可 塑 剤 の 機 器 分 析

赤 染 義 一

新日本理化学株式会社研究所（京都市伏見区葭島矢倉町）

Plasticizer Analysis Using Various Instruments

Giichi AKAZOME

New Japan Chem. Co., Ltd. (Yoshijima-Yagura-cho, Fushimi-ku, Kyoto)

1 ま え が き

可塑剤が分析の対照となるおもな場合はつぎの三つと考えられよう。

- (1) 製造、応用を含めた可塑剤自体の品質管理
- (2) 軟質 PVC を主とした各種 プラスチック 組成物、塗料、あるいは他の配合物からの可塑剤の分離、同定、定量など。
- (3) 工場廃水、環境などに微量に存在する場合の、抽出、濃縮、分離、同定、定量など

上述の(1)は(2)および(3)とは対象、分析手法も異なるので、ここでは(2)と(3)を主として考えて見る。

ところで、現在一般に使用されている可塑剤はどちらかといえば簡単な構造の化合物が多く、しかもその大多数はエステルであり、化学反応に対し、比較的安定なものが多い。さらに構造、分子量の類似している可塑剤が数種併用され、あるいは共存する例もかなり多い。

以上から、可塑剤の分析のために、特別なまた高度の技術あるいは分析機器を必要とするのではないが、同族体、異性体の分析に関連し、物理化学的方法すなわち機器分析が精度、速度などから最も有効な分析手段となる。したがって一般的によく使用される可塑剤の分析手法の概要をまとめると、図-1 のようになる。

一方前述(3)の場合、極微量の存在では、機器分析以前の、溶剤の純度、使用器具等あるいは抽出、濃縮の過程に充分の注意と検討の必要なども指摘されている。可塑剤の分析についての研究はかなりされており、以前にもまとめた^{1),2)}が、最近の研究も多く、また今後の研究の余地もあり、よく使用される各種のクロマトグラフィーあるいは分光分析を中心として、改めてその概要をまとめることとする。

2 可 塑 剤 の 抽 出

PVC コンパウンドなどから可塑剤を分離するには、

図-1 よく使用される可塑剤の抽出、分離、同定、定量法の概要

一度テトラヒドロフランのような良溶剤に全体を溶解、遠心分離により充テン剤、顔料等を除去、メタノールのような沈殿剤を加え、ポリマーを析出、遠心分離、ついで溶剤を留去する方法がある³⁾。この操作を繰り返すと精度は良くなる。しかし実際にはソックスレー抽出器による抽出が便利である。

抽出溶剤としては、可塑剤のみを溶解し、ポリマーを溶解しないものが望ましく、種々研究がなされ、表-1のような溶剤系が良いと報告されている。含有される可塑剤がモノメリックな可塑剤のみであれば、エーテルで充分と思われる。ポリエステル可塑剤のみの場合はメタノールが良いとも報告されているが¹⁰⁾、実際にはモノメリック可塑剤とポリエステル可塑剤の併用例も多く、こうした配合では、表-1 のような重複抽出が適当と考えられる。

なお抽出操作の例をあげると、Robertson ら¹¹⁾は試料 2 g をできるだけ小片とし、ソックスレー (19 mmφ

表-1 可塑剤の抽出に適当な溶剤系と抽出
(ソックスレー) 条件

溶 剤 系 と 条 件	研 究 者
エチルエーテル, 1 晩浸セキ, ついで 6~7 hr 抽出	Haslam ら ⁹⁾
エチルエーテル, 上記と類似の条件	Thinius ⁵⁾ , Doebling ⁶⁾ Haase ²⁾ , 林ら ⁸⁾
エチルエーテル 6 hr ついでメタノール 18 hr	Haslam ら ⁹⁾
エチルエーテル 15 hr ついでメタノール 8 hr	Clark ⁹⁾
エチルエーテル 4 hr ついで四塩化炭素/メタノール (2/1) で 4 hr	Robertson ら ¹¹⁾

×90 mm, フラスコ 100 ml, マントル 100 W) に入れ, 1 回に 50 ml の溶剤を使用している。著者らもこれに近い条件で行なっている。

抽出について, 溶剤を蒸発除去し, 分離, 同定を行なうが, エーテル, テトラヒドロフランなどの蒸発には, 危険防止の注意が必要なことはもちろんである。また溶剤を蒸発すると, ポリマーなどが沈殿してくる場合, 他の溶剤で可塑剤のみを溶解し, 濃縮を繰り返して精製することもある。

3 可塑剤混合物の分離と同定

フィルム, レザー, コンパウンドなど, 軟質 PVC に使用されている可塑剤は, 単一組成である場合よりも, 二種以上の可塑剤の併用が多い。この分離と定量には各種のクロマトグラフィーが研究されている。また同定として, 赤外分光分析を初め, いくつかの方法が検討されている。

3.1 ペーパークロマトグラフィー (PC)

簡単な装置で, 少量の試料ですむことから, 定性的な目的で使用されることも多い。可塑剤の PC は Burns ら¹²⁾がすでに 1955 年ころから研究している。近年 Braun らが展開溶剤について, また数十種の可塑剤の R_f 値について詳細に研究し^{14), 15)}, まとめている¹³⁾。また二塩基酸エステルの場合, アルコールの炭素数が二つ異なれば, はっきり分離できるとしている¹³⁾。

3.2 薄層クロマトグラフィー (TLC)

TLC は PC に比し, 多量の試料の分離が可能であり, 検出, R_f 値を測定後, 各スポットを溶剤で抽出し, 後述の IR などと組み合わせて, 同定することが可能であり, 装置も簡単であることからよく使用される。

可塑剤の TLC は Braun ら^{13), 15)}, Peereboom¹⁶⁾, Jaminet¹⁷⁾, Haase ら^{18), 19)}, 笠原ら²⁰⁾など多くの研究者により検討され, さらに Hugos²³⁾ はプレート, 展開溶剤, 検出の方法について, 従来報告された 31 の文献をまとめている。プレートにはほとんどがシリカゲルを用いている。

後述の GLC の普及した現在においても, TLC がよ

く用いられる理由の一つは, GLC ではむずかしいエポキシ化大豆油^{21), 22)}, あるいはポリエステル可塑剤²¹⁾ のような高分子量の可塑剤の分離, 定量に有効なことである。

実際の操作の例をあげると Braum ら^{13), 15)} はシリカゲル G をプレートとし, 可塑剤を 1~5% ベンゼン溶液として, メチレンクロリドで展開し, 展開は 20~30 min, 距離 10 cm 以内で行ない, 発色は五塩化アンチモン²⁴⁾の 20 vol% CCl_4 溶液をスプレーする方法で, 発色しない場合は紫外線下におくとスポットが現われる。またヨウ素ガスにさらしてもスポットが見られるとしている。

分枝と直鎖のアルキル基を持つ異性体のエステルの分離に尿素付加物を応用した例, すなわち尿素を含む酸化アルミニウムプレートをを用いた Hagen の研究²⁴⁾もある。

応用例としては, チーズの表面のポリ酢酸ビニルコーティング中の可塑剤の分析²⁵⁾, 植物中に存在するフタル酸

表-2 混合可塑剤の LC による分離²⁶⁾

溶 出 剤	フラクション	可 塑 剤
CCl_4	1	Cereclor ^{注1}
	2	—
	3	—
	4	Mesamoll ^{注2}
CCl_4 +2% DiPrE ^{注6}	5	—
	6	TCP
	7	DBP
	8	—
CCl_4 +5% DiPrE	9	DBS
	10	—
	11	—
	12	—
CCl_4 +2% アセトン	13~16	—
CCl_4 +5% アセトン	17	DEDB ^{注3}
	18	—
	19	Abrac A ^{注4}
	20	—
CCl_4 +7.5% アセトン	21	—
	22	—
	23	PPS ^{注5}
	24	※ コン跡
TCP, DBP の再分離 CCl_4 +ベンゼン 1/1	(フラクション 6.7) 1~3 --- 4~5 DBP 6~8 --- 9~10 TCP	

- 注 1. 塩素化炭化水素
2. スルホン酸アルキルエステル
3. ジエチレングリコールジベンゾエート
4. エポキシ化油
5. ポリ (プロピレンセバケート)
6. ジイソプロピルエーテル

エステル分離⁸³⁾など多数の報文がある。

3.3 カラムクロマトグラフィー (LC)

いわゆる液体クロマトグラフィーとして研究されている。TLC よりも試料が多く分取される点で、また分離が良く行なわれる点ですぐれているが、時間を要することが難点であろう。

古くは Sease²⁶⁾ の研究もあるが、Cachia ら²⁷⁾ ついで Criddle²⁸⁾ が詳しく研究している。Criddle²⁸⁾ はセライト 545 とシリカゲルの等量混合物を用い、溶剤は表-2 とし、0.5 g の可塑剤混合物を分離し、同じく表-2 の結果を得、DBP と TCP はさらに操作を繰り返し、よく分離している。

また Crowo²⁹⁾, Logotti²¹⁾ はアルミナを用いている。

最近では高速クロマトグラフィーが開発され、Major ら³⁰⁾ によりフタル酸エステルへの応用も検討されている。

3.4 ゲルクロマトグラフィー (GPC)

gel permeation chromatography といわれており、高分子物質の分離、分子量分布の測定などに应用されている。その原理は充分に明確にはされていないが、大きい分子が先に溶出される^{32), 33)}。こうしたことから、GLC では不可能であり、TLC あるいは LC では必ずしも充分とはいえない高分子量可塑剤への応用が考えられる。

Schroeder³¹⁾ はポリ (プロピレン アジペート) と D OA の分離を、25~100 mμ の Sephadex Gel LH-20 を用いた GPC により検討している。また Hallwachs ら³⁴⁾ はポリエステル可塑剤-エポキシ化アミノ油-DIDP, ポリエステル可塑剤-エポキシ化アミノ油-DOP などの分離を、Alliet ら³⁵⁾ はポリスチレン中の可塑剤の分析を GPC を用いて検討している。

3.5 ガスクロマトグラフィー (GLC)

耐熱性の良好な保持相の開発とともに、高沸点である可塑剤の分離、定量に GLC は最も便利な方法となっている。

可塑剤の GLC については 1957 年に Lewis ら³⁶⁾ ついで Adlard ら³⁷⁾, Bassmir ら³⁸⁾ により、また 1960 年に入り、シリコンゴムまたはグリースおよび耐熱性ポリエステルを保持相とする研究が、Cook ら³⁹⁾, Sharpless⁴⁰⁾, Esposito⁴¹⁾, Komers⁴²⁾, Rudenko ら⁴³⁾, Wandel ら⁴⁴⁾, Kelly⁴⁵⁾ により行なわれた。

とくに Zulaica ら^{46)~49)} はシリコンゴム SE-30 を非極性保持相、また ネオペンチルグリコール-セバシン酸ポリエステルを極性の保持相とし、フタル酸、アジピン酸など各種二塩基酸およびリン酸のメチルからノニルまでのエステルについて検討している。非極性で分かれがたい場合は極性で分離しうること、また保持容量あるいは Kovats の指数 I_R と分子構造の関係を検討し、

I_R は溶解度パラメーターのように加成性があるとし、各原子団についてその値を求め、分子構造から I_R あるいは保持容量の推定が可能であると報告している。

また単に分析だけでなく、著者らは可塑剤の蒸気圧あるいは蒸発エネルギーの推算にも応用できることを報告している⁵⁰⁾。

なお GLC における検出器と微量分析の関係については後述する。

3.6 昇温ガスクロマトグラフィー (PTGLC)

分子量の大きく異なる可塑剤、たとえば DHP, DOP, DIDA が併用されたような場合、分析に長時間を要し、また高分子量になるほどピークがブロードになり定量の精度も低下する。こうした場合 PTGLC は有効である。

可塑剤の PTGLC は Esposito⁴¹⁾ らにより行なわれ、DMP から DOS までを 210°C から 290°C までで、シリコーングリースを保持相とし、4°C/min の昇温速度で、良く分離している。著者らも 280°C までで DTDP (MW 530) までは分離している。最近では Krishen⁵¹⁾ も図-2 のように 330°C まで昇温している。

3.7 熱分解ガスクロマトグラフィー (PGLC)

PVC コンパウンドから可塑剤を抽出することなく、そのまま、小片を PGLC の熱分解装置に入れ、可塑剤を瞬間的に蒸発させる。カラムその他は前述の GLC と同じである。この方法は Zulaica⁴⁶⁾ らにより検討された。精度は充分とはいえないが、抽出操作が省略できる点は便利である。

またより高温の 600°C で、プラスチックの PGLC が O' Mara⁵²⁾ により研究されている。この場合は可塑剤

1. テトラヒドロフラン	8. プチルフタルルブチルグ
2. クエン酸トリエチル	リコレート
3. メチルフタルルエチルグ	9. BBP
リコレート	10. リン酸トリオクチル
4. エチルフタルルエチルグ	11. DOA
リコレート	12. DOP
5. DBP	13. DOZ
6. DBS	14. DOS
7. アセチルクエン酸トリブチル	15. DnDP

図-2 PTGLC による可塑剤の分離⁵¹⁾

であるフタル酸エステルも熱分解され、DHexP (フタル酸ジヘキシル), DOP, DCapP (フタル酸ジカプリル), DIDP, BBP ではそれぞれのアルキル基に相当するオレフィンが生成する。また BBP ではブチルのほかにベンジルクロリドが認められている。

3・8 加水分解あるいはメタノリシスと GLC

DIDP, DTDP など分子量の大きいエステル,あるいはポリエステル可塑剤の分析において,加水分解あるいはメタノリシスにより,アルコールあるいはグリコールとし,二塩基酸は酸,塩あるいはメチルエステルとし,各種のクロマトグラフィーを応用し,分離,同定が行われている。

GLC では Braun¹³⁾, Krichen⁵¹⁾, Percival⁵³⁾ など, PC では Braun¹³⁾, Clark ら⁹⁾, TLC では Braun ら¹⁸⁾,⁵⁴⁾, LC では Clasper ら⁵⁵⁾による報告他がある。

3・9 赤外分析 (IR)

各種クロマトグラフィーにより分離後の各フラクションの同定には,IR が最も有効であり,かつ広く利用されている。一般的可塑剤の IR は報文にもある²⁸⁾,⁵⁶⁾,⁵⁷⁾が,著者ら²⁾も現在日本で使用されている主要可塑剤三十数種の IR を報告した。こうしたスペクトルから,可

塑剤の種類をチェックし, GLC など改めて確認できる。

一方,未知の可塑剤について,得られた IR の特性吸収帯を利用し,可塑剤の種類を検索する方法が研究され, Crowo²⁹⁾, 鎌田ら⁵⁸⁾により紹介されている。また近年小椋ら⁵⁹⁾は系統的識別図としてまとめており,実用上便利であり,すでに紹介もしているが¹⁾,²⁾,改めて図-3に紹介する。

軟質 PVC では透明なコンパウンド,フィルムなどであれば,一度 THF に溶解し,ガラス板上で 20~40 μ 程度のフィルムになるよう蒸発させ,そのまま IR により,大よその可塑剤の見当はつけられる。しかし数 PH R 使用されている 2 次可塑剤では,抽出およびクロマトグラフィーなどによる分離によらなければ正確ではない。

とくには GLC の項には記さなかったが,分取クロマトグラフィーも IR と組合せでよく使用され,一般化されている。

また 700~250 cm^{-1} の遠赤外での検討が, Hummel⁶⁰⁾, Zilio-Grandi ら⁶¹⁾により行なわれ,特に分枝異性体間の区別に適当な方法とされている。

注 (1) 数字は吸収帯の波数 (cm^{-1}), (2) S.M.W. はそれぞれ吸収帯の強度, 強, 中, 弱を示す

図-3 赤外線吸収スペクトルによる可塑剤の系統的識別図⁵⁹⁾

3・10 紫外分析 (UV)

芳香族の検出には有効であるが、フタル酸エステル間の識別は困難な場合が多い。しかしフタル酸エステルの種類がわかっているとき、たとえば食品包装用フィルムからの食品類似溶液への溶出などにおける微量定量など、あらかじめ検量線を求めておけば、有効な定量分析法として使用できる^{(21),(62)~(64)}。

3・11 磁気分析 (NMR)

Zilio-Grandi ら⁽⁶¹⁾、また最近では Mansfield⁽⁶⁵⁾ によって検討されている。PVC コンパウンドのまま迅速に測定でき、また特性上、分枝異性体の区別が可能であるとともに、エステルの構造が既知の場合、単一可塑剤のみ使用した PVC コンパウンドでは、可塑剤濃度を ±0.5% で定量できると報告されている。

3・12 質量分析 (MS)

可塑剤の MS は後述の GC-MS と関連し、最近注目されている。

まず、可塑剤の質量スペクトル (MS) とフラグメンテーションの関係については、Sharkey ら⁽⁶⁴⁾、McLafferty ら⁽⁶⁹⁾、Djerassi ら⁽⁷⁰⁾、Gross ら⁽⁸⁵⁾によって研究されている。例として DOP の MS を図-4 に示す⁽⁷³⁾。

またフタル酸エステルのフラグメンテーションの概要を図-5 に示すが、DBP 以下と DHexP 以上ではやや異なる⁽⁷²⁾。以上から m/e 149 からフタル酸を、また I, II の m/e からアルキル基を推定することが可能となる。以上のように適当な m/e をキイとして、可塑剤の同定が容易にできる。

最近 Fales ら⁽⁷¹⁾ は電子衝撃法 (EI) よりも、化学イオン化法 (CI) が幾何異性体をよく識別できることを、イソブタンを用いた研究から結論している。

3・13 ポーラログラフィー

可塑剤は主として二塩基酸または三塩基酸のエステルであり、加水分解により塩として、ポーラログラフィーによる分析が可能であり、Eijolka⁽⁶⁶⁾、Traxton⁽⁶⁷⁾ らの報告がある。

図-4 DOP の質量スペクトル

図-5 フタル酸エステルのフラグメンテーション

また Woggon ら⁽⁶⁸⁾は DOP をニトロ化し、生成するニトロフタル酸をポーラログラフィーにより分析し、 $0.5 \mu\text{g/ml}$ (ニトロフタル酸として) まで測定可能であることを報告し、可塑化 PVC からのフタル酸エステルの溶出量の定量などに応用している。

4 微量溶存する可塑剤の検出、定量

食品包装容器あるいは医療器具などに用いられる軟質 PVC からの可塑剤、特にフタル酸エステルの微量の溶出の有無、また河川など自然環境において水への溶出量が著しく小さく、その上、生分解の結果として、存在するとしてもきわめて微量の、検出と定量が検討されてきた。もちろんフタル酸エステルの存在の有無と安全性、生因、環境への影響などの関係については、分析とはまた別の問題であり、これらについては文献^{(1),(2),(74)~(77)}を参照されたい。

ところで、こうした微量の分析に関しては、特別の注意と、場合により特定の機器を必要とするので、ここで項を改めて紹介したい。

4・1 抽出と濃縮

濃度が ppm あるいはそれ以下の ppb (10^{-9}) の単位の検出と定量ではとくにコンタミネーション (汚染) に特別の配慮が必要であり、配慮の不足がしばしば誤った結論を導くことは、多くの研究者により指摘されている。すなわち、現在のように広くプラスチックが使用され、可塑剤を含むものも多く、特に軟質 PVC などが、直接分析機器に使用されているのみでなく、溶剤、試薬類の製造、精製、輸送などの過程でのコンタミネーションの可能性は多い。イオン交換水中に ppb の単位で存在することもある⁽⁸¹⁾。また数 ppb あるいはそれ以下 (こ

した微量分析の意味の有無は別として) の分析では、室内の空気からのコンタミネーションにも配慮が必要であり、濃縮などでの不用意な減圧操作が分析値に影響することもある。いずれにせよ、後述の GLC 上に、ブランクでわずかも検出されたとすれば、操作、溶剤、試薬、機器に何らかの欠陥があると考えねばならない。また試料の採取にもプラスチック製の容器、コーティング、パッキング、などは、一切さける必要がある。

水中からの可塑剤の抽出にはジエチルエーテル⁷⁸⁾、*n*-ヘキサン⁷⁹⁾、⁸⁰⁾、メチレンクロリド⁷²⁾などが使用される。著者らは PCB 定量用のジエチルエーテル(市販)を使用している。

(市販特級エーテルには安定剤として有機イオウ系化合物が入っているため、使用する 200 ml エーテルが、50 µl に 4,000 倍濃縮を受けるので、蒸留しないと黄色残分が生じる)

図-6 フタル酸エステルの分析操作⁷⁸⁾

図-7 K-D 濃縮器の概略

抽出、濃縮の操作の例として、片瀬ら⁷⁸⁾の用いた方法を図-6 に示す。

濃縮には PCB の分析によく使用される、図-7 に示したような K-D (Kuderna-Danish) 濃縮器が良いようで⁷⁹⁾、著者らの研究室でもこれを使用している。

濃縮は試料の量にもよるが、通常数百ないし数千倍くらいまでで行なわれているようである。

またフタル酸エステルは PCB のように複雑な混合物ではなく、GLC 上にも単一ピークとして得られる (DBP, DOP など) ことが多く、したがって PCB の分析⁸⁰⁾に用いられるクリーンアップを常に必要とすることはないと思われるが、キョウ雑物の多い場合有効な手段となる⁸⁰⁾。

4.2 高感度ガスクロマトグラフィー

可塑剤、主としてフタル酸エステルの上記のような微量分析にはほとんど GLC が用いられている。ここで問題となるのが検出器の感度である。

通常最も良く使用されている熱伝導型検出器 (TC D) では感度が不足する場合が多い。水中のフタル酸エステル濃度 0.01 ppm 程度までは、水素炎イオン化検出器 (FID) による検出が可能であり、濃縮率にもよるが、0.001 ppm までも条件により検出しようである。0.001 ppm すなわち 1 ppb あるいはそれ以下の濃度の検出、定量には検出器として、電子捕獲型検出器 (ECD) が良く使用されている。Thomas⁸⁰⁾ は ECD によるフタル酸エステルの検出、定量に関し検討し、100 ないし 1000 ng (10^{-9} g) をこえる濃度ではよく濃度とピーク面積が直線となること、また検出限度は BPBG (ブチルフタルルブチルグリコレート) では 1 ng、フタル酸ジアルキルでは 10 ng と報告している。

最近では、前述の質量分析器 MS を GC の検出器として使用する GC-MS が検討され、多成分の混合物中にフタル酸エステルが存在する場合の有効な分析法となっている。すなわち DOP では図-4.5 (前出) のように m/e : 279, 167 あるいは 149 を用い、また DBP では m/e : 223, 205 あるいは 149 を用い、検出、定量についての検討が行なわれている⁷²⁾。応用例としては、Hites⁷²⁾ が河川水中の 1 ppb 前後の DOP の定量⁷²⁾、Thomas⁸⁰⁾ による大気中の極微量の DBP など定量⁸⁰⁾、林ら⁸³⁾による植物中の天然フタル酸の検出など多くの研究がある。

また感度の点から、化学イオン化法 MS と GLC の結合による極微量の定量は今後の研究課題となる。

以上のように、1 ppb あるいはそれ以下の濃度の定量も可能であるが、低濃度になるほど、分析中のコンタミネーションによる誤差が大となり、あるいはまったく誤った値を出す危険性が増大することを改めて強調したい。

(昭和 48 年 5 月 11 日受理)

文 献

- 1) 塩ビ食品衛生協議会編 “プラスチック 添加剤の衛生性”, p. 147 (1970), 幸書房, 東京
- 2) 村井編 “可塑剤, その理論と応用” p. 619 (1973), 幸書房, 東京
- 3) 飯田, 第 11 回 高分子 夏季大学テキスト, p. 225 (1963)
- 4) J. Haslam, W.W. Soppet, *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 33 (1948)
- 5) K. Thinius, “Analytische Chemie der Plaste”, (1952), Springer
- 6) H. Doehring, *Kunststoffe*, **28**, 230 (1938)
- 7) H. Haase, *Kaut. Gummi Kunst.*, **20** (9), 501 (1967)
- 8) 林, 山本, 本山, 高化, **16**, 745 (1959)
- 9) A.D. Clark, G. Bazil, *Brit. Plast.*, **31**, 16 (1958)

- 10) W.C. Wake, "The Analysis of Rubber and Rubber like Polymer", (1958) McLaren, London
- 11) M.W. Robertson, R.M. Rowley, *Brit. Plast.*, **33**, 26 (1960)
- 12) W. Burns, *J. Appl. Chem.*, **5**, 559 (1955)
- 13) D. Braun, *Advan. Chem. Ser.*, **48**, 95 (1965), Amer. Chem. Soc.
- 14) Idem, *Kunststoffe*, **52**, 2 (1962)
- 15) Idem, *Gummi-Asbest-Kunststoffe*, **18**, 686 (1965)
- 16) J.W.C. Peereboom, *J. Chromatog.*, **4**, 323 (1960)
- 17) F. Jaminet, *Il Farmaco*, **18** (12), 633 (1963); *Chem. Abstr.*, **60**, 8191 (1964)
- 18) H. Haase, *Gummi-Kaut. Kunst.*, **21** (1), 9 (1968); *Chem. Abstr.*, **68**, 60086 (1968)
- 19) J.H. Rau, H. Haase, *Melliand Textilber*, **46**, 1317 (1965)
- 20) 笠原, 木下, 柴田, 高橋, 色材, **38**, 312 (1965)
- 21) I. Ligotti, R. Piacentini, G. Bonomi, *Rass. Chim.*, **16** (1), 3 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 2005 c (1964)
- 22) Z. Ronen, *J. Chromatog.*, **55** (2), 422 (1971)
- 23) H.J. Hugos, *EDA By-Line*, No. 3, p. 128 (Nov. 1972)
- 24) E. Hagen, *Plaste Kautschuk*, **15** (8), 557 (1968)
- 25) J.W.C. Peereboom, *Neth. Milk & Dairy J.*, **20**, 48 (1966)
- 26) J.W. Sease, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 3630 (1948)
- 27) M. Cachia, D.W. Southwart, W.H.J. Davison, *J. Appl. Chem.*, **8**, 291 (1958)
- 28) W.J. Criddle, *Brit. Plast.*, **36**, 242 (1963)
- 29) J.A. Crowe, *Brit. Plast.*, **40**, 84 Aug. (1967)
- 30) R.E. Majors, K-70-0066 Proc. Intern. Symp. Advan. Chromatog. 6th, Miami Beach, 406-415 (1970)
- 31) E. Schroeder, W. Mische, *Plaste Kautschuk*, **15** (4), 258 (1968)
- 32) 木村, 島津評論, **25** (2), 77 (1968)
- 33) 大橋, 脇, 与座, 増田, 財津, 大倉, 分析化学, **21** (13), 93 R (1972)
- 34) M.R. Hallwachs, H.E. Hanson, W.E. Link, N.S. Salomons, C.R. Widder, *J. Chromatog.*, **55** (1), 7 (1971)
- 35) D.F. Alliet, J.M. Pacco, *Separ. Sci.*, **6** (1), 153 (1971); *Chem. Abstr.*, **74**, 32265 j (1971)
- 36) J.S. Lewis, H.W. Patton, *Gas Chromatog. Symp. I.S.A., East Lansing* (1957)
- 37) E.R. Adlard, B.T. Withham, "Gas Chromatography" (ed. by D.H. Destry), p. 368 (1958) London.
- 38) R.W. Bassemir, W.E. Rusterholz, *Anal. Abst.*, **6**, 649 (1959)
- 39) C.D. Cook, E.J. Elgood, G.C. Shaw, D.H. Solomon, *Anal. Chem.*, **34**, 1177 (1962)
- 40) N.E. Sharpless, *J. Chromatog.*, **12** (3), 401 (1963)
- 41) G.G. Esposito, *Anal. Chem.*, **35**, 1439 (1963)
- 42) R. Komers, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1549 (1963)
- 43) B.A. Rudenko, V.F. Kucherov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1963** (2), 220
- 44) M. Wandel, H. Tengler, *Deut. Lebensm. Rundschau*, **59**, 326 (1963)
- 45) J.S. Kelly, *J. Paint Technol.*, **38**, 302 (1966)
- 46) J. Zulaica, G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **35**, 1724 (1963)
- 47) J. Zulaica, G. Guiochon, *Compt. Rend.*, **255**, 524 (1962)
- 48) J. Zulaica, C. Landault, G. Guiochon, *Bull. Soc. Chem. France*, **1962**, 1294
- 49) J. Zulaica, G. Guiochon, *Bull. Soc. Chim. France.*, **1963**, 1242
- 50) 調子, 谷, 赤染, 油化学, **17**, 461 (1968)
- 51) A. Krishen, *Anal. Chem.*, **43** (8), 1130 (1971)
- 52) M. O'Mara, *J. Polymer Sci.*, **A-1**, 8, 1887 (1970)
- 53) D.F. Percival, *Anal. Chem.*, **35**, 236 (1963)
- 54) D. Braun, H. Geenen, *J. Chromatog.*, **7**, 56 (1962)
- 55) M. Clasper, J. Haslam, *J. Appl. Chem.*, **7**, 328 (1957)
- 56) G. Guiochon, J. Henniker, *Ind. des Plastiques Modernes*, p. 67 (Juin 1964)
- 57) W. Meise, H. Ostromow, *Kunststoffe*, **54** (4), 213 (1964)
- 58) 鎌田, "高分子実験化学講座", Vol 7, p. 288 共立出版 (1958)
- 59) 小橋, 川和田, 塩化ビニールとポリマー, **9** (2), 18 (1969) 文献 2) 参照
- 60) D. Hummel, *Kunststoffe*, **55** (2), 102 (1965)
- 61) F. Zilio-Grandi, G. Librallesso, A. Perazzolo, G. Sassu, G. Sveglielo, *Materie Plastiche Elastomeri*, **30** (7), 643 (1964)
- 62) 林, 山本, 本山, 高化, **16**, 745 (1959)
- 63) V.A. Balandia et al., *Plast Massy*, **1967** (10), 53
- 64) G. Wildbrett., K.W. Evers, F. Kiermeir, *Z. Lebensm. Unters. Forsh.*, **138** (1) 356 (1968)
- 65) P.B. Mansfield, *Chem. Ind.* (London), **1971** (28), 792
- 66) P. Eijolka, G. Ziebarth, *Plaste Kautschuk*, **11**, 140 (1964)
- 67) M.E. Traxton, *Chem. Ind.*, **1966**, 1613
- 68) H. Woggon, U. Köhler, *Kunststoffe*, **57** (7), 583 (1967)
- 69) F.W. McLafferty, P.S. Gohlke, *Anal. Chem.*, **31**, 2076 (1959)
- 70) C. Djerassi, C. Fenselau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87** (24), 5756 (1965)
- 71) H.M. Fales, G.W.A. Milne, R.S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **43** (13), 1785 (1971)
- 72) R.A. Hites, *Environmental Health Perspectives, Exp. Issue*, (3), 17 (Jan. 1973)
- 73) F.C. Gross, J.A. Colony, *Environmental Health Perspectives Exp. Issue*, (3), 17 (Jan. 1973)
- 74) 村井編, "可塑剤 その理論と応用" p. 159 (1973) 幸書房, 東京
- 75) 赤染, "塩ビ食品衛生セミナーテキスト" 塩ビ食品衛生協議会 (昭 47.11); 近畿化学工業会, 塩化ビニール討論会, 講演要旨集 (昭 47.12. 大阪) 塩ビ食品衛生協議会 会報 (19), 4 (1972)
- 76) 沖, ラバーダイジェスト, **25** (2), 2, (3), 6 (1973)
- 77) H.J. Hugos, FDA By-Line No. 3, p. 81-167 うち毒性については訳塩ビ食品衛生協議会, 技術参考資料
- 78) 片瀬, 磯野, 科学, **42** (7), 407 (1972)
- 79) E.F. Corcoran, *Environmental Health Perspectives Exp. Issue* No. 3, 13 (Jan. 1973)
- 80) G.H. Thomas, *Environmental Health Perspectives Exp. Issue* No. 3, 23 (Jan. 1973)
- 81) 片瀬, 医学のあゆみ **83** (7), 471 (1972)
- 82) 塩ビ食品衛生協議会会報 (22) 45 (1973.3), 食品衛生研究 (1973.2)
- 83) 林, 浅川, 松浦, 日本化学会年会, 予稿集 III, p. 2179 (1968)
- 84) A.G. Sharkey, J.L. Shultz, R.A. Friedel, *Anal. Chem.*, **31**, 87 (1959)
- 85) D. Gross, W. Metasch, *Kaut. Gummi Kunst.*, **24** (10), 532 (1971)
- 86) 厚生省環境衛生局 PCB 分析研究班, 食品衛生研究, **22** (3), 238 (1972)