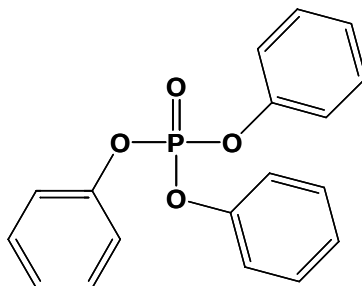


りん酸トリフェニル
(Triphenylphosphate)
(別名：トリフェニルホスフェート、TPP)

【対象物質及び構造式】

(C₆H₅)₃PO₄ / C₁₈H₁₅O₄P



CAS 番号：115-86-6

【物理化学的性状】

分子量	融点 (°C)	沸点(°C)	蒸気圧(Pa)	水溶解度 (mg/L)	LogPow
326.28	50.5	245 (11mmHg)	8.37 × 10 ⁻⁴ (25°C)	1.9(25°C)	4.59 (実測)

出典：http://www.env.go.jp/chemi/report/h16-01/pdf/chap02/02_2_57.pdf

【毒性、用途】

毒性：急性経口毒性 LD₅₀ ラット 3,500、マウス 1,320 (mg/kg)

用途：可塑剤，難燃剤

§ 1 分 析 法

(1) 分析法概要

大気試料 10m³ を石英ろ紙と活性炭繊維ろ紙に通気し、リン酸トリフェニルを捕集する。トルエン：アセトン＝7:3 溶媒で抽出後濃縮してメタノールに転溶し、LC/MS(APCI+)法で定量をする。

(2) 試薬・器具

【試薬】

リン酸トリフェニル：和光純薬工業製

リン酸トリフェニル d₁₅：水質試験用試薬， 林純薬工業株式会社製

石英繊維ろ紙：ADVANTEC 製 QR-100 47mm

活性炭繊維フィルター：柴田科学株式会社製 47mm

アセトン：残留農薬試験用・PCB 試験用 和光純薬工業製

メタノール：LC/MS 用 和光純薬工業製

トルエン：残留農薬試験用・PCB 試験用 和光純薬工業製

蒸留水：高速液体クロマト用 和光純薬工業製

【試薬の安定性・毒性】

加熱すると分解して有毒ガス PO_x を発する。

【器具】(注 1)

スピッツ型共栓付試験管：10, 5mL

超音波装置

バイアル：HPLC 用(注 2)

(3) 分析法

【ろ紙調製】

石英繊維ろ紙（以下 GF）と活性炭繊維ろ紙(以下 KF)はソックスレー抽出器を用いて洗浄する。洗浄溶液はトルエン：アセトン＝7：3 混合溶媒で 24 時間以上洗浄する。洗浄済み GF 及び KF は汚染がないように乾燥させ、試料採取に用いる。(注 3)

【試料の採取及び保存】

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。

GF 及び KF を GF が大気側になるように重ねてろ紙ホルダーに装着し、7L/min で 24 時間(10m³)採取する。

採取後のろ紙は冷暗所で保存する。

【試料液の調製】

試料を採取した GF 及び KF を共に 10mL スピッツ型共栓付試験管に入れ、トルエン 7ml アセトン 3mL と 10mg/L 内標準液 10 μ L(100ng)を添加し 15 分間超音波抽出をする。抽出液 5mL を分取して、窒素吹きつけにより乾固直前まで濃縮する。0.5mL メタノールで転溶し試料液とする。(注 4)

【標準液の調製】

リン酸トリフェニル(以下 TPP)10mg を正確に秤取り、メタノールで 100mL に定容し 100mg/L の標準原液とする。標準原液をメタノールで順次希釈し、1 μ g/L から 100 μ g/L の標準液を作成する。

リン酸トリフェニル d₁₅(以下 TPP-d₁₅)10mg を正確に秤取り、メタノールで 100mL に定容し 100mg/L の標準原液とする。内標準原液をメタノールで希釈し、10mg/L 内標準液を作成する。

各標準液および試料液 1ml に対して 10mg/L 内標準液を 10 μ L (100ng)添加する。

【測定】

[LC/MS 条件]

機種：Shimadzu LC/MS2010

HPLC 条件

カラム：Waters 社製 XTerra MS C18 (2.1mm ϕ $\times$ 150mm 5 μ m)

移動相：A:メタノール

B:蒸留水

0→3min A:B=60:40

3→6min A:60→100 B:40→0 (liner gradient)

6→20min A:B=100:0

20→35min A:B=60:40

流速：0.2mL/min

カラム温度：40°C

注入量：10 μ L

MS 条件

イオン化モード：APCI(+)

APCI 温度：450°C

CDL 温度：250°C

CDL 電圧：20V

ブロック温度：200°C

N₂ ガス流量：2.5mL/min

モニターイオン：TPP 定量用 359[M+MeOH+H]⁺ 確認用 327[M+H]⁺

〔検量線〕

1～100ng/mL の標準液 10 μL を LC/MS に注入し、標準物質と内標準物質のピーク面積比と標準液濃度を用いて検量線を作成する。

〔定量〕

試料液 10 μL を LC/MS に注入し、対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積比より試料中 TPP 濃度を測定する。

〔濃度の算出〕

$$C = (A_s - A_t) \times \frac{1}{V} \times \frac{273 + t}{273 + 20} \times \frac{101.3}{P}$$

C : 20℃における大気中の対象物質濃度(ng/m³)

A_s : 試料中の測定対象物質の重量(ng)

A_t : 測定対象物質のトラベルブランク値(ng)

V : 捕集大気量(m³)

t : 試料捕集時の平均気温(℃)

P : 試料捕集時の平均大気圧(kPa)

〔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(pg/μL)	試料量(m ³)	最終液量(ml)	IDL 試料換算値(ng/m ³)
TPP	0.28	10	0.5	0.028

〔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(m ³)	最終液量(mL)	検出下限値(ng/m ³)	定量下限値(ng/m ³)
TPP	10	0.5	0.037	0.096

注 解

(注 1)TPP は可塑剤として室内でも使用されている可能性がある。よって器具等は使用前にアセトンで洗浄し、汚染に注意を払う。

(注 2)バイアルの蓋に用いられているシリコンセプタムから、TPP ではないが $m/z=327$ 等のマスナンバーを持つ化学物質が検出される。定量には直接の影響はないが同じバイアルの繰り返し測定を行う場合には、シリコンセプタムをはずして測定を行うと良い。

(注 3)ソックスレー洗浄後のろ紙から TPP が微量に検出されることがある。よって洗浄毎にブランクを確認すると良い。

(注 4)超音波抽出直後は、抽出液に GF 及び KF の他に微細なろ紙片が浮遊している。よって試料液濃縮後に遠心分離または静置し上澄み液のみを測定溶液とする。

(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 (Shimadzu LC/MS2010)

物質名	TPP
試料量 (m ³)	10
抽出液量 (mL)	10
分取量 (mL)	5
最終液量 (mL)	0.5
注入液濃度 (pg/μL)	1
装置注入量 (μL)	10
結果 1 (pg/μL)	1.080
結果 2 (pg/μL)	0.936
結果 3 (pg/μL)	0.963
結果 4 (pg/μL)	1.071
結果 5 (pg/μL)	1.165
結果 6 (pg/μL)	1.030
結果 7 (pg/μL)	1.090
平均値 (pg/μL)	1.048
標準偏差 (pg/μL)	0.073
IDL (pg/μL)	0.283
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	0.028
S/N	10
CV (%)	6.94

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

(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) 及び定量下限(MQL)の算出

物質名		TPP
試料		環境大気
試料量	(m ³)	10
標準添加量	(ng)	1.5
試料換算濃度	(ng/m ³)	0.15
抽出液量	(mL)	10
分取量	(mL)	5
最終液量	(mL)	0.5
注入液濃度	(pg/μl)	1.5
装置注入量	(μL)	10
操作ブランク平均		(ng/m ³) 0
無添加平均		(ng/m ³) 0
結果 1	(ng/m ³)	0.157
結果 2	(ng/m ³)	0.155
結果 3	(ng/m ³)	0.160
結果 4	(ng/m ³)	0.177
結果 5	(ng/m ³)	0.169
結果 6	(ng/m ³)	0.181
結果 7	(ng/m ³)	0.175
平均値	(ng/m ³)	0.168
標準偏差	(ng/m ³)	0.00961
MDL	(ng/m ³)	0.0374
MQL	(ng/m ³)	0.0961
S/N		24
CV	(%)	5.74

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

$$※MQL = \sigma_{n-1} \times 10$$

§ 2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図 2 に示す。

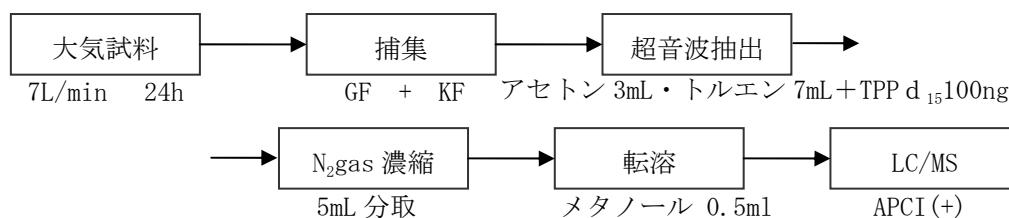


図 2. 分析フロー

〔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。

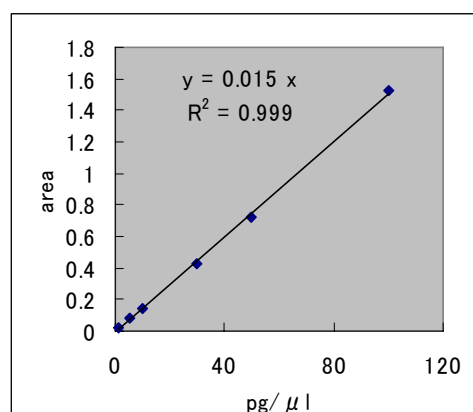


図 3. 検量線

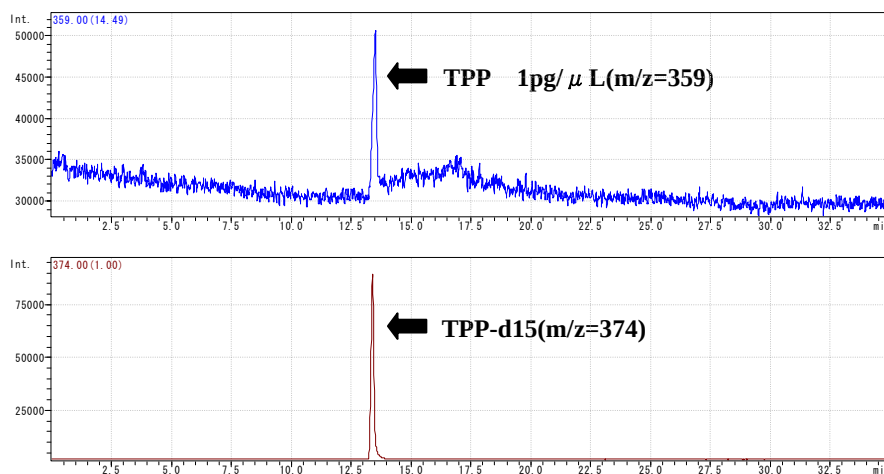


図 4. 検量線のクロマトグラム

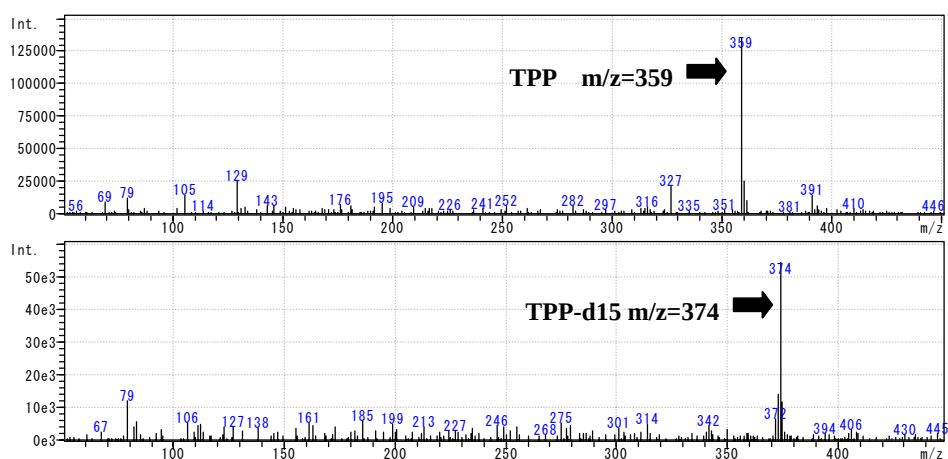


図 5. マスクロマトグラム

〔添加回収実験結果〕

添加回収実験結果を表 3 に示す。

表 3. 添加回収実験結果

試料名	試料量 (m ³)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	変動係数 (%)
環境大気	10	無添加	3	0.13	—	—
	10	10	5	1.05	92	2.1

〔環境試料分析例〕

山口市環境大気試料からは、TPP が定量下限値以下～0.13ng/m³ で検出された。

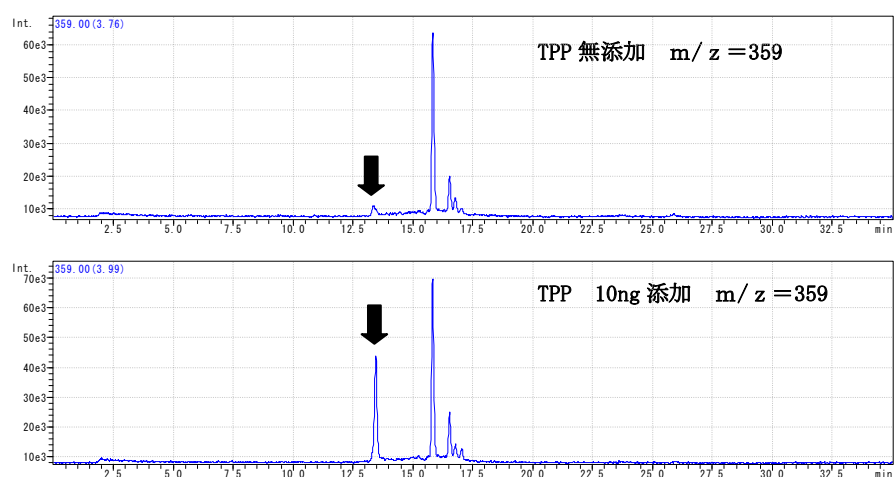


図 6. 環境大気試料クロマトグラム

〔捕集ろ紙と抽出溶媒の検討〕

ガス捕集用ろ紙として活性炭繊維ろ紙(柴田科学株式会社製：KF)と ODS フィルタ

一(3M 社製 EmporeDiskC18 : Disk)を検討した。各ろ紙に TPP300ng を添加後、様々な溶媒で抽出を行った結果を図 7 に示す。

検討の結果アセトンで抽出可能な Disk が有用と考えられたが、高湿度の環境大気による添加回収実験では TPP の回収率が低かった。そのためガス捕集用ろ紙として KF、抽出溶媒を 30%アセトン含有トルエンとした。

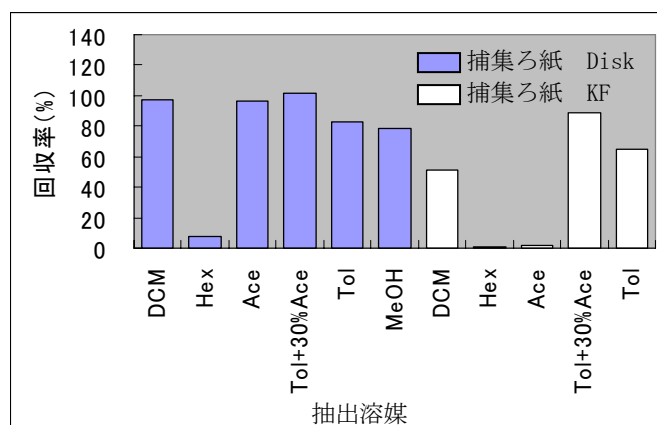


図 7. 捕集ろ紙と抽出溶媒の検討

DCM : ジクロロメタン Hex : ヘキサン Ace : アセトン
Tol : トルエン MeOH : メタノール

〔サンプリング後ろ紙保存性の確認〕

TPP12ng を添加した GF と KF を重ねてろ紙ホルダーに装着し、7L/min で 1 時間大気を採取した。採取後ろ紙を冷暗所での保存後分析を行った。サンプリング当日の回収量を 100 として算出した回収率結果を表 4 に示す。

その結果、冷暗所での保存性は概ね良好であった。

表 4. 冷暗所保存による TPP 回収率

抽出日	サンプリング当日	5 日後	14 日後
回収率(%)	100	99	85

〔高湿度条件下での添加回収実験〕

TPP20ng を GF に添加し、高湿度条件下での添加回収実験を行った。その結果、回収率は表 5 のとおり良好であった。

条件 1：降雨時サンプリング(平均湿度 75% 平均気温 8.2℃)

条件 2：ろ紙ホルダー手前に蒸留水を入れたインピンジャーを接続し、これらを 40℃のオーブン中に設置しサンプリング

表 5. 雨天時添加回収実験結果

条件	試料量 (m ³)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/m ³)	回収率(%)
1	10	無添加	1	0.20	—
	10	20	3	1.90	84
2	10	無添加	1	0.07	
	10	20	1	1.74	77

【評価】

本法により、大気試料中 TPP の 0.096 ng/m³ レベルの定量が可能である。

【採取試料及び試料液の輸送】

試料採取前（洗浄済み）のろ紙ホルダーは、両端を密栓して輸送・保管する。また、採取後は冷暗所で保存する。

【参考文献】

小塚義昭，鈴木茂：川崎市公害研究所年報，23，10～15(1997)

斉藤育江，大貫文等：東京衛研年報，52，201～207(2001)

【担当者氏名・連絡先】

担当 山口県環境保健研究センター

住所 〒753-0871 山口市朝田 535

TEL：083-924-3670 FAX：083-924-3673

担当者 嘉村久美子 下尾和歌子 古谷典子

Triphenylphosphate

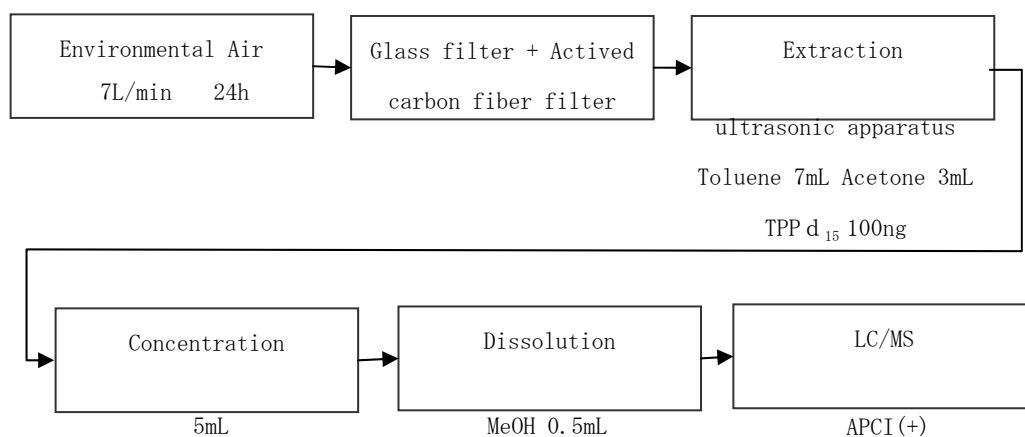
Liquid-chromatography mass spectrometry (LC/MS) was developed for the determination of triphenylphosphate (TPP) in air masses.

Environmental air masses were caught on glass filter and active carbon fiber filter for 24 hrs at a constant flow rate of 7 L/min. TPP on filter were ultrasonically extracted with 7 mL of toluene, 3 mL of acetone and internal standard solution. The extracted solution was concentrated by blowing nitrogen gas. The solvent of this concentrated solution was exchanged into 0.5 mL of MeOH. Then sample solutions were analyzed by LC/MS-APCI(+).

As a result, the detected limit of TPP was 0.037 ng/m^3 .

The average recovery was 92 %. The relative standard deviation was 2.1 %.

The LC/MS developed here is useful for TPP in air masses.



物質名	分析法フローチャート	備考
リン酸トリフェニル	<pre> graph LR A[大気試料 7L/min 24h 10m³] --> B[捕集 GF + KF] B --> C[超音波抽出 トルエン 7mL アセトン 3mL TPPd15 100ng] C --> D[N₂gas 濃縮 5ml 分取] D --> E[転溶 メタノール 0.5mL] E --> F[LC/MS APCI(+)] </pre>	LC/MS APCI (+) カラム Waters 社製 XTerra MS C18 内径 2.1mm 長さ 150mm 粒径 5 μ m 検出下限値 0.037 ng/m^3