

Column temperature : 25°C Mobile phase A : Citrate-buffered tetrabutylammonium hydroxide
 Mobile phase B : Tetrahydrofuran Mobile phase C : Acetonitrile
 Flow : 0.8 ml/min Injection volume : 5-50 µl Gradient : 表 3 参照
 Analysis time : 35 min Wavelength range : 275-760 nm Resolution factor : 4.8 nm
 Acquisition rate : 1 spectrum/second

表 3 グラジエント条件

Time (min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)	Mobile phase C (%)
0	80.0	10.0	10.0
2.50	80.0	10.0	10.0
30.0	5.0	48.0	47.0
35.0	5.0	48.0	47.0
45.0	80.0	10.0	10.0

5.2.5 分析手順

5.2.5.1 検量線標準液

標準原液 mix 1 (5.2.3.1) と標準原液 mix 2 (5.2.3.2) のそれぞれの標準原液から、1 µg/ml、2 µg/ml、3 µg/ml、4 µg/ml、5 µg/ml の濃度の 2 種類の検量線標準液をエタノールで調製する。

5.2.5.2 定量

5.2.4.3 で記載した条件で液体クロマトグラフィーによる定量を行う。mix 1 と mix 2 の検量線標準液 (5.2.5.1) と EN 71-10 (2004 年) の 8.1.3.3 の分析手順で得られたエタノール溶液を注入する。

5.2.6 定性

陽性の判定にはピーク的一致率が少なくとも 85%以上必要である。

5.2.7 濃度の計算

抽出液中の分析対象物の濃度は標準品の検量線から定量する。

5.2.8 検証および精度

表 4 検証および精度

化合物	RSD (level : 5 µg/ml) 標準溶液 (10 mg/kg 相当)	規制限度値 (mg/kg)
C.I. Disperse Blue 1 1	1.8	10
C.I. Disperse Blue 1 3	4.9	10
C.I. Disperse Blue 1 106	4.4	10
C.I. Disperse Blue 1 124	2.2	10
C.I. Disperse Yellow 1 3	0.3	10
C.I. Disperse Orange 1 3	1.6	10
C.I. Disperse Orange 37	2.8	10
C.I. Disperse Red 1	1.6	10
C.I. Solvent Yellow 1	1.1	10
C.I. Solvent Yellow 2	1.1	10
C.I. Solvent Yellow 3	1.6	10
C.I. Basic Red 9	1.1	10
C.I. Basic Violet 1	1.5	10
C.I. Basic Violet 3	1.0	10
C.I. Acid Red 26	2.1	10

C.I. Acid Violet 49	1.4	10
---------------------	-----	----

— 相関係数 (r) : >0.995、— 直線範囲 : 1-5 µg/ml

5.2.9 追加情報

LC-DAD の情報処理ソフトウェアを用いて、5.2.2.1 で示したすべての色のスペクトルライブラリーを編集するのが望ましい。可能であれば保持時間の詳細と各着色剤の λ_{\max} をピーク純度とともに記録しなければならない。

いくつかの着色剤は複数のクロマトグラフのピークに分離されて検出される。注意を要する着色剤は C.I. Acid Red 26、C.I. Disperse Blue 3、C.I. Acid Violet 49 および、C.I. Basic Violet 1 である。これらのピークの特徴付けをするため、LC-DAD と連結した LC-MS 法が開発された。LC-MS 分析の具体的な条件を以下に示す。

5.2.9.1 構造解析用 LC-MS 条件

Column : Phenomenex Max RP 80Å, 150 mm×2 mm、もしくは相当の製品。

Mobile phase A : Ammonium acetate 10 mmol, to pH 3.6 with acetic acid

Mobile phase B : Acetonitrile Flow : 0.8 ml/min Gradient : 表 5 参照

表 5 グラジエント条件

Time (min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)
0	60.0	40.0
15.0	40.0	60.0
25.0	20.0	80.0
28.0	20.0	80.0
30.0	60.0	40.0
32.0	60.0	40.0

5.2.9.2 LC-MS および LC-MS-MS 構造解析

各着色剤のマスイオンを決める際、Solvent Yellow 2 および Solvent Yellow 3 は、同一のマスイオン (M^+ 226.1) を示す。選択イオン測定 (SIR: Selected ion recording) クロマトグラムで試験したとき、 M^+ 226.1 のクロマトグラムで完全に分離でき、この2つの着色剤は識別可能であった。

SIR クロマトグラムでは予期しない別のピークも検出された。これは、着色剤に関連したほぼ同じ質量数の着色剤標準品の中に含まれる夾雑物が原因であった。

この二つの問題は LC-MS-MS を使用することで克服できた。この分析装置は 1990 年代初頭からようやく市販されるようになり、化合物を明確に定性できる性能を備えている。LC-MS は化合物のフラグメントだけでなく GC-MS のように M^+ イオンを損なわずに検出できる。MS-MS への導入により、1 次 MS で対象となる M^+ イオンを選別し、このイオンをコリジョンセルでフラグメント化し、2 次 MS でフラグメント (daughters) を SIM モードで検出できる。

M^+ イオンの初期簡易スクリーニングからの特異的なイオンのフラグメント化によって、定性の不確実性はかなり低くなる。この方法を用いることにより、 M^+ イオン 226.1 の SIR クロマトグラムでの帰属が可能となる。この手法は夾雑物からの干渉をクロマトグラムにほとんど示さない。

注記 : Masslynx ソフトウェアを有する Micromass Quattro Ultima mass を用いる場合、以下の条件が着色剤の分析に最適である。

Polarity : Positive Ion Electrospray (ES+)	Capillary (kV) : 3.00
Source Temperature (°C) : 120	Desolvation Temperature (°C) : 400
Cone Gas Flow (l/h) : 105	Desolvation Gas Flow (l/h) : 619

Multiplier (V) : 650

5.3 芳香族第一級アミン

5.3.1 原理

芳香族アミンは玩具素材からの水抽出液で測定する。*tert*-ブチルメチルエーテルでの芳香族アミンの液-液抽出により得られた溶液は、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC-MS) の外部標準の検量線法で分析する。

5.3.2 標準品、試薬および溶媒

5.3.2.1 標準品

5.3.2.1.1 Benzidine

5.3.2.1.2 Aniline

5.3.2.1.3 2-Naphthylamine

5.3.2.1.4 3,3'-Dichlorobenzidine

5.3.2.1.5 3,3'-Dimethoxybenzidine

5.3.2.1.6 3,3'-Dimethylbenzidine

5.3.2.1.7 2-Methoxyaniline

5.3.2.1.8 *o*-Toluidine

5.3.2.1.9 4-Chloroaniline

5.3.2.2 溶媒および試薬

5.3.2.2.1 アセトニトリル

5.3.2.2.2 *tert*-Butyl methyl ether、HPLC grade

5.3.2.2.3 *n*-ヘキサン、HPLC grade

5.3.2.2.4 Chromabond XTR (多孔質粒状珪藻土)

5.3.2.3 標準原液 (100µg/ml)

各芳香族アミンの (10±1) mg を 100 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。アセトニトリル (5.3.2.2.1) 25 ml 加え、慎重に混ぜて溶かす。溶液が完全に溶解したかどうかを確かめるために超音波槽に 15 分間入れる。アセトニトリルで定容する。

その標準原液は冷蔵庫 (2-8°C) に保存すること。

5.3.3 分析機器

5.3.3.1 超音波槽

5.3.3.2 ガラスメスピット

5.3.3.3 ボルテックシェーカー

5.3.3.4 遠心分離器

5.3.3.5 質量分析計付きガスクロマトグラフ

この手法での芳香族アミンの定量は他の夾雑物の影響を受けるので、分析の前に GC-MS が汚染されていないことを十分に確認すること。注入口の内管は不活性化処理し、アミン用のカラムを使用することを推奨する。

GC-MS による芳香族アミンの定量は以下の条件が適している。

Injection type : Splitless

Wash solvent : Hexane

Column length : 30 m

Column ID : 0.25 mm

Phase : RTX-5 Amine もしくは相当のもの。

Film Thickness : 0.25 µm

Carrier Gas : Helium

Carrier Flow : 0.8 ml/min

Injection Temperature : 250°C

Transfer Line : 280°C

Oven Program : 60°C (3 min) - 7°C/min - 280°C (4 min) - 10°C/min - 300°C (2 min)

Total Run Time : 43 min

Injection Volume : 2 µl

MSD Delay Time : 5 min

Mode : Full Scan (70-400 amu)

5.3.3.6 定量イオン

定量イオン (ターゲットイオン) は各芳香族アミンの分子イオンを選択し、さらに確認のため2つの確認イオン (クオリファイイオン) を用いる。

表6 定量イオンおよび確認イオン

芳香族アミン	定量イオン	確認イオン1	確認イオン2
<i>o</i> -Toluidine	106	107	77
2-Methoxyaniline	108	123	80
4-Chloroaniline	127	129	92
2-Naphthylamine	143	115	116
Benzidine	184	183	185
Aniline	93	92	94
3,3'-Dimethylbenzidine	212	213	106
3,3'-Dichlorobenzidine	252	254	126
3,3'-Dimethoxybenzidine	244	201	229

5.3.4 分析手順

5.3.4.1 検量線標準液

tert-ブチルメチルエーテルを用いて 1 µg/ml、2.5 µg/ml、5 µg/ml、10 µg/ml、20 µg/ml の一連の芳香族アミンの検量線標準液を標準原液 (5.3.2.3) から調製する。

その検量線標準液は冷蔵庫 (2-8°C) に保存する。

5.3.4.2 定量

5.3.3.5 に記載の条件でガスクロマトグラフによる定量を行う。検量線標準液 (5.3.4.1) と EN 71-10 の 8.1.4.5、8.2.2.5、8.4.2.5、8.5.2.5、8.6.2.5 に対応する *tert*-ブチルメチルエーテル溶液を注入する。

5.3.5 濃度の計算

抽出液中の分析対象物の濃度は、標準品による検量線グラフにより定量する。この濃度レベルはサンプル中の分析対象物の濃度 mg/kg (液体の場合では mg/l) と同じである。

5.3.6 検証および精度

表7 検証および精度

化合物	検出限界 (µg/kg)	規制限度値 (mg/kg)	RSD(level : 5 µg/ml) 標準溶液(5 mg/kg 相当)	回収率 (2.5 µg/ml)
<i>o</i> -Toluidine	0.4	5	3.7	93
2-Methoxyaniline	0.3	5	3.2	95
4-Chloroaniline	0.6	5	3.8	87
2-Naphthylamine	0.3	5	2.3	84
Benzidine	0.3	5	3.2	85
Aniline	0.3	5	5.0	102
3,3'-Dimethylbenzidine	0.3	5	1.9	82
3,3'-Dichlorobenzidine	0.2	5	2.6	81
3,3'-Dimethoxybenzidine	0.2	5	3.0	77

— 相関係数 (r) : >0.995、— 直線範囲 : 1-5 µg/ml

5.3.7 追加情報

濃縮操作におけるアミンの回収率の影響を、抽出溶媒である *tert*-ブチルメチルエーテルを 50°C で濃縮

乾固させて除去することにより確認した。その結果、目的のアミンの回収率は 40%未満であり、乾固するまで濃縮することはアミンの回収率に影響を与えることが分かった。この分析法ではロータリーエバポレーターにより約 5 ml まで溶媒を濃縮する必要がある。この溶液を 10 ml の試験管に移し、室温で窒素を用いて最終的に 1 ml まで減らした。

いくつかのアミンが極性を有するため、この分析に取りかかるときはクロマトグラフのクリーニングが必要不可欠である。

5.4 モノマーおよび溶剤

注記：本規格ではモノマーと溶剤の分析は 5 つの方法 (5.4.1-5.4.5) で行う。

5.4.1 分析法 1 高速液体クロマトグラフィー (HPLC 1)

5.4.1.1 原理

水溶出物中の Acrylamide は調製や誘導体化することなく高速液体クロマトグラフィーにより定量できる。

5.4.1.2 標準品

5.4.1.2.1 Acrylamide

5.4.1.2.2 Acrylamide 標準原液 1,000 µg/ml (水溶液)

5.4.1.3 分析機器

HPLC-DAD 条件

Column : M&N CC250/3 Nucleosil 100-5 C18、もしくは相当の製品。

Column length : 250mm ; diameter : 3 mm ; pore size : 100Å ; particle size : 5 µm

Column Temperature : 25°C

Eluent : deionized

Flow : 0.85 ml/min

Injection Volume : 100 µl

Run Time : 10 min

DAD-UV-wavelength : 198 nm

5.4.1.4 分析手順

5.4.1.4.1 検量線標準液

一連の検量線標準液 20 µg/l、40 µg/ml、80 µg/l、200 µg/l および 400 µg/l を標準原液 (5.4.1.2.2) から水で希釈して調製する。

5.4.1.4.2 定量

EN 71-10 (2004 年) の 6.4 で得られた水抽出液を 2 ml 容クリンパバイアルに移し、密封する。

5.4.1.3 に記載の条件で液体クロマトグラフによる定量を行う。検量線標準液 (5.4.1.4.1) と水抽出液を注入する。

5.4.1.5 濃度の計算

抽出液中の分析対象物質の濃度は標準品から作られた検量線グラフにより定量する。

5.4.1.6 検証と精度

表 8 検証と精度

化合物	水抽出液中の 規制限度値 (µg/l)	RSD (20 µg/l)
Acrylamide	20	0.6

— 相関係数 (r) : >0.995、— 直線範囲 : 20-400 µg/l

5.4.2 分析法 2 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC 2)

5.4.2.1 原理

Phenol、bisphenol A および isophorone は、水溶出物を紫外線ダイオードアレイ (UV-DAD) および蛍光検出器付きの高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用いて定量する。2 つの検出器は UV-DAD を先に連結させる。

5.4.2.2 標準品、試薬および溶媒

5.4.2.2.1 標準品

5.4.2.2.1.1 Phenol、99%以上

注記：phenolは無色か薄い黄色が望ましい。色がピンクの場合、そのphenolは使用しない。

5.4.2.2.1.2 Bisphenol A、98%以上

5.4.2.2.1.3 Isophorone、98%以上

5.4.2.2.2 溶媒

メタノール、HPLC grade

5.4.2.2.3 標準原液

以下の溶液を調製する。

Phenol 1 g (0.1 g) をメタノール 1,000 ml (100 ml) に溶解する。

Bisphenol A 1 g (0.1 g) をメタノール 1,000 ml (100 ml) に溶解する。

Isophorone 1 g (0.1 g) をメタノール 1,000 ml (100 ml) に溶解する。

5.4.2.3 分析機器

UV-DAD および蛍光検出器付き液体クロマトグラフ

Column: Latek 250×4 Nucleosil 100-5-C18、または相当の製品

Column Temperature : 20°C Mobile Phase : MeOH : H₂O = 65 : 35, isocratic

Flow : 0.8 ml/min Injection Volume : 40 µl

Detectors : for phenol : UV-DAD : 274 nm

: for isophorone : UV-DAD : 238 nm

: for bisphenol A : FLD : Excitation wavelength Ex = 275 nm

Emission wavelength Em = 313 nm

5.4.2.4 分析手順

5.4.2.4.1 検量線標準液

5.4.2.4.1.1 Bisphenol A

Bisphenol A の標準原液 (5.4.2.2.3) から 10 µl/l、20 µl/l、30 µl/l、40 µl/l および 50 µl/l の濃度の一連の bisphenol A 検量線標準液を水で希釈して調製する。

5.4.2.4.1.2 Phenol

Phenol の標準原液 (5.4.2.2.3) から 1,000 µl/l、3,000 µl/l、7,500 µl/l、15,000 µl/l および 45,000 µl/l の濃度の一連の phenol 検量線標準液を水で希釈して調製する。

5.4.2.4.1.3 Isophorone

Isophorone の標準原液 (5.4.2.2.3) から 100 µl/l、300 µl/l、750 µl/l、1,500 µl/l および 4,500 µl/l の濃度の一連の isophorone 検量線標準液を水で希釈して調製する

注記：phenol、bisphenol A および isophorone 水溶液は、4°C に保った冷蔵庫の中 (遮光下) で 3 週間保存できる。

5.4.2.4.2 定量

EN-71-10 (2004 年) の 6.4 で得られた水抽出液を 2 ml 容クリンバイアイルに移し、密封する。

5.4.2.3 に記載の条件で液体クロマトグラフによる定量を行う。検量線標準液 (5.4.2.4.1) と水抽出液を注入する。

5.4.2.5 濃度の計算

抽出液中の分析対象物質の濃度は、標準品から作られた検量線グラフにより定量する。

5.4.2.6 検証および精度

表9 検証および精度

化合物	水抽出液中の 限度値 (mg/l)	RSD	相関係数 r	直線範囲 μg/l
Phenol	15	15 mg/l で 0.3	>0.995	1000-45000
Bisphenol A	0.1	0.03 mg/l で 1.5	>0.995	10-50
Isophorone	3	1.5 mg/l で 0.8	>0.995	500-4500

5.4.3 分析法3 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-電子捕獲検出器 (HS-GC-ECD)

5.4.3.1 原理

Trichloroethylene および dichloromethane を電子捕獲検出器付きヘッドスペース-ガスクロマトグラフィーで測定する。

5.4.3.2 標準品、試薬および溶媒

5.4.3.2.1 標準品

5.4.3.2.1.1 Trichloroethylene

5.4.3.2.1.2 Dichloromethane

5.4.3.2.2 試薬および溶媒

5.4.3.2.2.1 アセトン

5.4.3.2.2.2 塩化ナトリウム

5.4.3.2.3 標準原液

標準原液は trichloroethylene 100 μl を 10 ml のアセトンで希釈して調製する。この溶液をアセトンで 1:10 に希釈した後、この 10 ml の溶液に 100 μl の dichloromethane を加える。

濃度 μg/ml は各化合物の密度から計算する。

表10 化合物の濃度

化合物	密度 (g/ml)	濃度 (μg/ml)
Trichloroethylene	1.476	1.5
Dichloromethane	1.325	13

注記：水溶液は 4°C に保った冷蔵庫 (遮光下) で 3 週間保存できる。濃度変化は検出できない。

5.4.3.3 分析機器

ヘッドスペースサンプラーと GC-ECD と組み合わせて使用。

ヘッドスペースサンプラー

Oven temperature : 95°C Needle temperature : 95°C Transfer line temperature : 95°C
 Cycle time : 61 min Thermostatic time : 120 min Pressure increasing time : 2.0 min
 Injection time : 0.04 min

ガスクロマトグラフ

Column : J&W, DB-624, Length : 75 m, bore diameter : 0.53 mm, film thickness : 3 μm,
 もしくは相当の製品。

Carrier gas : Nitrogen Injection : splitless
 Injection temperature : 200°C Detector temperature : 300°C
 Oven program : Initial temperature : 40°C Initial time : 5 min
 Temperature gradient A : 2°C/min Final temperature A : 65°C
 Final time A : 0 min Temperature gradient A : 10°C/min
 Final temperature B : 200°C Final time B : 5 min

Run time : 36 min

5.4.3.4 分析手順

5.4.3.4.1 検量線標準液

標準原液から一連の検量線標準液をアセトンで 1:10、1:30、1:60、1:120、1:140 の割合で希釈して調製する。

5.4.3.4.2 定量

EN-71-10 の Part 10 の 6.4 で得られた水抽出液 10.0 ml を 20 ml 容クリンバイアルに移し、塩化ナトリウム 5 g を加える。密封して、バイアルを振って固体を溶かす。5.4.3.3 に記載の条件でヘッドスペース-GC-ECD 分析を行う。検量線標準液も同様の方法で処理する。

5.4.3.5 濃度の計算

抽出液中の分析対象物質の濃度は、標準品から作られた検量線グラフにより定量する。

5.4.3.6 検証および精度

表 11 検証および精度

化合物	検定限界 (µg/l)	規制限度値 (µg/l)	RSD	相関係数 r	直線範囲
Trichloroethylene	1.0	20	13 µg/l で 1.4	>0.995	(0.9-13) µg/l
Dichloromethane	0.01	0.06	0.04 mg/l で 3.0	>0.995	(0.01-0.13) mg/l

5.4.4 分析法 4 ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ-質量分析装置 (HS-GC-MSD)

5.4.4.1 原理

Methanol、toluene、ethylbenzene、xylene (すべての異性体) は、水抽出液を質量分析装置付きヘッドスペース-ガスクロマトグラフィーで定量する。

5.4.4.2 標準品、試薬および溶媒

5.4.4.2.1 標準品

5.4.4.2.1.1 Methanol、99%

5.4.4.2.1.2 Toluene、99%

5.4.4.2.1.3 Ethylbenzene、99%

5.4.4.2.1.4 Xylene、99%

5.4.4.2.1.5 Cyclohexanone、99%

5.4.4.2.2 試薬および溶媒

5.4.4.2.2.1 塩化ナトリウム

5.4.4.2.2.2 アセトン

5.4.4.2.3 標準原液

すべての標準原液を µl/ml 単位で調製する。µg/ml の濃度単位へは各化合物の密度を使用して計算する。

この分析法で定量される化合物は、二つのグループに分類される。

それぞれのグループの検量線標準液は別々に調製しなければならない。

標準原液は表 6 で示した各物質の分量を 20 ml 容メスフラスコを用いてアセトンで希釈して調製する。

表 12 標準原液の調製

化合物	量 (µl)	密度 (mg/µl)	濃度 (mg/ml)
グループ 1 : toluene、ethylbenzene、 <i>o</i> -xylene、 <i>p</i> -xylene、 <i>m</i> -xylene、cyclohexanone			
Methanol	200	0.791	7.9
Toluene	200	0.865	8.7
Ethylbenzene	200	0.867	8.7
<i>o</i> -Xylene	200	0.870	8.7
<i>p</i> -Xylene	200	0.866	8.7

<i>m</i> -Xylene	200	0.868	8.7
Cyclohexanone	200	0.947	9.5
グループ 2 : Methanol			
Methanol	200	0.791	7.9

5.4.4.3 分析機器

5.4.4.3.1 ヘッドスペースサンプラー

Oven temperature : 95°C Needle temperature : 95°C Transfer line temperature : 110°C
 Cycle time : 61 min Thermostatic time : 120 min Pressure increasing time : 2.0 min
 Injection time : 0.04 min

5.4.4.3.2 ガスクロマトグラフ質量分析計

Column : Supelco, WAX-10, Length : 60 m, bore diameter : 0.32 mm, film thickness : 0.5 μm
 もしくは相当の製品。

Carrier gas : Helium Injection : split 1:5
 Injection temperature : 220°C Transfer line temperature : 250°C
 Oven program : Initial temperature : 40°C
 Initial time : 10 min
 Temperature gradient A : 4°C/min
 Final temperature A : 110°C
 Final time A : 0 min
 Temperature gradient A : 8°C/min
 Final temperature B : 230°C
 Final time B : 10 min

Run time : 52.5 min

MS-modus : Selected Ion Monitoring (SIM)

表 13 選択イオン

化合物	選択イオン <i>m/z</i>
Methanol	29; 32; 31
Toluene	65; 91; 92
Ethylbenzene	71; 91; 106
<i>o</i> -Xylene	91; 105; 106
<i>p</i> -Xylene	91; 105; 106
<i>m</i> -Xylene	91; 105; 106
Cyclohexanone	55; 69; 98

5.4.4.4 分析手順

5.4.4.4.1 検量線標準液

5.4.4.4.1.1 グループ 1 : toluene、ethylbenzene、*o*-xylene、*p*-xylene、*m*-xylene および cyclohexanone

標準原液 (5.4.4.2.3) から一連の検量線標準液をアセトンで 1:1、1:3、1:6、1:12、1:40 の割合で希釈して調製する。

5.4.4.4.1.2 グループ 2 : methanol

標準原液 (5.4.4.2.3) から一連の検量線標準液を水で 1:10、1:15、1:30、1:60、1:150 の割合で希釈して調製する。

5.4.4.4.2 定量

試料抽出液の 10.0 ml を 20 ml 容ガラスバイアルに移し、塩化ナトリウム 5 g を加える。クリンピキ

ヤップで密封して、それを振って固体を溶かす。5.4.4.3 で記載の条件でヘッドスペース-GC-MS 分析を行う。検量線標準液も同様の方法で処理する。

5.4.4.5 濃度の計算

抽出液中の分析対象物質の濃度は標準品から作られた検量線グラフにより定量する。

5.4.4.6 検証および精度

表 14 検証および精度

化合物	定量限界 (mg/l)	水抽出液中の限度値 (mg/l)	RSD (%) (0.9 mg/l)
Toluene	0.02	2.0	9.0
Ethylbenzene	0.02	1.0	8.5
<i>o</i> -Xylene	0.02	*	8.0
<i>p</i> -Xylene	0.02	*	7.9
<i>m</i> -Xylene	0.02	*	8.1
Cyclohexanone	0.02	46	8.1
Methanol	0.53	5.0	4.2 (at 7.9 mg/l)

*合計で 2.0 mg/l、— 相関係数 (r) : >0.995

5.4.5 分析法 5 固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析装置 (SPE-GC-MSD)

5.4.5.1 原理

モノマーと溶剤で揮発性が低いものは固相抽出と質量分析計付きガスクロマトグラフィーにより定量する。

5.4.5.2 標準品、試薬および溶媒

5.4.5.2.1 標準品

5.4.5.2.1.1 Styrene, 99%

5.4.5.2.1.2 2-Methoxyethyl acetate, 99%

5.4.5.2.1.3 2-Ethoxyethanol, 99%

5.4.5.2.1.4 2-Ethoxyethyl acetate, 99%

5.4.5.2.1.5 Bis(2-methoxyethyl)ether, 99%

5.4.5.2.1.6 2-Methoxypropyl acetate, 99%

5.4.5.2.1.7 Nitrobenzene, 99%

5.4.5.2.1.8 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexane-1-one (Isophorone), 97%

5.4.5.2.2 試薬および溶媒

5.4.5.2.2.1 アセトン

5.4.5.2.2.2 酢酸エチル

5.4.5.2.2.3 硫酸ナトリウム

5.4.5.2.3 標準原液

固相抽出のための標準原液は、表 15 で示した各物質の容量を 20 ml 容のメスフラスコを用いてアセトンで希釈して調製する。

表 15 標準原液の調製

化合物	容量 (μl)	密度 (mg/μl)	濃度 (mg/ml)
2-Methoxyethyl acetate	200	1.009	10.09
2-Ethoxyethanol	200	0.930	9.30
2-Ethoxyethyl acetate	200	0.975	9.75
Bis(2-methoxyethyl)ether	200	0.937	9.37

2-Methoxypropyl acetate	200	0.960	9.6
Nitrobenzene	100	1.196	5.98
Stylene	600	0.909	27.27
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexane-1-one (Isophorone)	1200	0.923	55.38

5.4.5.3 分析機器

5.4.5.3.1 固相抽出 (SPE) カラム

ポリスチレン・ジビニルベンゼン共重合体を極性基で修飾したもの。

6 ml/500 mg、Macherey-Nagel Chromabond-Easy、もしくは相当のもの。

5.4.5.3.2 液体カラムサンプラー付きガスクロマトグラフ・質量分析装置 (GC-MSD)

Column : Supelco, WAX-10, Length : 60 m, bore diameter : 0.32 mm, film thickness : 0.5 μ m

もしくは相当の製品

Carrier gas : Helium

Injection : splitless

Injection volume : 1-2 μ l

Injection temperature : 250°C

Transfer line temperature : 260°C

Oven program : Initial temperature : 50°C

Initial time : 2 min

Temperature gradient : 5°C/min

Final temperature : 260°C

Final time : 2 min

Run time : 46min

MS-modus : Selected Ion Monitoring (SIM)

表 16 選択イオン

化合物	選択イオン m/z
2-Methoxyethyl acetate	43; 45; 58; 73
2-Ethoxyethanol	43; 59
2-Ethoxyethyl acetate	39; 43; 72; 87
Bis(2-methoxyethyl)ether	45; 58; 59; 73; 89
2-Methoxypropyl acetate	43; 45; 58; 72; 87
Stylene	51; 78; 104
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexane-1-one (Isophorone)	82; 95; 138
Nitrobenzene	77; 93; 123

5.4.5.4 分析手順

5.4.5.4.1 検量線標準液

標準原液 (5.4.5.2.3) をジクロロメタンでそれぞれ 1:1,000、1:5,000、1:10,000、1:20,000 および 1:50,000 の割合で希釈して調製する。

5.4.5.4.2 定量

固相抽出 (SPE)

コンディショニング : 約 4 ml の水で行う。次に進む前にカートリッジを乾燥させてはいけない。

試料の負荷 : EN-71-10 (2004 年) 6.4 で得られた水溶出液 200 ml をコンディショニングした SPE カートリッジに減圧下でゆっくり通過させる。流速は 5 ml/min を超えてはならない。

カートリッジへの窒素吹きつけによる乾燥は行わない。

溶出化合物 : 各カートリッジは、酢酸エチル 1 ml で 5 回洗浄する。各溶出液は 30 秒から 1 分かけてカートリッジを通過させる。溶出液は 5 ml 容のメスフラスコに移すこと。

この溶液をガラスバイアルに移し、クリンプキャップで密封する。5.4.5.3.2 に記載した条件でヘッドスペース-GC-MS 分析を行う。

5.4.5.4.3 検量線

検量線標準液 (5.4.5.4.1) は固相抽出をせずに前述のガスクロマトグラフ分析法で直接分析する。検量線標準液はマトリックスが異なるので、回収率を考慮しなければならない。

5.4.5.5 濃度の計算

抽出液中の分析対象物の濃度は回収率補正した標準品による検量線を用いて定量する

5.4.5.6 検証および精度

表 17 検証および精度

化合物	検定限界 (mg/l)	水抽出液中の 限度値 (µg/l)	回収率 (%) (0.25mg/l)	RSD (%) (0.05mg/l)
2-Methoxyethyl acetate	0.005	*	98	4.9
2-Ethoxyethanol	0.005	*	79	4.1
2-Ethoxyethyl acetate	0.005	*	97	1.9
Bis(2-methoxyethyl)ether	0.005	*	93	3.4
2-Methoxypropyl acetate	0.005	*	96	3.4
Nitrobenzene	0.005	0.02 (規制限度値)	0.025 mg/l で 79	0.025 mg/l で 4.8
Styrene	0.005	0.75	50	9.6
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexane-1-one (Isophorone)	0.005	3.0	95	3.1

* glycol ethers と glycol ether acetates の合計は 0.5 mg/l を超えてはならない。

glycol ethers と glycol ether acetates それぞれの濃度が 0.05 mg/l を超える場合は定量しなければならない。

—相関係数 (r) : >0.995

5.5 木材防腐剤

5.5.1 原理

木製玩具素材からの抽出液は炭酸カリウム、無水酢酸およびヘキサン存在下で誘導体化される。内部標準物質として 2,3,4-Trichlorophenol を用いる。ヘキサン層を GC に注入し、防腐剤は電子捕獲検出器 (ECD) で検出する。定量は外部標準検量線法により行う。

5.5.2 標準品、試薬および溶媒

5.5.2.1 標準品

5.5.2.1.1 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP)

5.5.2.1.2 2,3,4-Trichlorophenol (2,3,4-TCP)

5.5.2.1.3 2,4,6-Trichlorophenol (2,4,6-TCP)

5.5.2.1.4 2,4,5-Trichlorophenol (2,4,5-TCP)

5.5.2.1.5 2,3,4,6-Tetrachlorophenol (2,3,4,6-TeCP)

5.5.2.1.6 Pentachlorophenol (PCP)

5.5.2.1.7 Lindane

5.5.2.1.8 Permethrin, mixture of cis- and trans-isomer (1:3)

5.5.2.1.9 Cyfluthrin, mixture of isomers

5.5.2.1.10 Cypermethrin, mixture of isomers

5.5.2.1.11 Deltamethrin

5.5.2.2 試薬および溶媒

5.5.2.2.1 炭酸カリウム

5.5.2.2.2 オルトリン酸

5.5.2.2.3 *n*-ヘキサン

5.5.2.2.4 無水酢酸塩

5.5.2.2.5 エタノール

5.5.2.2.6 酢酸

5.5.2.2.7 エタノール/酢酸混液

エタノール 900 ml と酢酸 100 ml を慎重に混合する。

5.5.2.2.8 炭酸カリウム溶液 (0.1 M)

約 13.8 g の炭酸カリウムを 1,000 ml 容のメスフラスコに 0.1 g の桁まで量り採り、水で定容する。慎重に混合する。

5.5.3 標準溶液

注記：電子捕獲検出器 (ECD) は直線性に欠け、化合物により感度が異なるので、3種類の異なる標準原液を用意する必要がある。直線性のある範囲内で検量線標準液を調製するために、記載した量を超えないことが重要である。

高濃度の標準原液は 7°C 以下の冷蔵庫で保存する。permethrin、cyfluthrin、cypermethrin および deltamethrin は日光に対して不安定である。

5.5.3.1 高濃度標準原液 1

(14 ± 1) mg の cyfluthrin (5.5.2.1.9) と cypermethrin (5.5.2.1.10)、および (25 ± 1) mg の permethrin (5.5.2.1.8) と deltamethrin (5.5.2.1.11) を 50 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。エタノール/酢酸混液 (5.5.2.2.7) で定容して、慎重に混合する。

5.5.3.2 高濃度標準原液 2

(16 ± 1) mg の 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP : 5.5.2.1.1) を 100 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。エタノール/酢酸混液 (5.5.2.2.7) で定容して、慎重に混合する。

5.5.3.3 高濃度標準原液 3

(17 ± 1) mg の 2,3,4,6-tetrachlorophenol (TeCP : 5.5.2.1.5) と pentachlorophenol (PCP : 5.5.2.1.6)、および (25 ± 1) mg の 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP : 5.5.2.1.3) と lindane (5.5.2.1.7)、および (42 ± 1) mg の 2,4,5-trichlorophenol (2,4,5-TCP : 5.5.2.1.4) を 50 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。エタノール/酢酸混液 (5.5.2.2.7) で定容して、慎重に混合する。

5.5.3.4 内部標準原液

(10 ± 1) mg の 2,3,4-trichlorophenol (2,3,4-TCP : 5.5.2.1.2) を 50 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。エタノール/酢酸混液 (5.5.2.2.7) で定容して、慎重に混合する。

5.5.3.5 低濃度標準原液

ガラスメスピペットを使って 5.5.3.1 の溶液 10 ml、5.5.3.2 の溶液 5 ml、5.5.3.3 の溶液 1 ml を 100 ml 容のメスフラスコに移す。エタノール/酢酸混液 (5.5.2.2.7) で定容して、慎重に混合する。

5.5.3.6 低濃度内部標準溶液

ガラスメスピペットを使って 5.5.3.4 で調製した溶液 2.5 ml を 100 ml 容のメスフラスコに移す。エタノール/酢酸混液 (5.5.2.2.7) で定容して、慎重に混合する。

5.5.4 分析機器

5.5.4.1 超音波槽

5.5.4.2 校正済みピペット

5.5.4.3 振とう器

5.5.4.4 電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ

Column : CPSil-8 CB-MS, 30 m × 0.25 mm ID, 0.5 μm DF、もしくは相当の製品

Oven Program : 80°C (0 min) - 5°C/min - 200°C (0 min) - 10°C/min - 300°C (5 min)

Detector temperature : 330 °C

Injector temperature : 250°C

Make up flow ECD : 150 kPa (argon / methane)	Carrier gas : 105 kPa (nitrogen)
Column flow : 2.0 ml/min	Split flow : 50 ml/min
Head pressure : 150 kPa	Septum purge flow : 3 ml/min
Injection volume : 2 μ l	Current : 1.0 nA
Attenuation : 26	Pulse amplitude : 25 Volts
Pulse width : 0.5 μ s	Splitless injection : 60 s

5.5.5 分析手順

5.5.5.1 検量線標準液

50 ml 容のふた付きガラス試験管 5 本に 35 ml の 0.1 M 炭酸カリウム溶液 (5.5.2.2.8) を満たす。その炭酸カリウム溶液に校正済みのピペット (5.5.4.2) で低濃度標準原液 (5.5.3.5) を 0 μ l、15 μ l、30 μ l、45 μ l、60 μ l と低濃度内部標準液 (5.5.3.6) 40 μ l を加える。加える時、ピペットの先は溶液の中に入れる。ガラス試験管にふたをし、30 分間振とう器で溶液を混ぜる。

5 ml のヘキサンと 1 ml の無水酢酸を加える。振とう器で (3 \pm 1) 秒間、5 回溶液をかくはんする。その後、注意深くふたを外し、誘導体化反応で生じたガスを排出させる。ガスがほとんど発生しないときは (30 \pm 5) 秒間 3 回かくはんし、ふたを外して発生したガスを排出させる。

二つの相が分離するまで十分な時間をおく。

注入溶液中の防腐剤の実質濃度を mg/l 単位で計算する。

5.5.5.2 誘導体化

50 ml 容のふた付きガラス試験管 5 本に 35 ml の 0.1 M 炭酸カリウム溶液を満たす。その炭酸カリウム溶液に校正済みのピペットで抽出液 400 μ l と低濃度内部標準液 (5.5.3.6) 40 μ l を加える。加える時、ピペットの先は溶液の中に入れる。ガラス試験管にふたをし、30 分間振とう器で溶液を混ぜる。

5 ml のヘキサンと 1 ml の無水酢酸を加える。振とう器で (3 \pm 1) 秒間、5 回溶液をかくはんする。その後、注意深くふたを外し、誘導体化反応で生じたガスを排出させる。ガスがほとんど発生しないときは (30 \pm 5) 秒間 3 回かくはんし、ふたを外して発生したガスを排出させる。

二つの層に分離するまで十分な時間をおく。

5.5.5.3 定量

5.5.4.4 に記載した条件でガスクロマトグラフにより定量する。5.5.5.1 と 5.5.5.2 で得られたヘキサン層を注入する。

5.5.6 濃度の計算

成分のピーク面積を内部標準の面積で除して各検量線標準液ピーク面積比率を計算する。

5.5.7 検証および精度

表 18 検証および精度

化合物	検出限界 (mg/kg)	LOQ での RSD (%)	LOQ での 回収率 (%)	相関係数 r	直線範囲 (μ g/l)
2,4-Dichlorophenol	0.8	3.7	114	>0.995	0-103
2,4,6-Trichlorophenol	0.7	3.1	96	>0.995	0-60
2,4,5-Trichlorophenol	1.7	0.9	115	0.992	0-99
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0.1	5.0	114	>0.995	0-40
Lindane	0.5	5.0	102	>0.995	0-60
Pentachlorophenol	0.4	5.6	120	>0.995	0-41
Permethrin	3.4	11.8	80.5	>0.995	0-617
Cyfluthrin	3.0	13.1	101	>0.995	0-326
Cypermethrin	3.3	2.9	109	>0.995	0-331

Deltamethrin	1.5	8.2	92	>0.995	0-588
--------------	-----	-----	----	--------	-------

5.6 防腐剤

5.6.1 原理

玩具の素材に含まれている防腐剤を抽出し、紫外線検出器付き高速液体クロマトグラフィー (HPLC-UV) を用いて外部標準検量線法で定量する。

5.6.2 標準品、試薬および溶媒

5.6.2.1 標準品

5.6.2.1.1 Methyl-4-isothiazolin-3-one (100%)

5.6.2.1.2 1,2-Benzylisothiazolin-3-one (97%)

5.6.2.1.3 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (1.2%)/2-methyl-4-isothiazolin-3-one (0.3%) 例: Fluka 製 00344 溶媒および試薬

5.6.2.1.4 氷酢酸

5.6.2.1.5 メタノール、HPLC grade

5.6.2.1.6 Mobile phase (移動相): メタノール: 0.4%酢酸 (20:80)

5.6.3 標準溶液

高濃度標準原液と常用標準溶液は冷蔵庫 (2-8°C) に保存する。

5.6.3.1 Methyl-4-isothiazolin-3-one 標準原液 (100 µg/ml)

Methyl-4-isothiazolin-3-one (5.6.2.1.1) 10 mg を 200 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。移動相 25 ml を加え、注意深く混ぜて溶かす。超音波槽に 10 分間入れ、完全に溶解する。移動相 (5.6.2.2.3) で定容する。

5.6.3.2 1,2-Benzylisothiazolin-3-one 標準原液 (50 µg/ml)

1,2-Benzylisothiazolin-3-one (5.6.2.1.2) 10 mg を 200 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。移動相 25 ml を加え、注意深く混ぜて溶かす。超音波槽に 10 分間入れ、完全に溶解する。移動相で定容する。

5.6.3.3 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one/2-methyl-4-isothiazolin-3-one 標準原液 (5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one 120 µg/ml)

5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one (5.6.2.1.3) 1.0 g を 100 ml 容のメスフラスコに量り採る。移動相 25 ml を加え、注意深く混ぜて溶かす。移動相で定容する。

5.6.4 分析機器

5.6.4.1 超音波槽

5.6.4.2 メスピペット

5.6.4.3 メスフラスコ

5.6.4.4 遠心分離器

5.6.4.5 UV 検出器付き高速液体クロマトグラフ

isothiazolin の測定のためには HPLC-UV の以下の条件が適している。

Column: Hypersil RP 18.5 µm, 25 cm × 0.46 cm、もしくは相当の製品

Mode: isocratic

Column temperature: 27°C

Flow rate (ml/min): 1.0 ml/min

Injection volume: 30 µl

Mobile phase: methanol:aqueous acetic acid (0.4%) (20:80)

UV wavelength: 280 nm, 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one

280 nm, 2-methyl-4-isothiazolin-3-one

320 nm, 1,2-benzylisothiazolin-3-one

5.6.5 分析手順

5.6.5.1 検量線標準液

5.6.5.1.1 2-methyl-4-isothiazolin-3-one 標準溶液

移動相の中の2-methyl-4-isothiazolin-3-oneの標準原液(5.6.3.1)を移動相で希釈して2.5 µg/ml、5.0 µg/ml、10.0 µg/ml、15.0 µg/ml、20.0 µg/mlの一連の2-methyl-4-isothiazolin-3-one 検量線標準液を調製する。

5.6.5.1.2 1,2-benzylisothiazolin-3-one 標準溶液

1,2-benzylisothiazolin-3-oneの標準原液(5.6.3.2)を移動相で希釈して1.25 µg/ml、2.5 µg/ml、5.0 µg/ml、7.5 µg/ml、10.0 µg/mlの一連の1,2-benzylisothiazolin-3-one 検量線標準液を調製する。

5.6.5.1.3 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one / 2-methyl-4-isothiazolin-3-one 標準溶液

5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one / 2-methyl-4-isothiazolin-3-one の標準原液(5.6.3.3)の混合液を移動相で希釈して3 µg/ml、6 µg/ml、12 µg/ml、18 µg/ml、24 µg/mlの一連の5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one 検量線標準液を調製する。

注記：5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one の検量線標準液は2-methyl-4-isothiazolin-3-one も含んでいることがある。

5.6.5.2 定量

5.6.4.5に記載した条件でUV-HPLCを用いて定量する。検量線標準液(5.6.5.1)とEN-71-10(2004年)の8.4.3.3.もしくは8.6.3.3で得られた抽出液を注入する。

5.6.6 濃度の計算

抽出液中の分析対象物の濃度は標準品から作成した検量線グラフを用いて定量する。

5.6.7 検証と精度

表 19 検証と精度

化合物	定量限界 (µg/ml)	玩具の素材中の 限度値 (µg/g)	RSD (2.5 µg/ml)	回収率の平均 (2.5, 5, 20 µg/ml in party bubble)
1,2-benzylisothiazolin-3-one	0.5	5(規制限度値)	2.2	80
2-methyl-4-isothiazolin-3-one	0.6	10	3.8	86
5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	0.2	10	3.0	89

— 相関係数 (r) : >0.995, — 直線範囲 : 2-24 µg/l

5.7 可塑剤

5.7.1 原理

可塑剤は水溶出液から抽出し、無極性カラムを使用してガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で分析する。定量は外部標準と内部標準の両方を使用して行う。

5.7.2 標準品、試薬および溶媒

5.7.2.1 標準品

5.7.2.1.1 Triphenyl phosphate, 98%, CAS No. 115-86-6

5.7.2.1.2 Tri-*o*-tolyl phosphate, 98%, CAS No. 78-30-8

5.7.2.1.3 Tri-*m*-tolyl phosphate, 98%, CAS No. 563-04-2

5.7.2.1.4 Tri-*p*-tolyl phosphate, 98%, CAS No. 78-32-0

5.7.2.1.5 Benzyl butyl phthalate (内部標準)

5.7.2.2 試薬および溶媒

5.7.2.2.1 アセトン

5.7.2.2.2 トルエン

5.7.2.2.3 酢酸エチル

5.7.2.2.4 混合溶媒：トルエン 95%および酢酸エチル 5%の混合液 (容積比)

5.7.3 標準溶液

5.7.3.1 標準原液 (120 µg/ml)

各可塑剤 (5.7.2.1.1 から 5.7.2.1.4 まで) の (12±1) mg を 100 ml 容のメスフラスコに 0.1 mg の桁まで量り採る。アセトン 25 ml を加え慎重に溶解する。アセトンで定容し混合する。

5.7.3.2 内部標準原液、Benzyl butyl phthalate 10 mg/ml アセトン溶液

5.7.3.3 低濃度内部標準溶液、Benzyl butyl phthalate 1 mg/ml アセトン溶液

5.7.4 分析機器

質量分析計付きガスクロマトグラフ

Analytical column : Optima delta-3, 30 m×0.25 mm, film thickness : 0.25 µm

もしくは相当の製品

Injector : Split/Splitless-injector at constant pressure もしくはそれ相当, split flow 10 ml/min

Injection volume : 1 µl Pressure : 150 kPa helium (purity : 99.999%以上)

Septum purge flow : 2 ml/min Inlet temp. : 275°C

乾燥炉プログラム

Initial temperature : 100°C Initial time : 1 min Rate : 7°C/min

Final temperature : 300°C Final time : 10 min Transfer-Line Temp. : 290°C

ピークの分離が十分であれば、わずかなずれは容認できる。

シングルイオンモニタリング：各化合物で2つのイオンを定量に用いる；一般的にベースイオン（ターゲットイオンとして使用）とマススペクトルで二番目に高いイオン（確認イオンとして使用）を用いる。他の物質の妨害がある場合は、それ以外のイオンを選択する。ターゲットイオンは定量に使用し、確認イオンはその物質の陽性判定（定性）に使用する。確認イオンを使用することにより妨害シグナルによる擬陽性のリスクを低減することができる。予想される確認イオンのレスポンスが 20%までのずれの範囲にあれば容認できる。

表 20 可塑剤用ターゲットイオンおよび確認イオン

化合物	CAS-No	ターゲットイオン	確認イオン
Triphenyl phosphate	115-86-6	325	169
Tri- <i>o</i> -tolyl phosphate (Tri- <i>o</i> -cresyl phosphate)	78-30-8	165	179
Tri- <i>m</i> -tolyl phosphate (Tri- <i>m</i> -cresyl phosphate)	563-04-2	368	165
Tri- <i>p</i> -tolyl phosphate (Tri- <i>p</i> -cresyl phosphate)	78-32-0	368	165

表 21 内部標準液用ターゲットイオンおよび確認イオン

化合物	CAS-No	ターゲットイオン	確認イオン
Benzyl butyl phthalate (内部標準)	85-68-7	149	206

表 22 モニターイオンの設定

開始時間 (min)	モニターイオン (amu)
27	149, 206

29	325, 169
31	165, 179, 368

5.7.5 分析手順

5.7.5.1 一般

すべてのガラス器具およびその他の試料もしくは標準溶液と接触する器具はアセトンで2回洗浄すること。

5.7.5.2 検量線標準液

一連の可塑剤の検量線標準液は、それぞれ内部標準溶液 5 µg/ml を含むように調製する。内部標準原液 (5.7.3.2) と標準原液 (5.7.3.1) をトルエンで希釈して可塑剤 0.3 µg/ml、0.6 µg/ml、1.2 µg/ml、1.8 µg/ml、2.4 µg/ml の溶液を調製する。

5.7.5.3 定量

ブランクは内部標準原液 (5.7.3.2) 50 µl を 1,000 ml の水に加えて調製する。

EN-71-10 の 6.4 で記載した手順で得られた水抽出液 100 ml に 50 µl の低濃度内部標準液 (5.7.3.3) を加える。

内部標準を添加したブランクおよび水抽出液 100ml に 10ml の混合溶媒 (5.7.2.2.4) を加え、1 分間振とうして抽出する。二層に分離させ、上層を採取する。

5.7.4 に記載の条件で液体クロマトグラフを用いて定量を行う。検量線標準液 (5.7.5.2)、ブランクおよび水抽出液を注入する。

データの収集終了後、しかるべきターゲットイオンと確認イオンを用いて検量線を作成する (内部標準を使用する)。

5.7.6 濃度の計算

抽出液中の分析対象物の濃度は、標準品から作製した検量線グラフを用いて定量する。1 次関数直線であれば相関係数は 0.995 以上であることが望ましい。そうでない場合は 2 次関数曲線を使用する。

5.7.7 検証および精度

表 23 検証および精度

化合物	検出限界 (µg/l)	水抽出液中の 規制限度値 (µg/l)	RSD (%) (30 µg/l)	回収率 (%) (30 µg/l)
Triphenyl phosphate	4.5	20	4.6	89
Tri- <i>o</i> -tolyl phosphate	14	20	5.9	99
Tri- <i>m</i> -tolyl phosphate	4.5	20	5.0	85
Tri- <i>p</i> -tolyl phosphate	3.6	20	3.7	90

— 相関係数 (r) : >0.995、— 直線範囲 : 0- 50 µg/ml

付録 A(参考) 揮発性モノマーおよび溶剤の分析法

A.1 静的ヘッドスペース-GC-MS 法

A.1.1 原理

本分析法はヘッドスペース-GC-MS による玩具中の揮発性有機化合物定性と定量に重点を置いたものである。規定量の試料を直接ヘッドスペースバイアル (20 ml) に入れる。バイアルを 90°C まで加温し、揮発化合物を試料から蒸発させ、固体上部の気相に移行させる。この温度を 45 分間保ち、その後、ヘッドスペースガスをバイアルから抽出し、GC/MS に直接注入して分析する。VOC の定量は外部標準検量線法を用いて行う。検量線は内部標準液を用いて、実験ごとに作成しなおす。内部標準として toluene-d₈

を使用する。

A.1.2 試薬

A.1.2.1 分析対象物および溶媒

表 A.1 分析対象物および溶媒

化合物	製造業者	純度 (%)	CAS-No
Methanol (溶剤)	Riedel-de Haen	99.9	67-56-1
Toluene-d ₈ (内部標準)	Sigma-Aldrich Co.	99.5 ¹	108-88-3
Benzene	Sigma-Aldrich Co.	99.8	71-43-2
Toluene	Sigma-Aldrich Co.	98.1	108-88-3
Ethylbenzene	Sigma-Aldrich Co.	99.9	100-41-4
Xylene (all isomers)	Sigma-Aldrich Co.	99.3 (<i>o</i> -Xylene) 99.9 (<i>m/p</i> -Xylene)	106-42-3/5
1,3,5-Trimethylbenzene	Sigma-Aldrich Co.	99.0	108-67-8
Trichloromethene	Sigma-Aldrich Co.	98.6	79-01-6
Dichloromethane	Sigma-Aldrich Co.	99.2	45-09-2
<i>n</i> -Hexane	Merck	Supra solv.	110-54-3
Nitrobenzene	Merck	99.0	98-95-3
Cyclohexanone	Aldrich	99.8	108-94-1
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanone-1-one(Isophorone)	Aldrich	99.8	78-59-1

A.1.3 標準溶液 (比較溶液)

A.1.3.1 標準原液

benzene、toluene、ethylbenzene、xylene (異性体すべて)、1,3,5-trimethylbenzene、trichloromethene、dichloromethane を含む一つの溶液の検量線標準液を調製する。*n*-hexane、nitrobenzene、cyclohexane、3,5,5-trimethyl-2-cyclohexane-1-one (isophorone) は個々の標準原液を調製する。0.2 mg/ml と 0.02 mg/ml の濃度の検量線標準液は標準原液から調製する。高濃度標準原液と常用標準溶液は冷蔵庫 (5°C) に保存する。

A.1.3.2 高濃度標準溶液 (約 2 mg/ml)

定量する溶剤約 200 mg を 100 ml 容のメスフラスコに (±0.1 mg) で正確に量り採る。メタノールで定容し、ふたをして慎重に混合する。

低揮発性または高沸点の溶剤から始めること。

A.1.3.3 高濃度内部標準原液 (約 2 mg/ml)

toluene-d₈ 約 200 mg を 100 ml 容のメスフラスコに (±0.1mg) で正確に量り採る。メタノールで定容し、ふたをして慎重に混合する。

A.1.3.4 常用標準溶液 I (約 0.2 mg/ml)

高濃度標準溶液 (A.1.3.2) 10ml をガラスメスピペットで 100 ml 容のメスフラスコに移す。メタノールで定容し、ふたをして慎重に混合する。

A.1.3.5 常用標準溶液 II (約 0.02 mg/ml)

常用標準溶液 I (A.1.3.4) 10 ml をガラスメスピペットで 100 ml 容のメスフラスコに移す。メタノールで定容し、ふたをして慎重に混合する。

A.1.3.6 常用内部標準溶液 I (約 0.02 mg/ml)

高濃度内部標準原液 (A.1.3.3) 1 ml をガラスメスピペットで 100 ml 容のメスフラスコに移す。メタノール

¹ 重水素化度 (Deuteration degree)

ルで定容し、ふたをして慎重に混合する。

A.1.4 分析機器

A.1.4.1 静的ヘッドスペース-GC-MS 装置

分析にはヘッドスペースサンプラーを使用する。トランスファーラインでヘッドスペースサンプラーと GC を連結する。定性・定量にはイオントラップ質量分析計を使用する。

A.1.4.2 ヘッドスペース-GC-MS 用の分析条件

表 A.2 静的ヘッドスペース：分析条件

Apparatus	Analysis conditions
Headspace-Sampler	<ul style="list-style-type: none"> —Headspace vial : 20 ml —Carrier Pressure : 17 psi —Vial Pressure : 16 psi —Oven temperature : 90^L —Vial EQ-Time : 45 min —Shaking speed : Low —Pressurization Time : 0.20 min —Inject Time : 0.25 min —Loop fill Time : 0.05 min —Loop EQ Time : 0.02 min —Loop Size : 1ml —Loop : 120^L —Transfer line : 150^L —GC Cycle Time : 60 min
Gas chromatograph	<ul style="list-style-type: none"> 40^L (7 min) - 10^L/min - 125^L (0 min) - 15^L/min - 250^L (5 min) —inlet Ttemperature : 235^L —Injection port : split/ splitless —Split flow : 35 ml —Relay time (Splitless time) : 0.50 min
Gas(Carrier)	—Helium 5.0
Column	DB-VRX : (30 m,ID : 0.25mm, coating : 1.4 μm)
Detector : ITD 800, Finnigan MAT or equivalent	<ul style="list-style-type: none"> —Solvent Delay : 3.0 min —Acquire time 30 min —Multiplier Voltage : 2,200 V —Scan-mode (Mass Range low/high-mass) : 39-220 amu —scans/s : 1
Software	<ul style="list-style-type: none"> —MS ChemStation HP G1034C Version C.03.00 —Mass Spectral Livraries NIST 98 Rev.D.02.00

A.1.5 分析手順

A.1.5.1 試料調製

試料約 10 mg および規定量の内部標準液約 0.2 μg (内部常用標準液 I (A.1.3.6) で 10 μg) をヘッドスペースバイアル (20 ml) に量り採り密封する。バイアルを 90°C に加温し 45 分間保ち、バイアルからヘッドスペースガスを採取し、ガスクロマトグラフ質量分析計に注入して分析する。

注記 1 : 試料中の低濃度の VOC を測定する必要がある場合、試料量を 300 mg まで増やすことができ