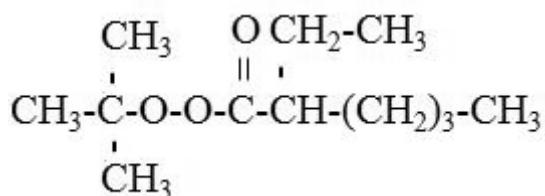


tert-ブチル=2-エチルペルオキシヘキサノアート

tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoate

別名：パーブチルO
Perbutyl-O

【対象物質の構造】



CAS 番号: 3006-82-4
分子式: C₁₂H₂₄O₃

【物理化学的性状】

分子量	沸点(°C)	蒸気圧(mmHg)	水溶解度(mg/L)	LogPow
216.32	測定不可 (分解するため)	0.0523	7.532	4.31

※出典 MSDS、chemfinder.com 及び環境省情報

【毒性、用途】

毒性情報：ヒメダ力(96 hr-LC₅₀) 4.6 mg/L、出典 2002MOE

用途：各種ビニルモノマーの重合開始剤

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料 100 mL をコンディショニング済みの固相カートリッジ(PS-2)に通水し、水洗、脱水(シリンジを用いて清浄空気を通気する)後、アセトニトリル 5 mL を用いて溶出する。その溶液を LC/MS/MS-SRM (ESI+) で定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

tert-ブチル=2-エチルペルオキシヘキサノアート：日油(株)、工業製品(98.4%)

*爆発性があるので MSDS を参考にし、少量を扱うことと、原体は冷凍保存することを厳守する。

アセトニトリル、メタノール：和光純薬、LC/MS 用

ギ酸アンモニウム : 和光純薬、特級

精製水 : 超純水製造システム(milliQ Gradient-A10, ミリポア
製)により製造された水

固相カートリッジ : Sep-pak Plus PS-2(Waters 社製)

【器具】(注1)

メスシリンダー(100 mL)、メスフラスコ(100 mL)

マイクロピペット (10-100 μ L) (100-1000 μ L)

共栓目盛付遠心管 (10 mL)

注射筒(ガラス製, 10 mL)

固相抽出装置(加圧送液装置及び吸引マニホールド)

LC オートサンプラー用バイアル瓶

(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】

〔水質〕

水質試料 100 mL をコンディショニングした固相カートリッジ(Sep-Pak Plus PS-2)に流速約 10 mL/min で通水する(注2)。次に固相に精製水 10 mL を通して洗浄した後、注射器で空気を 10 mL 通気して固相中の水分を除去する。その後、アセトニトリル 5 mL を用いて目的物質をバックフラッシュ法で溶出し、共栓目盛付遠心管(10 mL 容)中に分取する。アセトニトリルで 5mL に定容し、試験液とする。

【操作プランクの調製】

試料と同量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を操作プランクとする。

【標準液の調製】

標準試薬 100 mg を正確に秤取り、アセトニトリルに溶解し、100 mL とする(1000

mg/L,標準原液)。その標準原液をアセトニトリルで順次希釈し、0.3 ng/mL から 100 ng/mL の標準液を作成する(検量線用標準液)。

【測定】

[LC/MS/MS 条件] (注 3)

LC/MS/MS 機種名 : Waters2695/Quattro micro API

(LC)

LC 機種	: Waters2695
カラム	: Cadenza CD-C18(2 mm i.d.× 150 mm, 3 μm)
移動相	: 5 mM HCOONH ₄ : アセトニトリル(20 : 80)
流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40
注入量	: 10 μL
シール洗浄液	: メタノール:精製水(1:1)
シリング洗浄液	: メタノール

(MS/MS)

MS/MS 機種	: Waters Quattro micro API
キャピラリー電圧	: 4.5 kV
ソース温度	: 120
デゾルベーション温度	: 100
コーンガス量	: 200 L/Hr
デゾルベーション流量	: 1000 L/Hr
イオン化法	: ESI-Positive
モニターイオン	: m/z 234.1 > 72.8 [M+NH ₄] ⁺
コーン電圧	: 12 V
コリジョンエネルギー	: 8 eV

[検量線]

検量線用標準液 10 μL を LC/MS/MS に注入して得られた、標準物質のピーク面積と標準物質の濃度の関係からパープチル O の定量用の検量線を作成する。

[定量]

試験液 10 μL を LC/MS/MS に注入して得られた、標準物質のピーク面積から検量線を用いてパープチル O の濃度を測定する。

[濃度の算出]

試料中のパープチル O の濃度は、次式により算出する。

$$\text{水質試料濃度(ng/L)} = \text{検出濃度(ng/mL)} \times \text{最終液量(mL)} / \text{試料量(L)}$$

[装置検出下限 (IDL)]

本分析に用いた LC/MS/MS の IDL を下表に示す(注 4)

物質	IDL (ng/mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/L)
パープチルO	0.14	100	5	6.9

[測定方法における検出下限値 (MDL) 定量下限値 (MQL)]

本測定方法における検出下限値および定量下限値を次に示す(注 5)

物質	試料	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	検出下限値 (ng/L)	定量下限値 (ng/L)
パープチルO	海水	100	5	6.9	18

注 解 (分析上の注意点等)

(注 1)

試験溶液が接する器具は、すべてアセトニトリルで共洗いしてから使用する。

(注 2)

固相カートリッジは、使用直前にアセトニトリル 10 mL と精製水 5 mL でコンディショニングする。

(注 3)

LC/MS/MS の条件は、本測定に使用した機種 (Waters Quattro micro API) 特有のものである。

なお、示した MS/MS の条件は、この物質を測定するのに最適化して得られたものであり、キャピラリー電圧 : 4.5 kV、デゾルベーション温度 : 100 ℃、コーンガス量 : 200 L/Hr 及びデゾルベーションガス流量 : 1000 L/Hr など、この物質特有の値である。このキャピラリー電圧(4.5 kV)ではキャピラリーの先端で放電する可能性があるとの指摘がある。もし安定した値が得られない場合には 3-3.5 kV に下げて測定することが望ましい。この機種で一般的に用いられている MS/MS の条件(キャピラリー電圧 : 3 kV、デゾルベーション温度 : 350 ℃、コーンガス量 : 50 L/Hr 及びデゾルベーションガス流量 : 650 L/Hr)でパープチルOを分析した場合、最適化して得られた条件で分析した場合と比較して、面積値で 44%、S/N 比で 52% に低下した。

(注4)

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。また、図1にIDL測定時のクロマトグラムを示した。

表1 装置検出下限(IDL)の算出 (Waters Quattro micro API)

物質名	パープチルO
試料量 (mL)	100
最終液量 (mL)	5
注入液濃度 (ng/mL)	1
装置注入量 (μ L)	10
結果1 (ng/mL)	1.06
結果2 (ng/mL)	1.07
結果3 (ng/mL)	1.01
結果4 (ng/mL)	0.99
結果5 (ng/mL)	0.98
結果6 (ng/mL)	1.01
結果7 (ng/mL)	0.99
平均値 (ng/mL)	1.016
標準偏差 (ng/mL)	0.0355
IDL(ng/mL)	0.138
IDL試料換算値(ng/L)	6.9
S/N	11
CV(%)	3.5

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

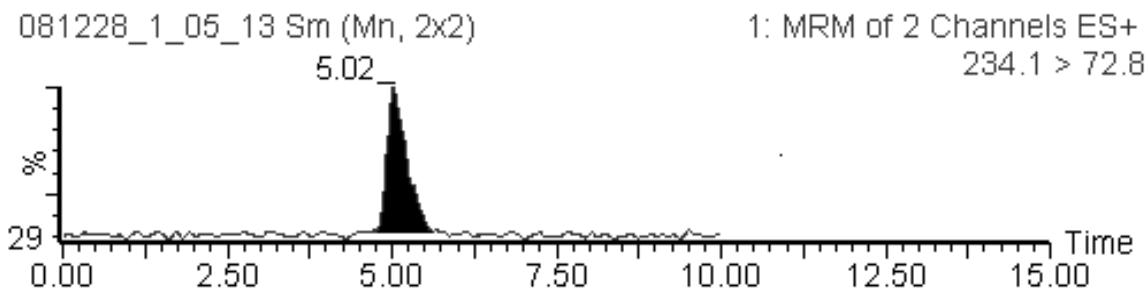


図1 IDL測定時のクロマトグラム(SRM、注入量 10 pg)

(注 5)

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。また、図 2 に MDL 測定時のクロマトグラムを示した。

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	パーブチルO
試料	海水
試料量 (mL)	100
標準添加量 (ng)	3
試料換算濃度 (ng/L)	30
最終液量 (mL)	5
注入液濃度 (ng/mL)	0.6
装置注入量 (μ L)	10
操作プランク平均 (ng/L) ^①	6.9>
無添加平均 (ng/L) ^②	6.9>
結果1 (ng/L)	27.7
結果2 (ng/L)	23.3
結果3 (ng/L)	26.1
結果4 (ng/L)	25.3
結果5 (ng/L)	22.9
結果6 (ng/L)	25.7
結果7 (ng/L)	23.3
平均値 (ng/L)	24.91
標準偏差 (ng/L)	1.77
MDL(ng/L)	6.9
MQL(ng/L)	18
S/N	9.5
CV(%)	7.1

※MDL=t(n-1,0.05)× σ_{n-1} ×2

※MQL= σ_{n-1} ×10

操作プランク平均 :

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

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

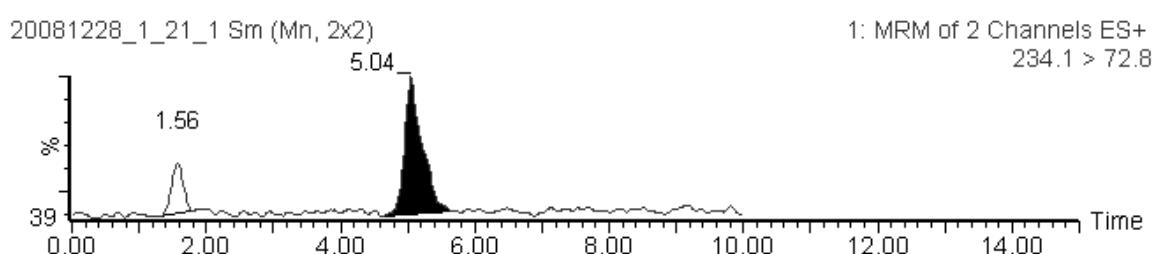


図 2 MDL 測定時のクロマトグラム(SRM、注入量 6 pg 相当)

§ 2 解説

【分析法】

[フローチャート]

分析法フローチャートを図 3 に示す。

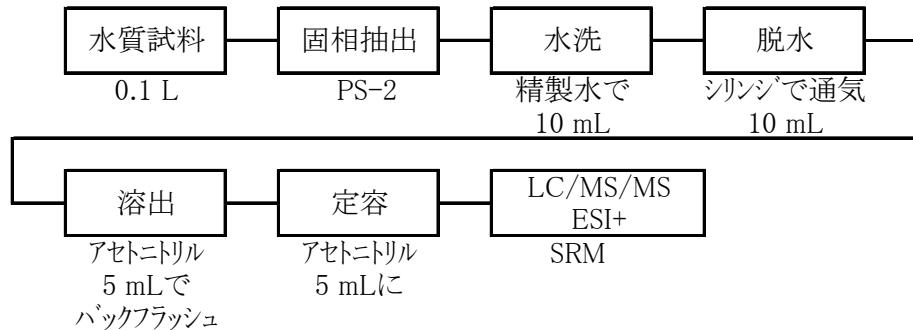


図 3 分析法フローチャート

〔検量線、クロマトグラム及びマススペクトル〕

検量線、標準液のクロマトグラム、マススペクトル及び Product Ion Scan マススペクトルを図 4、図 5 及び図 6 に示す。

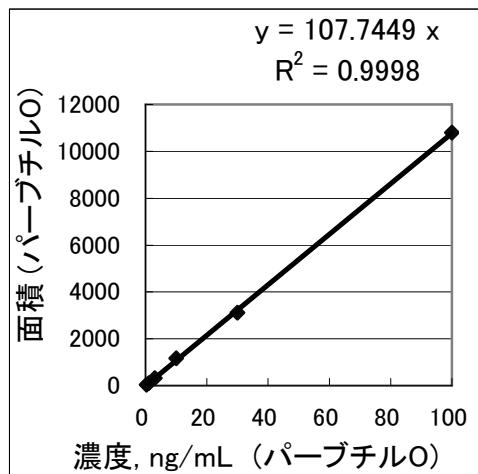


図 4 検量線

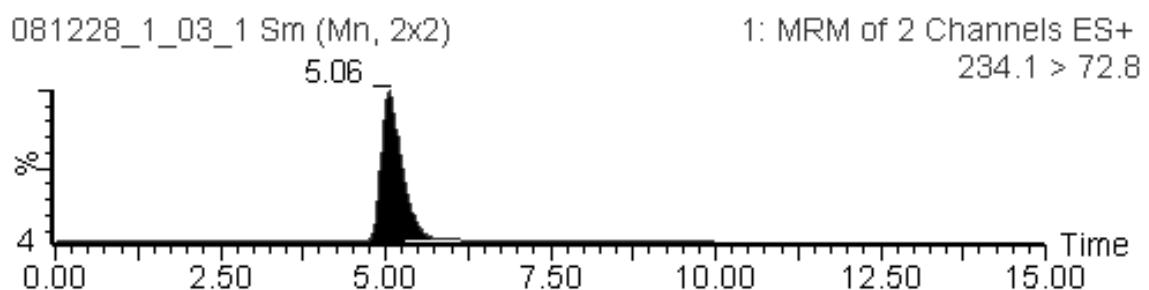


図 5 検量線に用いた標準液のクロマトグラム(SRM、注入量 100 pg)

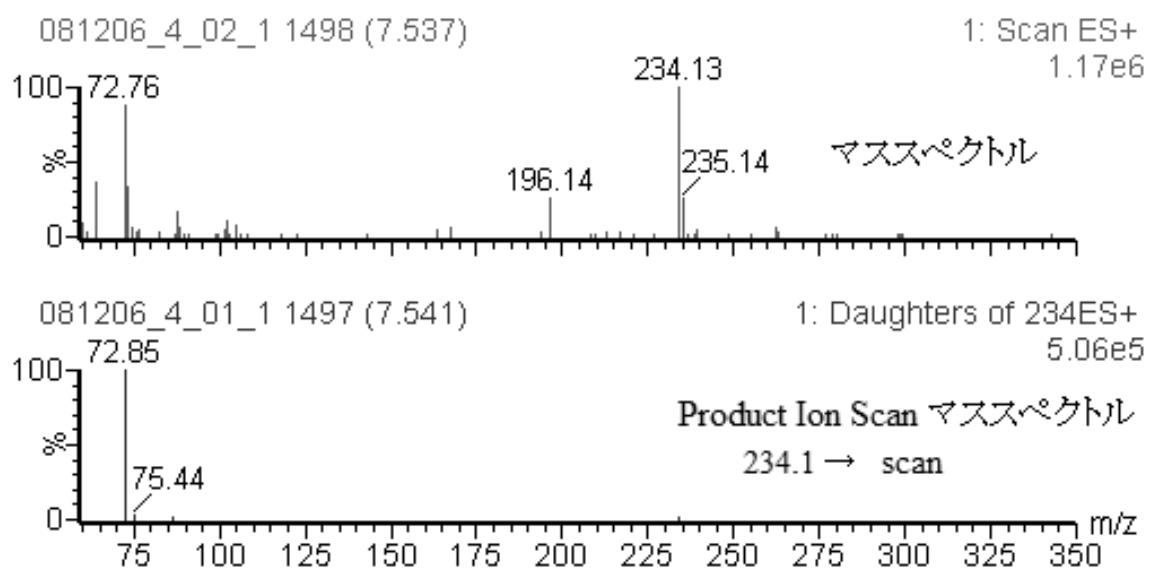


図 6 マススペクトル及び Product Ion Scan マススペクトル

[固相カートリッジの検討]

精製水及びパープルOを50 ng 添加した精製水各100 mLを固相カートリッジに通水した後、水洗(10 mL)、脱水(シリンジによる空気通気、10 mL)し、アセトニトリル5 mLで溶出する方法により2種の固相カートリッジについて、プランクと回収率を比較検討した。比較したのはSep-pak Plus PS-2(Waters社製)及びEZカートリッジRP-1(3M社製)である。その結果、両者ともプランクは検出せず、回収率はいずれも85%以上であった。次に固相PS-2とRP-1からの溶出パターンを調べた(図7、PS-2についてはフォワードフラッシュ法とバックフラッシュ法)。その結果より、固相抽出カートリッジとしてはPS-2を用いることとし、バックフラッシュ法で溶出することとした。

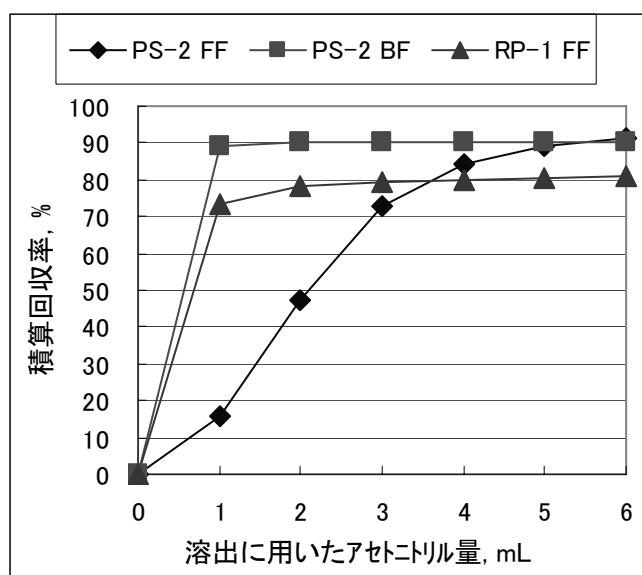


図7 固相抽出における溶出パターン

FF : フォワードフラッシュ

BF : バックフラッシュ

[$[M+Na]^+$ による定量法の検討]

$[M+NH_4]^+$ としての測定法を示したが、 $[M+Na]^+$ として測定することも可能である。感度的にはほとんど同じである。 $[M+Na]^+$ 測定のLC/MS/MS条件を下記すると共に、スペクトル及びSRMクロマトグラムを図8及び図9に示す。なお、MS/MSにとっては不揮発性の移動相を用いることは好ましくないと考えられるので、 $[M+NH_4]^+$ としての測定法を選択することにする。

(LC)

LC 機種	: Waters2695
カラム	: Cadenza CD-C18(2 mm i.d.×150 mm, 3 μm)
移動相	: 0.05 mM HCOONa:アセトニトリル(20:80)
流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40

注入量 : 10 μ L
 シール洗浄液 : メタノール:精製水(1:1)
 シリンジ洗浄液 : メタノール

(MS/MS)

MS/MS 機種 : Waters Quattro micro API
 キャピラリー電圧 : 4 kV
 ソース温度 : 120
 デゾルベーション温度 : 350
 コーンガス量 : 100 L/Hr
 デゾルベーション流量 : 1000 L/Hr
 イオン化法 : ESI-Positive
 モニターイオン : m/z 239.1 > 80.8
 $[M+Na]^+$
 コーン電圧 : 17 V
 コリジョンエネルギー : 8 eV

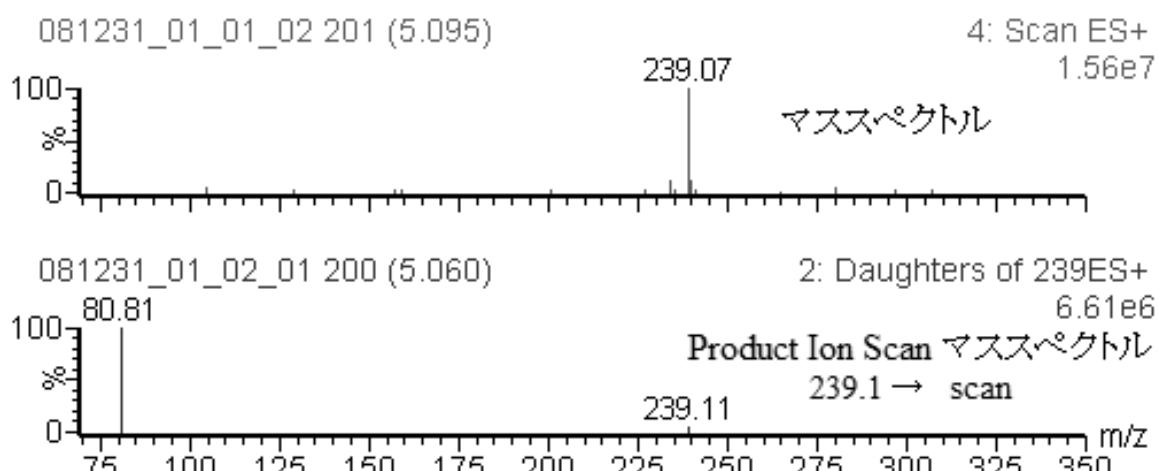


図 8 $[M+Na]^+$ として測定した場合のスペクトル

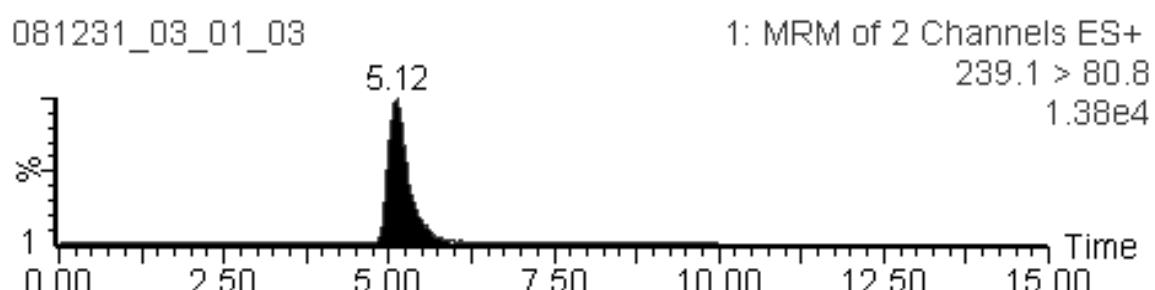


図 9 $[M+Na]^+$ として測定した場合の SRM クロマトグラム

[操作プランク]

操作プランクのクロマトグラムを図 10 に示した。特に問題となるものはなかった。

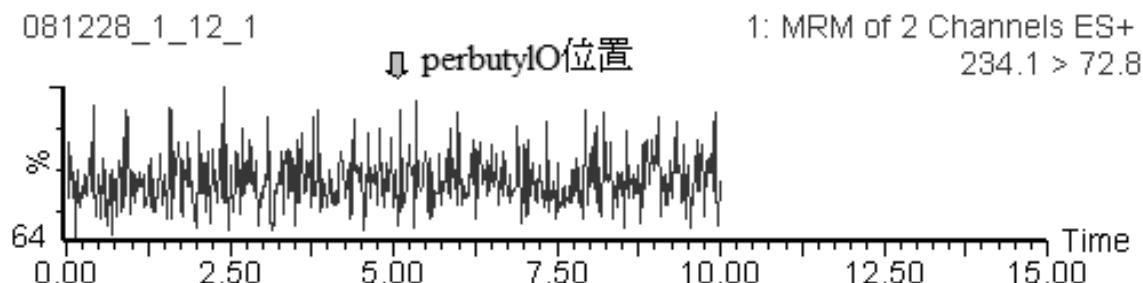


図 10 操作プランクのクロマトグラム

[添加回収実験結果]

精製水、河川水及び海水への標準物質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	試料量 (mL)	添加量 (ng)	最終液量 (mL)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	100	無添加	5	2	6.9>	-	-
	100	20	5	5	170	84.8	2.3
河川水	100	無添加	5	2	6.9>	-	-
	100	20	5	5	166	82.9	5.1
海水	100	無添加	5	2	6.9>	-	-
	100	20	5	5	176	87.9	5.4

[分解スクリーニング試験結果]

pH 5、7 及び 9 に調整した精製水に混合標準液をそれぞれ 20 ng/mL になるように添加し、1 時間後及び 5 日後(明所と暗所)に分析し、残存率を求めた。その分解性スクリーニング試験結果を表 4 に示す。

表 4 分解スクリーニング試験結果

pH	初期濃度 (ng/mL)	1時間後の 残存率 (%)	5日後の残存率	
			暗所 (%)	明所 (%)
5	20	96	102	86
7	20	100	103	99
9	20	100	98	97

〔環境試料分析例〕

河川水(明石川)及び海水(神戸港中央)からは検出されなかった。海水のクロマトグラム例を図 11 に、海水に標準添加した場合のクロマトグラム例を図 12 示す。

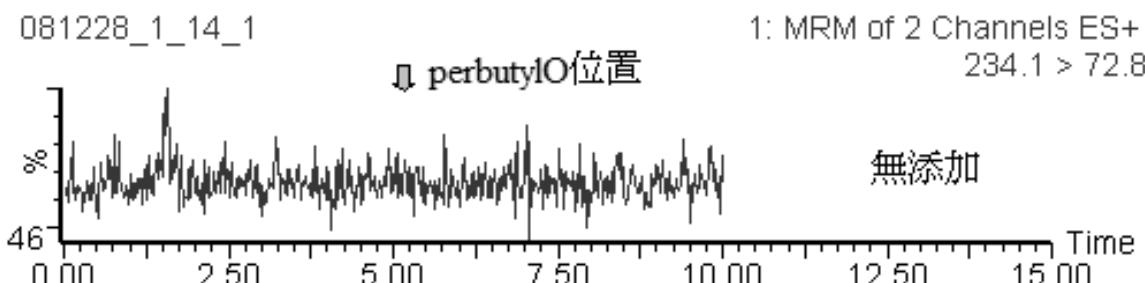


図 11 海水のクロマトグラム例

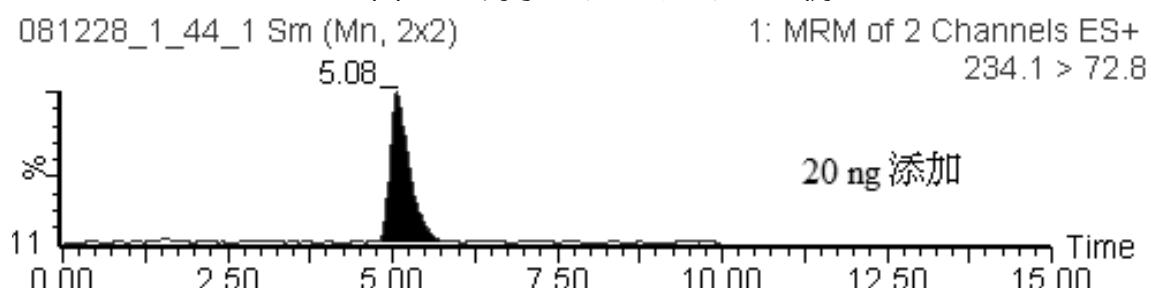


図 12 海水に標準添加した場合のクロマトグラム例
(添加量 対象物質 20 ng / 試料 100 mL)

【評価】

環境水中に含まれる *tert*-ブチル=2-エチルペルオキシヘキサノアート(別名パーブチル O)の定量分析法を開発した。本分析法開発で用いた LC/MS/MS での IDL は 0.14 ng/mL (試料換算濃度 6.9 ng/L) であり、0.3 から 100 ng/mL の濃度範囲で直線性($r^2 > 0.99$)が確認された。固相抽出により 20 倍濃縮する本分析法の MDL は 6.9 ng/L であった。精製水、河川水、海水 0.1 L (各 n=5) に対象物質をそれぞれ 20 ng 添加した時の回収率は 82 から 88%、変動係数は 2 ~ 6% であった。本法で神戸市周辺の海水の測定を行ったところ、不検出であった。以上の結果から、本法が環境水中に含まれる 10 ng/L オーダーの *tert*-ブチル=2-エチルペルオキシヘキサノアートの定量分析に適用できるものと判断される。

【参考文献】

- (1) 日油株式会社：有機過酸化物(第 10 版)2007.10

【担当者氏名・連絡先】

担当：神戸市環境保健研究所

住所：〒650-0046 神戸市中央区港島中町 4-6

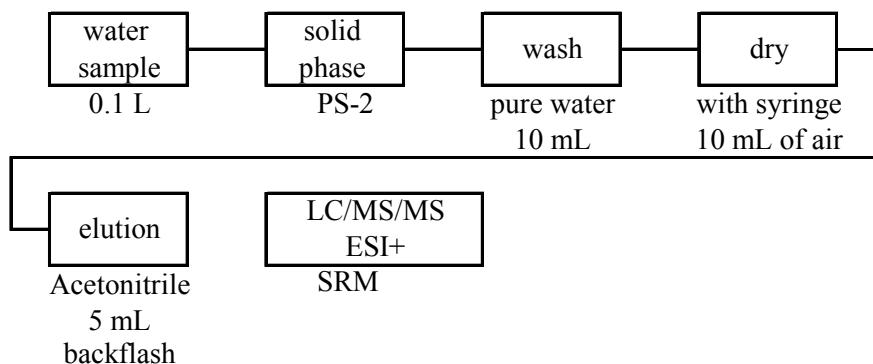
TEL : 078-302-6302 FAX : 078-302-6302

担当者：八木 正博

E-mail : masahiro_yagi@office.city.kobe.lg.jp

***tert*-Butylperoxy-2-ethylhexanoate**

This method is suitable for determination of *tert*-butylperoxy-2-ethylhexanoate in water sample by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). The target compound in the sample is collected by passing a preconditioned solid-phase-extraction cartridge (Sep-Pak Plus-PS2) at a flow rate of about 10 mL/min. The compound extracted into the cartridge is eluted with 5 mL of acetonitrile using backflash method. The solution is analyzed by LC/MS/MS-SRM (ESI positive). Methodical detection limit (MDL) of *tert*-butylperoxy-2-ethylhexanoate in sea water is 6.9 ng/L. The recovery and the relative standard deviation from 100 mL of river water and sea water added 20 ng of *tert*-butylperoxy-2-ethylhexanoate were 82.9-5.1% and 87.9-5.4%, respectively. Using this method, the target compounds in river water (Akashi river) and sea water (Kobe port) were not detected.



物質名	分析法フローチャート	備 考
<p><i>tert</i>-ブチル=2-エチルペルオキシヘキサノアート 別名：パープチルO</p>	<p>【水質】</p> <p>分析原理： LC/MS/MS-SRM ESI ポジティブ</p> <p>検出下限値： 【水質】 (ng/L) 6.9</p> <p>分析条件： 機器 LC : Waters2695 MS : WatersQuattro micro API カラム Cadenza CD-C18 2.0 mm×150mm、 3μm</p>	