

688.7
B2

Kemisk-Analytisk Laboratorium

Teknologisk Institut



RAPPORT TIL MILJØSTYRELSEN

LEGETØJS INDHOLD AF VISSE
FARLIGE ORGANISKE STOFFER

Udarbejdet af: Henrik Olsen
lic.scient.
Eva Pedersen
kemotekniker
Nils Henrik Toubro
lic.scient.
TEKNOLOGISK INSTITUT
Kemisk-Analytisk Laboratorium

Marts 1986.

MILJØSTYRELSEN
BIBLIOTEKET
STRANDGADE 29
1401 KØBENHAVN K

INTRODUKTION

Efter anmodning fra Miljøstyrelsen har Kemisk-Analytisk Laboratorium/Teknologisk Institut undersøgt prøver af legetøj for indhold af flygtige organiske stoffer. Inden arbejdet påbegyndtes blev der holdt et styringsgruppemøde med deltagelse af H. Andreasen, Miljøstyrelsen, S.C. Rastogi, Kemikaliekontrollen, P. Møller, Lego A/S, H. Berg, Teknologisk Institut og H. Olsen, TI.

Bl.a. på baggrund af dette møde er undersøgelsen gennemført i følgende faser:

1. Identifikation af afgasningskomponenter i ialt 10 stk. legetøjsprøver ved statisk headspace analyse kombineret med gaschromatografi-massespektrometrisk detektion.
2. Kvantitative bestemmelser af interessante (i miljømæssig sammenhæng) komponenter v.h.a. en diskontinuerlig gasextraktionsprocedure og endelig,
3. Bestemmelse af enkelte afgasningsprodukter ved stuetemperatur i forskellige afgasningsperioder ved en kontinuerlig gasextraktionsprocedure.

I tabel 1 er de i nærværende arbejde undersøgte legetøjsemner listet.

Tabel 1: Fortegnelse over legetøj undersøgt i nærværende arbejde

Prøve nrk.	Type	Fabrikat	Materiale a)	Indkøbsdato
1	Blå gyngest	Fischer Price	Slagfast P.S.	22.11.85
2	Hvid nobret plade	Multe Haaning Plastic	P.S.	22.11.85
3a	Fløjte (pink/grøn)	Ukendt	P.S.	22.11.85
3b	Fløjte (rød/grøn)	Ukendt	P.S.	6.2.86
4a	Hvid sutfeflaske	Bambola	P.E.	22.11.85
4b	Rød tud	Ukendt	P.E.m.20%EVA	22.11.85
5	Hønsringe (grønne)	Ukendt	P.S.	22.11.85
6a	Wrist Watch, orange rem	Hong Kong	P.E.	22.11.85
6b	Wrist Watch, lyserødt ur	Hong Kong	Slagfast P.S.	22.11.85
7a	Hunting Knife, hylster (gul/sort)	Hong Kong	Blød P.V.C	22.11.85
7b	Hunting Knife, håndtag (sort)	Hong Kong	P.S.	22.11.85
7c	Hunting Knife, blad (grå)	Hong Kong	P.E.	22.11.85
8	Tool Set (blå, orange, rød, grøn, gul)	Hong Kong	P.E. (LD)	22.11.85
9a	Vaske-af Babybilledbog	BR-import (1029104)	P.V.C.	22.11.85
9b	Vaske-af Babybilledbot	BR-import (1029104)	P.V.C	6.2.86
10	Legoklodser	Lego	ABS	6.2.86

a) P.S. = Polystyren, P.E. = Polyethylen, EVA = Ethylenvinylacetat, P.V.C = polyvinylchlorid, ABS = Acrylonitrilbutadienstyren, slagfast P.S. = Polystyren indeh. fx polybutadien

EXPERIMENTELT

Identifikation af opløsningsmidler, restmonomere, etc.
ved statistisk headspace kombineret med CCGC/MS-analyse

De statistiske headspace analyser blev udført ved at anbringe en kendt mængde prøve (se Tabel 2) i en 10 ml glasbeholder. Sidstnævnte blev forseglet med et butylgummi septum dækket af et PTFE-lag. Beholderen blev opvarmet i en varmluftsovn til $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$ i 60 min. 1.0 ml af headspace gassen blev udtaget v.h.a. en gastæt sprøjte og derefter undersøgt v.h.a. CCGC/MS-analyse (EI, 70 eV). Repræsentative totalionstrømschromatogrammer er vist i Fig. 1-10. De chromatografiske og instrumentelle parametre er angivet under figurerne.

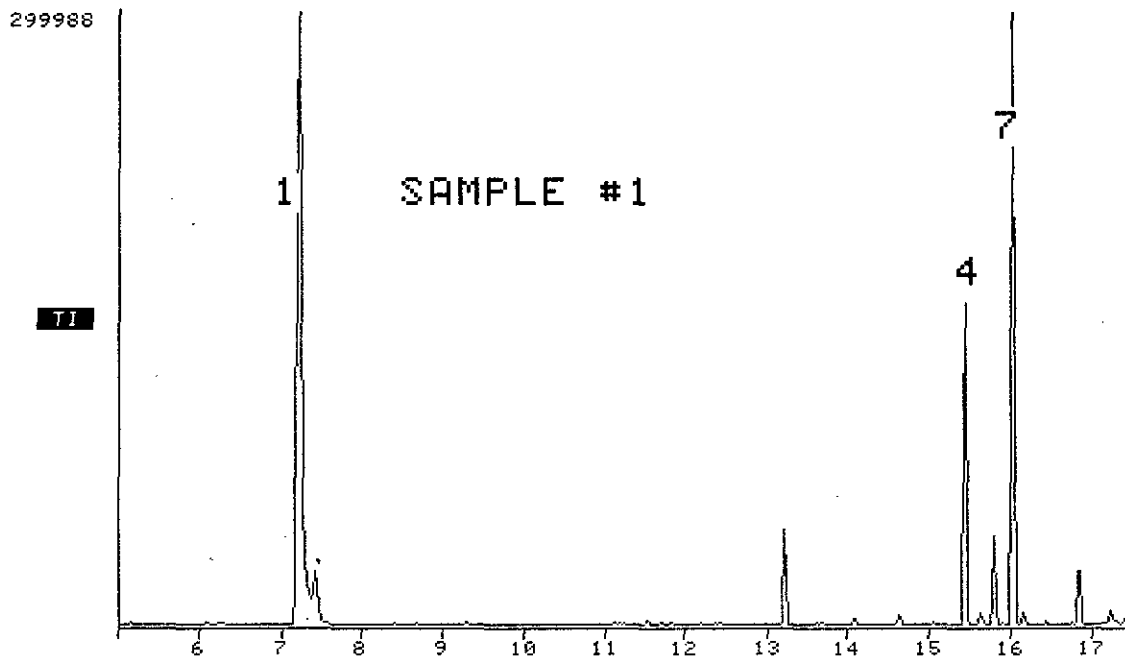
Tabel 2: Anvendt mængde prøve til statiske headspace
 eksperimenter

Prøve mrk.	Volumen af headspace flaske (ml)	Prøvemængde (g)
1	10.0	4.3806
2	10.0	2.9105
3a	10.0	1.3300
4a	10.0	1.2802
4b	10.0	3.0739
5	10.0	4.8735
6a	10.0	1.6246
6b	10.0	3.0473
7a	10.0	1.1863
7b	10.0	3.0976
7c	10.0	1.5591
8	10.0	3.1479
9a	60.0	4.5983
10	10.0	1.9993



NAME LEGETØJ/SAMPLE#1/1H V 120C/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/

FRN 20007



NAME LEGETØJ/SAMPLE#1/1H V 120C/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/

FRN 20007

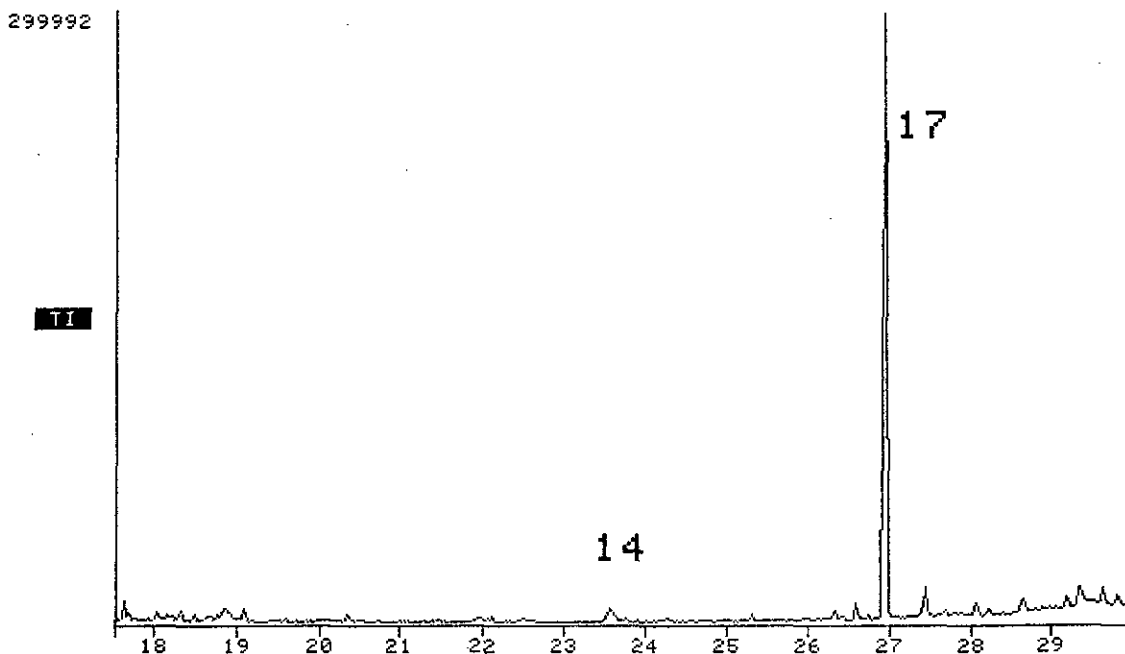


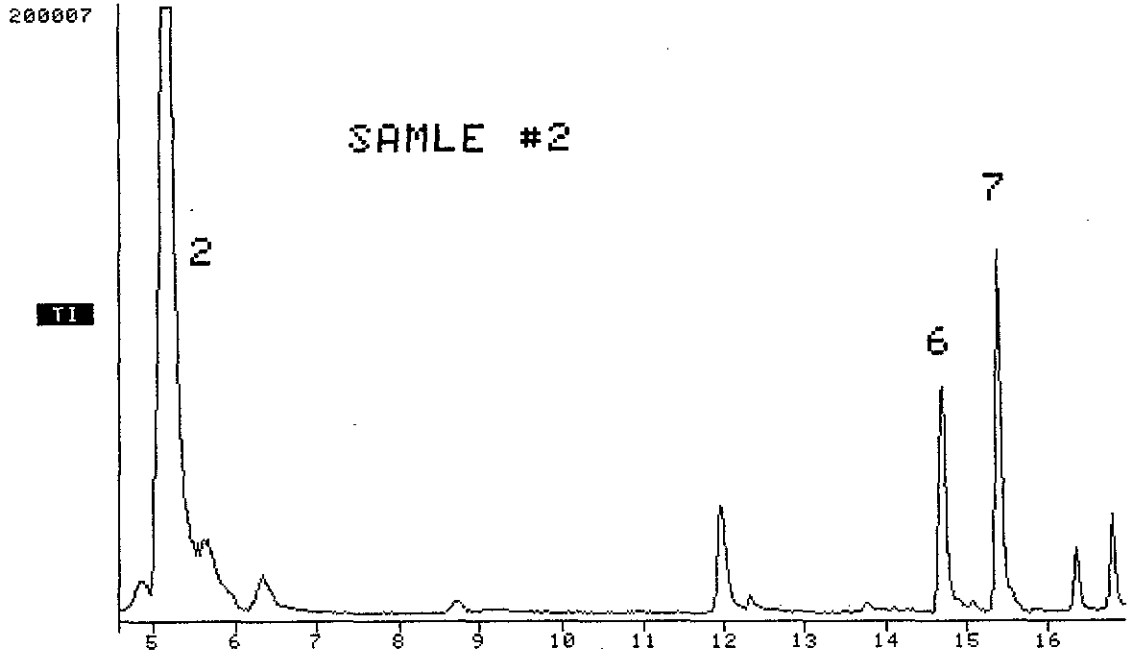
Fig. 1: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 1. Splitløs injektion (1.0 ml, 250°C). Kolonne: 50 m x .31 mm x 1.0 µm fused silica WCOT HPL. Temperaturprogrammering: 0°C(2 min.)-280°C, 10°C/min. Bæregas: Helium. GC/MS/DS: HP 5985B. Interface: Open split. Scanhastighed: 267 amu/sek. (20-350 amu). Electron multiplier: 2000 Volt.

Tabel 3: GC/MS-resultater fra headspace analyse af prøve
mrk. 1

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
1	7.2	Dichlormethan
4	15.5	Ethylbenzen
5	15.6	Xylen
6	15.8	Cyclohexanon
7	16.0	Styren
8	16.2	Xylen
9	16.9	C ₉ H ₁₂ -aromat
10	17.2	α-Methylstyren
11	17.5	C ₉ H ₁₂ -aromat
12	17.6	C ₉ H ₁₂ -aromat
13	19.1	Dichlorbenzen

NAME LEGETØJ/SAMPLE#2/1H V 120C/1ML HS/SPL/SE54/50M/10/1/86
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/1.5

FRN 20008



NAME LEGETØJ/SAMPLE#2/1H V 120C/1ML HS/SPL/SE54/50M/10/1/86
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/1.5

FRN 20008

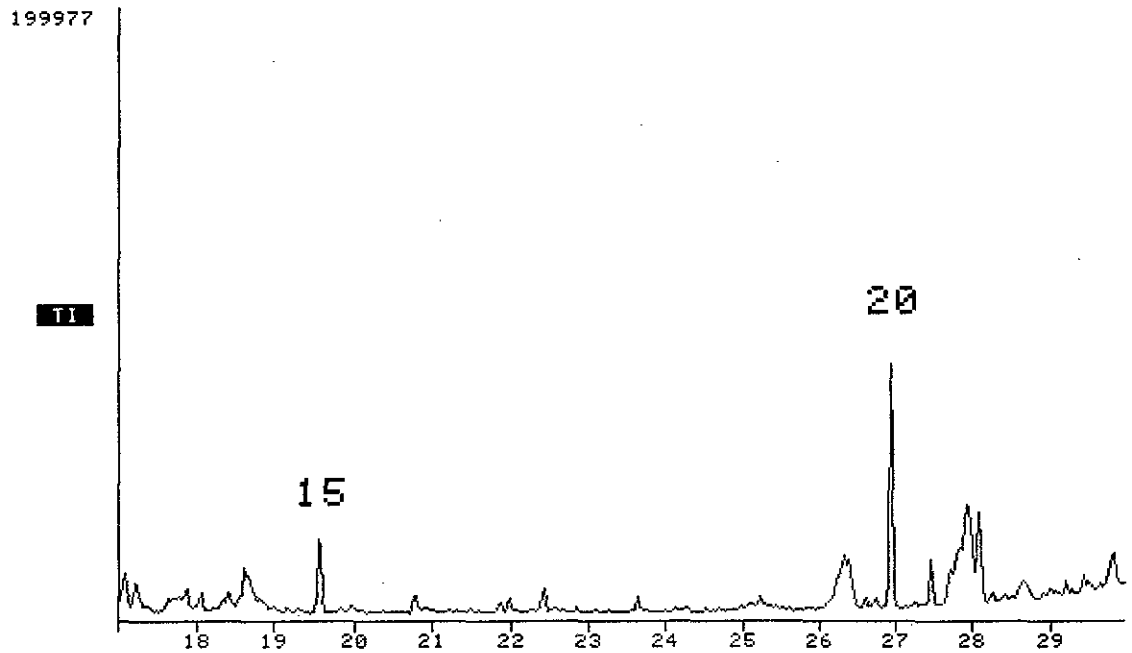


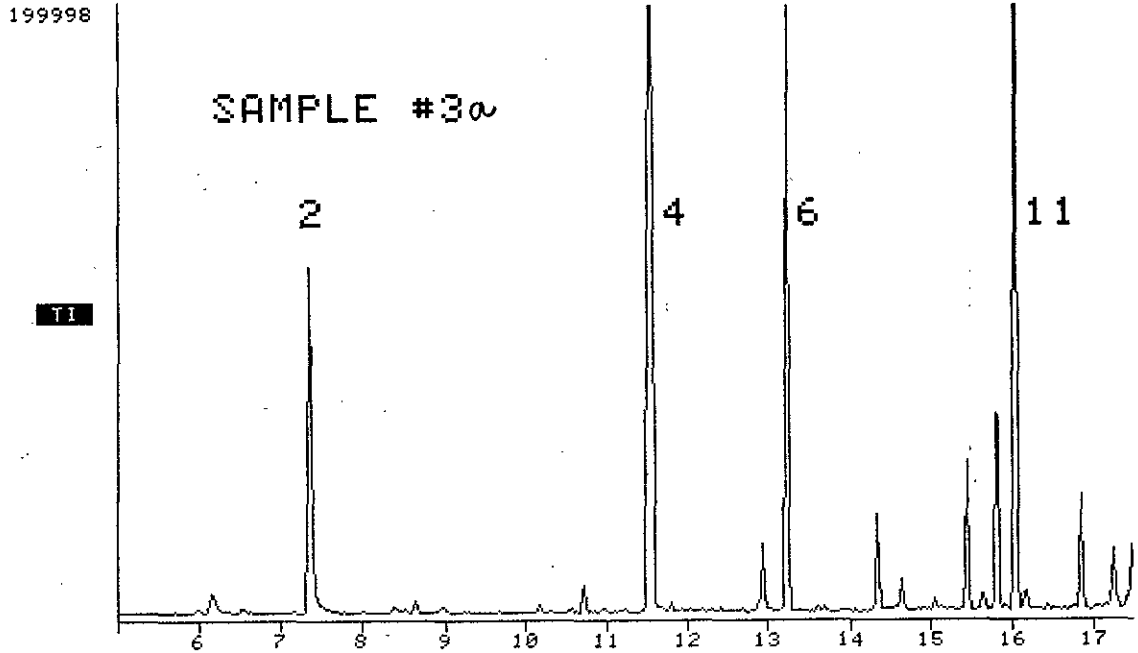
Fig. 2: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 2. De eksperimentelle betingelser er angivet under chromatogrammet i Fig. 1.

Tabel 4: GC/MS-resultater fra headspace gasanalyse af prøve mrk. 2

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
1	4.8	2-Methylbutan
2	5.1	Pentan
4	6.3	Cyclopentan
6	14.7	Xylen
7	15.4	Styren
8	16.3	C ₉ H ₁₂ -aromat
9	16.8	α-Methylstyren, Benzaldehyd
10	17.1	C ₉ H ₁₂ -aromat
11	17.2	C ₉ H ₁₂ -aromat
12	17.9	Methylstyren
13	18.4	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
14	18.6	C ₉ H ₁₂ -aromat
15	19.5	Phenol
16	20.8	Benzoesyre

NAME LEGETØJ/SAMPLE#3/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/

FRN 21001



NAME LEGETØJ/SAMPLE#3/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/

FRN 21001

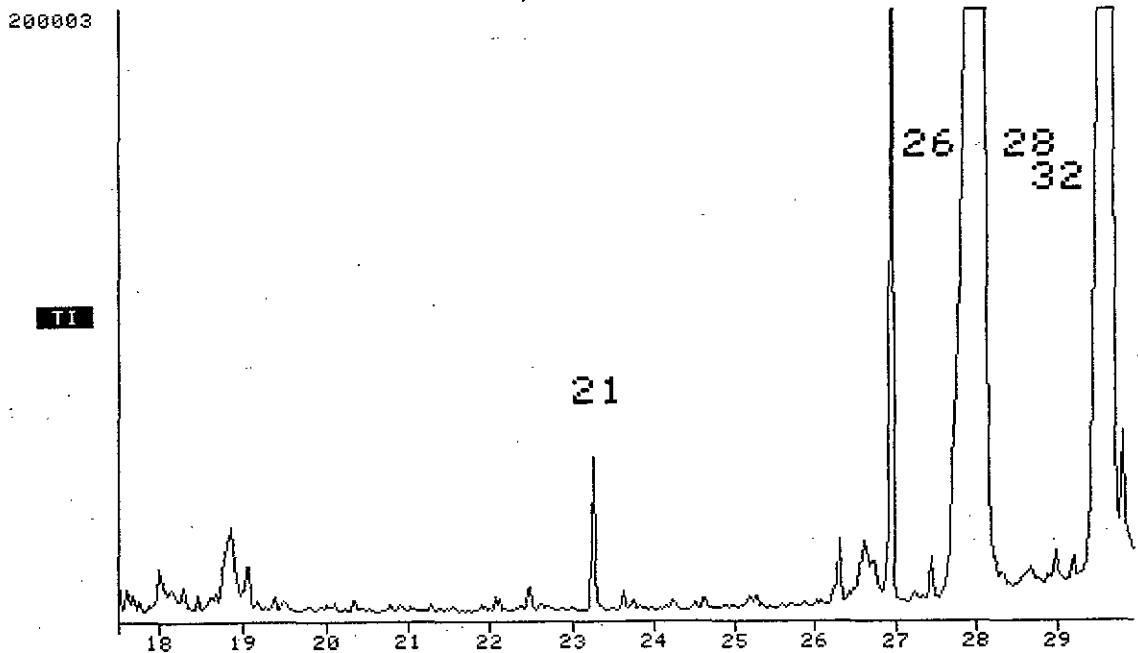


Fig. 3: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 3a. De eksperimentelle betingelser er angivet under Fig. 1.

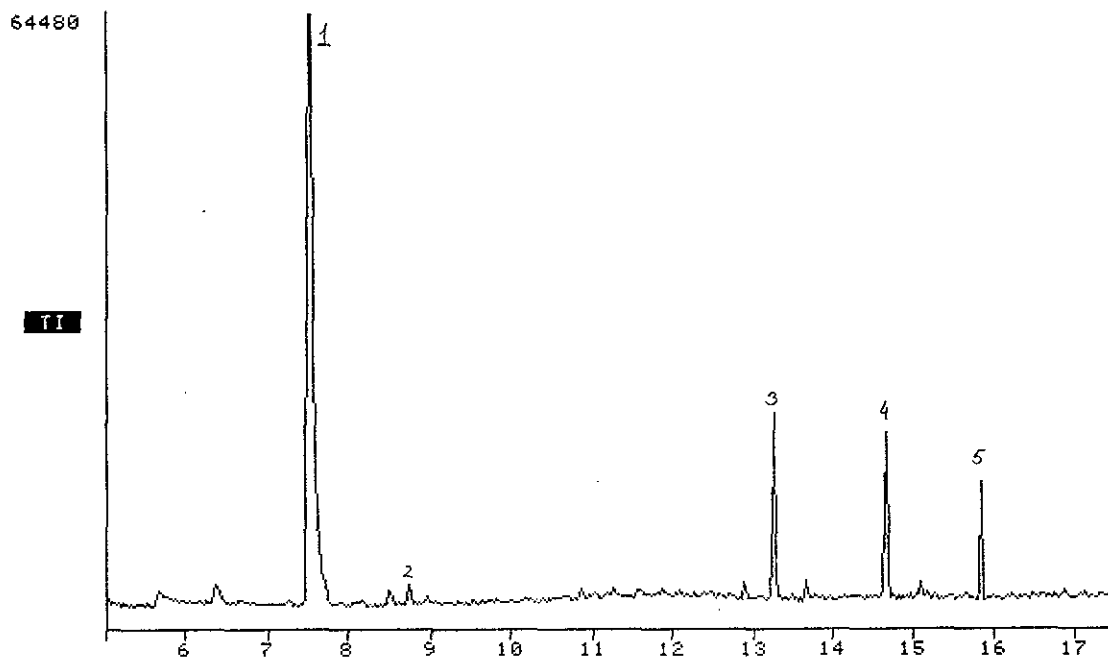


Tabel 5: GC/MS-resultater fra headspace analyse af prøve mrk. 3a

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
1	6.1	Acetone
3	10.7	Tetrachlorkulstof
4	11.6	Trichlorethylen
5	13.0	1,1,2-Trichlorethan
7	14.4	Tetrachlorethylen
9	15.5	Ethylbenzen
10	15.8	Cyclohexanon
11	16.0	Styren
12	16.2	Xylen
13	16.8	C ₉ H ₁₂ -aromat
14	17.3	Benzaldehyd
15	17.5	C ₉ H ₁₂ -aromat
16	17.6	C ₉ H ₁₂ -aromat
17	18.0	C ₉ H ₁₂ -aromat
18	18.8	1-Octanol
19	19.1	Dichlorbenzen
21	23.3	Uidentificeret
28	28.0	Di(2-Ethylhexyl)phtalat
32	29.6	Diocetylphthalat

NAME LEGETØJ/SAMPLE#4/FLASKE/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-200C/010C/M/2000V/20-350AMU/15/

FRN 18002



NAME LEGETØJ/SAMPLE#4/FLASKE/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-200C/010C/M/2000V/20-350AMU/15/

FRN 18002

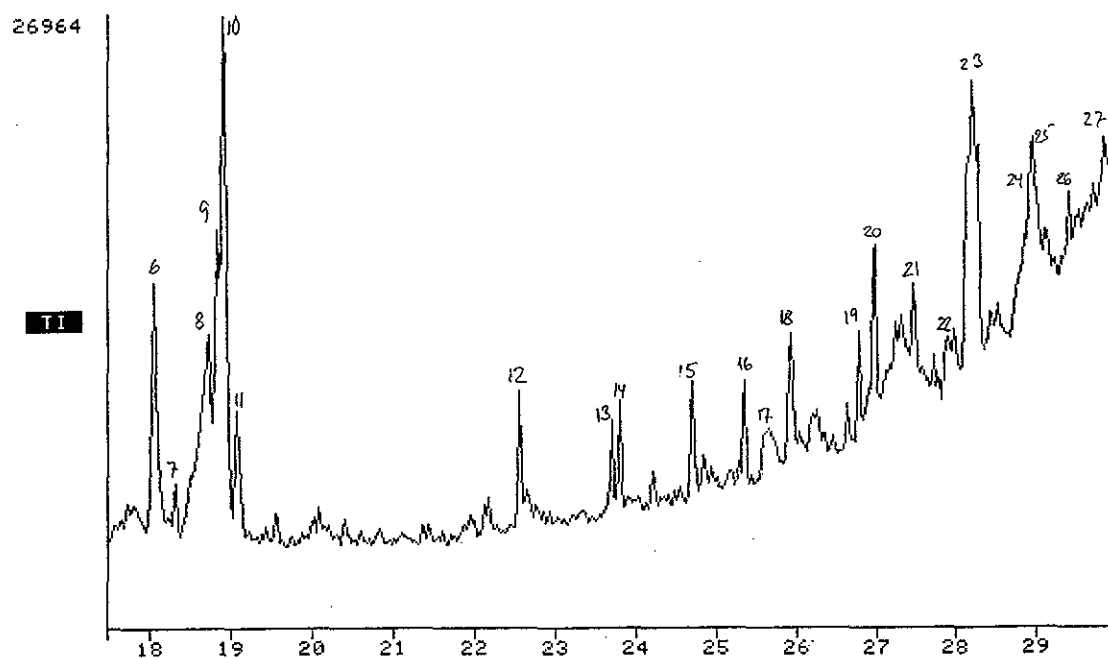


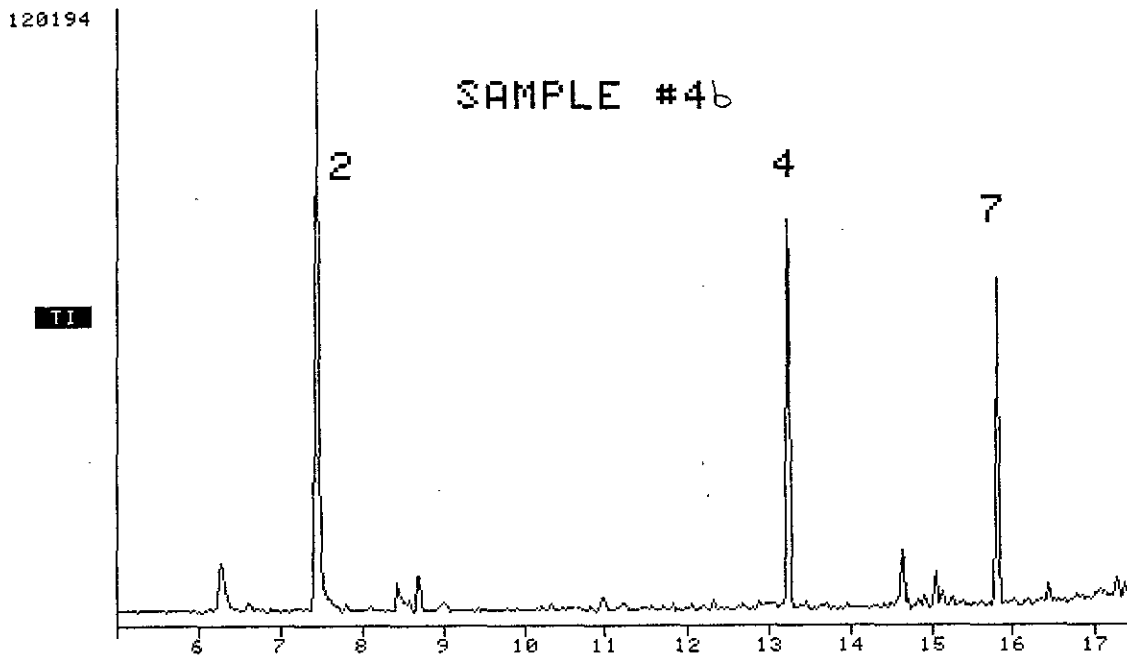
Fig. 4a: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 4a. De experimentelle betingelser er angivet under chromatogrammet i Fig. 1.

Tabel 6a: GC/MS-resultater fra headspace analyse af
prøve mrk. 4a

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
5	15.8	Cyclohexanon

NAME LEGETØJ/SAMPLE#4/1H V 120C/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-200C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/

FRN 21002



NAME LEGETØJ/SAMPLE#4/1H V 120C/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-200C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/

FRN 21002

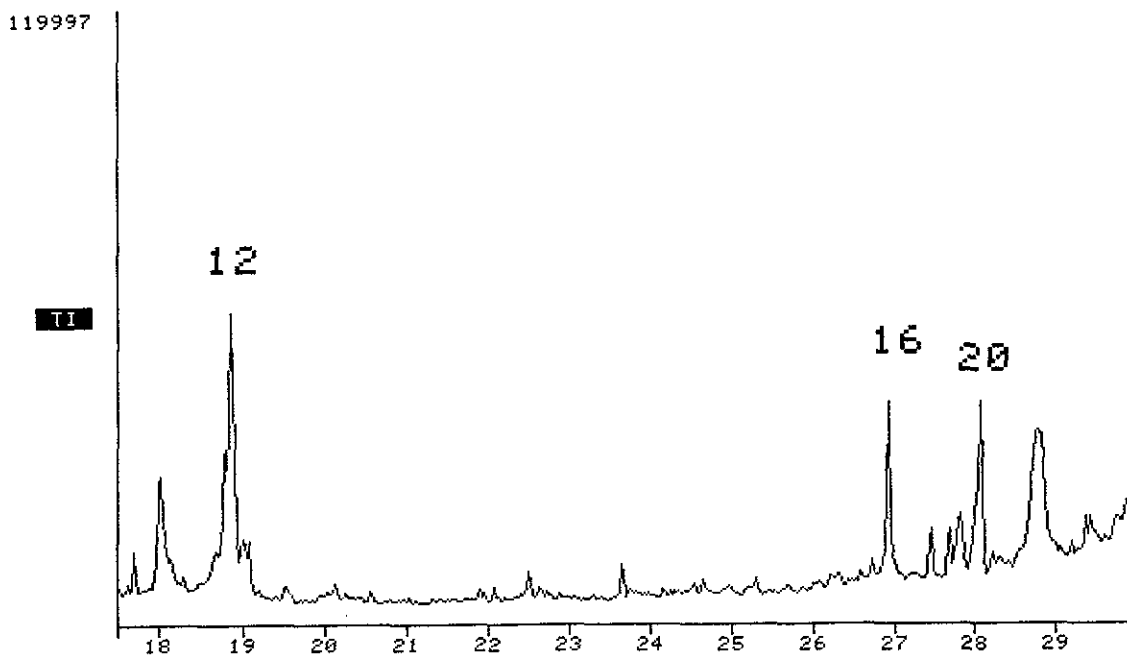


Fig. 4b: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 4b. De eksperimentelle betingelser er angivet under Fig. 1.

Tabel 6b: GC/MS-resultater fra headspace analyse af
prøve mrk. 4b

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
1	6.3	Acetone
7	15.8	Cyclohexanon

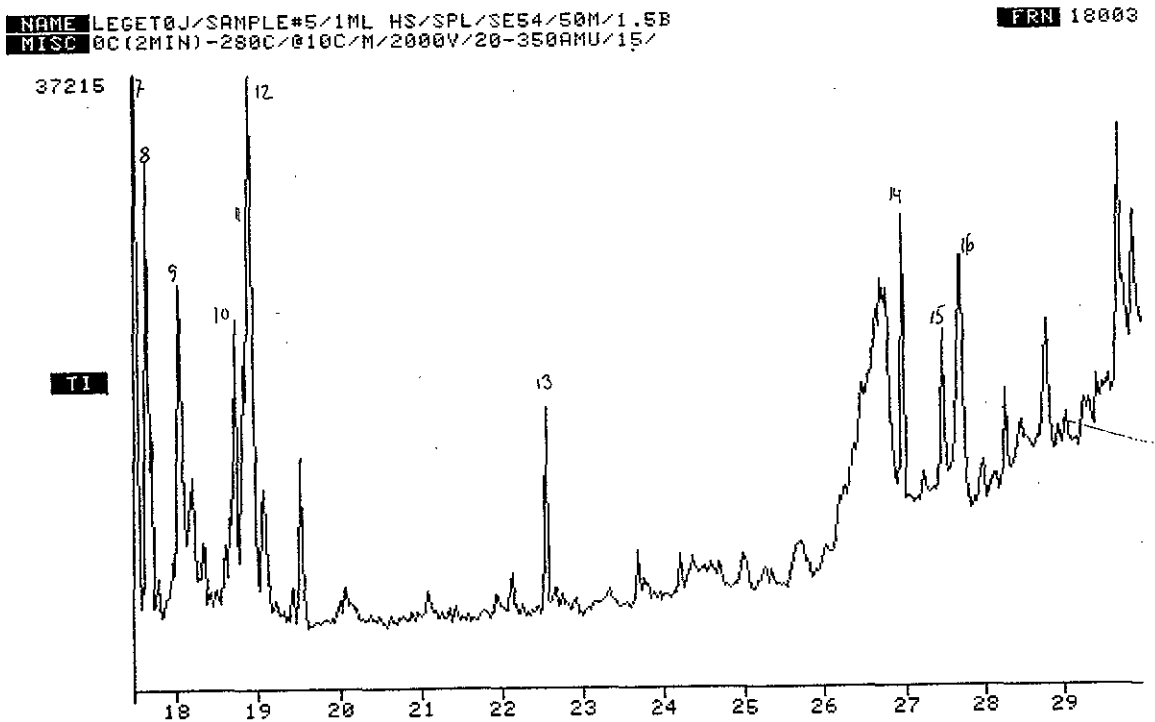
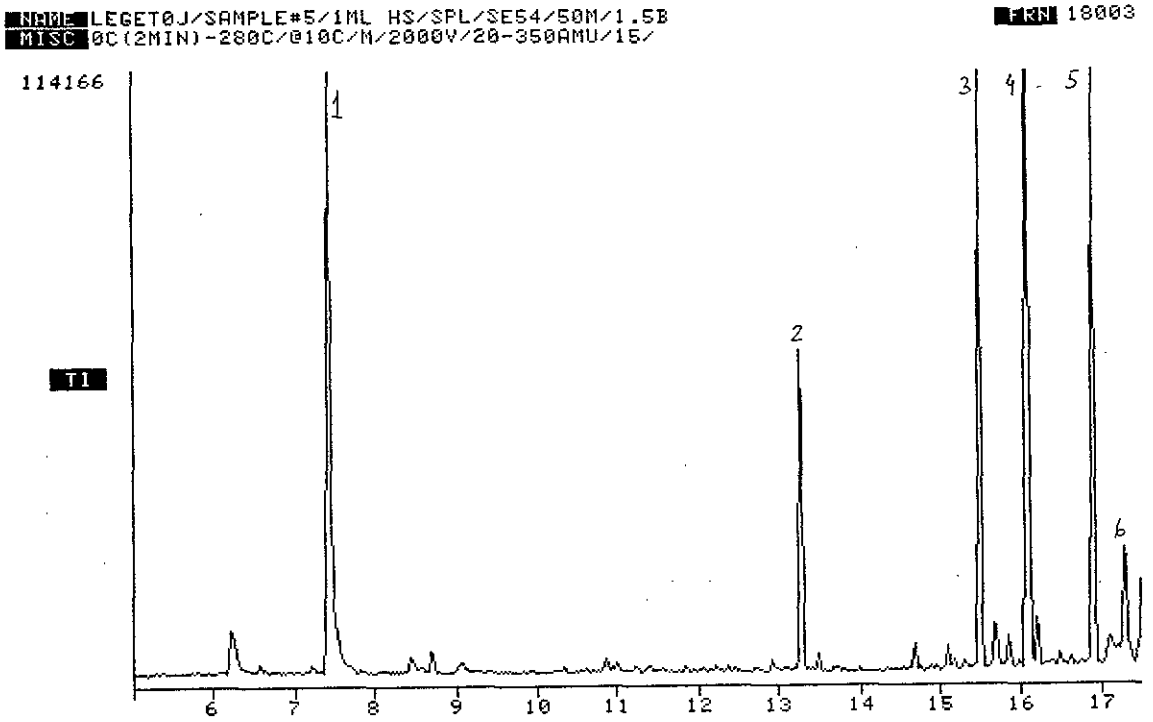


Fig. 5: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 5. De eksperimentelle betingelser er angivet under Fig. 1.

Tabel 7: GC/MS-resultater fra headspace analyse af
prøve mrk. 5

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
3	15.5	Ethylbenzen
4	16.1	Styren
5	16.9	C ₉ H ₁₂ -aromat
6	17.3	α-Methylstyren
7	17.5	C ₉ H ₁₂ -aromat
8	17.6	C ₉ H ₁₂ -aromat
9	18.1	C ₉ H ₁₂ -aromat
10	18.7	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
16	29.7	Styrendimer

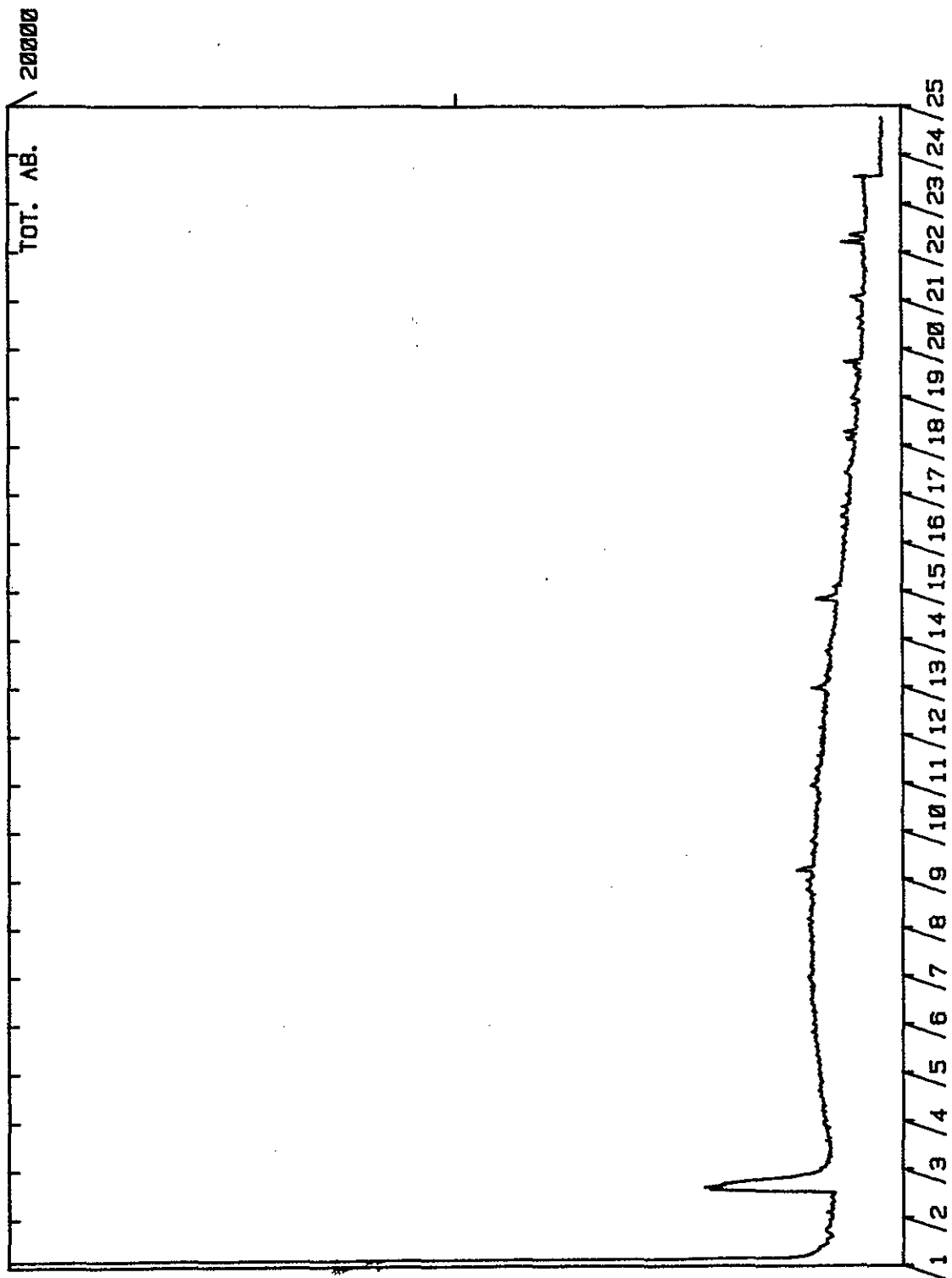


Fig. 6a: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 6a. Split-løs injektion (1.0 ml, 250⁰C). Kolonne: 25 m x .32 mm x 1.1 µm fused silica SCOT CP Sil 5CB. Temperaturprogrammering: 0⁰C (2 min.) - 280⁰C, 10⁰C/min. Bæregas: Helium. GC/MS/DS: HP 5992B. Interface: Open split. Scanhastighed: 380 amu/sek. (20-350 amu). Elektronmultiplier: 2400.

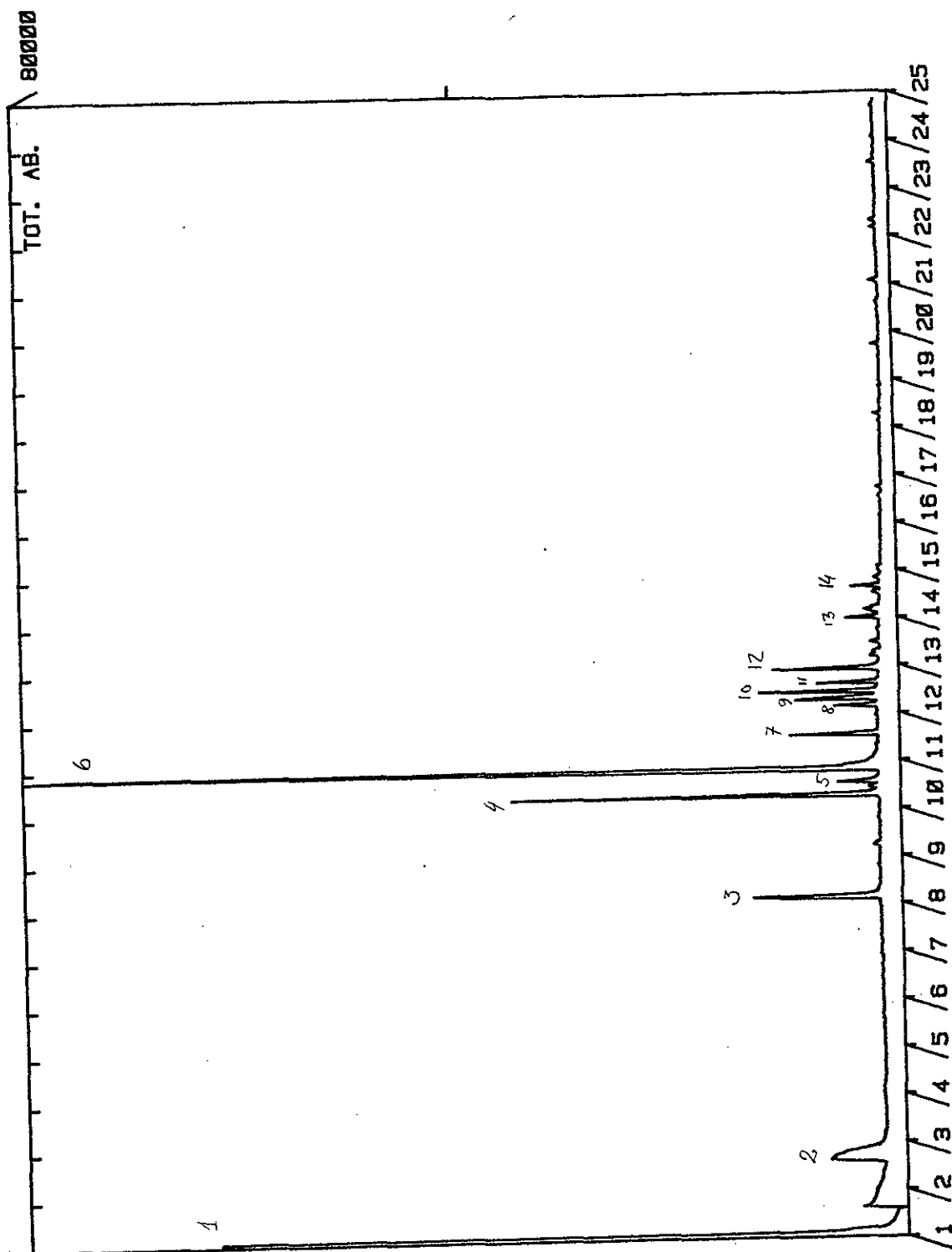


Fig. 6b: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 6b. De experimentelle betingelser er angivet under Fig. 6a.

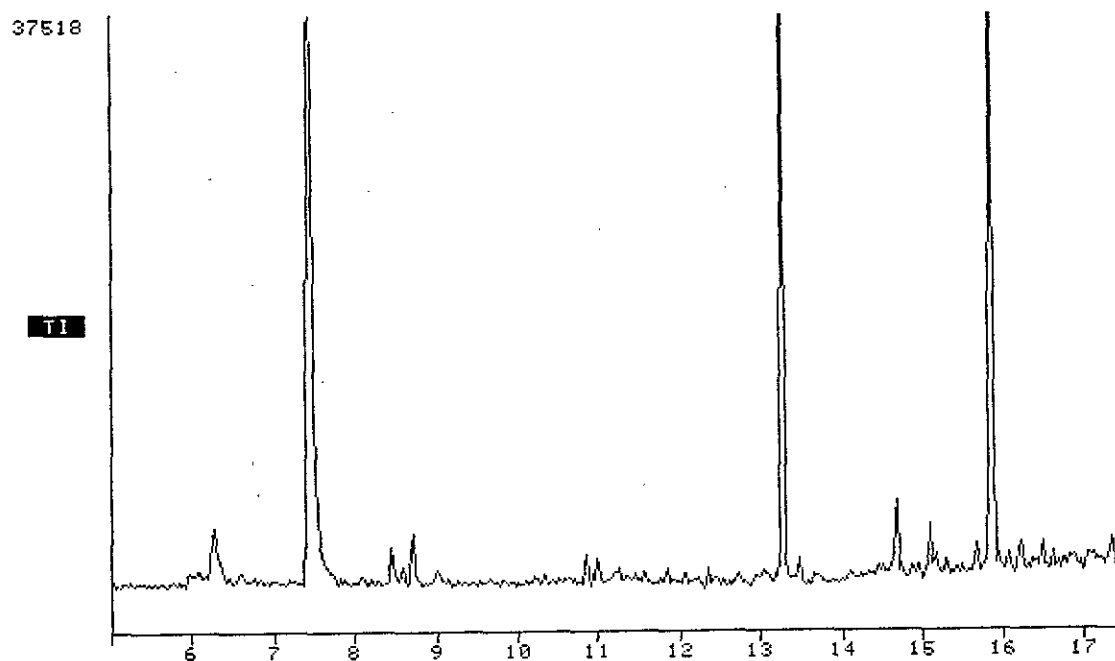
Tabel 8: GC/MS-resultater fra headspace analyse af prøve mrk. 6b

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent a)
1	1.1	Luft
2	2.6	bs
3	8.1	bs
4	10.3	Ethylbenzen
5	10.5	Cyclohexanon
6	10.8	Styren
7	11.6	C ₉ H ₁₂ -aromat
8	12.1	C ₉ H ₁₂ -aromat
9	12.3	C ₉ H ₁₂ -aromat
10	12.4	C ₉ H ₁₂ -aromat
11	12.6	C ₉ H ₁₂ -aromat
12	12.9	C ₉ H ₁₂ -aromat
13	13.9	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
14	14.6	C ₁₀ H ₁₄ -aromat

a) bs = baggrundssignal

NAME: LEGETØJ/SAMPLE#7 HYLSTER/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC: 0C(2MIN)-280C/@10C/M/2000V/20-350AMU

FRN 20011



NAME: LEGETØJ/SAMPLE#7 HYLSTER/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC: 0C(2MIN)-280C/@10C/M/2000V/20-350AMU

FRN 20011

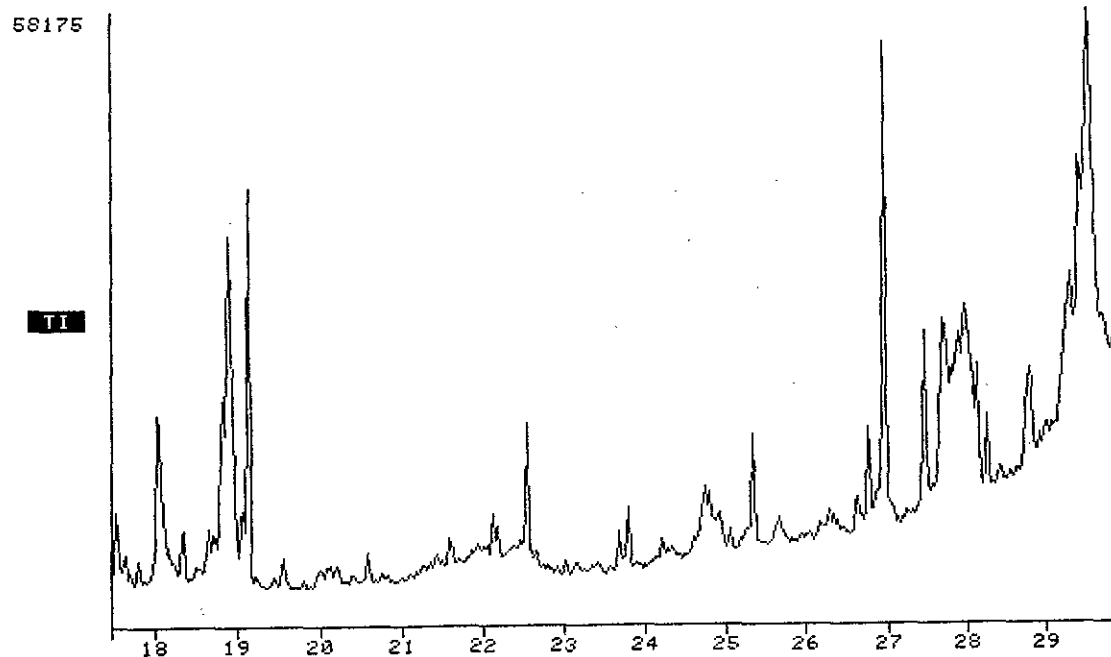


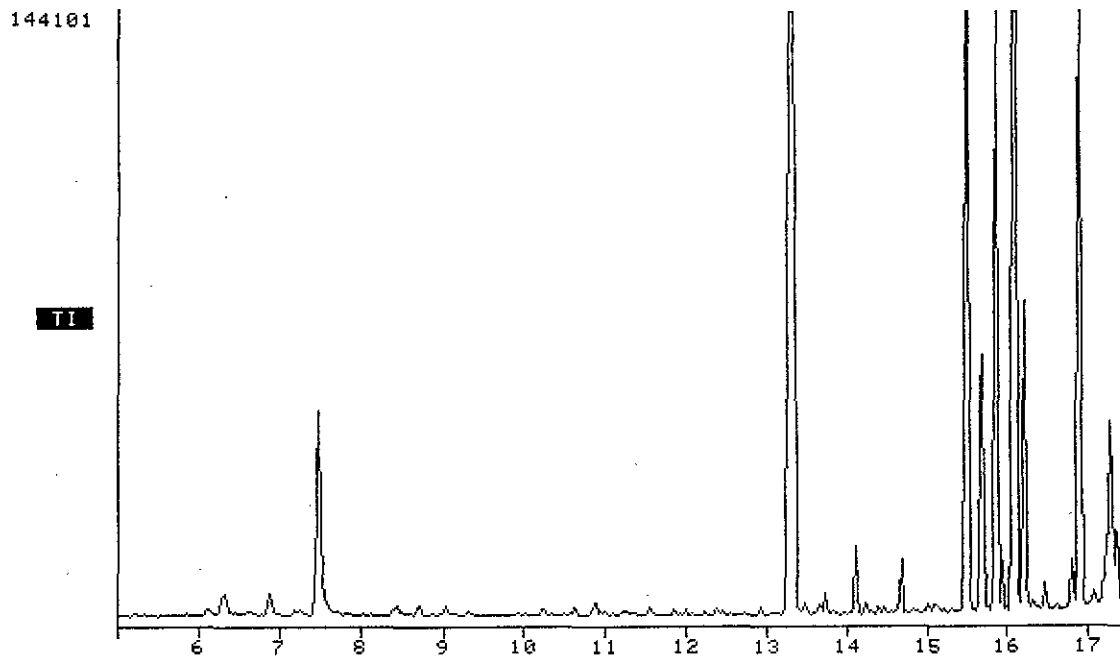
Fig. 7a: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 7a. De experimentelle betingelser er beskrevet under Fig. 1.

Tabel 9a: GC/MS-resultater fra headspace analyse af prøve mrk. 7a

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
7	15.9	Cyclohexanon
8	17.5	Phenol
10	18.4	C ₉ H ₁₂ -aromat
11	18.7	Dichlorbenzen
15	19.1	Dichlorbenzen

NAME LEGETØJ/SAMPLE#7/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU

FRN 20012



NAME LEGETØJ/SAMPLE#7/1ML HS/SPL/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU

FRN 20012

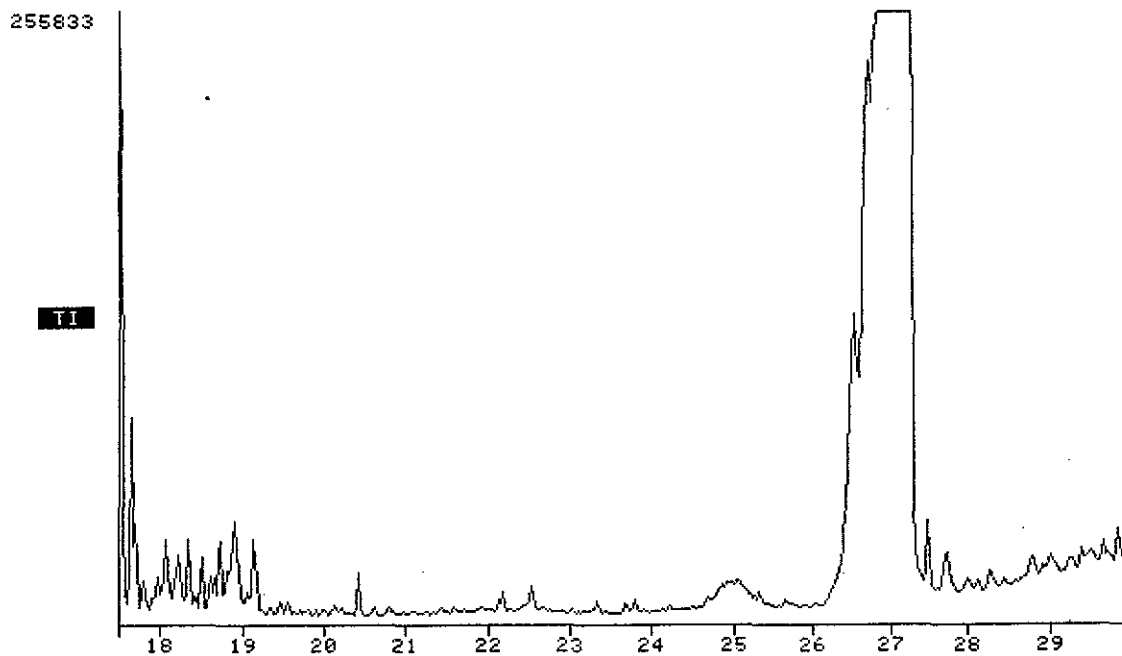


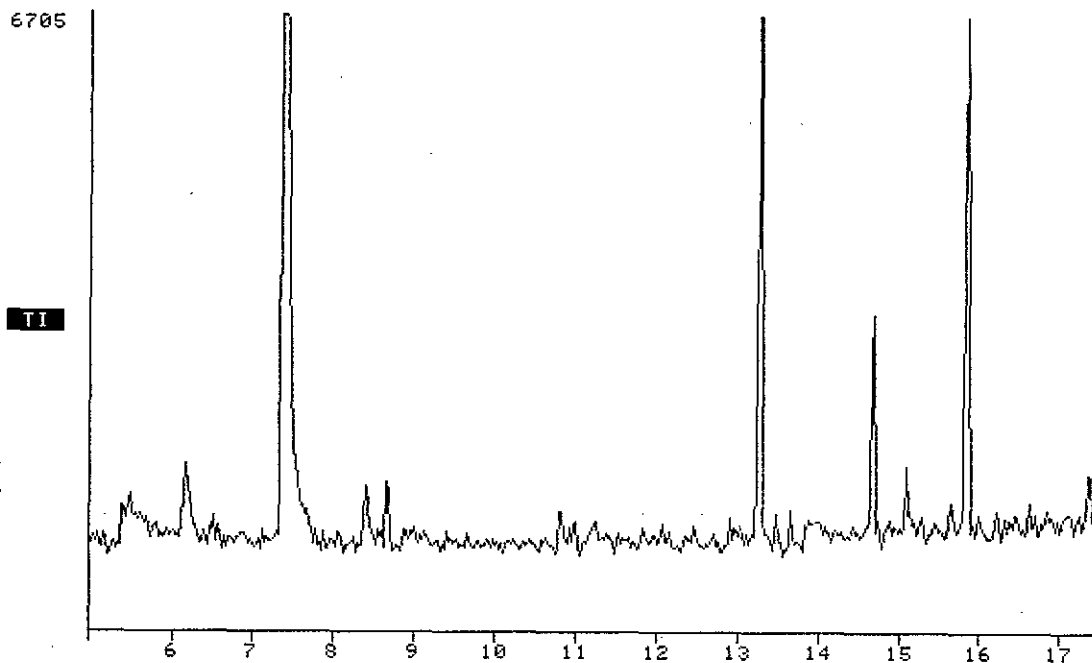
Fig. 7b: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 7b. De eksperimentelle betingelser er angivet under Fig. 1.

Tabel 9b: GC/MS-resultater fra headspace analyse af
 prøve mrk. 7b

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
3	14.1	Butylacetat
4	15.5	Ethylbenzen
5	15.7	Xylen
6	15.9	Cyclohexanon
7	16.1	Styren
8	16.2	Xylen
9	16.9	C ₉ H ₁₂ -aromat
10	17.3	α-methylstyren
11	17.5	C ₉ H ₁₂ -aromat
12	17.7	C ₉ H ₁₂ -aromat
15	18.2	Methylstyren
16	18.3	C ₉ H ₁₂ -aromat
17	18.5	Decan
18	18.7	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
20	19.1	Dichlorbenzen
21	20.4	Undecan
22	26.5	Diethylhexylphtalat
26	27.0	Dioctylphtalat

NAME LEGETØJ/SAMPLE#7/BLAD/1ML HS/SPL/SE54/50M/15/1/86
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/1.5

FRN 20010



NAME LEGETØJ/SAMPLE#7/BLAD/1ML HS/SPL/SE54/50M/15/1/86
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/1.5

FRN 20010

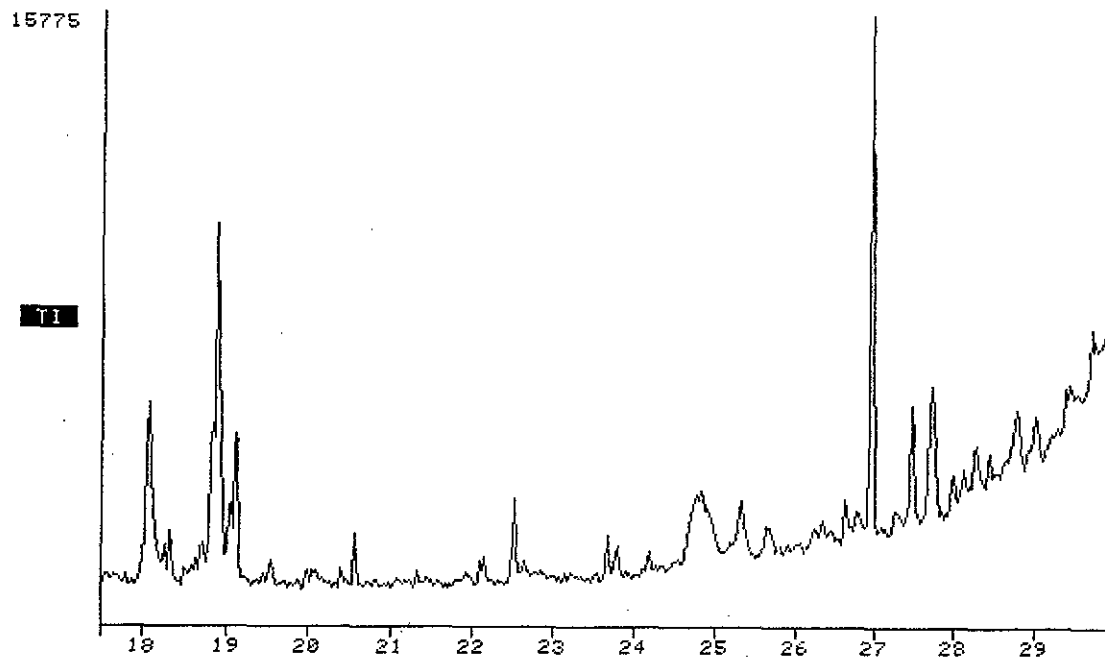


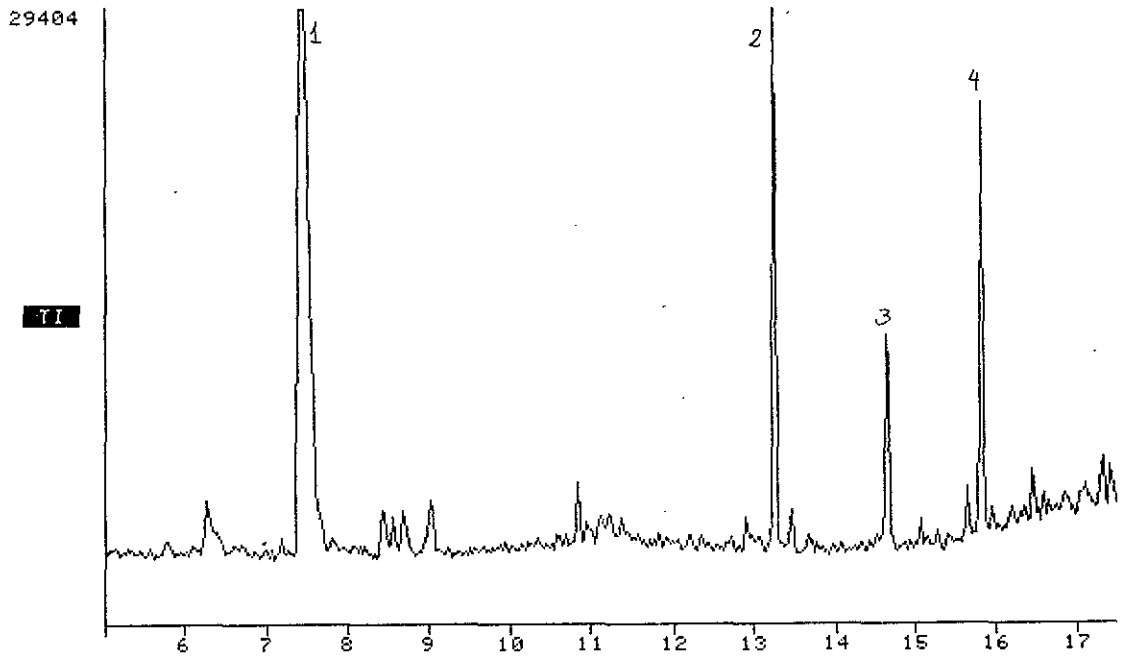
Fig. 7c: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 7c. De experimentelle betingelser er angivet under Fig. 1.

Tabel 9c: GC/MS-resultater fra headspace analyse af
prøve mrk. 7c

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
8	15.8	Cyclohexanon
12	19.1	Dichlorbenzen

NAME LEGETØJ/SAMPLE#8/1ML HS/SPL/SE54/45M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/15/

FRN 21010



NAME LEGETØJ/SAMPLE#8/1ML HS/SPL/SE54/45M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-280C/010C/M/2000V/20-350AMU/15/

FRN 21010

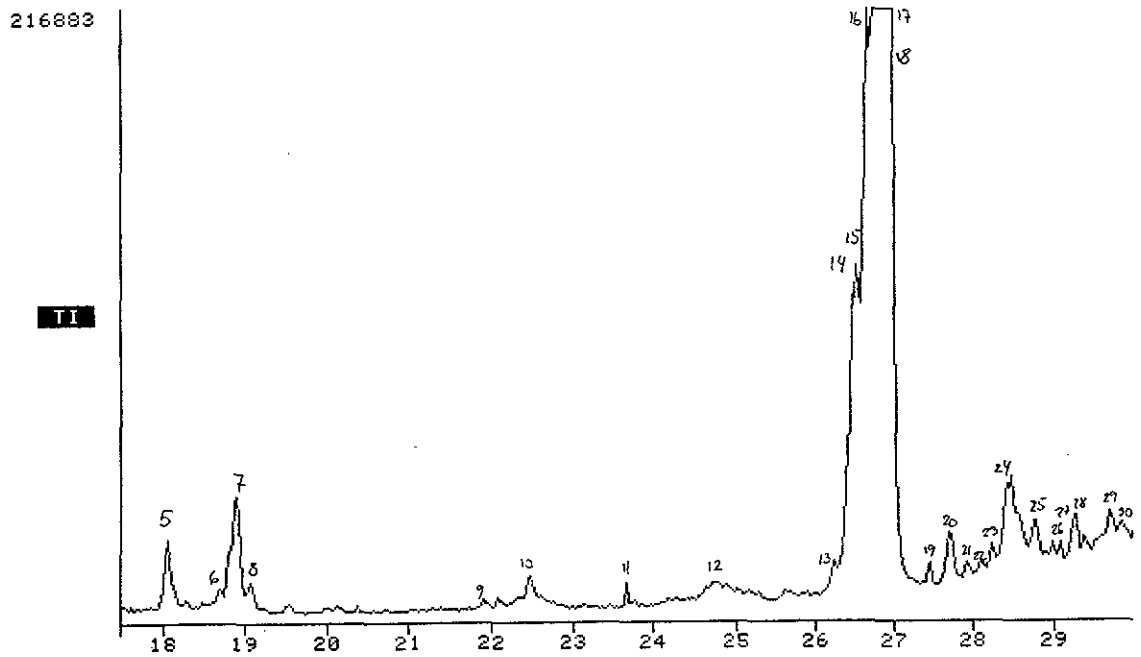
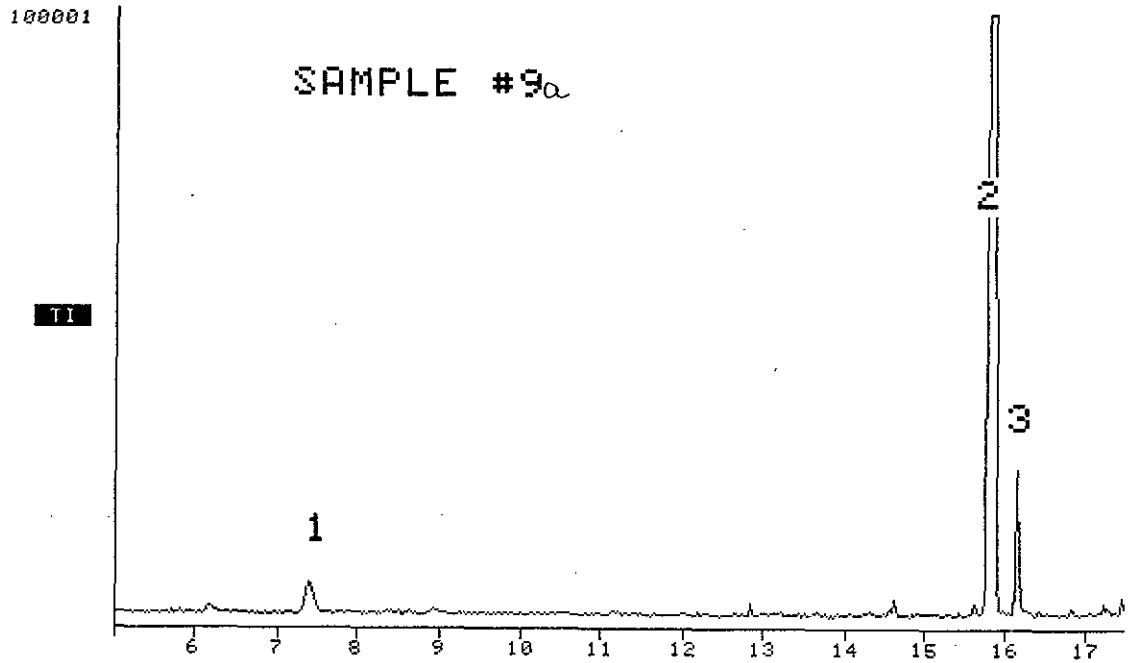


Fig. 8: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 8. De eksperimentelle betingelser er beskrevet under Fig. 1.

Tabel 10: GC/MS-resultater fra headspace analyse af
prøve mrk. 8

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
4	15.8	Cyclohexanon
15	26.5	Di(2-ethylhexyl)phtalat
17	26.7	Di(2-ethylhexyl)phtalat

NAME LEGETØJ/SAMPLE#9/90MIN V 90C/1ML HS SLP/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-220C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/ FRN 20006



NAME LEGETØJ/SAMPLE#9/90MIN V 90C/1ML HS SLP/SE54/50M/1.5B
 MISC 0C(2MIN)-220C/010C/M/2000V/20-350AMU/10/ FRN 20006

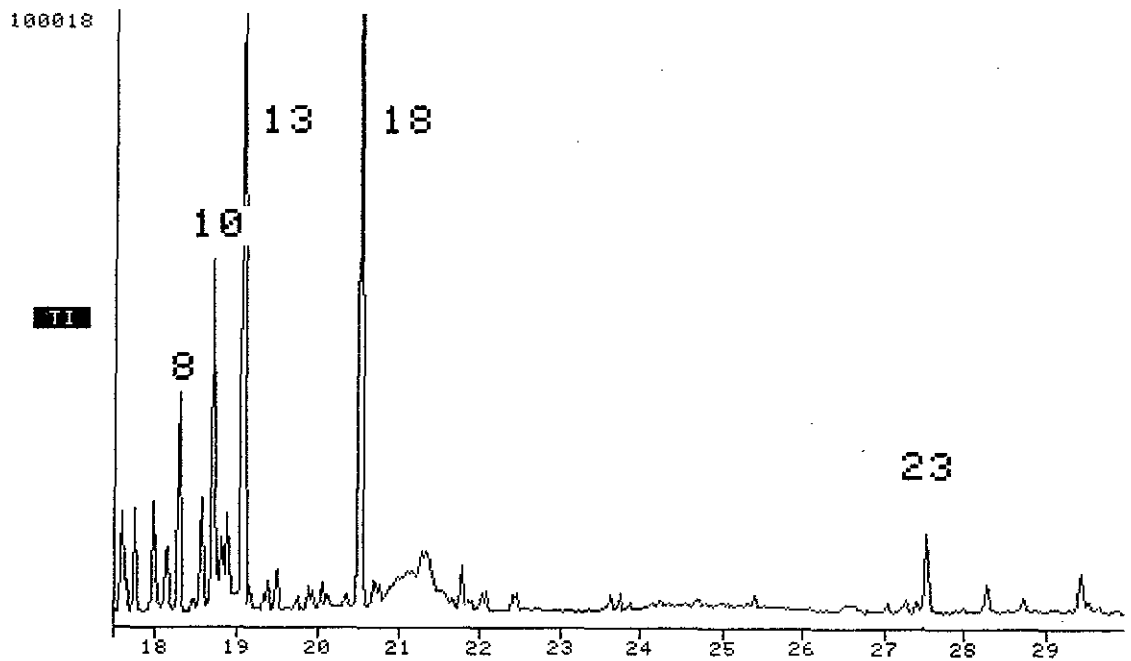


Fig. 9: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 9a. De experimentelle betingelser er angivet under Fig. 1.



Tabel 11: GC/MS-resultater fra headspace analyse af prøve mrk. 9a

Top nr.	Ret. tid (min.)	Komponent
2	15.9	Cyclohexanon
3	16.2	Xylen, Butylglycol
4	17.6	C ₉ H ₁₂ -aromat
5	17.8	C ₉ H ₁₂ -aromat
6	18.0	C ₉ H ₁₂ -aromat
7	18.2	Alkylmethacrylat
8	18.3	C ₉ H ₁₂ -aromat
9	18.6	p-Dichlorbenzen
10	18.7	2-Ethylhexanol
11	18.8	C ₉ H ₁₂ -aromat
13	19.1	o-Dichlorbenzen
14	19.4	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
15	19.5	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
16	19.9	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
17	20.1	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
18	20.6	3,5,5-Trimethyl- 2-cyclohexen-1-on
22	21.8	Trichlorbenzen

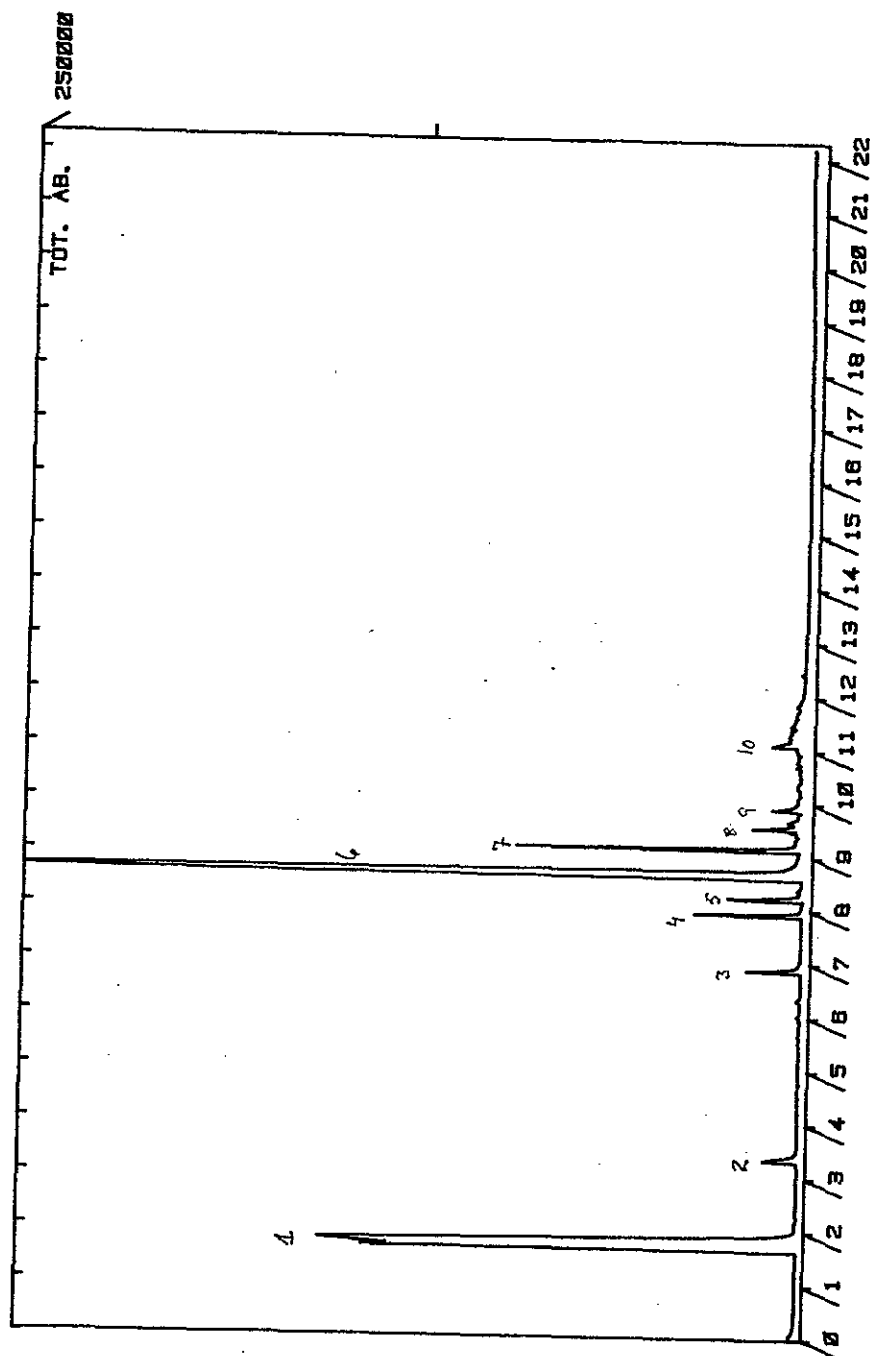


Fig. 10: TI-chromatogram af headspace gas fra prøve mrk. 10. Split-løs injektion (1.0 ml, 250°C). Kolonne: 25 m x .32 mm x 1.1 µm fused silica WCOT CP Sil 5CB. Temperaturprogrammering: 0°C (2 min.) - 280°C, 15°C/min. Bæregas: Helium. GC/MS/DS: HP 5992B. Interface: Open split. Scanhastighed: 380 amu/sek. (20-350 amu). Elektron multiplifier: 2400 Volt.

Tabél 12: GC/MS-resultater fra headspace analyse af
 prøve mrk. 10

Top nr.	Komponent ^{a)}
1	Luft
2	bs
3	bs
4	4-vinyl-1-cyclohexen (butadiendimer)
5	Ethylbenzen
6	Styren
7	C ₉ H ₁₂ -aromat
8	C ₉ H ₁₂ -aromat
9	α-Methylstyren
10	2-Phenyl-2-propanol

a) bs = baggrundssignal

Bestemmelse af afgasningsprodukter fra prøven mrk. 9a
ved CLSA-GC/MS-analyse

De flygtige afgasningsprodukter blev analyseret ved CLSA (Closed Loop Stripping Analysis) opberedning kombineret med GC/MS. 2.199 g prøve mrk. 9a blev strippet i CLSA-systemet (Brechtbühler AG, Schlieren) i 16 timer ved 35°C. Mikrofiltratet blev ekstraheret med 5 x 50 µl CS₂. Eluatet blev undersøgt ved GC/MS (EI, 70 eV) analyse. Det resulterende totalionstrømschromatogram er vist i Fig. 12. De experimentelle betingelser er angivet under chromatogrammet.

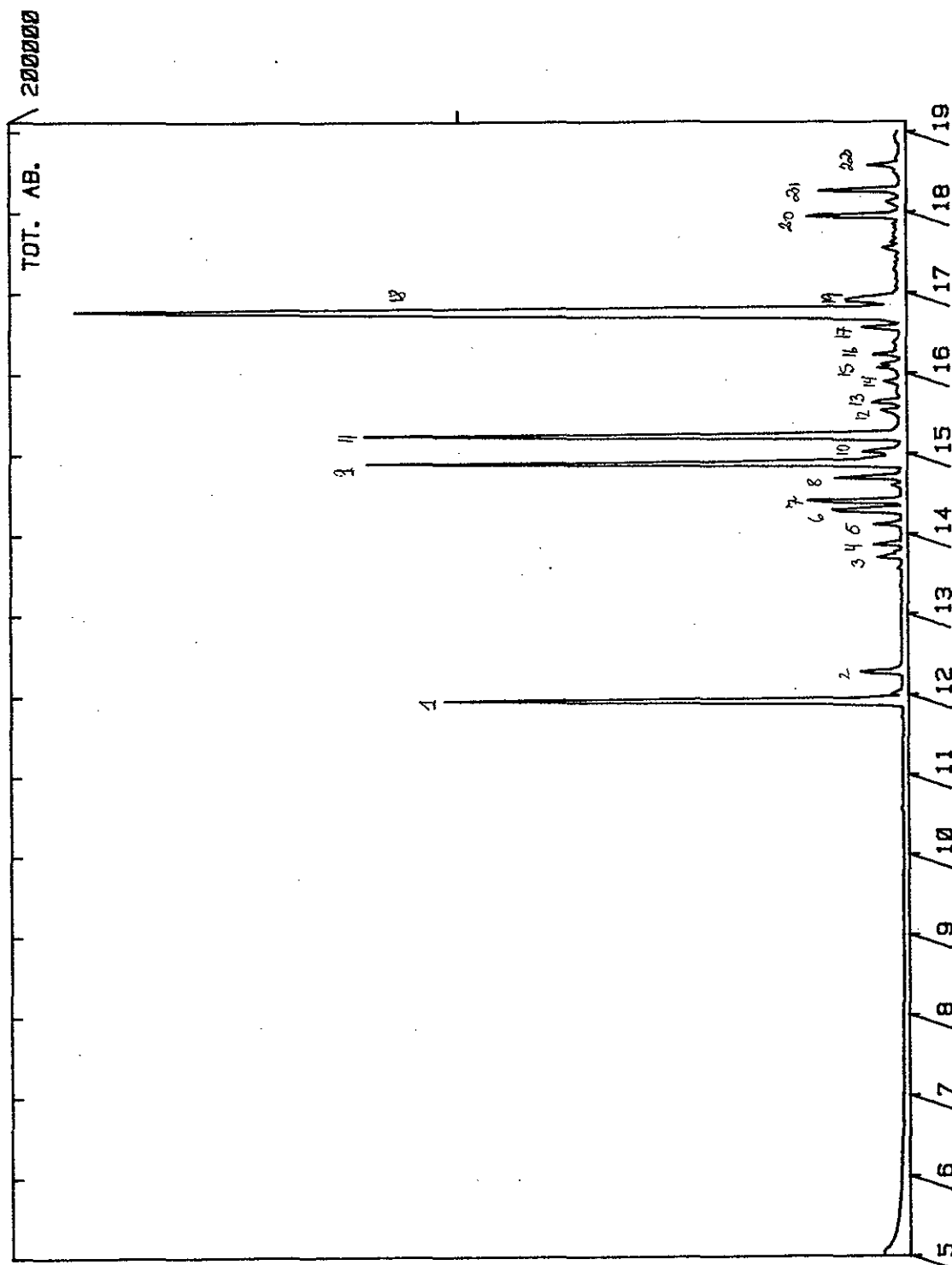


Fig. 12: TI-chromatogram af CS₂-eluat fra CLSA-analyse af prøve mrk. 9a. Splitløs injektion (2.0 µl, 250⁰C). Kolonne: 25 m x .32 mm x 1.1 µm fused silica WCOT CP Sil 5CB. Temperaturprogrammering: 30⁰C(2 min.) -280⁰C, 10⁰C/min. Bæregas: Helium. GC/MS/DS: HP 5992B. Interface: Open split. Scanhastighed: 380 amu/sek. (20-350 amu.). Elektrom multiplier: 2400 Volt.

Tabel 13: GC/MS-analyseresultater fra CLSA-analyse af prøve mrk. 9a

Top nr.	Komponent
1	Cyclohexanon
2	2-Butoxyethanol
3	C ₉ H ₁₂ -aromat
4	C ₉ H ₁₂ -aromat
5	C ₉ H ₁₂ -aromat
6	Alkylmethacrylat
7	C ₉ H ₁₂ -aromat
8	p-Dichlorbenzen
9	2-Ethylhexanol
10	C ₉ H ₁₂ -aromat
11	o-Dichlorbenzen
12	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
13	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
14	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
15	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
16	C ₁₀ H ₁₄ -aromat
17	n-Undecan
18	3,5,5-trimethyl-2-cyclohexan-1-on
19	Uidentificeret
20	Trichlorbenzen
21	n-Dodecan
22	Trichlorbenzen

Kvantitativ bestemmelse af Cyclohexanon og o-Dichlorbenzen i prøven mrk. 9a samt af Trichlorethylen og Styren i prøven mrk. 3b ved en diskontinuerlig gas-extraktionsprocedure

En kendt mængde prøve (se Tabel 14. - 17) blev anbragt i et 60 ml headspace glas, der blev forseglet under N_2 med et butylgummi septum dækket af et PTFE-lag. Beholderen blev opvarmet til $120 \pm .1^\circ C$ i 60 min. En 1.0 ml gasprøve blev udtaget med en gastæt sprøjte. Gasprøven blev analyseret v.h.a. kapillargaschromatografi med flammeionisationsdetektion.

Prøvebeholderens forsegling blev brudt og glasset blev gennemluftet med N_2 . Beholderen blev påny forseglet og ovennævnte procedure blev gentaget. Ialt fire gasextraktioner blev udført for hvert experiment.

Toppene svarende til analyterne blev integreret, og de resulterende arealer blev transformeret til koncentrationer v.h.a. en extern standardmetode. De bestemte koncentrationer blev tilpasset en exponential funktion $C = C_0 e^{-ki/2}$, hvor $i = i$ 'te ekstraktion, v.h.a. regressionsanalyse. Fra de estimerede C_0 og k værdier blev totalindholdet af analyterne beregnet (se Tabel 14-17).

Fig. 13 og 14 viser typiske CCGC/FID-chromatogrammer af statiske headspace analyser fra prøverne mrk. 3b hhv. 9a. De chromatografiske og experimentelle betingelser er angivet under chromatogrammerne.

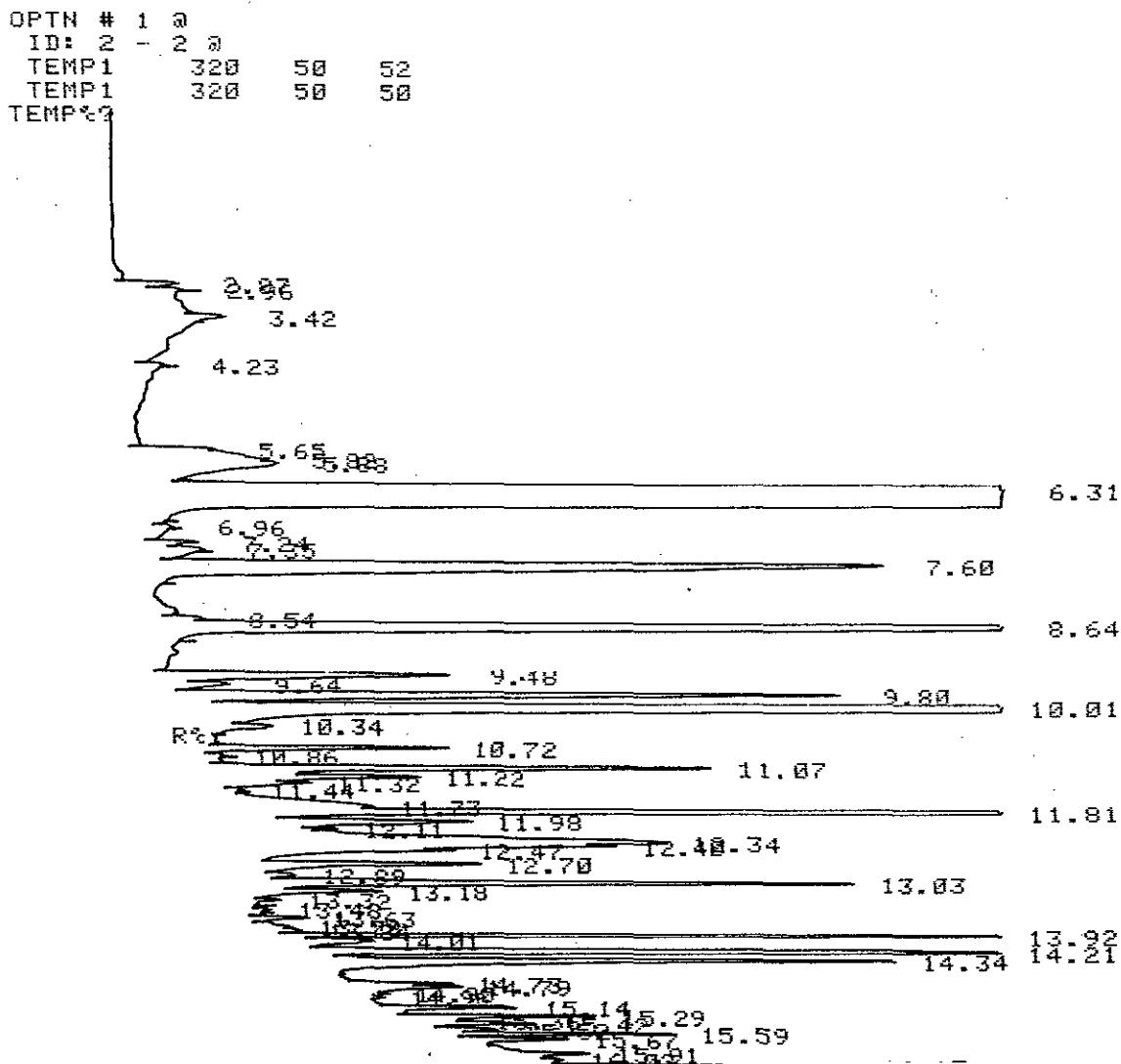
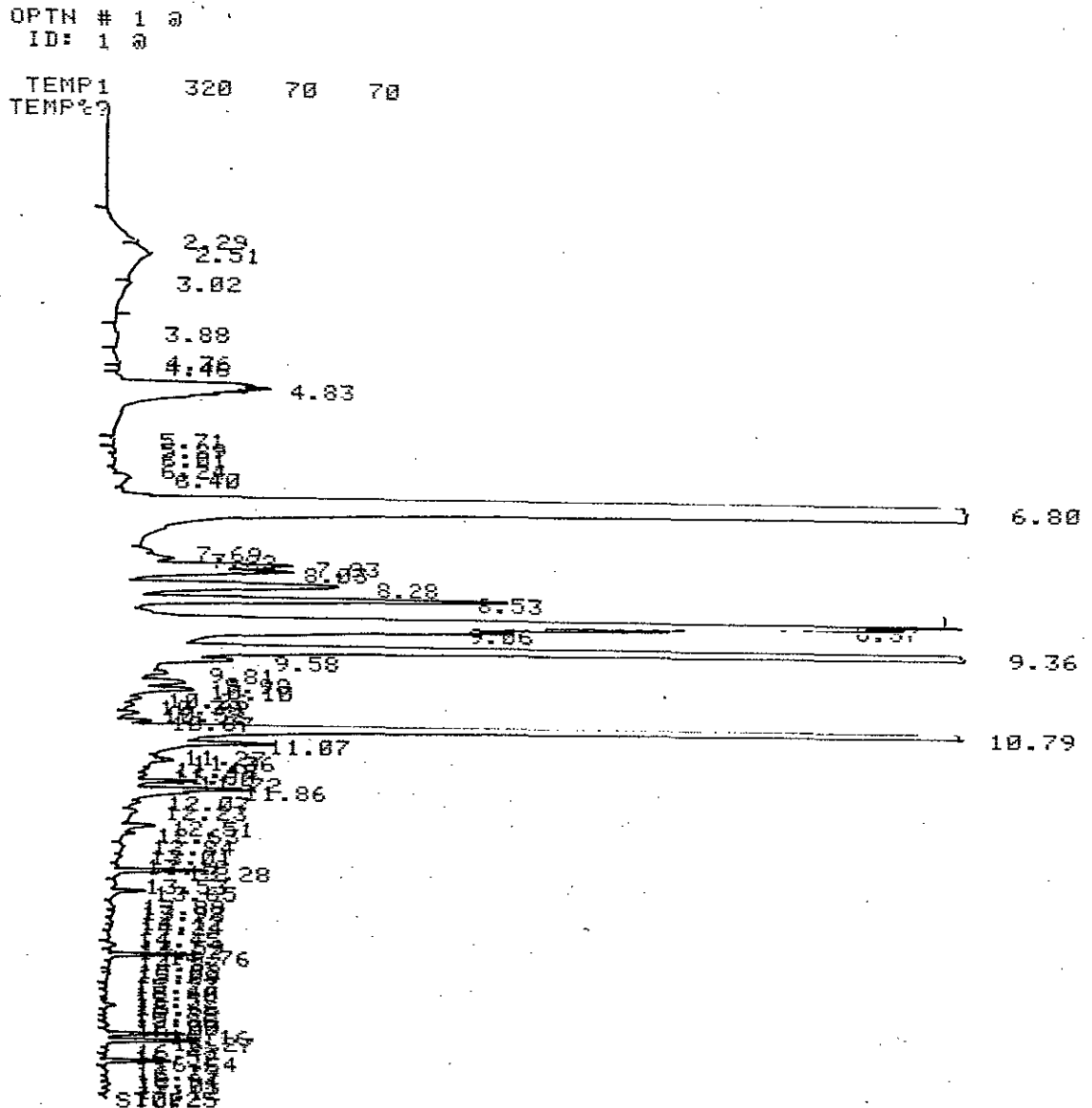


Fig. 13: Gaschromatogram af headspace gas (2. ekstraktion) fra prøven mrk. 3b. Splitløs injektion (250 C, 1.0 cc). Kolonne: 50 m x .33 m x 1.0 µm. WCOT fused silica HP1. Temperaturprogrammering: 50⁰C(1 min.) -300⁰C, 10⁰C/min. Bæregas: Helium. Make up gas: Nitrogen (30 ml/min.) Gaschromatograph: HP 5840A. RT = 6.31 min.: Trichlorethylen. RT = 10.01 min.: Styren.



121

Fig. 14: Gaschromatogram af headspace gas (1.extraktion) fra prøven mrk. 9a. Splitløs injektion (250°C, 1.0 cc). Kolonne: 50 m x .32 mm x 1.1 µm WCOT fused Silica CP Sil 8CB. Temperaturprogrammering: 70°C (1 min.) - 300°C, 10°C/min. Bæregas: Helium. Make up gas: Nitrogen (30 ml/min.) Gaschromatograph: HP 5840 A. RT = 6.80 min.: Cyclohexanon. RT = 9.36 min.: o-Dichlorbenzen.



Kvantitativ bestemmelse af Cyclohexanon og o-Dichlorbenzen i prøven mrk. 9b samt af Trichlorethylen og Styren i prøven mrk. 3b ved en kontinuerlig gasextraktionsprocedure

En kendt prøvemængde (se Tabel 18 - 21) blev anbragt i en thermostatert (23°C) 1.2 l Pyrexglasflaske forsynet med en ind- og udgang. Udgangen var sammenkoblet til et kulfilter (SKC 226-01), der igen var koblet til en membranpumpe (MSA, model C210; flow ca. 200 ml/min). Sidstnævnte var forbundet til indgangen på Pyrexglasflasken. Alle koblingsled var PTFE-rør. Efter kendte tidsintervaller blev kulfiltrene fjernet og erstattet af tilsvarende nye filtre. De opkoncentrerede afgasningsdampe blev frigjort fra filtrene ved desorption med carbondisulfid (2.0 ml). Væskeeluateerne blev analyseret ved kapillargaschromatografi kombineret med flammeionisationsdetektion. Analyterne blev kvantiteret v.h.a. en extern standardmetode.

Materialeanalyse

Materialeanalysen af det i nærværende arbejde undersøgte legetøj er udført v.h.a. FT-IR-spektroskopi ved akademiing. Søren Pedersen, Plastteknologi, TI.

RESULTATER OG DISKUSSION

Med henblik på detektion og identifikation af afdampningsstoffer fra legetøj blev de i Tabel 1 listede emner undersøgt ved en statistisk headspace analyse kombineret med kapillargaschromatografi-massespektrometrisk detektion (CCGC/MS, EI 70 eV). Fig. 1-10 viser totalionstrømschromatogrammerne af headspace gasserne (1.0 ml, 60 min. ved 120°C) fra legetøjsprøverne mrk. 1-10. Hver top svarer til mindst én kemisk forbindelse, medens tophøjden indikerer mængden af den afdampede forbindelse. Massespektrene svarende til topmaxima blev identificeret enten v.h.a. bibliotekssøgning på massespektrometrets bibliotek (NIH/EPA/MSDS(NBS)), der indeholder ca. 38.000 massespektra, eller ved standardfortolkningsprocedurer. I Tabel 3-12 er vore identifikationer listet. Kemiske komponenter, der blev detekteret i tilsvarende blindprøver, er der set bort fra.

Det fremgår af tabellerne, at i flere tilfælde er der i headspace gassen detekteret aromatiske kulbrinter, først og fremmest styren. Denne restmonomer er detekteret i prøverne mrk. 1, 2, 3a, 5, 6b, 7b samt 10. Dette harmonerer med, at alle disse prøver var fremstillet af polystyren (PS). Phtalater, der anvendes som blødgørere af plastik, blev også detekteret i flere prøver. Afdampning af forholdsvis store mængder opløsningsmiddel blev observeret for prøverne 1, 3a og 9a's vedkommende. Det drejede sig om chlorerede opløsningsmidler, som fx dichlormethan, trichlorethylen og dichlorbenzen samt om cyclohexanon og 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on (isoacetophoron/isophoron). Det skal bemærkes, at cyclohexanon og dichlorbenzen



blev detekteret i spormængder i adskillige prøver. Idet legetøjet ikke var opbevaret adskilt, da laboratoriet modtog prøverne, kan det ikke udelukkes, at disse spor skyldes afgasning fra prøven mrk. 9a og adsorption til de andre prøver.

Idet det var af særlig interesse at undersøge, hvorvidt acrylonitril, butadien og benzen afgassede fra prøven mrk. 10 selv i spormængder, blev denne prøve ligeledes undersøgt ved en særlig følsom detektionsteknik, nemlig selektiv ion monitorering (SIM). Ionerne m/e 53.0, 54.0 og 78.0 karakteristiske for acrylonitril, butadien hhv. benzen blev målt, som funktion af tiden.

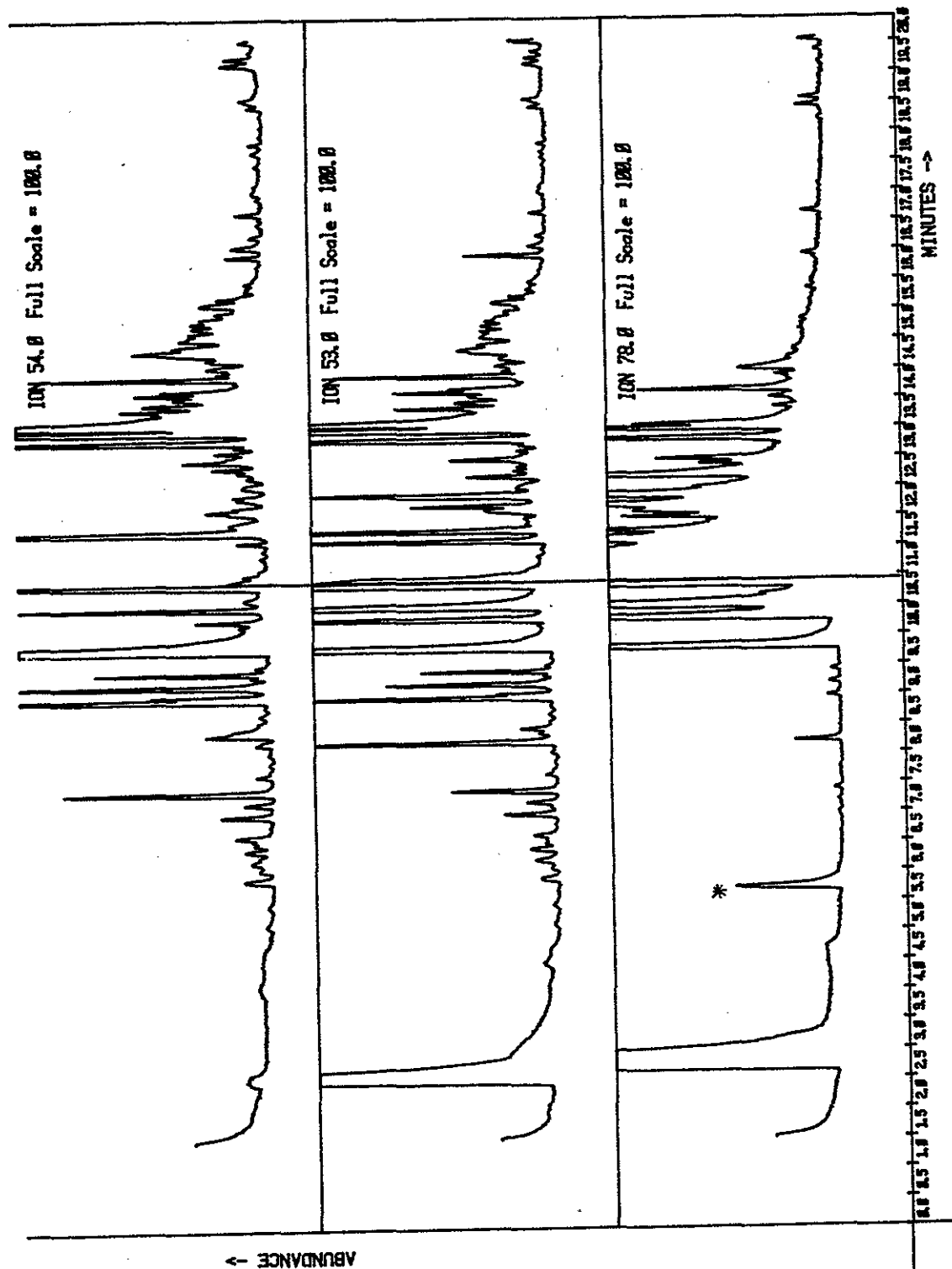


Fig. 11: SIM-chromatogram (m/e 53.0, 54.0, 78.0) af headspace gas fra prøve mrk. 10. Splitløs injektion (1.0 ml, 250°C). Kolonne: 25 m x .32 mm x 1.1 µm fused silica WCOT CP Sil 5CB. Temperaturprogrammering: 0°C (2 min.) -280°C, 10°C/min. Bæregas: Helium. GC/MS/DS: HP 5992 B. Interface: Open Split. Ion/dwell tid: m/e 53.0/50 m.sec.; m/e 54.0/50 m.sec.; m/e 78.0/50 m.sec. Elektron multiplier: 2400 Volt.

Fig. 11 viser SIM-chromatogrammet af afgasningsprodukterne fra prøven mrk. 10 (1.8853 g/5 ml, 120°C i 60 min.) En lang række komponenter blev detekteret, heriblandt benzen, der eluerede efter 5.7 min. (toppen er mrk. med *). Det lykkedes ikke at påvise butadien og acrylonitril i headspace gassen. Det skal understreges, at den detekterede benzen mængdemæssigt kun afgasser i ultraspormængder.

Prøven mrk. 9a blev endvidere undersøgt v.h.a. en anden metodik, idet prøven også blev undersøgt ved CLSA-GC-MS-metoden. Ved CLSA opberedningen fjernes de organiske afgasningsprodukter kontinuert, idet et mikrokulfilter adsorberer de organiske forbindelser, medens luften passerer uhindret forbi. Gassen returneres derefter til prøven via en membranpumpe. Fig. 12 viser totalionstrømschromatogrammet af CS₂-eluatet fra mikrokulfiltret, medens vore identifikationer er listet i Tabel 13. Det ses af tabellen, at de samme afgasningskomponenter, der blev detekteret i det statiske headspace forsøg, detekteres ved CLSA-metoden.

Med hensyn til det mængdemæssige restindhold af opløsningsmidler m.m. blev det undersøgt om en "headspace" analysemetode, der benyttes af laboratoriet til bestemmelse af bl.a. ethylenoxidrester, skulle have muligheder, som en rimelig standardiseret metode til vurdering af afgasningen. "Headspace" analysemetoden er baseret på en diskontinuerlig gasextraktionsprocedure, der bygger på forventningen om, at hastigheden, hvormed de volatile forbindelser fordamper fra polymeren, er proportional med deres koncentration i polymerfasen

$$- \frac{\partial C}{\partial t} = kC$$

D.v.s. at koncentrationen af de flygtige forbindelser under en diskontinuerlig gasextraktionsprocedure følger en exponential lov:

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Integration af dette udtryk resulterer i følgende udtryk for den totale koncentration af en komponent

$$C_{\text{total}} = C_0/k$$

Disse ligninger er gyldige uanset om ligevægt etableres.

Prøverne mrk. 3b og 9a blev udvalgt til denne undersøgelse. Gasextraktionsexperimenterne blev udført ved 120°C. Hver ekstraktion havde en varighed af 60 min. Ialt fire gasextraktioner blev udført for hvert experiment og headspace flasken blev gennemluftet med N₂ hver gang. Gasprøverne blev analyseret ved kapillargaschromatografi med flammeionisationsdetektion (CCGC/FID). Fig. 13 og 14 viser typiske CCGC/FID-chromatogrammer af ekstraktionsgas fra prøve mrk. 3b hhv. prøve mrk. 9a. Analyterne blev kvantiteret v.h.a. en extern standardmetode. De således bestemte mængder afganginger blev tilpasset ovennævnte exponential funktion $C = C_0 e^{-ki/2}$, hvor $i = i$ 'te ekstraktion, ved regressionsanalyse.

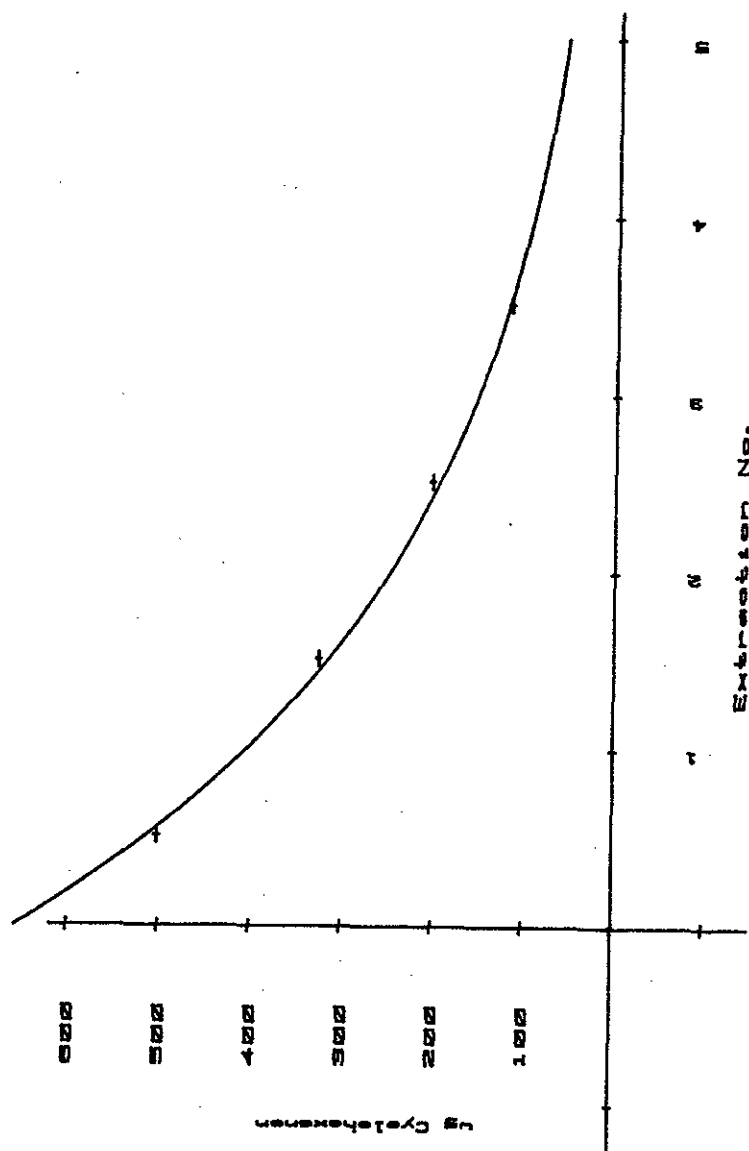


Fig. 15: Exponential kurvetilpasning for diskontinuerlig gasextraktions eksperimenter af cyclohexanon i prøve mrk. 9a.

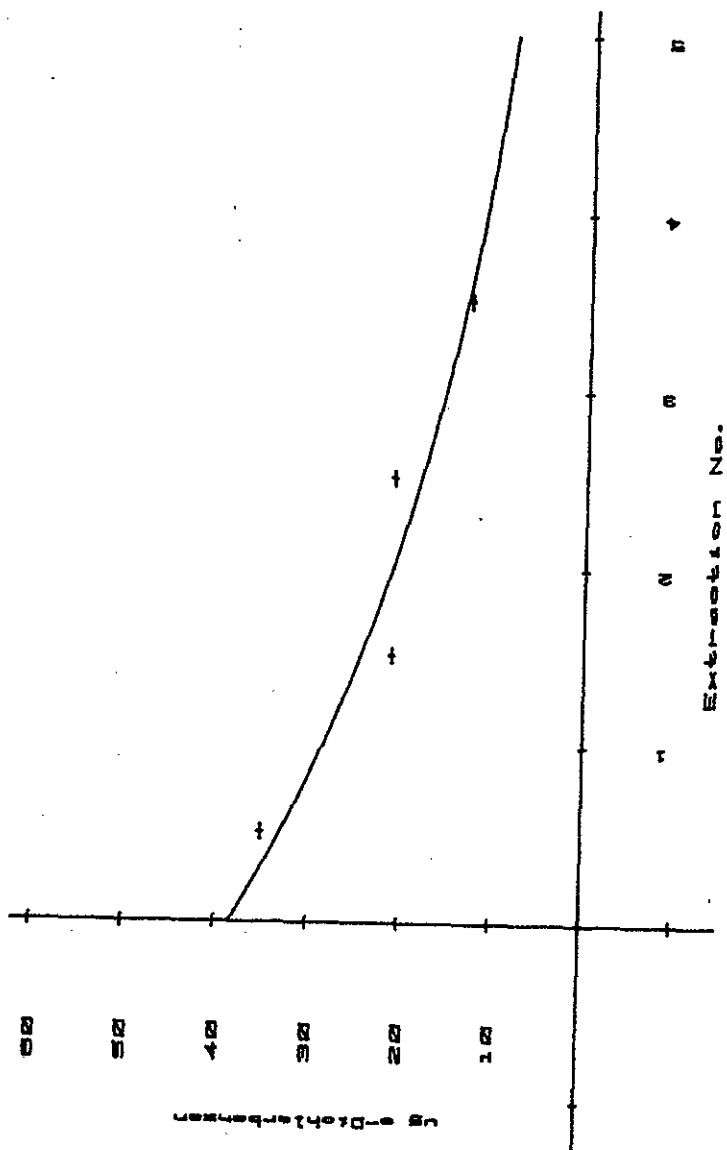


Fig. 16: Exponential kurvetilpasning for diskontinuerlig gasextraktions eksperimenter af o-dichlorbenzen i prøve mrk. 9a.

Fig. 15 og 16 viser typiske kurvetilpasninger for analyterne cyclohexanon hhv. o-dichlorbenzen i prøven mrk. 9a. Det ses, at afgangningen af cyclohexanon forløber betydeligt hurtigere end for o-dichlorbenzens vedkommende. Det er helt forventet, idet førstnævnte besidder et lavere kogepunkt end sidstnævnte. I Tabel 14-17 er vores resultater angivet. Det fremgår heraf, at prøven mrk. 3b indeholder relativt store mængder af opløsningsmidlet trichlorethylen, medens prøven mrk. 9a indeholder endog meget større mængder cyclohexanon og o-dichlorbenzen. Endvidere ses, at analysemetodens præcision er forholdsvis god (%RSD = 6-7%). Andet arbejde, udført på laboratoriet, har endvidere indikeret, at metodens nøjagtighed er stor.

Denne diskontinuerlige gasextraktionsprocedure er i ordets bogstaveligste forstand diskontinuerlig, idet gasfasen i headspace prøvebeholderen kun udskiftes efter regelmæssige tidsrum. Endvidere er forsøgene udført ved en relativ høj temperatur. Det er derfor vanskeligt ud fra dataene listet i Tabel 14-17 at skønne om afgivelsen pr. tidsenhed under stuetemperaturbetingelser. Med det formål at få indsigt i disse afgangningsforhold er hver af prøverne mrk. 3b og 9b undersøgt ved en kontinuerlig gasextraktionsprocedure. En kendt prøvemængde blev anbragt i en thermostatert (23°C) Pyrexflaske, hvor luften blev udskiftet ca. 10 gange pr. time. Afgangsprodukterne blev opsamlet periodevis på kulfiltre. Sidstnævnte blev frigjort fra filtrene ved desorption med et organisk opløsningsmiddel (CS₂) og væskeeluatere analyseret ved CCGC/FID. Tabel 18-21 angiver resultaterne af disse forsøg. Det fremgår af tabellerne, at for prøven mrk. 9b's vedkommende afgives der betydelige mængder cyclohexanon og dichlorbenzen. Efter den første afgangsperiode af 2 timers varighed, afgives 200-300 µg cyclohexanon/g prøve og 80-140 µg o-dichlorbenzen/g prøve. Der blev ikke foretaget kvantitative bestemmelser af det totale indhold for denne prøve, men idet de diskontinuerlige gasextraktionsforsøg antydede, at afgangningen af cy-

clohexanon og o-dichlorbenzen forløb exponentielt, kan indholdet af disse komponenter i prøven mrk. 9b beregnes. Ifølge B. Kolb og medarbejdere (B. Kolb, P. Popisil, M. Auer, Chromatographia, Vol. 19, 113-122) kan der kvantiteres udfra to gasextraktioner via følgende udtryk

$$C = \frac{C_1^2}{C_1 - C_2}$$

hvor C_1 og C_2 er de afgivne mængder efter 1. ekstraktion hhv. 2. ekstraktion. Anvendes denne beregningsprocedure på dataene listet i Tabel 20 og 21 beregnes indholdet af cyclohexanon og o-dichlorbenzen til $1412 \pm 228 \mu\text{g/g}$ prøve hhv. $1153 \pm 231 \mu\text{g/g}$ prøve. Disse resultater indikerer, at prøven mrk. 9b i de første to timer ved stuetemperatur afgiver ca. 17% af det totale indhold af cyclohexanon og ca. 9% af det totale indhold af o-dichlorbenzen.

Tabel 14: Kvantitativ bestemmelse af Trichlorethylen i prøve mrk. 3b ved en diskontinuerlig gasextraktionsprocedure

Mængde prøve ^{a)} (g)	C _o (µg)	k	µg total ^{b)}	ppm (mg/kg prøve)
1.4340 rød del	141.4	.558	254	177
1.5685 grøn del	241.2	.484	498	318

a) Prøven mrk. 3b blev delt op i to prøver, en pink og en grøn del.

b) $\mu\text{g}_{\text{total}} = C_o/k$

Tabel 15: Kvantitativ bestemmelse af Styren i prøve mrk. 3b ved en diskontinuerlig gasextraktionsprocedure

Mængde prøve (g)	C _o	k	µg total	ppm(mg/kg prøve)
1.4340 rød del	4.94	.346	14.3	10
1.5686 grøn del	8.38	.341	24.6	16

a) Prøven mrk. 3b blev delt op i to prøver, en rød og en grøn del

b) $\mu\text{g}_{\text{total}} = C_o/k$

Tabel 16: Kvantitativ bestemmelse af Cyclohexanon i prøve mrk. 9a ved en diskontinuerlig gas-extraktionsprocedure

Mængde prøve (g)	C_o (μg)	k	$\mu\text{g total}^a)$	ppm(mg/kg prøve)
.5620	304.8	.261	1167	2077
.5288	602.8	.507	1189	2248
.5745	656.3	.486	1349	2348
				2224 (%RSD = 6.2)

a) $\mu\text{g}_{\text{total}} = C_o/k$

Tabel 17: Kvantitativ bestemmelse af o-Dichlorbenzen
 i prøve mrk. 9a ved en diskontinuerlig gas-
 ekstraktionsprocedure

Mængde prøve (g)	C _o	k	μg _{total} ^{a)}	ppm(mg/kg prøve)
.5620	38.34	.297	129	230
.5288	49.19	.378	130	246
.5745	61.29	.479	123	215
				230 (%RSD = 6.7)

a) $\mu\text{g}_{\text{total}} = C_o/k$

Tabel 18: Kvantitativ bestemmelse af afgasning ved 23°C af Trichlorethylen fra prøve mrk. 3b ved en kontinuerlig gasextraktionsprocedure

Mængde prøve (g)	Tid ^{a)} (timer)	$\mu\text{g}_{\text{total}}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g/time}$
4.6231	2	173	37	19
4.6231	2	79	17	9
4.6231	4	238	51	13

a) Luftskefte: 10 gange pr. time



Tabel 19: Kvantitativ bestemmelse af afgasning ved 23°C af Styren fra prøve mrk. 3b ved en kontinuerlig gasextraktionsprocedure

Mængde prøve (g)	Tid ^{a)} (timer)	µg _{total}	µg/g	µg/g/time
4.6231	2	.4	.87	.43
4.6231	2	.2	.43	.22
4.6231	4	9	1.95	.49

a) Luftskefte: 10 gange pr. time.

Tabel 20: Kvantitativ bestemmelse af afgasning ved 23°C af Cyclohexanon fra prøve mrk. 9b ved en kontinuerlig gasextraktionsprocedure

Mængde prøve (g)	Tid ^a (timer)	μg _{total}	μg/g	μg/g/time
5.5030	2	3075	559	280
5.5030	2	1702	309	155
5.5030	4	2347	426	107
5.5030	16	5234	951	59
9.6619	2	4022	416	208
9.6619	2	2967	307	154
9.6619	4	4418	457	114
9.6619	16	10298	1065	67

- a) Lufts kifte: 12 gange pr. time ved prøvemængde 5.5030 g
 Lufts kifte: * 10 gange pr. time ved prøvemængde 9.6619 g

Tabel 21: Kvantitativ bestemmelse af afgangning ved 23°C af o-Dichlorbenzen fra prøve mrk. 9b ved en kontinuerlig gasextraktionsprocedure

Mængde prøve (g)	Tid ^{a)} (timer)	µg _{total}	µg/g	µg/g/time
5.5030	2	1461	265	133
5.5030	2	1066	194	97
5.5030	4	1649	300	75
5.5030	16	3785	688	43
9.6619	2	1685	174	87
9.6619	2	1458	151	75
9.6619	4	2482	257	64
9.6619	16	6546	678	42

a): Luftsifte: 12 gange pr. time ved prøvemængde 5.5030 g
 Luftsifte: 10 gange pr. time ved prøvemængde 9.6619 g