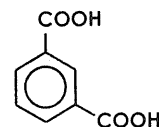
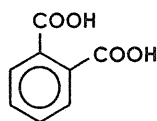
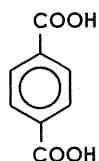


テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸



テレフタル酸

Terephthalic acid

p-phthalic acidHOOC-C₆H₄-COOH

ポリエステル系テロン合成繊維

テロンフィルム、ポリアリレート

の原料

フタル酸

Phthalic acid

o-phthalic acidHOOC-C₆H₄-COOH

ポリエステル系合成繊維及び

テロンフィルム

イソフタル酸

Terephthalic acid

m-phthalic acidHOOC-C₆H₄-COOH

-

物理化学的性状値

物 質	分子量	融点 (℃)	沸点 (℃)	水溶解度 (g/100ml)	蒸気圧 (mmHg/20℃)	溶 解 性
テレフタル酸	166.14	300 (昇華)	—			水に微溶、エタノール、エーテルに不溶
フタル酸	166.14	191/231mmHg	分 解	0.8		水に微溶、エタノール(12 g)に溶、エーテル(0.68g)に微溶
イソフタル酸	166.14	330 (昇華)	348.5	0.01		水に微溶、エタノールに溶

分析法要旨

フタル酸類を固相抽出用カートリッジに一定流量で24時間捕集する。ヘキサンでフタル酸ジメチル等のエステル類を溶出した後、エタノールでジカルボン酸類を溶出する。エタノール溶出画分を濃縮し、10%トリメチルシリルジアゾメタン/*n*-ヘキサンを加えてメチル化する。反応を停止させ、内部標準（フタル酸ジメチル-*d*₄）を添加する。*n*-ヘキサン及び5%食塩水を添加して攪拌し、ヘキサン層に転溶して分析する。

分 析 法

【試料捕集法】

市販のSep-Pak Plus PS-2、Sep-Pak Plus Short (Air Monitoring) 等の固相抽出用カートリッジに1.25～3.0 ℓ/minの流量で24時間大気を通気してフタル酸類を捕集する。カートリッジは【試料捕集管の調製】に従って溶媒で洗浄した後、乾燥したものを使用する。

【試料捕集管の調製】

試料捕集管 (Sep-Pak Plus PS-2或いはSep-Pak Plus Short (Air Monitoring)) は予めエタノール 5 ml、ヘキサ

ン10mlの順で洗浄し、窒素ガス気流中（流量200ml/minで30分間程度）で乾燥して調製する。洗浄・乾燥した捕集管は両端をフィーメール及びメイルルアープラグで密栓し、プラスチックケースに入れて冷蔵庫に保存する。

【標準溶液及び内標準溶液の調製】

各標準物質をエタノールに溶解し（各30mg/ml）、混合希釈して各々0.1mg/mlとなるよう調製した溶液を標準原液とする。標準原液をエタノールで順次希釈し0.001～0.1mg/mlの濃度範囲の標準溶液を調製する。

市販の試薬フタル酸ジメチル-d₄（50mg）をエタノールに溶解し、メスフラスコに移して10mlにメスアップして内標準原液（5,000ppm）を調製する。この原液をエタノールで更に希釈して10ppmの内標準溶液を調製する。

【試料の前処理】

試料を捕集した捕集管は、フタル酸ジメチル等のエステル類をn-ヘキサン10mlで溶出（流量 1～3 ml/min）した後、エタノール 4 mlでジカルボン酸類を溶出（流量 1～3 ml/min）する。濃縮管（10ml容量）に溶出したエタノール画分を窒素気流中で0.8mlに濃縮し、10%トリメチルシリルジメチルジメタノール/n-ヘキサン 50μlを加え、1時間室温に放置してメチル化する。10%（V/V）酢酸/エタノール 50μlを添加して反応を停止し、更に内標準（フタル酸ジメチル（DMP）-d₄ 10ppm 5 μl）50ngを添加する。n-ヘキサン 1 ml及び5 %食塩水 3 mlを加えて攪拌しヘキサンに転溶する。上層に分離してくるヘキサン層を別の濃縮管（10ml容量）にとり、少量の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、分析する。

【5 %食塩水の調製】

蒸留水500mlを分液ロートにとり、残留農薬試験用塩化ナトリウム25 gを加えて溶解する。50～100mlのヘキサンを加えて振とうした後、静置する。分取した水層を同様にヘキサン洗浄を繰り返す。洗浄した5 %食塩水は試薬瓶に保存する。

【空試験液の調製】

【試料捕集管の調製】の手順で洗浄・乾燥した試料捕集管を【試料の前処理】に従って処理した試料溶液を空試験液とする。

【試料導入法】

検量線作成用の標準溶液及び最終試料溶液をマイクロシリンジに取り、1 μlをスプリットレス注入法でGC/MSに注入する。

【測定方法】

1. 分析条件

GC/MS分析条件

GC条件

機種：HP 5890 Series II Plus

カラム：HP-5MS 長さ 30m × 内径 0.25mm 膜厚 0.25μm

キャリアガス：He 1.0ml/min (7.7psi at 50℃) 定流量モード

カラム温度：70℃（1 min保持）－（昇温 20℃/min）－140℃－（昇温 4℃/min）－190℃－（昇温 25℃/min）－280℃（5 min保持）

試料注入法：Splitless注入（1 min保持）

注入口温度：250℃

インターフェース温度：280℃

MS条件

検出法：GC/MSによるSIM法或いはScan法（注1）

機種：HP 5972 MSD

イオン化法：EI法

イオン源温度：230℃

イオン化電圧：70eV

エミッション電流：50μA

イオンマルチ電圧：1.7kV

設定質量数：	定量用	確認用
テレフタル酸ジメチルエステル	163	194, 135
フタル酸ジメチルエステル	163	194
イソフタル酸ジメチルエステル	163	194, 135
フタル酸ジメチルエステル-d4	167	168

2. 検量線

濃縮管（10ml容量）にエタノールを0.8mlを取り、これに標準溶液（0.001～0.1mg/ml）1～10μlを添加して3～1000ng/mlの標準溶液を調製する。【試料の前処理】に従ってメチル化、内標準の添加及びヘキサン転溶を行い検量線作成用の標準溶液を調製する。調製した標準溶液をGC/MSを用いて分析し、検量線を作成する。

3. 定量

大気試料を採取した捕集管を【試料の前処理】に従ってメチル化、内標準の添加及びヘキサン転溶を行い、最終試料溶液を調製する。調製した試料溶液をGC/MS用いて分析する。

4. 濃度の算出

大気試料中の成分濃度（ng/m³）は最終試料溶液中の成分量から次式を用いて算出する。

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

W：検量線から求めた成分量（ng）

W_b：操作ブランク（ng）

T：試料採取時の平均気温（℃）

V：大気試料通気量（m³）

P：試料採取時の気圧（kPa）

試薬・器具

【試薬】

テレフタル酸	：試薬特級
フタル酸	：試薬特級
イソフタル酸	：試薬一級
フタル酸ジメチル-d4	：環境分析用（和光純薬）
エタノール	：試薬特級
ヘキサン	：試薬特級
Sep-Pak Plus PS-2	：Waters製
Sep-Pak Plus Short（Air Monitoring）	：Waters製
塩化ナトリウム	：残留農薬試験用
10%トリメチルシリルジアゾメタン／n-ヘキサン溶液	：試薬東京化成工業㈱

【器 具】

マイクロシリンジ	: 10、50 μ l容量
濃縮管	: 10ml容量
ディスポーザブルパスツールピペット	
注射筒	: 10ml容量
固相抽出用バキュームマニホールド（注2）	: スペルコ製

【注 解】

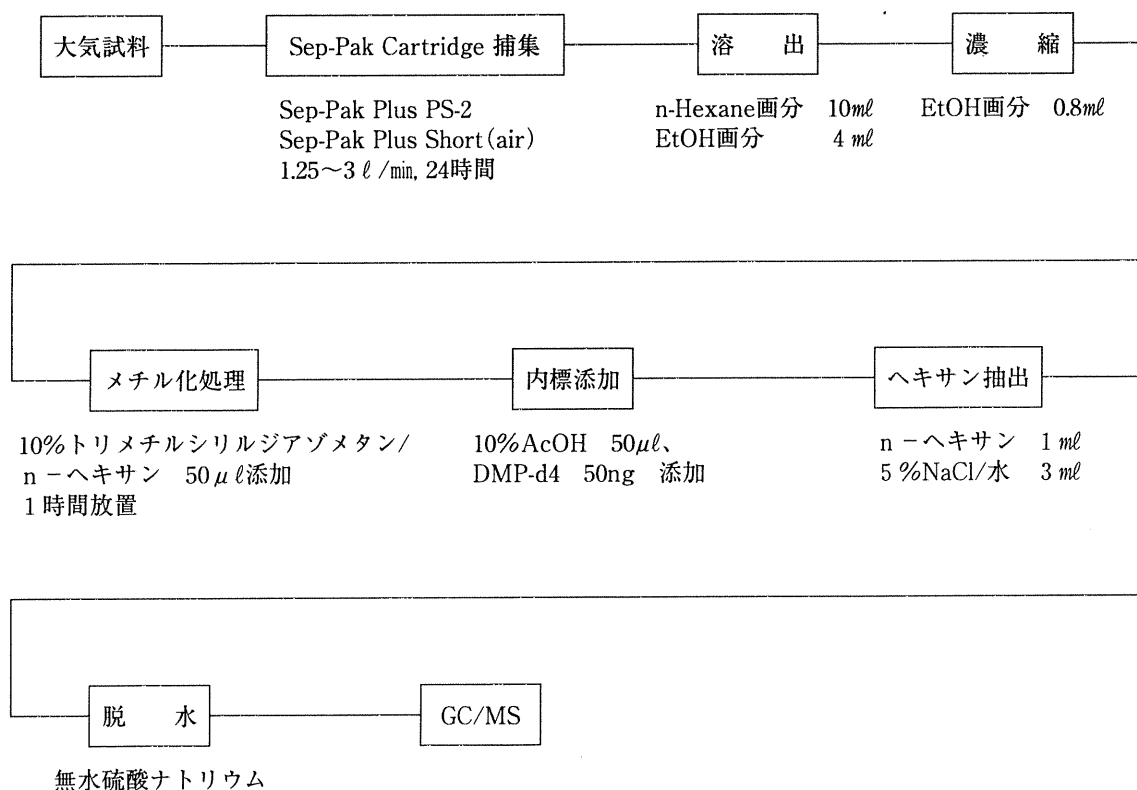
- （注1）SIM法では同定精度を保証するため、定量イオンの他に最低1個の確認用イオンを同時にモニターする。そのイオン強度比を標準物質の値と比較して $\pm 30\%$ の範囲内にあれば目的成分判定する。その範囲を越えた場合は妨害物質の影響のため定量不能とする。同定を保証するには、マススペクトル情報が得られるScan法が優れている。
- （注2）捕集管からの溶出液の流量制御（1～3 ml/min）に使用する。Sep-Pak Plus Short（Air Monitoring）は充填物の粒径が大きく溶出の際に抵抗が殆どないので流量制御する必要がある。Sep-Pak Plus PS-2の場合には流量制御する必要はない。

解 説

【分 析 法】

1. 分析法フローチャート

大 気



2. 標準物質のマススペクトル

標準物質のジメチルエステル類のマススペクトルを図1に示す。

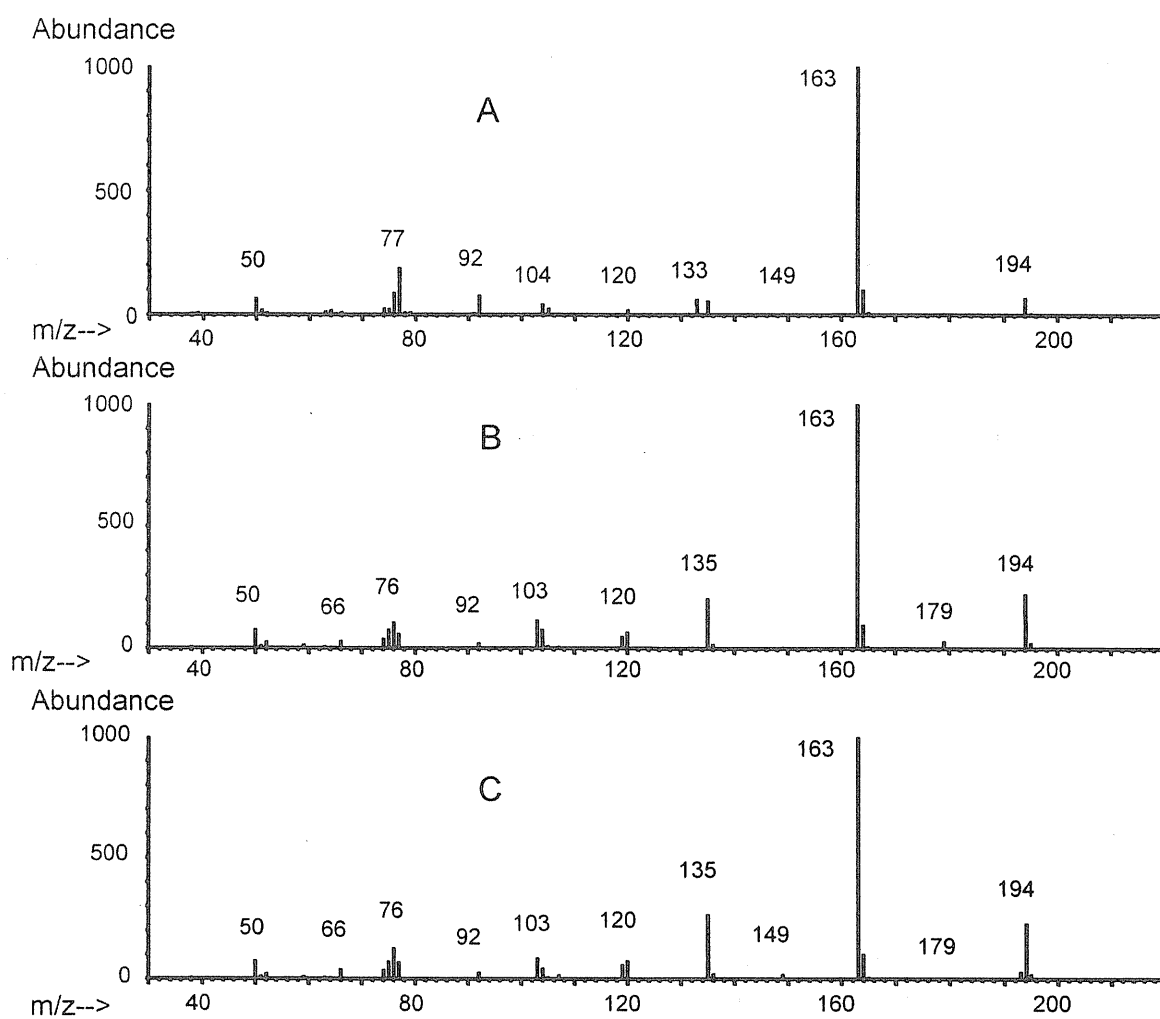


図1 標準物質のジメチルエステル類のマススペクトル

- A : フタル酸ジメチル
- B : テレフタル酸ジメチル
- C : イソフタル酸ジメチル

3. 標準物質のジメチルエステル類のSIMクロマトグラム

標準物質のジメチルエステル類のSIMクロマトグラムを図2に示す。

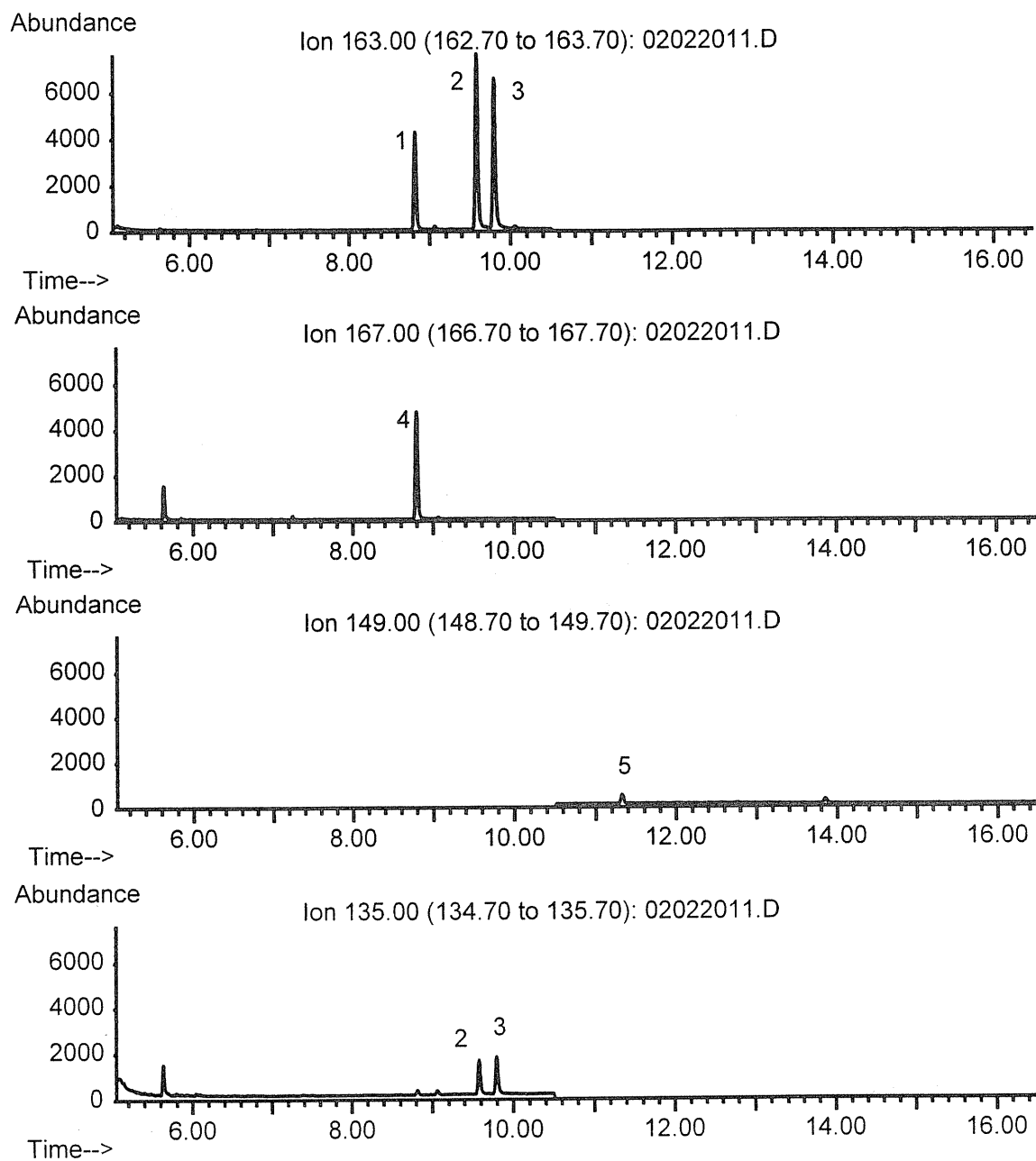


図2 標準物質のジメチルエステル類のSIMクロマトグラム

標準試料: 50ng/ ml

1: フタル酸ジメチル

2: テレフタル酸ジメチル

3: イソフタル酸ジメチル

4: フタル酸ジメチル-d4

5: フタル酸ジエチル

4. 検量線

標準物質の検量線を図3に示す。

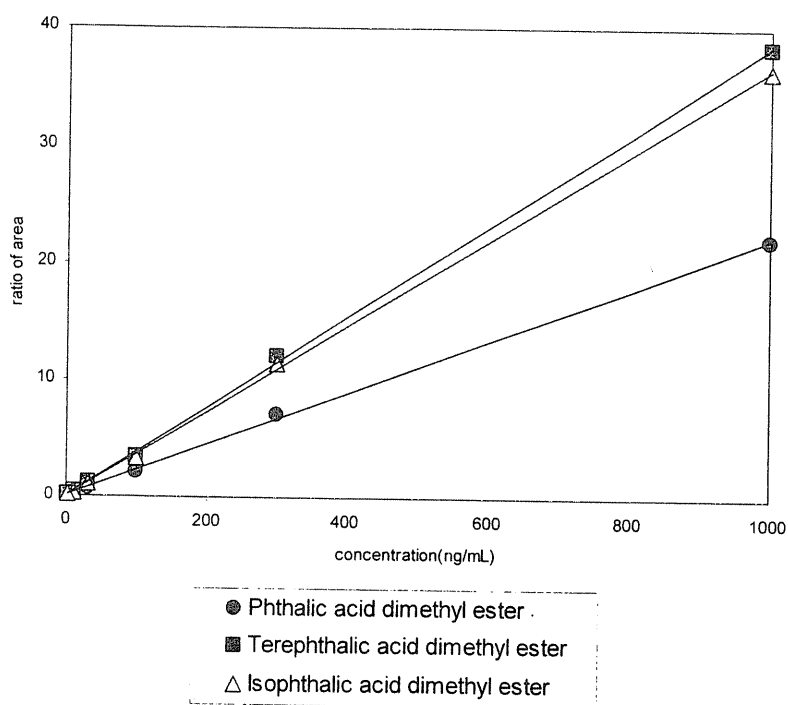


図3 検量線

5. メチル誘導体化反応

テレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸はエタノール標準溶液に10%トリメチルシリルジアゾメタン/ n-Hexane 50 μ lを加え、1時間室温に放置してジメチル誘導体とする。フタル酸類はエタノール溶液中ではトリメチルシリルジアゾメタンと速やかに反応してジメチル誘導体を生成するが、ヘキサン溶液中での反応速度はエタノール溶液に比較して約2分の1である。

また、反応溶液を室温に放置すると生成したメチル誘導体が徐々に分解する。特にテレフタル酸及びイソフタル酸のジメチルエステルはその傾向が著しい。一方、冷蔵庫内に保存すると分解反応速度は著しく減少する。以上の結果から、反応試薬を添加して1時間後に酢酸を加え、過剰の反応試薬を分解して反応を停止することとした。

また、反応停止剤として添加した酢酸がキャピラリーカラム内にいったん注入されてしまうと、カラム内から溶出させることが困難で、繰り返し分析した場合に分離及び感度に影響を及ぼすことが判明した。従って、過剰の酢酸を除くためヘキサンに転溶する操作を追加した。

6. フタル酸類とそのジメチルエステル類との分離

Sep-Pak Plus PS-2 固相抽出用カートリッジを用いた場合のテレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸とそれらのジメチルエステルの溶出パターンを図4に示す。

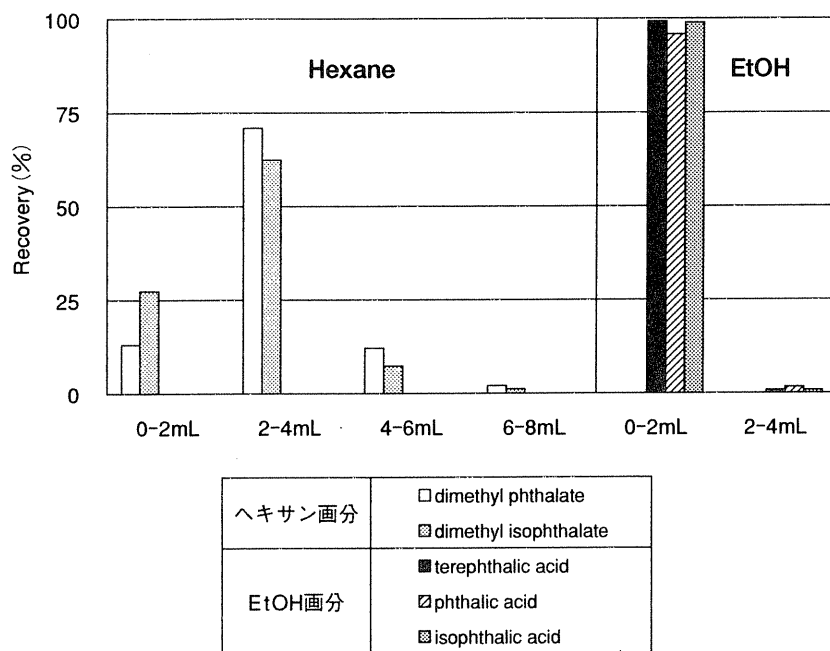


図4 カラム分画

7. 前処理操作における分析精度

標準試料50ngを捕集管に添加し窒素ガス1ℓで溶媒を除去した後、【試料の前処理】の手順に従って処理し、最終試料量を1.0ml定容にしてGC/MS分析する。5本の捕集管について前処理操作における分析精度を求めた結果を表1に示す。

表1 前処理操作における繰り返し分析精度

Compounds	添加濃度	RUN					平均値	標準偏差	相対標準偏差 (%)
		1	2	3	4	5			
P A	50.0	40.7	45.2	47.1	46.6	45.1	44.9	2.5	5.6
T A	50.0	51.0	50.6	51.1	52.4	49.9	51.0	0.91	1.8
I A	50.0	49.8	49.8	50.4	51.2	49.3	50.1	0.74	1.5

P A : Phthalic Acid

T A : Terephthalic Acid

I A : Isophthalic Acid

8. 添加回収率

2種類の捕集管について、標準物質200ngを添加し、窒素ガス1ℓを通気して溶媒を除去した後、室内大気の流れ及び湿度を変えて回収率を検討した。結果を表2に示す。なお、回収率は、未添加のカートリッジも同時に室内空気を採取し、添加したカートリッジの測定結果から未添加のカートリッジの結果を差し引いて算出した。

表2 添加回収率

Cartridge	Air Flow Rate (ℓ/min)	Total Volume (m^3)	Phthalic Acid	Terephthalic Acid	Isophthalic Acid
Plus PS-2 ^{*1}	1.3	1.80	85.7 (2.9)	96.2 (3.2)	97.7 (0.9)
Plus Short ^{*2}	1.5	2.16	78.2 (1.4)	105 (2.2)	104 (2.8)
Plus Short ^{*2}	3.0	4.32	76.1 (1.8)	104 (3.3)	102 (2.7)

*1 Sep Pak Plus PS-2

*2 Sep Pak Plus Short (Air Monitoring)

試料添加量：200ng

室温：22～25℃

・ (%) : 相対標準偏差 (n = 4)

相対湿度：33～65%

9. 試料の保存性

標準物質 100ngを捕集管に添加、空気 1 ℓ を通気して展開した後、両端をフィーメル及びメイルルアープラグで密栓し、プラスチック容器に入れて冷蔵庫に保存した。保存した試料の経日変化を求めた結果を表3に示す。

表3 試料の保存性

Compounds	(unit : %)	
	After 5 days	After 10 days
Phthalic Acid	94.0	78.9
Terephthalic Acid	101	108
Isophthalic Acid	96.2	103

試料添加量：各100ng

通気量：空気 1 ℓ

【分析上特に留意すべき事項】

フタル酸及びイソフタル酸は操作ブランクが確認されたので、空試験は必ず実施する必要がある。

試料捕集した捕集管は、出来るだけ速やかに溶媒で溶出する必要がある。

【実試料の分析例】

操作ブランク及び都市大気の実験例 (SIMクロマトグラム) を図5及び6に示す。操作ブランクではフタル酸及びイソフタル酸が0.6ng/ m^3 程度検出されたがテレフタル酸は殆ど検出されなかった。

大阪市内の大気試料を分析した結果、フタル酸、テレフタル酸及びイソフタル酸の濃度が各々3.0～9.0、2.5～5.0及び3.5～6.0ng/ m^3 の範囲で検出された。ヘキサン画分に溶出されるエステル類はフタル酸ジメチルが3.0～9.0ng/ m^3 の範囲で検出されたが、テレフタルジメチル酸及びイソフタル酸ジメチルは共に殆ど検出されなかった。ジメチルエステル類の測定結果は平成13年度分析法開発した固体吸着・加熱脱離法で実施した結果と類似の結果が得られた。

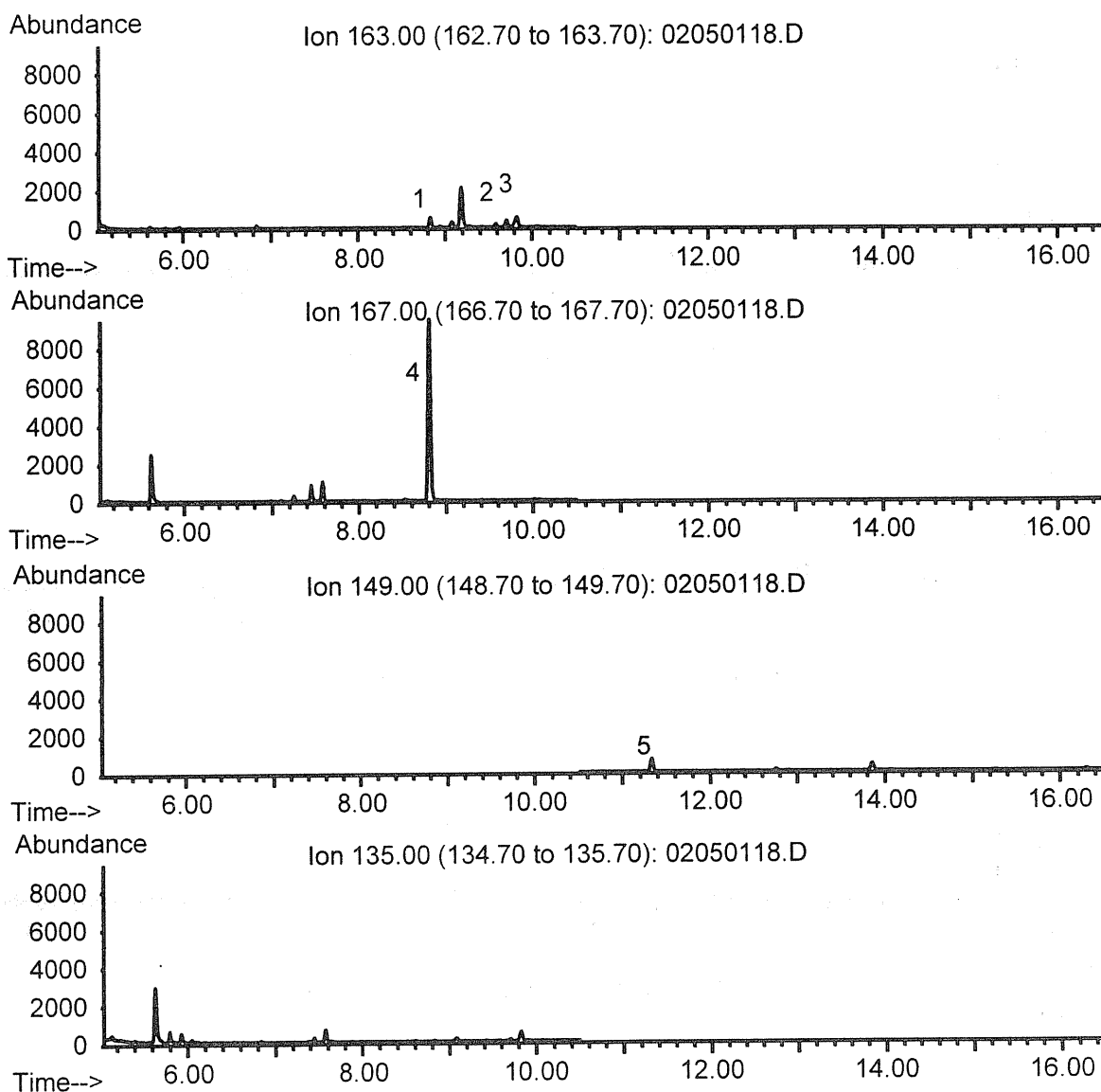


図5 操作ブランクの分析例

試料：洗浄、乾燥した捕集管をヘキサン10mlで溶出した後のエタノール画分（4 ml）。

- | | | |
|---------------|--------------|--------------|
| 1：フタル酸ジメチル | 2：テレフタル酸ジメチル | 3：イソフタル酸ジメチル |
| 4：フタル酸ジメチル-d4 | 5：フタル酸ジエチル | |

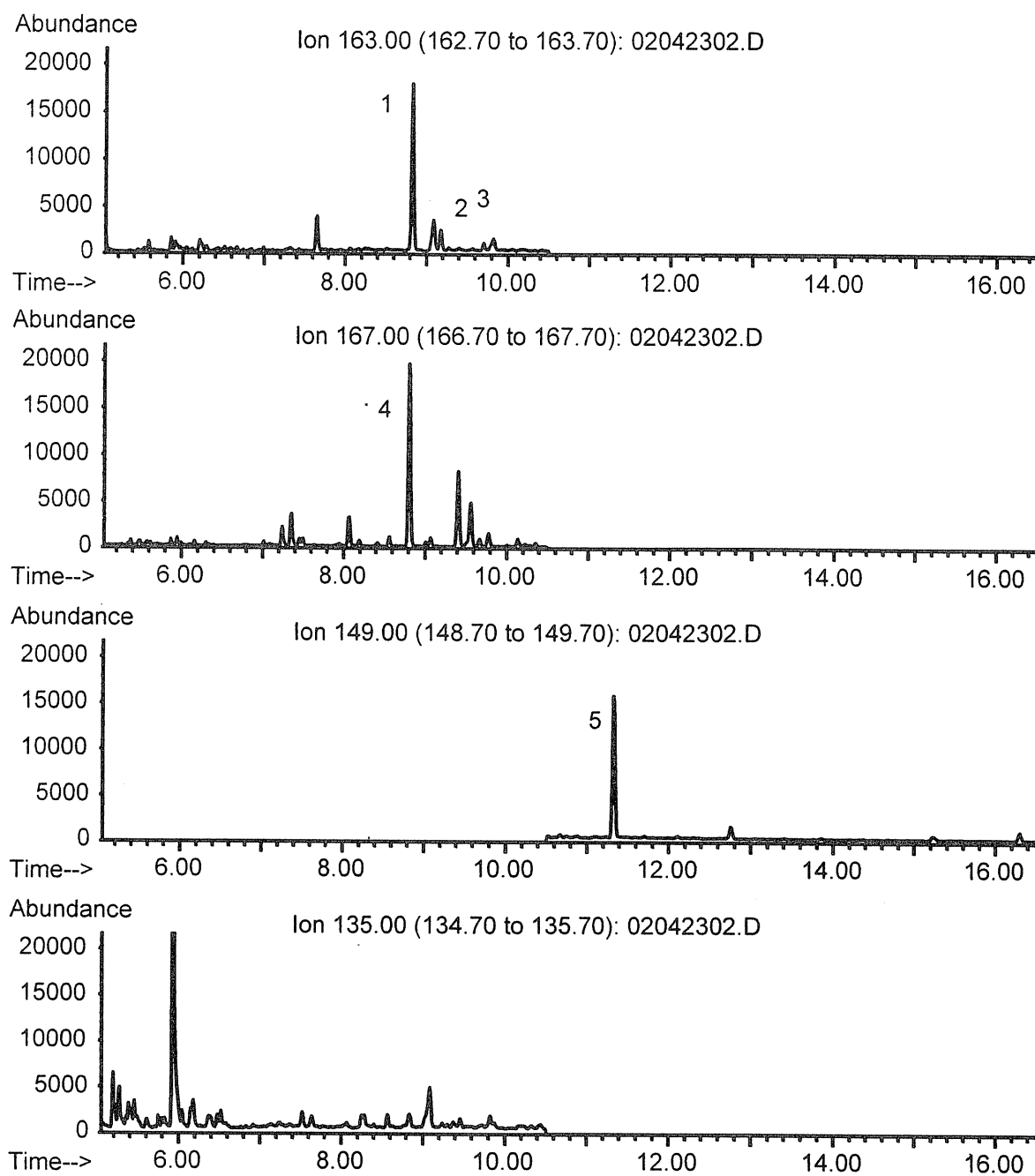


図6-1 都市大気試料試料の分析例 ('02/04/22-23) (ヘキサン画分)

採気流量：3.0 ℓ/min 24時間採取

試料量：4.36m³

1：フタル酸ジメチル 2：テレフタル酸ジメチル 3：イソフタル酸ジメチル
4：フタル酸ジメチル-d₄ 5：フタル酸ジエチル

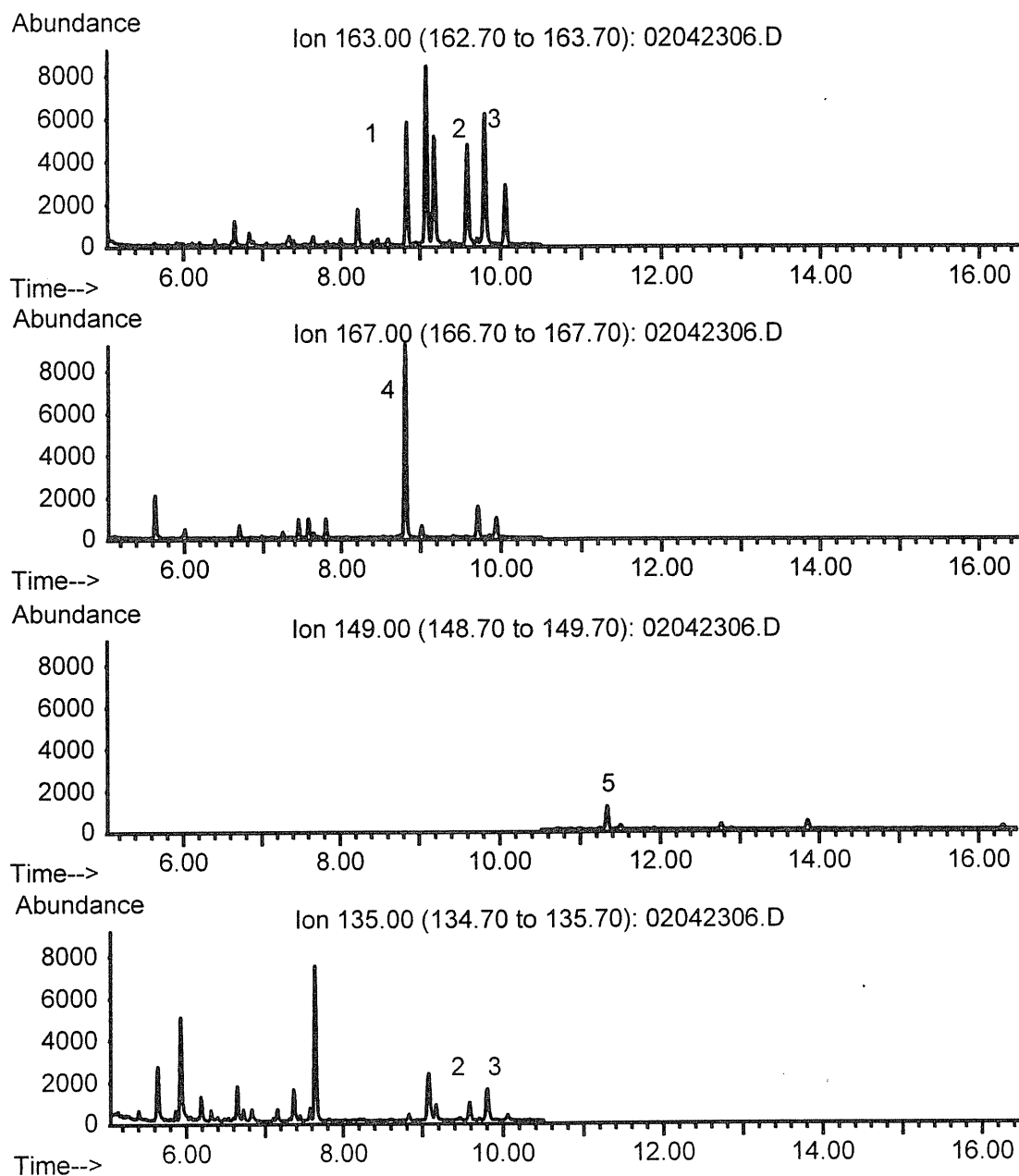


図 6-2 都市大気試料試料の分析例 ('02/04/22-23) (エタノール画分)

採気流量： 3.0 ℓ /min 24時間採取

試料量： 4.36 m³

1：フタル酸ジメチル

2：テレフタル酸ジメチル

3：イソフタル酸ジメチル

4：フタル酸ジメチル-d₄

5：フタル酸ジエチル

【装置検出限界】

標準溶液（3 ng/ml）を繰り返し分析し、試料捕集量を1.5m³として求めた装置検出限界（IDL）の結果を表4に示す。

表4 装置検出限界（IDL）

Compounds	添加濃度									(unit : ng/m ³)		
		1	2	3	RUN 4	5	6	7	平均値	標準 偏差	相対標準 偏差(%)	IDL (換算値)
P A	2.0	2.3	2.2	2.3	2.2	2.2	2.2	2.3	2.2	0.042	1.9	0.082
T A	2.0	1.7	1.8	1.7	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	0.056	3.1	0.11
I A	2.0	1.6	1.7	1.6	1.6	1.8	1.6	1.7	1.7	0.080	4.8	0.15

P A : Phthalic Acid

T A : Terephthalic Acid

I A : Isophthalic Acid

T (6,005) = 1.943

試料量 = 1.5m³

【検出限界及び定量限界】

標準溶液（3 ng、1.0ppm 1μl）を捕集管に添加、空気1ℓを通気して展開した後、【試料の前処理】に従って処理し、分析した。試料5検体について同様に処理して分析し、試料量1.5m³に換算して検出限界及び定量限界（MDL）を求めた。結果を表5に示す。

表5 検出限界及び定量限界（MDL）

Compounds	添加濃度	平均値	標準偏差	相対標準 偏差(%)	(unit : ng/m ³)	
					検出限界	定量限界
Phthalic Acid	2.0	2.1	0.17	8.1	0.50	1.7
Terephthalic Acid	2.0	1.6	0.07	4.8	0.22	0.7
Isophthalic Acid	2.0	2.1	0.14	6.6	0.41	1.4

試料量 = 1.5m³

検出限界 = 3 × σ

定量限界 = 10 × σ

考 察

- 市販のSep-Pak Plus PS-2、Sep-Pak Plus Short（Air Monitoring）等の固相抽出用カートリッジを捕集剤として使用し、固体捕集・溶媒脱離法による大気中のフタル酸類の分析法について検討した。大気試料1.3～3.0ℓ/minの流量で24時間通気した場合（全通気量1.8～4.3m³）、フタル酸の回収率は80%と若干低下しているが、テレフタル酸ジ及びイソレフタル酸はほぼ100%回収された。以上の結果より、これらの成分は固相抽出用カートリッジで捕集できることが分かった。

2. 試料を捕集した捕集管にn-ヘキサン10mlを通してフタル酸ジメチル等のエステル類を溶出し、ついでエタノール4mlを通してジカルボン酸類を溶出する。この様に溶出溶媒を変えることにより、エステル類とジカルボン酸類を分離出来ることが分かった。
3. テレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸はエタノール溶液中ではトリメチルシリルジアゾメタンと速やかに反応してジメチル誘導体を生成する。一方、反応後の溶液を室温に放置すると生成したジメチル誘導体は次第に分解する。テレフタル酸及びイソフタル酸のジメチルエステルはその傾向が著しいことが分かった。従って、反応1時間後に酢酸を加えて過剰の試薬を分解し、反応を停止することとした。
4. 反応停止剤として添加した酢酸がキャピラリーカラム内にいったん注入されてしまうとカラム内から溶出させることが困難で、繰り返し分析した場合に分離及び感度に著しく影響を及ぼすことが判明したので、酢酸を除くためヘキサンに転溶する操作を追加した。
5. 前処理操作におけるテレフタル酸、フタル酸及びイソフタル酸の繰り返し分析精度（相対標準偏差）は1.5～5.6%であり、装置検出限界（IDL）は試料採取量を1.5m³とした場合0.082～0.15ng/m³であった。
6. 都市大気を分析した結果、フタル酸、テレフタル酸及びイソフタル酸の濃度は各々3.0～9.0、2.5～5.0及び3.5～6.0ng/m³の範囲にあった。操作ブランクではフタル酸及びイソフタル酸が0.6ng/m³程度検出されたがテレフタル酸は殆ど検出されなかった。
7. 捕集管内での成分の保存性を検討した結果、時間経過に伴ってフタル酸は分解する傾向が認められたので、試料捕集後は速やかに溶媒で溶出し、溶液で保存することが必要である。
8. 本法では、フタル酸等のジカルボン酸類及びそれらのエステル類を同時に捕集し、分析できることが分かった。

担当者氏名 今村 清

[分析用試料送付方法]

1. 試料採取した捕集管を5日以内に前処理出来る場合は、両端をフイーメール及びメイルルアープラグで密栓し、ナイロン袋に入れ、冷却しながら送付する。
2. 試料採取した捕集管を5日以内に前処理出来ない場合は、溶媒による分画操作を行い、各画分の溶液を濃縮し、アンプル瓶に封じて送付する。

Abstract

An analytical method was developed for determining three isomers of aromatic dicarboxylic acids such as phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid in ambient air.

Air was collected on PS-2 cartridge (Sep-Pak plus PS-2 or Sep-Pak plus Short (air monitoring)) at a sampling rate of 1.0 to 3.0 L/min for 24hrs. The sample was eluted with 10ml of n-hexane, and then 4ml of ethanol (Et OH). The first hexane fraction was submitted to determine the esters of these dicarboxylic acids. The second ethanol fraction was concentrated to 0.8ml. Then the 50uL of 10% (v/v) trimethylsilyldiazomethane/n-hexane solution was added to that fraction for derivation of their dimethyl esters. After more than 1hr, the 50uL of 10% (v/v) acetic acid/ethanol solution and the 50ng of dimethyl phthalate- d_4 as an internal standard were added to the solution to remove the excess amount of reagent. The 1ml of n-hexane and 3ml of 5% sodium chloride/water solution were added to the mixture and shaken for a few minutes. The upper hexane layer was dehydrated with anhydrous sodium sulfate and submitted for determination using by GC/MS.

The methods of detection limit (MDL) of phthalic acid, isophthalic acid and terephthalic acid were 1.7, 1.4, and 0.7ng/m³ respectively with a sample volume of 1.5m³ where the MDL is 10 times of the analytical standard deviation(σ).

Analytical Procedure

