

## 熱抽出-GC/MS を用いた高分子材料中の フタル酸エステル分析における代替可塑剤 [トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル): TOTM] の影響



### Authors

穂坂明彦  
加賀美智史  
中村貞夫

アジレント・テクノロジー  
株式会社

### 要旨

4種類のフタル酸エステルが制限物質に追加されたRoHS2指令が2019年7月より施行されています。その対応としてフタル酸エステルの代替可塑剤にトリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)(TOTM)がしばしば使用されますが、IEC62321-8でスクリーニング分析法として定められている熱抽出-GC/MSで分析を行った場合、TOTMの分解によりフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)が生成することが危惧されています。本報ではその影響の程度と対策法について検討しました。

その結果、IEC62321-8 Edition1.0で推奨される最高温度が340°Cまでの熱抽出条件を使用した場合、実際に含まれるDEHPの100倍以上の定量値になる場合もあり、本来適合品と判断されるべき試料がグレーゾーンまたは不適合品と判断されるリスクがあることが分かりました。これに対し、240°Cで5min保持する熱抽出条件を用いることで、TOTMからのDEHPの生成量を抑えながらも、元々含まれるDEHPをほぼ全量熱抽出することが可能であることが分かりました。その結果、熱抽出-GC/MS法によるTOTMを含む試料に対するスクリーニング分析の信頼性を大幅に向上することが出来ました。

Key word : RoHS 指令、IEC 62321-8、DEHP、TOTM、熱抽出-GC/MS

## はじめに

フタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジ (n-ブチル) (DBP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP) およびフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) の4種類のフタル酸エステルが制限物質に追加されたRoHS2指令が2019年7月より施行されています。その対応として代替の可塑剤が使用されていますが、その一つにトリメリット酸トリス (2-エチルヘキシル) (TOTM) があります。IEC62321-8でスクリーニング分析法として定められている熱抽出-GC/MS [1] [2] で分析を行った場合、TOTMの分解により制限対象フタル酸エステルの一つであるDEHPが生成することが危惧されています。本報ではその影響の程度と対策法について検討しました。

## 実験方法

### 試料

認証標準物質 (NMIJ CRM 8152-a、産業技術総合研究所) または医療用塩化ビニル (PVC) 製チューブ (DEHP非含有、TOTM約30%含有) をテトラヒドロフラン (THF) に50 mg/mLの濃度で溶解し、マイクロシリンジで10  $\mu$ Lを試料カップに採取後、50°C恒温槽内で10分間溶媒を揮発させてから測定に供しました。

### 装置

加熱炉型熱分解装置をGC/MSのスプリット/スプリットレス注入口に直結して用いました。発生ガス分析法を行う際には分離カラムをヒューズドシリカ製の素管 (長さ 1.5 m、内径0.15 mm) に代えて、GCオープンで300°C一定とすることで、刻々の温度で試料から発生するガス成分をMSでリアルタイムにモニターできる構成としました。

### 分析条件

(熱分解装置：フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D)  
PY-GC インターフェース温度：300°C

(GC：Agilent 7890B)

分離カラム : DB-5ms

(長さ15 m、内径0.25 mm、膜厚0.1  $\mu$ m、Agilent 122-5511)

カラム流量 : 1.5 ml/min (定流量モード)

スプリット比 : 1/50

注入口温度 : 300°C

オープン温度 : 80°C  $\rightarrow$  50 °C/min  $\rightarrow$  200°C

$\rightarrow$  15 °C/min  $\rightarrow$  300°C (2 min保持)

MSDインターフェース温度 : 280°C

(MS : Agilent 5977B Inert Plus)

イオン源温度 : 280°C

イオン化法 : EI (etune)

四重極温度 : 150°C

測定モード : SIM/スキャン

スキャン範囲 : m/z 50-400

SIMモニターイオン : 表1参照

ドウェルタイム : 各30 msec

ゲイン係数 : 0.7

表1 各ターゲット化合物に対するSIMモニターイオンの設定

ターゲット化合物	ターゲットイオン (m/z)	クオリファイアイオン (m/z)
DIBP	223	149, 205
DBP	223	149, 205
BBP	206	91, 149
DEHP	279	149, 167

## 結果と考察

医療用PVCチューブに含まれるDEHPの濃度を確認するために、溶解再沈殿法により得られた抽出液をGC/MSで測定したところ、僅かにDEHPが検出されましたが、その濃度は10 ppm以下でした。次に、同試料をIEC 62321-8に準拠した340 °Cまで試料を昇温加熱する熱抽出-GC/MS法 [1] [2] により測定して得られたトータルイオンカレントクロマトグラム (TICC) を図1に示しますが、無水トリメリット酸2-エチルヘキシル (EHTM)、DEHP、イソフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DOIP)、テレフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DOTP) およびTOTMが検出されました。この中でEHTMは溶解再沈殿法による抽出液からは検出されなかった化合物であることから、熱抽出の過程でTOTMの一部が分解して生成したものと推定されます。また、DEHPの検出濃度は100~500 ppmであり、溶解再沈殿法による結果よりも顕著に高い値であったことから、TOTMの分解によりDEHPも生成していると考えられます。今回の測定におけるTOTMからのDEHPの生成量は、測定試料を適合、グレーゾーンまたは不適合の3グループに分類するためのスクリーニング分析の結果に大きな影響を与えるものではありませんでしたが、装置系内の汚染の程度や試料中の共存物などの影響によっては、TOTMからのDEHPの生成量が増加する可能性も危惧されます。そこで、熱抽出条件を変更することにより、TOTMの分解を抑えることを検討しました。DEHPとTOTMをそれぞれ約10wt%含有するPVCのEGAサーモグラムを図2に示します。約300~350°CにPVCからの脱離により生成する塩化水素と400~450°CにPVCの主鎖の分解により生成する芳香族類 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>; m/z 91として検出) が観測されます。DEHPは200~320°Cに観測され、250~370°Cに観測されるTOTMよりもやや低い温度で揮発することが分かります。この結果は熱抽出温度を現行の340°Cより低く設定することで、TOTMの分解を抑えながらもDEHPをほぼ全量熱抽出することができる可能性を示唆しています。次に熱抽出の時間を5 minとし、熱抽出温度を200~300°Cに変化させて認証標準物質を測定することで、各熱抽出温

度によるDEHPの抽出率を調べました。その結果を図3の左軸に示します。熱抽出温度が200°Cの場合には抽出率は80%程度でしたが、220°C以上で100%近い値が得られることが分かりました。同様に医療用PVCチューブを各熱抽出温度により測定した際に、TOTMから生成するDEHPの濃度を図3の右軸に示しますが、熱抽出温度が200~240°Cの場合には試料量に対して50 ppm以下でしたが、240°Cを超えると急激に生成量が増加することが分かりました。これらの結果から、TOTMから生成するDEHPの量をできるだけ抑えながら試料中に元々含まれているDEHPをほぼ全量熱抽出するための最適な熱抽出温度として240°Cを選択しました。この熱抽出温度を用いた分析条件により、対象フタル酸エステル4種をそれぞれ100 mg/kg含むPVC試料500 µgを繰り返し測定した際のピーク面積値の標準偏差から方法検出限界 (MDL) [3] を求めたところ、各フタル酸エステルについて約10~50 mg/kgであり、IEC 62321-8で推奨される条件を十分に満たしていることが確認されました。

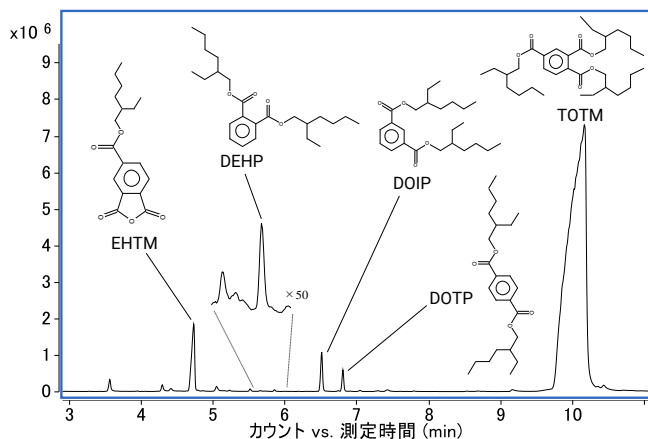


図1. IEC62321-8に準拠した熱抽出-GC/MS法による医療用PVCチューブのTICC  
熱抽出条件：200°C → 20 °C/min → 300°C  
→ 5 °C/min → 340°C (1 min保持)

## まとめ

IEC62321-8 Edition1.0で推奨される最高温度が340°Cまでの熱抽出条件を使用してTOTMが含まれるPVC材料を分析したところ、TOTMが熱分解することでDEHPが生成し、定量値は実際に含まれる濃度の100倍以上となりました。このことから、本来適合品と判断されるべき試料がグレーゾーンまたは不適合品と判断されるリスクがあることが分かりました。これに対し、240°Cで5 min保持するの熱抽出条件を用いることで、TOTMからのDEHPの生成量を抑えながらも、元々含まれるDEHPをほぼ全量熱抽出することができました。この結果より、熱抽出条件を変更することで、熱抽出-GC/MS法によるスクリーニング分析のTOTMを含む試料に対する測定の信頼性が大幅に向上すると思われます。

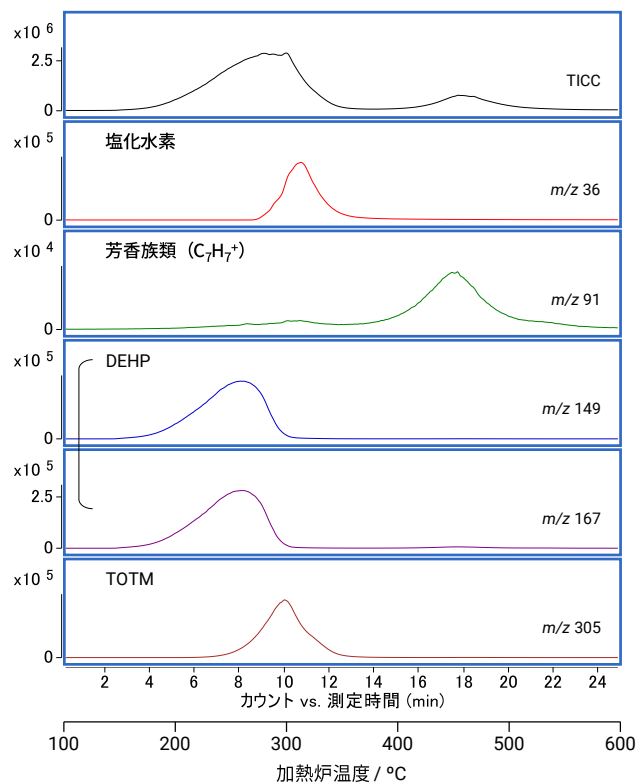


図2. DEHP、TOTMを各10%含有するPVCのEGAサーモグラム  
加熱炉温度：100°C → 20 °C/min → 600°C

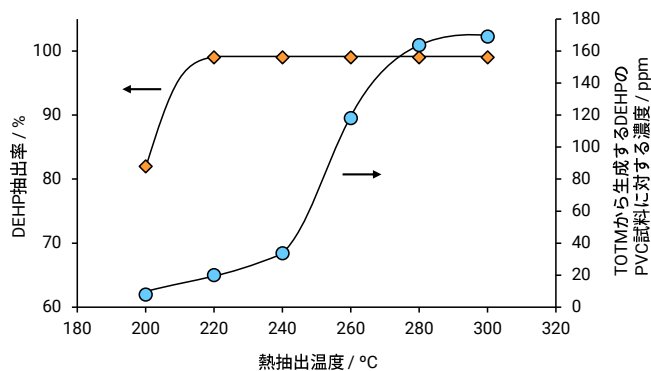


図3. 熱抽出温度のDEHPの抽出率とTOTMの分解によるDEHPの生成量への影響  
熱抽出条件：200°C → 20 °C/min → 各熱抽出温度 (5 min保持)

## 参考文献

1. IEC62321-8 Edition1.0 (2017).
2. 「Agilent GC/MSスクリーナー」, Agilent Technologies, publication GC-MS-201609NK-002  
[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)
3. 質量分析におけるシグナル、ノイズおよび検出限界 Agilent Technologies, publication 5990-7651 JAJP  
[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

ホームページ

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

カスタマコンタクトセンタ

**0120-477-111**

**[email\\_japan@agilent.com](mailto: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いません。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. 2017

Printed in Japan, September 20, 2019

GC-MS-201909HO-001