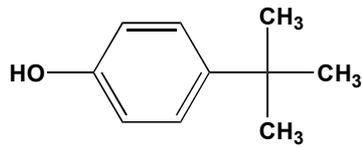


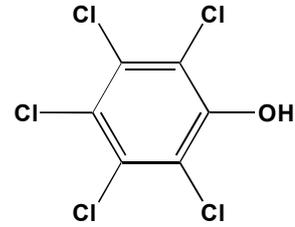
大気中のアルキルフェノール類の分析法

川崎市公害研究所
担当 浦木 陽子

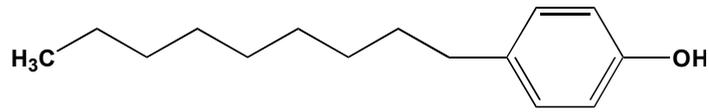
構造式



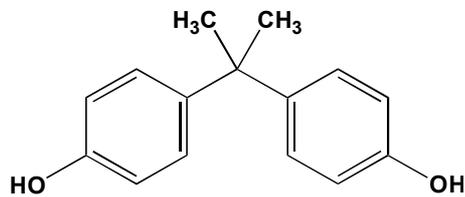
4-*tert*-Butylphenol



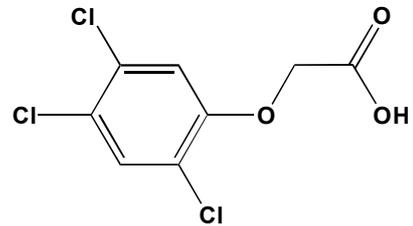
Pentachlorophenol



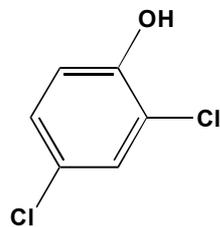
4-*n*-Nonylphenol



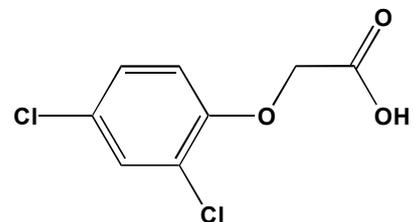
Bisphenol A



2,4-Dichlorophenoxyacetic acid



2,4-Dichlorophenol



2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid

[分析法開発対象物質名]

ブチルフェノール、ペンチルフェノール、ヘキシルフェノール、ヘプチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、2,4-ジクロロフェノール、ペンタクロロフェノール(PCP)、ビスフェノール A、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)

物理化学的性状値

	構造式	分子量	融点	沸点
ブチルフェノール	C ₁₀ H ₁₄ O	150.2	98	237
ペンチルフェノール	C ₁₁ H ₁₆ O	164.2		
ヘキシルフェノール	C ₁₂ H ₁₈ O	178.2		
ヘプチルフェノール	C ₁₃ H ₂₀ O	192.3		
オクチルフェノール	C ₁₄ H ₂₂ O	206.3	83.5-4.0	276
ノニルフェノール	C ₁₅ H ₂₄ O	220.4		293
2,4-ジクロロフェノール	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163	45	209-211
ヘンタクロロフェノール	C ₆ HCl ₅ O	266.3	191	310
ビスフェノールA	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228.3	152-153	250-252
2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221.04	138-141	160-317
2,4,5-T	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	255.48	151-153	

用途及び法規制

	用途	備考
<i>p</i> - <i>t</i> -ブチルフェノール	油溶性フェノール樹脂、各種合成樹脂変性、界面活性剤他	
オクチルフェノール	油溶性フェノール樹脂、界面活性剤	PRTR第一種 SPEED98'
ノニルフェノール	界面活性剤(アニオン活性剤、非イオン性界面活性剤)、分解生成物	PRTR第一種 SPEED98'
2,4-ジクロロフェノール		SPEED98'
ヘンタクロロフェノール	防腐剤、除草剤、殺菌剤	SPEED98'毒劇法
ビスフェノールA	ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂原料	PRTR第一種 SPEED98'
2,4-D	除草剤	PRTR第一種 SPEED98'
2,4,5-T	除草剤	SPEED98'毒劇法

取扱上の注意

保護手袋、保護衣等を着用。必要に応じて、局所排気または呼吸用保護具、安全ゴーグル等を用意すること。

	注意事項	発ガン性
<i>p</i> - <i>t</i> -ブチルフェノール	皮膚と眼を刺激。吸湿性あり。密封して冷乾燥場所に保管。	
ノニルフェノール	強酸化剤から離しておく。密封。床面に沿って換気	
2,4-ジクロロフェノール	腹腔内で毒性を示す。酸、酸塩化物、酸無水物、強酸化剤と激しく反応し、有毒な蒸気を放出する。	
2,4-D	催奇形性あり。乾燥。暗所に保管。	ACGHI発ガン性評価A4
2,4,5-T	毒性、催腫瘍性、催奇形性は不純物であるTCDDに由来して	ACGHI発ガン性評価A4
	いる可能性。乾燥。	

1 はじめに

今回分析法開発を行った物質のうち、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)、ペンタクロロフェノール(PCP)、2,4-ジクロロフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール及びビスフェノールAは、内分泌かく乱の疑いのある化学物質としてSPEED98'の67物質にリストアップされており、簡便で感度の高い分析法の開発が急務となっている。

これらの物質は、すでに水質、底質、水生生物に関してGC/MS法による全国的な濃度調査が行われているが、半揮発性化合物であり、GC/MS法で感度を向上させるために、物質によっては誘導体化等による水酸基のマスキング処理等を必要とするのが現状である。

また大気分析を行う際、捕集段階における酸化分解の影響が大きく、通常の捕集方法では良好な回収率を得られないという問題点があった。

本法では、捕集中の酸化分解を抑制するために、アスコルビン酸含浸捕集剤を用いて大気試料を捕集する手法を検討すると共に、より簡便な前処理で高感度測定が可能なLC/MSによる分析法の開発を行った。

今回の対象物質のうち、大気中での分析法としては、ビスフェノールAについて平成7年度分析法開発報告書にアセチル化、GC/MS法による分析法が報告されており、平成8年度に全国調査が行われている。その際の統一検出限界値は24ng/m³であり、全18検体で不検出であった。

LC/MSを使用した本分析法では、誘導体化を必要としない上に、定量限界値は4ng/m³となり、大幅な前処理操作の短縮と感度向上が実現できた。

2 分析法

<分析法要旨>

大気試料1.0m³をアスコルビン酸を含浸させたSep-Pak plus silica cartridgeに捕集し、アセトニトリルで抽出してLC/MSで測定を行う。

<試料捕集法>

試料捕集剤はWaters社製Sep-Pak plus silica cartridgeを用いる。試料捕集管をエアサンプラーに接続し、大気試料を1L/分程度の流速で24時間通気して採取する。

<試料液の調製>

Sep-Pak plus silica cartridgeにガラスのシリンジを接続し、2mLアセトニトリルで溶出し、冷凍して十分にアスコルビン酸を析出させた後、内標準を加えて上澄みを試料液とする。

<捕集剤の調製>

Sep-Pak plus silica cartridgeをアセトニトリル10mLでクリーンアップした後、5%アスコルビン酸水溶液2mLを含浸させ、窒素ガスでバージして余計な水分を飛ばしたもの(サンプリングポンプに支障をきたさない程度でよい)を捕集剤とする。

<標準溶液の調製>

各標準物質をアセトニトリルに溶解し混合希釈してそれぞれ0.1mg/mLとなるようにしたものを標準原液とする。標準原液を希釈し、1-1000ng/mLの濃度範囲で数種類の標準溶液を調製する。

<測定方法>

(1)分析条件

LC	機種	Agilent Technologies 社製 HP1100 Waters 社製 ALLIANCE2690
	カラム	野村化学 Develosil C30 2.1mm×15cm
	溶離液	30%MeOH/70%H ₂ O(3min)→13min→100%MeOH(24min) 0.2ml/min
	カラム温度	25°C
	注入量	10μl

MS	機種	アフライトバイオシステムズ社製 API3000 Waters社製 PLATFORM LCZ 日本電子社製 LC-mate	
	イオン化法	ESI-	
	モニタリングイオン	ブチルフェノール	149.0/117.0
		ペンチルフェノール	162.9/106.1
		ヘキシルフェノール	177.1/106.8
		ヘプチルフェノール	191.0/105.8
		オクチルフェノール	205.0/106.0
		ノニルフェノール	219.0/106.0
		ビスフェノールA	227.1/132.6
		2,4-ジクロロフェノール	160.8/125.0
		ペンタクロロフェノール	266.6/36.9
		2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	219.0/160.8
		2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸	253.0/195.0
		ビスフェノールA _{d14} (サロゲート)	241.0/223.0
		ノニルフェノール _{d4} (内標準)	223.0/109.9

(2)検量線

各標準物質の混合標準溶液(1-1000ng/mL)10μLをLC/MSに導入し、注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

(3)定量

試料液及び空試験液の10mLをLC/MSに導入し、得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線と比較して試料液及び空試験液中の対象物質濃度を求める。

(4)濃度の算出

大気試料中の各項目の濃度(ng/m³)は次式から算出する。

$$C(\text{ng/m}^3) = (W - W_b) \times L \times (273 + t) / (V \times (273 + 20) \times 101.3 / P)$$

C: 大気中の対象物質濃度(ng/m³)

W: 検量線から求めた試料液中の対象物質の濃度(ng/mL)

W_b: 検量線から求めた空試験液中の対象物質の濃度(ng/mL)

L: 調整した試料液の量(mL)

t: 試料採取時の平均気温(°C)

V: 大気捕集量(m³)

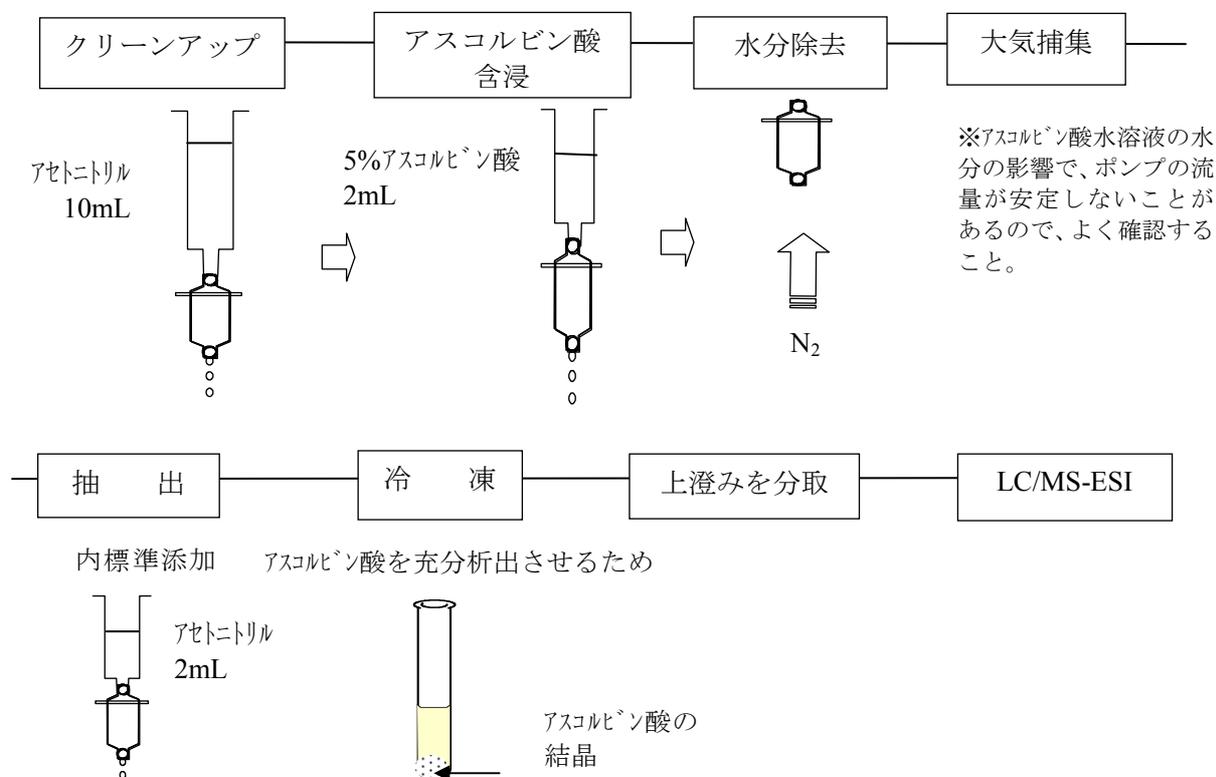
P: 試料採取時の気圧(kPa)

< 試薬・器具 >

4- <i>tert</i> -ブチルフェノール(環境分析用)	関東化学製	2,4,5-T	関東化学製
4- <i>n</i> -ペンチルフェノール(環境分析用)	関東化学製	2,4-ジクロロフェノール	関東化学製
4- <i>n</i> -ヘキシルフェノール(環境分析用)	関東化学製	ペンタクロロフェノール	関東化学製
4- <i>n</i> -ヘプチルフェノール(環境分析用)	関東化学製	アセトニトリル 300(残農試験用)	関東化学製
4- <i>n</i> -オクチルフェノール(環境分析用)	関東化学製	メタノール 300(残農試験用)	関東化学製
4- <i>n</i> -ノニルフェノール(環境分析用)	関東化学製	蒸留水(HPLC分析用)	関東化学製
4- <i>n</i> -ノニルフェノール _{d4}	関東化学製	L-アスコルビン酸(特級)	関東化学製
ビスフェノール A(環境分析用)	関東化学製	酢酸アンモニウム(特級)	関東化学製
ビスフェノール A _{d14}	関東化学製	Sep-Pak シリカ PLUS カートリッジ	SPELCO 製
2,4-D	関東化学製		

3 解説

<分析法フローチャート>



※ Sep-Pak 接続時にシリンジの先端に液滴がついていなければ、溶液は重力で自然落下するが、落下速度が遅いときはピストンで押し込む必要がある。そのとき、あまり流速が早くならないようにすること。

<添加回収実験>

上記の方法での添加回収率を表1に示す。

表1 添加回収率 n=6 添加量 100ng

Sample	when 25°C		when 40°C	
	Recovery(%)	C.V.(%)	Recovery(%)	C.V.(%)
ブチルフェノール	115	2.9	100	3.7
ペンチルフェノール	117	5.1	97	7.9
ヘキシルフェノール	120	4.4	100	8.0
ヘプチルフェノール	123	5.9	103	5.5
オクチルフェノール	108	4.7	96	9.0
ノニルフェノール	98	1.1	105	10.2
ビスフェノール A	103	4.7	85	6.1
ビスフェノール A _{d14}	111	3.1	115	5.7
2,4-ジクロロフェノール	78	2.8	99	6.9
PCP	119	6.2	56	1.9
2,4-D	91	6.7	93	7.3
2,4,5-T	83	9.1	93	8.8

<精度管理データ>

表2 精度管理データ

	IDL (ng)	MDL (ng)	定量限界 (ng/m ³)
ブチルフェノール	1.1	1.75	5.6
ペンチルフェノール	0.066	0.11	0.34
ヘキシルフェノール	0.068	0.11	0.35
ヘプチルフェノール	0.069	0.11	0.35
オクチルフェノール	0.092	0.22	0.49
ノニルフェノール	0.090	0.46	0.48
ビスフェノール A	0.85	1.38	4.4
ビスフェノール A_d14	0.13	0.22	0.69
2,4-ジクロロフェノール	4.2	7.0	21
PCP	0.30	0.48	1.5
2,4-D	0.17	0.27	0.86
2,4,5-T	0.076	0.12	0.39

<環境試料測定例・保存性>

表3、環境濃度および保存性データ

	環境濃度(ng/m ³)	保存性(%)	
		捕集剤上 10日間	抽出液中 14日間
ブチルフェノール	ND	99	89
ペンチルフェノール	ND	73	104
ヘキシルフェノール	ND	107	102
ヘプチルフェノール	ND	104	109
オクチルフェノール	ND	96	111
ノニルフェノール	ND	120	116
ビスフェノール A	10	113	123
ビスフェノール A_d14	ND	111	126
2,4-ジクロロフェノール	ND	79	87
PCP	ND	76	80
2,4-D	ND	93	72
2,4,5-T	ND	80	91

<検量線>

以下にアルキルフェノール類の検量線を示す。

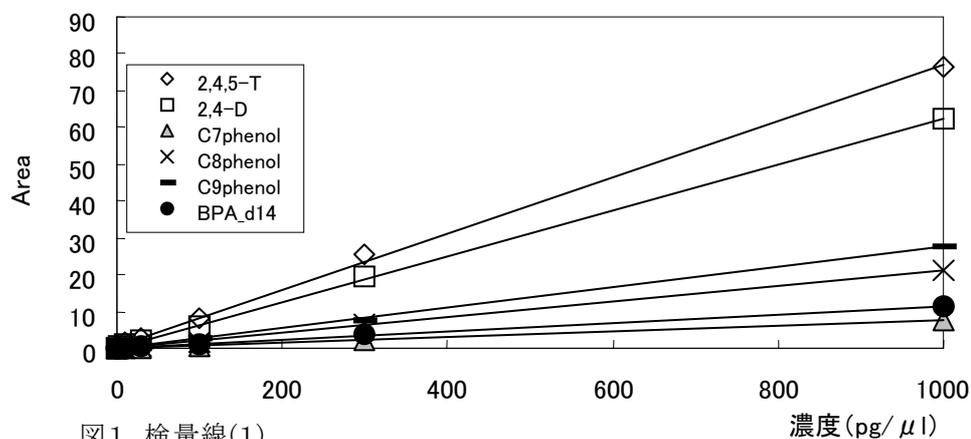


図1 検量線(1)

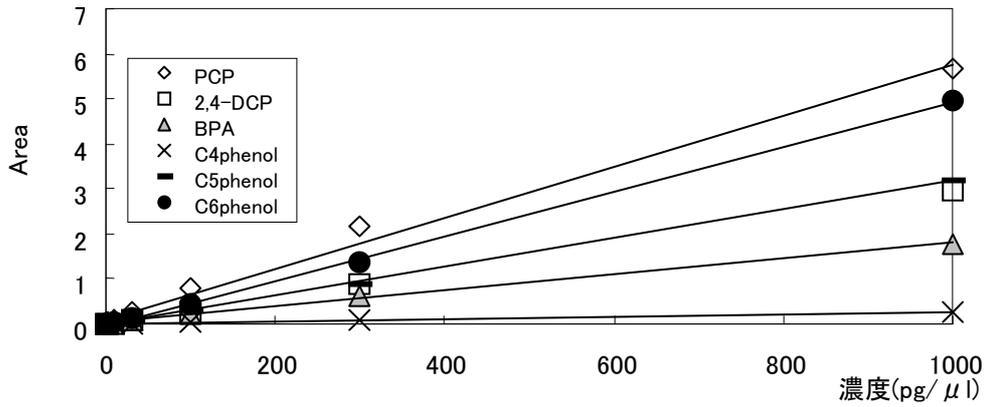


図2 検量線(2)

<SIM クロマトグラム>

以下に対象物質のSIM クロマトグラムを示す

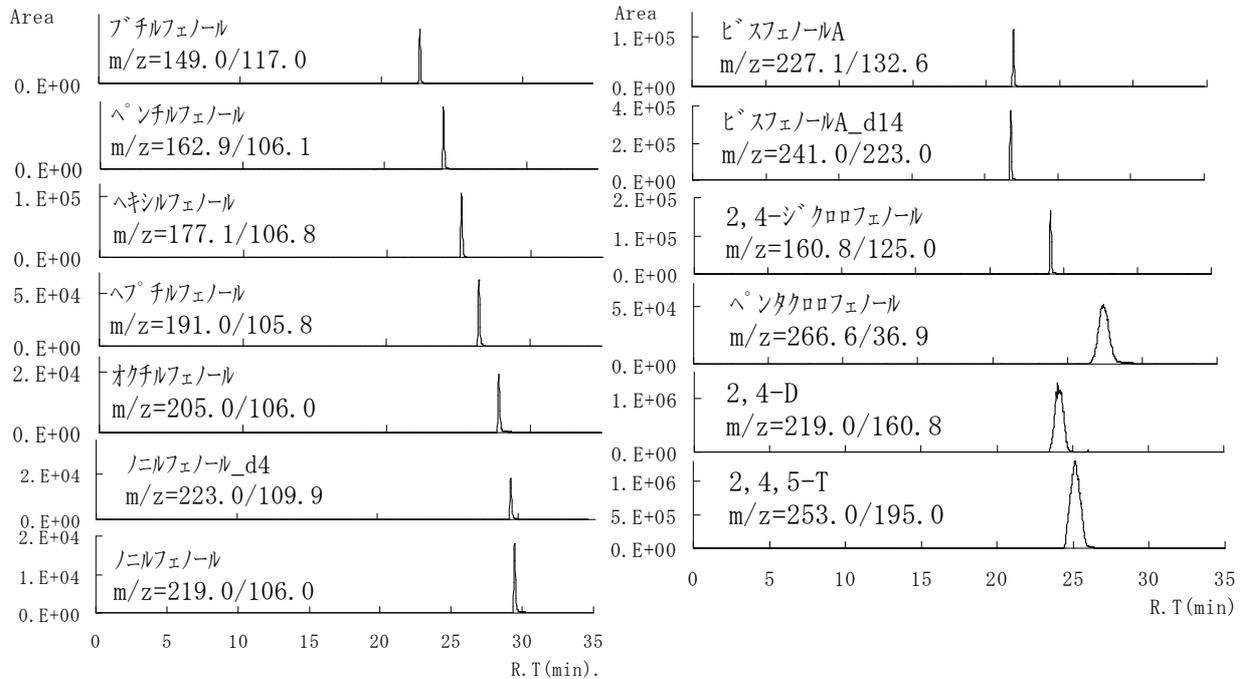


図3 SIMクロマトグラム

<分析上特に留意すべき点>

古いLCカラムを用いると、PCP、2,4-D、2,4,5-Tのピーク形状が崩れる傾向があるので、なるべく新しいカラムを用いること。

連絡先 川崎市公害研究所
 担当 浦木 陽子
 住所 川崎市川崎区田島町20-2
 電話 044-355-5811

Alkylphenols, chlorophenols and chlorophenoxy acetic acid

<Abstract>

A new LC/MS/MS method has been developed for the simultaneous measurement of alkylphenols, bisphenolA, chlorophenols and chlorophenoxyacetic acids, in air samples. This method is based on solid-phase extraction (SPE) using Sep-Pak plus silica cartridge impregnated with ascorbic acid. Each species were recovered from Sep-Pak silica cartridges with 2mL acetonitrile. Liquid chromatography/ electrospray/ tandem mass spectrometry (LC/ESI/MS/MS) in negative ion mode, was used to separate and identify all species. Method detection limits (MDL) for each species were from 0.3ng/m³ to 20ng/m³. Matrix spikes for all the matrices, where known amounts of each species were spiked onto sample media, were processed together with the field samples. Matrix spike recoveries were ranged from 78% to 123% for each species.

<Flow Chart>

