

การศึกษาวิธีหาปริมาณทาเลตในของเล่นพลาสติกชนิดพีวีซี โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโทรเมตรี

Method for determination of phthalate contents in PVC plastic toys using gas chromatography/mass spectrometry

วรประภา ศรีโยทัย^{1*}, ดวงนภา สุวรรณ^{1*}

บทคัดย่อ

การศึกษาวิธีทดสอบหาปริมาณทาเลต (Phthalates) 4 ชนิด ได้แก่ Dibutyl phthalate (DBP), Benzyl butyl phthalate (BBP), Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) และ Di-*n*-octyl phthalate (DnOP) ในของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซี (Polyvinyl chloride, PVC) โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรเมตรี ดำเนินการตามวิธีที่ปรับจากวิธีมาตรฐาน CPSC-CH-C-1001-09.03 เพื่อนำมาใช้ในการทดสอบตัวอย่างของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีต่อไป จากผลการศึกษาพบว่าวิธีทดสอบมีช่วงความเป็นเส้นตรงของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP อยู่ในช่วง 0.02-10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร และค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP มีค่าเท่ากับ 0.01 ร้อยละโดยน้ำหนัก ส่วนค่าขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP มีค่าเท่ากับ 0.02 ร้อยละโดยน้ำหนัก โดยการเติมสารละลายมาตรฐานทาเลต ได้ค่าการกลับคืนได้ค่าการกลับคืนของ DBP, BBP, DEHP และ DnOP โดยอยู่ในช่วงร้อยละ 83-91, 86-117, 74-87 และ 94-126 ตามลำดับ และมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์อยู่ระหว่างร้อยละ 1.1-7.4 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์การยอมรับ วิธีนี้จึงเหมาะแก่การใช้งานตามวัตถุประสงค์

Abstract

Method for determination of Phthalate; dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), Di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and Di-*n*-octyl phthalate (DnOP) in plastic toys was investigated by gas chromatography/ mass spectrometry using the modified method based on CPSC-CH-C-1001-09.03 prior to the use in routine work. The results showed that the linearity range of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.02- 10 µg/mL, the detection limits of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.01 %w/w, and the limits of quantitation of DBP, BBP, DEHP and DnOP was 0.02 %w/w. Percentage recovery of DBP, BBP, DEHP and DnOP by spike phthalate standard substance were 76-93, 125-129, 72-87 and 89-130 respectively. Range of percentage relative standard deviation was 1.1-7.4, which was within the acceptance range. Therefore, this method was fit for the intended use.

คำสำคัญ : ทาเลต, ของเล่น

Keywords : Phthalates, Gas chromatography/ mass spectrometry, Toys

¹ โครงการเคมี กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*E-mail address: woraprapa@dss.go.th

** E-mail address: duangnapa@dss.go.th



1. บทนำ (Introduction)

ปัจจุบันจะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่อยู่รอบตัวเรามักทำจากพลาสติก ไม่ว่าจะเป็นเครื่องอุปโภค รวมทั้งของเล่นต่าง ๆ ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าพลาสติกเป็นเครื่องอำนวยความสะดวกที่หาซื้อได้ง่าย และมีราคาไม่แพงมากนัก แต่ใด ๆ ในโลกนี้เมื่อมีคุณมากก็อาจมีโทษมากด้วยเช่นกัน โดยเฉพาะพลาสติกใกล้ตัว เช่น ขวดใส่น้ำ ภาชนะต่าง ๆ จานชาม และผลิตภัณฑ์ของเล่น ในขณะที่ผู้ใช้เองก็ได้รับสารเคมีอันตรายในพลาสติกเหล่านี้หลุดเข้าสู่ร่างกายโดยไม่รู้ตัว สำนักงานคณะกรรมการอาหารและยาของประเทศสหรัฐอเมริกาและประเทศต่าง ๆ ในแถบยุโรปได้ตระหนักถึงอันตรายที่อาจแฝงอยู่ในพลาสติก จึงได้ออกกฎหมายควบคุมปริมาณสารอันตรายที่อยู่ในผลิตภัณฑ์พลาสติก และในผลิตภัณฑ์ของเล่น เช่น บิสฟีนอลเอ (Bisphenol A) พลาสติกไซเซออร์ (Plasticizer) โลหะหนัก (Heavy metal) และทาเลต (Phthalates) ซึ่งทางสหภาพยุโรปและสหรัฐอเมริกา ได้สั่งห้ามการผลิตและจำหน่ายของเล่นและผลิตภัณฑ์สำหรับเด็กที่มีส่วนประกอบของสารทาเลตไม่เกินร้อยละ 0.1 โดยทาเลตมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1 เป็นสารเคมีที่ใช้กันมากในผลิตภัณฑ์พลาสติกประเภทพีวีซีที่เป็นผลิตภัณฑ์อุปโภครวมถึงผลิตภัณฑ์ของเล่น ซึ่งใช้เป็นสารพลาสติกไซเซออร์เพื่อให้พลาสติกมีความยืดหยุ่นและอ่อนนุ่มขึ้น สะดวกต่อการใช้งาน เมื่อนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ของเล่นทำให้มีโอกาสหลุดจากเนื้อพลาสติกเข้าสู่ร่างกายเด็กได้ เมื่อได้รับสารกลุ่มทาเลตนี้เข้าไปในร่างกายจะแสดงลักษณะพิษเรื้อรัง เป็นผลทำให้เกิดอาการตกเลือดในปอด ตับโต เป็นพิษต่อเซลล์ร่างกาย ทำให้เกิดมะเร็ง เกิดการก่อกลายพันธุ์ และทารกในครรภ์มีรูปร่างผิดปกติ [1]

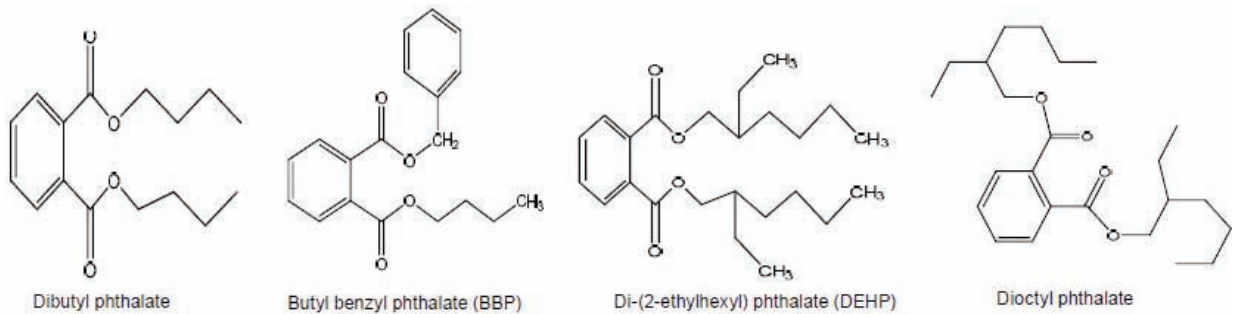


Figure 1 Chemical Structure of phthalates [2]

ซึ่งวิธีทดสอบหาปริมาณทาเลตในของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีโดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแมสสเปกโทรเมตรีตามวิธีมาตรฐาน CPSC-CH-C-1001-09.03 ถึงแม้ว่าวิธีการนั้นจะเป็นที่ยอมรับกันทั่วไป แต่เพื่อแสดงให้เห็นว่าวิธีทดสอบนั้นมีความถูกต้อง แม่นยำ น่าเชื่อถือ และเหมาะสมตามวัตถุประสงค์ของการใช้งานนั้นจึงต้องนำมาศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมโดยการปรับแก้วิธีทดสอบ เพื่อให้ได้วิธีการตรวจสอบที่มีความถูกต้องแม่นยำ รวดเร็ว และสามารถนำมาใช้เป็นวิธีทดสอบตัวอย่างของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีในงานประจำได้ [3]

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 อุปกรณ์และสารเคมี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี (Agilent Model 6890N Gas chromatograph/ 5975 Mass selective detector) คอลัมน์ที่ใช้ คือ HP5MS (J&W Scientific) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร ความหนาของฟิล์ม 0.1 ไมโครเมตร ใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ในอัตราการไหลของแก๊ส 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้นที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 30 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิถึง 280 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียสต่อนาที จนมีอุณหภูมิถึง 310 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 นาที ตั้งอุณหภูมิของ Injector เท่ากับ 290 องศาเซลเซียส ส่วนดีเทคเตอร์ตั้งอุณหภูมิ Ion source เท่ากับ 230 องศาเซลเซียส Quadrupole 150 องศาเซลเซียส และ Transfer line เท่ากับ 280 องศาเซลเซียส ในโหมดของการตรวจวัด Selected Ion Monitoring (SIM) และ Full Scan ใน SIM mode และใช้มวลอ้างอิง (reference mass) ดังแสดงในตารางที่ 1 และช่วง Full Scan ที่ 50-700 amu [4]

สารมาตรฐานทาเลต 4 ชนิด ได้แก่ DBP, BBP, DEHP และ DnOP ยี่ห้อ AccuStandard Catalog No.M-8060 โดยสอบกลับได้ไปยัง NIST Test No.822/272103-05 ส่วน Internal standard คือ Benzyl benzoate (BB) และตัวทำละลาย ได้แก่ Tetrahydrofuran(THF), Ethanol และ Cyclohexane เป็น AR grade

Table 1 List of the phthalates used in the study

Name	CAS. No.	Mol wt	Target ion	Qualifier ion 1	Qualifier ion 2
Dibutyl phthalate, DBP	84-74-2	278.4	149	105	223
Benzyl butyl phthalate, BBP	85-68-7	312.4	149	91	206
Di (2-ethylhexyl) Phthalate, DEHP	117-81-7	390.6	149	167	279
Di- <i>n</i> -Octyl phthalate, DnOP	117-84-0	390.6	279	149	150
Benzyl benzoate, BB*	120-51-4	212.0	105	91	194

* Internal standard

2.2 วิธีการวิจัย

2.2.1. การศึกษาสภาวะที่เหมาะสม

2.2.1.1. การศึกษาสภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี โดยการเตรียมสารละลายมาตรฐาน DBP, BBP, DEHP และ DnOP ความเข้มข้น 1.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร จากนั้นนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี โดยปริมาตรสารที่ฉีด 1 ไมโครลิตร เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม โดยใช้ Injection mode ด้วยกัน 2 โหมดคือ Split 20:1 และ Splitless, pulse injection ที่ความดัน 35 psi เป็นเวลา 0.5 นาที

2.2.1.2. การศึกษาสภาวะของการสกัดตัวอย่างโดยใช้น้ำหนักตัวอย่างที่แตกต่างกัน โดยชั่งน้ำหนักตัวอย่าง 50 มิลลิกรัม และ 100 มิลลิกรัม ลงในขวดแก้วสกัดตัวอย่าง เติม THF 5 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่าง แล้วนำไป sonicate โดยเครื่องเขย่าอัลตราโซนิกนาน 1 ชั่วโมง ตกตะกอนของ PVC โพลีเมอร์ โดยการเติม Ethanol 10 มิลลิลิตร เขย่า และทิ้งไว้อย่างน้อย 5 นาที เพื่อให้โพลีเมอร์เซ็ดตัว (อาจทิ้งไว้นานกว่านั้น เพื่อลดการอุดตันในขั้นตอนการกรองต่อไป) แล้วกรองตัวอย่างด้วย แผ่นกรอง ชนิด PTFE ขนาด 0.45 ไมครอน แล้วเก็บสารละลายที่กรองแล้วในขวดแก้ว ขนาด 12 มิลลิลิตร ดูดสารละลายที่กรองแล้วของตัวอย่าง 200 ไมโครลิตร, BB ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร 100 ไมโครลิตร และ cyclohexane 700 ไมโครลิตร ลงในขวด vial แล้วผสมสารละลายให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณทาเลต โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีไปวิเคราะห์ โดยใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการหาสภาวะเครื่องจากข้อ 2.2.1.1 การคำนวณปริมาณ Phthalate ที่ได้จากการ Run ใน SIM Selected Ion Monitoring) Mode ให้เลือก Target ion สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณคำนวณดังสมการ



$$\% \text{phthalate} = [(C \times V \times D) / (W \times 1000)] \times 100$$

- C = ความเข้มข้นของ Phthalate ที่ได้จากกราฟมาตรฐาน, $\mu\text{g/mL}$
 V = ปริมาตรสุดท้าย, mL
 D = Dilution factor
 W = น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้, mg

2.2.2. การศึกษาความสมเหตุสมผลของวิธี

2.2.2.1. การศึกษาช่วงความเป็นเส้นตรง (Linearity range) โดยเตรียมสารละลายมาตรฐานทาเลต 6 ความเข้มข้น คือ 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ทั้งหมด 3 ซ้ำ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (Correlation coefficient, r) ของกราฟมาตรฐาน โดยค่า r ต้องไม่น้อยกว่า 0.995

2.2.2.2. การศึกษาขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) และขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณ (Limit of quantitation, LOQ) โดยเตรียมตัวอย่างพลาสติกพีวีซีที่ไม่มีทาเลต 10 ซ้ำ จากนั้นนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรี แล้วคำนวณหาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD) ของ Blank เพื่อหาค่า LOD และ LOQ โดยหาค่าจาก $LOD = S_0 + 3SD$ และ $LOQ = S_0 + 10SD$ โดย S_0 เป็นค่าความเข้มข้นเฉลี่ยของตัวอย่างพลาสติกพีวีซีที่ไม่มีทาเลต

2.2.2.3. การศึกษาความคลาดเคลื่อน (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) โดยการใช้น้ำหนักตัวอย่างพลาสติกพีวีซีที่ไม่มีทาเลตเตรียมสารละลายมาตรฐานลงไป 3 ระดับ ซึ่งความเข้มข้นแรกเป็นความเข้มข้นของ LOQ เพื่อทำการยืนยันค่า LOQ ความเข้มข้นที่เติมเข้าไป คือ 0.2, 2.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร อย่างละ 7 ซ้ำ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ และคำนวณหาความคลาดเคลื่อนและความเที่ยงโดยเกณฑ์ที่ยอมรับได้คือ ค่าคืนกลับ (Recovery) อยู่ในช่วงร้อยละ 70-130 และค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ (Relative standard deviation, RSD) น้อยกว่า ร้อยละ 20

4. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีได้โครมาโทแกรม ดังแสดงในภาพที่ 2 โดยทั้ง 2 สภาวะได้โครมาโทแกรมไม่แตกต่างกัน แต่สัญญาณพีคของการฉีดในโหมด Splitless มีสัญญาณที่มากกว่าจึงเหมาะสมในการหาปริมาณสารที่มีปริมาณน้อย ส่วนการทดลองสกัดตัวอย่างของเล่นพลาสติกชนิดพีวีซี โดยการชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่แตกต่างกันได้ค่าความเข้มข้นของทาเลตที่ใกล้เคียงกันดังนั้นจึงเลือกการชั่งน้ำหนักที่ 100 มิลลิกรัม เพื่อจะได้ค่า LOQ ที่ต่ำลง

ผลการศึกษาความสมเหตุสมผลของวิธี พบว่าช่วงความเป็นเส้นตรงของสารละลายมาตรฐาน DBP, BBP, DEHP และ DnOP อยู่ในช่วงความเข้มข้น 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 และ 10.0 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร โดยค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ เท่ากับ 0.9987-0.9999 (ดังแสดงในตารางที่ 2) จากการศึกษาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดของทาเลตทั้ง 4 ชนิดได้เท่ากับ 0.01 ร้อยละโดยน้ำหนัก และค่าขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณเท่ากับ 0.02 ร้อยละโดยน้ำหนัก (ดังแสดงในตารางที่ 3) จากการศึกษาค่าความคลาดเคลื่อนและความเที่ยงจากการเตรียมสารละลายมาตรฐานลงไป 3 ระดับ ได้ค่าขีดจำกัดการตรวจหาปริมาณ ค่าคืนกลับและมีค่าความเบี่ยงเบนมาตรฐานสัมพัทธ์ ดังแสดงในตารางที่ 4 ซึ่งค่าอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

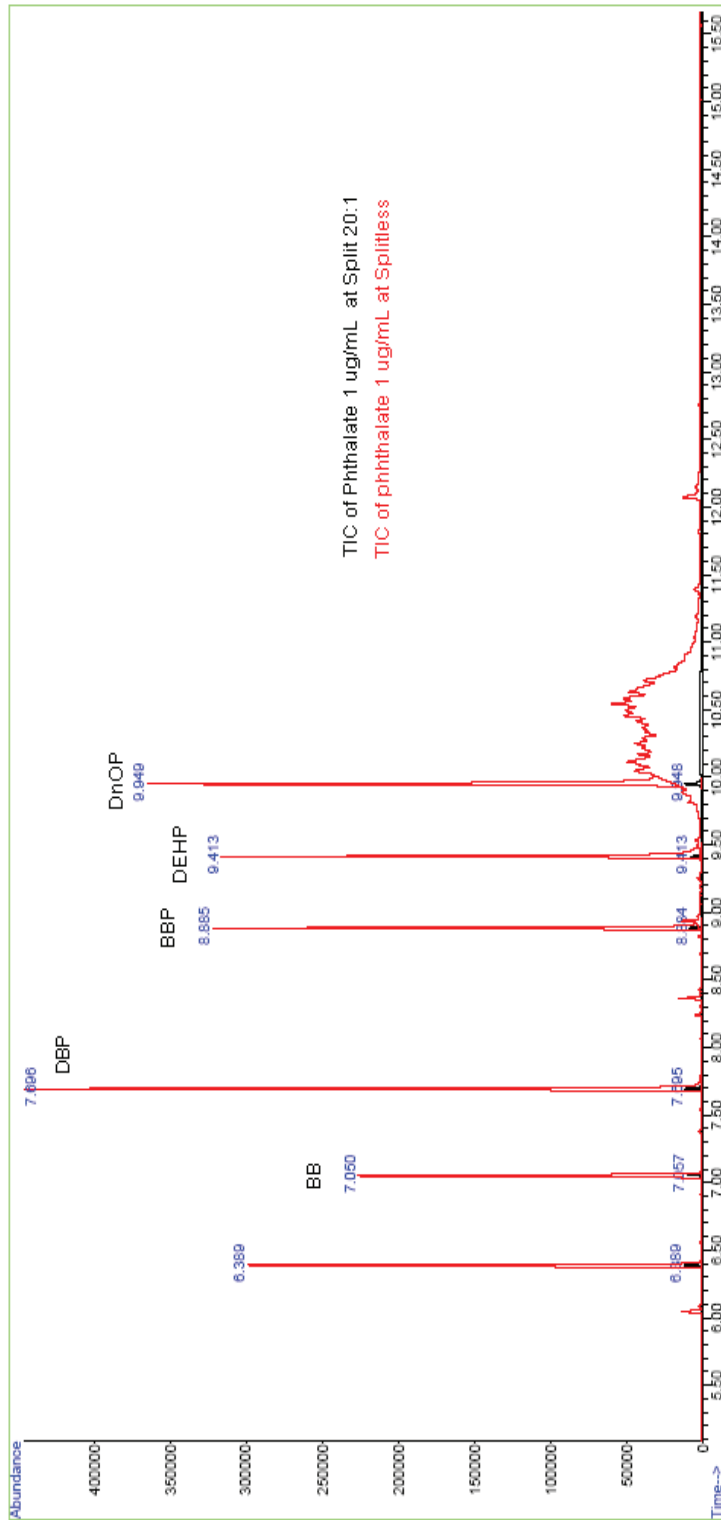


Figure 2 TIC of Phthalate at Split 20:1 and TIC of Phthalate at Splitless, pulse injection at 35 psi for 0.5 min



Table 2 Linearity range of the method of phthalates determination in plastic toys [5]

Name	RT (Min)	Range of Linearity ($\mu\text{g/mL}$)	Correlation coefficient (r)
Dibutyl phthalate, DBP	7.68	0.2-10	0.9987
Benzyl butyl phthalate, BBP	8.87	0.2-10	0.9999
Di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP	9.40	0.2-10	0.9994
Di- <i>n</i> -Octyl phthalate, DnOP	9.93	0.2-10	0.9990
Benzyl benzoate, BB	7.04	1	IS

Table 3 LOD and LOQ study of the method of phthalates determination in plastic toys

Parameter	DBP (n=10)	BBP (n=10)	DEHP (n=10)	DnOP (n=10)
Mean of blank sample, %w/w	0.0056	0.0091	0.0101	0.0030
Standard deviation (SD)	0.0004	0.0004	0.0005	0.0005
Limit of detection (LOD), %w/w	0.01	0.01	0.01	0.01
Limit of quantitation (LOQ), %w/w	0.02	0.02	0.02	0.02

Table 4 Precision and accuracy study of the method of phthalates determination in plastic toys

Parameter	Concentration of Spike ($\mu\text{g/mL}$)	DBP (n=7)	BBP (n=7)	DEHP (n=7)	DnOP (n=7)
Precision as %RSD	0.2	3.1	1.1	3.4	2.1
	2.0	1.8	2.1	2.5	3.8
	10.0	1.2	4.0	3.8	7.4
Accuracy as %Recovery	0.2	83	117	87	126
	2.0	91	87	77	95
	10.0	86	89	74	94

5. สรุป (Conclusion)

วิธีทดสอบหาปริมาณทาเลตทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ Dibutyl phthalate(DBP), Benzyl butyl phthalate(BBP), Di (2-ethylhexyl) phthalate(DEHP) และ Di-*n*-octyl phthalate(DnOP) ในของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซี โดยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี/แมสสเปกโตรเมตรีใช้ในการศึกษานี้เป็นวิธีที่เหมาะสม และสามารถนำไปใช้ในการทดสอบตัวอย่างของเล่นที่เป็นพลาสติกชนิดพีวีซีในงานประจำได้ ซึ่งสามารถทดสอบตัวอย่างได้ในช่วงความเข้มข้นที่ต่ำกว่ากฎหมายของประเทศทางสหภาพยุโรปและสหรัฐอเมริกาที่กำหนดไว้ไม่เกินร้อยละ 0.1

6. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณบุคคลากร โครงการเคมีที่ช่วยให้คำแนะนำ และสนับสนุนในด้านต่างๆ

7. เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] สุมาลี ทั้งทิพย์กุล. อันตรายจากสารกลุ่มพทาเลท (phthalates) ศูนย์เชี่ยวชาญด้านวัสดุสัมผัสอาหาร กรมวิทยาศาสตร์บริการ. Press Release No.36/2554 [ออนไลน์] [วันที่อ้างถึง 16 ธันวาคม 2554]. เข้าถึงได้จากอินเทอร์เน็ต : <http://www.dss.go.th/dssweb/PRDSS/PRDSS/PressRelease36-2554.pdf>.
- [2] Olujimi, O.O., Fatoki, O.S., Odendall, J.P. and Okonkwo, J.O., 2010 "Endocrin disrupting chemicals (phenol and phthalates) in South Africa environment: a need for more monitoring". *Water SA.*, October 2010, Vol.36, n.5, pp. 671-682. ISSN 0837-4738.
- [3] ทิพวรรณ นิ่งน้อย 2549. แนวปฏิบัติการทดสอบความถูกต้องของวิธีวิเคราะห์ทางเคมีโดยห้องปฏิบัติการเดี่ยว. กรมวิทยาศาสตร์การแพทย์ กระทรวงสาธารณสุข. 124 หน้า
- [4] CPSC-CH-C1001-09.3 Standard Operating Procedure for Determination of Phthalates. [Online] April 1st, 2010. [cited 16 December 2011]. Available from internet: <http://www.cpsc.gov/ABOUT/Cpsia/component-testingpolicy.pdf>
- [5] Zou Y. and Cai M. Determination of Phthalate Concentration in Toys and Children's Product. Gas chromatography/ mass spectrometry. Agilent Technologies. [Online]. October 21, 2009. [cited 16 December 2011]. Available from internet : <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/5990-4863EN.pdf>