

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する  
室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中揮発性有機化合物及び準揮発性有機化合物試験法の開発  
- 難燃剤 -

研究分担者 酒井信夫 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第一室長  
研究協力者 田原麻衣子 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 研究助手  
斎藤育江 東京都健康安全研究センター 主任研究員  
大貫 文 東京都健康安全研究センター 主任研究員

研究要旨

難燃剤のリン酸トリエステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。測定対象物質は、リン酸トリエチル（TEP）、リン酸トリブチル、リン酸トリス（2-クロロイソプロピル）及びリン酸トリスブトキシエチル等の13物質である。分析法の検討では、昨年度確立したフタル酸エステル類の分析法を元に、GC/MSによるリン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の一斉分析法を検討し、GCの初期温度及び昇温条件を最適化することにより、両物質群の一斉分析が可能であった。また、リン酸トリエステル類のみを分析する場合は、GCの検出器として、MS以外にNPD及びFPDが選択可能なことから、これら3種の検出器について検出感度を比較した。測定対象13物質について、クロマトグラムのピーク高で比較すると、MSを1とした場合、NPDは平均14.9倍、FPDは平均41.2倍ピーク高が高く、FPDで最も高感度分析が可能ながわかった。次に、空気捕集用のサンプラーについて、4種のろ紙サンプラー及び2種のカートリッジ型サンプラーを用いて、ブランク値及び回収率を比較した。ろ紙サンプラーは、石英繊維フィルターとODSフィルターを組み合わせたものが3種、ODSフィルターのみが1種であり、カートリッジ型サンプラーには、AERO LE Cartridge SDB400HF及びSDB800HFの2種を用いた。ブランクは、いずれのサンプラーからも検出されず、通気後（10 L/min × 24h）の回収率は、カートリッジ型サンプラーSDB400HFのTEPを除き、各物質とも80%以上であった。次にこれら6種のサンプラーを用いて、室内空気を同時採取し、測定値を比較した。空気採取では、リン酸エステル類と共にフタル酸エステル類も採取可能なことから、GC/MSを用いた両物質群の一斉分析を行った。その結果、室内空気から、リン酸トリエステル類5物質、フタル酸エステル類5物質が検出され、各サンプラーから得られた測定値はいずれも同程度であった。

A. 研究目的

現在、厚生労働省の室内空気汚染（シックハウス）問題検討会（以下、シックハウス検討会）において、室内濃度指針

値の見直し作業が進められている。シックハウス検討会では、初期リスク評価に基づいて指針値策定候補物質を選定し、引き続き対象化合物リストに従って、

詳細リスク評価を実施する計画が立てられている。詳細リスク評価には、妥当性が検証された「測定方法」を用いて実態調査を行い、データを得る必要があるが、準揮発性有機化合物（Semi-Volatile Organic Compound、SVOC）については、「測定方法」が必ずしも十分に整備されていない状況がある。そこで、本研究では、詳細リスク評価をスムーズに進めるため、SVOCのうち可塑剤及び難燃剤について、汎用性のある試験法を整備することを目的とした。平成28年度は、難燃剤として広く使用されているリン酸トリエステル類の測定方法について検討を行ったので結果を報告する。

## B. 研究方法

### 1. 検討対象物質（略号）

本研究における検討対象物質は、以下の13物質である。Triethylphosphate(TEP)、Tripropylphosphate(TPP)、Tributylphosphate(TBP)、Tris(2-chloroethyl)phosphate(TCEP)、Tris(2-chloroisopropyl)phosphate(TCIPP)、Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate(TDCPP)、Triphenylphosphate(TPhP)、Tris(2-ethylhexyldiphenyl) phosphate (EHDPHP)、Tris(butoxyethyl)phosphate(TBEP)、Tris(crecyldiphenyl)phosphate(CDPhP)、Tris(2-ethylhexyl)phosphate(TEHP)、Tricrecylphosphate(TCP)、Trixylenylphosphate(TXP)

### 2. GC/MSによるリン酸トリエステル類分析法の検討

リン酸トリエステル類の分析法を検討するにあたり、昨年度、測定法を検討したフタル酸エステル類と、同時分析が可

能な条件を検討した。

筆者らのこれまでの報告では<sup>1-3)</sup>、リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類は、石英繊維フィルター（2500QAT-UP 東京ダイレック製）と ODS フィルター（Empore Disk C<sub>18</sub> Fast Flow、3M 製）を組み合わせたろ紙サンプラーで、同時捕集が可能であることが判明している。しかし、捕集後の分析に際しては、物質群ごとに、ガスクロマトグラフ（Gas chromatograph、GC）の検出器を変え、フタル酸エステル類は質量分析計（Mass spectrometer、MS）、リン酸トリエステル類は、炎光光度検出器（Flame photometric detector、FPD）により、分析を行っている。しかし、フタル酸エステル類及びリン酸トリエステル類を GC/MS で一斉分析できれば、実態調査を効率的に実施することが可能である。

分析条件の検討では、昨年度確立したフタル酸エステル類の分析法をベースとして、GC/MS のカラムに昨年度と同様の DB-1（長さ 15 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.1 μm、J&W 社）を用い、昇温条件を中心に検討を行った。

また、検討により確立した分析条件について、定量操作の簡素化を図るため、内部標準物質に、フタル酸エステル類分析に使用した DnBP-d<sub>4</sub> 及び DEHP-d<sub>4</sub> を用いて検量線を作成し、その直線性について決定係数（R<sup>2</sup>）を比較した。

### 3. MS、FPD 及び NPD による感度比較

リン酸トリエステル類は、分子内にリン元素を有するため、リンをターゲットとして、高感度分析が可能な検出器を用

いれば、MS よりも高感度に分析をすることが出来る。筆者らは、これまでの実態調査で、リン酸トリエステル類の分析には GC-FPD を用いており、この機器選択は高感度分析を目指したものであった。したがって、フタル酸エステル類とリン酸トリエステル類の一斉分析を目的とする場合は MS を用い、リン酸トリエステル類のみを高感度分析する場合には、FPD を選択することも有用である。しかし、MS 以外の検出器について、検出感度がどれくらい違うのかについては、情報が少ない。そこで、リン酸トリエステル類を分析するための検出器として、MS、FPD 及び窒素リン検出器 ( Nitrogen Phosphorus Detector、NPD ) の 3 種の検出器を用いて感度の比較を行った。

#### 4 . 空気捕集材の検討

空気中のリン酸トリエステル類の捕集材として、これまでに使用実績のあるろ紙サンプラーに、カートリッジ型サンプラーを加え、6 種のサンプラーについて検討を行った。用いたサンプラーは、ろ紙サンプラーが 4 種、カートリッジ型サンプラーが 2 種であり、ブランク値及び回収率を比較した。

各サンプラーの概要を図 1 に示す。ろ紙サンプラーは、メーカーの異なる 3 種の石英繊維フィルター (いずれも直径 47 mm ) 1 枚及びオクタデシルシリカゲル ( ODS ) フィルター ( Empore Disk C<sub>18</sub> Fast Flow、3M 製、直径 47 mm ) 1 枚を用い、石英を前段、ODS を後段として組み合わせ、ろ紙ホルダー ( EMO-47、GL サイエンス製 ) にセットした ( 図 1、左側 )。3

種の石英繊維フィルターには、2500QAT-UP ( 東京ダイレック製 )、QM-A ( ワットマン製 ) 及び QR-100 ( ADVANTEC 製 ) を用いた。また、石英繊維フィルターは使用せず、ODS フィルターのみをセットしたサンプラーについても評価を行った。

カートリッジ型サンプラーは、AERO LE Cartridge SDB400HF 及び SDB800HF ( GL サイエンス ) を用いた ( 図 1、右側 )。AERO カートリッジは、内径 15 mm、長さ 20 mm のガラス筒にスチレンジビニルベンゼンポリマー ( SDB ) が充填されており、その上部にガラス繊維フィルターを配置して、O リングで押さえた構造になっている。SDB400HF 及び SDB800HF は、SDB の充填量が異なり、それぞれの 400 mg 及び 800 mg 充填されている。いずれも専用のホルダー ( AERO Holder、SDB シリーズ専用 ) にセットし、ガラス繊維フィルター側から空気捕集を行う。

ろ紙サンプラーの調整方法を図 2 に示す。石英繊維フィルターは 400 で 3 時間加熱処理、ODS フィルターはアセトンにより浸漬洗浄を行った後、あらかじめ、アセトンにより超音波洗浄したろ紙ホルダーにセットした。AERO カートリッジは、洗浄済みの状態で市販されているため、処理などは行わず、開封後、手指からの汚染の無いようにホルダーにセットして使用した。

ブランク値の確認では、処理済で未使用の各種石英繊維フィルター及び ODS フィルターを 1 枚ずつ筒状に丸めてガラス試験管に入れ、AERO カートリッジは、O

リングをはずして、ガラス繊維フィルターとSDB樹脂を別の試験管に入れて、アセトン 10 mL を加えて超音波抽出し、5 mL を濃縮管に分取して、窒素気流下で 10 倍濃縮し、検討対象のリン酸トリエステル類 13 種を分析した (n=3)。

添加回収試験は、ろ紙サンプラーでは前段の石英繊維フィルターに、ODS フィルターのみでは ODS フィルターに、カートリッジ型サンプラーでは上部のガラス繊維フィルターに、リン酸トリエステル類 13 種の 10 µg/mL 混合溶液を 25 µL 添加した (添加量: 各 0.25 µg)。清浄空気を 10 L/min の流速で 24 時間通気した後、各フィルター及び充填剤を試験管に移し、アセトン 10 mL を加えて超音波抽出し、5 mL を濃縮管に分取して、窒素気流下で 10 倍濃縮し、回収率を求めた。なお、清浄空気の通気には、空気採取ポンプ AIR PUMP SIP-32L (柴田科学製) 及びガスメーター DRY TEST GAS Meter DC-2A (シナガワ製) を用いた。

#### 5. 各種サンプラーを用いた室内空気中リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の同時測定

ろ紙サンプラー 4 種及び AERO カートリッジ 2 種を用いて、同時に室内空気を採取し、室内空気中のリン酸トリエステル類を測定した。また、これらのサンプラーでは、フタル酸エステル類も同時に採取可能なことから、分析装置に GC/MS を用い、フタル酸エステル類を含めた一斉分析を行い、各サンプラーから得られた値を比較した。

空気採取は、ポンプに AIR PUMP

SIP-32L (柴田科学製)、ガスメーターに DRY TEST GAS Meter DC-2A (シナガワ製) を用い、流速 10 L/min で 24 時間行った (n=3)。なお、ポンプ等機材の台数に制限があることから、空気採取は、2 回に分けて実施し、1 回目は石英繊維フィルター (2500QAT-UP、QM-A、QR-100) 及び ODS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラーを用い、2 回目は石英繊維フィルター (2500QAT-UP) 及び ODS フィルターを組み合わせたろ紙サンプラー、ODS のみを用いたろ紙サンプラーと 2 種のカートリッジ型サンプラーを用いて実施した。室内空気の同時採取のフローを図 3 に示す。

また、各種サンプラーの前段のフィルター、つまり、ろ紙サンプラーでは石英繊維フィルター、カートリッジ型サンプラーではガラス繊維フィルターに、各物質がどれくらい捕集されるかについての情報を得るため、空気採取後は、ろ紙サンプラーでは石英繊維フィルターと ODS フィルターを、カートリッジ型サンプラーでは、ガラス繊維フィルターと SDB をそれぞれ分けて抽出し、前段で捕集された物質の割合を算出した。

リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の空気中濃度は、サンプラー毎に、それぞれに使用した捕集材から得られた値を合算して算出した。

#### C. 結果

##### 1. GC/MS によるリン酸トリエステル類分析法

昇温条件を変えて、GC/MS により分析したリン酸トリエステル類のクロマトグ

ラムを図4に示す。Method 1は、昨年度確立したフタル酸エステル類の昇温条件（80（2 min）- 8 /min - 210（5 min）- 20 /min - 250（5 min））であり、測定対象13物質のうち、TEPが検出されなかった。そこで、初期温度を下げて検討したところ、初期温度が60ではまだ検出されず（Method 2）、50まで下げるとTEPが検出されることがわかった（Method 3）。しかし、この条件でフタル酸エステル類の分析を行うと、Method 1に比べてDiisononyl Phthalate（DINP）及びDiisodecyl Phthalate（DIDP）のピーク幅が広がり、検出感度が低かった。そこで、初期温度からの昇温速度を大きくして検討したところ、昇温速度を15 /minにすることで（Method 4）、TCP及びTXPのピーク高が増加し、Method 3（50（3 min）- 15 /min - 110 - 8 /min - 230 - 15 /min - 250（5 min））の条件が適切であることがわかった。

Method 4の分析条件を表1に、Method 3により分析したフタル酸エステル類のクロマトグラフを図5に示す。DINP及びDIDPの保持時間及び検出感度は、昨年度確立した分析条件とほぼ同等であった。

確立した分析条件により、リン酸トリエステル類の標準溶液を分析し、内部標準物質にDnBP-d<sub>4</sub>及びDEHP-d<sub>4</sub>を用いて検量線を作成した場合の決定係数（R<sup>2</sup>）を表2に示す。いずれの内部標準物質でもR<sup>2</sup>は0.9899以上と良好であったが、TEP、TPP、TBP、TCEP及びTCIPPについてはDnBP-d<sub>4</sub>を用いた方が、R<sup>2</sup>が大きく、その他の物質については、DEHP-d<sub>4</sub>を用いた方が、R<sup>2</sup>が大きい傾向がみられ

た。

2. MS、FPD及びNPDによる感度比較  
検出器の感度比較に使用したGCは、3wayスプリッターを装備し、カラム出口から3分岐して、MS、FPD及びNPDで同時検出が可能な装置である（試料導入量比MS：FPD：NPD=2：1：1）。装置の分析条件を表3に、分析により得られたクロマトグラムを図6に示す。クロマトグラムの縦軸を見ると、AbundanceはMS<NPD<FPDの順に大きいことがわかる。そこで、3種の検出器による各物質のピーク高を比較し、MSで得られたピーク高を「1」として、NPD及びFPDのピーク高比を算出した。結果を表4に示す。検討対象の13物質は、いずれもFPDで最もピーク高が高く、NPDはMSの1.5~77.6倍（平均14.9倍）、FPDは6.6~249倍（平均41.2倍）高かった。

### 3. 空気捕集材の検討

各種石英繊維フィルター、ODSフィルター及びAEROカートリッジについて、ブランク値を確認したところ、いずれも測定対象のリン酸トリエステル類は検出されなかった。そこで、GC/MSのクロマトグラムより、シグナル対ノイズ比を3（S/N=3）とし、空気採取を2 L/minで24時間及び10 L/minで24時間とした場合の定量下限値を算出した。結果を表5に示す。各物質の定量下限値は、空気採取2 L/minでは2.0~25.0 ng/m<sup>3</sup>、10 L/minでは0.4~5.0 ng/m<sup>3</sup>であった。

添加回収試験の結果を表6に示す。6種のサンプラーを用いたリン酸トリエス

テル類の回収率は、いずれも 80%以上であったが、AERO カートリッジの SDB400HF では、TEP の回収率が 73.4%と低かった。

#### 4. 各種サンプラーを用いた室内空気中リン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の同時測定

室内空気から検出されたリン酸トリエステル類は、TBP、TCEP、TCIPP、TPhP 及び TBEP の 5 物質であった。各サンプラーによる測定結果を表 7 に示す。1 回目と 2 回目の測定では、いずれの物質も 2 回目の方が、若干濃度が高かった。1 回目と 2 回目の測定に共通して使用したサンプラーは、石英繊維フィルター (2500QAT-UP) 及び ODS フィルターを組み合わせたる紙サンプラーであり、このサンプラーで得られた値と、他のサンプラーの値を比較すると、いずれについても大きな差は無く、同程度の測定値であった。

また、一斉分析により得られたフタル酸エステル類の測定結果を表 8 に示す。室内空気からは、Diethyl Phthalate (DEP)、Diisobutyl Phthalate (DiBP)、Di-n-butyl Phthalate (DnBP)、Benzyl Butyl Phthalate (BBP) 及び Diethylhexyl Phthalate (DEHP) が検出され、リン酸トリエステル類と同様に、1 回目よりも 2 回目の測定値の方が若干大きかった。また、各サンプラーで得られた測定値を比較すると、いずれも同程度の値であった。したがって、検出されたリン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類については、いずれのサンプラーを用いても同等の測定値が得られる

ことがわかった。

室内空気の測定において、石英繊維フィルター及び ODS フィルターを組み合わせたる紙サンプラーで、石英繊維フィルターに捕集された物質の割合及び AERO カートリッジで、ガラス繊維フィルターに捕集された物質の割合を算出した。リン酸トリエステル類の結果を表 9 に、フタル酸エステル類の結果を表 10 に示す。リン酸トリエステル類では、ろ紙サンプラーの場合、TBP を除き、いずれのサンプラーでも 99.0%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。TBP については、石英繊維フィルターでの捕集割合が 63~72%であった。一方、AERO カートリッジでは、いずれの物質についても、ガラス繊維フィルターで捕集される割合が低かったが、分子量が大きい物質の方が、捕集割合が増加する傾向がみられ、分子量の最も大きい TBEP では 22~25%であった (表 9)。

フタル酸エステル類では、ろ紙サンプラーの場合、DEP を除き、いずれのサンプラーでも 94.4%以上が前段の石英繊維フィルターに捕集されていた。DEP については、石英繊維フィルターでの捕集割合が 12.7~26.2%であった。また、フタル酸エステル類についてもリン酸トリエステル類と同様に、分子量の大きい物質の方が、石英繊維フィルターで捕集される割合が大きくなる傾向がみられた。また、石英繊維フィルターの種類により DEP、DiBP 及び DnBP の捕集割合に差が見られ、2500QAT-UP < QM-A < QR-100 の順に、捕集割合が大きかった。一方、AERO カートリッジでは、DEHP を除き、ガラス織

維フィルターで捕集される割合が 7.8%以下と低かったが、分子量が大きくなるにつれ、捕集割合が増加する傾向がみられ、分子量の最も大きい DEHP では、54.7～60.5%であった（表 10）。

#### D. 考察

筆者らのこれまで調査<sup>1-3)</sup>では、石英繊維フィルター（2500QAT-UP 東京ダイレック製）及び ODS フィルター（Empore Disk C<sub>18</sub> Fast Flow、3M 製）を組み合わせたろ紙サンプラーを主に用いてきた。しかし、今回の研究により、ODS フィルター 1 枚のみでも、リン酸トリエステル類とフタル酸エステル類の採取が可能であることがわかった。また、カートリッジ型サンプラーは、洗浄済みの状態で市販されており、使用前にブランク低減のための前処理を要しないことから、ブランクの低減が大きな課題となる、フタル酸エステル類の測定に有用であると考えられる。

検討したカートリッジ型サンプラーのうち、SDB400HF は、TEP の回収率が 73.4%と低かったのに対し、SDB800HF では、82.3%であった。両者は充填剤の SDB 量が異なり、SDB800HF の方が充填量が 2 倍多いことから、TEP 等、比較的分子量の小さい物質を測定対象とする場合は、SDB800HF を選択する必要があると考える。

空気捕集材の検討のうち、ろ紙サンプラーには、2500QAT-UP、QM-A 及び QR-100 の 3 種の石英繊維フィルターを用いた。これら 3 種のフィルターは、0.3 μm の DOP（フタル酸ジオクチル）を用いた粒子捕集効率の公称値（ASTM D

2986-95A、JIS Z 8901 による）が示されており、2500QAT-UP は 99.9%<sup>4)</sup>、QM-A は 99.95%以上<sup>5)</sup>、QR-100 は 99.99%<sup>6)</sup>であった。室内空気の同時測定において、石英繊維フィルターと DOS フィルターを組み合わせたるろ紙サンプラーでは、前段の石製繊維フィルターに捕集されたフタル酸エステル類の割合が異なり、2500QAT-UP < QM-A < QR-100 の順に大きくなる傾向がみられた。この順は、粒子捕集効率の公称値と同じであり、粒子捕集効率により、石英繊維フィルターに捕集されるフタル酸エステル類の割合が異なることが判明した。

カートリッジ型サンプラーに使用されているガラス繊維フィルターについては、メーカーの説明では、粒子捕集効率が 97%ということであったが、ガラス繊維フィルターに捕集されるフタル酸エステル類の割合は、ろ紙サンプラーの石英繊維フィルターに比べて大幅に低かった。その理由としては、カートリッジ型サンプラーの径が 15mm であるのに対し、ろ紙サンプラーの径は 47mm であり、同じ流速で空気採取を行うと、線速度が約 10 倍異なり、カートリッジ型サンプラーの方が線速度が大きいために、粒子の捕集効率が低かったと考えられた。

#### E. 結論

難燃剤のリン酸トリエステル類について、空气中濃度の測定方法を検討した。検討対象物質は、TEP、TPP、TBP、TCEP、TCIPP、TDCPP、TPhP、EHDPPhP、TBEP、CDPhP、TEHP、TCP 及び TXP の 13 物質である。

分析法の検討では、昨年度確立したフタル酸エステル類の分析法を元に、GC/MSによるリン酸トリエステル類及びフタル酸エステル類の一斉分析法を検討した。GCの初期温度を80から50に下げ、昇温条件を最適化することにより、両物質群の一斉分析が可能であった。また、リン酸トリエステル類のみを分析する場合は、GCの検出器として、MS以外にNPD及びFPDが選択可能であることから、これら3種の検出器について検出感度を比較した。クロマトグラムピーク高で比較すると、リン酸トリエステル類13物質のピーク高は、MSに比べ、NPDで平均14.9倍(1.5~77.6倍)、FPDで平均41.2倍(6.6~249倍)高く、FPDで最も高感度分析が可能ながわかった。

空気捕集用のサンプラーについて、4種のろ紙サンプラー及び2種のカートリッジ型サンプラーを用いて、ブランク値及び回収率を比較した。ろ紙サンプラーは、石英繊維フィルターとODSフィルターを組み合わせたものが3種、ODSフィルターのみが1種であり、カートリッジ型サンプラーには、AERO LE Cartridge SDB400HF及びSDB800HFを用いた。ブランクは、いずれのサンプラーからも検出されず、通気後(10 L/min×24h)の回収率は、カートリッジ型サンプラーSDB400HFのTEPを除き、各物質とも80%以上であった。

次にこれら6種のサンプラーを用いて、室内空気を同時採取し、測定値を比較した。空気採取では、リン酸エステル類と共にフタル酸エステル類も採取されることから、GC/MSを用いた一斉分析を行っ

た。その結果、室内空気から、リン酸トリエステル類5物質(TBP、TCEP、TCIPP、TPhP、TBEP)、フタル酸エステル類5物質(DEP、DiBP、DnBP、BBP、DEHP)が検出され、各サンプラーから得られた測定値はいずれも同程度であった。

また、石英繊維フィルターとDOSフィルターを組み合わせたろ紙サンプラーで、前段の石製繊維フィルターに捕集されたフタル酸エステル類の割合を算出したところ、QAT-UP<QM-A<QR-100の順に大きくなる傾向がみられた。この順は、粒子捕集効率の公称値と同じであり、粒子捕集効率により、石英繊維フィルターに捕集されるフタル酸エステル類の割合が異なることが判明した。

#### 文献

- 1) 斎藤育江、大貫 文、瀬戸 博：有機リン酸トリエステル類の室内および外気濃度測定、エアロゾル研究、16、p209-216、2001
- 2) 斎藤育江、大貫 文、瀬戸 博：室内空气中フタル酸エステル類の測定、室内環境学会誌、15(1)、p13-22、2002
- 3) Ikue Saito, Aya Onuki and Hiroshi Seto : Indoor organophosphate and poly-brominated flame retardants in Tokyo, Indoor Air, 17, p28-36, 2007
- 4) 東京ダイレック：ポールフレックス ファイバー フィルターカタログ  
[http://www.t-dylec.net/products/pdf/pall\\_pall\\_flexfilter.pdf](http://www.t-dylec.net/products/pdf/pall_pall_flexfilter.pdf)
- 5) 三商：商品詳細 ワットマン石英繊維濾紙 QM-A 47  
<http://san-web.co-sansyo.co.jp/SanOutWeb/d>



etail/n\_detail\_15-1313.html

6)ADVANTEC：シリカ濾紙 QR-100

<https://www.advantec.co.jp/products/detail/?id=734>

継：石英繊維フィルターの粒子捕集効率とフタル酸エステル類の粒径分布、平成 28 年室内環境学会学術大会（2016.12）

F. 研究発表

1. 論文発表 なし

2. 学会発表

- 1) 斎藤育江、大貫 文、角田徳子、香川(田中)聡子、千葉真弘、上村 仁、神野透人、酒井信夫、鈴木俊也、保坂三

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得 なし

2. 実用新案登録 なし

3. その他 なし

表1 GC/MSによるリン酸トリエステル類の分析条件

Gas Chromatograph	GC-2010	
Mass spectral detector	GCMS-QP2010	
Column	DB-1 15 m×0.25 mm i.d.×0.1 μm	
Oven temperature	50°C (3 min)-15°C/min-110°C-8°C/min-230°C-15°C /min-250°C (5 min)	
Carrier gas	Helium, 50 kPa(constant pressure mode)	
Inlet temperature	280°C	
Injection volume	1μL, splitless mode (purge on time 3 min)	
Detector temperature	260°C	
Acquisition mode	SIM	
Compounds	Quantification Ion	Confirmation Ion
TEP	155	99
TPP	99	141
TBP	99	155
TCEP	249	251
TCIPP	125	99
TDCPP	191	99
TBEP	125	85
TPhP	326	325
EHDPhP	251	250
TEHP	113	99
CDPhP	340	339
TCP	368	367
TXP	410	193
DnBP-d <sub>4</sub>	153	-
DEHP-d <sub>4</sub>	153	-

表2 2種の内部標準物質を用いた内部標準法による検量線の決定係数(R<sup>2</sup>)比較

Compounds	内部標準物質	
	DnBP-d <sub>4</sub>	DEHP-d <sub>4</sub>
TEP	0.9975	0.9899
TPP	0.9986	0.9917
TBP	0.9989	0.9930
TCEP	0.9983	0.9967
TCIPP	0.9984	0.9954
TDCPP	0.9946	0.9996
TBEP	0.9811	0.9979
TPhP	0.9964	0.9961
EHDPhP	0.9912	0.9995
TEHP	0.9918	0.9989
CDPhP	0.9895	0.9985
TCP	0.9950	0.9972
TXP	0.9931	0.9970

表 3 3種の検出器を用いたリン酸トリエステル類の分析条件(MS、NPD、FPD)

Gas Chromatograph	Agilent Technologies 7890B
Column	DB-5 30 m×0.32 mm i.d.×0.25 μm
Oven temperature	70°C (2 min)-15°C/min-170°C-5°C/min-220°C-20°C /min-280°C (10 min)
Carrier gas	Helium, 70 kPa(constant pressure mode)
Inlet temperature	280°C
Injection volume	1μL, splitless mode (purge on time 3 min)
Splitter	3 way splitter
Mass spectral detector	Agilent Technologies 5977A MSD
Detector temperature	260°C
Acquisition mode	SIM
Nitrogen phosphorous detector	Blos NPD
Detector temperature	320°C
Make up gas	Helium, 10 mL/min
Hydrogen flow	3 mL/min
Air flow	120 mL/min
Flame photometric detector	FPD Plus
Detector temperature	250°C
Make up gas	Helium, 60 mL/min
Hydrogen flow	60 mL/min
Air flow	60 mL/min

表 4 各検出器によるリン酸トリエステル類のピーク高及びピーク高比の比較

物質名	検出器		
	MS	NPD(NPD/MS)	FPD(FPD/MS)
TEP	81,313 (1)	911,853 (11.2)	2,135,979 (26.3)
TPP	191,232 (1)	1,652,579 ( 8.6)	3,300,514 (17.3)
TBP	133,643 (1)	1,064,900 ( 8.0)	2,099,103 (15.7)
TCEP	27,057 (1)	460,358 (17.0)	846,058 (31.3)
TCIPP	58,883 (1)	1,008,229 (17.1)	2,012,750 (34.2)
TDCPP	26,813 (1)	325,624 (14.0)	1,172,125 (50.6)
TBEP	6,025 (1)	467,518 (77.6)	1,501,081 (249)
TPhP	137,748 (1)	473,171 ( 3.4)	1,838,303 (13.3)
EHDPhP	133,637 (1)	392,656 ( 2.9)	968,701( 7.2)
TEHP	25,151 (1)	642,403 (25.5)	1,069,713 (42.5)
CDPhP	12,185 (1)	34,330 ( 2.8)	240,078 (19.7)
TCP	18,112 (1)	26,242 ( 1.5)	387,043 (21.4)
TXP	4,099 (1)	17,336 ( 4.2)	27,156 ( 6.6)

表 5 GC/MS 分析によるリン酸トリエステル類の定量下限値(ng/m<sup>3</sup>)

Compounds	空気採取量条件	
	2 L/min×24h	10 L/min×24h
TEP	2.0	0.40
TPP	2.0	0.40
TBP	2.5	0.50
TCEP	16.5	3.5
TCIPP	7.5	1.5
TDCPP	7.5	1.5
TBEP	20.0	4.0
TPhP	2.5	0.50
EHDPhP	2.5	0.50
TEHP	3.0	0.60
CDPhP	15.0	3.0
TCP	7.5	1.5
TXP	25.0	5.0

表 6 各サンプラーを使用したリン酸トリエステル類の回収率(%)

	TEP	TPP	TBP	TCEP
QAT+ODS	96.4 ± 3.8	92.9 ± 7.6	92.7 ± 5.0	89.1 ± 6.7
QMA+ODS	93.4 ± 2.8	99.5 ± 1.5	93.1 ± 2.2	93.7 ± 4.7
QR+ODS	96.0 ± 2.6	94.5 ± 2.1	92.7 ± 3.5	96.1 ± 6.3
ODS	97.5 ± 1.5	82.6 ± 2.4	88.8 ± 1.9	92.0 ± 1.9
AERO400	73.4 ± 7.0	99.0 ± 7.6	92.6 ± 3.0	96.1 ± 3.8
AERO800	82.3 ± 4.5	89.5 ± 9.3	95.9 ± 4.3	98.2 ± 6.8
	TCIPP	TDCPP	TPhP	EHDPhP
QAT+ODS	93.7 ± 6.3	86.5 ± 6.3	91.0 ± 9.9	93.2 ± 6.0
QMA+ODS	95.9 ± 4.3	85.5 ± 3.0	93.3 ± 8.2	86.2 ± 2.5
QR+ODS	91.1 ± 5.0	98.5 ± 8.0	95.9 ± 2.1	94.7 ± 1.0
ODS	88.8 ± 4.2	88.9 ± 3.2	99.7 ± 2.5	84.9 ± 9.6
AERO400	91.3 ± 3.1	96.1 ± 3.3	92.2 ± 6.3	98.0 ± 3.0
AERO800	94.7 ± 8.5	93.2 ± 4.9	93.4 ± 3.4	93.7 ± 7.4
	TBEP	CDPhP	TEHP	TCP
QAT+ODS	93.0 ± 12.4	89.4 ± 4.5	89.7 ± 5.4	90.3 ± 8.8
QMA+ODS	99.1 ± 1.5	81.8 ± 3.8	84.5 ± 3.9	91.7 ± 3.9
QR+ODS	98.5 ± 3.2	97.3 ± 2.6	91.8 ± 1.2	92.9 ± 4.7
ODS	82.4 ± 9.2	93.4 ± 6.8	90.5 ± 9.0	80.3 ± 9.3
AERO400	91.7 ± 4.0	93.3 ± 5.0	93.6 ± 4.2	98.9 ± 4.6
AERO800	95.9 ± 13.2	89.3 ± 8.6	96.9 ± 2.9	91.7 ± 2.7
	TXP			
QAT+ODS	97.1 ± 1.4			
QMA+ODS	96.0 ± 10.2			
QR+ODS	94.9 ± 8.3			
ODS	80.0 ± 9.1			
AERO400	86.3 ± 1.9			
AERO800	93.2 ± 2.0			

QAT : 2500QAT-UP、QMA : QM-A、QR : QR-100、AERO400 : AERO LE Cartridge SDB400HF、  
AERO800 : AERO LE Cartridge SDB800HF

表7 各サンプラーを使用したリン酸トリエステル類の同時測定結果(ng/m<sup>3</sup>)

	TBP	TCEP	TCIPP	TPhP
QAT+ODS	1.5 ± 0.20	4.4 ± 0.65	7.8 ± 0.30	0.50 ± 0.05
QMA+ODS	1.4 ± 0.11	5.1 ± 0.73	8.5 ± 0.41	0.51 ± 0.09
QR+ODS	1.1 ± 0.39	3.9 ± 0.86	7.0 ± 0.92	< 0.50
QAT+ODS	3.0 ± 0.41	9.2 ± 1.3	13.1 ± 0.48	0.69 ± 0.06
ODS	3.3 ± 0.72	12.1 ± 0.3	15.6 ± 0.96	0.80 ± 0.07
AERO400	3.7 ± 0.09	12.5 ± 1.4	15.6 ± 0.59	0.78 ± 0.06
AERO800	3.5 ± 0.50	12.3 ± 0.6	15.6 ± 1.55	0.79 ± 0.05
	TBEP			
QAT+ODS	< 4.0			
QMA+ODS	< 4.0			
QR+ODS	< 4.0			
QAT+ODS	4.9 ± 0.39			
ODS	5.5 ± 0.43			
AERO400	5.2 ± 0.76			
AERO800	6.0 ± 1.8			

表 8 各サンプラーを使用したフタル酸エステル類の同時測定結果(ng/m<sup>3</sup>)

	DEP	DiBP	DnBP	BBP
QAT+ODS	154 ± 14.6	18.9 ± 1.6	96.7 ± 4.1	15.8 ± 1.9
QMA+ODS	157 ± 20.1	20.6 ± 1.7	99.1 ± 3.0	18.0 ± 2.5
QR+ODS	158 ± 14.3	19.2 ± 1.5	94.5 ± 2.9	15.6 ± 2.8
QAT+ODS	181 ± 19.1	37.6 ± 2.5	191 ± 6.8	16.8 ± 1.6
ODS	181 ± 18.0	37.3 ± 4.1	191 ± 15.4	19.8 ± 2.4
AERO400	197 ± 12.7	37.0 ± 1.2	187 ± 9.5	20.5 ± 2.5
AERO800	177 ± 22.7	36.1 ± 3.3	177 ± 15.8	20.8 ± 2.0
DEHP				
QAT+ODS	228 ± 16.8			
QMA+ODS	252 ± 21.3			
QR+ODS	235 ± 26.7			
QAT+ODS	316 ± 3.3			
ODS	311 ± 12.1			
AERO400	335 ± 11.9			
AERO800	333 ± 7.8			

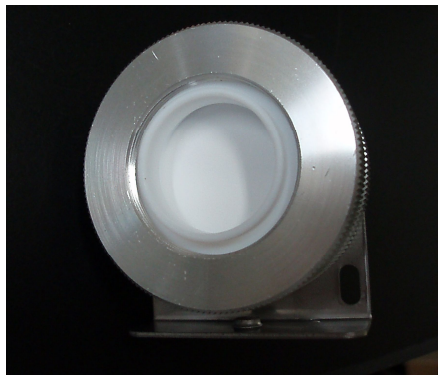
表9 前段の石英繊維フィルターに捕集されたリン酸トリエステル類の割合(%)

	TBP	TCEP	TCIPP	TPhP
QAT+ODS	65.3 ± 8.4	100	99.0 ± 0.17	100
QMA+ODS	71.3 ± 9.8	100	99.5 ± 0.45	100
QR+ODS	62.9 ± 14.7	100	99.6 ± 0.64	100
QAT+ODS	71.6 ± 5.7	100	99.5 ± 0.92	100
AERO400	1.8 ± 0.51	2.7 ± 0.75	3.1 ± 0.56	12.9 ± 1.7
AERO800	0.57 ± 0.99	2.4 ± 0.68	3.0 ± 0.31	12.7 ± 0.96
TBEP				
QAT+ODS	100			
QMA+ODS	100			
QR+ODS	100			
QAT+ODS	100			
AERO400	25.2 ± 1.4			
AERO800	22.0 ± 4.1			

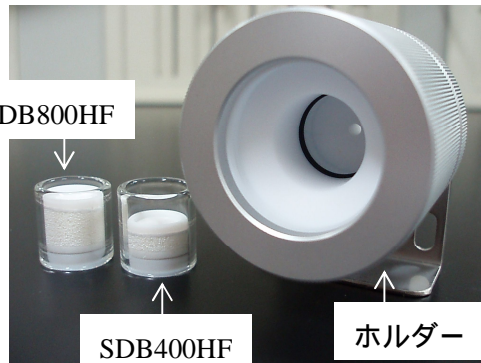
表10 前段の石英繊維フィルターに捕集されたフタル酸エステル類の割合(%)

	DEP	DiBP	DnBP	BBP
QAT+ODS	12.7 ± 1.8	94.4 ± 2.0	97.7 ± 0.52	100
QMA+ODS	18.0 ± 2.5	97.7 ± 1.2	100 ± 0.04	100
QR+ODS	26.2 ± 4.5	98.5 ± 1.0	100	100
QAT+ODS	19.5 ± 2.6	97.9 ± 0.38	98.7 ± 0.88	100
AERO400	0.04 ± 0.04	0.78 ± 0.13	1.1 ± 0.47	7.5 ± 1.1
AERO800	0.01 ± 0.01	0.54 ± 0.07	1.2 ± 0.35	7.8 ± 0.35
DEHP				
QAT+ODS	99.9 ± 0.02			
QMA+ODS	99.9 ± 0.07			
QR+ODS	100			
QAT+ODS	99.8 ± 0.13			
AERO400	60.5 ± 9.8			
AERO800	54.7 ± 1.9			





石英繊維フィルター及びODSフィルターをセットしたろ紙ホルダー



AERO カートリッジとホルダー

図1 検討したサンプラーの概要

石英繊維フィルター

ODS フィルター

各種サンプラー

加熱処理  
(400 ℃、3 h)

アセトンにより  
浸漬洗浄

室内空気採取(14.4 m<sup>3</sup>)  
アセトン 10 mL

超音波抽出 20 min

内部標準添加

窒素気流下で 10 倍濃縮

ろ紙ホルダー(アセトン洗浄済)にセット

前段：石英繊維フィルター

後段：ODS フィルター

GC/MS 分析

図2 ろ紙サンプラーの調製方法

図3 室内空気同時測定のプロロー

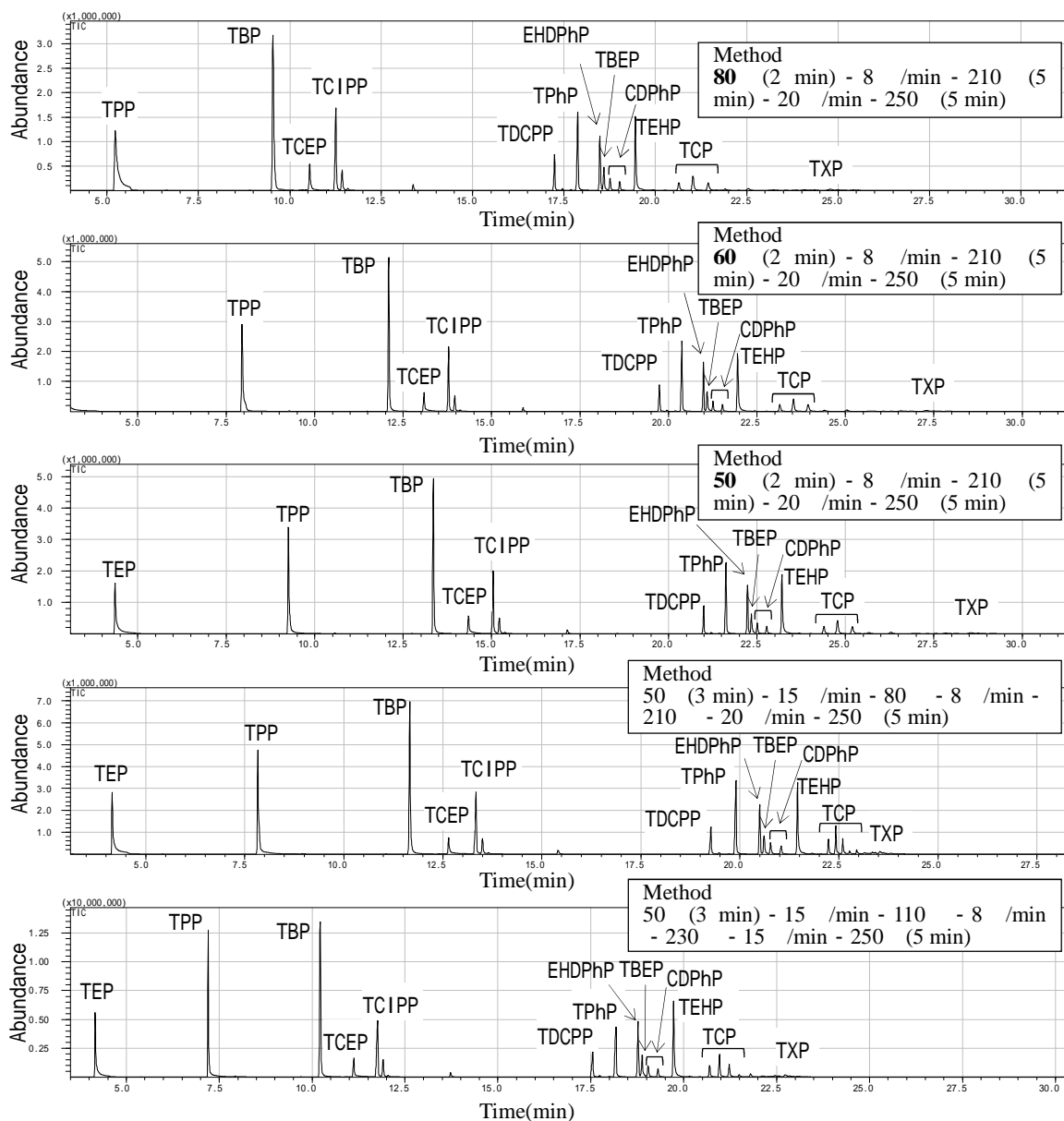


図4 GC/MSの昇温条件の違いによるリン酸トリエステル類クロマトグラム比較

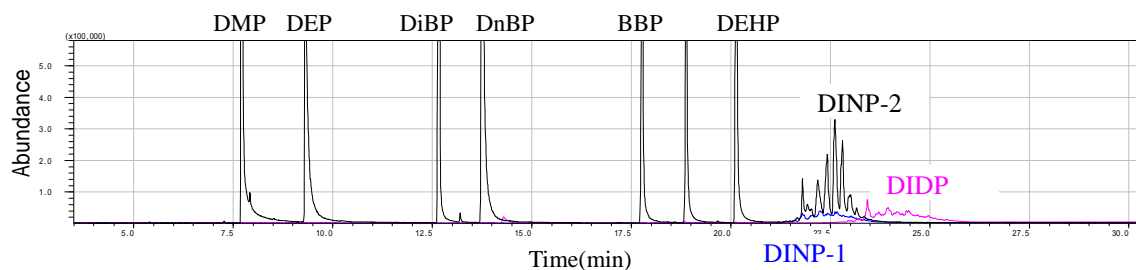


図5 Method により分析したフタル酸エステル類のクロマトグラム

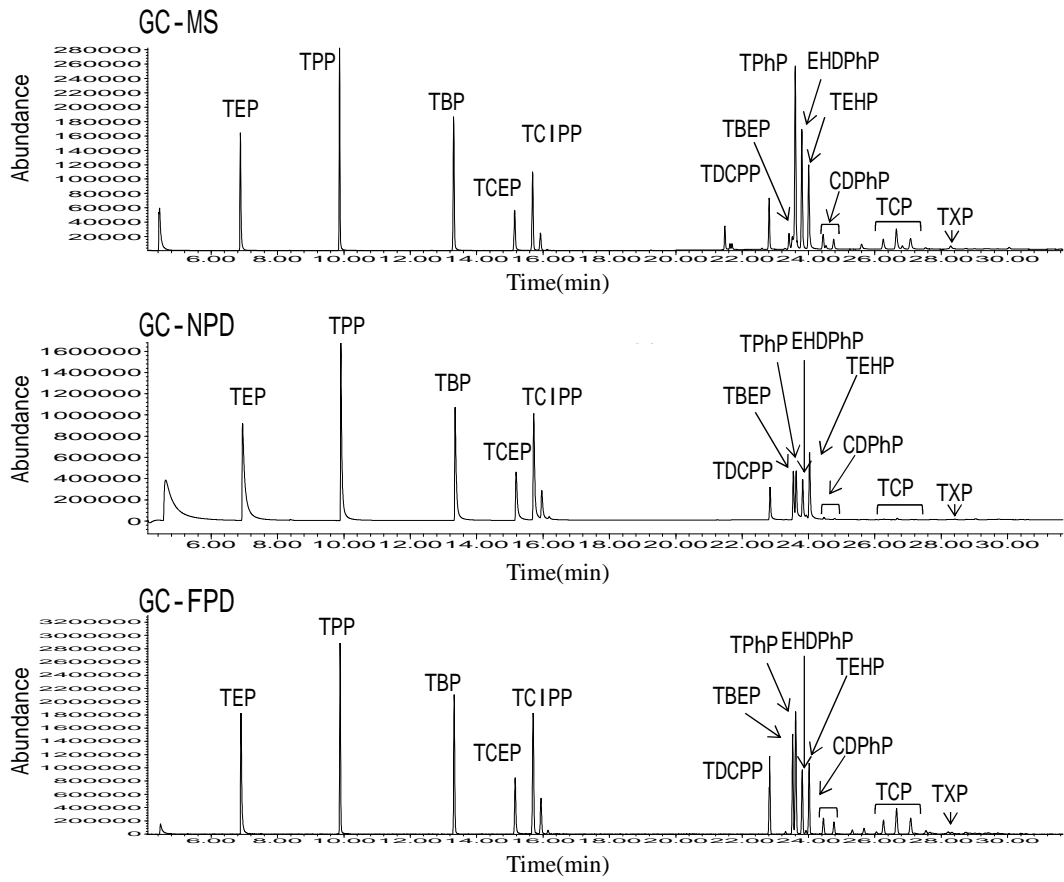


図6 3種の検出器によるリン酸トリエステル類のクロマトグラム