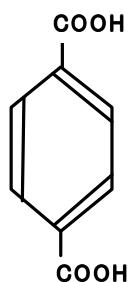
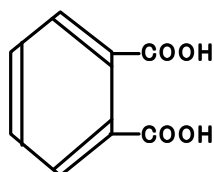


大気中のジカルボン酸化合物の分析

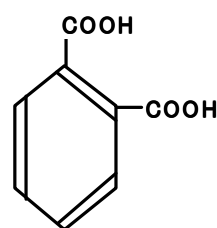
大阪府環境情報センター
上堀美知子



テレフタル酸
Terephthalic acid
p-phthalic acid
CAS 番号：
HOOC₆H₄COOH



イソフタル酸
IsoPhthalic acid
m-phthalic acid
CAS 番号：
HOOC₆H₄COOH



フタル酸
Phthalic acid
o-phthalic acid
CAS 番号：
HOOC₆H₄COOH

物理化学的性状及び用途

物質	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	水溶解度 (g/100ml)
テレフタル酸	166.14	300	—	
イソフタル酸	166.14	191/231mmHg	分解	0.8
フタル酸	166.14	330(昇華)	348.5	0.01

溶解性	用途
水に微溶、エタノール、エーテルに不溶	ポリエステル系テトロン合成繊維、テトロンフィルム、ポリアクリレートの原料
水に微溶、エタノール(12g)に溶、エーテル(0.68)に微溶	ポリエステル系合成繊維、テトロンフィルム
水に微溶、エタノールに溶	—

1. はじめに

カルボン酸類は、石鹼の原料、合成樹脂や医薬品の製造原料として利用され、また、自動車エンジンオイル中の酸素による酸化生成物の主要物質である。従って、水質及び大気汚染物質でもある。これらカルボン酸類の分析法はフェナシルエステルや p-ブロモフェナシルエステル誘導体として測定する方法や HPLC 分析法等があるが、前処理が煩雑である等の問題点が多い。

そこで、ジカルボン酸であるテレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸の LC/MS 法による分析法について検討した。

2. 分析法

分析法の要旨

フタル酸類を固相カートリッジ (Sep-Pak Plus PS-2 等) に 1.25~3.0L/min に流量で 24 時間捕集する。エタノールで溶出し、1~0.1mL に濃縮して LC/MS-SIM で分析する。

【試薬・器具】

- ・アセトニトリル：和光純薬工業(株)製液体クロマトグラフ用
- ・蒸留水：和光純薬工業(株)製液体クロマトグラフ用
- ・テレフタル酸・イソフタル酸・フタル酸：和光純薬工業(株)製試薬特級
- ・エタノール及びヘキサン：和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用
- ・Sep-Pak Plus PS-2：Waters 社製

分析方法

【大気試料の捕集】

〔試料捕集管〕

試料捕集管は予めエタノール 5mL、ヘキサン 10mL で洗浄後、窒素ガス気流中(流量 200mL/min、約 30 分間)で乾燥したものを用了。

〔試料採取〕

試料捕集管をエアースンプラーに接続し、大気試料を 3.0L/min で 24 時間通気して採取した。

【試料液の調製】

試料を捕集した捕集管は、エタノール 4mL で溶出した。このエタノール溶出液を窒素気流中 1~0.1mL に濃縮し、LC/MS 分析試料とした。

【空試験液の調製】

〔試料捕集管〕に従って調製した捕集管を【試料液の調製】に従って前処理した試料を空試験液とした。

【標準溶液の調製】

各標準物質を 1mg/mL のメタノール溶液とし、混合して 0.1mg/mL となるよう調製したものを標準原液とした。

【測定】

〔測定条件〕

LC 条件

- | | |
|-------|---|
| 機種 | : Waters alliance 2690 |
| 分離カラム | : ODS-3(2.1mm ϕ $\times$ 150mm, 5 μ m) |

移動相	: A:メタノール B:5mM 酢酸アンモニウム(pH3.65) A (10%, 3min)---3.5%/min---90% , 0.2mL/min.		
カラム温度	: 40℃		
注入量	: 10 μ L		
MS 条件			
機種	: Waters ZMD4000		
イオン化モード	: ESI-Negative		
キャピラリー電圧, cone 電圧	: 3Kv, 20v		
脱溶媒ガス,温度及び流量	: N ₂ , 350℃, 400L/min		
ソースブロック温度	: 110℃		
設定質量数	: テレフタル酸	165 ⁻	
	: フタル酸	165 ⁻	
	: イソフタル酸	165 ⁻	

[検量線]

0.001～1ppm のメタノール溶液を調製し 10 μ L 注入して検量線を作成する。

[定量及び濃度の算出]

大気試料を捕集した PS-2 カートリッジを【試料液の調製】に従って処理したものを分析試料とし、LC/MS を用いて分析する。

$$\text{計算値 (pg/m}^3\text{)} = \text{LC/MS 検出量 (ng/mL)} \times \text{最終液量(mL)} \times 1000 / \text{試料量 (m}^3\text{)}$$

[装置検出限界]

本分析に用いた LC/MS の装置検出限界 (IDL) を表 1 に示す。

表 1 IDL(Instrument Detection Limit)						単位 : ng/mL	
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	S.D.	IDL
テレフタル酸	10.0	9.9	9.5	10.2	10.4	0.36	1.1
イソフタル酸	10.2	9.5	10.0	9.9	10.4	0.32	0.9
フタル酸	9.7	9.7	9.6	10.4	10.6	0.47	1.4

S.D. : Standard deviation

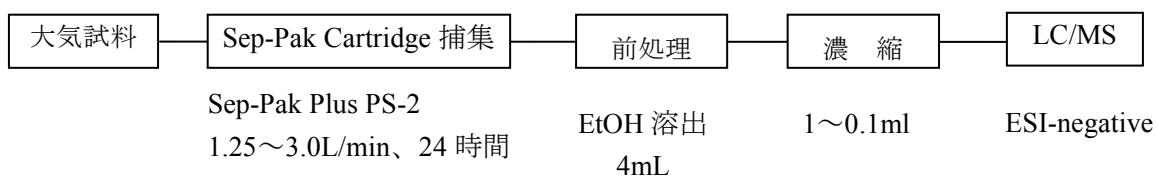
装置検出限界は標準偏差の 3 倍として求めた。

3. 解 説

【分析法】

[フローチャート]

大気



[分析法]

(1) 検量線

0.001～1ppm のメタノール溶液を調製し 10 μ L 注入して作成した検量線を図 1 に示す。

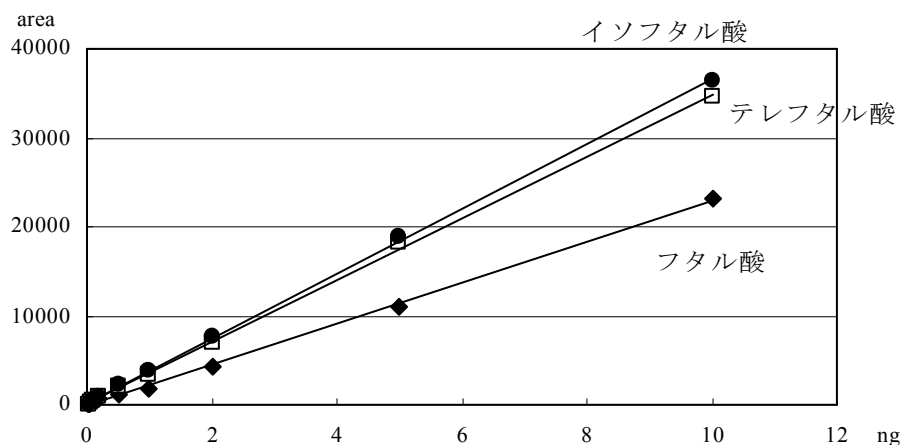


図 1. 検量線

(2) 前処理操作における分析精度（参考 1）

前処理操作における繰り返し分析精度を表 2 に示す。

表 2 繰り返し分析精度						単位：ng/mL	
	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均	CV(%)
テレフタル酸	51.0	50.6	51.1	52.4	49.9	51.0	1.8
イソフタル酸	40.7	45.2	47.1	46.6	45.1	44.9	5.6
フタル酸	49.8	49.8	50.4	51.2	49.3	50.1	1.5

試料濃度：50ng/mL

(3) 捕集効率（参考 1）

結果を表 3 に示す。

表 3 捕集効率					n=4	
Cartridge	流速 (L/min)	捕集量 (m ³)	フタル酸	テレフタル酸	イソフタル酸	
Sep Pak Plus PS-2	1.3	1.80	85.7(2.9)	96.9(3.2)	97.7(0.9)	

試料濃度：200ng，気温：22～25℃，相対湿度：33～65%

(4) 試料の保存性（参考 1）

標準試料 100ng を捕集管に添加し、空気を通気した後(1,0L 程度)冷蔵庫に保存した。表 4 に保存性の結果を示す。

表 4 保存性		単位=% (n=2)	
	5 日後	10 日後	
テレフタル酸	101	108	
イソフタル酸	94.0	78.6	
フタル酸	96.2	103	

(5) マススペクトル

テレフタル酸（イソフタル酸、フタル酸）のマススペクトルを図 2 に示す。

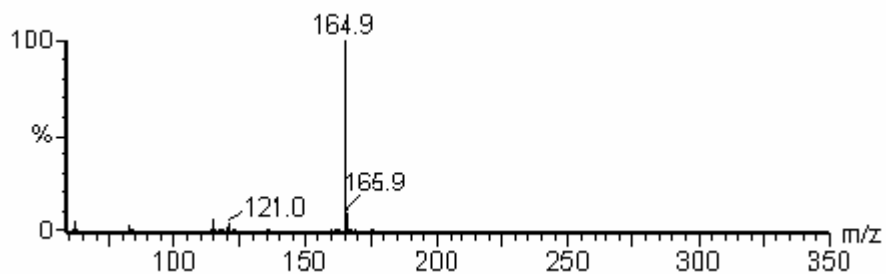


図 2. テレフタル酸（イソフタル酸、フタル酸）のマススペクトル

(6) SIM クロマトグラム

テレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸の SIM クロマトグラムを図 3 に示す。

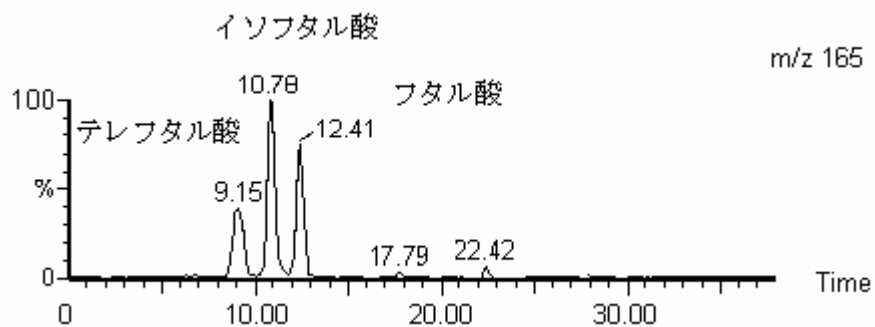


図 3. テレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸の SIM クロマトグラム

(7) 分析例

環境大気試料の分析結果を表 5 に示す。捕集管は Sep Pak Plus PS-2 を用い、3.0L/min の流量で 24 時間採取した。

表 5 分析結果	単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	試料 1	試料 2
テレフタル酸	2.7	2.6
イソフタル酸	6.9	7.3
フタル酸	2.3	2.8

参考 1：平成 14 年度大気分析法開発(GC/MS によるジカルボン酸化合物の検討・大阪府)