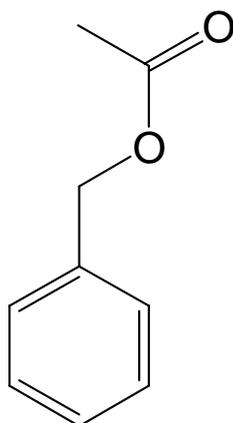


酢酸ベンジル

Benzyl acetate

別名： α -アセトキシトルエン、酢酸フェニルメチルエステル、酢酸フェニルメチル
 α -Acetoxytoluene, Acetic acid phenylmethyl ester, Phenylmethyl acetate

【対象物質の構造】



CAS 番号：140-11-4

分子式：C₉H₁₀O₂

【物理化学的性状*1】

分子量	沸点 ()	蒸気圧(kPa)	水溶解度 (g/L)	Log Pow
150.17	213.5	0.1 (45.0)	不溶	1.96

【毒性*2、用途*3等】

毒性情報 : ラット 経口 LD₅₀ 2490 mg/kg
 マウス 経口 LD₅₀ 830 mg/kg

用途 : 人工ジャスミン等香料、有機溶剤、着香料、

*1：WebKis-Plus（化学物質データベース）による

*2：MSDS（和光純薬工業株式会社）による

*3：安全衛生情報センターによる

【試薬の安定性・毒性】

通常条件で安定。アルカリにはケン化されるため不安定であるが、有機酸には比較的安定である。

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水試料に塩化ナトリウムと内標準物質を添加し、ページ・トラップ GC/MS 法で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

酢酸ベンジル	: 和光純薬工業社製 特級 (98%以上)
安息香酸メチル- d_8	: CDN アイソトープス社製
ミネラルウォーター	: サントリー社製
塩化ナトリウム	: 和光純薬工業社製 特級

【器具】

100 mL 全量メスフラスコ	50 mL 全量メスフラスコ
25 mL 全量ピペット	10 mL 全量ピペット
100 μ L マイクロシリンジ	25 μ L マイクロシリンジ

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 18 年 3 月)に従う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

採取した試料水を、25 mL 全量ピペットを用いて、50 mL 全量メスフラスコに分取する。

これに安息香酸メチル- d_8 (1 μ g/mL) 5.0 μ L と塩化ナトリウム 10 g を入れた後、ミネラルウォーターを標線まで加えて振り混ぜる。(注 1)

塩化ナトリウムが完全に溶解すると減量するので、再度ミネラルウォーターで 50mL 定容とし、試験液とする。

試験液 5 mL (注 2) を、50 の条件下で不活性ガス (He) によってバブリングし、揮発性成分を水相から気相に効率良く移行させる。

この気相を、揮発性成分を捕集する吸着管 (テナックス TA) に流す。

ページ完了後、この吸着管を加熱し、不活性ガス (He) でバックフラッシュして吸着した成分を脱着して、冷却凝縮装置でクライオフォーカスさせ、GC キャピラリーカラムに導入する。この GC カラムを昇温して成分を溶出し、MS で検出する。

【空試験液の調製】

試料の代わりにミネラルウォーターを使用し、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作して得られた試験液を空試験液とする。

【標準液の調製】

標準原液は、酢酸ベンジル 100 mg を正確に秤取り（有効数字 3 桁）、100 mL 全容フラスコに入れ、メタノールを用いて溶解し、作成する。

内標準原液は、安息香酸メチル- d_8 100 mg を正確に秤取り（有効数字 3 桁）、100 mL 全容フラスコに入れ、メタノールを用いて溶解し、作成する。

なお、濃度の許容誤差を 10%以下に出来る他の計量器を用いてもよい。

【測定】

ページ・トラップ条件

使用装置	:	TEKMAR 社製 4000J
ページ温度	:	50
ページ時間	:	40 分
ドライページ時間	:	10 分
クライオフオーカス温度	:	-150
クライオインジェクト時間	:	4 分
クライオインジェクト温度	:	250
ディソープ時間	:	7 分
ディソープ温度	:	220
トラップ	:	テナックス TA

GC/MS 条件

使用機器	:	島津製作所製 GC/MS (GCMS-QP5050A)
カラム	:	Aquatic (0.25 mm×60 m×1.0 μm)
キャリアーガス	:	ヘリウム
流量制御モード	:	圧力
圧力	:	100.0 kPa
昇温条件	:	40.0 (2 min) → 40.0 /min → 150.0 → 5.0 /min → 220.0 (5 min)
インターフェース温度	:	230.0
溶媒溶出時間	:	8 min
検出器ゲイン	:	1.25 kV
モニターイオン	:	酢酸ベンジル 108 (定量用)、107 (確認用) 安息香酸メチル- d_8 110 (定量用)、144 (確認用)

〔検量線〕

4種類以上の濃度の検量線用標準液を調製し、0.0200～0.400 µg/L の範囲の検量線を作成する。

各濃度の標準液には 0.100 µg/L の濃度となるように内標準物質（安息香酸メチル- d_8 ）を添加する。

内標準液のみを添加した溶媒ブランクを含めて5種類以上の検量線用標準液 5 mL をパージ・トラップ - GC/MS に導入して分析する。溶媒ブランク試料からは被検物質のピークが検出されないことを確認する。得られる各クロマトグラムにおいて、標準物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割って得られる比を計算し、検量線の縦軸とする。分析した検量線用標準液に含まれている標準物質の濃度を内標準物質の濃度で割って得られる比を計算し、検量線の横軸とする。重み付けなしで、最小二乗法により、一次回帰式の検量線を作成し、関係式及び寄与率 (R^2) を計算する。寄与率が 0.995 以上であることを確認する。

〔検量線用標準液調製の手順例〕

〔内標準液の調製〕

内標準(安息香酸メチル- d_8)の標準原液(1.00 mg/mL メタノール溶液)を、0.100 mL をマイクロシリンジと 100 mL の全量フラスコを用いて、メタノールで希釈し、1.00 µg/mL の内標準液を作成する。

〔標準液の調製〕

酢酸ベンジル標準原液(1.00 mg/mL メタノール溶液)を、0.100 mL をマイクロシリンジと 100 mL の全量フラスコを用いて、メタノールで希釈し、1.00 µg/mL の標準液と作成する。次に、この標準液を 10 mL 全量ピペットと 100 mL の全量フラスコを用いて、メタノールで希釈し、0.100 µg/mL の標準液を作成する。

50 mL 全量メスフラスコに塩化ナトリウム 10 g を入れた後、ミネラルウォーターを標線まで加えて振り混ぜ、塩化ナトリウムを完全に溶解したものを 6 本用意する。

これに 0.100 µg/mL 標準液を、それぞれ 0、10、20 µL、1.00 µg/mL 標準液を 5、10、20 µL を加えた後、内標準液 5 µL をそれぞれのメスフラスコに加えて、再度ミネラルウォーターで 50 mL 定容とし、それぞれ 0 µg/L、0.0200 µg/L、0.0400 µg/L、0.100 µg/L、0.200 µg/L、0.400 µg/L 検量線用標準液を作成する。

この標準液中の内標準物質濃度は 0.100 µg/L である。

〔定量〕

試料をパージ・トラップ - GC/MS に 5 mL 注入して分析する。得られた被検物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割った比から、検量線を基にして、被検物質濃度を内標準物質濃度で割った比 (R) を求める。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (μg/L) は次式により算出する。

$$C = R \times \frac{Q}{V}$$

R : 検量線から求めた被検物質濃度を内標準物質濃度で割った比

Q : 試料中に添加した内標準の量 (μg)

(= 添加する内標準の濃度 (μg/mL) × 添加する内標準の容量 (mL))

V : 試料水量 (L)

本分析方法に従った場合、以下の数値を使用する。

Q = 0.0005 (μg) (= 添加する内標準の濃度 (0.0001 μg/mL) ×
添加する内標準の容量 (5mL))

V : 0.0025 (L)

即ち、

$$C = R \times 0.2$$

である。

〔装置検出下限(IDL)〕

本分析に用いたパージ・トラップ GC/MS の IDL を以下に示す(注 3)。

物質	IDL (ng)	試料量 (mL)	IDL 試料換算値 (μg/L)
酢酸ベンジル	0.031	2.5	0.012

〔測定方法の検出下限(MDL)、定量下限(MQL)〕

本測定方法における酢酸ベンジルの MDL 及び MQL を以下に示す(注 4)。

物質	試料量 (mL)	検出下限値 (μg/L)	定量下限値 (μg/L)
酢酸ベンジル	2.5	0.016	0.042

注 解

(注 1)

海水の場合も同量の塩化ナトリウムを添加する。

塩化ナトリウムの添加は、感度向上を図ると同時に、予め塩を添加することにより、海水など塩濃度の高い試料に起こりやすい、塩析効果による正の誤差を抑える目的で行う。

ミネラルウォーターは、「南アルプスの天然水」(サントリー社製)を用いた。

(注 2)

5mL の分取にオートサンプラーを使用する場合、徐々に塩化ナトリウムがニードルに析出して詰まり、分取量が変動することがある。

このため、4～5 検体に 1 試料程度、ニードルと流路の洗浄のために超純水を挟んで分析を行う。

分析終了後は装置の保守のため、超純水だけの数試料を、検体と同様にページ・トラップして、流路を洗浄しておく。

(注 3)

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 18 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

対象物質名	酢酸ベンジル
試料量(mL)	25.0
最終液量(mL)	50.0
注入液濃度(μg/L)	0.0200
装置注入量(mL)	5.00
結果1(μg/L)	0.0183
結果2(μg/L)	0.0183
結果3(μg/L)	0.0143
結果4(μg/L)	0.0166
結果5(μg/L)	0.0172
結果6(μg/L)	0.0146
結果7(μg/L)	0.0160
平均値	0.0164
標準偏差	0.00159
IDL(μg/L)	0.00620
IDL試料換算値(μg/L)	0.012
S/N	14
CV(%)	9.7

$$IDL = t(n-1, 0.05) \times \quad \times 2$$

(注 4)

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 18 年 3 月)により、表 2 のとおり算出した。

ミネラルウォーターを使用し MDL 及び MQL の算出を行った。

表 2 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出

対象物質名	酢酸ベンジル
試料量(mL)	25.0
標準品添加量(ng)	1.00
試料換算濃度(μg/L)	0.0400
最終液量(mL)	50.0
注入濃度(μg/L)	0.0200
注入液量(mL)	5.00
操作ブランク平均(μg/L)	-
無添加平均(μg/L)	-
結果1(μg/L)	0.0310
結果2(μg/L)	0.0319
結果3(μg/L)	0.0315
結果4(μg/L)	0.0279
結果5(μg/L)	0.0289
結果6(μg/L)	0.0405
結果7(μg/L)	0.0341
平均値(μg/L)	0.0323
標準偏差(μg/L)	0.0042
MDL (μg/L)	0.016
MQL (μg/L)	0.042
S/N	13
CV(%)	13

$$MDL = t(n-1, 0.05) \times \frac{s}{\sqrt{n-1}} \times 2$$

$$MQL = \frac{s}{\sqrt{n-1}} \times 10$$

操作ブランク平均：

試料マトリッ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

無添加平均：

MDL 算出用試料に標準品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】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図1に示す。

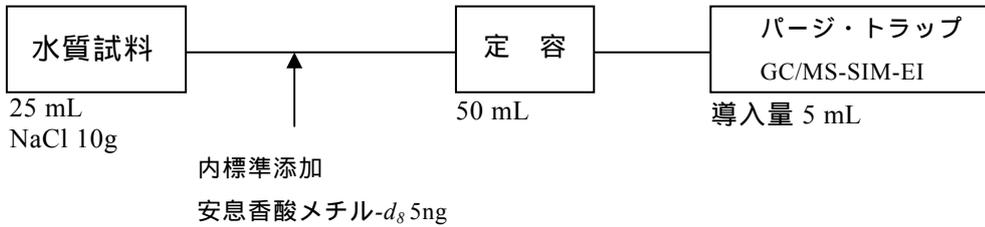


図1 分析法フローチャート

〔検量線〕

酢酸ベンジルに関して、内標準法で検量線を作成した。

内標準物質としては、酢酸ベンジルと良く似た分子構造を持つ、安息香酸メチルの重水素体を用いた。

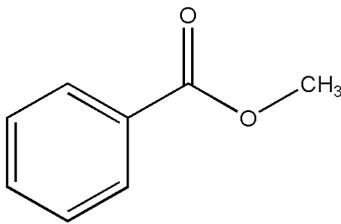


図2 安息香酸メチル構造式

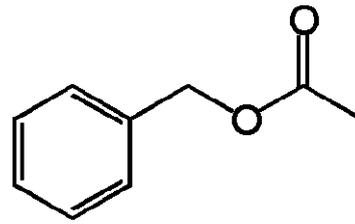


図3 酢酸ベンジル構造式

ID # 1 質量数 : 108.00 成分名 : 酢酸ベンジル
面積比 = 0.464877 * 濃度比 + 0.016112 寄与率 = 0.999716
Area Ratio

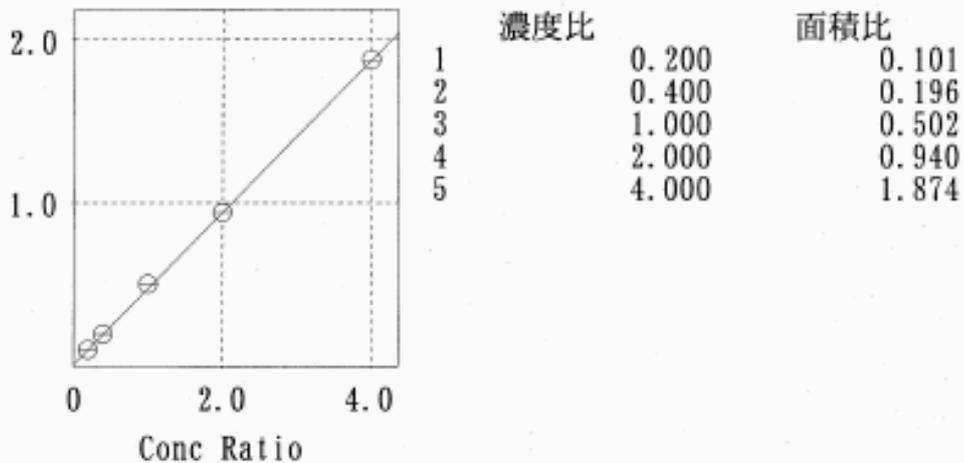


図4 内標準法検量線 (内標準物質 安息香酸メチル- d_8 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、
酢酸ベンジル濃度範囲 0.0200 ~ 0.400 $\mu\text{g/L}$)

[マススペクトル]

酢酸ベンジルと安息香酸メチル- d_8 のマススペクトルを下記に示す。

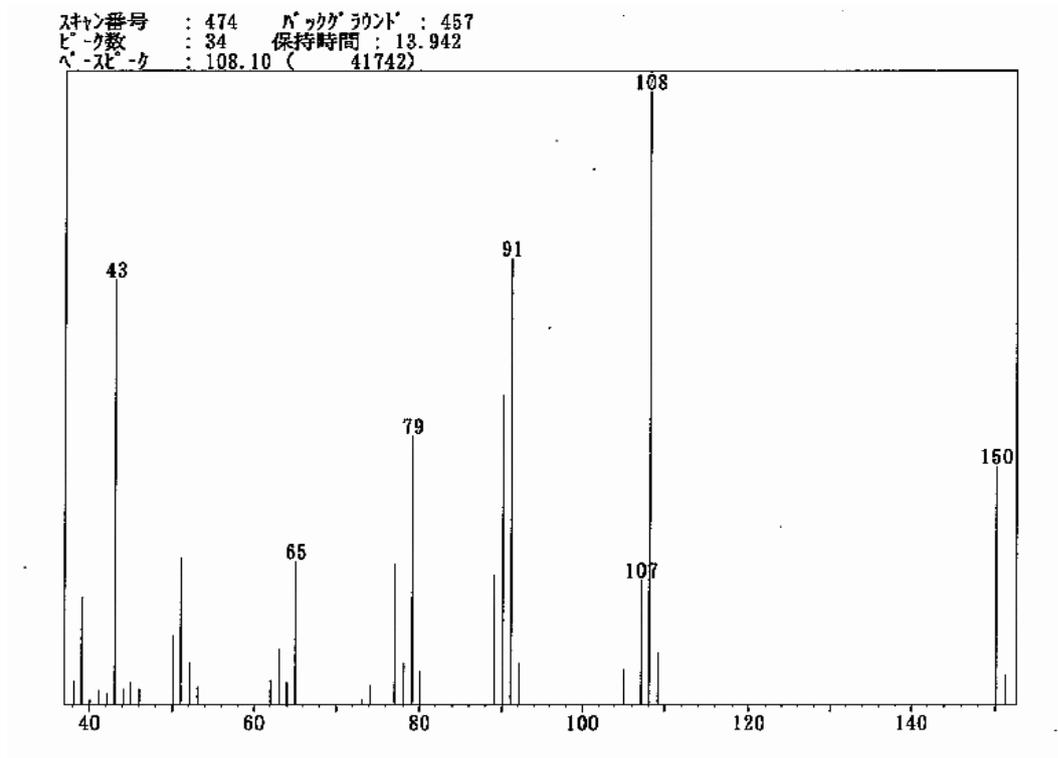


図5 酢酸ベンジルのマススペクトル

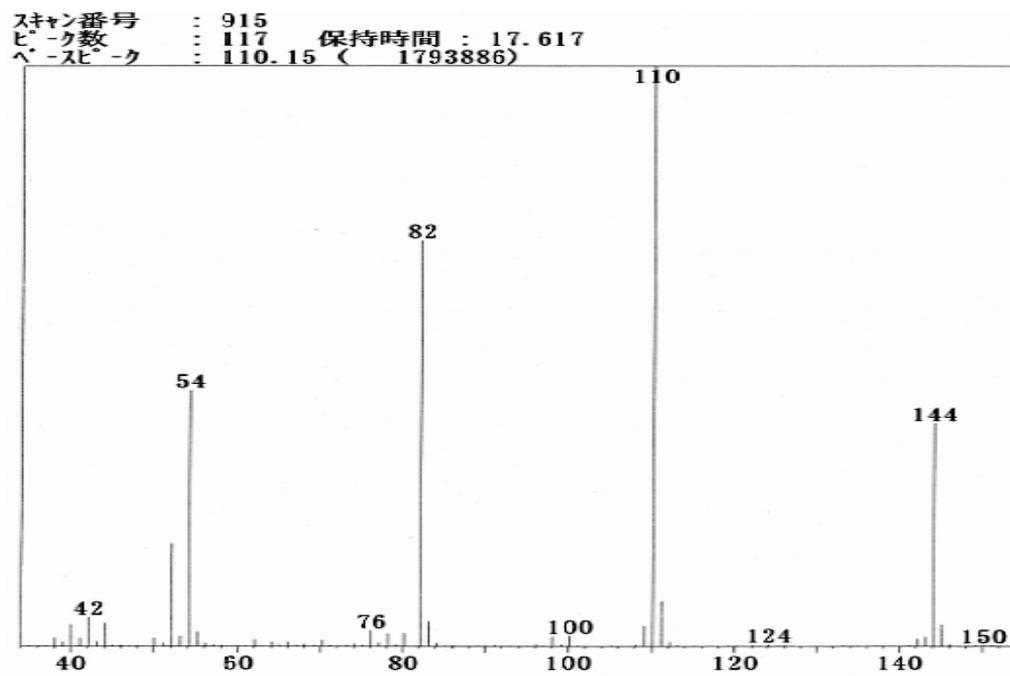


図6 安息香酸メチル- d_8 のマススペクトル

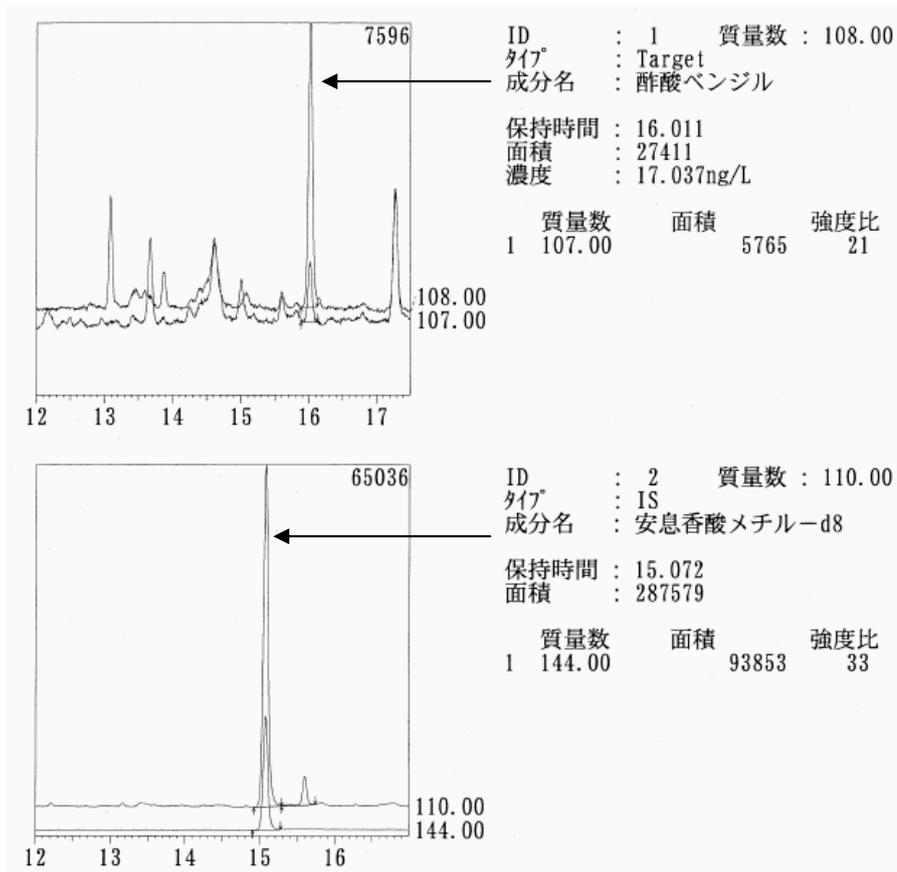


図7 繰り返し試験の代表的なクロマトグラム
 (内標準物質 安息香酸メチル-d₈ 5 ng、酢酸ベンジル 1.00 ng)

〔塩析効果の検証〕

(パージ条件) パージ温度 : 室温 パージ時間 : 10分

* 絶対検量線法で作成した。

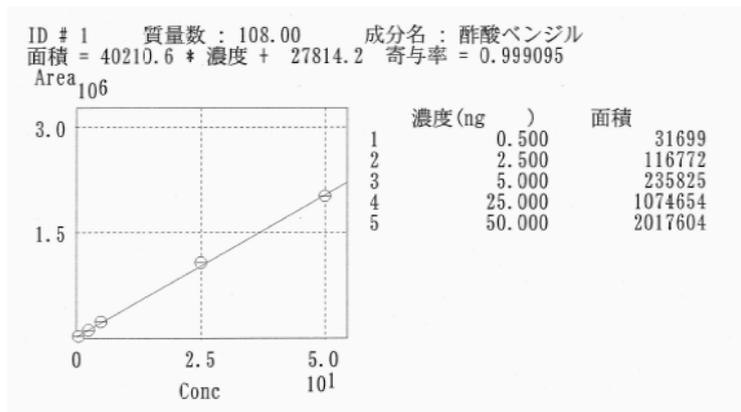


図 8 15%塩化ナトリウム溶液による酢酸ベンジル検量線(0.5~50 ng)

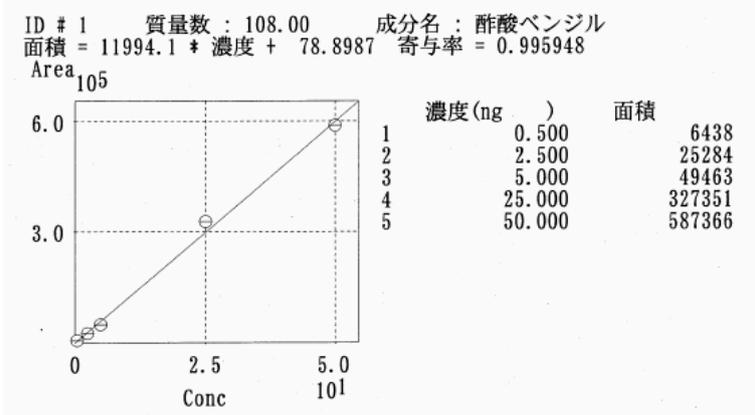


図 9 塩化ナトリウムを添加しない酢酸ベンジル検量線(0.5~50 ng)

上記の検量線は、塩化ナトリウムの添加以外は、同一条件でパージ・トラップして得られたものである。両者のピーク面積を比較すると、塩化ナトリウムを添加して塩析効果を高めただけのものの方が、3倍以上パージ効率が向上していることがわかった。

それぞれ一定の気液平衡関係にあるため、検量線は、ともに直線性が得られるが、塩化ナトリウムを添加しない通常のパージ・トラップ法では、溶液中酢酸ベンジルの一部しか気相に追い出せていないと考えられる。このため、パージ条件の最適化について検討した。

〔パージ温度の最適化〕

2.0 $\mu\text{g/L}$ の酢酸ベンジル水溶液を所定のフローチャートに従い処理し、パージ温度を変えて、その酢酸ベンジルピーク面積から追い出し効率が最大となるパージ温度を検討した。
(パージ時間：30分 20%塩化ナトリウム溶液)

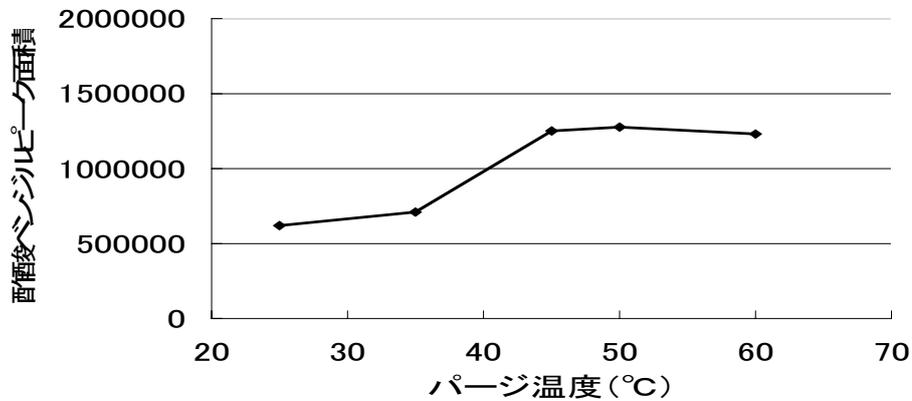


図 10 パージ温度と酢酸ベンジル追い出し量の関係

図 10 のようにパージ温度 45 $^{\circ}\text{C}$ で最大値となり、60 $^{\circ}\text{C}$ まで同様のピーク面積値となった。このことから、パージ温度は 50 $^{\circ}\text{C}$ に設定した。

〔パージ時間の最適化〕

2.0 $\mu\text{g/L}$ の酢酸ベンジル水溶液を所定のフローチャートに従い処理し、パージ時間を変えて、その酢酸ベンジルピーク面積から追い出し効率が最大となるパージ時間を検討した。
(パージ温度：50 20%塩化ナトリウム溶液)

パージ時間と酢酸ベンジルピーク面積

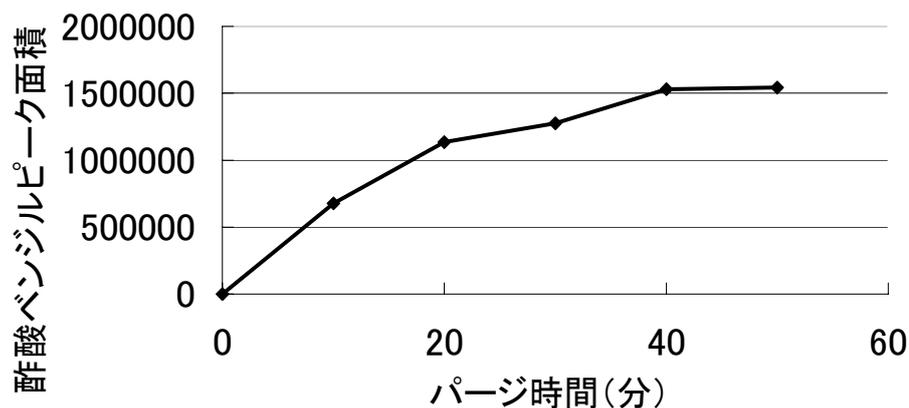


図 11 パージ時間と酢酸ベンジル追い出し量の関係

図 11 のようにパージ時間 40 分間で最大値となり、50 分間でも同様のピーク面積値となった。このことから、パージ時間は 40 分間に設定した。

〔添加回収実験結果〕

河川水、海水への標準物質添加回収実験結果を表 1 に示す。

表 1 添加回収実験結果

試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
酢酸ベンジル回収率 ¹						
河川水	25	5.00	5	0.183	91.5	1.9
海水	25	5.00	5	0.182	90.8	5.8
内標準回収率 ²						
河川水	25	5.00	5	-	92.8	5.6
海水	25	5.00	5	-	86.8	6.8

1 酢酸ベンジル回収率 = 添加回収実験で得られた検出濃度の平均値 / 添加濃度 × 100

2 内標準回収率 = 添加回収実験で得られた内標準面積の平均値
/ 検量線作成時に得られた内標準面積の平均値 × 100

パーティ・トラップ分析では、被検物質のパーティ効率が悪く分析条件下で、海水など塩濃度の高い試料を分析すると、海水中の塩による塩析効果により、正の誤差が生じることがある。

海水を本分析法で分析し、河川水同様の回収率が得られた上記結果から、これら塩濃度が高い試料についても、パーティ効率を高める工夫をした本分析法により、分析可能であることが検証された。

〔環境試料分析例〕

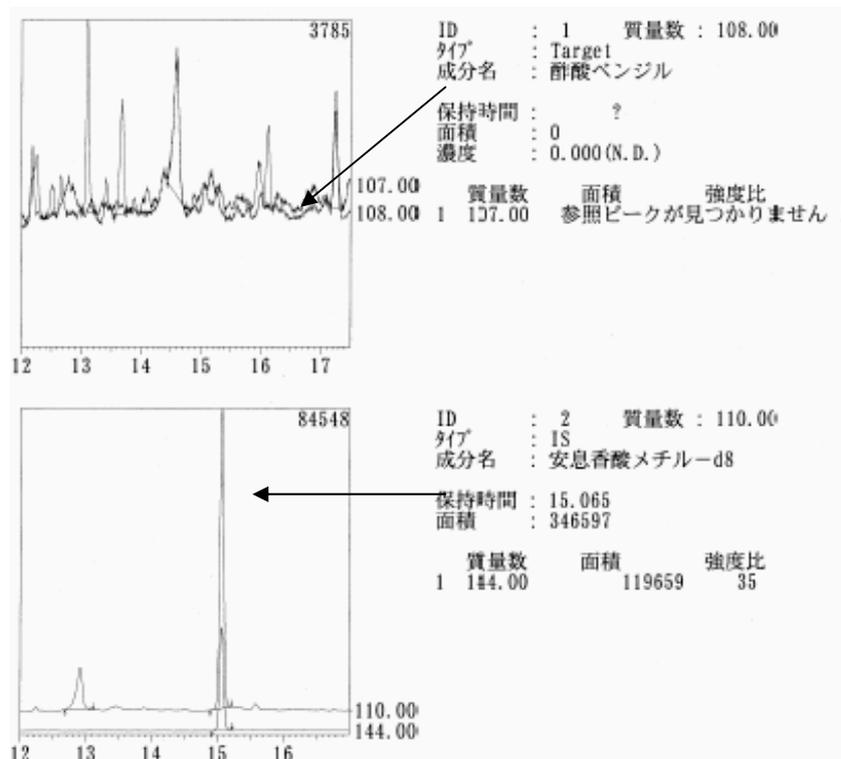


図 12 海水（姉崎海岸）対象物質(酢酸ベンジル)無添加

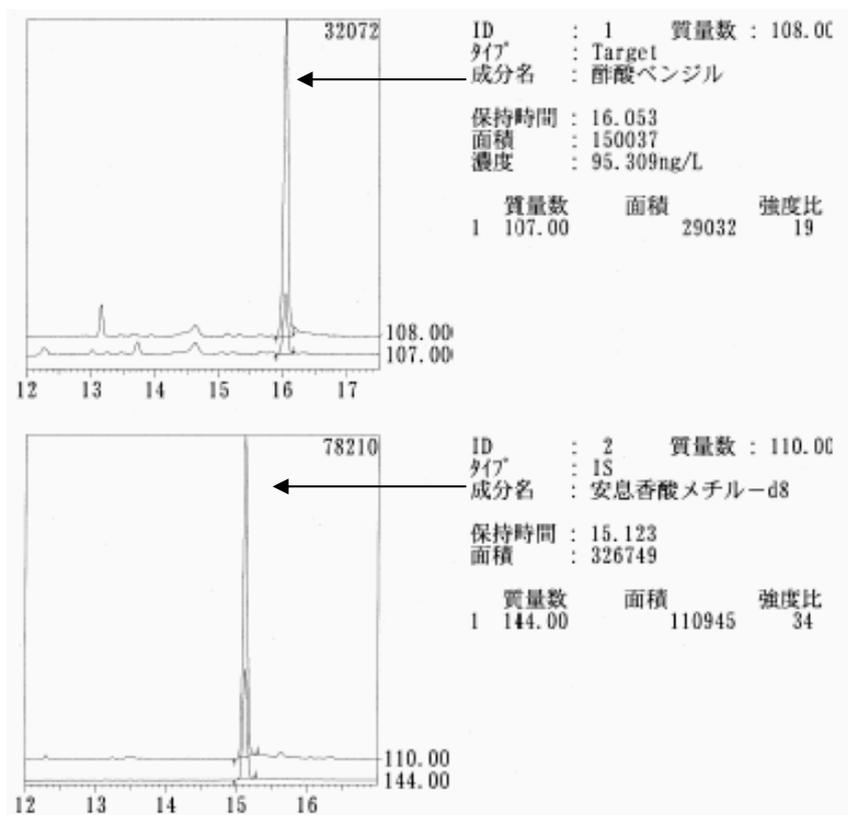


図 13 海水（姉崎海岸）対象物質(酢酸ベンジル) 5.00 ng 添加

〔分解性スクリーニング試験結果〕

分解性スクリーニング試験結果を表 2 に示す。

表 2 分解性スクリーニング試験結果

pH	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	1 時間経過後の 残存率(%)	5 日間経過後の残存率(%)	
			暗所	明所
5	0.200	103	100	-
7	0.200	101	106	102
9	0.200	105	102	-

【評価】

本分析法開発で用いたパージ・トラップ-GC/MS での IQL は $0.02 \mu\text{g/L}$ (試料換算濃度 $0.04 \mu\text{g/L}$) であり、 $0.0200 \sim 0.400 \mu\text{g/L}$ の濃度範囲で直線性 ($R^2 > 0.995$) が確認された。本分析法の MQL は $0.042 \mu\text{g/L}$ であった。河川水、海水 25ml (各 5 回) に対象物質と内標準物質をそれぞれ 5.00 ng 添加した時の回収率は 84 から 97%、変動係数は 2 と 6%であった。

本法で海水と河川水の測定を行ったところ、これらからは検出されなかった。

以上の結果から、本法が環境水中に含まれる $0.1 \mu\text{g/L}$ オーダーの酢酸ベンジルの定量分析に適用できるものと判断される。

【試料採取及び試料の輸送】

採取後の試料は、密栓の出来るガラス製容器に採取し、輸送・保管する。

【担当者氏名・連絡先】

担当：株式会社島津テクノロジー

住所：〒604-8435 京都市中京区西ノ京三条坊町2番地13

TEL：075-811-3182 FAX：075-811-3278

担当者：久谷和也

E-mail：k_hisatani00@shimadzu-techno.co.jp

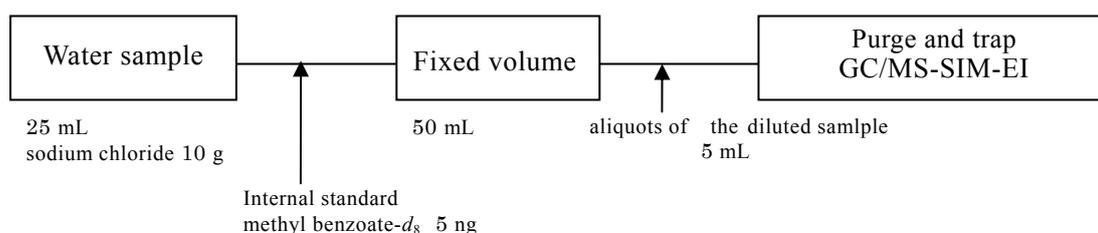
Benzyl acetate

This method provides procedures for the determination of Benzyl acetate in water samples by purge and trap interfaced to a gas chromatography/quadrupole mass spectrometry (PT-GC/MS).

Inject a 25mL water sample from the whole pipet into the 50 mL volumetric flask and add 5.0 μ L internal standard (methyl benzoate- d_8 1 μ g/mL), and 10 g Sodium chloride. Dilute the sample to the mark with mineral water. Cap the flask, invert, and shake until Sodium chloride dissolves in water. Dilute sample to the mark with mineral water again.

An inert gas (He) is bubbled through a 5 mL of the diluted water sample at 50 degC, and the volatile components are efficiently transferred from aqueous phase to vapor phase. The vapor is swept through a sorbent column (Tenax TA) where the volatile components are trapped. After purging is completed, the sorbent column is heated and backflushed with inert gas (He) to desorb the components onto cryofocussed on a capillary pre-column before being flash evaporated to a gas chromatographic capillary column for analysis. The gas chromatographic column is heated to elute the components, which are detected with a mass spectrometer.

The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) is 0.016 and 0.042 μ g/L, respectively. The average of recoveries (n=5) from 0.5 ng Benzyl acetate added surface water from a river was 91.5%, and the relative standard deviation was 1.9%. The average of recoveries (n=5) from 0.5ng Benzyl acetate added surface water from a sea was 90.8%, and the relative standard deviation was 5.8%.



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>酢酸ベンジル</p> <p>別名：α-アセトキシトルエン、酢酸フェニルメチルエステル、酢酸フェニルメチル</p>	<p>【水質】</p> <pre> graph LR A["水質試料 25 mL NaCl 10 g"] --> B["定容 50 mL"] B --> C["パージ・トラップ GC/MS-SIM-EI 導入量 5 mL"] D["内標準添加 安息香酸メチル-d8 5 ng"] --> A </pre>	<p>分析原理：パージ・トラップ GC/MS-SIM-EI</p> <p>検出下限値： 【水質】($\mu\text{g/L}$) 0.016</p> <p>定量下限値 【水質】($\mu\text{g/L}$) 0.042</p> <p>分析条件： 機器 GCMS：QP5050A: PT：Tekmar 4000J カラム Aquatic 0.25mm \times 60m、1.0μm</p>