

臭素系難燃剤、分析法

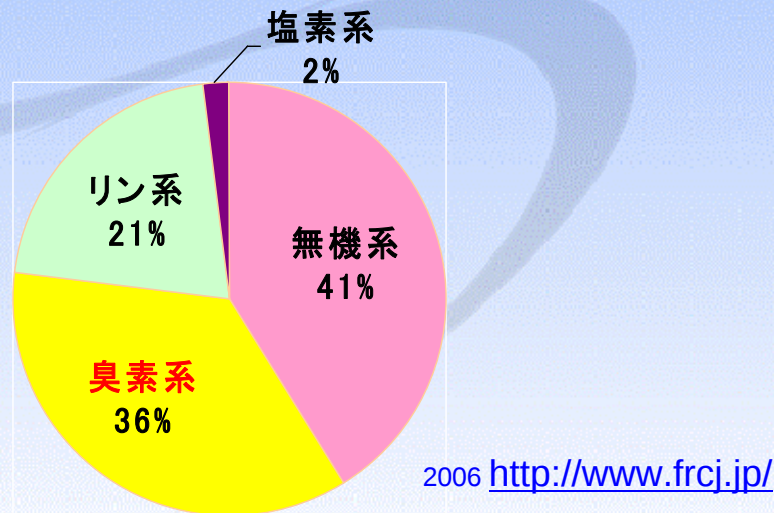
(株)ニッテクリサーチ 宮崎 徹

はじめに

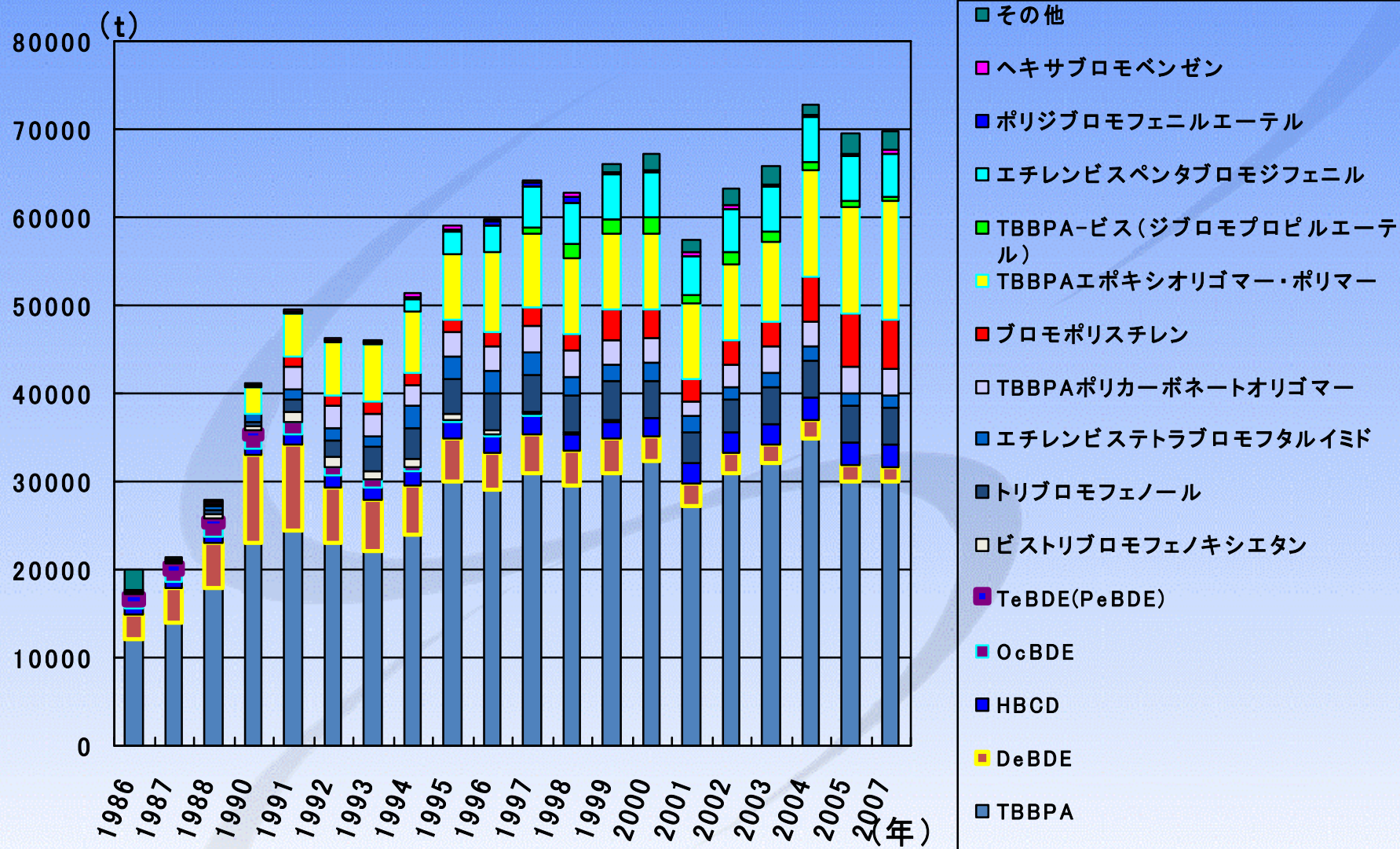
- 臭素系難燃剤について
- 国内の臭素系難燃剤の需要量
- 主要臭素系難燃剤
- 新規POPs物質への追加
- 環境媒体における検出状況
- 主な分析法
- 底質のPBDEsクロマトグラム例
- PBDEsのライフサイクル
- その他

臭素系難燃剤について

- 臭素系難燃剤は、現在75種程度
- 他の難燃剤に比べ、添加量が少なく、効率の良い難燃性が得られる。
- 最も多く使用されているのは、テトラブロモビスフェノールA(TBBPA)
(世界で約120,000t,アジアで90,000t)
- 禁止措置となっているものは3種類(PBB、PeBDE、OcBDE)



国内の臭素系難燃剤の需要量推移



化学工業日報社調査、ファインケミカル年鑑及び日本難燃剤協会(FRCJ)作成資料より作成

TBBPA

用途

- ◆ プリント基板・積層板
- ◆ 添加型用途—主にABS樹脂の筐体
- ◆ 臭素系難燃剤(エポキシオリゴマーの製造用反応原料等)

★家電製品(テレビ、掃除機、洗濯機等)

★事務通信機械(コピー機、コンピューター、プリンター、ファックス等)

★自動車、飛行機等

■ 第三種監視化学物質(化審法)

TBBA及びその派製品

Chemical name	CASNo.
3,5,3',5'-Tetrabromo-bisphenol A (TBBA)	79-94-7
TBBA, unspecified	30496-13-0
TBBA-epichlorhydrin oligomer	40039-93-8
TBBA-TBBA-diglycidyl-ether oligomer	70682-74-5
TBBA carbonate oligomer	28906-13-0
TBBA carbonate oligomer, phenoxy end capped	94334-64-2
TBBA carbonate oligomer, 2,4,6-tribromo-phenol terminated	71342-77-3
TBBA-bisphenol A-phosgene polymer	32844-27-2
Brominated epoxy resin end-capped with tribromophenol	139638-58-7
Brominated epoxy resin end-capped with tribromophenol	135229-48-0
TBBA-(2,3-dibromo-propyl-ether)=BDBPT	21850-44-2
TBBA bis-(2-hydroxy-ethyl-ether)	4162-45-2
TBBA-bis-(allyl-ether)	25327-89-3
TBBA-dimethyl-ether	37853-61-5

<http://www.frcj.jp/>



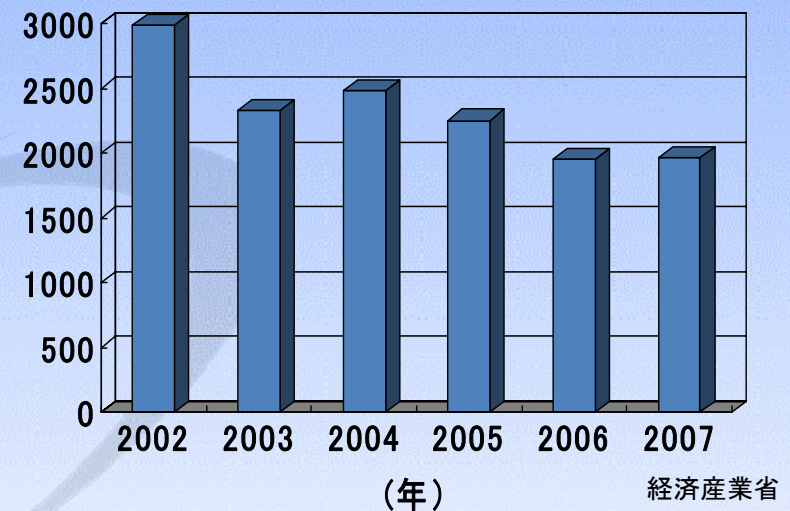
DeBDE

用途

- ◆電子電気機器のプラスチック(例えばTVの筐体)
- ◆輸送機器(自動車、航空機)
- ◆建設資材(電線、ケーブル、管)
- ◆繊維用

- 第一種指定物質(化管法)
- 第二種監視化学物質(化審法) (t)

DeBDE 製造輸入量



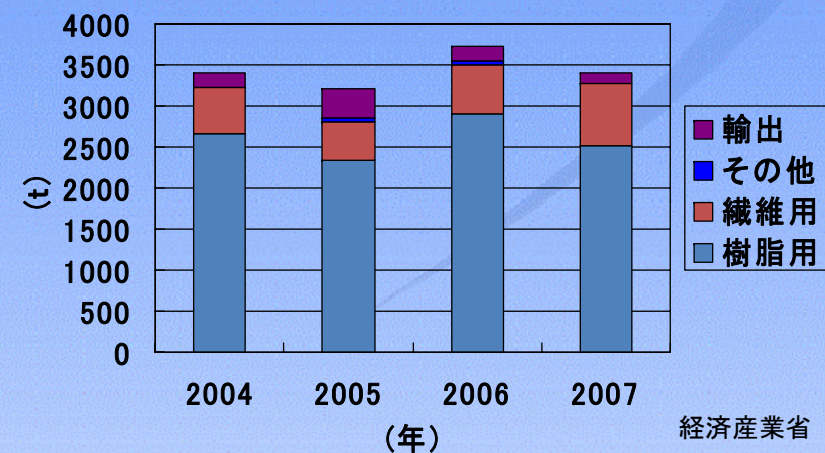
HBCD

用途

- ◆ ポリスチレン(PS)発泡断熱材
- ◆ 繊維
- ◆ 高耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)

- **第一種監視物質(化審法)**
難分解・高蓄積性物質とされ2004年4月指定

HBCD製造・輸入量



新規POPs物質の追加

ストックホルム条約第4回締約国会議(H21.5.3～5.8)

◆COP4 において追加された物質

●付属書A

クロルデコン、リンデン、テトラ・ペンタブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモビフェニル、ヘキサ・ヘプタブロモジフェニルエーテル、 α -ヘキサクロロシクロヘキサン(α -HCH)、 β -ヘキサクロロシクロヘキサン(β -HCH)

●付属書B

ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩、パーフルオロオクタンスルホン酸フルオリド(PFOS 及びその塩、PFOSF)

●付属書A及びC

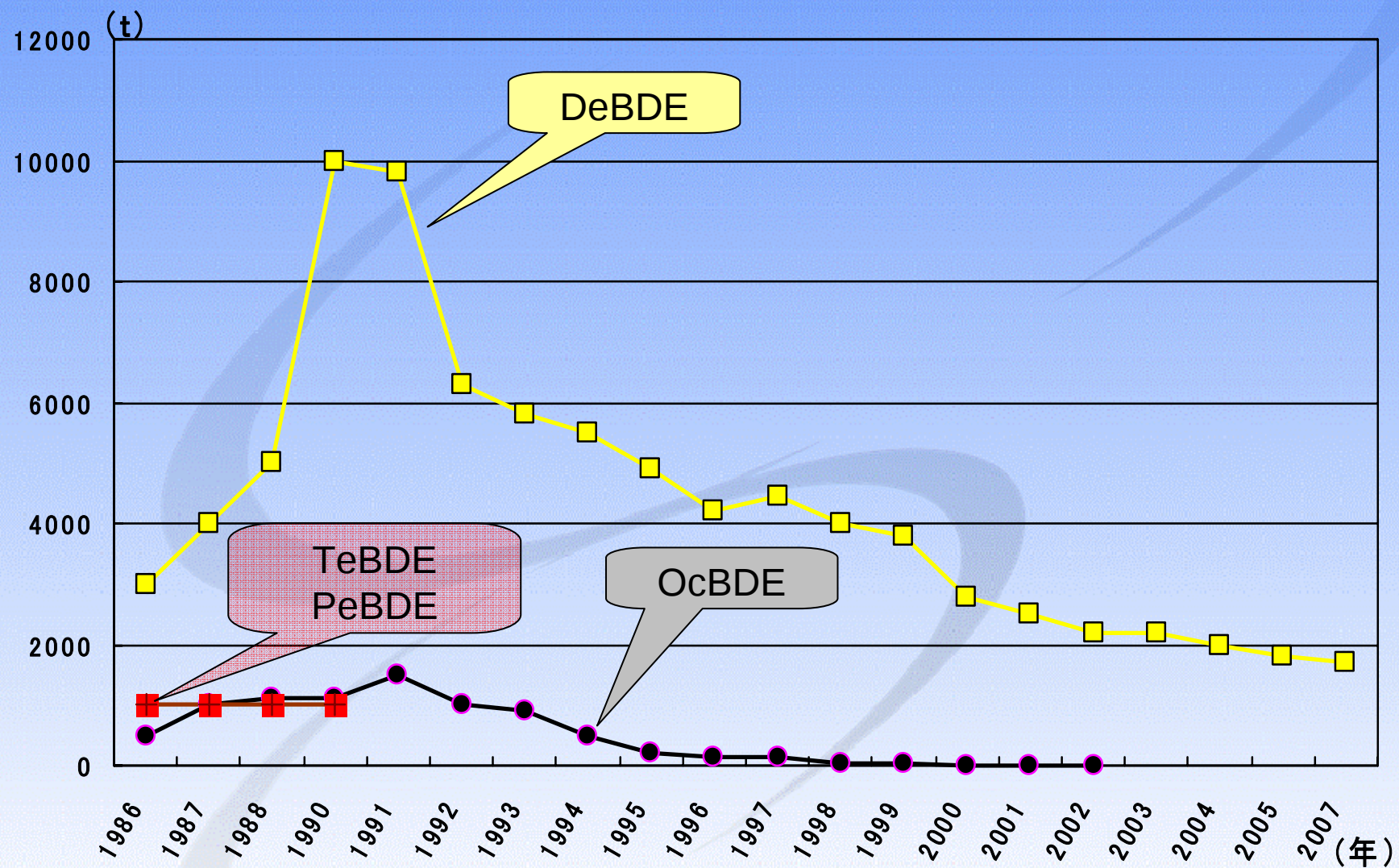
ペンタクロロベンゼン

第一種特定化学物質に指定(H22.4目処)

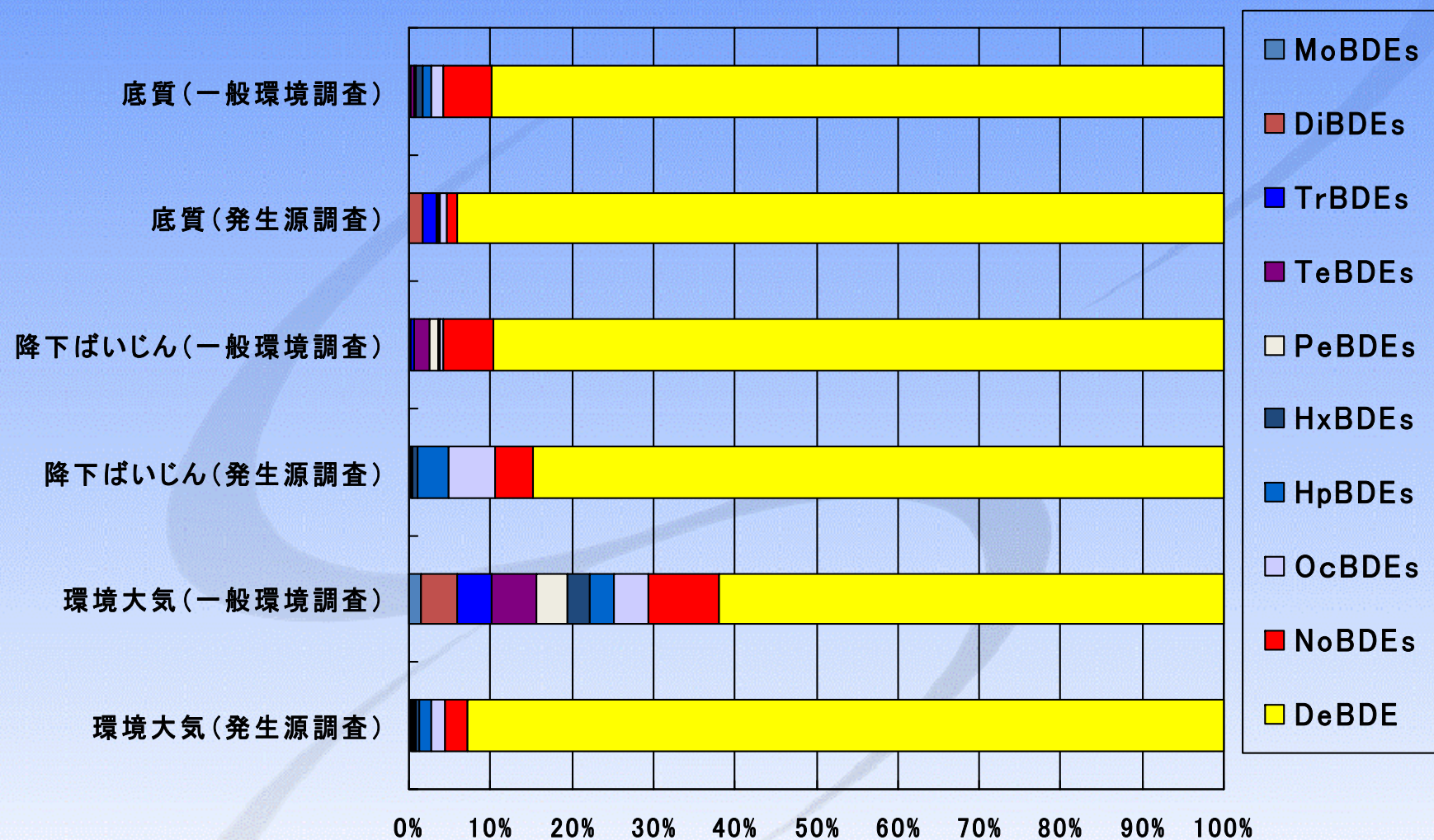
テトラブロモ(フェノキシベンゼン)(別名テトラブロモジフェニルエーテル)

- ペンタブロモ(フェノキシベンゼン)(別名ペンタブロモジフェニルエーテル)
- ヘキサブロモ(フェノキシベンゼン)(別名ヘキサブロモジフェニルエーテル)
- ヘプタブロモ(フェノキシベンゼン)(別名ヘプタブロモジフェニルエーテル)

国内のPBDEsの需要量推移



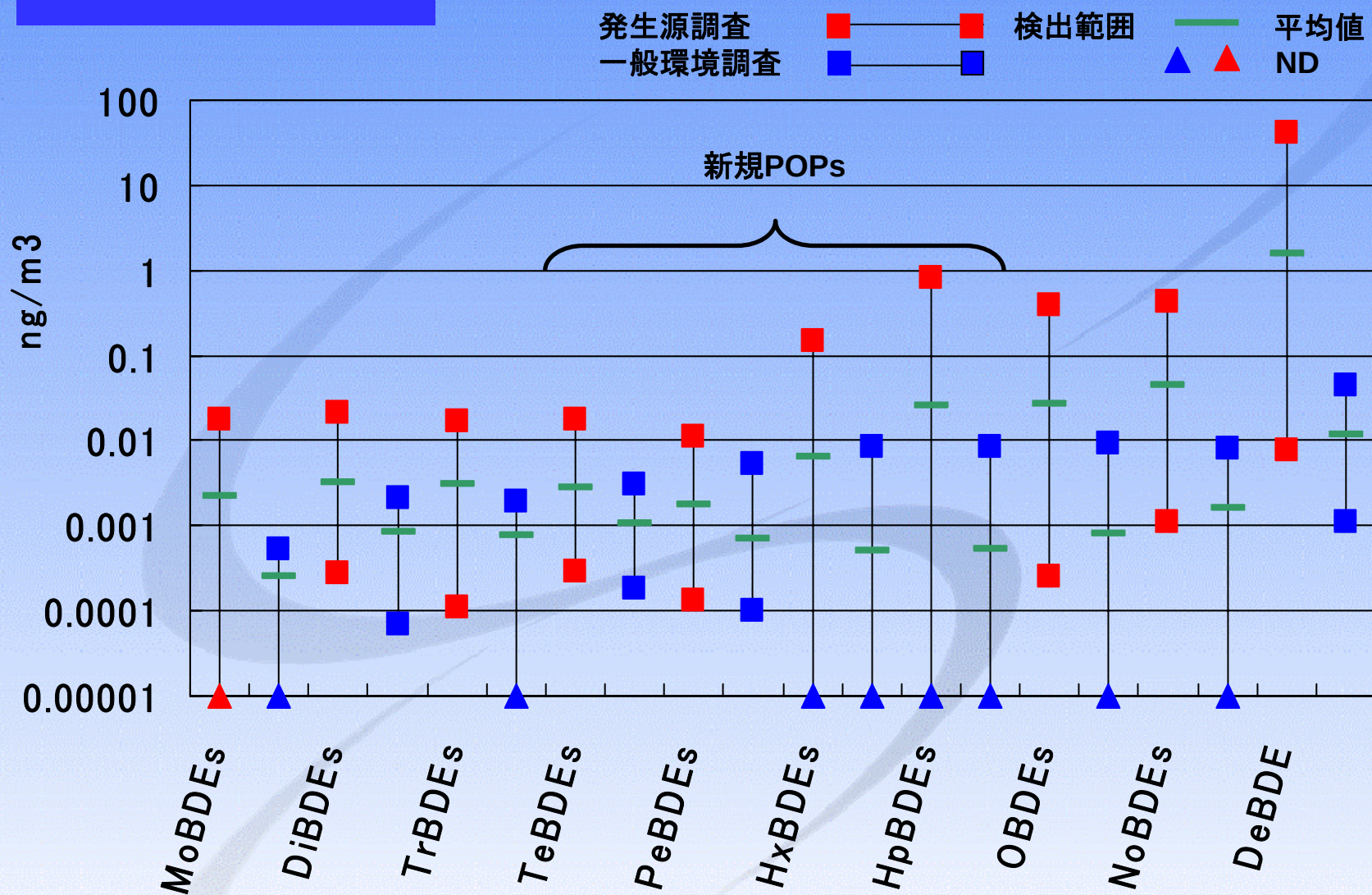
環境媒体におけるPBDEs検出状況(同族体比率)



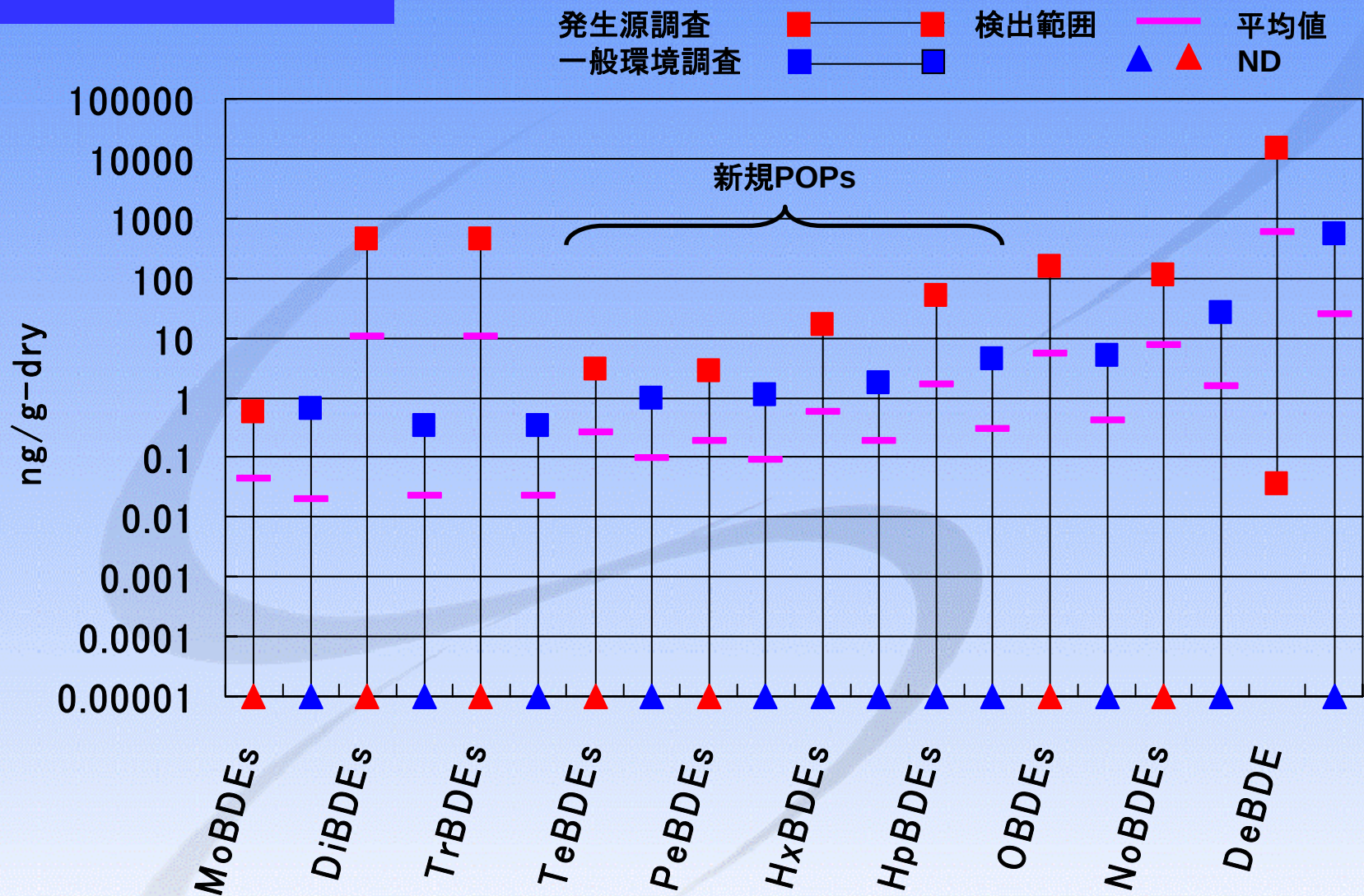
※1 一般環境調査:平成15年度～平成18年度臭素系ダイオキシン類に関する調査結果(環境省環境保健部環境リスク評価室)

※2 発生源調査:平成15年度～平成17年度臭素系ダイオキシン類排出実態調査(環境省 水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室)

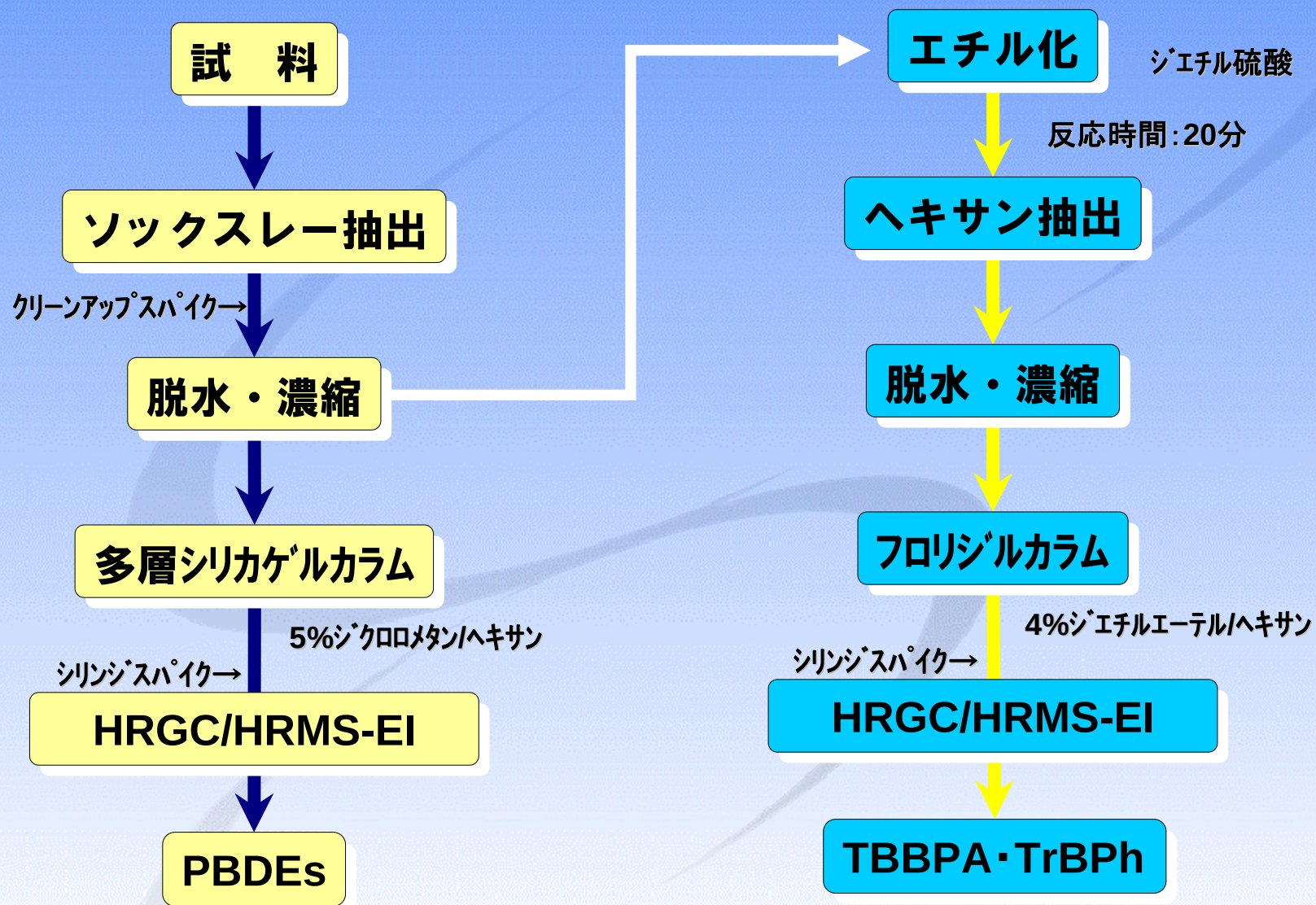
環境大気中のPBDEs検出濃度



底質中のPBDEs検出濃度



主な分析法(PBDEs・TBBPA・TrBPh)



主な分析法(HBCD)



臭素系難燃物質の一斉分析(例)

LC/MS/MS: APCI Negative

以下の物質の一斉分析例がある。

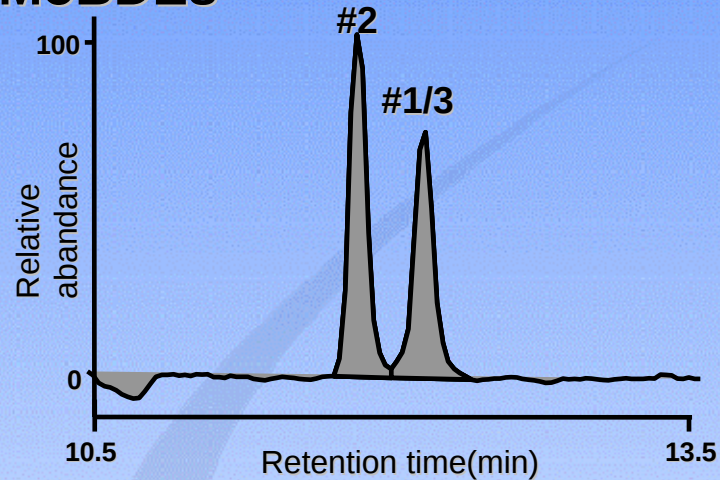
- ・テトラブロモビスフェノールA (TBBA)
- ・トリス(ジブロモプロピル)イソシアヌレート (TDBPIC)
- ・2,4,6-トリブロモフェノール (TrBPh)
- ・ヘキサブロモシクロドデカン (HBCD)
- ・デカブロモジフェニルエーテル (DeBDE)
- ・TBA-ビス(2,3-ジブロモプロピルエーテル) DBP-TBBA
- ・ヘキサブロモベンゼン (HBBz)

異性体の分離 (α · β · γ · δ · ε)

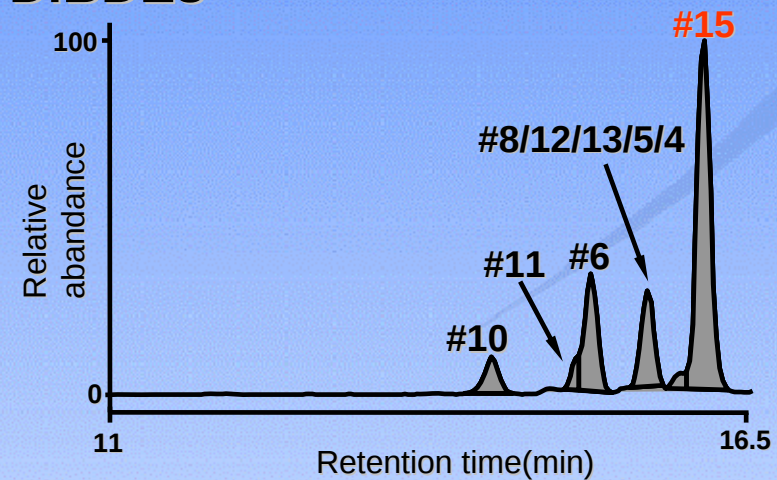
底質試料のクロマトグラム例 (PBDEs-1)

※赤色の#IUPACNo.は、検出例の多い異性体を示す

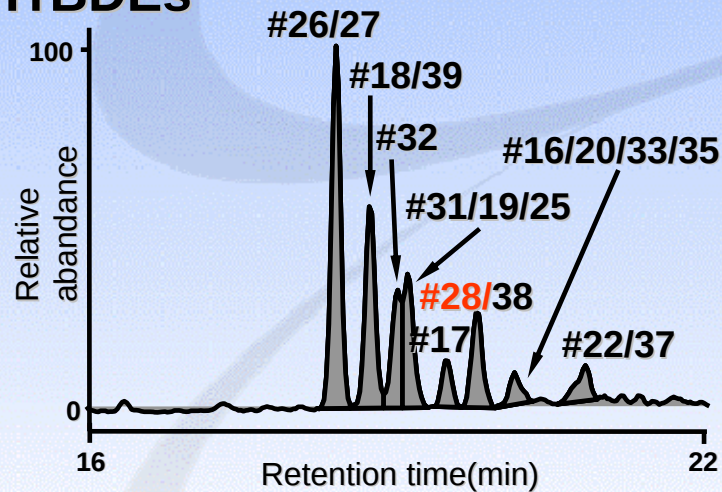
MoBDEs



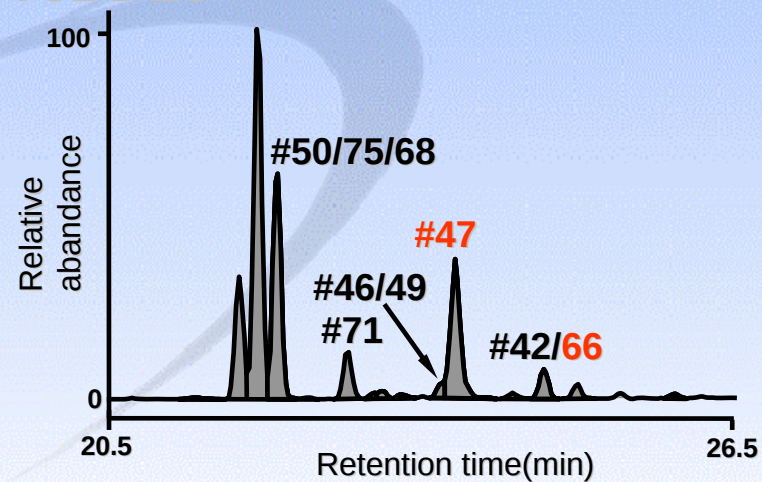
DiBDEs



TrBDEs

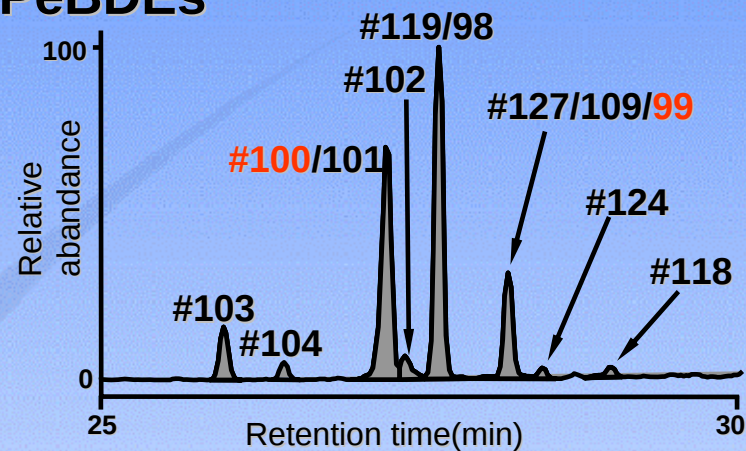


TeBDEs #53



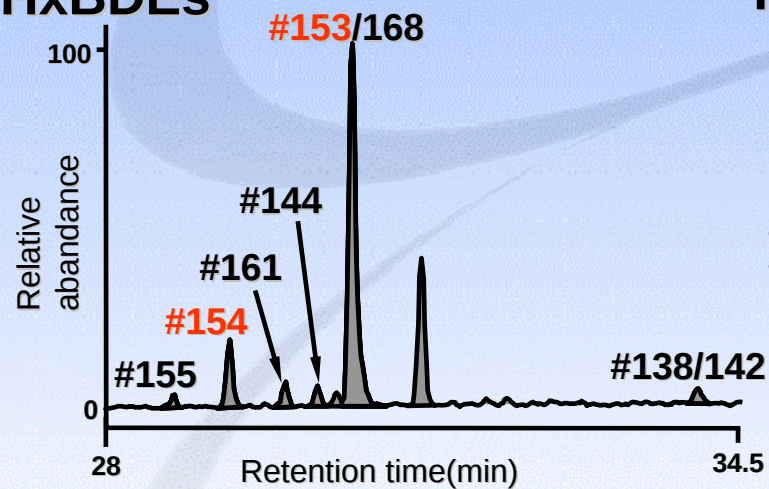
底質試料のクロマトグラム例 (PBDEs-2)

PeBDEs

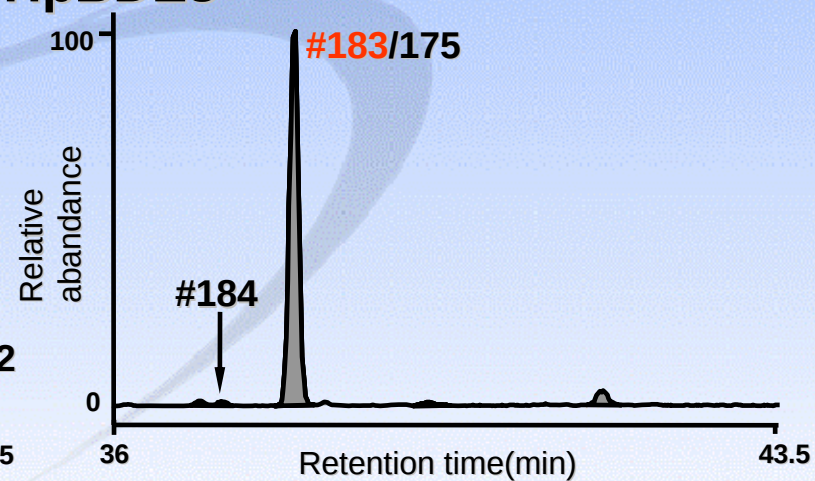


DB-17HT
(30m × 0.25mm id. × 0.25 μm)

HxBDEs

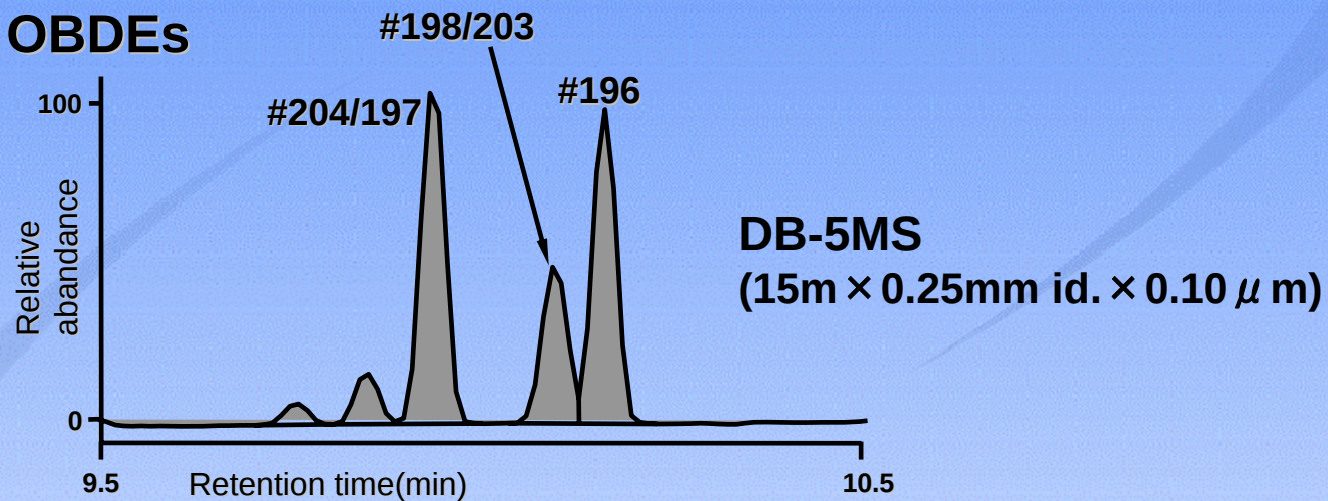


HpBDEs

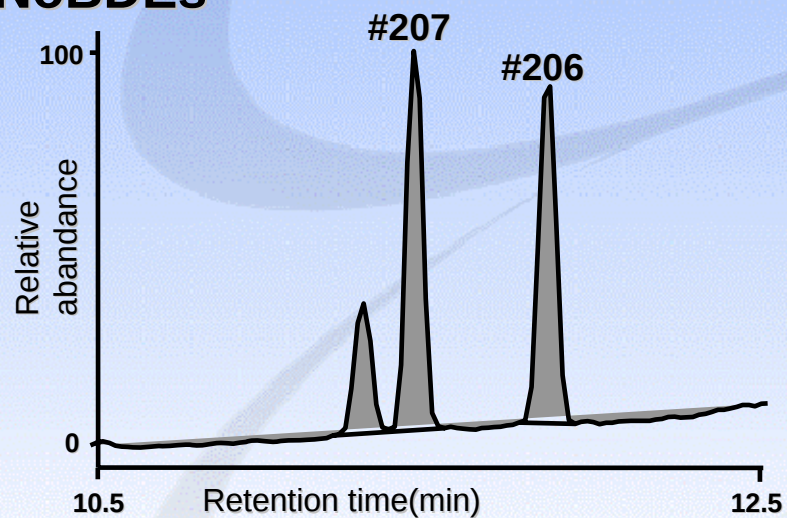


底質試料のクロマトグラム例 (PBDEs-3)

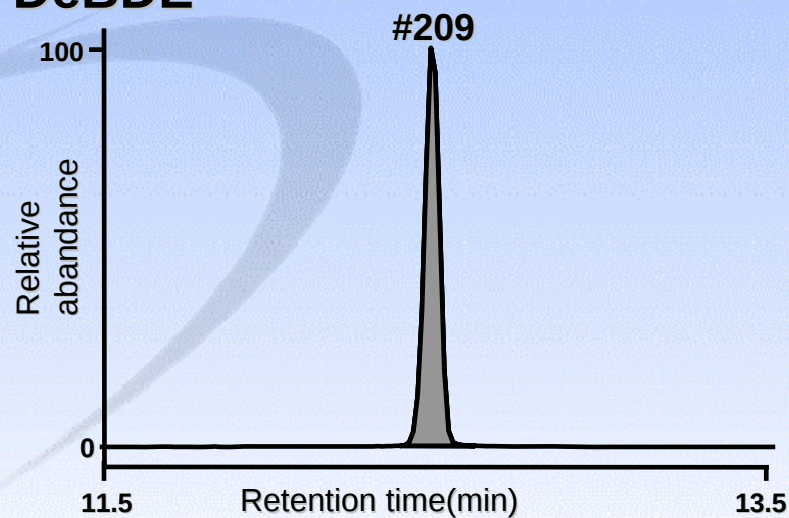
OBDEs



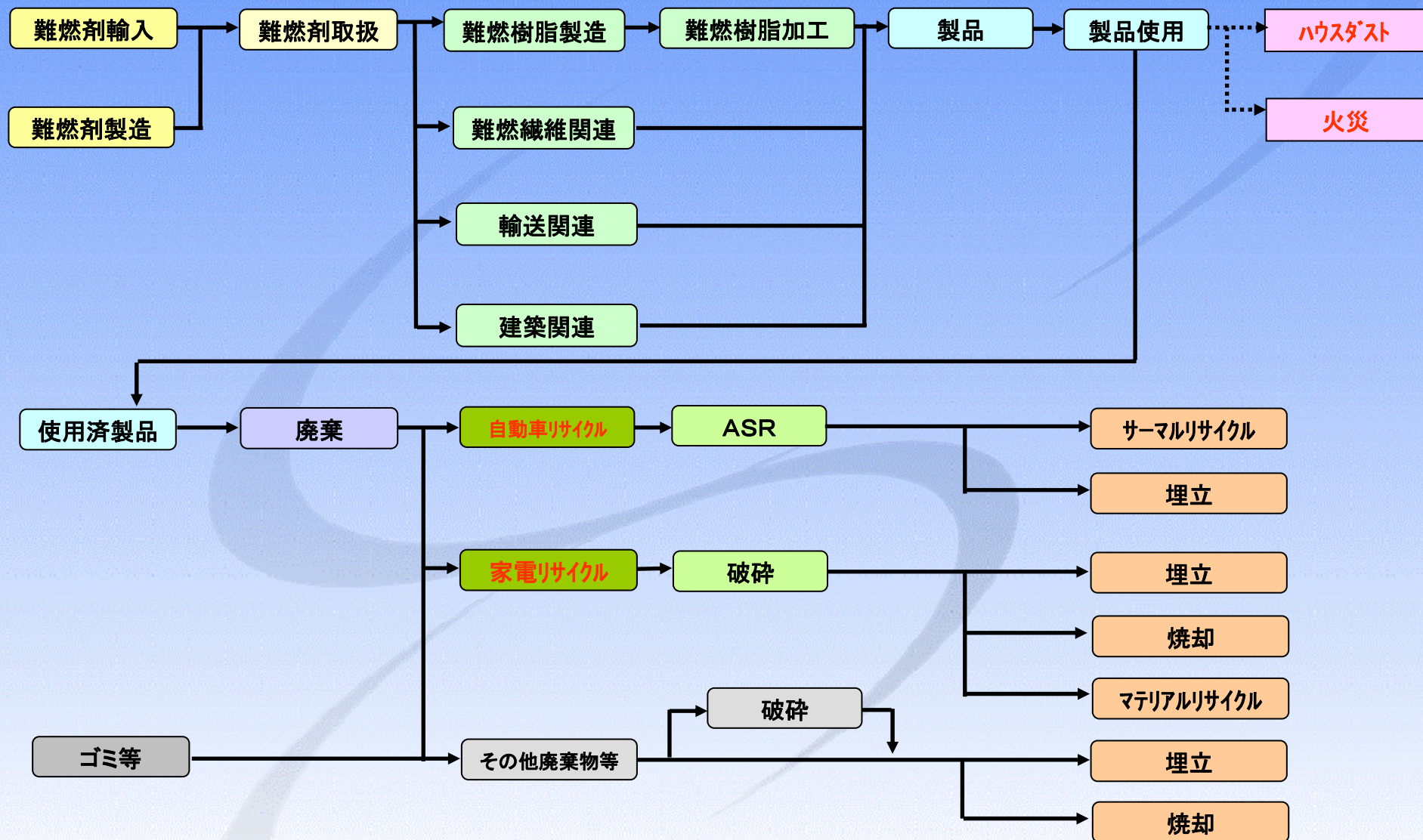
NoBDEs



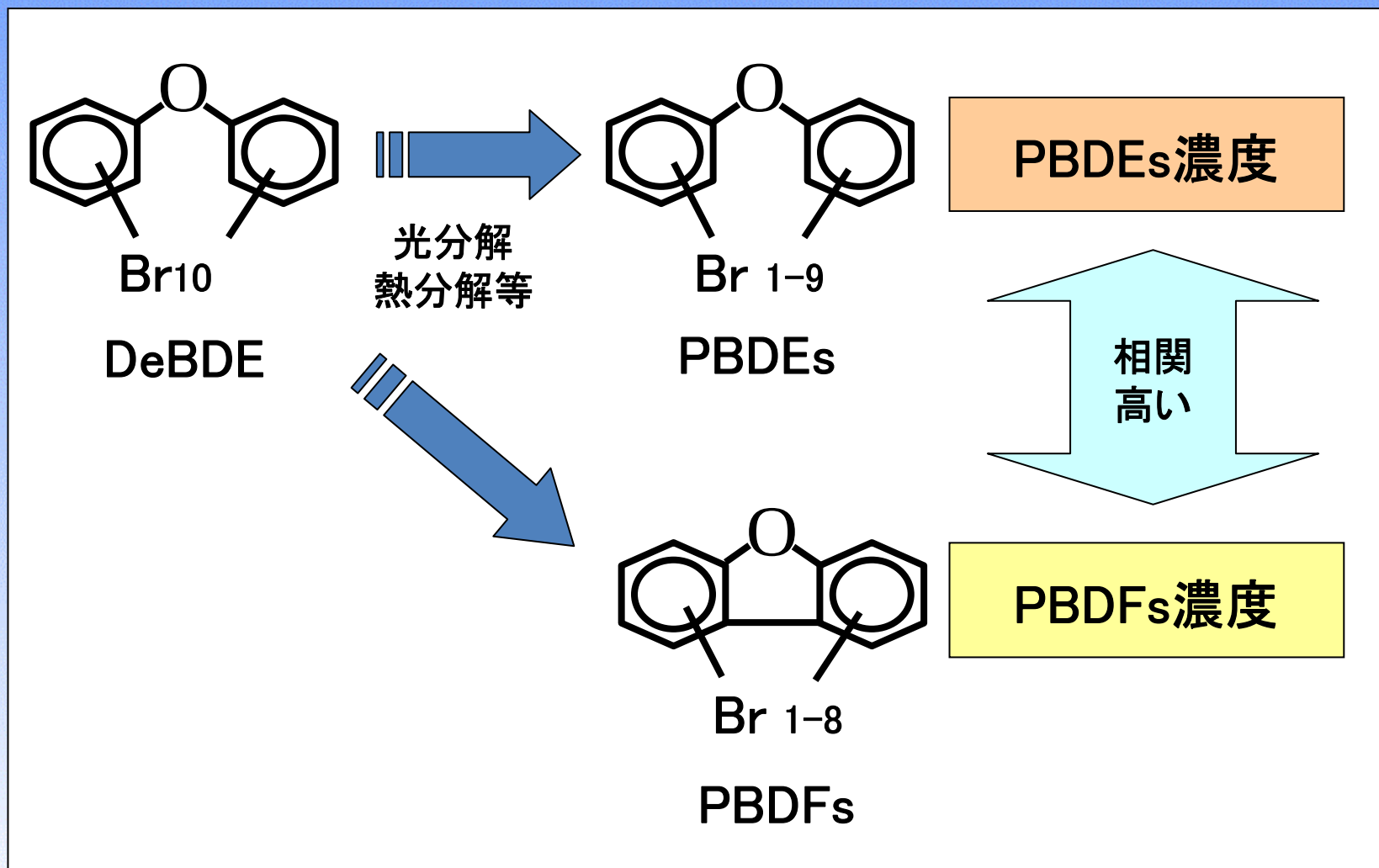
DeBDE



PBDEs (DeBDE) ライフサイクル

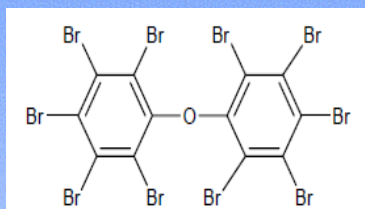


DeBDEの脱臭素化による影響

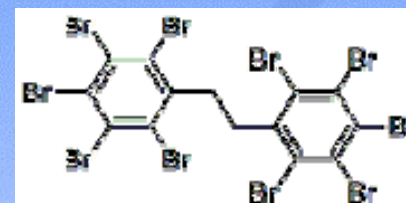


代替品化

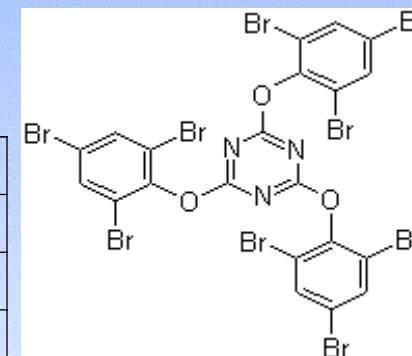
DeBDE



EBPBP: Ethylene bis (pentabromophenyl)



2,4,6-Tris-(2,4,6-tribromophenoxy)-1,3,5-triazine

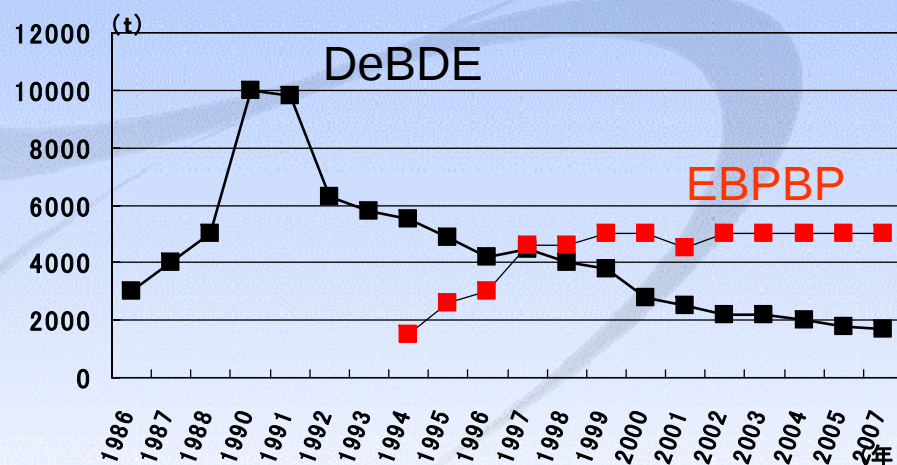


臭素系難燃剤

難燃性？

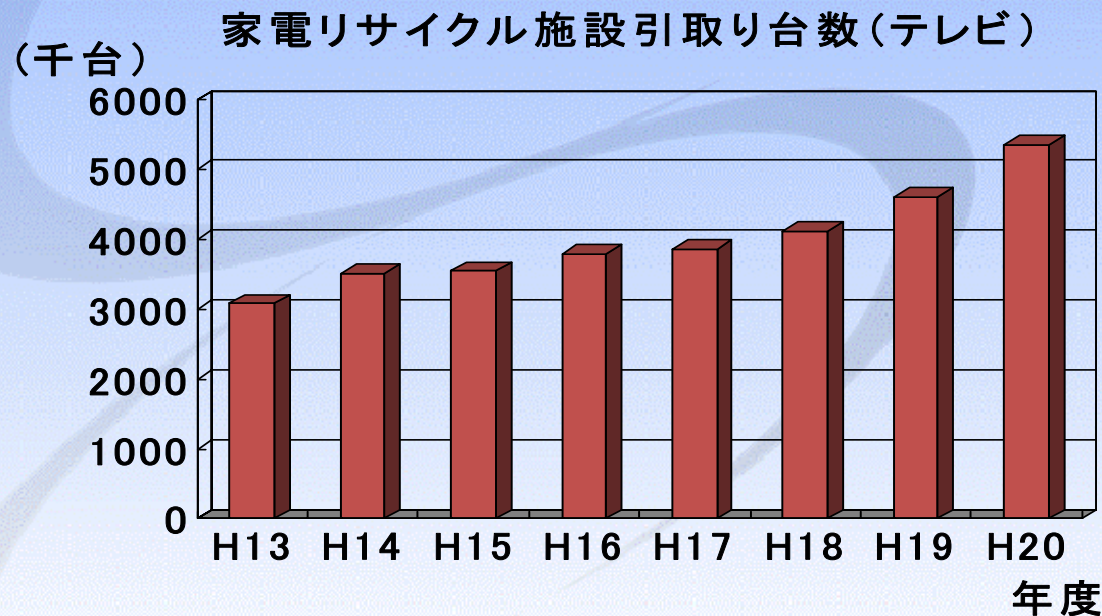
リン系難燃剤

DeBDE・EBPBP需要量推移



ストックホルム条約第4回締約国会議内容(除外規定)

- ◆ スtockホルム条約第4回締約国会議でPBDEs(4物質)が新規 POPs物質に追加され、製造・使用等の禁止になるが、**当該物質を含有する製品のリサイクルを除外**
- ◆ DeBDEの使用が多いテレビのリサイクル
アナログテレビ ⇒ デジタルテレビ(2011.7)



(財)家電製品協会



臭素系難燃剤の今後の課題

- ◆ 各ライフサイクルでのPBDEの分解等による低PBDEs及びPBDFsの生成
 - PBDEs含有製品使用中
 - PBDEs含有製品リサイクル時
- ◆ 代替品(臭素系難燃剤⇒臭素系難燃剤・リン系難燃剤等)使用による有害物質の生成有無