

熱抽出-GC/MS を用いた高分子材料中の リン酸トリス（イソプロピルフェニル）の分析



Authors

加賀美 智史

穂坂 明彦

中村 貞夫

アジレント・テクノロジー

株式会社

要旨

リン酸トリス（イソプロピルフェニル）（PIP）はポリ塩化ビニル（PVC）などの樹脂製品に可塑剤や難燃剤の用途で使用される添加剤です。2021年1月、米国環境保護庁（US EPA）の有害物質規制法（TSCA）に基づき、含有する製品や成形品の製造や流通の規制が発表され、その分析の需要が高まっています。本アプリケーションノートでは熱分解装置を用いた熱抽出-GC/MSによるPIPの分析について検討しました。

その結果、ポリ塩化ビニル（PVC）中に含まれるPIPを簡便な操作で検出できることが可能でした。また、PIPを1 mg/kg含むPVC試料を6回繰り返し測定した結果から算出した方法検出限界（MDL）は約0.2 mg/kgでした。

Key word： TSCA、リン酸トリス（イソプロピルフェニル）、PIP、パイロラザー、熱抽出-GC/MS

はじめに

リン酸トリス（イソプロピルフェニル）（CAS No. 68937-41-7、以下（PIP）はポリ塩化ビニル（PVC）などの樹脂製品に可塑剤や難燃剤の用途で使用される添加剤です。2021年1月、米国環境保護庁（US EPA）は有害物質規制法（TSCA）の第6条（h）項に基づき、難分解性、生体蓄積性および毒性（PBT）を有するPIPを含む5物質について、これら成分を含有する製品や成形品の製造や流通の規制を発表しました¹⁾。一方で2021年11月現在ではこれらの分析方法について具体的に示されておりません。

熱抽出-GC/MSは溶媒抽出などの煩雑な前処理を必要としないことから、樹脂中の添加剤分析に幅広く使用され、近年では国際電気標準会議のフタル酸エステル類のスクリーニング法（IEC62321-8）として定められている分析手法です。本アプリケーションノートでは、AgilentのコンパクトなIntuvo9000 GCと熱分解装置を用いたシステムによる熱抽出-GC/MSでPIPの分析を行った結果について報告します。

実験方法

試料

PIPの標準試料はSanta Cruz Biotechnology社製、Carbosynth社製およびAngene International社製の3種類を用いました。模擬の樹脂試料には、ポリ塩化ビニル（PVC、SPEX CerriPrep社製）の20 mg/mLテトラヒドロフラン（THF）溶液に、PIPをPVCに対し1~30 mg/kgの所望する濃度に添加した試料を用いました。また、この溶液をマイクロシリンジで25 μ L（PVC：0.5 mgを含む）試料カップに採取後、50°Cで溶媒を揮散させて測定に供しました。

分析条件

（熱分解装置：フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D）
 加熱炉温度：200°C→20°C/min→300°C
 →5°C/min→340°C（1 min保持）

PY-GCインターフェース温度：300°C

（GC：Intuvo9000）

スプリット比：1/50
 注入口温度：300°C
 ガードチップ温度：オーブントラック
 バス温度：300°C
 キャリアガス：ヘリウム
 キャリアガス流量：1 mL/min
 分離カラム：DB-1ht 15 m 0.25 mm 0.1 μ m
 (p/n 122-1111-INT)
 オープン：80°C - 20°C/min - 280°C（10min）
 トランスファライン温度：300°C

（MS：5977B Inert Plus）

イオン源温度：230°C
 チューニング：Etune
 四重極温度：150°C
 スキャンレンジ：m/z 35-550
 SIM：m/z 118, 160, 251, 368, 410, 452

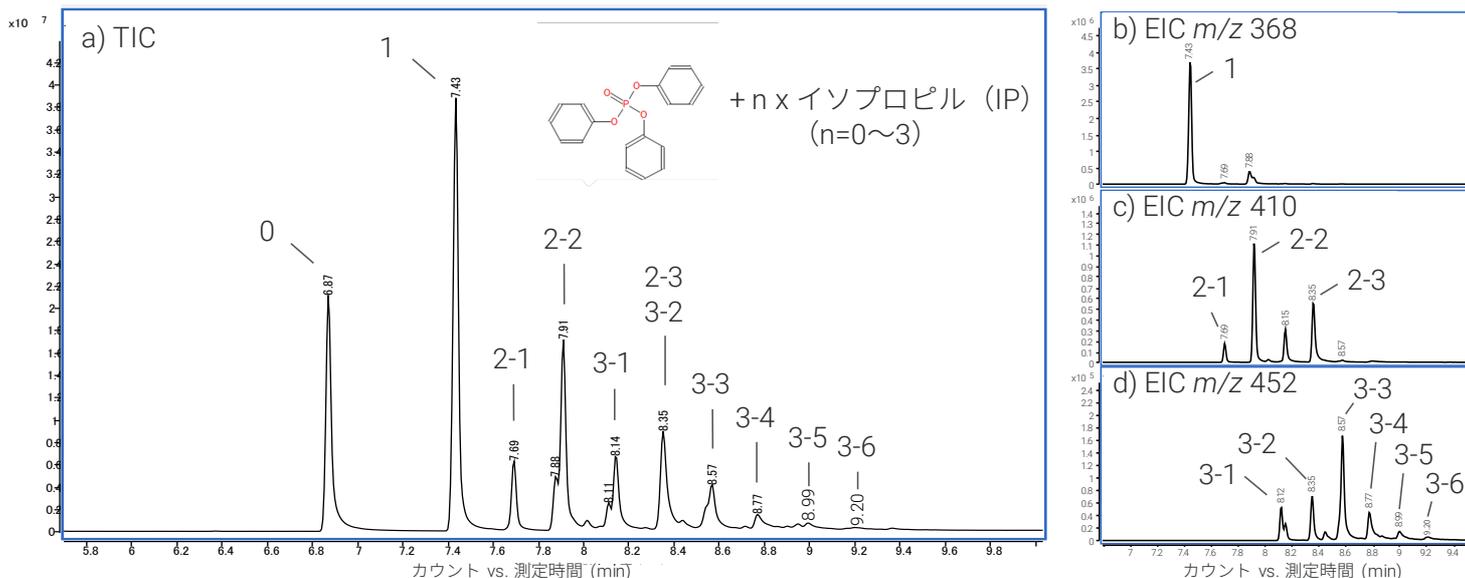


図1 PIP標準試料のクロマトグラム

a) TIC（スキャン）、ピークの上にイソプロピル基の数（n）に応じて番号を示しました。b) EIC m/z 368はn=1のピーク、c) EIC m/z 410はn=2のピーク、d) EIC m/z 452はn=3のピークをそれぞれ示しました。

分析結果と考察

標準試料のクロマトグラムと各ピークのマススペクトル

PIP の標準試料2 μg (樹脂試料0.5 mgの場合4,000 mg/kg相当) を試料カップに採取し熱抽出-GC/MSで測定して得られたTICの一例を図1a) に示します。複数のピークが検出され、使用したPIPの標準試料は図2に構造を示すようなリン酸トリフェニルおよびリン酸トリフェニルに1~3個のイソプロピル基 (IP) が付加した化合物の混合物であることが分かりました。また、ここに示していない他の2種類の標準試料についてもほぼ同じクロマトグラムが得られ類似した組成であることが分かりました。これらの結果は、一般的にPIPとして供給されている物質はTSCAで規制対象とされているPIP (CAS No. 68937-41-7) の純物質ではなく、IPの数が異なる類似化合物を含む混合物であることを示唆しています。IPの数 (n) =1,2の化合物は規制対象外と解釈することもできますが、実際にPIPとして流通している物質にはn=1,2の化合物も主成分として含まれることから規制対象として扱われる可能性もあります。そこで、本報ではn=1~3の化合物を全てを分析対象としました。n=1~3に応じた分子イオンの抽出クロマトグラムを図1 b~d) に示します。n=1の化合物は異性体は確認されませんでした。n=2の化合物は3つ、n=3の化合物は6つの異性体が確認されました。

各ピークのマススペクトルを図3に示しますが、いずれの化合物についても、分子イオンが確認されていることから、次に行う検出下限の検討ではこれらをターゲットイオンとして用いました。

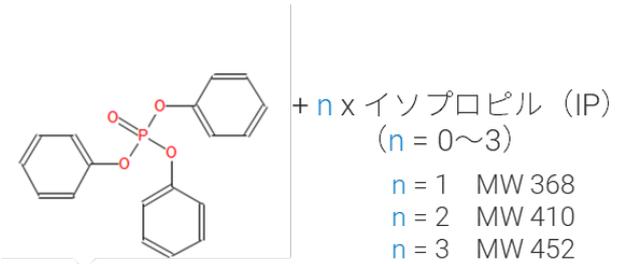


図2 PIP 標準試料の主要な構成成分の構造とイソプロピル基 (IP) の数に応じた分子量

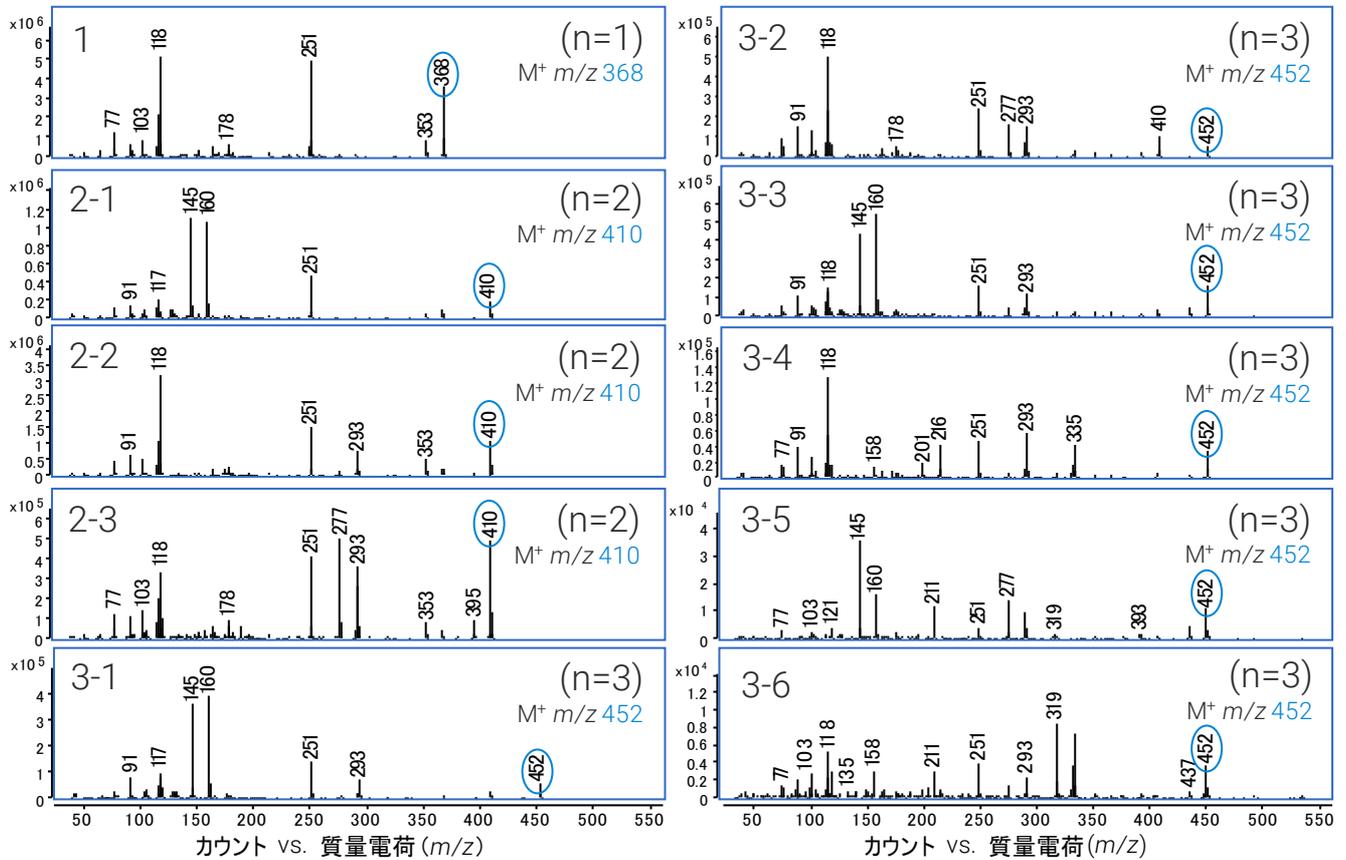


図3 PIP 標準試料における各ピークのマススペクトル

PVC試料中のPIPの検出

PVC 0.5 mgに対し1 mg/kg相当のPIPの標準品を添加し、 $n=1\sim 3$ の分子量である m/z 368, 410, 452をSIMモードで測定して得られたクロマトグラムを図4に示します。 $n=1\sim 3$ の化合物の中で最も含有濃度が低い $n=3$ の化合物については、ピーク3-5および3-6は未検出となりましたが、レスポンスが最も高いピーク3-3のS/Nは6であり明瞭に検出することができました。また、この試料を6回繰り返し測定を行い、得られた m/z 452のピーク面積値の標準偏差から信頼区間を99%として方法検出限界 (MDL) を算出した結果を表1に示しました。ピーク面積値の相対標準偏差 (RSD%) は最も小さいピーク3-1で6.22%であり、このときMDLは0.21 mg/kgでした。

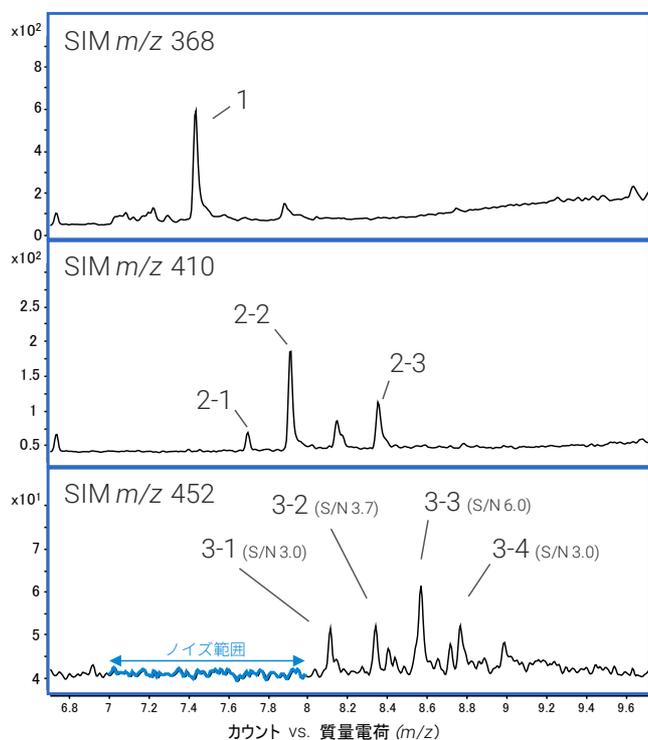


図4 PVC試料中 PIP 1 mg/kg の SIM クロマトグラム

表1 PIP 1 mg/kg のピーク面積値の再現性と MDL

	ピーク番号 (IP $n=3$)			
	3-1	3-2	3-3	3-4
ピーク面積値				
RSD% (n6)	6.22	10.2	7.77	9.26
MDL (mg/kg)	0.21	0.34	0.26	0.31

まとめ

TSCAの第6条 (h) 項によるPIPの規制は対象化合物が不明瞭であることや、閾値が設定されていないことから分析法の確立が困難であるため、何かしらの変更や適用除外項目の追加が行われる可能性もあります。そのため、今後も最新の動向を注視し、それに応じて分析法を適宜検討する必要がありますが、現時点では簡便な熱抽出-GC/MSはPVC中の約0.2 mg/kgのPIPの存在を確認することが可能であったことから、有力な分析法の一つと言えます。

参考文献

1) Persistent, Bioaccumulative, and Toxic (PBT) Chemicals under TSCA Section 6(h) (2021年11月3日)

<https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/persistent-bioaccumulative-and-toxic-pbt-chemicals>

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. 2021
Printed in Japan, November 30, 2021
5994-4454.JAJP
DE81464602

ホームページ
www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ
0120-477-111
email_japan@agilent.com