

GC/MSによるポリ塩化ビニル製品中ジブチルスズ化合物の分析

Analysis of Dibutyltin Compounds in Polyvinyl Chloride Products by GC/MS

はじめに

Introduction

有機スズ化合物は、農薬、防カビ剤、木材保存処理剤や接着剤等に幅広く使用され、世界的に広く流通しています。また、ポリ塩化ビニル（PVC）をはじめとする合成樹脂においては、熱安定化剤や触媒として有機スズ化合物が添加されていることが知られており、食品衛生法にてPVC中のジブチルスズ（DBT）化合物の規格基準が設けられています。この食品の容器包装材における材質試験¹⁾では、試験溶液と標準溶液のDBTのピーク溶出時

間および面積値を比較し、試験溶液におけるピーク面積が標準溶液のピーク面積より小さくなくてはならないとされています（試料中濃度50 µg/g以下；標準溶液濃度1 µg/mL相当）。

本アプリケーションニュースでは、PVC製品中のDBT化合物の分析例をご紹介します。

K. Yamada J. Nagata

分析方法

Materials and Method

前処理方法

前処理方法は厚生労働省告示第201号「食品，添加物等の規格基準 第3器具および容器包装」¹⁾に従い、塩酸酸性下で溶媒抽出後、テトラエチルホウ酸ナトリウムで誘導体化し、GC/MSで測定しました。実試料には、約5 mm角に裁断したPVC製手袋を使用しました。規格に定める標準溶液と試験溶液の調製法の前処理フローチャートをFig. 1とFig. 2に、GC/MS分析条件をTable 1に示しました。

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Model	: GCMS-QP2010 Plus
-GC-	
Column	: Rtx-5MS (30 m × 0.25 mm I.D., df=0.25 µm)
Col. Temp.	: 45 °C (4 min) -15 °C/min-300 °C (10 min)
Carrier Gas	: He (33 cm/sec, 39.5 kPa)
Carrier Gas Mode	: Constant Linear Velocity Mode
Inj. Temp.	: 250 °C
Injection Method	: Splitless Injection
Sampling Time	: 1 min
Injection Volume	: 1 µL
-MS-	
I.F. Temp.	: 250 °C
I.S. Temp.	: 200 °C
Ionization	: EI
Scan Range	: m/z 40-500
Scan Interval	: 0.5 sec.
Monitor Ion	: m/z 263, 261
SIM Interval	: 0.2 sec.

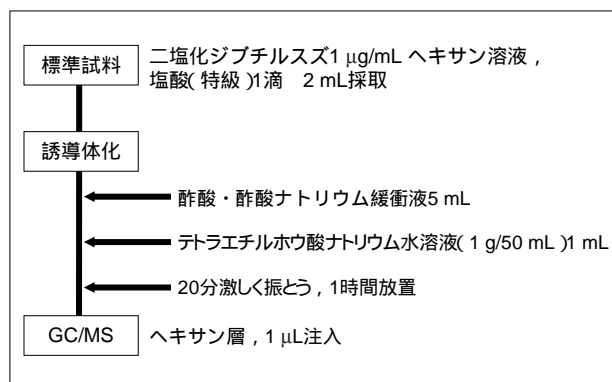


Fig. 1 試料調製法（標準試料）
Preparation Method of DBT Standard

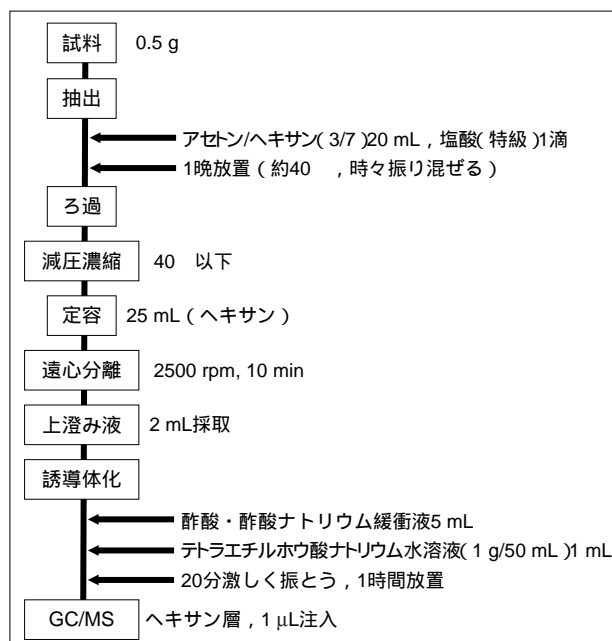


Fig. 2 試料調製法（実試料）
Preparation Method of PVC Product Sample

結果と考察

Results and Discussion

SCAN

DBT標準試料については、1 µg/mL（試料中濃度50 µg/gに相当）を調製し、誘導体化しました。

実試料については、約5 mm角に裁断したPVC製手袋0.5 gを塩酸性下で溶媒抽出し、誘導体化したものをブランク溶液としました。また、同溶媒抽出液にDBTが0.1 µg/mL（規格基準の1/10濃度）となるように添加し、誘導体化したものをスパイク溶液としました。

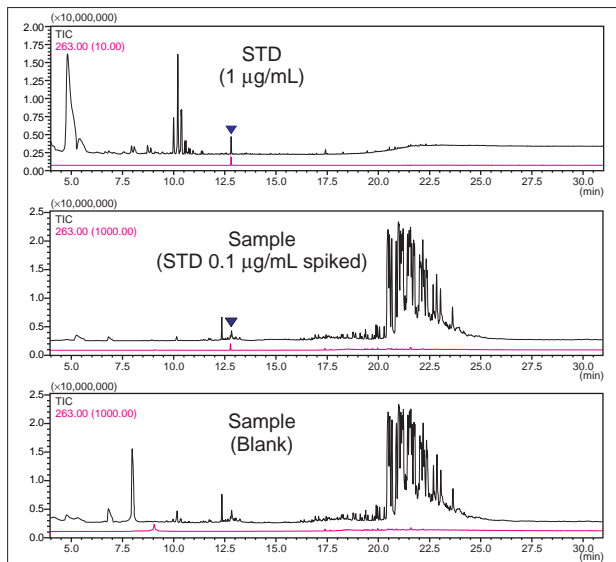


Fig. 3 誘導体化したDBT標準試料および実試料のTICクロマトグラム
TIC Chromatograms of The Derivatized DBT Standard and PVC Product Sample

標準試料、実試料のブランクおよびスパイクのSCAN測定によるTICクロマトグラムをFig. 3に、標準試料および実試料のスパイクにおける誘導体化されたDBTのマススペクトルをFig. 4に示しました。m/z 263のマスプロトグラムからも示されるように、DBT規格基準の1/10の濃度（0.1 µg/mL）においてもSCAN測定でピークが検出され、またマススペクトルもマトリックスの影響を受けことなく標準試料と一致したものが得られました。

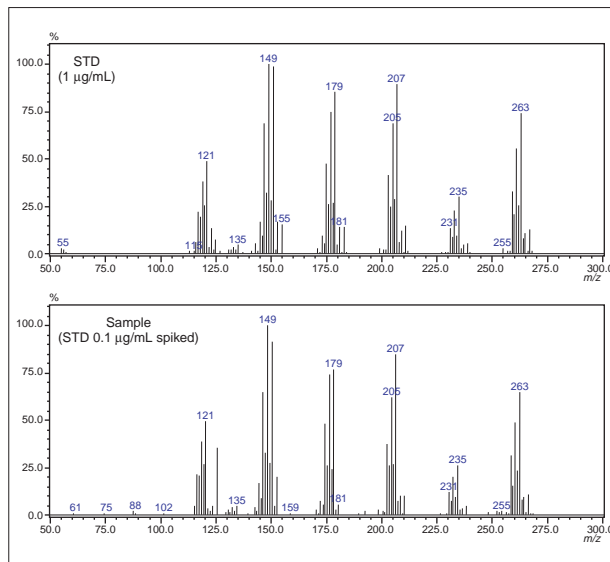


Fig. 4 誘導体化したDBT標準試料および実試料（DBT 0.1 µg/mL添加）中のDBT誘導体化物のマススペクトル
Mass Spectrum of The Derivatized DBT in Standard and in PVC Product Sample (DBT 0.1 µg/mL spiked)

SIM

食品衛生法における試験検査では、標準試料との比較により判定を行っていますが、ここでは検量線を作成して実試料の定量を行いました。DBT 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 µg/mLをそれぞれ誘導体化したものをSIM測定し、

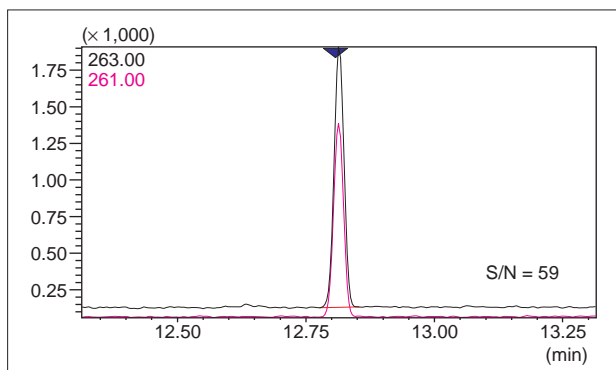


Fig. 5 誘導体化したDBT標準試料(0.01 µg/mL)のマスプロトグラム
Mass Chromatogram of The Derivatized DBT Standard (0.01 µg/mL)

検量線を作成して実試料（ブランク）の定量を行なった結果、試料中のDBTは0.01 µg/mL未満でした。

標準試料（0.01 µg/mL）のマスプロトグラムをFig. 5に、検量線をFig. 6に示しました。検量線は寄与率で0.9999であり、良好な直線性を示しました。

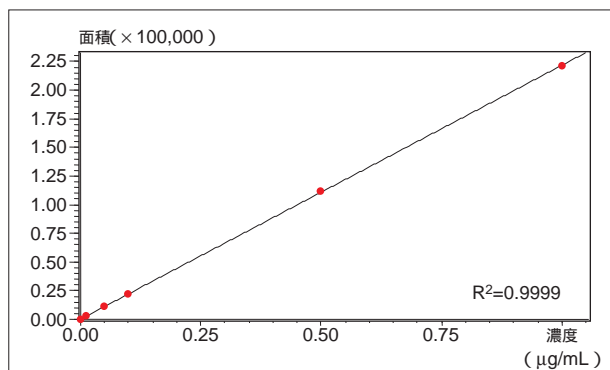


Fig. 6 DBT誘導体化物の検量線
Calibration Curve of The Derivatized DBT

【参考文献】

1)平成18年3月31日厚生労働省告示第201号「食品、添加物等の規格基準 第3器具および容器包装」

初版発行：2010年7月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●0120-131691(携帯電話不可)
●携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。