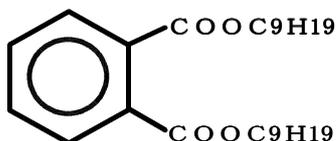
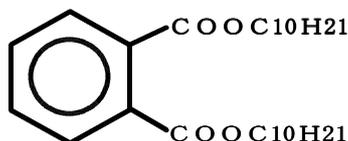


# 大気中の高分子量フタル酸エステル類の分析

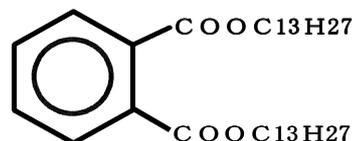
神奈川県環境科学センター  
長谷川敦子



(1)フタル酸ジイソノニル  
 $C_6H_4(COOC_9H_{19})_2$   
DINP [28553-12-0]



(2)フタル酸ジイソデシル  
 $C_6H_4(COOC_{10}H_{21})_2$   
DIDP [26761-40-0]



(3)フタル酸ジイソトリデシル  
 $C_6H_4(COOC_{13}H_{27})_2$   
DITP [119-06-2]

## 1. はじめに

フタル酸エステル類は主要なプラスチック添加剤である。フタル酸ジイソノニル (DINP) はフタル酸エステル類の中でも需要が多く、乳幼児の玩具や瓶詰め食品のシール用樹脂から検出例が多数報告されている。日常的な曝露が懸念される物質であり、主な生活圏である屋内の空気や環境大気中の濃度測定が必要である。

### 【従来法との比較】

フタル酸エステル類の中でも単分子のフタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジエチルヘキシル (DEHP) などは主に GC/MS によって分析されている。DINP の分析も従来ほとんど GC/MS で行われていたが、DINP などは DBP、DEHP などとは違って多数の異性体混合物であり、GC/MS で分析しようとするときカラム温度を非常に高温にする必要があるうえにクロマト上に多数のピークを生じ、精度よい定量は困難であった。LC/MS は難揮発性物質など、GC/MS では分析困難であった化学物質を測定対象にすることができる分析方法で、DINP なども単一のピークを生じるので精度よい分析が可能となる。

### 【物理化学的性状値等】

	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度	蒸気圧 (Pa)	比重 (g/ml)	用途	生産量 (H11/t)
DINP	418.62	-45	403	不溶	80 (200°C)	0.976	高級レザー、壁紙、フィルム	109,335
DIDP	446.67	-50	420	不溶	0.53 (200°C)	0.968	耐熱電線用、農業用フィルム	
DITP	530.83	-21	250 (266Pa)	不溶	—	0.952	耐熱電線、耐熱レザー	

## 2. 分析方法

石英繊維濾紙に大気試料を一定流量で24時間通気して対象物質を採取し、抽出、濃縮してLC/MS/MS-MRMで分析する。

### 【石英繊維濾紙の洗浄】

47mmφの石英繊維濾紙をソックスレー抽出器に入れ、アセトンで24時間以上洗浄し、アセトン中に保存する。使用直前に取り出して乾燥させて用いる。

### 【試料捕集法】

図1に示すように石英繊維濾紙を濾紙ホルダー(注1)に装着し、10L/minの流量で24時間大気試料を捕集する。

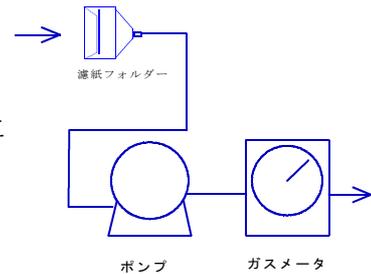


図1 試料採取装置

### 【内標準溶液の調製】

フタル酸ジエチルヘキシル-*d4*(DEHP-*d4*)の10μg/mLアセトニトリル溶液を調製して用いる。

### 【試験溶液の調製】

試料採取した石英繊維濾紙を容量100mLのビーカーに入れ、アセトニトリル5mLを加える。ビーカーにアルミ箔でふたをし、5分間超音波抽出する。抽出液を試験管に移し、ビーカーにアセトニトリル5mLを加えて再度5分間超音波抽出する。抽出液を先の試験管に合わせ、内標準溶液10μLを加えて窒素吹きつけにより1.0mLに濃縮したものを遠心分離し、上澄みをLC/MS/MS-MRMで分析する。

### 【標準溶液の調製】

各標準物質をアセトニトリルに溶解し、混合希釈してそれぞれが10μg/mLとなるようにしたものを標準原液とする。アセトニトリルで適宜希釈して標準物質が5.0~500ng/mL、内標準物質が100ng/mLになるように5段階以上の濃度の標準溶液を調製する。標準溶液は使用時に調製する。

### 【空試験溶液の調製】

未使用の洗浄済み石英繊維濾紙を【試験溶液の調製】に従って処理したものを空試験溶液とする。

## 【測定条件】

### (1) 分析条件

#### ・ LC 条件

機種	: Agilent 1100
カラム	: Shodex Asahipack GF310HQ4D 3.5 $\mu$ m 4.6mm $\times$ 150mm
溶離液	: CH <sub>3</sub> CN 0.2mL/min
カラム温度	: 40 $^{\circ}$ C
注入量	: 10 $\mu$ L

#### ・ MS 条件

機種	: Applied Biosystems API4000
イオン化法	: APCI positive
モニターイオン	: DINP 419 $\rightarrow$ 71
	: DIDP 447 $\rightarrow$ 85
	: DITP 531 $\rightarrow$ 71
	: DEHP- <i>d4</i> 395 $\rightarrow$ 153

### (2) 検量線

各標準物質の混合標準液10  $\mu$ LをLC/MSに注入して分析する。得られた各標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

### (3) 定量

試験溶液10  $\mu$ LをLC/MSに注入して分析する。得られた各物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

### (4) 濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度 ( $\mu$ g/ $m^3$ ) は次式から算出する。

$$C (\text{ng}/\text{m}^3) = (W - W_b) \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{101.3}{P}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (ng)

W<sub>b</sub> : 空試験溶液の測定物質質量 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 ( $^{\circ}$ C)

V : 大気採取量 ( $m^3$ )

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

(5) 検出限界及び定量限界

MRM法を用いて分析したときの検出限界及び定量限界を表1に示す。(大気採取量14m<sup>3</sup>)  
(注2)

表1 検出限界, 定量限界および装置検出限界 (IDL), n=5

	標準溶液		空試験		検出限界		定量限界		IDL (ng/mL)
	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	(ng/mL)	(ng/m <sup>3</sup> )	(ng/mL)	(ng/m <sup>3</sup> )	
DINP	5.5	0.62	3.8	1.1	3.4	0.2	11	0.8	1.3
DIDP	5.7	0.42	1.0	0.43	1.3	0.09	4.3	0.3	0.9
DITP	5.0	0.19	—	—	0.6	0.04	1.9	0.1	0.4

(5) 試薬・器具など

アセトニトリル : (和光純薬) 高速液クロ用  
DINP : (和光純薬) 特級  
DIDP : (和光純薬) 1級  
DITP : (和光純薬) 特級  
DEHP-*d*4 : (関東化学) 環境分析用

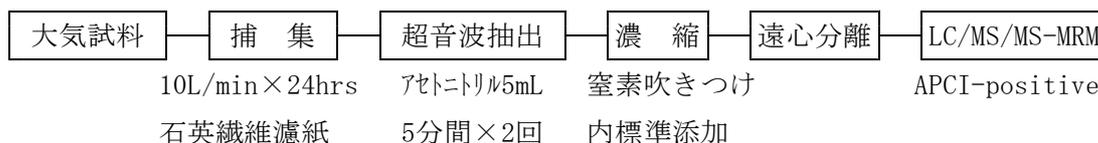
【注解】

(注1) 濾紙ホルダーはテフロンまたは金属製のものを用いる。

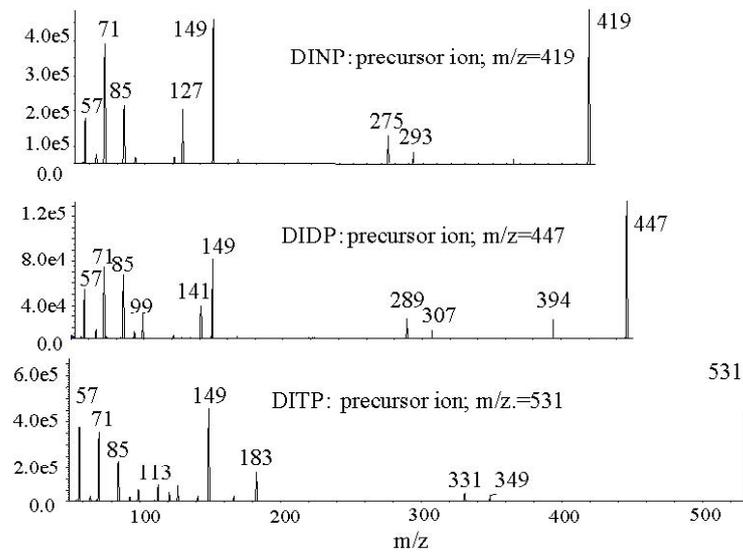
(注2) 検出限界値及び定量限界値は, 「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(環境庁大気規制課: 1997年) に定められた方法に準じて算出した。検量線作成時の最低濃度の標準溶液(5.0ng/mL)と空試験溶液をそれぞれ5回分析し, 得られた定量値の標準偏差(s)のうち大きい方の3倍(3s)を検出限界値, 10倍(10s)を定量限界値とした。

3. 解説

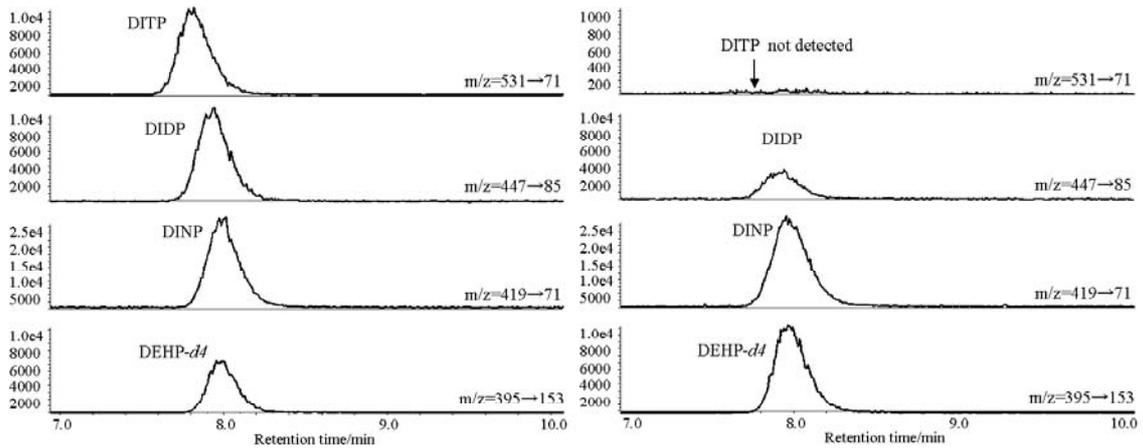
【分析法フローチャート】



【標準物質のマススペクトル】



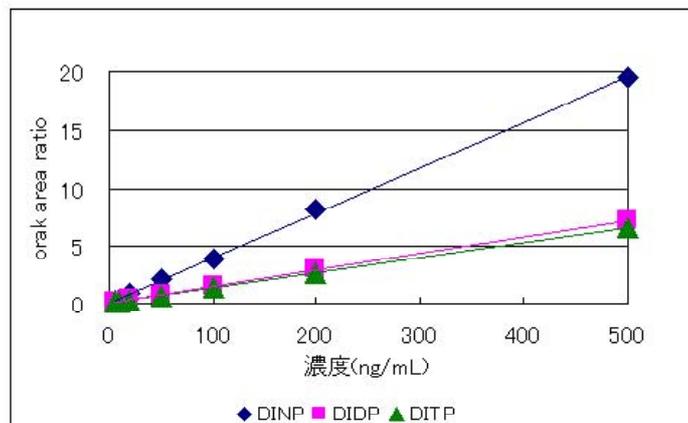
【MRMクロマトグラム】



標準物質 各100ng/mL

環境試料

【検量線】



### 【添加回収率実験結果】

標準溶液(10 μg/mL×10 μL)を添加した石英繊維濾紙と無添加の濾紙に同日同地点で環境大気を採取して分析し、その定量値の差から添加回収率を求めた結果を表3に示す。

	大気濃度 (ng/m <sup>3</sup> )	添加濃度 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
DINP	5.1	100	93.9	4.3
DIDP	0.1	100	93.9	6.3
DITP	<0.05	100	102	8.7

### 【試料の保存性】

標準物質各100ngを添加し、【試料捕集法】に従って環境大気を採取した石英繊維濾紙を冷蔵庫保存した場合、100日後の定量値は初日に比べて83.1～105%で保存性は良好であった。

### 【分析上特に留意すべき事項】

フタル酸エステル類のなかでもDBP、DEHPは非常にコンタミしやすく精度の高い分析が困難な物質として知られている。今回の対象物質はDBPなどよりはるかに少ないが、わずかに操作ブランクが認められるので、試料を汚染させないように細心の注意を払う必要がある。

洗浄後の濾紙を送付する場合は、乾燥後アルミ箔に包み、密栓した状態で送付する。

洗浄後の濾紙に接触するものは、テフロンまたは金属製に限り、ビニール、プラスチック製品や素手で触れてはならない。

採取した試料はなるべく速やかに分析することが望ましいが、保存する場合はアルミ箔に包み、密栓した状態で冷蔵保存するとよい。

### 【環境大気の測定例】

神奈川県平塚市で環境濃度を測定したところ、DINPが1.2～9.6ng/m<sup>3</sup>、DIDPが0.1～1.4 ng/m<sup>3</sup>検出された。DITPは不検出だった。

### 【分析用試料送付方法】

試料採取した濾紙をアルミ箔で包み、密栓した状態で冷蔵便で送付する。

参考文献：分析化学，52，15-20(2003)

# Determination of diisononyl phthalate, diisodecyl phthalate and diisotridecyl phthalate in ambient air by using LC/MS/MS

## Abstract

An analytical procedure has been developed for the determination of diisononyl phthalate, diisodecyl phthalate and diisotridecyl phthalate in ambient air. Sample air was drawn for 24h with a constant flow rate (10L/min) through a quartz fiber filter. The collected substances were extracted into acetonitrile, and DEHP-*d4* was added to that as an internal standard for LC/MS/MS.

The recoveries, relative standard deviation (RSD) and limit of quantification (LOQ) were 93.9 ~ 102%, 4.3 ~ 8.7% and 0.1 ~ 0.8 ng/m<sup>3</sup>, respectively.

## Flowchart

