

JMS-Q1000GC Mk II Application Data

溶媒抽出法によるフマル酸ジメチルの分析

フマル酸ジメチル(DMF)は、皮製の家具やソファの防カビ剤として用いられ、人体への皮膚障害が懸念されている化学物質である(Fig.1.)。欧州においては、2009年5月よりDMFを含有する製品の輸入を禁止する緊急法規(2009/251/EC)が発令された。この法規において、製品中のDMF濃度として、0.1 mg/kg (ppm)までの定量が求められていることから、DMFの定量下限値は0.1 mg/kgかそれ以下である必要がある。

Chemical Formula: C₆H₈O₄

CAS: 624497

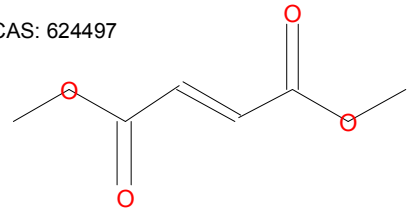


Fig.1. Structure of DMF

日本国内においては、現在まで未規制であるが、今後の動向により規制される可能性がある。

そこで、今回、Q1000GC Mk IIを用いたDMFの定量分析法において、溶媒抽出法による前処理の検討を行い、標準試料の測定による直線性と再現性また、実試料を想定して布にDMFを添加した疑似実試料の測定による回収率を確認したので紹介する。

<測定>

Table 1に GC/MS 条件を示す。

測定に用いた標準試料は、DMF (99.0 %以上)をヘキサン溶媒にて 1 mg/mL (1000 ppm)の標準原液を作成し、その後、ヘキサン溶媒にて段階的に希釈し、溶媒 Blank、1、2、3、10、30、50、100、300、500 ng/mL(ppb)の標準溶液を調整した。

Table 1. Measurement conditions of GC/MS

Column	ZB-1 30m (Length), 0.25 mm (I.D.), 1.0 μm (d.f.)
Oven	40 °C (1min)-10 °C/min-280 °C (1 min)
Inlet Temp.	250 °C
Column Flow (Mode)	1.0 mL/min (Constant Flow)
Inlet mode	Pulsed Splitless
Pulsed Press.	207 KPa
Injecton Volume	1 μL
Ionization Energy	70 eV
Ionization Current	100 μA
Ion Source Temp.	210 °C
GCITF Temp.	250 °C
Detector Voltage	-1200 V
SIM Channel	m/z 85, 113 (250 ms each)

<結果と考察>

Fig.2.に DMF 1 ng/mL(ppb)の SIM クロマトグラムを示す。Fig.2.に示すように、Peak to Peak で S/N 36.7 と良好な感度であった。

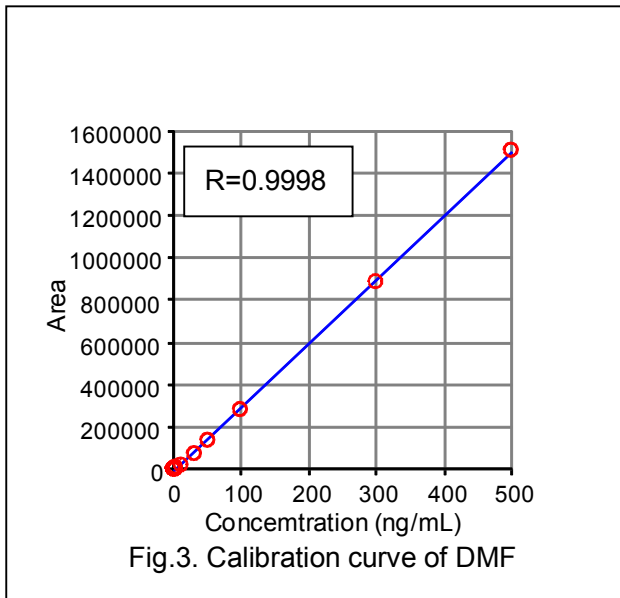
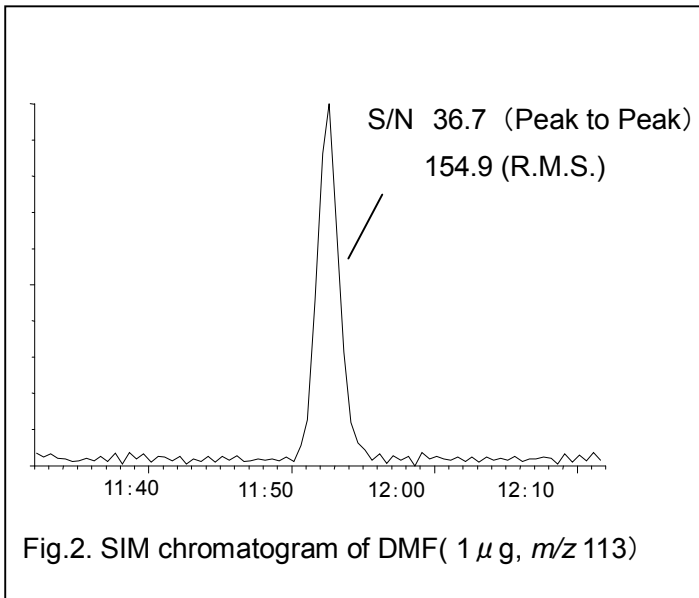
次に、Fig.3に 0~500 ng/mL までの範囲の検量線を示す。Fig. 3.の検量線の相関係数は、R=0.9998 と非常に良好な直線性結果であった。

Table 2.には、1 ng/mL と 2 ng/mL の 5 回連続測定における定量値の再現性を示す。Table 2.に示すように、共に CV%で 5%以内であることを確認した。

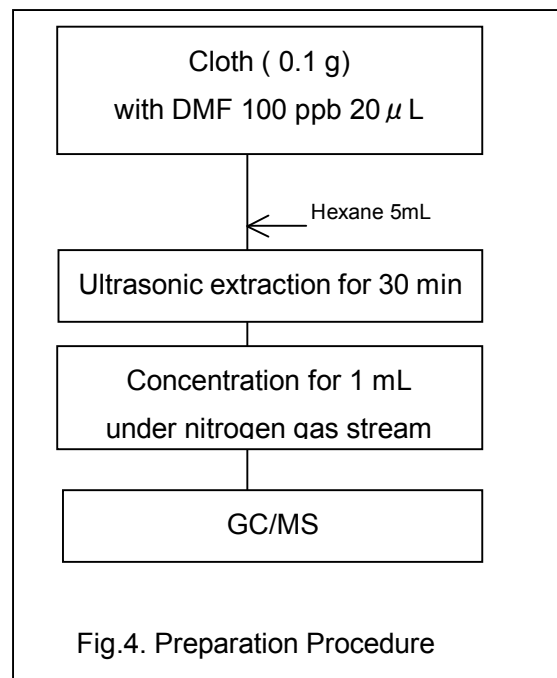
さらに、GC/MS で測定した最低濃度である 1ng/mL の標準偏差 (S.D.)を用いて、GC/MS による検出下限値 (S.D. × 3)を求めた結果、装置による検出下限値は 0.1 ng/mL と良好であった。

Table 2. The coefficient of variation (C.V.) value of DMF

	Concentration (ng/mL)					Average	S.D.	CV%	Detection Limit (S.D. × 3, ppb)
	#1	#2	#3	#4	#5				
1 ng/mL	0.94	0.98	0.94	0.96	0.91	0.94	0.03	2.8	0.1
2 ng/mL	2.13	2.22	2.08	2.00	2.11	2.11	0.08	3.7	-



次に3種類の布(化学繊維、ポリエステル、綿)にDMFを添加し、添加回収試験を行った。添加回収試験の操作をFig.4に示す。基準値は布1g(約3cm角)当たり100ngであることを考慮し、今回は疑似的な実験として、布は、フマル酸が含まれていない市販のものを0.1g用い、DMF標準溶液100ng/mL(ppb)を20 μ Lを布に直接添加した。よって、布に含まれる絶対量は2ngであり、含有濃度としては20ng/gとなる。これをヘキサン5mLに浸して超音波洗浄機を用いて30分間抽出した。



次に、その抽出液全量と洗浄液全てを10mL試験管に移し、窒素気流下において濃縮を行い、1mLを最終液量として、GC/MS測定した。なお、前処理による再現性確認の為、各布試料について、5回ずつ抽出操作を行った。

Fig.5.に各布試料における m/z 113のSIMクロマトグラを示す。Fig.5.に示すように、DMFが検出されるR.T.付近には夾雑成分はなく、良好なピーク形状であった。

布試料3種類の回収率をTable 3に示した。全ての布試料においても、回収率は90~115%以内であり、再現性についてもCV%で6%以内であった。

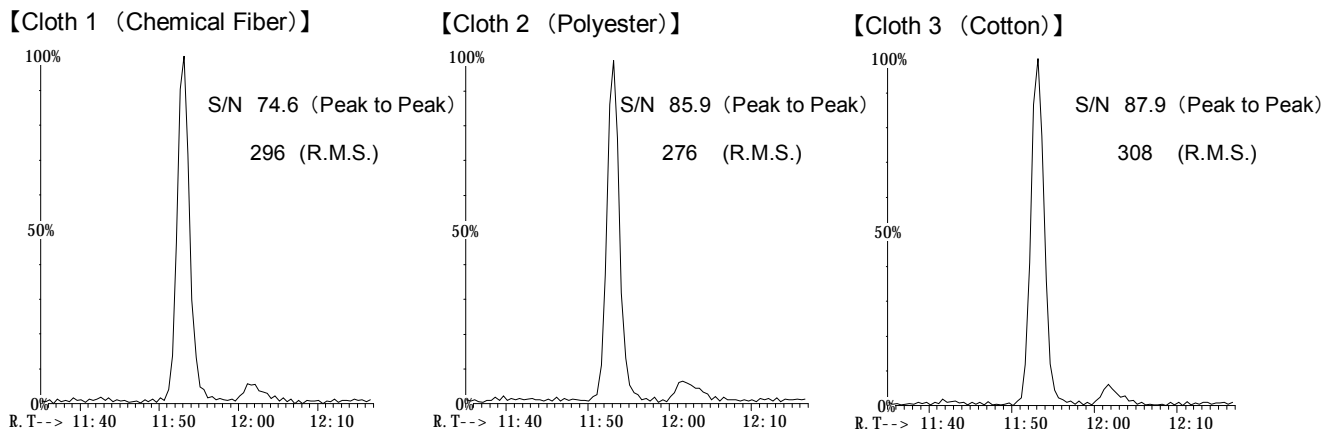


Fig.5. SIM chromatogram of Cloth samples (m/z 113)

次に、布試料 3 種類を Fig. 4 に示す抽出操作を行い、最終液量 1 ml を測定し、Fig.3.の検量線を用いて定量した結果 (pg/ul) により、5 回抽出における標準偏差 (S.D.) を求めた (Table 3.)。

その標準偏差 (S.D.) を 10 倍し、最終液量である 1 mL 中の絶対量を求めたところ、Clouth 1 は 0.92 ng、Clouth 2 は 1.18 ng、Clouth 3 については 1.11 ng であった。抽出した布試料は 0.1g であることから、それぞれの布試料の定量下限値は、Table 3.に示すように、Clouth 1 は 9.2 ng/g、Clouth 2 は 11.8 ng/g、Clouth 3 については 11.1 ng/g となり、3 種類全てにおいて求められる定量下限値である 100 ng/g の約 1/10 と良好であった。

Table 3. Recovery rate and Reproducibility of DMF

		#1	#2	#3	#4	#5	Average	S.D.	CV%	Quantification Limit (S.D. × 10, ng/g)
Clouth 1 (Chemical Fiber)	Quantification (ng/mL)	2.0	1.9	2.0	2.0	2.2	2.0	0.1	4.6	9.2
	Recovery Rate (%)	99.0	96.4	99.3	101.6	108.5	100.9	4.6		-
Clouth 2 (Polyester)	Quantification (ng/mL)	2.1	2.0	2.3	2.1	2.2	2.1	0.1	5.6	11.8
	Recovery Rate (%)	103.3	98.0	113.2	103.6	109.4	105.5	5.9		-
Clouth 3 (Cotton)	Quantification (ng/mL)	2.1	2.2	2.2	2.2	2.0	2.2	0.1	5.1	11.1
	Recovery Rate (%)	107.1	111.4	112.3	111.6	99.1	108.3	5.5		-

<まとめ>

溶媒抽出法による前処理の検討として、擬似的に布 0.1 g に 2 ng の DMF を添加し、一連の定量操作による回収率の検討を行った。その結果 3 種類の布全てにおいて、90~115 %の回収率であり、今回検討した手法の再現性も 3 種類の布において、CV%で 6 %以内と良好であった。また、この手法における定量下限値においても、求められている検出下限値である 0.1 mg/kg (100 ng/g)の約 1/10 と非常に良好であった。

今回は、擬似的に布に添加することで検討したが、この前処理法は、フマル酸分析において有効な手法であることが期待できる。