

## 有機リンエステル剤（難燃剤）のガスクロマト グラフによる各種カラム充てん剤の検討

小島 俊男・毛利 孝明・安田 千里・西岡 千鶴・黒田 弘之  
\* 菊地 茂・<sup>†</sup> 小山 健

Studies on Organophosphorus Flame-Retardant  
Compounds in Various Column Packings  
by Gas Liquid Chromatography

Toshio KOJIMA, Takaaki MOURI, Senri YASUDA, Chizuru NISHIOKA  
Hiroyuki KURODA, Shigeru KIKUCHI,<sup>(\*)</sup> Ken KOYAMA<sup>(\*\*)</sup>

Kagawa Prefectural Institute of Public Health  
<sup>(\*\*)</sup>Kagawa Prefectural Medicines and Foods Division

The determination for ten organophosphorus flame-retardant compounds was performed by gas liquid chromatography (GLC) with a flame photometric detector. The GLC packings which generally excelled in a retention time and detectable minimum were 2% OV-17 (1m and 2m), 3% XE-60 (2m), 1% Carbowax 20M (1m) and 10% OV-1 (1m). With five kinds of columns, the detectable minimum of 10 organophosphorus compounds was 0.03-10ng.

### I 緒 言

現在家庭で使われているプラスチックや繊維製品には火災発生防止のため難燃剤として、有機リン化合物が多く使われている<sup>1)</sup>。しかし、一方でこれら化合物の日常生活における安全性、さらには火災時における熱分解性に対する懸念も高まってきている<sup>2)</sup>。現在 APO, TDBPP については、法律で規制され、繊維製品については厚生省で分析法が定められているが、他の有機リン剤については分析法は見当らない。さらに、繊維製品の APO, TDBPP を分析していると、FPD-ガスクロマトグラム上にしばしば未知ピークが出現する。そこで、これら有機リン化合物の分析法を統一的行なうために、その基礎研究としていかなるガスクロマトカラムがよいかについて、検出感度、保持時間等を検討した。

また、昭和49年度から現在までに香川県で行なった家庭用品の有機リン剤、ディルドリン等の検査結果についても報告する。

\* 香川県薬務食品課

### II 実験方法

#### 1. 試 料

1) 非ハロゲンリン酸エステル: tributyl phosphate (TBP), trioctyl phosphate (TOP), tributoxy phosphate (TBXP), triphenyl phosphate (TPP), tricresyl phosphate (TCP), cresyldiphenyl phosphate (CDP)

2) 含ハロゲンリン酸エステル: tris (chloroethyl) phosphate (CLP), tris (dichloropropyl) phosphate (CRP), tris (2,3-dibromopropyl) phosphate (TDBPP)

3) tris (1-aziridinyl) phosphine oxide (APO)

#### 2. ガスクロマトグラフ条件

装置: 島津 4 CM

炎光光度型検出器 (FPD, 526nm フィルター)

カラム: ガラス製 (内径 3mm)

感度：Sens.  $10^2 M\Omega$ , Range  $64 \times 0.01 V$   
 キャリアーガス流速：N<sub>2</sub> 60 ml/min.  
 水素ガス流速：100 ml/min.  
 空気流速：40 ml/min.

Chromosorb W(AW-DMCS)(2m), 5% Thermo-  
 1000+0.5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Chromosorb W(AW-DMCS)  
 (2m)

### 3. 充てん剤の種類

2%OV-1/Chromosorb W(AW-DMCS)(1m) 及び(2m), 10%OV-1/Gas Chrom Q(1m), 2%SE-30/Chromosorb W(AW-DMCS)(1m), 2%OV-17/Gas Chrom Q(1m), 2%OV-17/Chromosorb W(AW-DMCS)(2m), 2%OV-210/Shimalite W(2m), 5%DC-QF1/Chromosorb W(AW-DMCS)(1m), 5%SE-52/Chromosorb W(AW-DMCS)(2m), 3%XE-60/Gas Chrom Q(2m), 1%Carbowax 20M/Gas Chrom Q(1m), 2%PEG 20M/Chromosorb W(AW-DMCS)(2m), 2%DEGS + 0.5%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Chromosorb W(AW-DMCS)(2m), 2%DEGS + 2%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Chromosorb W(AW-DMCS)(2m), 10%FFAP/Chr-

3) 各種リン剤の検出順序及び感度(検出限界)は、カラムによって異なっているし、検出しないリン剤もあった。ガスクロマトグラフの条件、特に水素ガス及び空気の流速の割合によって検出感度はかなり変わってくる訳であるが前記の条件に固定して検討した結果、ガスクロマトカラムのうち有機リン剤の保持時間及び検出感度が全般的によかったものは、2%OV-17(1m)及び(2m), 3%XE-60(2m), 1%Carbowax 20M(1m), 10%OV-1(1m)であった。それらの結果を表1に示す。ここで1%Carbowax 20M(1m)については、厚生省が定めた試験法でAPOの分析に用いられているものである。10%OV-1(1m)は同様にTDBPPの分析に用いられている。

### III 実験結果及び考察

Table 1. Retention Times and Detectable Minimum of Organophosphorus Flame-Retardant Compounds on Five Kinds of Columns by FPD Gas Chromatography

Stationary liquid Solid support Column temp.	2%OV-17 (2m) Chromosorb W(AW-DMCS) 80~100mesh 250°C		2%OV-17 (1m) Gas Chrom Q 80~100mesh 230°C		3%XE-60 (2m) Gas Chrom Q 80~100mesh 230°C		1%Carbowax 20M (1m) Gas Chrom Q 80~100mesh 190°C		10%OV-1 (1m) Gas Chrom Q 80~100mesh 230°C	
	Relative retention time	Detectable minimum(ng)	Relative retention time	Detectable minimum(ng)	Relative retention time	Detectable minimum(ng)	Relative retention time	Detectable minimum(ng)	Relative retention time	Detectable minimum(ng)
TBP	0.06	0.03	0.06	0.05	0.07	0.03	0.03	0.05	0.1	0.05
TOP	0.59	0.2	0.58	1	0.56	0.5	0.27	0.1	1.4	1.5
TBNP	0.74	1	—	—(more than 20)	0.88	1	0.56	0.1	—	—(more than 30)
TPP	1.0 (7min)	0.1	1.0 (10min)	1	1.0 (9min)	0.2	1.0 (6min)	0.1	1.0 (12min)	0.5
TCP	1.9	2	2.2	10	1.9	2	1.7	2	2.0	10
	2.1	1	2.4	5	2.1	1	2.0	0.1	2.2	4
	2.3	1.5	2.6	10	2.3	1.5	2.3	1	2.4	7
	2.6	10	—	—	2.5	10	2.5	5	—	—
CDP	0.99	0.5	1.0	5	0.98	0.5	0.97	1	0.99	3
	1.2	0.7	1.3	7	1.2	0.5	1.1	1	1.3	4
	1.3	1	1.4	10	1.3	0.8	1.3	1.5	1.4	6
	1.5	2	1.7	25	1.5	2	1.6	0.3	1.6	10
	1.7	2	1.8	25	1.7	1.7	1.8	5	1.8	10
	1.8	5	—	—	1.8	5	—	—	—	—
	2.1	10	—	—	2.0	10	—	—	—	—
2.4	20	—	—	2.3	10	—	—	—	—	
CLP	0.15	0.04	0.13	0.07	0.29	0.05	0.19	0.05	0.15	0.01
CRP	0.68	0.1	0.68	0.5	1.8	0.3	1.2	0.2	0.82	0.07
TDBPP	—(very broad)	—(more than 50)	—(very broad)	—(more than 50)	—(very broad)	—(more than 50)	—(broad)	—(more than 10)	—	10 b)
APO	0.12	400	0.14	2	0.16	10	0.10	0.2	0.09	3

a) Retention times are relative to TPP.

b) This value was measured by Shimadzu 4BM. Gas chromatographic condition: column temp., 280°C; detector temp., 330°C; carrier gas, N<sub>2</sub> 60 ml/min; H<sub>2</sub>, 80 ml/min; air, 100 ml/min.

表1の値は、各有機リン剤を単品でガスクロマトグラフにかけたときの値である。保持時間は、TPPを1.0とした場合の保持比をとっている。検出感度は、水素ガス及び空気の流量の割合によって著しく異なってくるし、

またガスクロ装置等の影響も受けるので絶対的な数値ではない。

非ハロゲンリン酸エステルのうちTCP, CDPは検出したすべてのカラムで多ピークに分かれた。そのうち

の判別できるピークを表1に示してあり、それ以上のピークがある可能性がある。これらの多ピークは、標準品中の不純物か、異性体か、ガスクロマトカラム内での熱分解生成物のいずれかであろう。CDPの第1ピークは検出したいずれのガスクロマトカラムでもTPPの位置と重なるか、あるいは非常に近いものとなっている。TBXPは一般的に他の非ハロゲンリン酸エステルにくらべて感度が悪いが、1%Carbowax 20M(1m)と2%DEGS+0.5% $H_3PO_4$ (2m)とでは感度が良いという結果を得た。

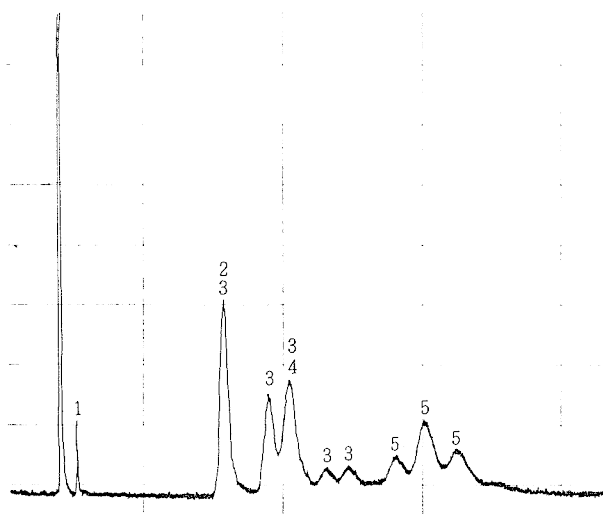
含ハロゲンリン酸エステルのうちTDBPPは、他のリン剤と同一条件では、いずれのカラムでも非常にbroadであった。そこで表1の注2)に示している条件で測定すると、10%OV-1のカラムでは山なりのベースからシャープなピークが現われてくる。1%Carbowax20Mのカラムでもさらに条件をかえてみると10%OV-1カラムと同様に検出できたが、10%OV-1ほどシャープなピークとはならなかった。

2)次に実際の試料は、これらリン剤が混合したものであると考える必要があるので、これら単品を混合したものについて検討した。しかし混合物における各リン剤の感度は単品の感度とはかならずしも一致しなかった。混合比が変わることで急に感度が上昇したり、感度が低

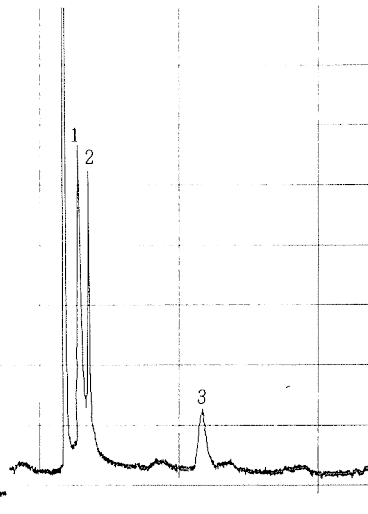
下したりして、FPD-ガスクロマトグラムは複雑な挙動をみせた。5つのガスクロマトカラム充てん剤の中で、10%OV-1がほぼ混合割合に比例した感度が出るし、また保持時間の関係から各ピークを見わけるに適したカラムであった。図1に10%OV-1カラムで行なった非ハロゲンリン酸エステル混合物のガスクロマトグラムを、図2に含ハロゲンリン酸エステル混合物のガスクロマトグラムを示す。図1においてTPPとCDPの第1ピークが重なり、TOPとCDPの第3ピークが重なっているのがわかる。またTBXPは検出されないのもわかる。

3)昭和49年度から現在までに香川県で行なった家庭用品の有機リン系難燃剤、ディルドリン等の検査結果をまとめたものを表2に示した。有機リンエステル剤であるTDBPPの違反品2件は、いずれもカーテン地より検出した。現在国内では香川県と石川県の二県にTDBPPの使用が発見されているが、規制以前に使用されていたものと推定される。

図3に標準TDBPPとカーテンより抽出したTDBPPのクロマトグラムを示す。試料1は標準TDBPPと非常によく似ているが、試料2では大きな未知ピークが出現しており、今後この未知ピークの解明を行なっていきたい。



**Fig. 1. Gas chromatogram of nonhalogen phosphates**  
 1, TBP (0.2ng) ; 2, TPP (2ng) ; 3, CDP (20ng) ; 4, TOP (3ng) ; 5, TCP (20ng)  
 GC condition : column, 10% OV-1 (1m) on Gas Chrom Q (80~100mesh) ; column temp, 230°C



**Fig. 2. Gas chromatogram of halogencontaining phosphates and APO**  
 1, APO (20ng) ; 2, CLP (0.1ng) ; 3, CRP (0.2ng)  
 GC condition : column, 10% OV-1 (1m) on Gas Chrom Q (80~100 mesh) ; column temp., 230°C

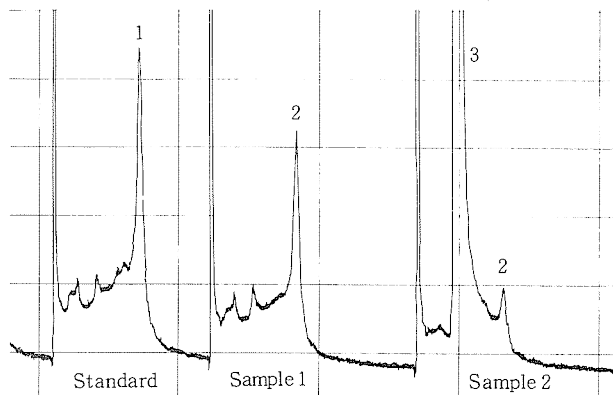


Fig. 3 Gas chromatogram of standard TDBPP and curtain cloth extracts

1, standard TDBPP (50 ng); 2, TDBPP extracted from curtain cloth; 3, unknown peak  
GC condition: column, 10% OV-1 (1m) on Gas Chrom Q (80~100mesh); column temp, 280°C

Table 2. Analytical Results of Sanitary Inspection for Household Furnishings in Kagawa Prefecture

番号	検査項目	家庭用品の分類	昭和49年度		昭和50年度		昭和51年度		昭和52年度		昭和53年度		昭和54年度	
			総検体数	不適検体数	総検体数	不適検体数	総検体数	不適検体数	総検体数	不適検体数	総検体数	不適検体数	総検体数	不適検体数
1	塩化水素又は硫酸	住宅用洗剤	11	1	4	0	5	0	5	0	27	0	0	0
2	有機水銀化合物	繊維製品	11	0	0	0	0	0	14	0	0	0	0	0
		家庭用接着剤、ワックス等	0	0	15	0	20	0	14	0	14	0	24	0
3	ホルムアルデヒド	繊維製品 (出生後24ヶ月以内の乳幼児用のもの)	23	0	147	6	126	0	102	0	106	4	0	0
		繊維製品 (出生後24ヶ月以内の乳幼児用以外のもの)	18	0	39	0	112	7	106	0	86	1	0	0
		接着剤 (かつら、つままつ、つかけびん、はくつした止めに使するもの)	0	0	0	0	0	0	12	0	0	0	0	0
		基準のないもの	15		34		14		0		0		0	
4	塩化ビニル	家庭用エアゾル製品	-	-	10	0	25	0	24	0	39	0	25	0
5	ディルドリン	繊維製品	-	-	-	-	-	-	-	15	0	25	1	
6	A P O	繊維製品 (カーテン、床敷物)	-	-	-	-	-	-	-	30	0	25	0	
7	T D B P P	繊維製品のうち寝衣、カーテン等	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27	2	
8	トリフェニルメス	繊維製品	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0
		繊維製品以外	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	0
合計			79	1	249	6	302	7	277	0	317	5	151	3

#### IV 結 論

1) 有機リン剤10種についてFPD-ガスクロマトグラフによる検出感度を検討したところ、0.03~10ngの感度で検出できることがわかった。

2) 検討したガスクロマトカラムのうち10種の有機リン剤の保持時間及び検出感度が全般的によかったものは、10%OV-1(1m)、2%OV-17(1m及び2m)、3%XE-60(2m)及び1%Carbowax 20M(1m)であった。しかし、多種類の混合された有機リン剤を統一的に分析するためには、今後さらに検討が必要である。

3) 昭和49年度より54年度まで行なった家庭用品中の有害物質検出において、塩化水素1件(総数52件中)ホルムアルデヒド18件(総数877件中)ディルドリン1件(総数40件中)TDBPP 2件(総数27件中)の違反品を

発見した。

終りに有機リンエステル剤(TDBPP)の確認をして頂いた国立衛生試験所家庭用品第1室長中村晃忠氏に深謝致します。なお本報の要旨は全国衛生化学技術協議会第16回年会(昭和54年10月、福岡)において発表した。

#### V 文 献

- 1) 英 一太: プラスチックの難燃化, 日刊工業新聞社(1978)
- 2) 田島弥太郎, 吉田俊秀, 賀田恒夫編, 内山 充: 化学物質の突然変異性検出法, 講談社, 140(1973)
- 3) 厚生省: 家庭用品安全対策行政担当係長会議資料(1978)