

Gas Chromatograph Mass Spectrometer
GC/MS

Technical Report No.4

▶ GC-MSを用いた玩具中のフタル酸エステルの分析

Analysis of Phthalate Esters in Children's Toys using GC-MS

Yuki Sakamoto, Katsuhiko Nakagawa, Haruhiko Miyagawa

Abstract: //

米国の“US Consumer Product Safety Improvement Act Section 108”で規制されている玩具中の6種フタル酸エステル類をUS Consumer Product Safety Commission (CPSC) が提示している分析法にもとづき、GCMS-QP2010 Ultraを用いて測定しました。また、データ採取モードにScan/SIM同時測定を用い、得られたSIMのデータを定量に適用しました。その結果、良好な検量線の直線性と再現性が得られました。また、2種類の玩具試料を測定した結果、Scanのデータで規制対象外の可塑剤を同定することができ、Scan/SIM同時測定の有効性を示すことができました。

Keywords: GC-MS, phthalate esters, toys, CPSC method, Scan/SIM

//

▶ はじめに:

フタル酸エステル類はフタル酸とアルコールのエステル化合物の総称であり、材料に柔軟性や弾力を与える可塑剤として使用されます。近年、乳幼児や子供の健康を保護する観点から各国で玩具中のフタル酸エステル類が規制が検討されており、EUでは Directive2005/84/EC、USA では Consumer Product Safety Improvement Act Section 108 において6種類のフタル酸エステル類(di-butyl phthalate

(DBP), butyl benzyl phthalate (BBP), di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), di-octyl phthalate (DnOP), di-isononyl phthalate (DINP), di-isodecyl phthalate (DIDP)) の規制が行われています。

本アプリケーションでは、US Consumer Product Safety Commission (CPSC) が提示している分析法CPSC-CH-C1001-093 に基づいて玩具中の6種フタル酸エステル類をScan/SIM同時測定を行った結果について紹介します。

▶ 実験:

試薬

フタル酸エステルはフタル酸エステル類混合標準液III (di-butyl phthalate: DBP, butyl benzyl phthalate: BBP, di-2-ethylhexyl phthalate: DEHP, di-octyl phthalate: DnOP, di-isononyl phthalate: DINP, di-isodecyl phthalate: DIDP; 各 0.1mg/mL) を関東化学株式会社から購入しました。内部標準として使用した安息香酸ベンジル (benzyl benzoate: BB) は和光純薬工業株式会社から購入しました。前処理操作で使用した有機溶媒はすべて残留農薬分析用のものを使用しました。

試薬調製

フタル酸エステル標準溶液はフタル酸エステル類混合標準液IIIをシクロヘキサンで希釈して、0, 0.25, 0.5, 1, 5, 10 µg/mLの標準試料系列で調製しました。また、各標準溶液は内部標準として BBを1 µg/mLの濃度で添加しました。
また、抽出試料に添加する内部標準溶液として、BBをシクロヘキサンで7.5 µg/mLの濃度で調製しました。

前処理

試料として玩具Aと玩具Bを用いました。玩具Aはポリ塩化ビニル(PVC) (玩具A-1)とポリプロピレン(PP) (玩具A-2)の2種類の樹脂で構成されていたため、別々に前処理を行いました。玩具BはPVCで構成されていました。

玩具の前処理はCPSCが提示している分析法CPSC-CH-C1001-09.3に従い行いました。試料を2×2mm角に切り、各50mgの試料を採取しました。それぞれに、5mLのテトラヒドロフラン(THF)を添加し、30分かく拌しました。

完全に溶解した玩具A-1とB(PVC)については溶解溶液にヘキサンを10mL添加して5分間静置し、PVCポリマーを沈殿させ、PTFEフィルター(0.45 μ m)でろ過しました。その後、抽出溶液0.3mLに内部標準溶液(7.5 μ g/mL)を0.2mL添加し、シクロヘキサンを用いて1.5mLに調製しました。

一方、完全に溶解しなかった玩具A-2(PP)はさらに2時間かく拌後、PTFEフィルター(0.45 μ m)でろ過し、口液に10mLのヘキサンを添加して5分間静置し、PTFEフィルター(0.45 μ m)でろ過しました。抽出溶液0.3mLに内部標準溶液(7.5 μ g/mL)を0.2mL添加し、シクロヘキサンを用いて1.5mLに調製しました。

また、ブランク試料(Laboratory Reagent Blank: LRB)も玩具A-1およびBとA-2と同じ手順でそれぞれ前処理を行いました。

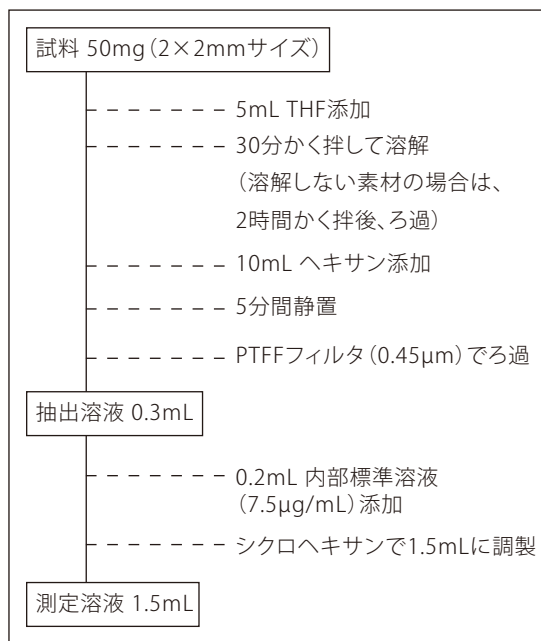


Fig. 1: 前処理手順フロー

機器

GC-MSにはGCMS-QP2010 Ultraを、データ処理にはGCMS solutionをそれぞれ用いました。CPSCの分析法では定性分析はScanモード、定量分析はSIMモードでの測定を行うように記載されています。GCMS-QP2010 Ultraは、一度の分析でScanとSIMを同時に採取するFASST(Fast Automated Scan/SIM Type)モードを搭載しているため、今回の分析ではFASSTモードで測定しました。各化合物のSIMモードでのモニタリングイオンはTable 1に、また分析条件はTable 2に示します。

Table 1: SIM測定でのモニタリングイオン

	Monitoring Ion
BB (ISTD)	: m/z 91.1, 105* , 194, 212
DBP	: m/z 149, 167, 205, 223
BBP	: m/z 91.1, 149, 206
DEHP	: m/z 149, 167, 279
DnOP	: m/z 149, 167, 261, 279
DINP	: m/z 149, 267, 293
DIDP	: m/z 149, 167, 307

* 太字は定量イオンを示しています。

Table 2: GC-MS分析条件

Instruments	Analytical Conditions
GC/MS: GCMS-QP2010 Ultra	GC
Auto-injector: AOC-20i + s	Injection Temp.: 290 °C
Column: Rxi®-5Sil MS (30 m x 0.25 mm I.D. df=0.25 μ m, Restek Corporation)	Column Temp.: 50 °C (1min) – (30 °C/min) – 280 °C – (15 °C/min) – 310 °C (4min)
	Injection Mode: Splitless
	Carrier Gas: He (Constant Linear Velocity)
	Linear Velocity: 36.3 cm/sec
	Purge Flow: 5 mL/min
	Injection Volume: 1 μ L
	MS
	Ion Source Temp.: 230 °C
	Interface Temp.: 280 °C
	Acquisition Mode: Scan/SIM
	Tuning Mode: Normal
	Emission Current: 60 μ A
	Scan
	Scan Range: m/z 50 – 450
	Event Time: 0.1 sec
	Scan Speed: 5000 u/sec
	SIM
	Monitoring Ions: Table 1参照
	Event Time: 0.2 sec

▶ 結果と考察

Fig. 2に6種類のフタル酸エステル類(DBP, BBP, DEHP, DnOP, DINP, DIDP)と内部標準であるBB(1 μ g/mL)のトータルイオンカレントクロマトグラムを、Fig. 3にフタル酸エステル類のマスペクトルを示します。DINPとDIDPは多くの異性体が存在するため多数のピークが検出されます。また、DnOPはDINPおよびDIDPの一部のピークとトータルイオンカレントクロマトグラム上では重なって検出されますが、マスクロマトグラムにより分離できました。検量線は0, 0.25, 0.5, 1, 5, 10 μ g/mLの範囲においてR²

は0.9991以上と良好な直線性が全てのフタル酸エステルで得られました(Table 3)。

Fig. 4は、DIDP(0.5 μ g/mL)の5回の分析で得られたマスクロマトグラムを重ねて表示しています。DIDPは多数の異性体が存在しますが、異性体のクロマトグラムのパターンが明確に再現されていることが分かります。また、Table 4は0.5 μ g/mLでのフタル酸エステル類の面積再現性(n=5)を示しています。面積再現性は2.86%以内であり、良好な再現性が得られました。

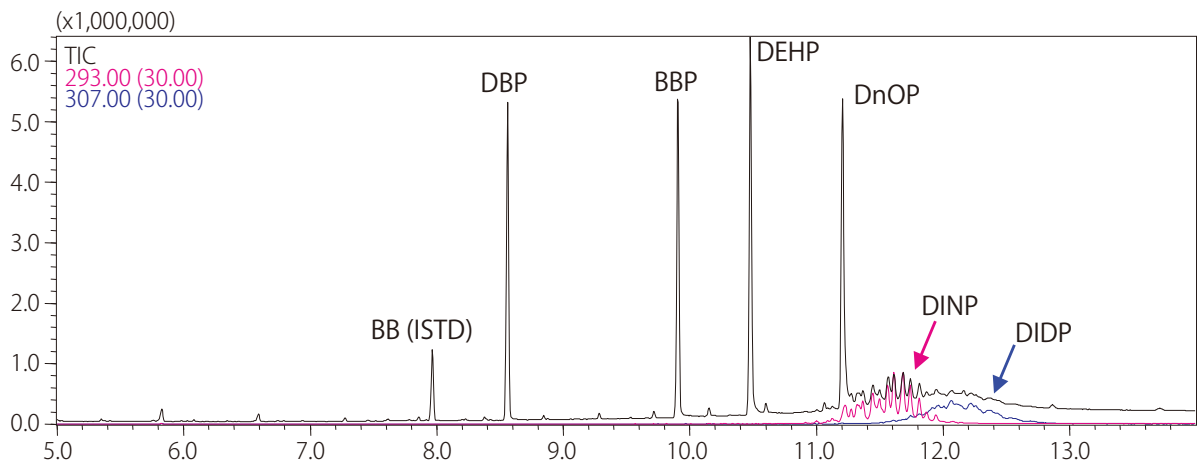


Fig. 2: フタル酸エステル類(各5 μ g/mL)とBB(内部標準, 1 μ g/mL)のトータルイオンカレントクロマトグラム

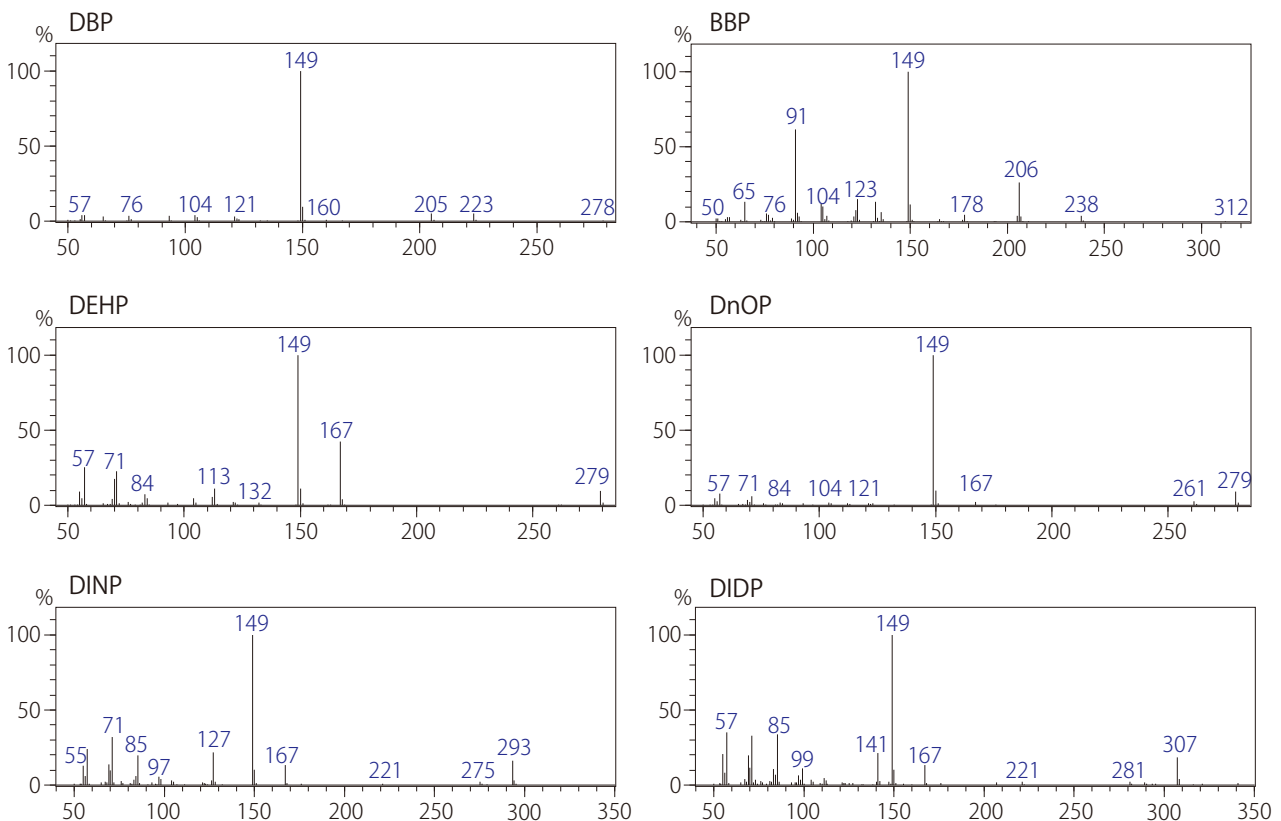


Fig. 3: フタル酸エステル類のマスペクトル

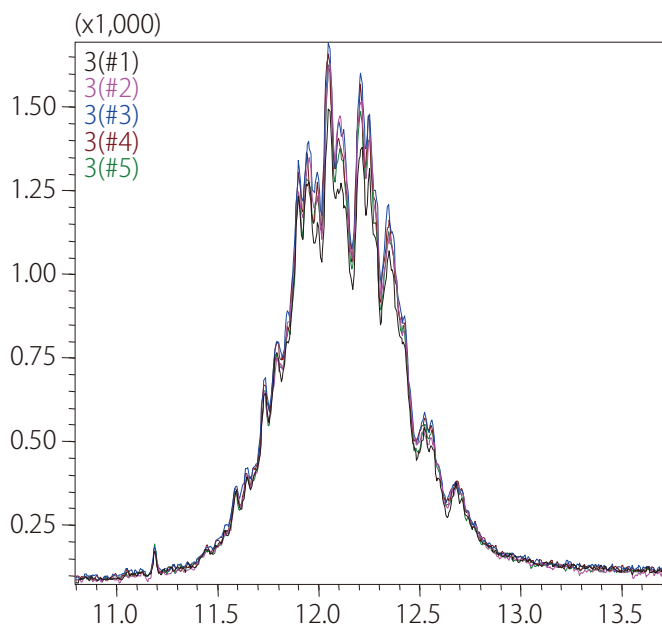


Fig. 4: DIDP (0.5 µg/mL) のマスクロマトグラム再現性 (n=5)

Table 3: フタル酸エステル類の検量線の直線性 (0.25 – 10 µg/mL)

Compound name	Correlation coefficient (R ²)
Benzyl benzoate (BB)	ISTD
Di-butyl phthalate (DBP)	0.9991
Butyl benzyl phthalate (BBP)	0.9999
Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	0.9998
Di-octyl phthalate (DnOP)	0.9999
Di-isononyl phthalate (DINP)	0.9992
Di-isodecyl phthalate (DIDP)	0.9993

Table 4: フタル酸エステル類 (0.5 µg/mL) の検量線の面積再現性 (n=5)

	Area 1	Area 2	Area 3	Area 4	Area 5	%RSD
Benzyl benzoate (BB)* ¹	656,139	659,567	671,700	671,570	672,480	1.17
Di-butyl phthalate (DBP)	42,268	42,645	43,999	43,351	43,906	1.77
Butyl benzyl phthalate (BBP)	78,228	80,054	80,307	80,440	81,263	1.40
Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP)	35,037	36,332	35,626	36,387	35,770	1.55
Di-octyl phthalate (DnOP)	48,885	51,946	51,669	50,906	51,719	2.47
Di-isononyl phthalate (DINP)	55,923	56,971	59,762	57,682	56,292	2.65
Di-isodecyl phthalate (DIDP)	50,477	53,169	53,638	51,860	50,437	2.86

*1: Benzyl benzoate (BB) は内部標準であり、濃度は1 µg/mLです。

実試料測定

玩具Aを構成する2種類の樹脂、PVC (A-1)とPP (A-2)を処理した試料を測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラムとSIMのマスキロマトグラムをFig. 5に示します。いずれの試料も、マスキロマトグラムからはDnOPの保持時間11.2分にDnOPのモニタリングイオンである m/z 261と279のイオンが検出されました。しかし、

FASSTモードのScan測定結果により得られたマスペクトルをライブラリ検索した結果、このピークはDnOPではなくジエチルヘキシルテレフタル酸であることが分かりました (Fig. 6)。FASSTモードを用いることによって、SIMモードのみ測定に比べ、ピークの誤同定を避けることができ、分析の信頼性を向上することができました。

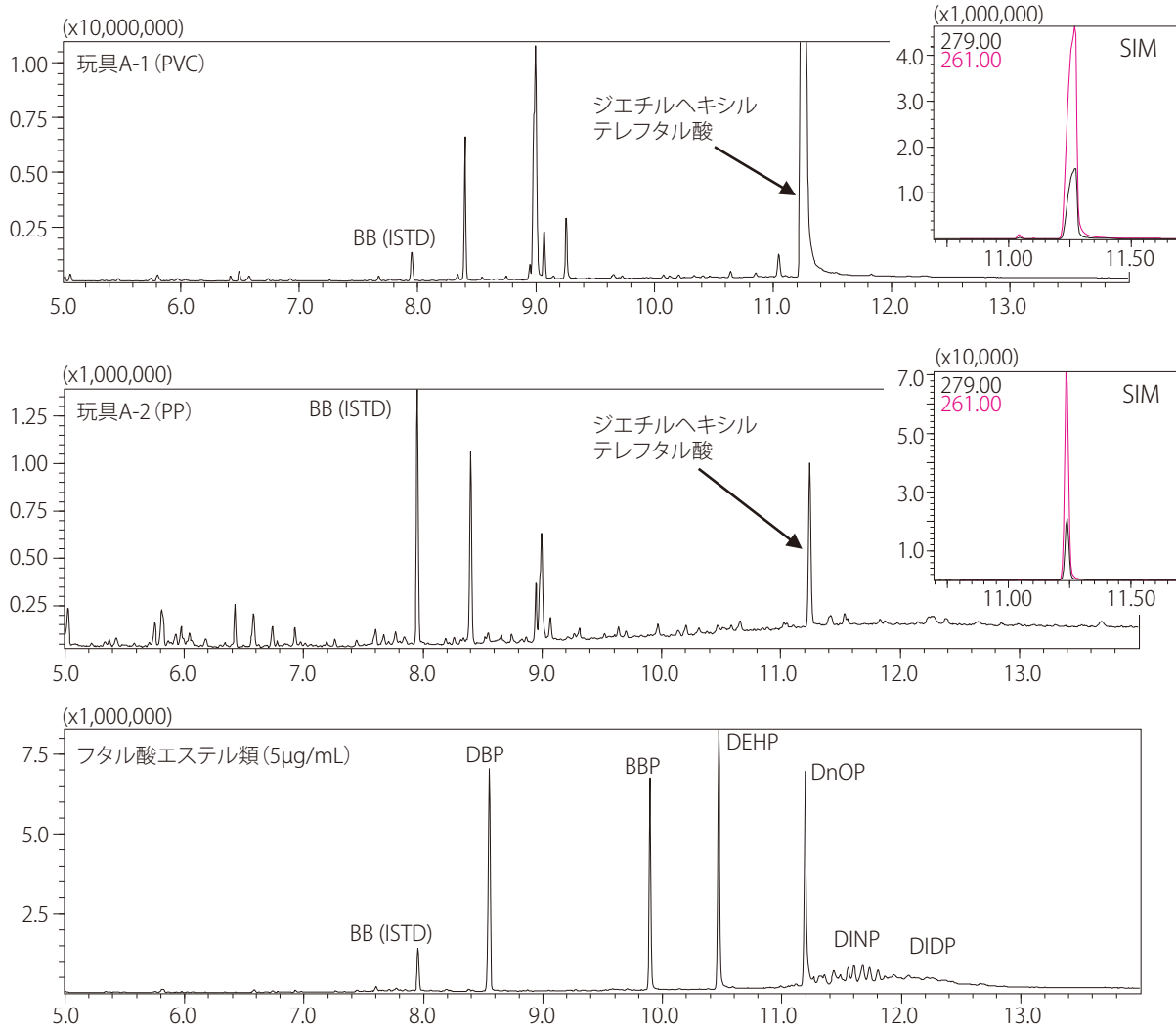


Fig. 5: 玩具A-1, 2抽出溶液のトータルイオンカレントクロマトグラムとSIMマスキロマトグラム
(上:玩具A-1(ポリ塩化ビニル), 中:玩具A-2(ポリプロピレン), 下:フタル酸エステル類標準溶液 (5 µg/mL))

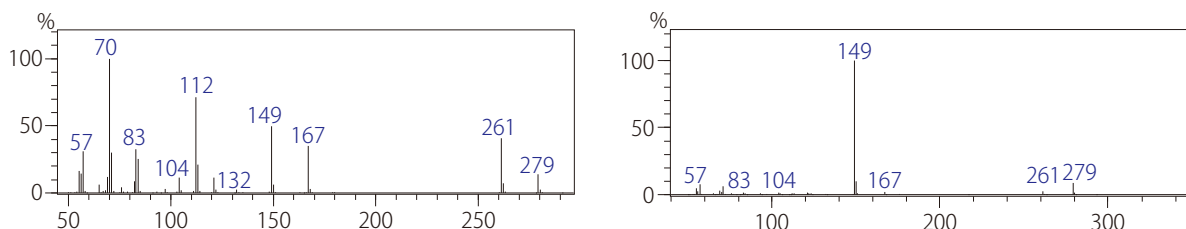


Fig. 6: 保持時間11.2分に検出されたピークとDnOPのマスペクトル

左: 保持時間11.2分に検出されたジエチルヘキシルテレフタル酸のマスペクトル

右: DnOPのマスペクトル

FASSTモードのScan測定結果のマスペクトルをライブラリ検索した結果、ジエチルヘキシルテレフタル酸であることが確認されました。

玩具B抽出溶液のトータルイオンカレントクロマトグラムをFig. 7に示します。玩具B抽出溶液からDEHPが検出されました (Fig. 8) が、重量パーセントは0.011%であり、基準値より十分に低い濃度でした。また、FASSTモードのScan測定結果から得られたマススペクトルから、脂肪酸

のヘキサデカノールやオクタデカノール、アコニット酸トリブチル、クエン酸アセチルトリブチル、イソノニルシクロヘキサジカルボン酸などが同定することができました。

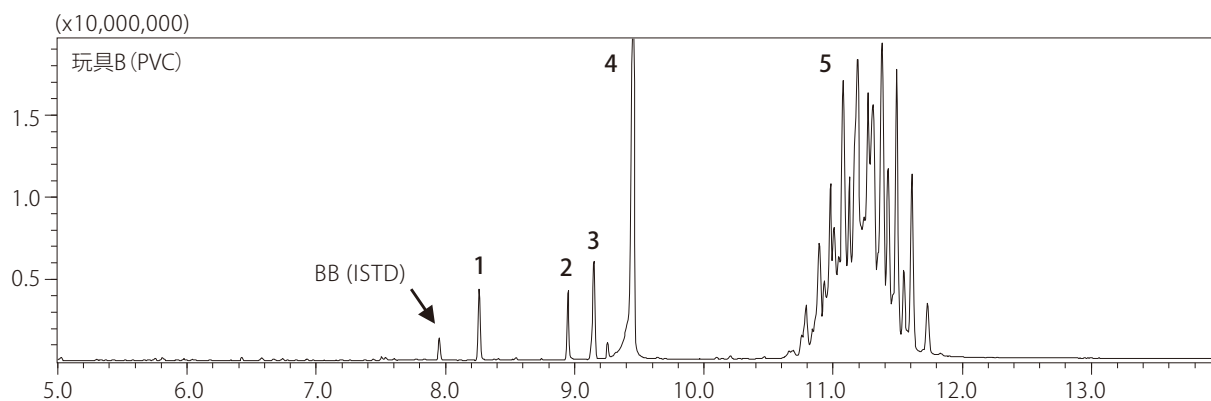


Fig. 7: 玩具Bのトータルイオンカレントクロマトグラム

1:ヘキサデカノール, 2:オクタデカノール, 3:アコニット酸トリブチル,
4:クエン酸アセチルトリブチル, 5:イソノニルシクロヘキサジカルボン酸

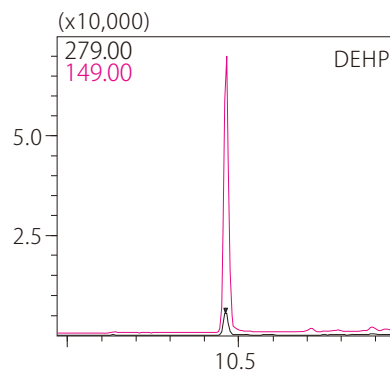


Fig. 8: 玩具B抽出溶液で検出されたDEHPのSIMマスクロマトグラム

▶ 結論:

玩具中のフタル酸エステル類の測定をUS Consumer Product Safety Commission (CPSC) が提示している分析法に基づいて、FASST (Scan/SIM同時測定) を行いました。検量線は0.25–10 µg/mLの範囲において $R^2=0.9991$ 以上、0.5 µg/mLにおける5回繰り返しの面積再現性において%RSD<3.0%と良好な直線性および再現性を示しました。

2種類の玩具試料を測定した結果、Scanデータを用いることにより、規制対象外の可塑剤を同定することができました。また、玩具BにおいてはDEHPが規制値の約10分の1の濃度でも十分に検出できることを示しました。

参考文献

- [1] Consumer Product Safety Improvement Act of 2008
- [2] Test Method: CPSC-CH-C1001-09.3 – Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates, April, 1, 2010
- [3] Official Journal of the European Communities, Decision 198/815/EC. 1999, European Commission; European Union Scientific Committee on Toxicology, Ecotoxicology, and the Environment.
- [4] DIRECTIVE 2005/84/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 14 December 2005

“Test Method: CPSC-CH-C1001-09.3 – Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates, April, 1, 2010の抜粋”日本語訳

器具と消耗品

サンプリングと分析に用いられるものは下記のとおりである。

- テトラヒドロフラン (THF): GCグレードまたはそれ以上のもの
- ヘキサン: GCグレードまたはそれ以上のもの
- シクロヘキサン: GCグレードまたはそれ以上のもの
- PTFEまたはシリコンのライナーで密閉できるガラスバイアル、容量は20mLまたはそれ以上のもの
- 凍結ミル (または、サンプルを粉末にすりつぶすことができる適切な器具)
- PTFEフィルター (0.45µm)
- オートサンプラーを備えたガスクロマトグラフ-質量分析計:
スプリット/スプリットレス注入口と昇温度可能なオープンを備え、SIM測定が可能な装置
- フタレートを含んだCRMs (NIST SRM3074等)
- 安息香酸ベンジル (BB): 分析グレードまたはそれ以上のもの
- ジブチルフタレート (DBP, CAS No. 84-74-2): 分析グレードまたはそれ以上のもの
- ジ-2-エチルヘキシルフタレート (DEHP, CAS No. 117-81-7): 分析グレードまたはそれ以上のもの
- ベンジルブチルフタレート (BBP, CAS No. 85-68-7): 分析グレードまたはそれ以上のもの
- ジ-n-オクチルフタレート (DnOP, CAS No. 117-84-0): 分析グレードまたはそれ以上のもの
- ジイソニルフタレート (DINP, CAS No. 28553-12-0): 分析グレードまたはそれ以上のもの
- ジイソデシルフタレート (DIDP, CAS No. 26761-40-0): 分析グレードまたはそれ以上のもの

試料の前処理

分析前に、プラスチックの部品は小さく切り刻まなければならない (2mmより小さな寸法)、あるいは、ミル/細かく挽くことによって粉末を得る。それぞれの切片やミルされた可塑性部品は、以下に述べる試験の試料と考えられる。少なくとも、十分な試料サイズを構成するのに必要な試料量を準備する。

フタル酸の抽出方法

試験機関は、要求されるデータの品質を満たすために必要なサンプルの数を決めることになる。サンプルと一緒に LRB (Laboratory Reagent Blank) を準備する。

1. 試料0.05 ± 0.005gを最少量として密閉できるガラスバイアルに秤り取る (±0.5%相対の精度ではかる)。もし、試料が均一でない場合には、試料による変動を少なくするために、試料量を増やす。
2. 5mLのTHFを試料に添加する。0.05gより多くの試料については、試料0.1g毎に10mLのTHFを添加する (あるいは、サンプルを溶解することができる適切な量*)。振り混ぜ、かき混ぜ、あるいは溶解させるために少なくとも30分サンプルをかく拌する*。試料は超音波を用いるかまたは加温して溶解を促進させる。
*注意: 完全に溶解しないものがある。そのような場合には、さらに2時間かく拌しそれから処理する。
3. 手順2で使用したTHF 5mL毎に10mLのヘキサンのPVCポリマーを沈殿させる。振り混ぜ、ポリマーが落ち着くまで少なくとも5分間静置する (次の手順でフィルターの目詰まりを最小にするためには比較的長い時間を要する)。
4. (付属) 0.45µm PTFEフィルターでTHF/ヘキサン溶液をろ過する。別のバイアルに口液を数mL取る。この操作は必ずしも必要ではないが、行うことが望ましい。
5. THF/ヘキサン溶液0.3mL*と内部標準溶液 (BB, 7.5µg/mL) をGCのバイアルに取り、シクロヘキサンで1.5mLに希釈する。

*注意: フタル酸エステルの濃度によって、結果が検量線の濃度範囲に収まるように異なった希釈倍率が必要である。(例えば、試料が5%以下のフタル酸エステルを含有することが分かっている場合、THF/ヘキサンろ過溶液を0.3mLから1.0mLに増やす。) 非常に濃度が低い場合 (0.1%以下)、1.3mLの口液を使用する。IRでサンプルのプレスクリーニングを行うと、フタル酸エステルの大よその濃度が得られる。

このデータ集は弊社が得た情報および内容のままにご提供するものであり、その正確性および特定の目的における有用性について保証するものではありません。弊社は、このデータ集の使用により直接的または間接的に生じたいかなる損害に対しても責任を負えないものであり、その使用により生じた結果および現象についてはお客様の責任とします。このデータ集の著作権は、株式会社島津製作所が所有しています。当社の許可なく内容の一部または全部を転載・複製することはできません。このデータ集の内容は将来予告なしに変更することがあります。このデータ集の内容は作成にあたり万全を期しておりますが、万一、誤りや記載もれなどが発見されても、ただちに修正できないことがあります。

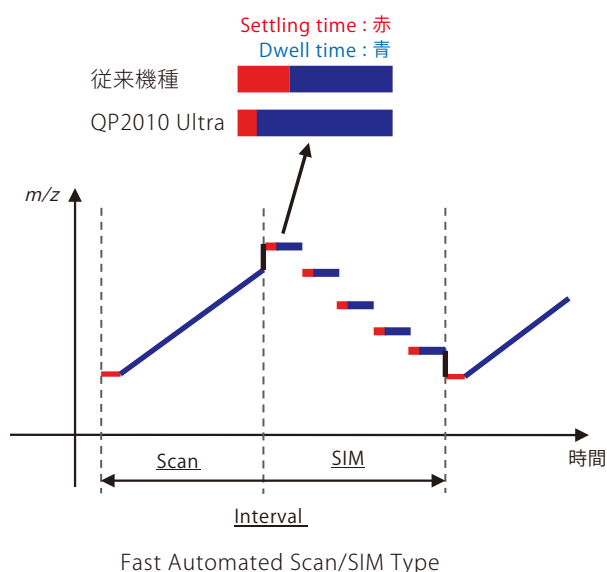
▶ GCMS-QP2010 Ultraを用いたScan/SIM測定:

Scan/SIM同時測定 (Fast Automated Scan/SIM Type)

ScanとSIMのデータを同時に測定するFASSTモード (Fast Automated Scan/SIM Type) では、SIMでの高感度測定と、Scanでのマススペクトル測定を同時にすることが可能です。FASSTモードでは、ScanとSIMの測定を交互に繰り返すことによりそれぞれのデータを採取します。また、SIMでは設定された各チャンネルを測定する前にSettling時間 (測定準備時間) が必要になります。

各測定モードのノイズを減らし感度を向上するには信号処理の理論からDwell時間 (測定時間) を長くする必要があります。

GCMS-QP2010 Ultraでは、FASSTモードでのScanとSIMの切り替え時間を短縮するとともに、Settling時間 (測定準備時間) を従来機種よりも短縮を図りました。その結果、従来機種に比べFASSTモードでのScanとSIMの高感度測定が可能です。

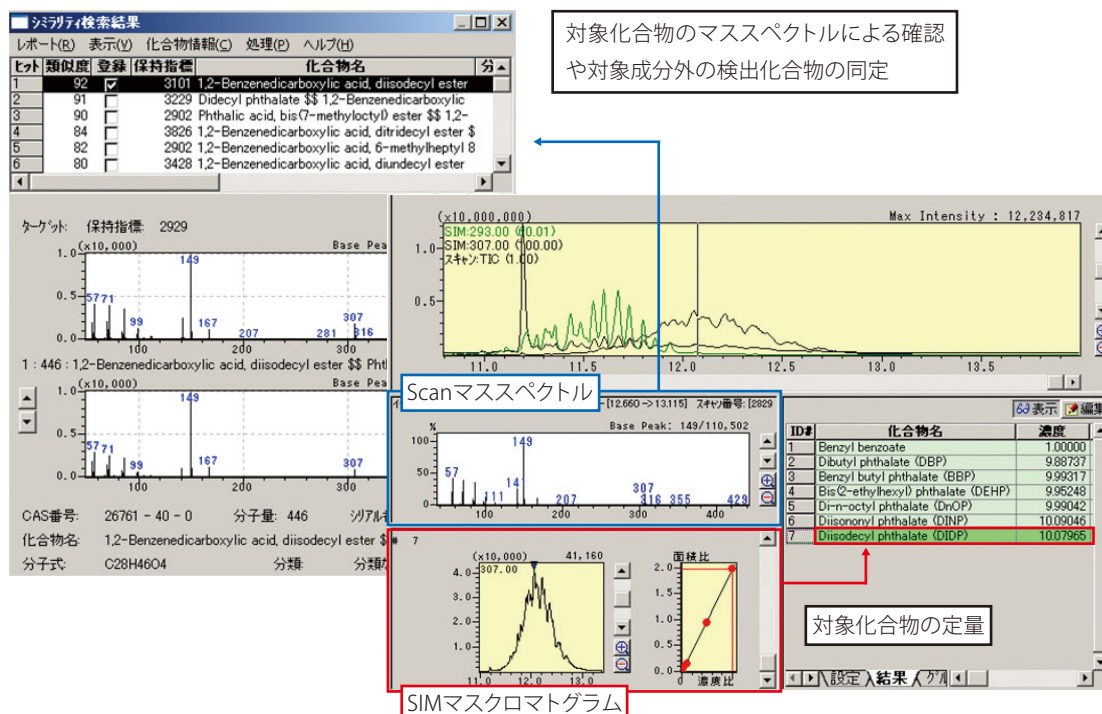


ScanとSIMデータのシームレスなデータ解析

GCMSsolution Ver.2.6ソフトウェアはScan/SIM同時測定で得られた2つのデータを1つのデータとして解析処理することができます。SIMモードで対象成分と他の成分が重なっても、Scan測定で得られたマススペクトルで重なった成分の解析ができます。また、目的成分以外についてもScanで得られたマススペクトルをライブラリ検索することによって、

未知成分の化合物のライブラリ検索による同定を簡単に行うことができます。

また、対象成分の定量はSIM測定で得られたデータを用いるため、微量成分まで可能です。機種に比べFASSTモードでのScanとSIMの高感度測定が可能です。



 島津製作所

分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>