SHIMADZU APPLICATION NEWS 島津アプリケーションニュース

•GC/MS

GASCHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY

ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製おもちゃにおける 6種類のフタル酸エステル試験法(GC/MS)

Analysis of Phthalic Acid Esters in Polyvinyl Chloride Toys by GC/MS

平成22年9月に食品,添加物等の規格基準(昭和34年厚 生省告示第370号)の一部が改正され,規制対象とするフタ ル酸エステルの種類が2物質(フタル酸ビス(2-エチルヘキシ ル)(以下 DEHP),フタル酸ジイソノニル(以下 DINP))か ら6種類(DEHP, DINP,フタル酸ジ-n-ブチル(以下 DBP), フタル酸ベンジルブチル(以下 BBP),フタル酸ジイソデシル (以下 DIDP),フタル酸ジ-n-オクチル(以下 DNOP))に増 加されました。また,規制対象とする材料についても,ポ リ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂に限定せず,可塑化 された材料(可塑剤が使用された材料)からなる部分に拡大 されました。

フタル酸エステル試験法では、有機溶剤で溶出させたお もちゃ中のフタル酸エステルをGC-FIDもしくはGC/MSで 測定し, 試験溶液中の各フタル酸エステルのピーク面積が 基準濃度相当の標準溶液中の各フタル酸エステルのピーク 面積より大きくないこと(各フタル酸エステル量が0.1%以下 であること)を確認しますが, GC-FID測定にて不適合で あった場合には, GC/MSを用いて確認試験を行う必要が あります。

本アプリケーションニュースでは、GC/MSを用いた、おも ちゃにおける6種類のフタル酸エステルの分析例をご紹介し ます。同一試料におけるGC-FIDでの分析例につきまして は、島津アプリケーションニュースNo.G275「ポリ塩化ビニ ルを主成分とする合成樹脂製おもちゃにおける6種類のフタ ル酸エステル試験法」をご参照ください。

K. Yamada Y. Katayama

■分析方法

Analytical Method

前処理は、「平成22年厚生労働省告示第336号」に準じて 行いました。前処理フローチャートをFig. 1に示しました。 実試料には、市販のポリ塩化ビニル製のおもちゃ2品(AとB) を用いました(おもちゃAについては島津アプリケーション



ニュースNo.G275と同一試料です)。

GC/MS分析条件をTable 1に示しました。キャリアガス の流速については, DEHPが約10分に溶出するように調節 する必要があります。

	Table 1	分析条件 Analytical Conditions					
Model	: GCMS-	QP2010 Ultra (230 V: High Power Oven Model)					
-GC-							
Column	: Rxi-5M	: Rxi-5MS (30 m \times 0.25 mm I.D. df = 0.25 μ m)					
Col.Temp.	: 100 °C - 20°C/min - 320 °C (10 min)						
Carrier Gas	: He (44 cm/sec)						
Carrier Gas Mode	e : Constar	nt Linear Velocity Mode					
Inj.Temp.	: 250 °C						
Injection Method	: Splitles	s Injection					
Sampling Time	: 1 min						
Injection Volume	:1 µL						
-MS-							
I. F. Temp.	: 280 °C						
Ionization	: EI						
Scan Range	: <i>m/z</i> 45 -	600					
Scan Interval	: 0.3 sec.						

No.N261

■標準溶液の分析

Analysis of Phthalic Acid Esters Standard Solutions

フタル酸エステル6種 (DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP)の標準品各10 mgをそれぞれアセトンで溶解 して100 mLとしました (各100 µg/mL)。これら標準原液 各1 mLを混合して, アセトンを加えて100 mLとしたものを GC/MS用標準溶液としました (各1 µg/mL)。

標準溶液のクロマトグラムをFig. 2に示しました。Fig. 2 には、TICクロマトグラムのほか、m/z 149 (DBP, BBP, DEHP), m/z 279 (DNOP), m/z 293 (DINP), m/z 307 (DIDP)といった特徴的なイオンのマスクロマトグラムも示し ました。ピーク#4~6のDNOP, DINP, DIDPの溶出位置 は近接しており、またピークの一部が重なります。したがっ てGC-FID測定の際には標準溶液を3種類に分けて調製す る必要があります。しかし、GC/MS測定ではそれぞれの 特徴的なイオンでのマスクロマトグラムによって3成分を分 離することが可能です。



Fig. 2 標準溶液のクロマトグラム TICC and Mass Chromatograms of Phthalic Acid Esters in Standard

■試験溶液の分析 Analysis of Sample Solutions

おもちゃAおよびBの試験溶液のクロマトグラムをそれぞ れFig. 3と4に,標準溶液およびおもちゃA,Bの試験溶液 のマスクロマトグラムをFig.5に示しました。各成分のピー ク面積をTable 2に示しました。

Fig. 5のマスクロマトグラム比較の結果,おもちゃAの試 験溶液においては3成分 (DBP, DEHP, DINP)で,おもちゃ Bの試験溶液においては2成分 (DBP, DEHP)で,標準溶 液中の当該ピークの溶出時間とピーク形状の一致が認めら

れました。

おもちゃAの試験溶液のDBPのピーク面積は、標準溶液 中の当該ピーク面積値よりも小さいですが、DEHPおよび DINPのピーク面積が標準溶液中の当該ピーク面積よりも大 きい為、おもちゃAは「不適合」であることがわかりました。

おもちゃBの試験溶液のDBPおよびDEHPの両ピークの 面積については、標準溶液中の当該ピーク面積よりも小さ い為、おもちゃBは「適合」であることがわかりました。



Fig. 3 おもちゃAの試験溶液のクロマトグラム TICC and Mass Chromatograms of Phthalic Acid Esters in Toy Sample A



Fig. 4 おもちゃBの試験溶液のクロマトグラム

TICC and Mass Chromatograms of Phthalic Acid Esters in Toy Sample B



Fig. 5 標準溶液およびおもちゃA, Bの試験溶液のマスクロマトグラム Mass Chromatograms of Phthalic Acid Esters in Standard and Toy Sample (A and B)

 Table 2
 標準溶液およびおもちゃA, Bの試験溶液中のフタル酸エステルのピーク面積

 Phtalic Acid Ester Area in Standard and Toy Sample (A and B)

	DBP (<i>m/z</i> 149)	BBP (<i>m/z</i> 149)	DEHP (<i>m/z</i> 149)	DNOP (<i>m/z</i> 279)	DINP (<i>m/z</i> 293)	DIDP (<i>m/z</i> 307)	Remarks
標準溶液	429950	167370	228814	16377	20610	15873	
おもちゃA	22368	n.d.	14414977	n.d.	101614	6967	NG
おもちゃB	8201	n.d.	11576	n.d.	n.d.	n.d.	ОК

また, フタル酸エステル以外の可塑剤として, おもちゃA からはTOTM (トリメリット酸トリオクチル)が, おもちゃBか らはATBC (アセチルクエン酸トリブチル)の検出が確認でき ました (Fig. 3および4)。TOTMおよびATBCの構造式を Fig. 6に, 各マススペクトルをFig. 7に示しました。

これらはフタル酸エステルの代替可塑剤として知られてお

> Fig. 6 TOTMおよびATBCの構造式 The Structure of TOTM and ATBC

[参考文献] 平成22年9月6日厚生労働省告示第336号 り、TOTMは医用関連や自動車関連で、ATBCは食品用ラッ プや軟質ポリ塩化ビニル製のおもちゃ等への使用が拡大し ています。

GC/MSを用いることで、規制対象のフタル酸エステル以 外の可塑剤の有無についても確認することが可能です。



Fig. 7 TOTMおよびATBCのマススペクトル Mass Spectrum of TOTM and ATBC

●島津製作所^{分析計測事業部} 応用技術部 初 版 発 行:2011年1月

<u>・</u>120-13 島津分析コールセンター ・_{携帯電話専用番}

※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。