

# ポリマー薄膜を塗布した試料カップを用いる揮発性フタル酸エステル(DMP)の定量分析 - Part 1 PVC薄膜形成による保持効果 -

**[背景]** 熱脱着(TD)-GC/MSによるポリ塩化ビニル(PVC)中の6種類のフタル酸エステル類の定量法が、ASTMのD7823-13として制定された。しかし、規制されていないフタル酸ジメチル(DMP)は、揮発性が高く検量線作成に困難が伴う。予め試料カップ内壁にPVC薄膜を形成した試料カップを用い、DMPを含むフタル酸エステル類の保持に対する効果を検証した。

**[方法]** ガラス製試料カップ(外径 4 mm, 内径 3 mm, 高さ 8 mm)の内壁に、PVC中の可塑剤を予めソックスレー抽出で除去したPVC溶液を用いて薄膜形成した後、空气中200°Cで1時間加熱処理して、膜厚0~4.8 μmの薄膜を形成させた。その後、15種類のフタル酸エステル各10 ppmを含む塩化メチレン溶液の10 μLを試料カップに採取し、室温で200分まで静置後にTD-GC/MS測定した。測定にはマルチショット・パイロライザー(フロンティア・ラボ: EGA/PY-3030D)を用いた。

**[結果]** 薄膜未形成試料カップと膜厚2.4 μmのPVC薄膜を内壁に形成した試料カップを使用した場合の15種類のフタル酸エステル類のクロマトグラムをFig. 1に示す。薄膜未形成試料カップを使用した場合、200分静置後には揮発性のDMPとDEPの揮散が顕著に観測された。揮発性フタル酸エステルを含む6種類のフタル酸エステル類の保持効果を比較した結果をFig. 2に示す。PVC薄膜未形成試料カップを使用した場合、フタル酸ジ-n-プロピル(DPRP)より分子量の大きなフタル酸エステルは室温で200分間静置してもほぼ保持されているが、フタル酸ジメチル(DMP)は200分経過後には大部分が揮散し、フタル酸ジエチル(DEP)も60%以上揮散した。次に、PVC薄膜形成試料カップ(膜厚0~4.8 μm)を使用して検討したところ、膜厚が1 μm以上の場合、6種全てのフタル酸エステル類をほぼ定量的に保持できることが判った。また、PVC膜厚2.4 μm、静置時間200分の各フタル酸エステルのピーク面積の再現性について検討した結果をTable 1に示す。再現性は相対標準偏差(RSD)2%程度以下と良好な結果が得られた。以上の様に、膜厚が1 μm程度以上のPVC薄膜形成試料カップを使用することで、揮発性のDMPやDEPであってもPVC薄膜に保持されるため、室温で200分間静置しても、ほとんど揮散しないことが判った。ポリマー薄膜の問題としては、その熱分解生成物による妨害が考えられるが、フタル酸エステル類の分析にはほとんど影響しなかった(PYA1-076 参照)。

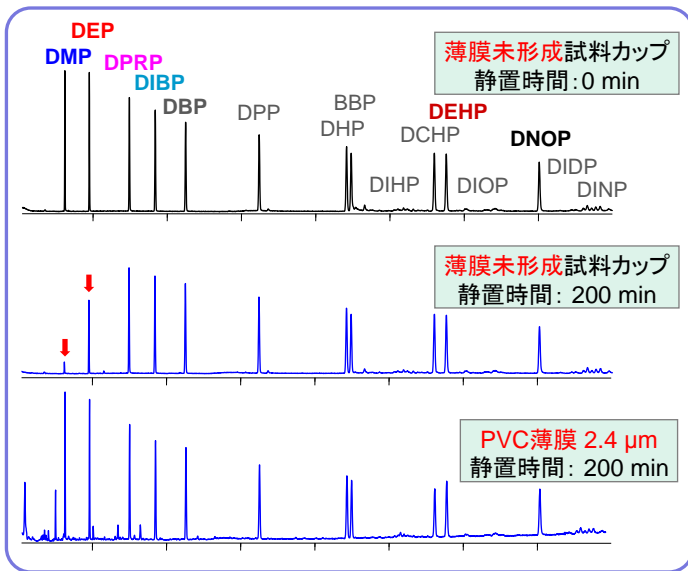


Fig. 1 薄膜未形成とPVC薄膜形成試料カップでの各フタル酸エステルのクロマトグラム上でのピーク強度の比較

熱脱着温度: 40-320°C (20 °C/min, 5 min hold), 分離カラム: Ultra ALLOY-5, GCオープン温度: 40-200 (40 °C/min) -280°C (5 °C/min), GC注入口温度: 300°C, カラム流量: 1.2 ml/min, He, スプリット比: 1/20, 検出器: 四重極MS

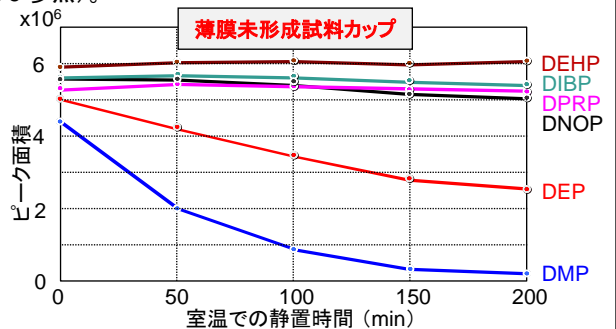


Fig. 2 薄膜未形成試料カップでの静置時間に対する各フタル酸エステルのピーク強度の比較

Table 1 PVC膜厚2.4 μm時の各フタル酸エステルの再現性(試料採取後室温静置時間: 200 min)

フタル酸エステル	RSD % (n=5)
DMP: dimethyl phthalate	1.66
DEP: diethyl phthalate	1.80
DPRP: di-n-propyl phthalate	0.65
DIBP: diisobutyl phthalate	0.64
DEHP: di(2-ethylhexyl) phthalate	1.13
DNOP: di-n-octyl phthalate	2.21

Ref.: 渡辺幸ほか, 高分子分析討論会, 2013 および 渡辺幸ほか, 分析化学会, 2013

**Keywords:** フタル酸エステル定量法, DMP, DEP, 熱脱着, TD-GC/MS, ポリマー薄膜形成試料カップ, PVC

**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

**応用分野:** 一般高分子分析, 玩具中添加剤分析

**関連テクニカルノート:** PYA1-063, PYA1-064, PYA1-068, PYA1-069, PYA1-074, PYA1-076

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/>