

熱脱着GC/MS法を用いたポリ塩化ビニル中の規制対象フタル酸エステルの定量法 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、子供用玩具・育児用品に関して、欧米では、表1に示す6種類のフタル酸エステルの使用が規制されている。日本でも、2010年9月6日、厚生労働省告示第336号により、これまでの2種類から6種類に規制が拡大し、フタル酸エステルの分析は、ますます重要となっている。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、我々は、より簡易な手法として、熱脱着(TD)-GC/MS法を提案した¹⁾。しかし、ポリ塩化ビニル(PVC)中に数%も含まれる種々の可塑剤と、数%程度のフタル酸エステルの保持時間が重複する場合は、マトリックス効果による定量分析への影響が懸念される。そこで、本報では、定量分析において、マトリックス効果を軽減するために、絶対検量線法と標準添加法のどちらが適しているかを検討するにあたり、その最適な熱脱着温度範囲を、発生ガス分析(EGA)-MS法を用いて確認した²⁾。

【方法】 試料は、PVC製シート(PVC-DINCH)で、可塑剤として、図1に示すDINCHを約40%含み、更に、6種類の規制対象フタル酸エステル類を各0.1%含んでいる。このPVCシートの複数の部位から、約20mgの小片を切り取り、1 mlのTHFに溶解した(20mg/ml)。この溶液10 µlを試料カップに採取し、溶媒キャスト法で0.2 mgの薄膜として、Multi-shot pyrolyzer EGA/PY-3030Dを用いて、EGA-MS測定に供した。

【結果】 図2に示すPVC製シートのEGAサーモグラムには、可塑剤由来のピークと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。このうち、DINCH、塩化水素に特徴的なイオン、及び、フタル酸エステルに共通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最適な温度範囲は100から320°Cであることが分かった。

(このPVC試料中のフタル酸エステルのTD-GC/MS法を用いた定量法の検討については、テクニカルノートPYA1-069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-エチルヘキシル (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)

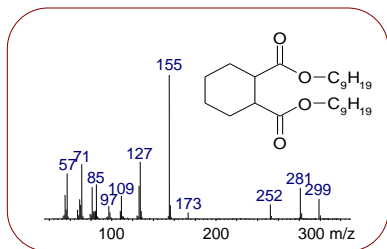
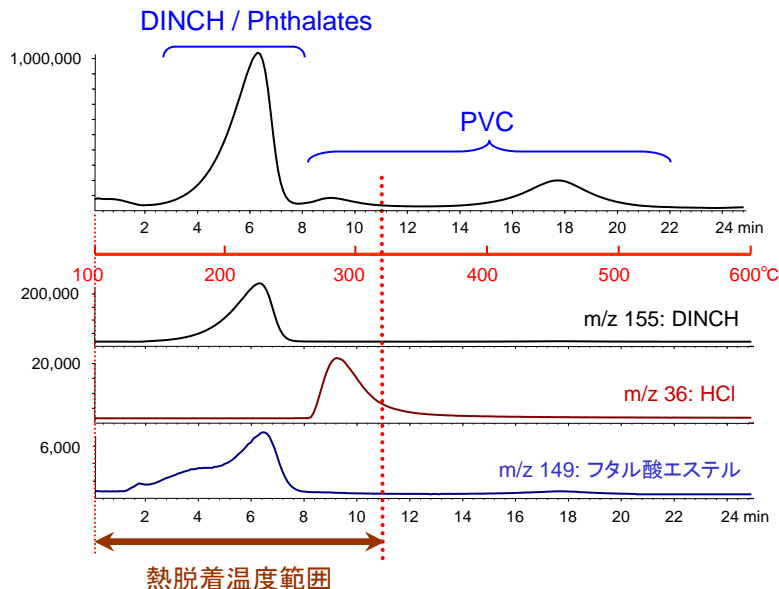


図1. DINCHの構造式とマスペクトル

DINCH: 1,2-Cyclohexane dicarboxylic acid di-isononyl ester

参考 1) T. Yuzawa, *et al.*, *Anal. Sci.*, **25** (2009) 1057
2) 小田桐ら, 日本分析化学会第59年会(2010), G2004



TD: 100 - 320°C (20°C/min, 5 min保持)

図2. PVC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 - 600°C (20°C/min), GCオープン温度: 300°C
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°C

Keywords: 規制対象フタル酸エステル, 子供用プラスチック玩具, 熱脱着温度, EGA, サーモグラム, PVC

使用製品: 多機能パイロライザー, Vent-free GC/MS アダプター, 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: PYA1-063, PYA1-064, PYA1-069

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/>