

## 迅速分析が可能なDARTを用いた フタル酸エステル類の プレスクリーニング分析

### Abstract

フタル酸エステル類は、プラスチックの可塑剤として幅広い製品に使用されています。しかし、一部のフタル酸には生殖毒性を有する疑いがあり、使用に制限が設けられています。改正RoHS指令では、使用に制限が適用される製品群が広がり、公定法で定められるPy-GC/MS法よりも迅速なスクリーニング手法のニーズが高まっています。

本資料では、DART-MSを用いた、フタル酸エステル類の測定を行いました。DARTはサンプル前処理を必要とせず、サンプルの形状を問わないイオン源です。測定の日間差および幅の異なるサンプルでの結果をライブラリ検索にかけ、スペクトルの一致率を比較しました。ライブラリー一致率に日間差は認められず、またサンプル幅とライブラリー一致率の相関も確認ができ、フタル酸エステル類のプレスクリーニング分析の有用性を示すことができました。(S.Yuda)

**keyword : DART、改正RoHS指令、フタル酸エステル、プレスクリーニング**

### ●はじめに

プラスチック素材には、柔軟性や透明性を与えるために可塑剤を添加します。この可塑剤に含まれるフタル酸エステル類の一部には、内分泌かく乱物質による生殖毒性などの影響があるとされています。過去の事例として、子供用の玩具に使用されていた塩化ビニルは、溶出したフタル酸エステル類が経口や経皮から摂取される懸念があります。これにより、フタル酸エステル類の使用規制が設けられました。

また2019年から、フタル酸エステル類のフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジイソブチル(DIBP)が、RoHS指令の改正により電気・電子機器での使用規制対象となります。製品のあらゆる部品に使用されている可能性があるため、改正に伴い迅速に対応していく必要があります。

公定法においてフタル酸エステルはGC/MSで測定するため、試料を裁断・粉碎し、溶出・抽出する必要があります。しかし、溶媒抽出には大量の有機溶剤が必要であり、抽出に数時間～十数時間かかります。

DART(Direct Analysis in Real Time)は、物質の表面を大気圧下でイオン化し、前処理を必要としない質量分析用のイオン源です。この装置と質量分析計を用いることで、サンプルをそのままかざすだけで含有化合物のマススペクトルを測定することができます。

今回は、自動化のレーンが付いたDART-SVPにシングル四重極型質量分析計に接続し、試料中のフタル酸エステル類の測定を行いました。また、測定したスペクトルの日間差や、サンプルの形状を変えた場合のスペクトルの変化を検証しました。

### ●分析条件

測定試料は、標準試料として7種フタル酸エステル(フタル酸ジイソブチル(DIBP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ブチルベンジル(BBP)、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)、フタル酸ジ-n-オクチル(DNOP)、フタル酸ジイソノニル(DINP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP))がポリエチレンに練り込まれた7種フタル酸エステル樹脂標準フィルム(島津製作所、P/N : 225-31003-91)を試料として用いました。

まず試料を幅2mmに切断し、標準サイズと定義します。これらを日間差データの検証に供しました。続けて、試料の幅各1mm～5mmの5種類にし、幅の違いによるスペクトルの差異を検証しました。

装置の測定条件はそれぞれ以下の通りです。

・質量分析計：LCMS-2020(島津製作所)

Positive Ion mode  $m/z$ 100-1000

分析データシステム Labsolutions

・イオン源：DART-SVP(IonSense)

ヘリウムガス 250℃、サンプラー速度：0.2mm/sec



Fig. 1 測定システム

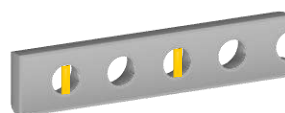


Fig. 2 サンプルホルダーのイメージ図

## ● 結果

まず、日間差検討のため、約2mm幅に切りだしたサンプルを3日間に分けて測定しました。

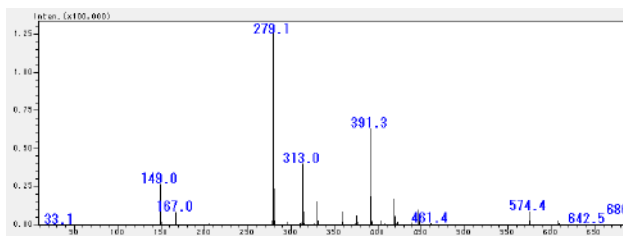


Fig. 3 2mm幅サンプルのスペクトル

Fig. 3には標準試料を測定したときに得られるポジティブイオンマススペクトルを示します。m/z 279はDBPとDIBP、313はBBP、391はDEHPのシグナルを示し、標準試料の中に含まれるフタル酸エステルが検出されたことを示します。

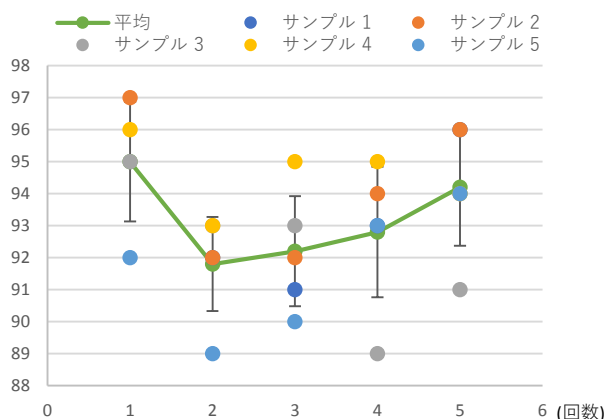


Fig. 4 2mm幅サンプルのスペクトル一致率と平均

1回の測定で5サンプル、3日間測定を朝夕繰り返し測定を行いました。Fig. 4には1日目1サンプル目に得られたマススペクトルを教師データとし、Labsolutionsを用いて各データをライブラリ検索した後、それぞれの一致率をグラフに示しました。平均一致率は90を超え、再現性良く測定できることが確認できました。日間差の相対標準偏差(RSD)は1.455436%でした。

続いて、サンプルの幅を1mm~5mmに変えて形状によるマススペクトルの変化や一致率への影響を調査しました。Fig. 5には、幅を1mm~5mmに変化させたサンプルを測定した際のライブラリー一致率を示します。サンプル幅が教師データの2mmから遠ざかるほど一致率が低下する傾向が確認されました。この結果から、基準となるサンプル形状と似た形状であれば高いスペクトルの一致率が得られることが明らかとなりました。

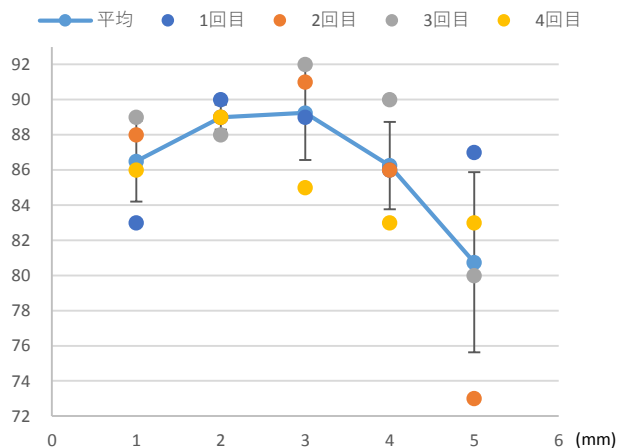


Fig. 5 1~5mm幅サンプルの一致率と平均

## ● まとめ

サンプル中に含まれるフタル酸エステル類を、複雑な前処理なしにDARTにかざすだけで簡単に測定することができました。スペクトル一致率を基準に日間差を調査したところ、RSDが1.5%と差が認められず、幅を1mm~5mmに変化させたサンプルにおいても、サンプル形状を反映した結果が得られました。ある程度の範囲であれば、サンプルの大きさ、形状を変えても比較的高いスペクトルの一致率が得られることが明らかとなりました。

これにより、DART-MSを利用したフタル酸エステル類の迅速なプレスクリーニング分析への有用性を示すことができました。

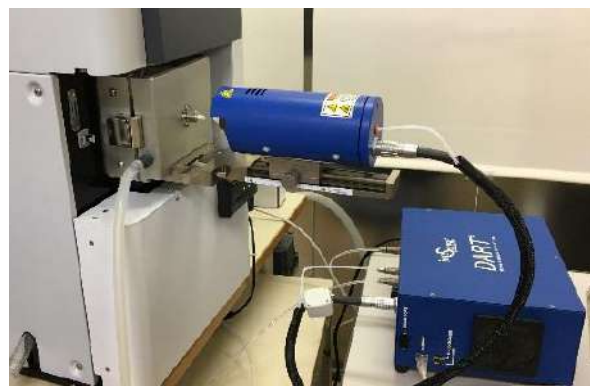


Fig. 6 DART LCMS-2020システム



エーエムアール株式会社  
〒152-0031 東京都目黒区中根2-13-18  
TEL: 03(5731)2281 FAX: 03(5731)2283  
www.amr-inc.co.jp

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改定することがあります。

