

フタル酸ビス (2 - エチルヘキシル) (DEHP)

測定手法検討結果報告書

平成 23 年 3 月 18 日

測定手法検討分科会

1. 目的

環気中のフタル酸ビス（2 - エチルヘキシル）（以下 DEHP）の捕集と分析方法を検討する。

2. DEHP の性状等

DEHP の性状を中央労働災害防止協会・安全衛生情報センターのモデル MSDS を参考に表 1 に示す。

表 1 . DEHP の性状等

CAS番号	117-81-7
官報公示整理番号(化審法・安衛法)	(3)-1307
化学名又は一般名	フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (Phthalic acid bis(2-ethylhexyl))
別名	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (Phthalic acid di(2-ethylhexyl)) 1, 2-ベンゼンジカルボン酸ビス(2-エチルヘキシル) ジエチルヘキシルフタレート (Diethylhexyl phthalate) DEHP (DEHP)
化学式	$C_{24}H_{38}O_4$
分子量	390.6
物理的状態、形状、色など	無色～薄く着色した液体
臭い	特徴的な臭気
融点	-50℃
沸点	385℃
蒸気圧	1Pa(20℃)
比重(密度)	0.9861(20℃/20℃)
溶解度	0.285mg/L(24℃)(水) 鉱油、ヘキサンと混和、四塩化炭素に微溶
オクタノール/水分配係数	7.60(測定値)
許容濃度他	日本産業衛生学会(2005 年版): 5mg/m ³ ACGIH (2005 年版): 5mg/m ³ (TLV-TWA)
使用用途	本物質の主な用途は、可塑剤として塩化ビニル製品等 (シート、レザー、電線被覆材、農業用ビニルフィルム等)に添加されている

3. 分析手法の検討

DEHP の測定・分析方法に関する文献を表 2 に示す。

表 2. DEHP の測定方法に関する文献

文献	サンプリング法	脱着溶媒	定量下限値	測定装置
NIOSH No.5020	0.8μg セルロース メンブランフィルター	CS ₂	2mg/m ³ 採気量 30L	GC-FID
OSHA No.104	OVS-Tenax sampling tube	トルエン	55μg/m ³ 採気量 240L	GC-FID
東京都健康安全 研究センター	ODS フィルター	アセトン	9.3ng/m ³ 採気量 576L	GC-MS
川崎市公害研究所	グラスファイバーろ紙＋ 活性炭繊維ろ紙	ジクロロメタン	6ng/m ³ 採気量 10m ³	GC-MS

上記の表より、東京都健康安全研究センターと川崎市公害研究所の測定方法が適切だと考えるが、両分析方法はフィルターの直前処理が必要である。実際の現場での測定ではサンプラーの直前処理が必要なく、市販されている捕集サンプラーが使用できる OSHA の測定方法が妥当であると考え、その測定方法を中心に検討を行った。

4. 分析方法と分析機器

1) 分析手法の検討

本検討では DEHP が液体であり、かつ蒸気圧が 1Pa (20℃) であることから主に気体の捕集を考えた。また、検出感度を上げるため、検出器には質量分析器を用いて検討を行った。表 3-1 は分析試薬を、表 3-2 は捕集サンプラー・捕集ポンプ・分析機器を示した。

表 3-1 分析試薬

試薬名	販売元	規格等
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Supelco	未希釈
フルオランテン-d10 標準品	和光純薬	環境分析用(内部標準)
アセトン	和光純薬	残留農薬・PCB 試験用 (器具洗浄用)
トルエン	和光純薬	特級(脱着液)

表 3-2 捕集サンプラー・捕集ポンプ・分析機器

捕集剤・器具・装置名	販売元	形式
フタル酸捕集サンプラー	Supelco	6-3. 捕集方法に示す
小型ポンプ	SKC	Air Chek 2000
ガスクロマトグラフ / 質量分析器	Agilent Technologies	GC6890 + 5973N MSD

2) 分析条件

分析条件は表 4 に示した。この分析条件での DEHP 保持時間は 24.1 分、内部標準物質（フルオランテン d10）の保持時間は 20.2 分である。

表 4. GC6890 の分析条件

キャピラリーカラム	J&W DB-5 (30m × 0.25mm, 膜厚 0.25μm)
注入量	1μL
注入口温度	280°C
注入法	パルスドスプリットレス パルス圧 30psi (1min)
温度条件	60°C, 2 分 → 10°C/分 → 280°C, 10 分
キャリアガス	ヘリウム 0.7mL/min
検出器および 定量イオン、確認イオン	MSD SIM DEHP 定量イオン:149 確認イオン:167, 279 IS:フルオランテン d10 定量イオン:212 確認イオン:213

5. 試薬の調整

標準液の作製は、DEHP 10mg を秤量しメスフラスコに入れ、内部標準物質入りトルエン（フルオランテン-d10 1μg/mL）で溶解し 10mL にメスアップした。この濃度は 1mg/mL となる。この内部標準入り標準液を希釈して、0 / 0.05 / 0.1 / 0.5 / 1 / 5 / 10 / 100μg/mL の標準系列を作製した。

6. 結果

6-1. 標準溶液の分析結果

標準溶液の分析では 0.05~100 μg/mL まで直線性が示された (図 1)。検量線式は $Y=7.73X$ (Y: DEHP μg/mL, X: DEHP/IS 面積)、相関係数 0.999 が得られた。また、低濃度 0.01 ~ 10μg/mL の範囲でも直線性が示された (図 2)。

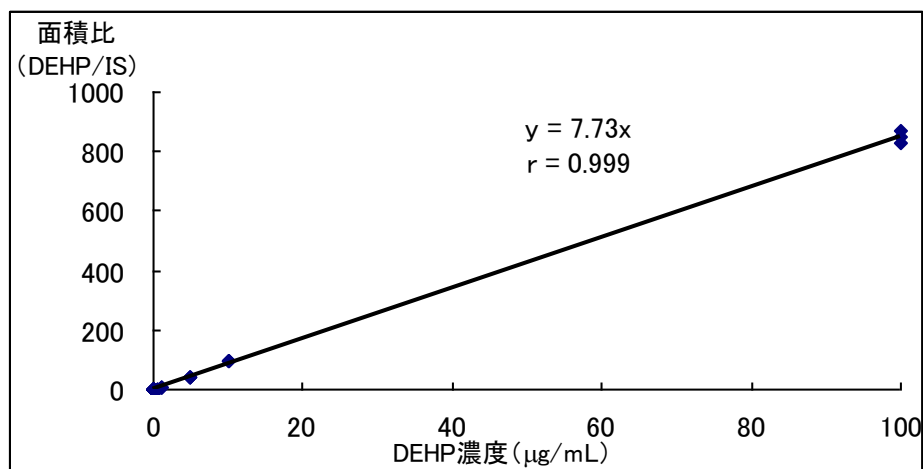


図 1 . DEHP 検量線 (0.05~100µg /mL)

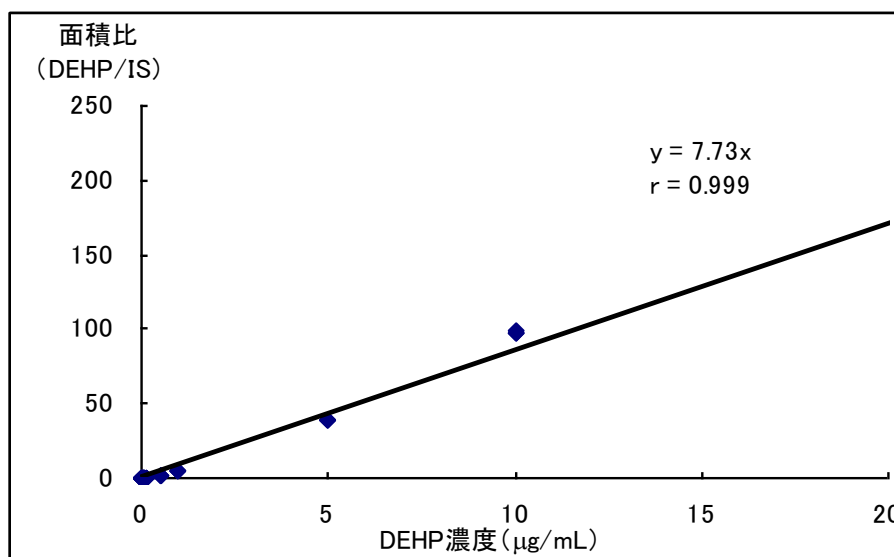


図 2. DEHP 検量線 (図 1 の低濃度部分を拡大したもの)

6-2. 検出下限値と定量下限値

DEHP はブランクが存在するため、脱着液を 10 回分析し、その平均値と標準偏差は $0.005 \pm 0.003 \mu\text{g/mL}$ が得られた。

検出下限値は標準偏差の 3 倍とし、 $0.009 \mu\text{g/mL}$ となるが安全を考慮して $0.01 \mu\text{g/mL}$ とした。また、定量下限値は標準偏差の 10 倍として計算すると $0.03 \mu\text{g/mL}$ となるが、同様に安全を考慮して $0.05 \mu\text{g/mL}$ とした。

環境中濃度の定量下限値は小型ポンプ流量 1L/min で 10 分間採気した場合 (採気量 10L) 1.25ppb ($20 \mu\text{g/m}^3$) となる。ばく露濃度として作業時間 240 分間採気した場合 (採気量 240L) は 0.052ppb ($0.83 \mu\text{g/m}^3$) となる。

6-3. 捕集方法

捕集サンプラーはDEHPが液体状態であることと蒸気圧が1Pa(20℃)であることから、主に気体状の捕集を考えた(図3)。

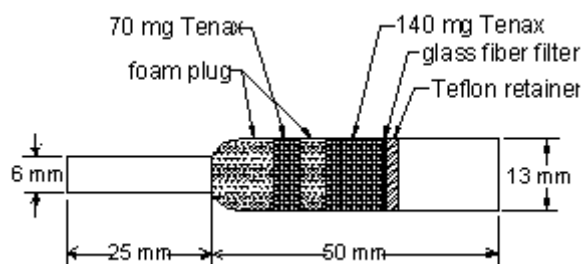


図 3.DEHP 用サンプラー

脱着手順は捕集管からグラスファイバーフィルター、TENAX TA1 層目、TENAX TA2 層目を取り出してそれぞれ試験管へ移し、それらに内部標準入りトルエン 4mL を加えて栓をした後に軽く攪拌、室温で 30 分間超音波脱着した。3000rpm で 10 分間の遠心分離した後、上澄みをバイアル瓶へ移し栓をして冷蔵保存した。

6-4. 脱着率 (直接添加ー5 分間通気)

捕集率は 3 種類の濃度で検討を行った。最大濃度として許容濃度の 2 倍の濃度と、許容濃度、そして目標濃度として許容濃度の 1/1000 の濃度で行なった。

- ① 最大濃度：標準溶液 80mg/ mL を 30 μ L を添加したものは、最終濃度として 600 μ g/mL の濃度になり、この濃度は 1L/min で 240 分吸引し換算すると 10ppm となる。
- ② 許容濃度：標準溶液 40mg/ mL を 30 μ L を添加したものは、最終濃度として 300 μ g/mL の濃度になり、この濃度は 1L/min で 240 分吸引し換算すると 5ppm となる。
- ③ 目標濃度：標準溶液 40 μ g/ mL を 30 μ L を添加したものは、最終濃度として 0.3 μ g/mL の濃度になり、この濃度は 1L/min で 240 分吸引し換算すると 0.005ppm となる。

捕集サンプラーはグラスファイバーフィルターと、TENAX TA から成る。脱着率はグラスファイバーフィルターと TENAX TA を別々に検討した。

3 種類の標準溶液 (80、40、0.04mg/mL) をグラスファイバーフィルター、TENAX TA にそれぞれ 30 μ L 直接添加後、小型ポンプで清浄空気を 1L/min で 5 分間採気、密閉し 4℃で一晩保存後、グラスファイバーフィルターと TENAX TA を溶媒 4mL で脱着し分析した。

なお、添加濃度は 600、300、0.3 $\mu\text{g/mL}$ となる。

ガラスファイバーフィルターの脱着率は 99.9～110.6%、TENAX TA の脱着率は 88.6～93.8%であった（表 5）。

表 5. 脱着率（%）

添加量(μg)	2400	1200	1.2
フィルター	104.7 $\pm$ 1.9	110.6 $\pm$ 2.5	99.9 $\pm$ 4.9
TENAX TA	92.4 $\pm$ 5.3	93.8 $\pm$ 1.1	88.6 $\pm$ 3.8

n=5

6-5. 捕集率（作業時間採気）

捕集サンプラーのガラスファイバーフィルター上に 3 種類の標準溶液（80、40、0.04 mg/mL）を 30 μL 添加し、小型ポンプで清浄空気を 1L/min で 240 分間採気した後、捕集管中のガラスファイバーフィルター・TENAX TA1 層目・TENAX TA2 層目をそれぞれ 4 mL のトルエンで抽出し、分析した。捕集率は 95.0～98.3%であった（表 6）。検討の濃度範囲の測定であれば 2 層目への破過は起こらないことが確認された。実験時の温度は 22.7 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度は 25.0%であった。

表 6. 捕集率（%）

添加量(μg)	2400	1200	1.2
フィルター	57.0 $\pm$ 7.0	68.6 $\pm$ 7.0	81.7 $\pm$ 11.4
TENAX TA 1 層目	40.8 $\pm$ 17.1	26.4 $\pm$ 3.8	16.6 $\pm$ 2.9
TENAX TA 2 層目	ND	ND	ND
フィルター+TENAX TA 1 層目	97.9 $\pm$ 9.2	95.0 $\pm$ 6.1	98.3 $\pm$ 8.6

N=5 ND:0.05 $\mu\text{g/mL}$ 以下

6-6. 保存性の検討

捕集サンプラーのガラスファイバーフィルター上に 3 種類の標準溶液（80、40、0.04 mg/mL）を 30 μL 添加し、小型ポンプで清浄空気を 1L/min で 5 分間採気した後、採気後直ちに、捕集管中のガラスファイバーフィルター・TENAX TA 1 層目・TENAX TA 2 層目をそれぞれ 4 mL のトルエンで抽出し、分析したものを 0 日とし、捕集サンプラーをアルミホイルで包み（捕集サンプラーは蓋があるが蓋自体からの汚染も考えられるため、蓋をせずアルミホイルで密閉している）、1、3、5 日間冷蔵（4 $^{\circ}\text{C}$ ）保存後に抽出したものの濃度を比較した。捕集サンプラーは冷蔵保存で 5 日間は安定であった（表 7）。実験時の温度は 22.7 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度は 25.0%であった。

表 7. 捕集後の捕集管中 DEHP 量の経日変化（フィルター+TENAX TA 1 層目）（%）

添加量(μg)	2400	1.2
0 日	100.0±6.3	100.0±4.0
1 日	101.9±2.8	87.8±3.5
3 日	103.4±4.2	100.8±5.2
5 日	109.3±2.8	103.4±2.0
N=3		

6-7. その他の検討

①アセトン洗浄によるブランク中の DEHP の変化について

DEHP の分析の問題点は、ブランク中の DEHP の存在である。この DEHP による汚染を最小限に抑えるためアセトンに浸し超音波洗浄器に 10 分間かけ、アセトンを蒸発させたものとアセトン未処理のクリンプトップバイアルおよびバイアルキャップで DEHP の汚染がないかの検討を行った。検討の結果、アセトン未処理のサンプルから最大 0.05μg/mL の DEHP が検出された(n=5)。また、アセトン処理した器具からは、DEHP は検出下限値以下(0.05μg/mL 以下)であった。この結果からサンプラーを除くすべての器具をアセトン処理してから分析を行うこととした。

②バイアルキャップの材質の違いによるブランク中の DEHP について

①の結果より、バイアルキャップの材質によりブランク中の DEHP が増加する可能性があるため、バイアルキャップ（天然ゴム、合成ゴム、シリコン）の種類に関して検討を行った。検討の結果、すべて定量下限値以下(0.05μg/mL 以下)であった。本検討では天然ゴムで検討を行った。(n=5)

③外気および室内濃度

①②の結果より、空気中の DEHP 汚染が考えられるため、DEHP の使用されていない外気、および室内で小型ポンプを使用して清浄空気を 1L/min で 240 分間採気した後、捕集管中のグラスファイバーフィルター・TENAX TA1 層目・TENAX TA2 層目をそれぞれ 4 mL のトルエンで抽出し、分析した。

分析の結果、室内で採気したグラスファイバーフィルターで 1.2μg/m³ の DEHP が検出された。(n=5) 実験時の室内温度は 21.7℃、湿度は 22.0%、外気温度は 7.1℃、湿度 33%であった。

表 8. 外気および室内 BG 測定 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	外気	室内
グラスファイバーフィルター	ND	1.2
TENAX TA 1 層目	ND	ND
TENAX TA 2 層目	ND	ND

n=5 ND:0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下

④ブランク保存中の DEHP の変化

バイアルキャップからの汚染がないことを確認するため、バイアル瓶に脱着液を入れ 4℃で保存し、0、1、3、5 日後の DEHP 濃度の変化を調べた。

その結果、0、1、3、5 日後すべてで定量下限値以下 (0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 以下) であった (n=3)。

7. 結論

- (1) ガラスファイバーフィルターと TENAX TA を用いて、DEHP を捕集することが可能である。
- (2) ガスクロマトグラフ / 質量検出器で、精度・感度良く分析が可能である。
- (3) 定量下限は 10L 採気で 1.25ppb (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、240L 採気で 0.052ppb (0.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、個人ばく露測定 (4 時間) は目標濃度 (0.005ppm) まで測定が可能である。吸引速度は 1L/min で保障される。
- (4) 保存は、サンプラー全体をアルミホイルで包み、冷蔵 (4℃) で 5 日間安定である。
- (5) 脱着等に使用する機器はすべてアセトン処理が必要である。

8. 検討実施機関

中央労働災害防止協会 大阪労働衛生総合センター

9. 参考文献

- (1) 中央労働災害防止協会・安全衛生情報センターHP
モデル MSDS フタル酸ビス (2 - エチルヘキシル)
- (2) NIOSH Manual of Analytical Methods (1994)
5020 Di(2-ethylhexyl) Phthalate
- (3) OSHA Chemical sampling Information (1994)
104 Di-2-Ethylhexyl Phthalate
- (4) 東京都健康安全研究センター (2008) (厚生労働科学研究費補助金分担研究報告書) 室内ダスト中及び空气中可塑剤、難燃剤、殺虫剤等の分析法に関する研究
- (5) 川崎市公害研究所 (1995) 平成 7 年度化学物質分析法開発調査報告書

(別紙) フタル酸ビス (2 - エチルヘキシル) (DEHP) の分析法

化学式: C ₂₄ H ₃₈ O ₄		分子量: 390.6	CAS No.: 117-81-7
許容濃度等： ACGIH 5 mg/m ³ 日本産業衛学会 5 mg/m ³		物性等 BP：385℃ MP：-50℃ VP：1Pa (20℃)	
別名 フタル酸ジ (2 - エチルヘキシル)、1, 2 - ベンゼンジカルボン酸ビス (2 - エチルヘキシル)、ジエチルヘキシルフタレート、DEHP			
サンプリング		分析	
サンプラー： グラスファイバーフィルター＋TENAX TA (Supelco ORBO-N5020 52681-U)		分析方法：ガスクロマトグラフ / 質量検出器	
サンプリング流量： 1L / min (定点、個人ばく露)		脱着：トルエン 4mL (内部標準としてフルオランテン-d10 を含む)	
サンプリング時間：10min (定点) 240min (個人ばく露)		分析機器：HP GC6890＋5973N MSD (HP：現 Agilent technologies)	
採気量：10L (定点)、240L (個人ばく露)		カラム：J&W DB-5 (30m×0.25mm, 0.25μm)	
保存性：冷蔵 (4℃) で 5 日間、保存可能		注入量：1μL	
ブランク：様々なものから検出される。		注入法：パルスドスプリットレス パルス圧 30psi(1min)	
精度		注入口温度：280℃	
脱着率：		キャリアガス：ヘリウム 0.7mL / min	
直接添加法 トルエン 4.0mL 脱着		昇温条件：	
添加量 1.2 μ g～2400 μ g で 94.3-102.2%		60℃ (2 分) →10℃/分 →280℃ (10 分)	
通気試験での添加回収率		検量線：0.05～100μg / mL の範囲で直線	
1L/min×240 分間		定量法：内部標準法	
添加量 1.2 μ g～2400 μ g で 95.0～98.0%			
検出下限 (3SD) 0.01μg/ mL			
定量下限 (10SD) 0.05μg/ mL			
採気量 10L 1.25ppb (20μg / m ³)			
採気量 240L 0.052ppb (0.083μg / m ³)			
適用：			
妨害：			
参考文献：OSHA sampling and Analytical Methods 104 DEHP			

作成日 平成 23 年 3 月 18 日