

Agilent 8890 GC と5977A GC/MSD による フタレート分析

著者

Jared Bushey
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA

概要

Agilent 8890 GC を エクストラクタイオン源搭載 Agilent 5977A GC/MSD と組み合わせて、フタレート 7 種の混合物を分析しました。分析対象のダイナミックレンジ全体で 0.99 を上回る直線性が得られ、各フタレートについて、0.01 mg/L 未満の最小検出限界 (MDL) が実証されました。

この分析システムがフタレート検出用スクリーニングツールとして有用であることを実証するために、実際のサンプル 3 種のフタレート含量を分析しました。

はじめに

フタレートは子供向けの玩具から電気電子機器 (EEE) に及ぶ製品の可塑剤として広く用いられます。フタレートはプラスチック製母材から容易に放出されて環境に入り込み、人の健康に有害な影響を及ぼす可能性が懸念されています。

フタレートの普及率と健康への潜在的なリスクから、フタレートの一部は規制対象となりました。2015 年に RoHS (Restriction of Hazardous Substances) 指令の更新版が公布され (2015/863/EU)、2011 年の RoHS 2 指令 (2011/65/EU) の Annex II が改正されました。2015 年の改正で、RoHS の有害物質リストにフタレート 4 種が追加されました。追加されたフタレートは、電線の PVC やビニル絶縁体を柔らかくするために可塑剤として一般に用いられるフタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ベンジルブチル (BBP) およびフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (DEHP) です¹。

フタレートは子供の玩具や育児用品についても、REACH 規則 (EC) 番号 1907/2006 の Annex XVII のエントリ 51 によって規制されています²。REACH (Registration, evaluation, authorization, and restriction of chemicals) 規則は、2007 年に発効され、11 年間の段階的導入計画のもと、より厳格な規制内容で RoHS 2 要求事項を代替するものです。REACH では、RoHS で規制されるフタレート 4 種のうち 3 種 (DBP、BBP、DEHP) に加えて、フタル酸ジ-n-オクチル (DNOP)、フタル酸ジイソノニル (DINP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP) の 3 種も規制しています。

このアプリケーションノートでは、8890 GC と 5977A GC/MSD を組み合わせることで、RoHS 2 と REACH の規制対象であるフタレート 7 種 (表 1) を優れた直線性と感度で検出できることを実証します。

実験方法

標準およびテストサンプル

市販のフタレート標準液を段階希釈法によりヘキサンで 0.05、0.1、0.25、0.5、および 1 mg/L に調製しました。

表 1. RoHS 2 および REACH の規制対象のフタレート 7 種

化合物	略語	CAS 番号
フタル酸ジイソブチル	DIBP	84695
フタル酸ジブチル	DBP	84742
フタル酸ベンジルブチル	BBP	85687
フタル酸ビス (2-エチルヘキシル)	DEHP	117817
フタル酸ジ-n-オクチル	DNOP	117840
フタル酸ジイソノニル	DINP	28553120
フタル酸ジイソデシル	DIDP	26761400

表 2. 8890 GC と 5977A GC/MSD の条件

GC 分析条件	
分析カラム	Agilent J&W HP5ms, 30 m × 0.25 mm, 0.25 μm
注入量	1 μL
注入モード	スプリットレス スプリットベントへのパージ流量 = 0.5 分で 40 mL/min
注入口温度	290 °C
ライナ	ウルトラライナートライナ、シングルテーパー、ウール
キャリアガス	ヘリウム、定流量 = 1.0 mL/min
オープンプログラム	50 °C で 1 分 30 °C/min で 280 °C まで上昇 15 °C/min で 310 °C まで上昇 5 分間保持
トランスファーライン温度	290 °C
MS 条件 EI	
溶媒ディレイ	5 分
取り込みモード	SIM/Scan 同時取込
チューニング	Atune
ゲイン係数	1
エクストラクタイオン源温度	300 °C
四重極温度	150 °C

ペンキャップとケーブルをサンプルとし各 1 g を、40 mL の塩化メチレンを用いて 35 °C で 20 分間超音波処理により抽出し、調製しました。抽出液の部分標本を Agilent Captiva 0.45 μm シリンジフィルタでろ過し、不活性化されたガラス製 250 μL バイアルインサートを含む 2 mL バイアルに入れました。

装置

分析は、Agilent 7693A シリーズオートサンプラ (G4513A) と Agilent スプリット/スプリットレス注入口で構成される 8890 GC に、エクストラクタイオン源を搭載した 5977A GC/MSD を接続して行いました。表 2 に示す機器条件で EI データを取り込むために、Agilent MassHunter GC/MS 取り込みソフトウェアを用いて、システムを SIM/Scan 同時データ取り込みモードで操作しました。

取り込みパラメータ

表 3 に定量化および同定に用いた特徴的なイオンを示します。

アジレントの消耗品

表 4 に、この実験で使用したアジレントの消耗品を示します。

結果と考察

フタレート標準

フタレート標準液 (1 mg/L) の SIM によるトータルイオン (TIC) クロマトグラムを図 1 に示します。

表 3. データ取り込みに用いる SIM イオンパラメータ

SIM グループ	化合物	RT (分)	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
1 (5 ~ 9.2 分)	DIBP	8.04	223	149, 167
	DBP	8.35	223	149, 167, 205
2 (9.2 ~ 10.7 分)	BBP	9.64	206	91, 149
	DEHP	10.23	279	149, 167
3 (10.7 分から終了まで)	DNOP	10.88	279	149, 167, 261
	DINP	11	293	149, 167
	DIDP	11.7	307	147, 167

表 4. アジレントの消耗品

消耗品	部品番号
分析カラム	19091S-433UI
注入ロライナ	5190-2293
注入ロセブタム	5183-4757
シリンジフィルタ	5190-5087
液体サンプルバイアル	5182-0716
液体サンプルバイアルキャップ	5185-5820
バイアルインサート	5188-8872
GC 5 μ L シリンジ	G4513-80206
ヘリウムピュリファイアトラップ	RMSH-2

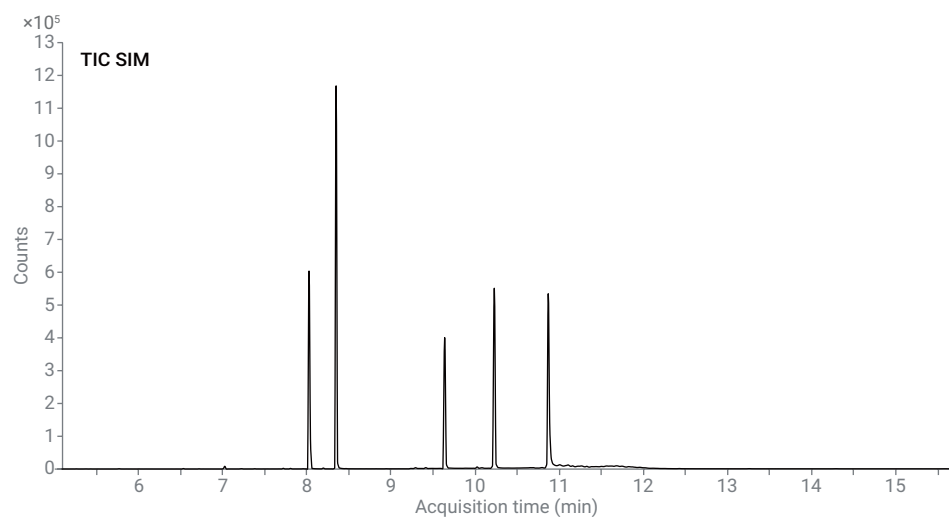


図 1. フタレート標準液 (1 mg/L) の SIM による TIC クロマトグラム

DINP と DIDP は位置異性体の混合物として存在し、図 2 はその定量イオンの SIM クロマトグラムを示します。

検量線を作成するために、フタレート標準を 0.05、0.1、0.25、0.5、1 mg/L で分析しました。フタレートはそれぞれキャリブレーション範囲全体で直線的レスポンスを示し、すべての相関係数値 (R^2) が表 5 に示すとおり 0.99 を上回りました。

0.05 mg/L レベルで取り込んだ各フタレートの面積精度によって、各フタレートの最小検出下限 (MDL) は表 6 に示すとおり、0.006 mg/L 未満であると判断されました。

テストサンプル

8890 GC と 5977A GC/MSD の組み合わせがフタレート分析に有用であることを実証するために、実際のサンプル 3 種でのフタレートの有無を評価しました (図 3)。

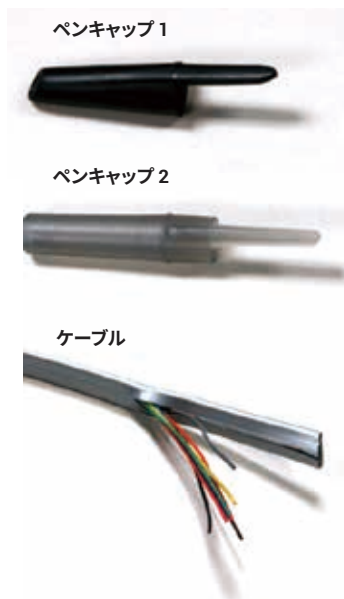


図 3. 実際のサンプルの写真

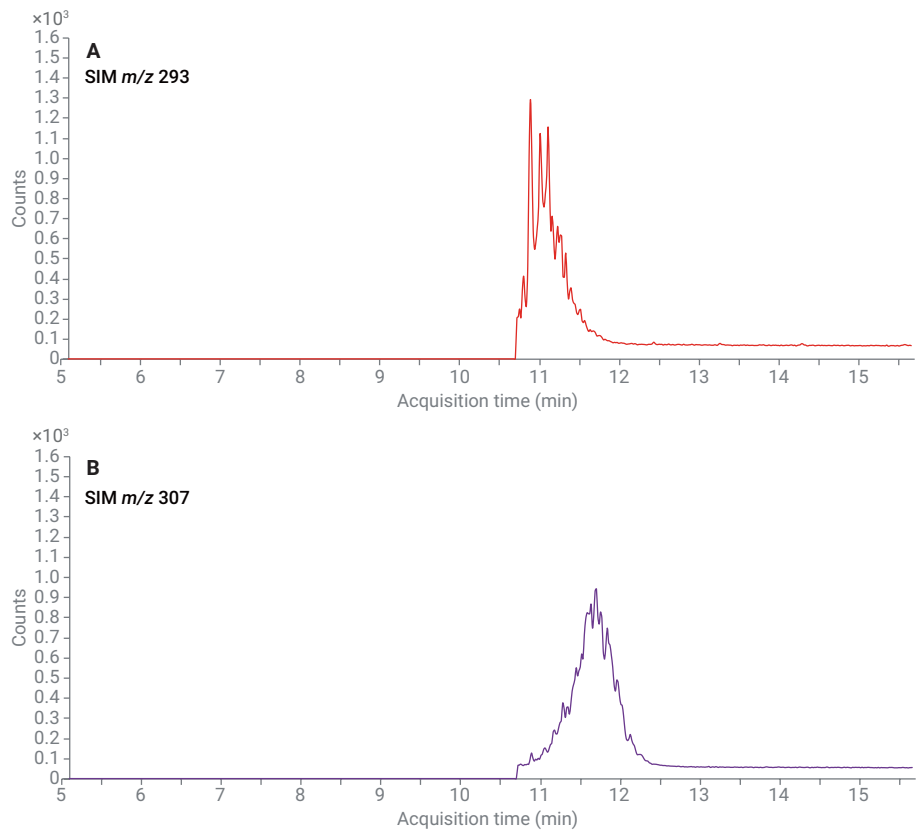


図 2. 1 mg/L での DINP (m/z 293) と DIDP (m/z 307) の定量イオンの SIM クロマトグラム

表 5. 5 つの濃度におけるフタレート 7 種の直線性 (R^2)

フタレート	ピーク面積 (任意の単位)					R^2
	0.05 mg/L	0.1 mg/L	0.25 mg/L	0.5 mg/L	1 mg/L	
DIBP	1321	2716	6677	13778	28959	0.9993
DBP	942	1801	4380	9262	19608	0.9989
BBP	1020	2009	5516	12606	32443	0.9937
DEHP	648	1220	3037	7848	19929	0.9995
DNOP	608	1161	3734	10539	27989	0.9999
DINP	869	1821	4428	9687	23596	0.9984
DIDP	984	1933	4714	10621	27873	0.9991

表 6. フタレート 7 種の MDL

化合物	MDL (mg/L)
DIBP	0.005
DBP	0.006
BBP	0.006
DEHP	0.004
DNOP	0.002
DINP	0.001
DIDP	0.001

このアプリケーションで用いた抽出技術は材料表面上のフタレートを検出に適しています。特定の物質内のフタレートの総量を定量化する場合には、より包括的なサンプル前処理によって、より大きな表面を暴露し、より多くのバルク材料から抽出する必要があります。

PTFE シリンジフィルタを除き、サンプル前処理用にガラス製容器のみを使用するよう注意を払いました。また塩化メチレン抽出溶媒のブランク注入を行うことで、実際のサンプル中の対象フタレートについて高精度の同定を確実にしました。

2本の異なる新しいペンキャップ（ペンキャップ1は重さ0.9209g、ペンキャップ2は重さ1.13836g）をそのまま用いました。ペンキャップが子供用に市販されているものではない場合は、RoHSまたはREACHの規制に準拠する必要はありません。いずれのRoHS指令の要求事項よりも古い1本のケーブル（およそ1985年製）を切り開き、内部のワイヤから灰色の外被覆を剥ぎます。灰色の外被膜の一部をおよそ5mm長に細かく切断しました。全断片の重量は1.02250gでした。抽出後、ろ過した部分標本を表2および3に示すメソッドパラメータを用いて分析しました。図4に、各サンプルのフタレート種に共通の無水フタル酸イオン (m/z 149) のSIMクロマトグラムを示します。

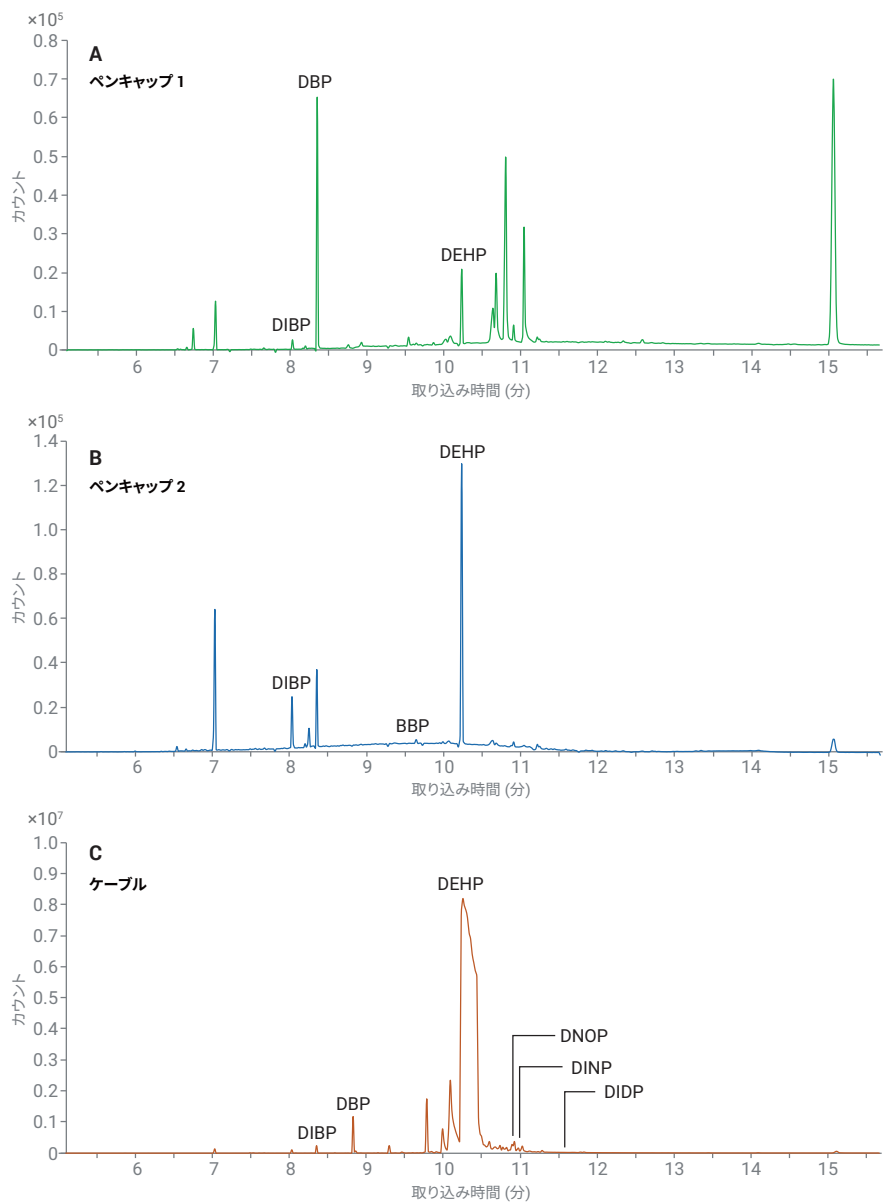


図4. 実際のサンプル3種からの対象フタレートの m/z 149 のSIMクロマトグラム

結果を処理して表 5 の各フタレートの検量線を適用することで、実際のサンプル内にいくつかのフタレートを同定しました。濃度が試験対象のキャリブレーション範囲以内であった場合、「検出」としました。濃度が試験対象のキャリブレーション範囲を下回った場合、「微量濃度の検出」としました。濃度が試験対象のキャリブレーション範囲を上回った場合、「有意な濃度の検出」としました。表 7 を参照してください。

フタレートは実際のアセンブリ 3 種すべてで検出されました。ペンキャップでは、RoHS 2 と REACH で規制されているフタレートのうち 2 種のみが検出され、このアプリケーションノートで試験対象のキャリブレーション範囲に収まりました。ペンキャップで検出された他のフタレートは、ここでの試験対象のキャリブレーション範囲を下回りました。ペンキャップでは RoHS 2 と REACH で規制されているフタレートが検出されたものの、その量は RoHS 2 または REACH のどちらの要求量も十分に下回っていました。

RoHS 2 と REACH が規制するフタレート 7 種はすべて、ケーブルサンプル内で検出されました。BBP のみが試験対象キャリブレーション範囲を下回りました。DEHP、DINP、DIDP はすべて、キャリブレーション範囲を上回っており、特に DEHP はキャリブレーション範囲を有意に上回っていました。DIBP、DBP、DNOP は評価対象のキャリブレーション範囲に収まりました。

表 7. 実際のサンプル 3 種の抽出および分析の結果

化合物	ペンキャップ 1	ペンキャップ 2	ケーブル
DIBP	微量濃度の検出	微量濃度の検出	検出
DBP	検出	検出されず	検出
BBP	検出されず	微量濃度の検出	微量濃度の検出
DEHP	微量濃度の検出	検出	有意な濃度の検出
DNOP	検出されず	検出されず	検出
DINP	検出されず	検出されず	有意な濃度の検出
DIDP	検出されず	検出されず	有意な濃度の検出

結論

8890 GC と 5977A GC/MSD を組み合わせることにより、0.05 ~ 1 mg/L の濃度においてフタレートの高感度かつ直線的なレスポンスが得られました。このシステムがフタレート検出用スクリーニングツールとして有用であることが実際のサンプルを用いて実証されました。

参考文献

1. Commission Delegated Directive (EU) 2015/863 of 31 March **2015** amending Annex II to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council concerning the list of restricted substances (Text with EEA relevance), C/2015/2067, OJ L 137, 4.6.2015, p. 10–12, http://data.europa.eu/eli/dir_del/2015/863/oj
2. Corrigendum to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December **2006** concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC (OJ L 396, 30.12.2006), OJ L 136, 29.5.2007, p. 3–280, <http://data.europa.eu/eli/reg/2006/1907/corrigendum/2007-05-29/oj>

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, November 27, 2018

5994-0483JAJP