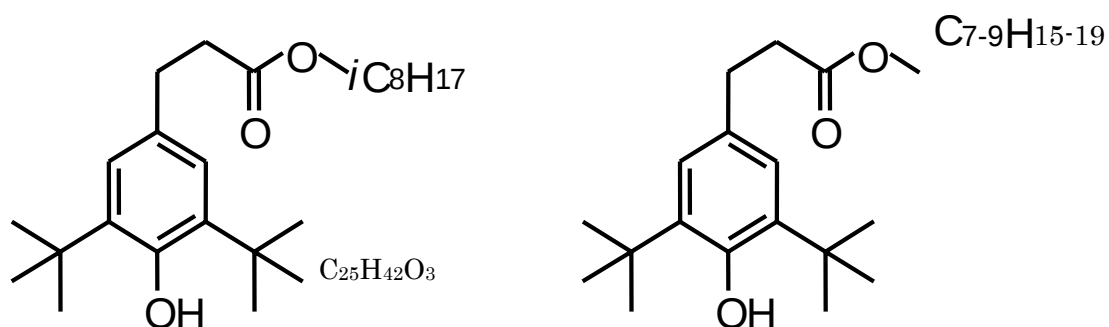


6-メチルヘプチル=3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート
(6-methylheptyl=3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)

対象物質及び構造式



6-メチルヘプチル=3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-
4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート

CAS 番号 : 146598-26-7

化審法 : (3)-4150

安衛法 : 4-(7)-1621

イルガノックス L135

CAS 番号 : 125643-61-0

【物 性】

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧	水溶解度 (mg/L)	LogPow
390	>200※	0.0015Pa※	<0.03※	9.2※

※IRGANOX L135 製品安全データシート

【毒性、用途等】

毒性情報

急性毒性 : ラット LD50 経口 >2000mg/kg

用途 : 酸化防止剤

§ 1 分 析 法

(1) 分析法概要

水質試料 200mL をろ過後、ろ紙上の残渣をアセトンで超音波抽出し、抽出液をろ液に加える。ジクロロメタンで 2 回振とう抽出し、得られた抽出液を脱水・濃縮後、シリカゲルカートリッジによるクリーンアップを行い、濃縮乾固後アセトニトリルに転溶して LC/MS-SIM による分析を行う。

(2) 試薬・器具

【試薬】

イルガノックス L135：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製（注 1）

L(+)-アスコルビン酸：和光純薬製試薬特級

塩化ナトリウム：和光純薬製残留農薬試験用

アセトン：和光純薬製残留農薬試験用 300

ヘキサン：和光純薬製残留農薬試験用 5000

ジクロロメタン：和光純薬製残留農薬試験用 5000

アセトニトリル：関東化学製高速液体クロマトグラフ用

純水：純水製造装置（MILLIPORE 社製 Milli-Q A10）により精製した水を使用した

ガラス繊維ろ紙；GF/C φ47mm：Whatman 製

シリカゲルカートリッジ：Waters 製 Sep-Pak Vac Silica 6cc (500mg)

【器具】

メスシリンダー、遠心分離管(50mL)、駒込ピペット、有栓メスシリンダー(50mL)、ホールピペット、目盛付試験管、ナス型フラスコ(100mL)、分液漏斗(500mL)、パスツールピペット

(3) 分析法

【試料の採取および保存】

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。なお、試料採取容器は 200mL のガラス瓶とする。また、採水後は速やかに試料に 0.5%相当のアスコルビン酸を添加し、4℃、暗所で保管する。

【試料の前処理】

〔水質試料〕

200mL ガラス瓶に採水した水質試料全量をガラス繊維ろ紙で吸引ろ過する。ろ過後、ろ紙上の残渣に含まれる対象物質をアセトン 5mL で 10 分間超音波溶出する。この操作を 2 回繰り返す。さらに少量のアセトンを用いて試料容器を洗い込んだ後（注 2）、先で得られたアセトン溶出液と合わせてろ液に加える。

ろ液を 500mL 分液漏斗に移し、塩化ナトリウム 6g を加え完全に溶解させる。ジクロロメタン 3～4mL 程度で 3 回試料容器を洗いこみ、分液漏斗に移す（注 2）。さらにジクロロメタン 10mL を分液漏斗に加え、10 分間振とう抽出を行った後、十分に静置し、下層を無水硫酸ナトリウムにより脱水する（注 3）。この操作を 2 回繰り返した後、無水硫酸ナトリウムをジクロロメタンにより十分に洗いこみ、抽出液にあわせる。得られた抽出液をエバポレーターで約 1mL まで濃縮する。濃縮液をジクロロメタンで洗いこみながら 10ml 試験官に移し、これを窒素ガスにより穏やかに乾固する。ヘキサン 1mL を加えて超音波処理し、溶解したものを試料前処理液とする。

【試料液の調製】

試料前処理液を予めコンディショニングした（注 4）シリカゲルカートリッジに負荷し、20%ジクロロメタン含有ヘキサン溶液 10mL により対象物質を溶出させる。溶出液を N₂ ガスで穏やかに吹き付け乾固させ、アセトニトリルを 1mL 加え、超音波により溶解後、これを試料液とする。

【空試料の調製】

試料と同量の純水を用い、【試料の前処理および試料液の調製】の項に従い操作して得た試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

イルガノックス L135 10mg を精秤してアセトニトリルで 100mL とし、100 μ g/mL の標準原液を調製する。標準原液からアセトニトリルで希釈を行い、10 及び 1 μ g/mL の溶液を作成する。さらにこの溶液からアセトニトリルで段階的に希釈し、0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 μ g/mL の 7 段階を調製する。

【測定】

〔LC/MS 条件〕

(LC)

測定機器 : Agilent-1100

使用カラム : Shodex MSpak GF-310 4B

移動相 : A : 純水 B : アセトニトリル

0→15min A : 70→0 B : 30→100 linear gradient

15→20min A : B=0 : 100

20→22min A : 0→70 B : 100→30 linear gradient

22→30min A : B=70 : 30

カラム温度:40℃

流速 : 0.3mL/min

試料注入量 : 5 μ L

(MS)

測定機器 : MS : Quattro Ultima

測定モード : ESI-Negative SIM

キャピラリー電圧 : -3kV

コーン電圧 : -80eV

イオン源温度 : 150℃

Desolvation 温度 : 330℃

モニターイオン(m/z) : 389.2(定量用)、390.5(確認用)

〔検量線〕

標準溶液 5 μ L を LC/MS に注入し、標準物質の注入量とピーク面積を用いて検量線を作成する。

〔定量〕

試料液 5 μ L を LC/MS に注入し、ピーク面積より試料液中の標準物質濃度を測定する。

〔濃度の算出〕

$$\text{試料中の濃度 (}\mu\text{g/L)} = \text{検出量 (}\mu\text{g)} \times 0.723^{※)} \times \frac{\text{最終液量 (}\mu\text{L)}}{\text{LC/MS 注入量(}\mu\text{L)} \times \text{分析試料量(L)}}$$

※) イルガノックス L135 中の対象物質の含有率

〔装置検出下限（IDL）〕

本分析に用いた LC/MS の IDL を下表に示す（注 5）

物質	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (μg/L)
イルガノックス L135	0.1	0.2	1	0.0005

〔測定方法の検出下限（MDL）、定量下限（MQL）〕

本測定方法における検出下限及び定量下限を次に示す（注 6）

物質	試料量 (L)	最終液量 (mL)	検出下限値 (ng/L)	定量下限値 (ng/L)
イルガノックス L135	0.2	1	3	7

注 解

注1) 本分析で使用したイルガノックス L135 の詳細は以下の通りである。

化学名：ベンゼンプロパン酸, 3,5-ビス (1,1-ジメチル-エチル) -4-ヒドロキシ-,
C7-C9 側鎖アルキルエステル

物質名	組成比※)
6-メチルヘプチル=3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート	0.723
3-(3,5-i-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチルエステル	0.030
オクタノール	0.003
その他	0.243

※) GC チャート (ムサシノガイギー社) より、各物質の面積比を用いて算出。

- 注2) 対象物質は疎水性が大きく、ガラス容器への吸着による回収率の低下の可能性があるため全量分析とし、採取容器を 10mL 程度のアセトン及びジクロロメタンで洗いこむ。
- 注3) 本分析ではガラス製の漏斗にガラスウールを詰めて無水硫酸ナトリウムを入れたものに抽出液を通し、脱水を行った。無水硫酸ナトリウムの洗い込みが不十分であると回収率の低下の恐れがあるため注意する。
- 注4) シリカカートリッジは予めジクロロメタン 10mL 及びヘキサン 10mL を自然流下し、コンディショニングを行う。
- 注5) 装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 17 年 3 月)に従って、表 1 のとおり算出した。

表 1 . 装置検出下限(IDL)の算出

物質名	6-メチルヘプチル=3-(3,5-ジ-tert- ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナート
試料量(L)	0.2
最終液量(mL)	1
注入濃度(ng/mL)	0.72
装置注入量(μL)	5
結果 1 (ng/mL)	0.75
結果 2 (ng/mL)	0.69
結果 3 (ng/mL)	0.75
結果 4 (ng/mL)	0.70
結果 5 (ng/mL)	0.73
結果 6 (ng/mL)	0.74
結果 7 (ng/mL)	0.70
平均値(ng/mL)	0.72
σ_{n-1} (ng/mL)	0.026
IDL(ng/mL)	0.1
IDL 試料換算値 (μg/L)	0.0005
S/N	10.2
CV%	3.5
IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$ $t(n-1, 0.05) = 1.943$	

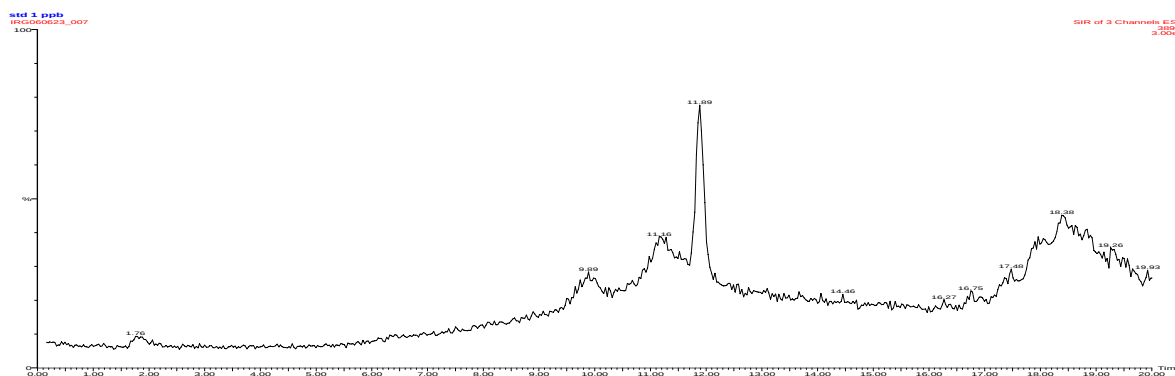


図.1 IDL のクロマトグラム (標準溶液 0.72ng/mL)

注 6) 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 17 年 3 月)により、次のとおり算出した。

表.2 測定方法の検出下限(MDL)と定量下限(MQL)の算出

物質名	6-メチルヘプチル=3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート
試料	河川水
試料量 (L)	0.2
標準添加量 (ng)	3.62
試料換算濃度 (ng/L)	18.1
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	3.62
装置注入量 (μL)	5
操作ブランク平均 (ng/L) ①	0
無添加平均 (ng/L) ②	0
結果 1 (ng/L)	16.27
結果 2 (ng/L)	16.74
結果 3 (ng/L)	14.91
結果 4 (ng/L)	16.43
結果 5 (ng/L)	16.77
結果 6 (ng/L)	16.08
結果 7 (ng/L)	16.31
平均値 (ng/L)	16.22
σ_{n-1} (ng/L)	0.63
MDL (ng/L)	3
MQL (ng/L)	7
S/N	22.3
CV (%)	3.9

※MDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

※MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

①操作ブランク平均：

試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値

②無添加平均：

MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値

§2 解説

【分析法】

1. フローチャート

分析のフローチャートを図2に示す。

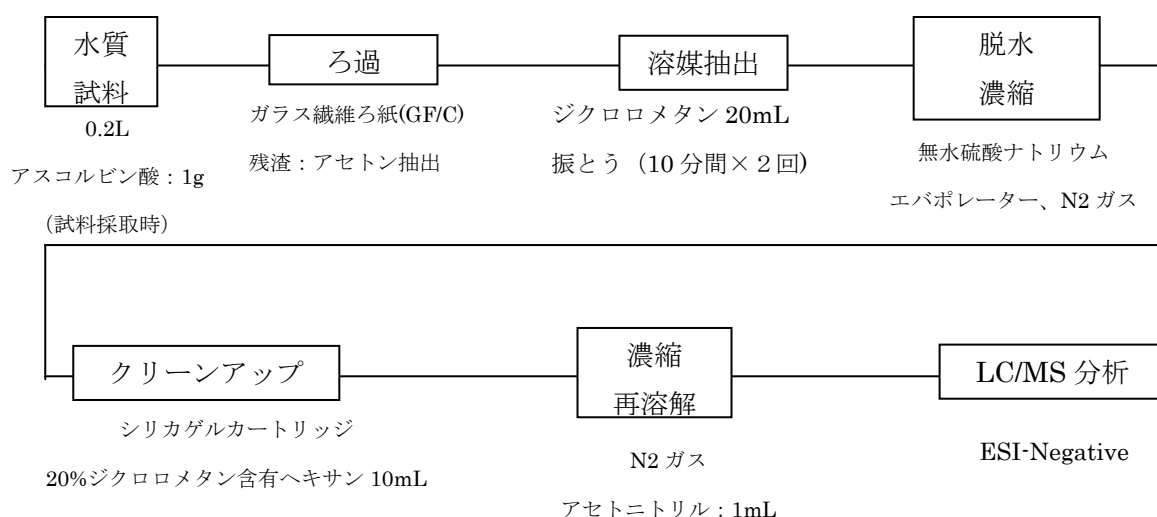


図.2 分析フロー

2. 検量線及びマススペクトル

検量線及びマススペクトル図等を次に示す。

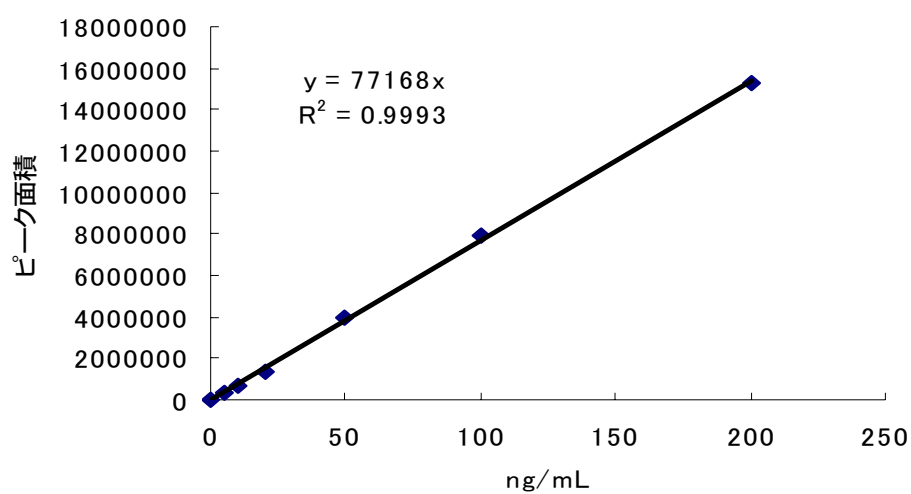


図.3 イルガノックス L135 の検量線 (0ng/mL～200ng/mL)

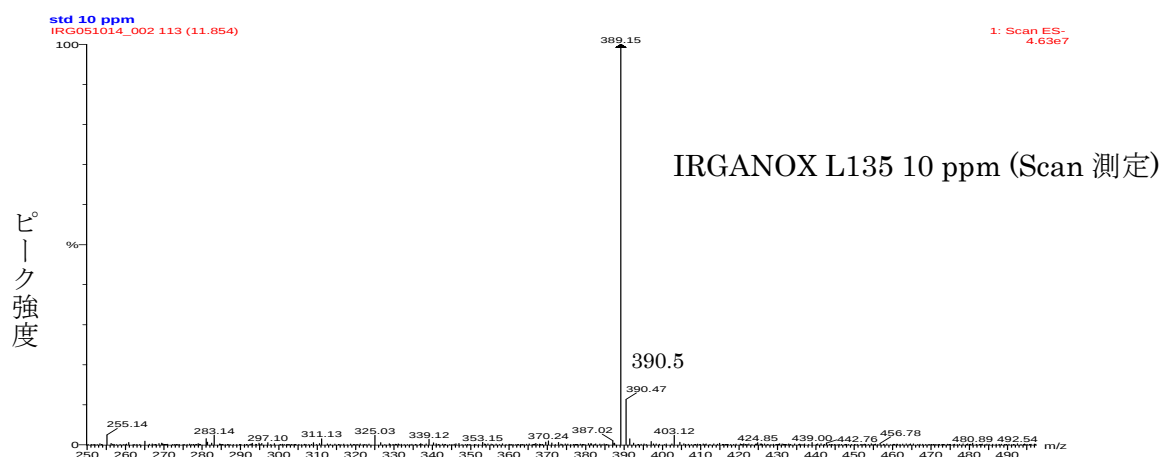


図.4 IRGANOX L135 のマススペクトル

IRGANOX L135 の高濃度標準溶液(20ppm)を ESI-Negative モードで Scan 測定を行った結果、 m/z 389.2 のピーク強度が強く確認され、これは対象物質のフェノール性水酸基から水素イオンが脱離したイオンと推定された。これより、定量用モニターイオンを m/z 389.2、確認用モニターイオンを m/z 390.5 とし、ESI-Negative-SIM 法による測定により分析を行った。

3. 前処理方法の検討

〔試料液のクリーンアップの検討〕

Sep-Pak Vac Silica カートリッジからのジクロロメタン(Dich)及びヘキサン(Hex)の 0～50%混合溶媒を用いた溶出パターンを図.5 に示す。各溶出液を 5mL ずつ 2 分画分取した。本検討結果より、20%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 10mL により対象物質は Fr.1 で 90%以上溶出され、Fr.2 も合わせると 100%の回収率を得ることが明らかとなった。ジクロロメタンの含有率が 20%以上では Fr.1 においてほぼ 100%の回収率が得られたが、夾雑物の溶出を抑えるために溶出溶媒は 20%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 10mL とした。

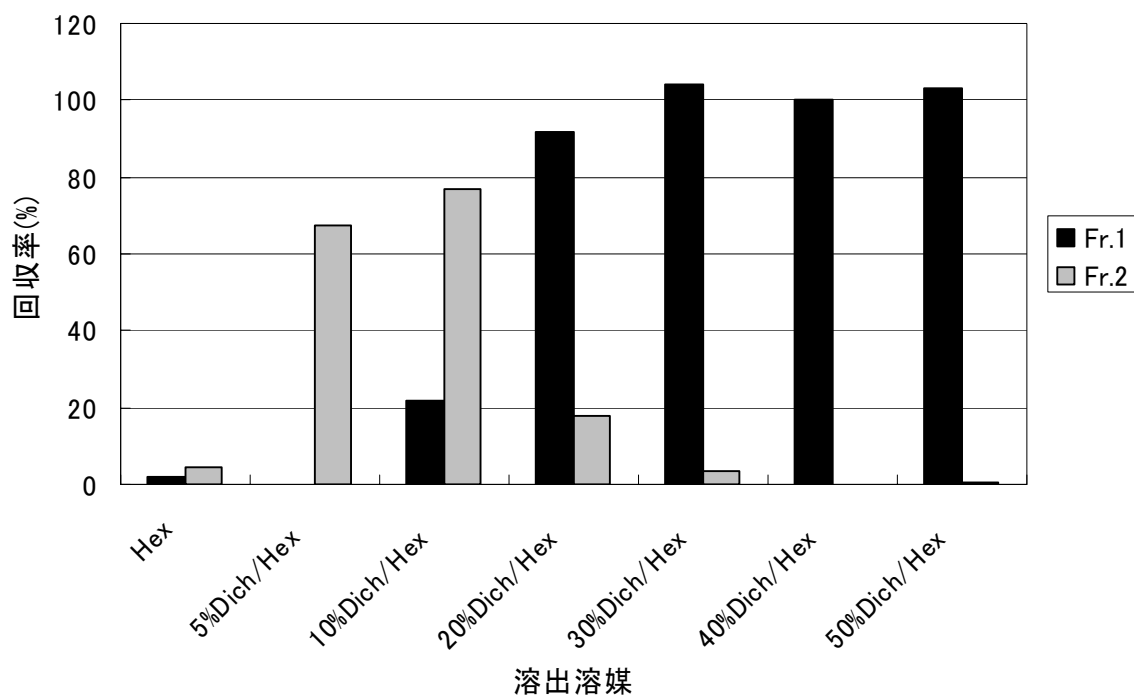


図.5 シリカゲルカートリッジからの各溶媒の溶出パターン

4. 添加回収実験

河川水及び海水への標準物質添加回収試験の結果を表.3 に示す。

表.3 添加回収試験結果

試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数 (回)	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	200	無添加	2	ND	—	—
	200	14.46	5	0.077	107	3.6
海水	200	無添加	2	ND	—	—
	200	14.46	5	0.080	110	4.4

5. 試料の保存性確認試験

対象物質 $2\mu\text{g}$ を河川水及び 0.5%アスコルビン酸含有河川水 100mL に添加し、水質試料中での残存性について検討を行った。保存方法は 4℃、暗所とした。結果を図.6 に示す。

検討の結果、河川水では 5 日後残存率が 23%に減少したことに対し、0.5%アスコルビン酸含有河川水では同条件においても 94%と良好な残存率を示した。従って、イル

ガノックス L135 の分析では、水質試料を採取後、0.5%相当のアスコルビン酸を添加し、4℃、暗所による保存が最も適当であると考えられた。

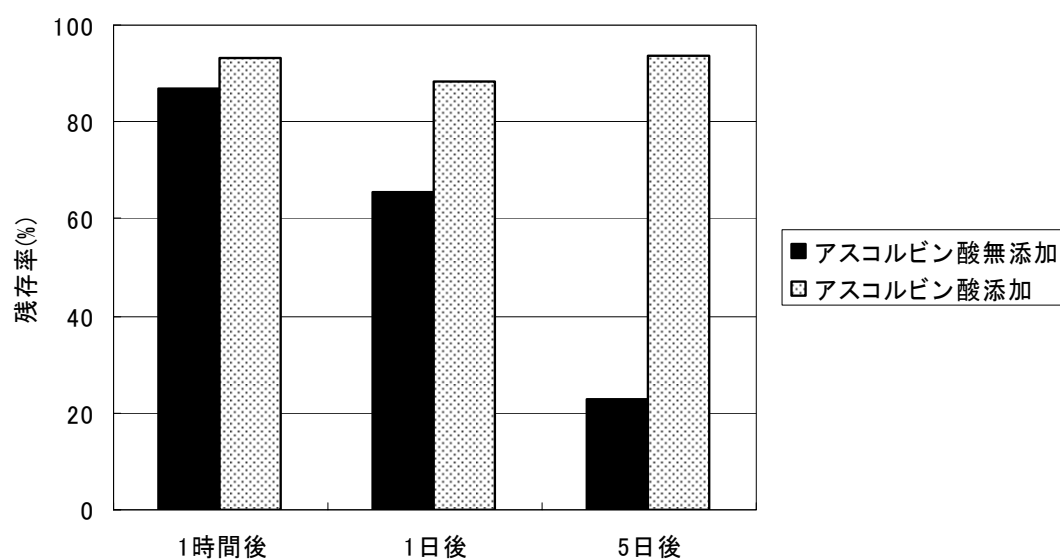


図.6 アスコルビン酸添加による対象物質の残存率の変化

6. 分解性スクリーニング試験

分解性スクリーニング試験の結果を表.4 に示す。

表.4 分解性スクリーニング試験結果

pH	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	1 時間後の残存率 (%)	5 日後の残存率	
			暗所 (%)	明所 (%)
5	5.0	97.1	78.8	-
7	5.0	108.3	78.3	81.7
9	5.0	94.2	78.6	-

7. 水質試料分析例

河川水及び海水のクロマトグラムをそれぞれ図.7,8 に示す。

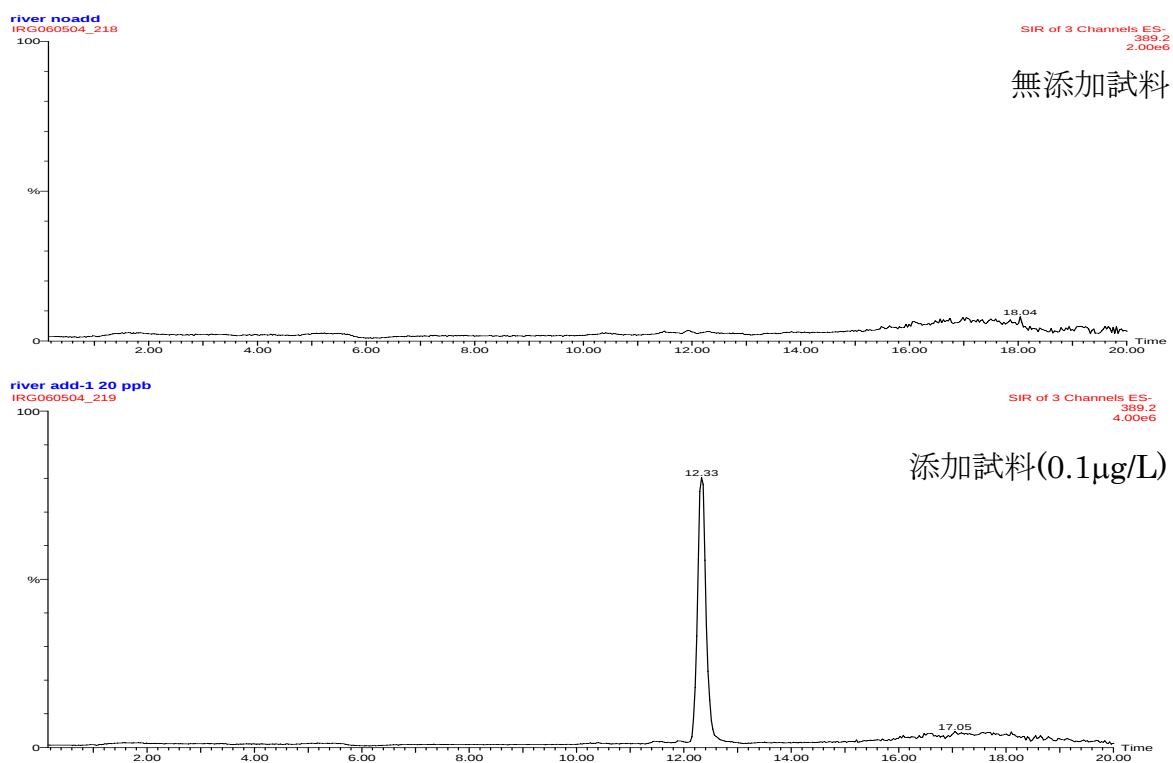


図.7 河川水のクロマトグラム

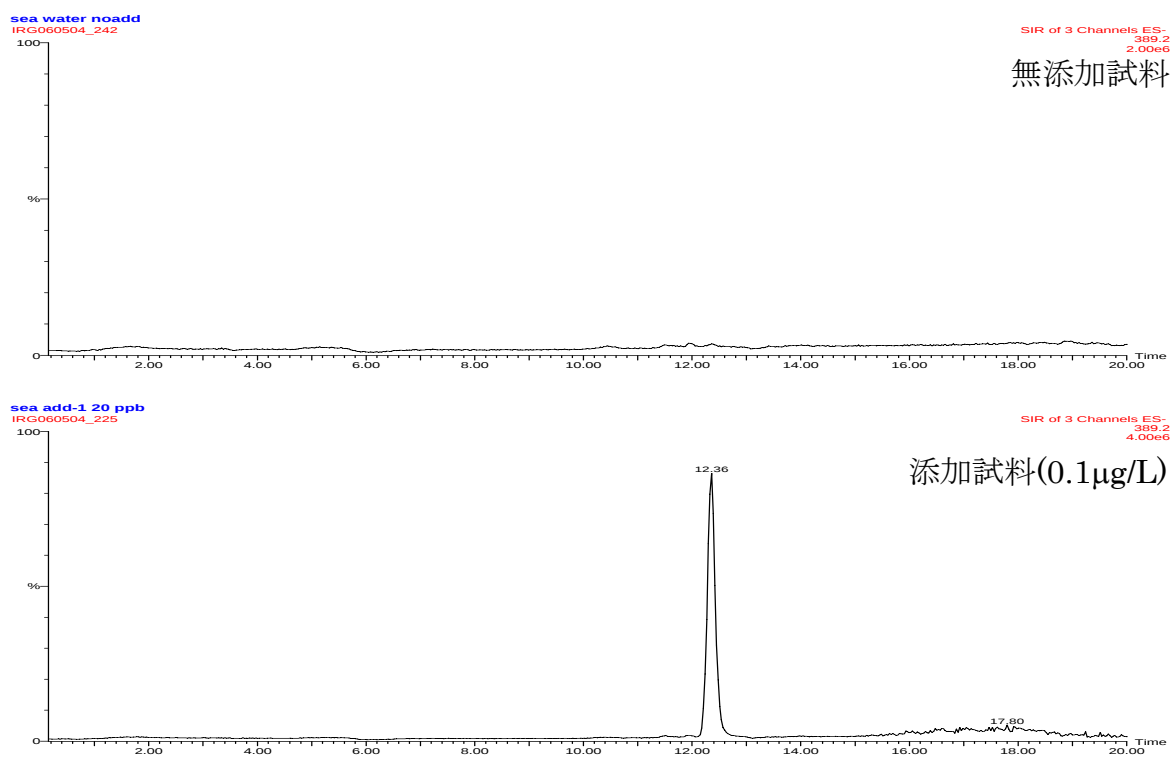


図.8 海水のクロマトグラム

【評価】

本法により、水試料中の 6-メチルヘプチル=3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナートを 3ng/L レベルで定量することが可能である。

【担当者氏名・連絡先】

担当 いであ株式会社

住所 〒421-0212 静岡県志太郡大井川町利右衛門 1334-5

TEL : 054-622-9552 FAX : 054-622-9522

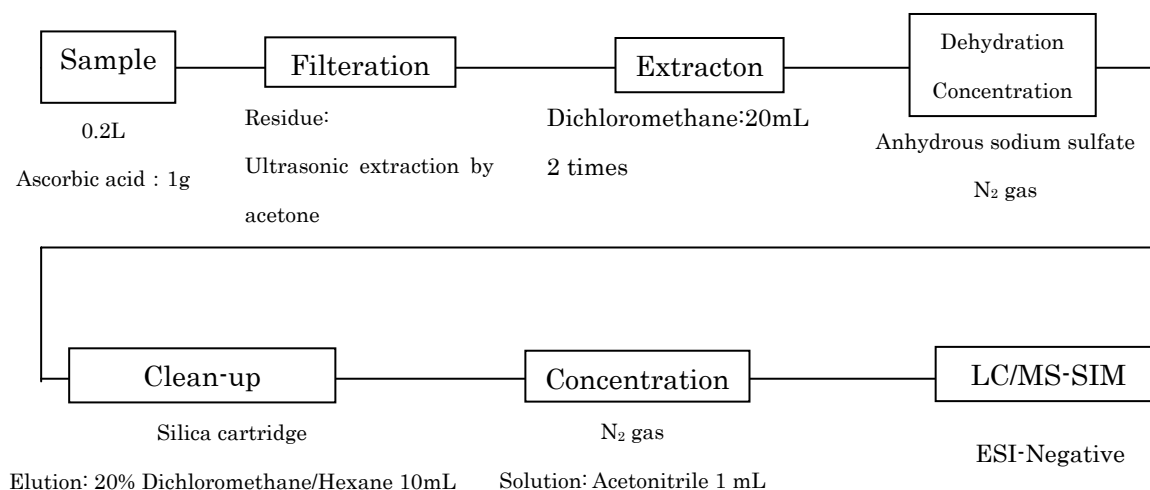
担当者 小野田優 佐藤修之 池田善郎

E-mail : ond20318@ideacon.co.jp

6-Methylheptyl=3-(3,5-di-tert-buthyl-4-hydroxyphenyl)propionate

200mL of water sample added 1 g of L-ascorbic acid was extracted with dichloromethane. The extract was dehydrated by anhydrous sodium sulfate. Then, extract was concentrated until about 1mL by rotary evaporator. This extract was dried by nitrogen gas, and refused with 1 mL of n-hexane.

Sep-Pak Vac Silica Cartridge was conditioned with 10 mL of dichloromethane and n-hexane. The refused sample was loaded in silica cartridge, and was eluted with 10 mL of 10%dichloromethane/n-hexane. The eluate was dried by nitrogen gas. The concentrated solution was made into 1 mL with acetonitrile, and analyzed by LC/MS-SIM. Method Detection Limit (MDL) and the recoveries from water samples, river water and marine water, were 3 ng/L, 107%, 110 %, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
6-メチルヘプチル=3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート	<pre> graph TD A[試料 200mL] --> B[ろ過] B --> C[振とう抽出] C --> D[脱水] D --> E[濃縮・乾固] E --> F[転溶] F --> G[クリーンアップ] G --> H[LC/MS -SIM] </pre> アスコルビン酸: 1g (試料採取時) ガラス繊維ろ紙: GF/C ジクロロメタン: 20mL 超音波抽出: アセトン 5mL 2回 エバポレーター N2 ガス ヘキサン 1mL Sep-Pak Vac Silica Cartridge 20%ジクロロメタン/ヘキサン: 10mL LC/MS -SIM	LC/MS/-SIM ESI-Negative <u>カラム</u> : Shodex MSpak GF-310 4B <u>長さ</u> : 50 mm <u>内径</u> : 4.6 mm <u>検出下限値</u> 3 ng/L