

ポリ塩化ビニルを主成分とする合成樹脂製おもちゃにおける

6種類のパタル酸エステル試験法(案)

(2010. 2. 22)

1. 装置

ガスクロマトグラフ・質量分析計(GC/MS)又は水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(GC-FID)を用いる。

2. 試薬・試液

(1) フタル酸エステル標準品

フタル酸ジブチル $C_6H_4[COO(CH_2)_3CH_3]_2$ 本品はフタル酸ジブチル 97%以上を含む。

フタル酸ベンジルブチル $C_6H_4(COOCH_2C_6H_5)COO(CH_2)_3CH_3$ 本品はフタル酸ベンジルブチル 95% 以上を含む。

フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) $C_6H_4[COOCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_2$ 本品はフタル酸ビス(2-エチルヘキシル) 97% 以上を含む。

フタル酸ジ-n-オクチル $C_6H_4(COO(CH_2)_7CH_3)_2$ 本品はフタル酸ジ-n-オクチル 97% 以上を含む。

フタル酸ジイソノニル $C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$ 本品はフタル酸ジイソノニル 96% 以上を含む。

フタル酸ジイソデシル $C_6H_4(COOC_{10}H_{21})_2$ 本品はフタル酸ジイソデシル 97% 以上を含む。

(2) 標準溶液

①フタル酸ジブチル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル標準原液 フタル酸エステル標準品各 10.0mg をそれぞれアセトンで溶解して 100ml とする (100 μ g/ml)。

②フタル酸エステル標準溶液 (GC/MS 用) 6種類のパタル酸エステル標準原液各 1ml を混合し、アセトンを加えて 100ml とする (各 1 μ g/ml)。

③フタル酸エステル標準溶液 (GC-FID 用) フタル酸ジブチル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジ-n-オクチル標準原液各 1ml を混合しアセトンで 10ml としたもの、フタル酸ジイソノニル標準原液 1ml をアセトンで 10ml としたもの、フタル酸ジイソデシル標準原液 1ml をアセトンで 10ml としたものの 3 種類をフタル酸エステル標準溶液とする (各 10 μ g/ml)。

3. 試験溶液の調製

抽出法

試料を細切又は粉砕してその約 1 g を精密に量り、100 ml の共栓付三角フラスコに入れる。アセトン及びヘキサンの混液(3 : 7) 50 ml を加えて密栓をし、振り混ぜたのち 40℃ で一晩放置する。冷後、ろ紙を用いてろ過し、ろ液及びアセトンによる洗液を 100 ml のメスフラスコに入れ、アセトンを加えて 100 ml としたものを GC-FID 用試験溶液とする。さらに、この液をアセトンで 10 倍希釈したものを GC/MS 用試験溶液とする。

4. 操作法

(1) 定性試験

GC/MS または GC-FID の下記の操作条件で、対応する試験溶液及びフタル酸エステル標準溶液をそれぞれ 1 μl ずつ用いて試験を行い、試験溶液のクロマトグラムのピークの検出時間とフタル酸エステル標準溶液のクロマトグラム中のフタル酸ジブチル、フタル酸ベンジルブチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル及びフタル酸ジイソデシルの各ピークの検出時間及びそれぞれのピーク形状を比較する。なお、GC/MS ではイオンクロマトグラム、GC-FID ではガスクロマトグラムをクロマトグラムとする。

(2) 定量試験

試験溶液のクロマトグラムのピークの検出時間と標準溶液のクロマトグラムのいずれかのピークの検出時間及びピーク形状が一致するときは次の試験を行う。

(1) 定性試験の操作条件の下で得られた試験結果を基とし、試験溶液中の当該フタル酸エステルのピーク面積を測定するとき、その面積は、標準溶液中の当該フタル酸エステルのピーク面積より大きくてはならない。

これに適合するとき、試料中の当該フタル酸エステル量は 0.1% 以下となる。

(3) 確認試験

GC-FID を用いて定性及び定量を行い、いずれかのフタル酸エステルが 0.1% を超えて検出された場合は、GC/MS により定性試験を行い、試験溶液中の当該ピークと標準溶液のピークの保持時間及び形状が一致することを確認する。

操作条件

カラム 内径 0.25mm、長さ 30m のヒューズドシリカ製の細管に、ガスクロマトグラフ用の 5%フェニルシリコン含有メチルシリコンを 0.25 μm の厚さでコーティングしたもの。

カラム温度 100℃から毎分 20℃で昇温し、320℃に到達後 10 分間保持する。

試験溶液注入口温度 250℃

検出器 280℃で操作する。GC/MS の場合は定量用イオンとして、フタル酸ジブチル、フタル酸ベンジルブチル及びフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)は質量数 149、フタ

ル酸ジ-n-オクチルは質量数 279、フタル酸ジイソノニルは質量数 293、フタル酸ジイソデシルは質量数 307 を用いる。

キャリアーガス ヘリウム又は窒素を用いる。フタル酸ビス (2-エチルヘキシル) が約 10 分で流出する流速に調節する。

5. 留意点

- (1) フタル酸ジブチル及びフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) は環境中にも存在することから、試料を入れないで同様な操作を行った空試験を行い、空試験溶液中にこれらのピークが検出される場合には、その面積がそれぞれの規格値に相当するピーク面積の 1/10 以下であることを確認する。これを超える場合には溶媒を新しいものに交換するなどにより、1/10 以下とすることが望ましい。
- (2) GC-FID ではフタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニルおよびフタル酸ジイソデシルの保持時間が近くピークが一部重なることから分別定量ができない。そのため、標準溶液は別々に調製する。また、ピークが規格値を超えて検出された場合には GC/MS による確認が必要である。