回とした。

ラマン分光測定は、ラマン分光分析装置：Kaiser optical systems社製HoloProbeを用いて、後方散乱測定法にて行った。励起波長はNd：YAG,532nm、レーザー照射強度は約1mW、分解能は5.0cm<sup>-1</sup>、測定波長範囲は4000～200cm<sup>-1</sup>、積算回数は16回とした。

X線回折は、X線回折装置：リガク社製RINT2500（CuK $\alpha$ ）を用い、定格出力40kV～200mAで行った。

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析は、熱分解装置：フロンティア・ラボ社製ダブルショット・パイロライザー、

ガスクロマトグラフ質量分析装置：Agilent社製5937Nを組み合わせて実施した。熱分解条件は、600℃×0.2minとした。ガスクロマトグラフ質量分析条件は、カラム：HP-5MS（内径0.25mm、膜厚0.25um、長さ30m）、カラム流量：Heガス1.0ml/min、カラム昇温：50℃→25℃/min→320℃→5min保持、測定モード：TICモード、マスレンジ：33～550m/zとした。分析試料量は0.1mgで実施した。

### 3. 結果と考察

**3-1 赤外吸収スペクトル測定** 赤リンの赤外吸収スペクトル測定を実施したが、**図1**に示すように赤リンに赤外吸収がなく同定困難であることを確認した。なお、2200cm<sup>-1</sup>近傍のピークは測定雰囲気中存在した二酸化炭素の吸収であり、赤リン由来の吸収ではない。

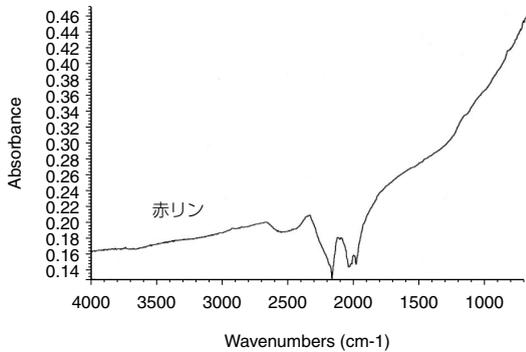


図1 赤リンの赤外吸収スペクトル

**3-2 ラマン分光測定** 赤リンのラマン分光測定を実施したところ、**図2**に示すように400cm<sup>-1</sup>近傍にラマンシフトが認められた。赤リン単体であれば、ラマン散乱光測定により同定できる可能性を示唆するデータではあるが、赤リン含有コンパウンドのラマンスペクトルは、樹脂由来の情報が支配的で、赤リン含有か否かの判断は困難である。

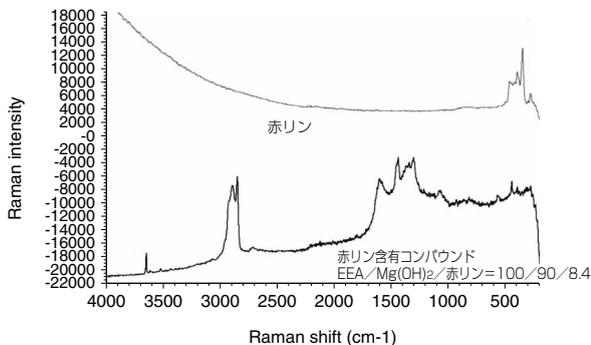


図2 赤リン及び赤リン含有コンパウンドのラマンスペクトル

**3-3 X線回折** 赤リンのX線回折測定を実施したところ、**図3**に示すように回折線を3本検出したが、これらの回折はいずれも非常にブロードであり、定性分析に用いるのは困難である。回折線がブロードになる要因として、結晶の不均一歪と結晶子サイズの影響が考えられる。次に、赤リン含有コンパウンドのX線回折測定を実施した。EEA/水酸化マグネシウム/赤リン=100/90/8.4と多量に水酸化マグネシウムを含んでいるため、水酸化マグネシウム由来のピークが支配的で、赤リン含有か否かの判断は困難である。

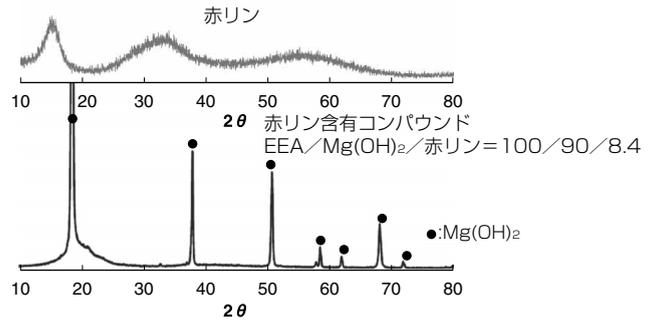


図3 赤リン及び赤リン含有コンパウンドのX線回折評価

**3-4 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析** 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析は、専ら高分子材料など有機物の分析に用いられる手法であり、赤リンなど固体無機化合物への分析事例はない。しかしながら、赤リンが昇華性を有することに着目し、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析にて、赤リンの分析が可能か検討した。

赤リン、赤リン含有コンパウンドの熱分解ガスクロマトグラムを**図4**に示す。赤リンにおいて、保持時間4.2分にピークが検出されることを確認した。**図5**に示すように、このピークのマスペクトルはm/z=(31),62,93,124であり、赤リン (P4=124, P=31) が熱分解したことを示唆するフラグメントパターンが得られている。酸素 (m/z=32)

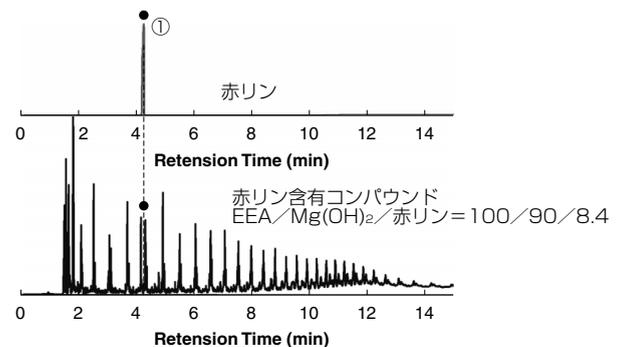


図4 赤リン及び赤リン含有コンパウンドの熱分解ガスクロマトグラム

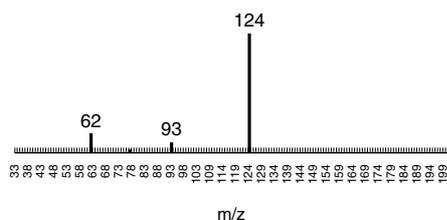


図5 赤リン (図4中のピーク①) のマススペクトル

の影響を除去するため、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析の測定条件をマスレンジ  $m/z = 33 \sim 550$  と設定しているため、 $m/z = 31$  は表示されていないが、 $m/z = (31)$ 、62,93,124 と  $m/z = 31$  ごとにピークを検出しており、赤リンの特徴を反映するマススペクトルが認められる。赤リン含有化合物においても、保持時間4.2分にピークが検出され、そのマススペクトルが  $m/z = (31), 62, 93, 124$  であることを確認できた。熱分解ガスクロマトグラフ質量分析により、赤リンが特徴的なマススペクトルを示すことを見出し、溶剤による分離回収など煩雑な前処理を必要としない化合物中の赤リン分析法を確立した。

図6に熱分解ガスクロマトグラフ質量分析による樹脂中の赤リン分析フローチャートを示す。また、表1に各種分

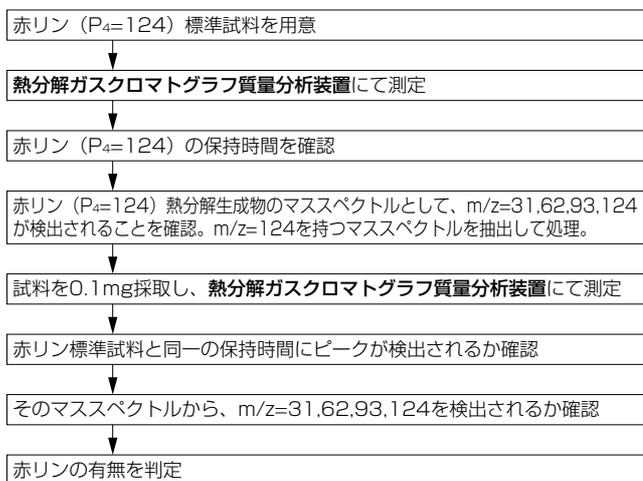


図6 樹脂中の赤リン分析フローチャート

表1 各種分析法による赤リン分析の可否

分析法	識別可否	
	赤リン単体	化合物中の赤リン
熱分解ガスクロマトグラフ質量分析	○	○
元素分析	×	×
赤外吸収スペクトル	×	×
ラマン分光測定	○	×
X線回折	×	×

析法による赤リン分析の可否をまとめて示す。熱分解ガスクロマトグラフ質量分析では、赤リン単体でも、化合物中の赤リンでも、溶剤による分離回収など煩雑な前処理を必要とせずに分析できるが、他手法では不可能であることが分かる。

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析にて赤リンが定性分析できることを明らかにしたが、その定量性についても検討した。EEA/水酸化マグネシウム/赤リン系で、その赤リン含有量を下記のように振った試料を作成した。

- EEA/水酸化マグネシウム/赤リン  
= 100/90/2.2 (赤リン含有量: 1.1wt%)
- EEA/水酸化マグネシウム/赤リン  
= 100/90/4.4 (赤リン含有量: 2.2wt%)
- EEA/水酸化マグネシウム/赤リン  
= 100/90/6.3 (赤リン含有量: 3.2wt%)
- EEA/水酸化マグネシウム/赤リン  
= 100/90/8.4 (赤リン含有量: 4.2wt%)

図7に示すように、樹脂中の赤リン含有量と熱分解ガスクロマトグラフ質量分析におけるピーク強度には良好な相関性があり、その相関係数は0.9781であった。これにより、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析にて赤リンが定性分析だけでなく、定量分析にも適用可能であることが判明した。

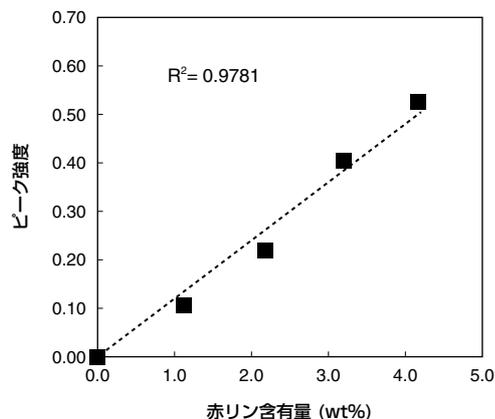


図7 熱分解GCMSによる赤リンの定量性評価

次に、熱分解温度が赤リンの検出に及ぼす影響を調査した結果を図8に示す。赤リン単体に対して、熱分解温度を300~600℃で測定したところ、450℃付近からピークが検出されはじめ、500℃以上になればピーク強度もほぼ一定となることを確認した。赤リンの昇華温度が400℃程度とされているので、妥当な結果と推察する。熱分解ガスクロマトグラフ質量分析は、専ら有機物の分析に用いられる手法であるが、固体無機物でも赤リンのように昇華性を有するものであれば、分析可能なことを示すデータと考える。なお、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析における一般的

な熱分解温度は600℃であり、樹脂を完全に熱分解できる温度である。図8に示すように、赤リン単体の分析であれば、500℃以上で分析可能であるが、樹脂の熱分解が不十分とならないよう考慮して、熱分解温度は600℃とすることが好ましいと考える。

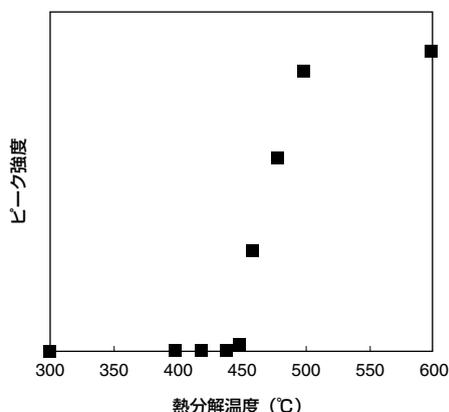


図8 熱分解温度とピーク強度の関係

#### 4. 結 言

高分子材料の難燃剤として赤リンが使用されるが、樹脂中の赤リンの分離回収が困難であること、赤リンが赤外吸収スペクトル測定、ラマン散乱光測定、X線回折に対して感度が低いことから、樹脂中の赤リンを定性・定量分析する手法は確立されていない。熱分解ガスクロマトグラフ質量分析は、高分子材料など有機物の分析に専ら用いられる手法であり、赤リンなど固体無機化合物への分析事例はない。しかしながら、赤リンが昇華性を有することに着目し、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析にて、赤リンが特徴的なマススペクトルを示すことを見出し、樹脂中の赤リンが定性・定量できることを確認した。本分析法は、溶剤による分離回収など煩雑な前処理を必要とせず、0.1mgレベルと非常に少ない試料量で分析できる特徴を併せ持つ。各種樹脂製品の材料開発、品質管理、受入検査などへの本分析法の活用が期待される。

#### 参 考 文 献

- (1) 西沢仁、「高機能・高付加価値ポリマーの開発現況」、プラスチックス vol.57, No.3, p.18~224 (2006)
- (2) 石川朝之、牧育広、武田邦彦、越塚朋和、「難燃性高分子材料としてのポリカーボネートの熱分解と難燃特性」、材料 vol.53, No.12, p.1301~1308 (2004)
- (3) 牧育広、木田伸也、越塚朋和、石川朝之、武田邦彦、「高分子の燃焼機構における酸化開始反応」、日本化学会講演予稿集 vol.84, No.2, p.1192 (2004)

- (4) 武田邦彦、三瓶友広、「高分子材料の熱分解過程と脱水素」、高分子加工 vol.50, No.6, p.266~276 (2001)
- (5) 飯田益大、宮武健一郎、木村淳、「熱分解 GCMS による樹脂中の赤リン分析法」、日本分析化学会第 56 年会講演要旨集 p.290 (2007)

#### 執 筆 者

飯田 益大\*：解析技術研究センター

宮武健一郎：解析技術研究センター 主査

木村 淳：解析技術研究センター グループ長 (工学博士)

\*主執筆者