熱脱着GC/MS法によるプラスチック玩具中のフタル酸エステルの分析 その1：EGAによる熱脱着温度範囲の検討

[背景] フタル酸エステルはプラスチックの可塑剤として広く使用されているが、幼児を対象とした玩具や育児用品に関しては、EUにおいて、表1に示す6種類のフタル酸エステルの使用がDirective 2005/84/EC によって規制されている。現在用いられているフタル酸エステルの分析法では、溶媒抽出などの煩雑な前処理が必要となるため、より簡易な定量分析法の開発が求められている。そこで、本報では、熱脱着（TD）-GC/MS法を用いた簡易定量分析法の開発にあたり、その最適な熱脱着温度範囲を、発生ガス分析(EGA)-MS法を用いて検討した。

[方法] EGA-MS法の測定の条件は図1の脚注に示した。試料は、市販されているポリ塩化ビニル(PVC)製玩具の複数の部位から、直径2 mmのハリス・マイクロパンチャーを用いて10個程度の小片を切り取り、1 mlのTHFに溶解した（50 mg/ml）。これに6種類のフタル酸エステルをそれぞれ1%加えた。この溶液10 µlを試料カップに採取し、溶媒キャスティング法で0.5 mgの薄膜として、EGA-MS測定に供した。

[結果] 図1に示すように、EGAサーモグラムには、添加剤由来のピークとPVCの熱分解により生ずる塩化水素由来のピークと、PVCからの脱塩化水素により生成したポリエン構造の熱分解による芳香族化合物由来のピークが観測された。この最初のピークの平均マススペクトルから、添加剤の主成分は、規制対象外である非フタル酸エステル系可塑剤のDINCH（1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid di-isononyl ester)であることが分かった。また、6種類のフタル酸エステルに特徴的なイオンを用いたマスフラグメントグラムから、定量的に熱脱着するための温度範囲は100から350℃とした。

（この玩具試料中のフタル酸エステルのTD-GC/MS法を用いた定量分析については、テクニカルノートPYA1-064に示した。）

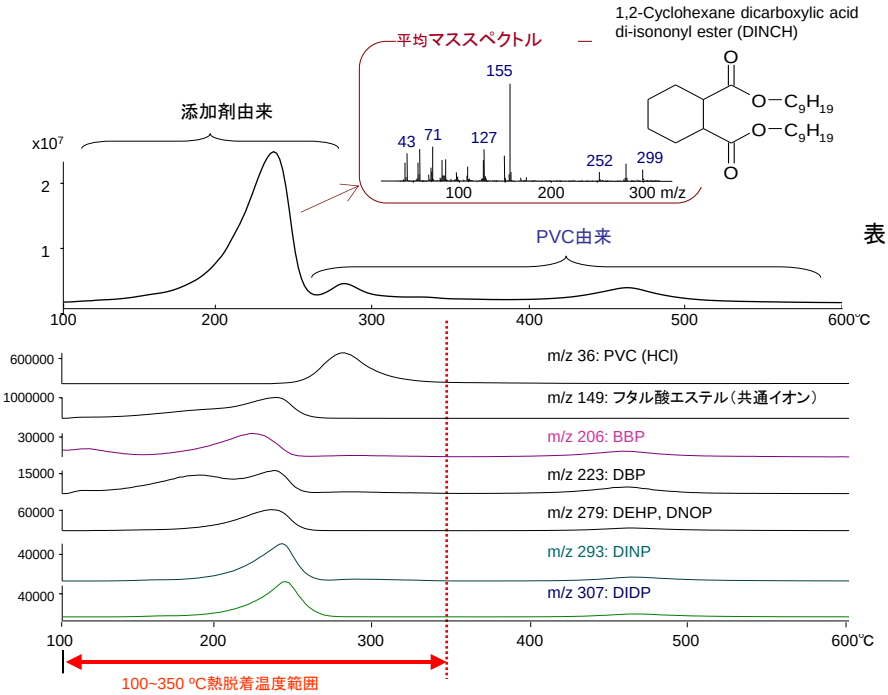

表1. 規制対象であるフタル酸エステル
（ Directive 2005/84/EC の上限基準値0.1%）

フタル酸ジ-2-エチルヘキシ（DEHP）
フタル酸ジブチル(DBP)
フタル酸ブチルベンジル(BBP)
フタル酸ジイソノニル(DINP)
フタル酸ジイソデシル(DIDP)
フタル酸ジノルマルオクチル(DNOP)

図1. 6種類のフタル酸エステルを1%添加した玩具試料のEGAサーモグラムとマスフラグメントグラム

熱分解炉: 100 – 600ºC（20ºC/min）, GCオーブン温度: 300℃, EGAチューブ: UADTM-2.5N (L=2.5 m, i.d.=0.15 mm),
カラム流量: 1 ml/min He, スプリット比: 1/20, 注入口温度: 320℃

参考 T. Yuzawa, *et al.*, *Anal. Sci.*, **25** (2009), 1057
國井ら 第14回高分子分析討論会、2009年11月

Keywords : 規制対象フタル酸エステル, 玩具, 熱脱着温度, EGA, サーモグラム

使用製品： 多機能パイロライザー, オートショット・サンプラー, Vent-free GC/MS アダプター, UA-5,不活性化金属キャピラリーチューブ

応用分野： 規制対象フタル酸エステル, 可塑剤

関連テクニカルノート： PYA1-064

お問い合わせは、FAXまたはウェブサイトの問い合わせフォームをご利用ください。

研究開発・製造 **フロンティア・ラボ株式会社**
Tel: 024-935-5100 Fax: 024-935-5102
http://www.frontier-lab.com/

®: フロンティア・ラボ株式会社の登録商標