

Application
Data Sheet

No. 134

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Py-Screenerを用いた玩具に含まれるフタル酸
エステルのスクリーニングと他の添加剤の定性解析

Screening analysis of phthalate esters and qualitative analysis of other additives in toys using Py-Screener

フタル酸エステル類は樹脂の可塑剤として使用されていますが、生殖毒性が懸念されることからRoHS指令で規制対象成分への追加が決定するなど規制の厳格化が進んでいます。玩具や子供用品の安全性管理の分野においては、日本、アメリカ、EU、中国の各種法令でフタル酸エステル類(DBP、BBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP)の含有量が制限されています。

玩具の分野ではフタル酸エステルの分析法としてソックスレー抽出-GC/MS法や浸漬抽出-GC/MS法等が用いられてきましたが、一連の作業に数時間を要する場合があります。Py-GC/MS法は有機溶媒が不要で、短時間で試料調製ができる新しいフタル酸エステルのスクリーニング法として国際分析規格IEC62321 Part8に採用予定です。当社では本分析法のシステムをPy-Screenerとして提供しています。

本アプリケーションデータシートでは、Py-Screenerを様々な玩具の分析に適用しました。Py-Screenerの高速スキャンモードを利用したScan/SIM同時分析メソッドを用いて、SIMによりフタル酸エステルを高感度にスクリーニングし、同時にScanデータの情報からフタル酸エステル以外の添加剤を定性解析した結果を紹介します。

規制	日本：食品、添加物等の規格基準 2010年9月改正 米国：CPSIA of 2008 Section 108 欧州：Directive2005/84/EC 中国：GB/T 22048-2008
規制対象のフタル酸エステル	DBP、BBP、DEHP、DINP、DIDP、DNOP (CPSIA でDIBP、DPenP、DHexP、DCHPを検討中)
規制濃度	流通する全ての玩具・育児用品： DEHP+DBP+BBP<0.1% 口を含む可能性のある玩具・育児用品： DINP+DIDP+DNOP<0.1%

Table 1 各国の玩具中フタル酸エステルの規制の例

分析条件

Py-GC/MSの分析条件はPy-Screenerに登録されている条件を利用しました。詳細な分析条件については、GC/MSアプリケーションデータシート No. 110「Py-Screenerを用いたフタル酸エステル分析 (1)」を参照してください。

市販されていた玩具6点を試料として用いました。Scan/SIM同時分析法でデータを採取し、高感度で測定可能なSIMでフタル酸エステルをスクリーニングし、同時に取得したScanデータのトータルイオンカレントクロマトグラム(TIC)の未知ピークについてマススペクトル情報からNISTマススペクトルライブラリ 2014年版を用いたシミュラリティ検索を行い、その他の添加剤を同定しました。玩具に含まれるフタル酸エステルは1000 mg/kgのフタル酸エステル樹脂標準試料(島津製作所、P/N: 225-31003-91)を用いて検量線を作成し、その検量線を基に定量しました。

分析結果

各種玩具を分析して得られたフタル酸エステルのSIMクロマトグラムとScanデータのTICをFig.1、2、3に示しました。また各試料の結果をTable 2に示しました。ボール1で高濃度のDIBP(玩具では規制対象外)が検出されました。フタル酸エステル以外の添加剤としては、Di-(2-ethylhexyl) terephthalate、Butyl citrateといった可塑剤や抗酸化剤のTris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphiteやBisphenol A、滑剤のPalmitic acid methyl esterが検出されました。

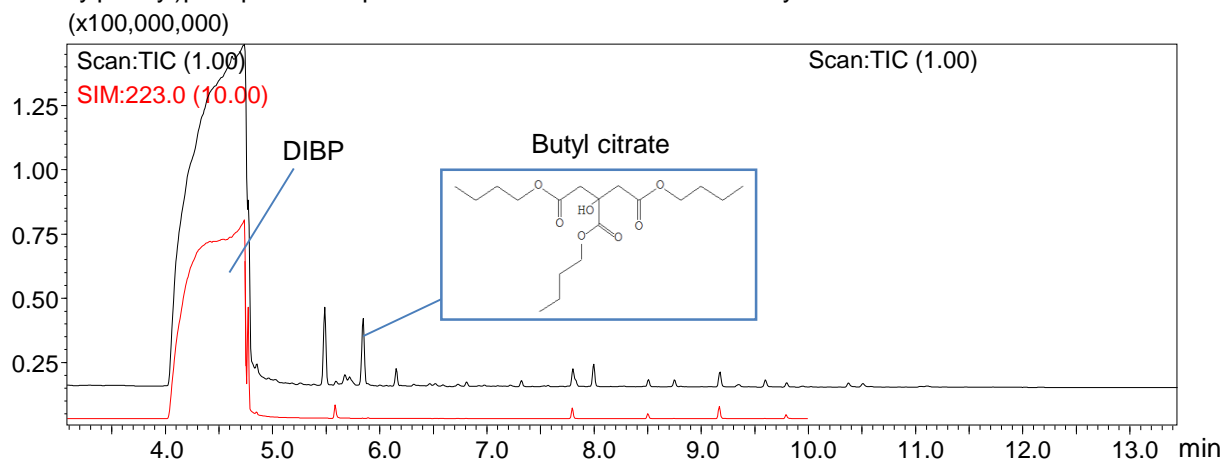


Fig. 1 ボール 1を測定して得られたフタル酸エステルのSIMクロマトグラムとScanデータのTIC

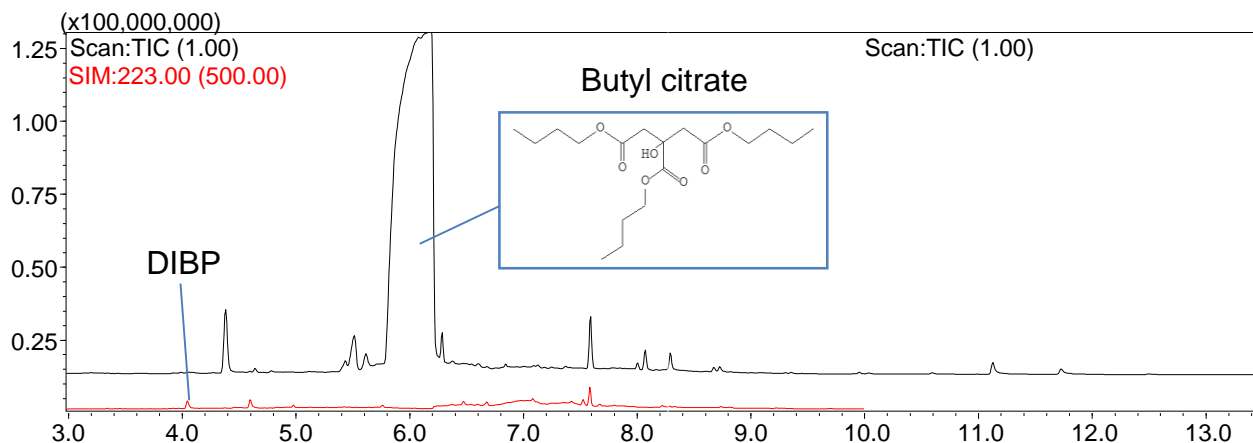


Fig. 2 ポール2 を測定して得られたフタル酸エステルのSIMクロマトグラムとScanデータのTIC

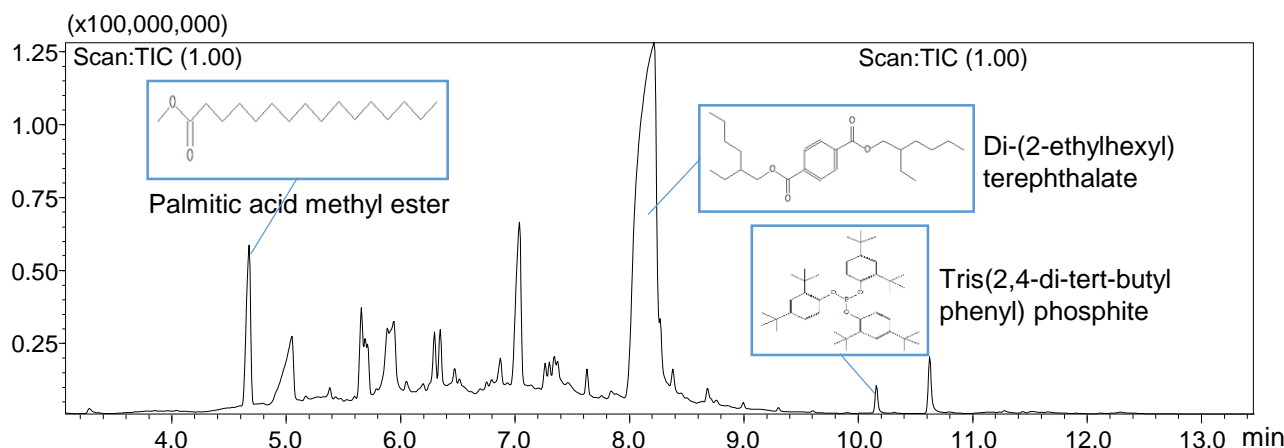


Fig. 3 恐竜フィギュア 1 を測定して得られたScanデータのTIC
(フタル酸エステルは30 mg/kg程度以下しか検出されなかったためSIMクロマトグラムは非表示)

Table 2 各玩具のフタル酸エステルスクリーニング結果と他の含有添加剤の定性解析結果

試料名	ボール 1 (PVC)		ボール 2 (PVC)		アヒルフィギュア (PVC)		虫フィギュア (ABS)		恐竜フィギュア 1 (PVC)		恐竜フィギュア 2 (PVC)	
	濃度 (mg/kg)	%RSD	濃度 (mg/kg)	%RSD	濃度 (mg/kg)	%RSD	濃度 (mg/kg)	%RSD	濃度 (mg/kg)	%RSD	濃度 (mg/kg)	%RSD
DIBP	142,838	4.5	85	12.1	31	11.4	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-
DBP	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	34	3.8	N.D.	-	N.D.	-
BBP	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	53	4.1	N.D.	-	N.D.	-
DEHP	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	180	1.5	34	10.3	N.D.	-
DNOP	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-
DINP	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-
DIDP	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-	N.D.	-

玩具で規制対象のフタル酸エステルを青太字で示した。試料名の()内は母材樹脂の種類。
n=3 の連続分析の結果より平均濃度と%RSDを算出、N.D.: 30 mg/kg 未満。

他の含有添加剤	ボール 1 (PVC)	ボール 2 (PVC)	アヒルフィギュア (PVC)	虫フィギュア (ABS)	恐竜フィギュア 1 (PVC)	恐竜フィギュア 2 (PVC)
	Butyl citrate (可塑剤)	Butyl citrate (可塑剤)	Di-(2-ethylhexyl) terephthalate (可塑剤)	Bisphenol A (樹脂原料、抗酸化剤)	Di-(2-ethylhexyl) terephthalate (可塑剤) Palmitic acid methyl ester (滑剤) Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite (抗酸化剤)	Di-(2-ethylhexyl) terephthalate (可塑剤)