

GCMSを用いた電子タバコリキッド中のフタル酸エステルの定量

松尾 佳奈*1、Hui Hu*2

*1：株式会社島津製作所、*2：島津企業管理（中国）有限公司

ユーザーベネフィット

- ◆ National Food Safety Standards : Determination of Phthalates (GB 5009.271-2016) Method II を参考に、電子タバコリキッド中のフタル酸エステル含有量を定量することができます。
- ◆ 電子タバコリキッドに含まれるフタル酸エステルの各成分について、再現性良く分析することができます。

■はじめに

電子タバコは、タバコを模した電子機器で、香料などを含む溶液（電子タバコリキッド：E-liquid）を電気的に加熱し、蒸気のような煙を発生させて使用します。E-liquidはグリセリン、プロピレングリコール、水などの主成分と、香料、植物エキスなどの添加剤で構成されています。

このE-liquidの製造や包装の過程で、ヒトに有害な不純物が混入する場合があります。混入する可能性のある不純物の一つとして、フタル酸エステルがあげられます。フタル酸エステルは、ヒトや動物の体内で、内分泌を阻害し、肝臓や腎臓の機能に影響をおよぼすことのある化合物です。

近年、電子タバコ利用者が急増していることから、多くの国や市民団体が、製品の安全性を保つために、電子タバコの規制を開始するための基準を開発しています。

China Electronics Chamber of Commerceは、電子液体中の多くの不純物を厳しく制限する団体規格である、E-Liquid Safety and Technical Specifications (Draft for Comment) を開発しています。本規格において、フタル酸エステルの総質量は、60 mg/kgを超えないことが規定されています。

本稿では、この規格と、National Food Safety Standards : Determination of Phthalates (GB 5009.271-2016) Method II を参考にして、GCMS-QP 2020 NXを用いてE-liquid中のフタル酸エステルの定量を行いました。

■分析条件

装置構成および分析条件を表1に示します。

表1 分析条件

GCMS	: GCMS-QP 2020 NX
カラム	: SH-I-5 Sil MS, 30m×0.25mm×0.25 μm
カラムオープンプログラム	: 60°C(1min)- 20°C/min- 220°C(1min)- 5°C/min- 250°C(1min)- 20°C/min- 290°C(7.5 min)
注入口温度	: 260°C
キャリアガス制御	: カラム流量(1 mL/min)
注入モード	: スプリットレス
注入量	: 1 μL
イオン化法	: EI
イオン源温度	: 230°C
インタフェース温度	: 280°C
測定モード	: SIM



図1 GCMS-QP™ 2020NX

■実試料の調製

実試料の調製方法を図2に示します。

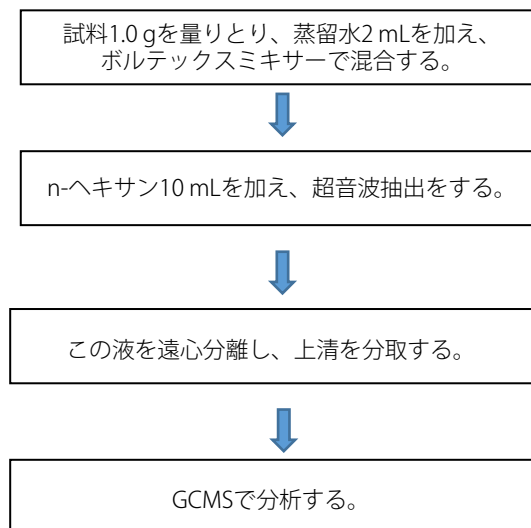


図2 実試料の調製方法

■標準品のクロマトグラム

フタル酸エステル標準品の化合物名およびSIMモードにおける選択イオンを表2に示します。標準品のTICクロマトグラムを図3、一部（No.1, 3, 4, 5, 6, 14）の化合物のSIMクロマトグラムを図4に、それぞれ示します。

表2 標準品の化合物情報

No.	化合物名	CAS No.	保持時間(分)	定量イオン(m/z)	定性イオン(m/z)
1	DMP	131-11-3	7.740	163	77, 194
2	DEP	84-66-2	8.605	149	177, 105
3	DAP	131-17-9	9.522	149	189, 132
4	DIBP	84-69-5	10.351	149	223, 163
5	DBP	84-74-2	11.116	149	223, 205
6	DMEP	117-82-8	11.415	149	104, 176
7-1	BMPP-1	146-50-9	12.102	149	85, 167
7-2	BMPP-2	146-50-9	12.138	149	85, 167
8	DEEP	605-54-9	12.491	149	104, 193
9	DPP	131-18-0	12.930	149	237, 219
10	DHXP	84-75-3	15.126	149	251, 233
11	BBP	85-68-7	15.258	149	91, 206
12	DBEP	117-83-9	16.739	149	101, 193
13	DCHP	84-61-7	17.473	149	167, 249
14	DEHP	117-81-7	17.641	149	167, 279
15	DPhP	84-62-8	17.764	225	77, 104
16	DNOP	117-84-0	19.402	279	261
17	DINP	28553-12-0	19.802	293	127
18	DNP	84-76-4	21.141	149	293, 275

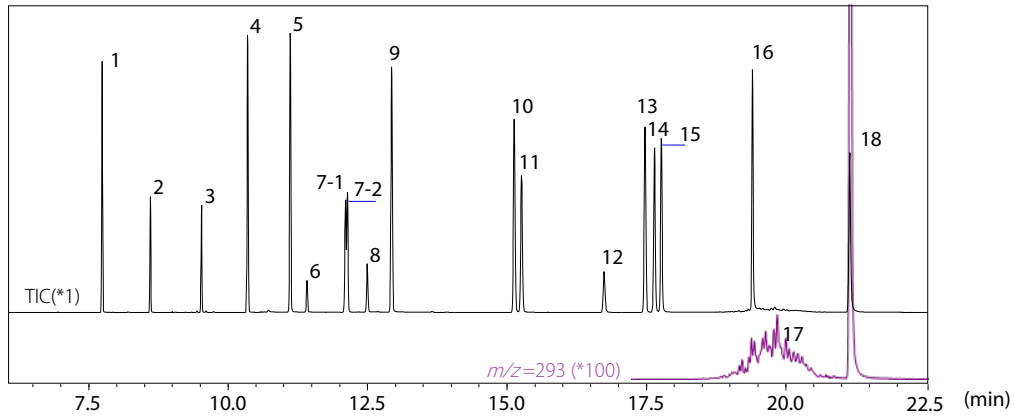


図3 標準品のTICクロマトグラム (DINP : SIMクロマトグラム)

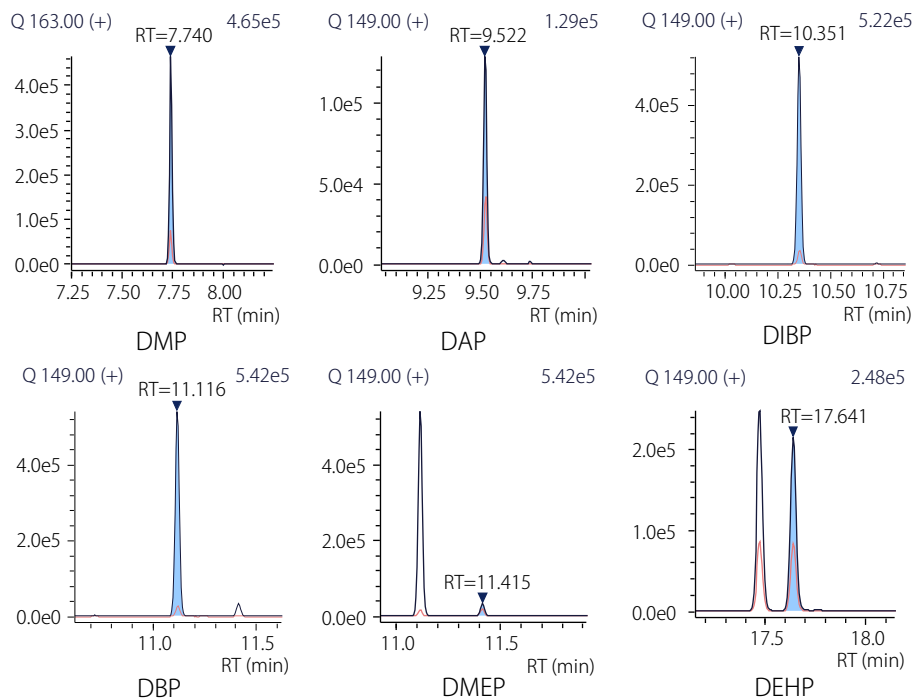


図4 化合物のSIMクロマトグラム(一部)

■ 検量線および検出限界

フタル酸エステル標準品を用いて、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 および1.00 $\mu\text{g/mL}$ (DINPは0.05、0.10、0.20、0.50、1.00 および2.00 $\mu\text{g/mL}$) の試料を用意・測定し、検量線の直線性を確認しました。一部 (No.1,3,4,5,6,14) の化合物の検量線を図5、検量線の相関係数と検出限界値を表3に、それぞれ示します。検出限界値 (S/N=3) は、0.02 $\mu\text{g/mL}$ の標準品の測定結果に基づいて算出しました。

■ 再現性

0.10 $\mu\text{g/mL}$ の標準品を、6回繰り返し分析し、再現性を評価しました。各成分のピーク面積および%RSDを表4に示します。

各化合物ピークの面積値%RSDは、全ての測定対象化合物において、10%以下であり、良好な結果が得られました。

表3 検量線の相関係数と検出限界値

No.	化合物名	相関係数	検出限界値($\mu\text{g/L}$)	No.	化合物名	相関係数	検出限界値($\mu\text{g/L}$)
1	DMP	0.9999	0.419	10	DHXP	0.9991	0.124
2	DEP	0.9998	0.042	11	BBP	0.9995	0.547
3	DAP	0.9993	0.806	12	DBEP	0.9989	2.697
4	DIBP	0.9999	0.100	13	DCHP	0.9993	0.364
5	DBP	0.9998	0.076	14	DEHP	0.9992	0.462
6	DMEP	0.9997	1.826	15	DPhP	0.9996	0.285
7	BMPP	0.9998	0.589	16	DNOP	0.9995	1.913
8	DEEP	0.9995	1.033	17	DINP	0.9999	18.072
9	DPP	0.9997	0.132	18	DNP	0.9986	0.486

表4 再現性の結果(n = 6)

No.	化合物名	ピーク面積						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	DMP	98179	95717	93086	92755	90819	88237	3.8
2	DEP	74600	76436	75555	76306	73038	71851	2.5
3	DAP	24668	23595	23088	22837	22545	21730	4.3
4	DIBP	127494	123539	121929	119706	118646	113924	3.8
5	DBP	143411	139966	138540	135708	133941	130013	3.5
6	DMEP	8041	7979	7870	7910	7792	7456	2.6
7	BMPP	62772	60659	60026	59133	58188	56702	3.5
8	DEEP	14150	13643	13477	12697	13076	12646	4.4
9	DPP	130036	126151	124129	121188	119137	116086	4.1
10	DHXP	108919	104514	103818	100813	101093	96708	4.0
11	BBP	47747	45250	45536	43210	44561	41229	5.0
12	DBEP	11281	11892	10671	11414	10476	10879	4.7
13	DCHP	80351	77818	76086	74686	74084	72071	3.9
14	DEHP	61299	59182	58805	56661	55729	54393	4.4
15	DPhP	85334	82931	80934	78396	78314	75424	4.5
16	DNOP	6574	6066	5715	5533	5412	5160	8.8
17	DINP	5916	5719	5713	5637	5879	5339	3.6
18	DNP	77482	72147	70434	67688	67475	65865	6.0

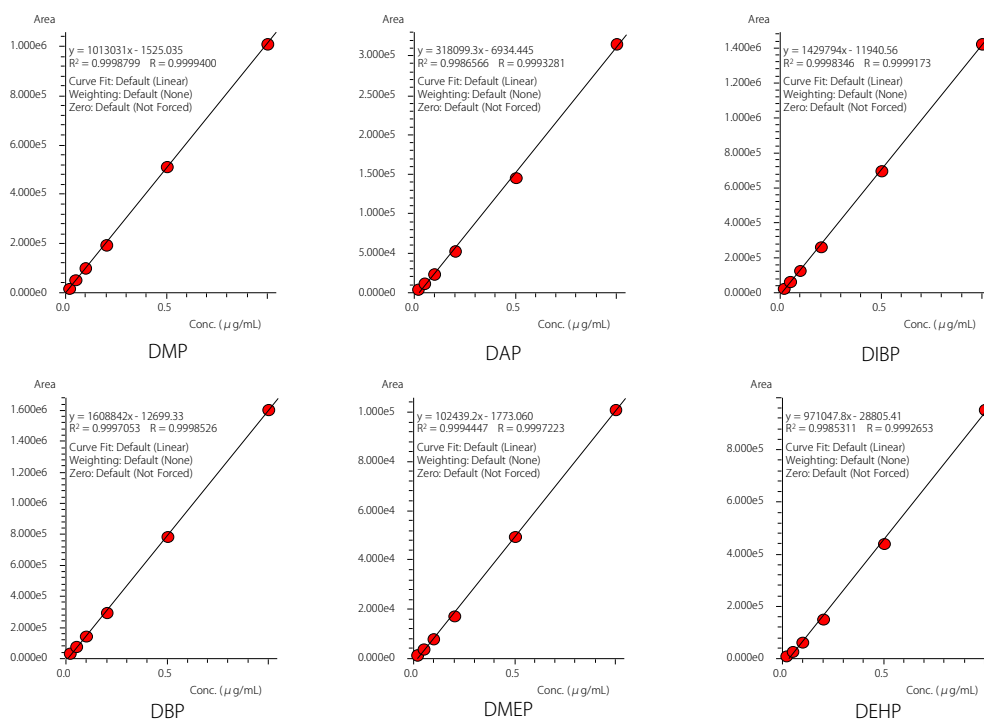


図5 化合物の検量線(一部)

■実試料の定量結果と回収率

図1の試料調製法に従い、青リンゴ風味のE-liquid試料を調製後、2.00 mg/kgの標準品を添加して、n = 3で添加回収試験を行いました。回収率を表5に示します。市販の3種類のE-liquid試料（青リンゴ風味、スイカ風味、バナナ風味）を調製後、分析を行い、各化合物を定量しました。定量結果を表5、検出された化合物（No.4, 5, 14）のSIMクロマトグラムを図6に、それぞれ示します。定量値（ $\mu\text{g/mL}$ ）は実試料中の濃度（mg/kg）に換算して示しました。

■まとめ

National Food Safety Standards : Determination of Phthalates (GB 5009.271-2016) Method IIを参考にし、GCMS - QP 2020 NXガスクロマトグラフ質量分析計を用いて、E-liquid中のフタル酸エステル含有量を定量しました。

各化合物の検量線の直線性は良好で、相関係数は0.998以上でした。再現性の確認において、0.10 $\mu\text{g/mL}$ の標準混合物を6回繰り返し分析したところ、各化合物の%RSDは10%以下となり、本規格を満たしました。添加回収試験においては、2.00 mg/kgの標準品を添加したときの回収率は67~118%でした。

この方法はE-liquid中のフタル酸エステル含有量を決定するための基準として用いることができます。

E-liquid中の香料添加物についても同様に規制が検討されています。こちらに関する分析例は、アプリケーションニュース「電子タバコリキッド中の2,3-Butanedione、2,3-PentanedioneおよびAcetoinの分析」(03-GCMS-415-JP)で紹介しています。

表5 実試料の定量結果および回収率

No.	化合物名	試料濃度(mg/kg)			標準品添加後の平均濃度(mg/kg) (n = 3)	回収率(%)	RSD (%) (n = 3)
		青リンゴ風味	スイカ風味	バナナ風味			
1	DMP	N.D.	N.D.	N.D.	1.49	74	1.4
2	DEP	N.D.	N.D.	N.D.	1.34	67	1.0
3	DAP	N.D.	N.D.	N.D.	1.88	94	1.4
4	DIBP	0.12	0.13	0.12	1.80	84	1.2
5	DBP	0.49	0.37	0.35	2.42	96	6.0
6	DMEP	N.D.	N.D.	N.D.	1.41	71	0.6
7	BMPP	N.D.	N.D.	N.D.	1.34	67	1.6
8	DEEP	N.D.	N.D.	N.D.	1.84	92	3.0
9	DPP	N.D.	N.D.	N.D.	1.93	96	1.0
10	DHXP	N.D.	N.D.	N.D.	2.18	109	1.2
11	BBP	N.D.	N.D.	N.D.	1.96	98	1.4
12	DBEP	N.D.	N.D.	N.D.	2.22	111	2.3
13	DCHP	N.D.	N.D.	N.D.	2.04	102	1.8
14	DEHP	0.37	0.35	0.31	2.11	87	2.2
15	DPhP	N.D.	N.D.	N.D.	2.12	106	1.6
16	DNOP	N.D.	N.D.	N.D.	2.28	114	5.1
17	DINP	N.D.	N.D.	N.D.	2.37	118	4.0
18	DNP	N.D.	N.D.	N.D.	2.39	74	6.2

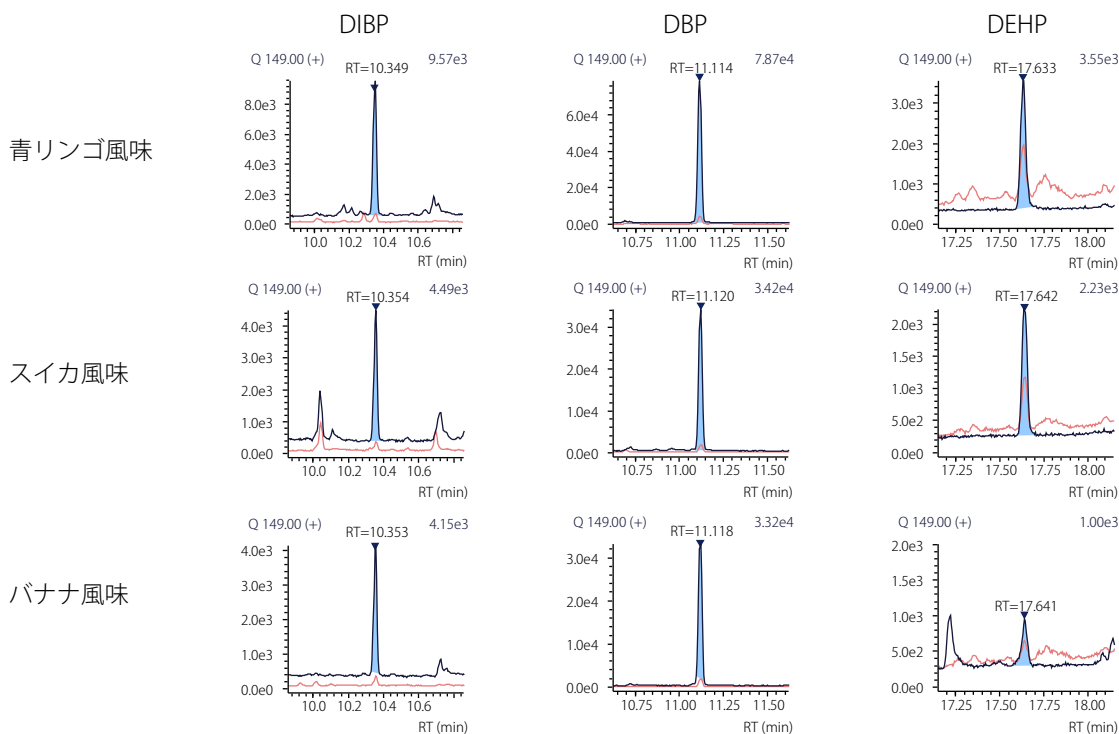


図6 検出された化合物のSIMクロマトグラム

GCMS-QPは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

03-GCMS-407-JP 初版発行：2022年3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691