

(3) 室内空気中有機リン系難燃剤・可塑剤の分析試験法の検討

株式会社住化分析センター
渡辺 千春

1. はじめに

リン酸エステル類は、ホルムアルデヒドや、トルエン、キシレンなどの揮発性有機化合物 (VOC) とともに化学物質過敏症との関連が疑われており、リン酸トリス(2-クロロエチル)のように発がん性を有するものや、リン酸トリフェニルのように接触性アレルギーの原因となる物質も含まれる。その国内生産量は年間約2万トンで、有機リン系難燃剤・可塑剤として主に繊維製品やプラスチック製品に使用されている。

本物質群は樹脂と化学的に結合していないことから、溶出・蒸散し室内空気を汚染すると考えられており、実際に室内空気中で10種類の有機リン系難燃剤・可塑剤が検出されたという報告もある。近年の建築物は気密性・断熱性を高めて建てられる傾向であり、室内環境中でのリン酸エステル類の経気曝露に関して実態を把握することは、今後室内環境を評価する上で非常に重要である。

今回は半揮発性有機化合物 (SVOC) に分類される有機リン系難燃剤・可塑剤のうち、有機リン系農薬を除いた、一般住宅内部の建材や生活用品で使用されるリン酸エステル類の分析方法について検討した結果を報告する。

2. 実験および結果

2-1. GC/MS 測定条件

リン酸エステル類標準溶液を GC/MS により測定し、測定用イオン、カラム、昇温条件等の測定条件を検討した結果、カラムは無極性カラム、昇温条件は 50°C-10°C/min-300°C とした。

表1 測定対象としたリン酸エステル類と GC/MS における定量用イオンと確認用イオン

No.	略称	物質名	モニターイオン (m/z)		溶液中検出 下限値 (ng/mL)
			定量用 イオン	確認用 イオン	
1	TMP	リン酸トリメチル	110	79	9.45
2	TEP	リン酸トリエチル	155	99	9.69
3	TPP	リン酸トリ-n-プロピル	99	141	9.24
4	TBP	リン酸トリ-n-ブチル	99	155	7.94
5	TCIPP	リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)	99	125	12.0
6	TCEP	リン酸トリス(2-クロロエチル)	249	251	6.73
7	THEP	リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	99	113	4.01
8	TBEP	リン酸トリス(ブトキシエチル)	85	125	4.91
9	TDCPP	リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)	99	191	1.60
10	TPHP	リン酸トリフェニル	326	325	9.65
11	TCP	リン酸トリクレシル	368	367	1.94
(IS)	—	リン酸トリス(1 <i>H</i> , 1 <i>H</i> , 5 <i>H</i> -オクタフルオロベンチル)	509	539	—

次に検量線作成に用いるリン酸エステル類標準溶液(0.050 μ g/mL)を5回繰り返し測定し、溶液中における検出下限値を算出した。表1に測定対象としたリン酸エステル類と定量用イオン、確認用イオン及び各物質の溶液中の検出下限値を示す。なお、この標準溶液の繰り返し測定の結果、変動係数3.5%(THEP)~11.0%(TCIPP)、各測定対象物質の検量線の相関係数は0.999以上であった。

測定クロマトグラム(TIC)を図1に示す。リン酸トリクレシルには異性体があり、4つのピークが見られた。

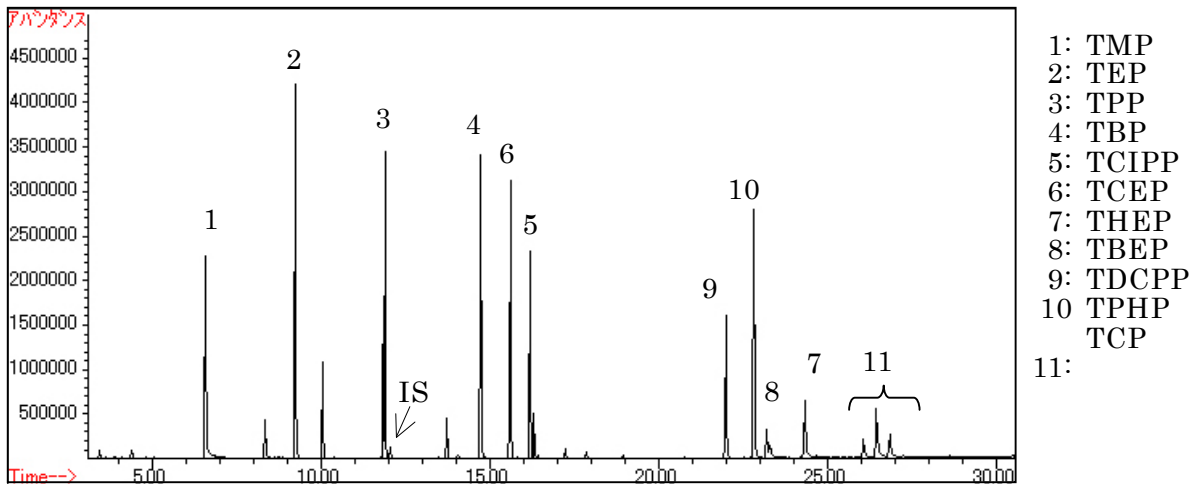


図1 リン酸エステル類標準溶液の測定クロマトグラム(TIC)

2-2. 濃縮工程の検討

濃縮工程における測定対象物質の損失を確認する為、溶媒に標準溶液(100 μ g/mL)を10 μ L添加して1mLに定容後、窒素気流下で濃縮した。濃縮率を変えて回収率を求めた結果を図2に示す。

乾固での回収率は、TMPが17.0%、TEPが31.1%、TPPが43.7%と低下したが、0.5mLまでの濃縮であれば全ての測定対象物質で80%以上の回収率を得られた。

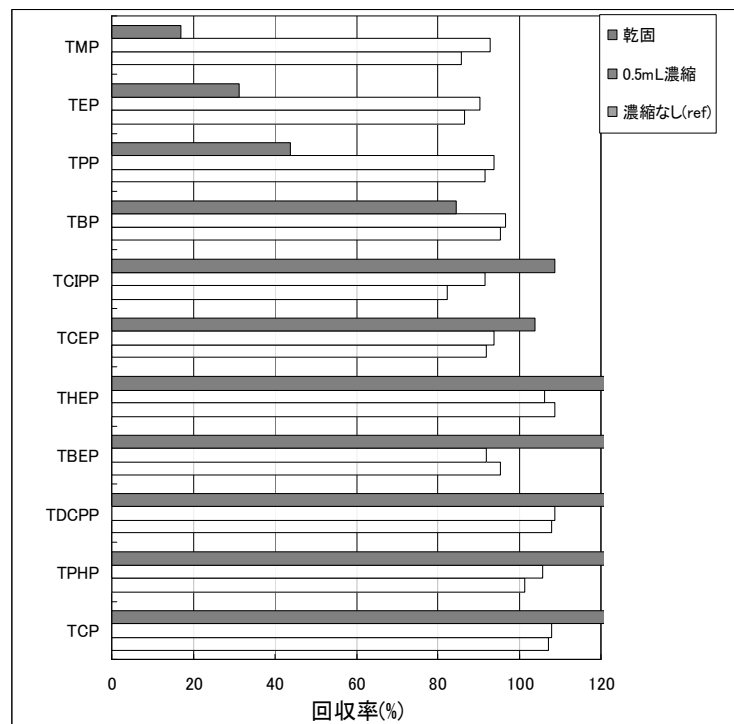


図2 各濃縮率による回収率への影響

2-3. 捕集方法及び溶出方法の検討

大気捕集用固相抽出カートリッジに標準溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)を 20 μL 添加し、アセトンで溶出し窒素気流下で濃縮後、内部標準溶液を添加して GC/MS で測定した。分析フローチャートを図 3 に示す。アセトン 10mL で溶出したところ、測定対象物質の平均回収率は 92%であった。そのうち 0~6mL の分画までで平均 87%の回収率が得られた。測定対象物質の分画の回収率を図 4 に示す。

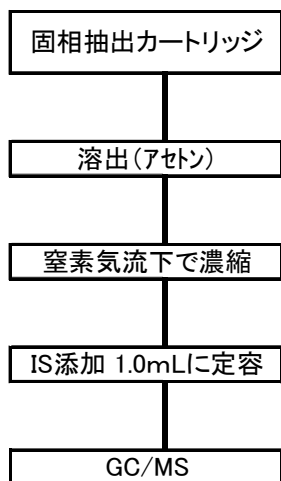


図 3 分析フローチャート

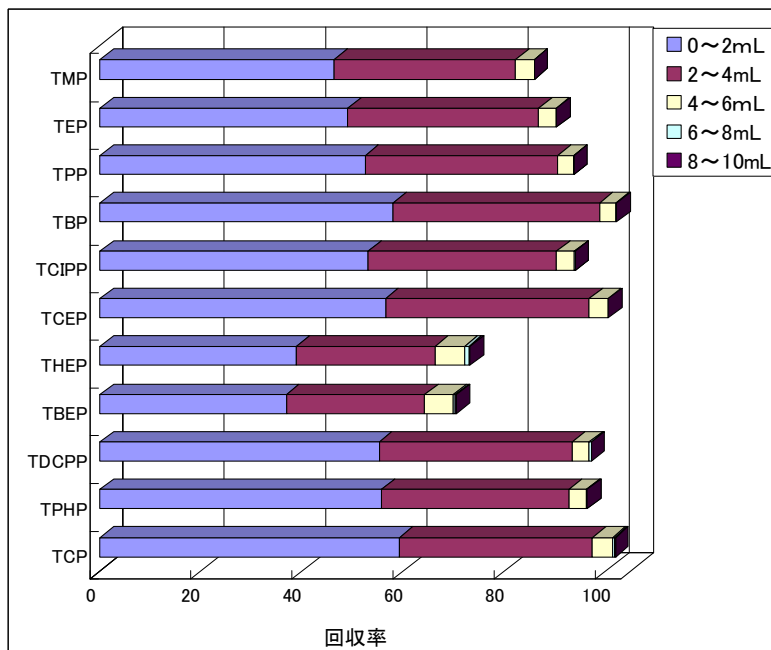


図 4 各分画での測定対象物質の回収率

2-4. 破過試験及び添加回収試験

固相抽出カートリッジを 2 段接続し、1 段目に標準溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)を 20 μL 添加して清浄空気を流速 3L/min で 24 時間通気した。通気後のカートリッジをアセトン 10mL で溶出し、窒素気流下で約 0.5mL まで濃縮した後、内部標準溶液を添加して 1mL に定容し、GC/MS で測定した。その結果、全ての物質は 2 段目に検出されなかった。また回収率を求めたところ、TEP、TPP、TBP、TCIP、TCEP、TPHP では 71%以上の回収率が得られた。

3. まとめ

室内空気中での有機リン系難燃剤・可塑剤の測定において、捕集材として石英フィルター及び C18 フィルターを用いた例が報告されているが、捕集材に固相抽出カートリッジを用いた場合でも、良い回収率が得られた。また、抽出では、バックフラッシュ方向に溶出することで使用する溶剂量及び溶出時間を減らすことが可能であった。また、濃縮工程では、乾固すると低沸点側の対象物質の損失が大きく、回収率が低下するが、濃縮を 0.5mL までとすることで、良好な回収率を得ることが可能である。添加回収試験の結果、71%以上の回収率が得られたが、物質によっては空気通気後の添加回収率が低かったので、今後更なる検討が必要である。

以上