

3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール

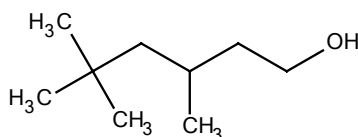
3,5,5-Trimethyl-1-hexanol

IUPAC 名 : 3,5,5-Trimethylhexan-1-ol

別名 : 3,5,5-トリメチルヘキサノール、3,5,5-トリメチルヘキシルアルコール、
イソノニルアルコール、ノニロール

3,5,5-Trimethyl hexanol、3,5,5-Trimethylhexyl alcohol、
i-Nonyl alcohol、Nonylol

【対象物質の構造】



CAS 番号 : 3452-97-9

分子式 : C₉H₂₀O

【物理化学的性状】

分子量 ^{a)}	沸点 (°C) ^{a)}	蒸気圧 (kPa) ^{a)}	水溶解度(mg/L) ^{b)}	log P _{ow} ^{c)}
144.25	194	0.03 (20°C)	450.1 (20°C)	3.42

a) 国際化学物質安全性カード (ICSC)

b) YALKOWSKY, S. H. and HE, Y.,(2003) Handbook of Aqueous Solubility Data, Boca Raton ,London , New York, Washington DC.,CRC Press,p.620

c) (財) 化学品検査協会, 化審法の既存化学物質安全性点検データ

【毒性、用途等】

毒性情報 : ラット (経口投与 LD₅₀) > 2000 mg/kg ^{a)}

用途 : 界面活性剤
可塑剤、香料、溶剤の原料

a) Ministry of Health and Welfare: Japan (1997), Toxicity Testing Reports of Environmental Chemicals 5, 641-642

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

大気試料を Carbotrap を充填したガラス製捕集管に吸着捕集する。試料はジクロロメタンで抽出し GC/MS-SCAN 法で分析する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール	: 東京化成工業製
ナフタレン- <i>d</i> ₈	: 和光純薬工業製
ジクロロメタン	: 残留農薬試験用 和光純薬工業製

【器具】

捕集管 スペルコ社製 ORBO101

(3) 分析法

【試料捕集法】

捕集管の両端をカットし、大気を 0.1 L/min の流量で 24 時間採取する。採取中、捕集管はアルミホイルで遮光し、採取後は捕集管の両端をキャップで密栓しアルミホイルで遮光する。

【試験液の調製】

捕集管をカットし、試料を捕集した Carbotrap を内部のガラスウールと共に 2 段別々に試験管に移し入れ、ジクロロメタン 1 mL を加えて栓をし、泡が出なくなるまで振り混ぜた後、内標準物質を 1.00 µg 添加して一晩静置したものを試験液とする（注 1）。なお、捕集管での試料保存性が良くないため、試料採取後速やかに試験液の調製を行わなければならない。

【空試験液の調製】

未使用の捕集管を【試験液の調製】と同様に処理したものを空試験液とする。

【標準液の調製】

〔標準原液〕

3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール 10 mg を秤量し、メスフラスコを用いてジクロロメタンで 10 mL に定容して標準原液 (1.00 mg/mL) とする。

〔内標準溶液〕

シリンジスパイクとして使用するナフタレン- d_8 10 mg を秤量し、ジクロロメタンで 100 mL に定容して内標準溶液 (100 $\mu\text{g/mL}$) とする。

〔検量線用標準液〕

標準原液をジクロロメタンで順次希釈し、0.100～10.0 $\mu\text{g/mL}$ の 3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール検量線用標準液を作成する。各濃度の標準液には、内標準物質濃度が 1 $\mu\text{g/mL}$ となるように内標準溶液を添加する。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

GC	: Agilent7890A
MS	: Agilent5975C
分離カラム	: J&W DB-WAX (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) (注 2)
カラム昇温条件	: 50°C (2 min) — 3°C/min — 130°C (0 min) — 20°C/min — 220°C (2 min)
キャリアーガス	: ヘリウム (1.0 mL/min)
注入口温度	: 250°C
注入方法	: スプリットレス
注入量	: 1 μL
インターフェース温度	: 250°C
イオン源温度	: 230°C
イオン化法	: EI
測定法	: SCAN
モニターイオン	: 3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール 129 (定量) 57、41、87、111 (確認) (注 3) ナフタレン- d_8 136 (定量)

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質の内標準物質に対する相対ピーク面積と濃度比から検量線を作成する。

〔定量〕

試料 1 μL を GC/MS に注入し、標準液と同様に内標準物質に対する相対ピーク面積を求め、検量線と比較して得られた濃度比から内標準法により定量値を求める。

〔濃度の算出〕

試料中の濃度は次式により算出する。

$$\text{濃度}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \{(W1 - Wb1) + (W2 - Wb2)\} \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{101.3}{P}$$

W1 : 検量線から求めた前段からの対象物質質量 (ng)

Wb1 : 空試験液の前段からの対象物質質量 (ng)

W2 : 検量線から求めた後段からの対象物質質量 (ng)

Wb2 : 空試験液の後段からの対象物質質量 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 (°C)

V : 大気採取量 (L)

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を以下に示す (注 4)。

表 1 IDL の算出結果

物質	IDL ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	試料量 (m^3)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール	0.036	0.144	1	0.25

〔測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を以下に示す (注 5)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質	試料量 (m^3)	MDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MQL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール	0.144	0.71	1.8

注 解

- (注 1) 測定物質量は前段、後段それぞれの合計になるがほとんど前段に捕集されている。抽出後の静置時間について概ね 4 時間程度で濃度は安定するが、試料により長時間を要することもあるため一晩静置することとする。
- (注 2) 検量線作成時、標準物質のピーク形状は良好であったが、検量線の直線性はやや悪かった (§ 2 解説【検量線】参照)。また、IDL 算出時の変動係数が 9.9% となり、変動がやや大きかった ((注 4) 参照)。これらの傾向は注入口インサートを交換した場合にも見られたため、装置内での吸着が原因として考えられる。可能であれば、より膜圧の薄いカラム、またはオンカラム注入法を検討することにより、これらが改善される可能性がある。
- (注 3) モニターイオン 57、69 はベースラインのノイズが大きくなるため定量用には使用しない。

(注 4) 装置検出下限 (IDL) は環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月) に従って、表 3 のとおり算出した。

表 3 IDL の算出結果

物質名	3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール
試料量 (L)	144
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (μg/mL)	0.10
注入量 (μL)	1
結果 1 (μg/mL)	0.10
結果 2 (μg/mL)	0.10
結果 3 (μg/mL)	0.099
結果 4 (μg/mL)	0.095
結果 5 (μg/mL)	0.086
結果 6 (μg/mL)	0.089
結果 7 (μg/mL)	0.075
平均値	0.0917
標準偏差	0.0091
IDL (μg/mL)*	0.036
換算 IDL (μg/m ³)	0.25
S/N	11
CV (%)	9.9

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

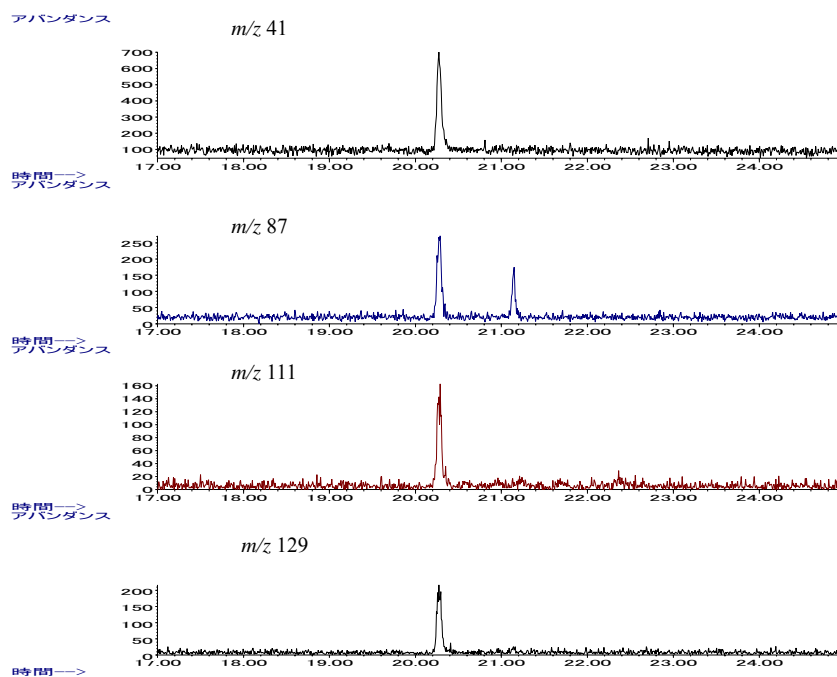


図 1 IDL 測定時のクロマトグラム

(注 5) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール
試料量 (L)	144
標準添加量 (ng)	250
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (µg/mL)	0.25
試料換算濃度 (µg/m ³)	1.7
注入量 (µL)	1
操作ブランク (µg/m ³)* ¹	ND
無添加平均 (µg/m ³)* ²	ND
結果 1 (µg/m ³)	1.6
結果 2 (µg/m ³)	1.5
結果 3 (µg/m ³)	1.5
結果 4 (µg/m ³)	1.8
結果 5 (µg/m ³)	1.9
結果 6 (µg/m ³)	1.8
結果 7 (µg/m ³)	1.6
平均値	1.68
標準偏差	0.18
MDL (µg/m ³)* ³	0.71
MQL (µg/m ³)* ⁴	1.8
S/N	10
CV (%)	11

*1: 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 (n=2)

*2: 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 (n=2)

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

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

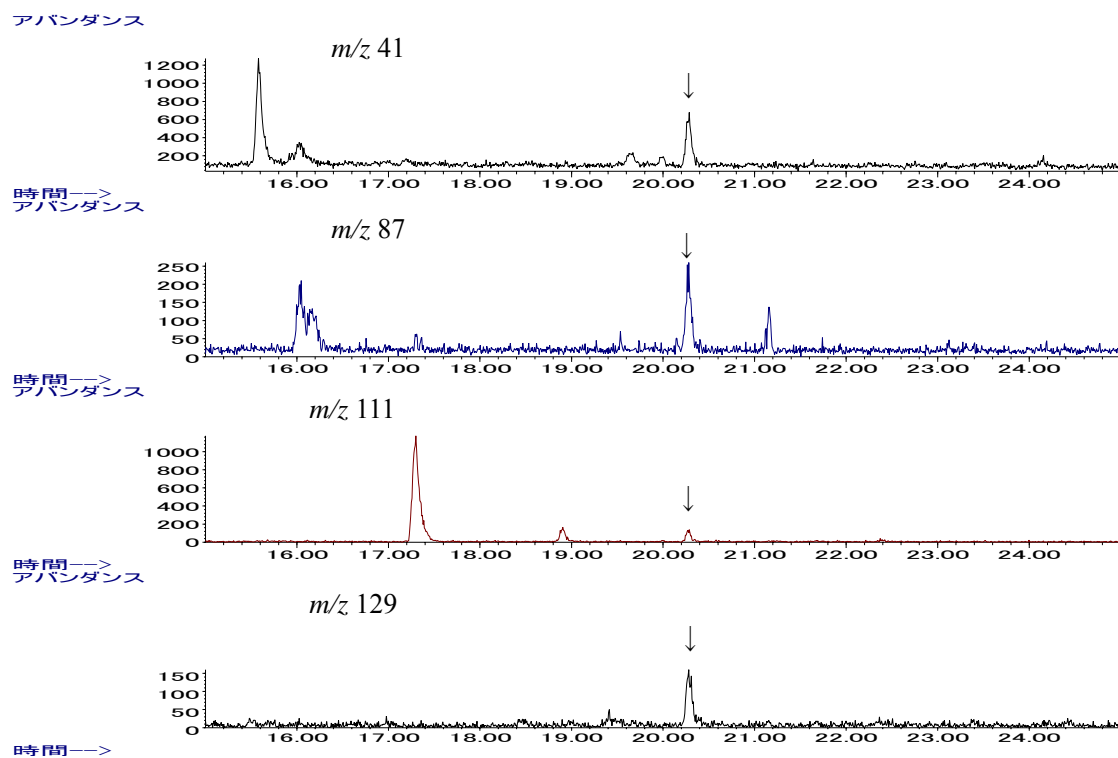


図2 MDL測定時のクロマトグラム

§2 解説

【分析法】
〔フローチャート〕

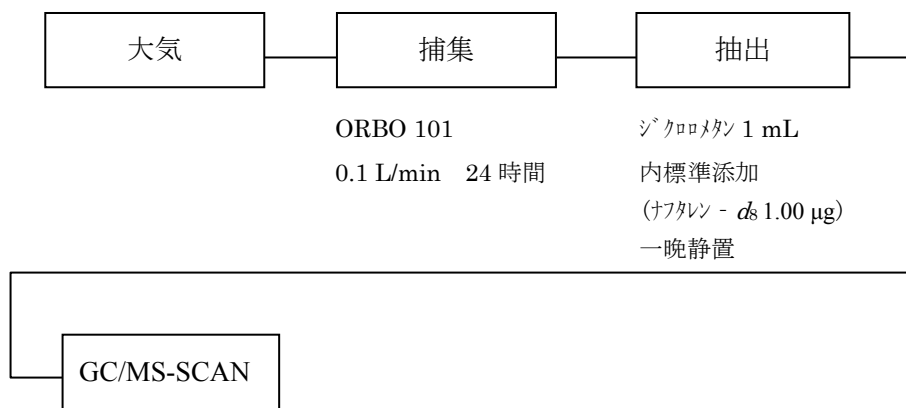


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

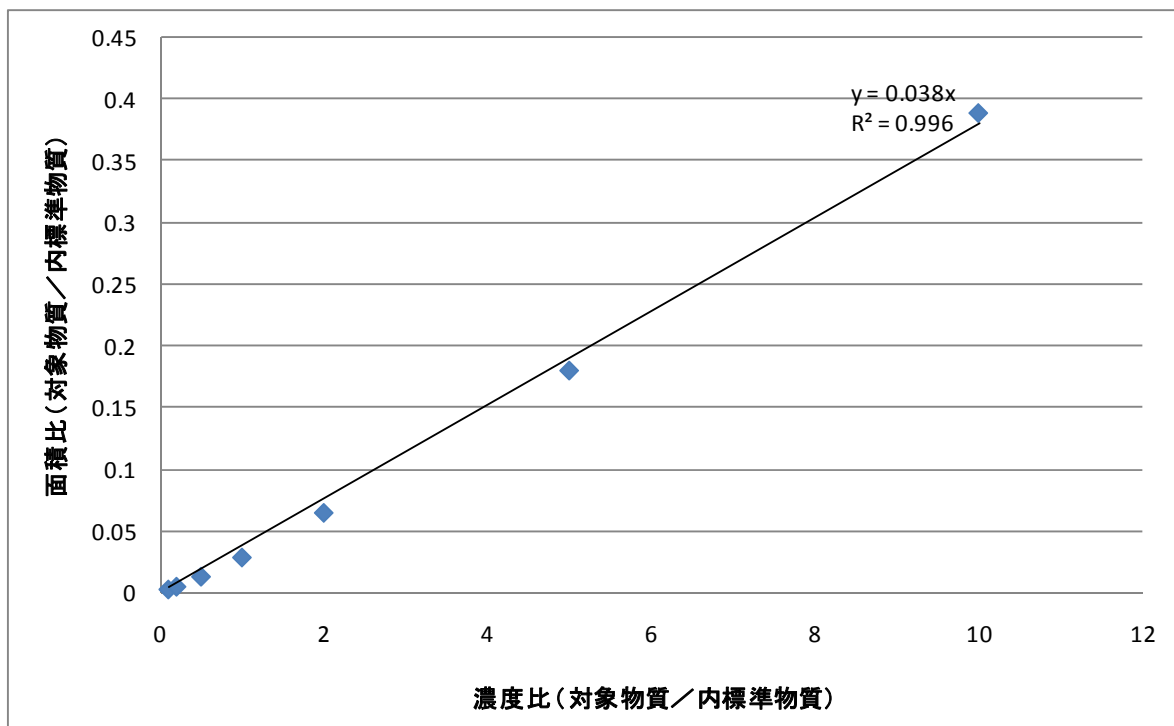


図4 検量線 (内標準物質 1.00 ng/μL、対象物質濃度範囲 0.100~10.0 ng/μL)

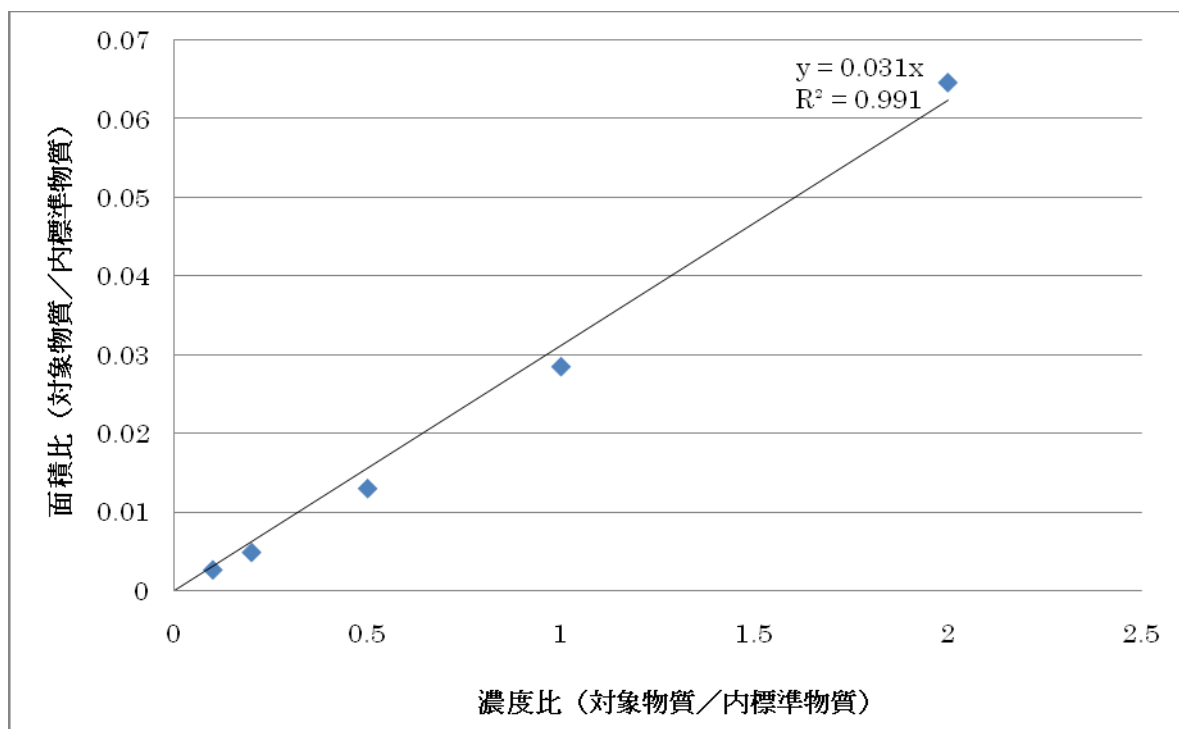


図5 検量線 (内標準物質 1.00 ng/μL、対象物質濃度範囲 0.100~2.00 ng/μL)

表 5 検量線作成用データ一覧

標準試料濃度 (単位: ng/μL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)
	調査物質(A _s)	内標準物質(A _{is})	
	3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール ($m/z = 129$)	ナフタレン- <i>d</i> ₅ ($m/z = 136$)*	
0.1	7890	3066411	0.002573
0.2	16076	3345749	0.004805
0.5	49720	3839972	0.01295
1	116778	4099482	0.02849
2	241838	3738168	0.06469
5	672714	3734460	0.1801
10	1424596	3661684	0.3891

*: 内標準物質濃度: 1 ng/μL (C_{is})

〔マススペクトル〕

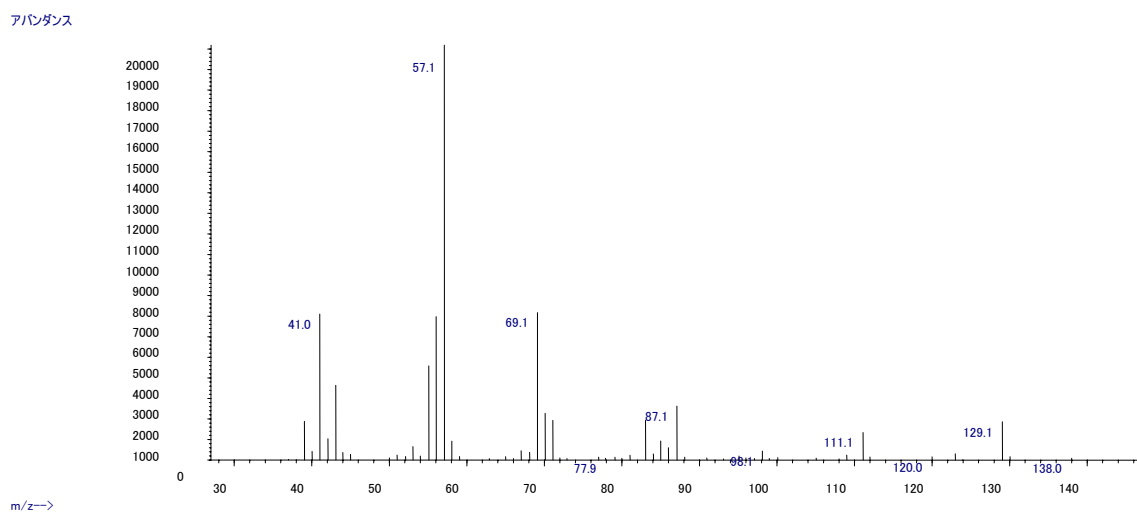


図 6 3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノールのマススペクトル

〔代表的なクロマトグラム〕

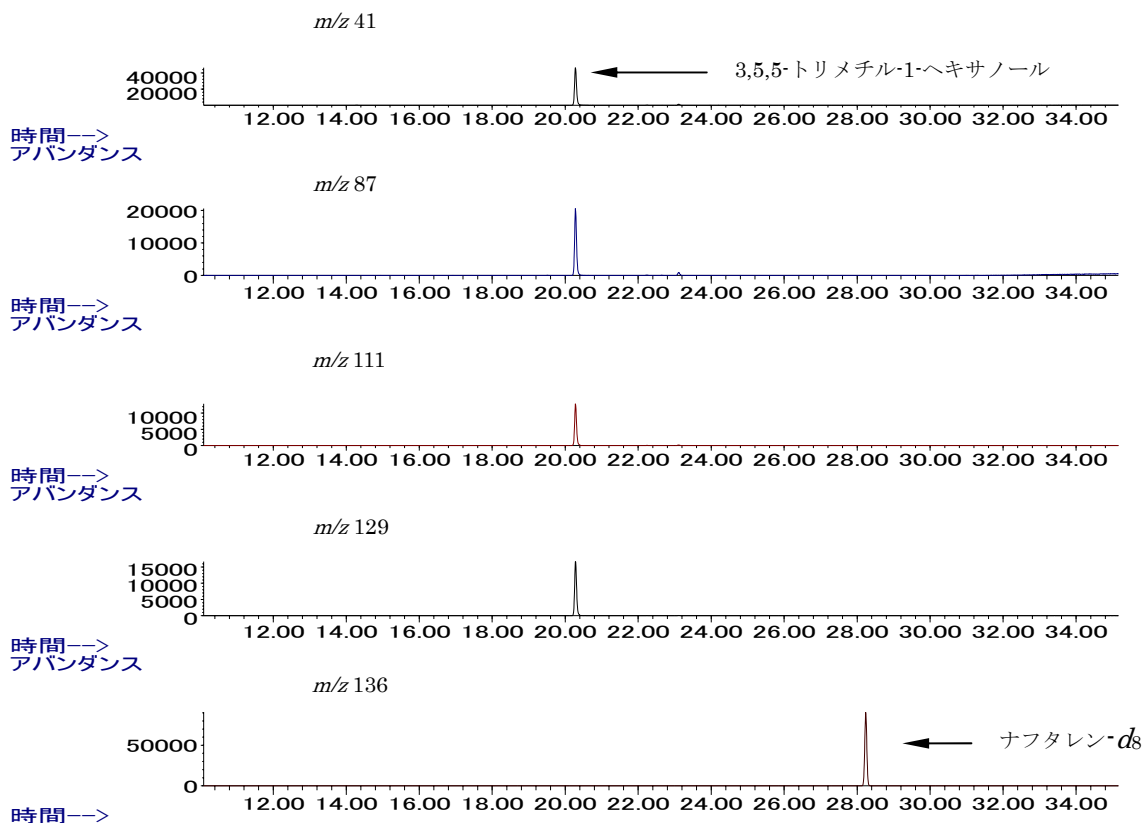


図 7 標準物質（内標準物質 1 ng/μL、対象物質 5 ng/μL）のクロマトグラム

〔捕集剤の比較〕

捕集剤として ORBO91L (Carbosieve SIII)、ORBO101 (Carbotrap) について比較した。これらの捕集剤に 3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール 10 μg を添加し、0.1 L/min の流量で 24 時間通気し、ジクロロメタン 1 mL で抽出した場合の回収率を表 6 に示す。

Carbosieve SIII では後段においても 3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノールが検出され、前段と後段の合計回収率も低かったが、Carbotrap では前段において高い回収率が得られたため、捕集剤としては Carbotrap を用いることとした。

表 6 捕集剤の比較（各 n = 1）

捕集剤の種類	前段からの回収率 (%)	後段からの回収率 (%)	操作ブランク (ng/mL)
ORBO91L	51	25	ND
ORBO101	97	ND	ND

〔内標準物質の捕集剤への吸着について〕

内標準物質として使用するナフタレン- d_8 の捕集剤への吸着を確認するため、試験管に移し入れた捕集剤 (Carbotrap) に標準溶液 (内標準物質 1 ng/ μ L、対象物質 2 ng/ μ L) を 1 mL 添加し、一晩静置後定量値を求めた。

対象物質の定量値は 1.99 ng/ μ L となり、内標準物質が捕集剤に吸着することによる定量への影響はほとんどないことを確認した。

〔添加回収試験〕

添加回収試験結果を表 7、クロマトグラムを図 8 に示す。

捕集管に標準物質を 5 μ g 添加し、大気を 0.1 L/min で 24 時間採取し測定を行い、回収率を求めた。無添加試料からは検出されなかった。

また、高温、高湿度条件下で同様に室内空気を採取し回収率を求めた。

表 7 添加回収試験結果

試験条件	添加量 (μ g)	検出量 (μ g)	回収率 (%)
	5.0	4.55	91
試験 1 (大気試料)	5.0	4.64	93
気温 14°C	5.0	4.39	88
湿度 71%	5.0	3.81	76
	5.0	4.12	83
試験 2 (室内空気)	5.0	4.54	91
気温 32°C	5.0	4.54	91
湿度 57%	5.0	4.46	89
試験 3 (室内空気)	5.0	5.54	111
気温 32°C	5.0	5.49	110
湿度 85%以上	5.0	5.52	111
		平均	94
		変動係数 (%)	12

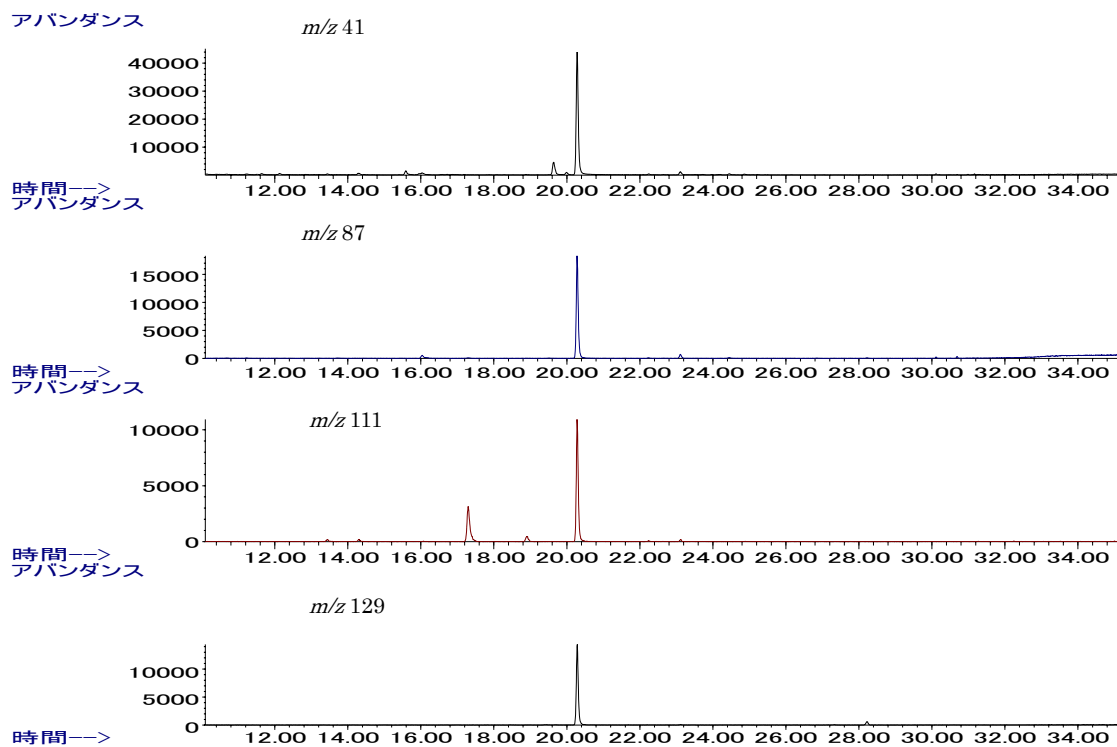


図 8 添加回収試験のクロマトグラム

〔保存性試験〕

標準物質 1 μg を捕集管に添加し大気の捕集を行った後、捕集管を冷蔵保存し、保存期間と定量値の関係を調べた。採取日当日に抽出を行った分析結果を 100% とすると 7 日後の結果は 38% となり定量値が低下する傾向が見られた。抽出液については、抽出後 2 週間経過後に分析したところ 106% となり、低下傾向は見られなかった。このため、採取した試料はなるべく採取日当日に抽出しておく必要がある。

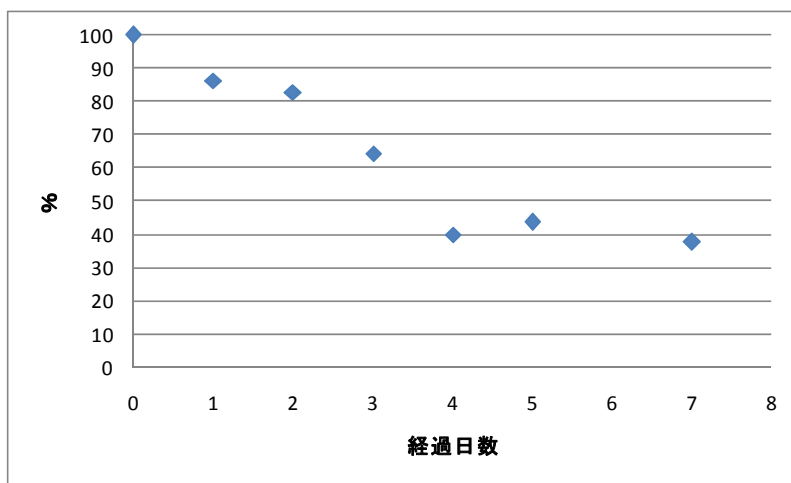


図 9 経過日数と定量値の変化（採取日当日を 100%とした場合）

〔環境試料の分析〕

試料採取時の平均気温 7.0℃、平均湿度 71%において実施した環境大気試料のクロマトグラムを図 10 に示す。

環境大気試料から、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノールは検出されなかった。

また、幹線道路沿い（近畿自動車道・大阪府道 2 号線沿線、24 時間交通量約 21 万台）の地点において試料採取を実施した（平均気温 8.2℃、平均湿度 53%）が、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノールは検出されず、測定上妨害となるピークは見られなかった（図 11）。

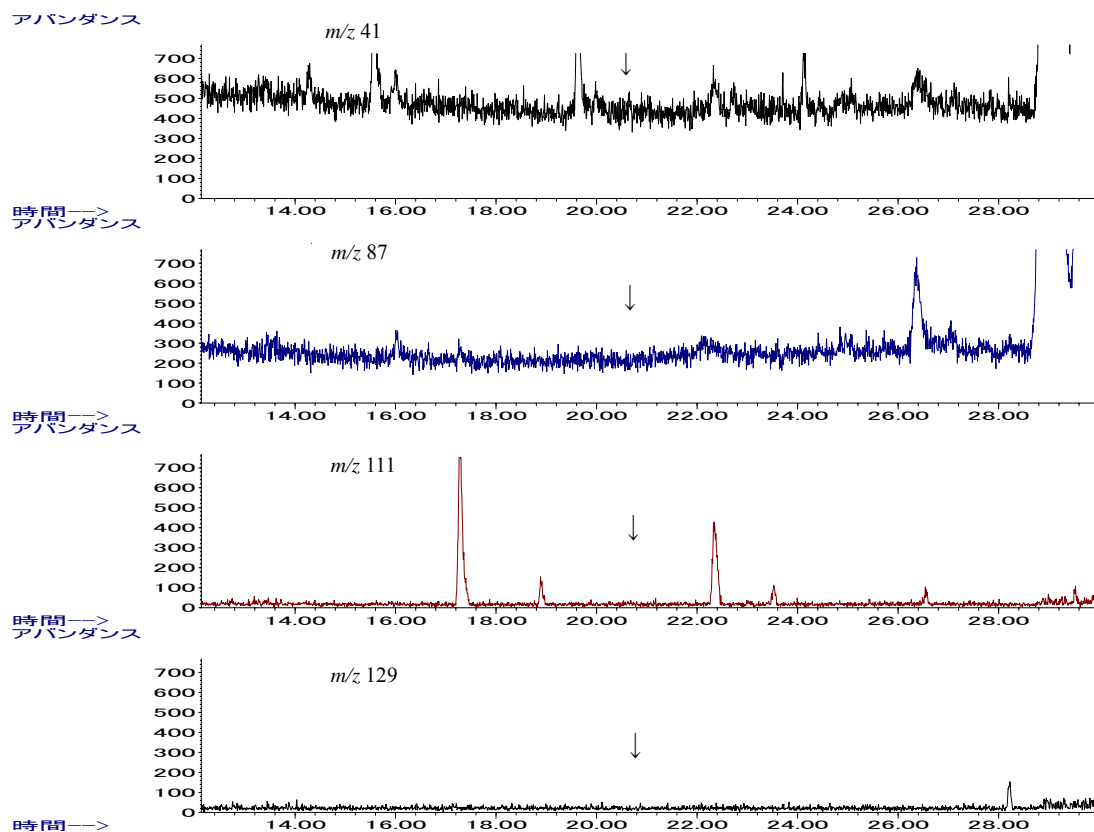


図 10 大気試料分析例

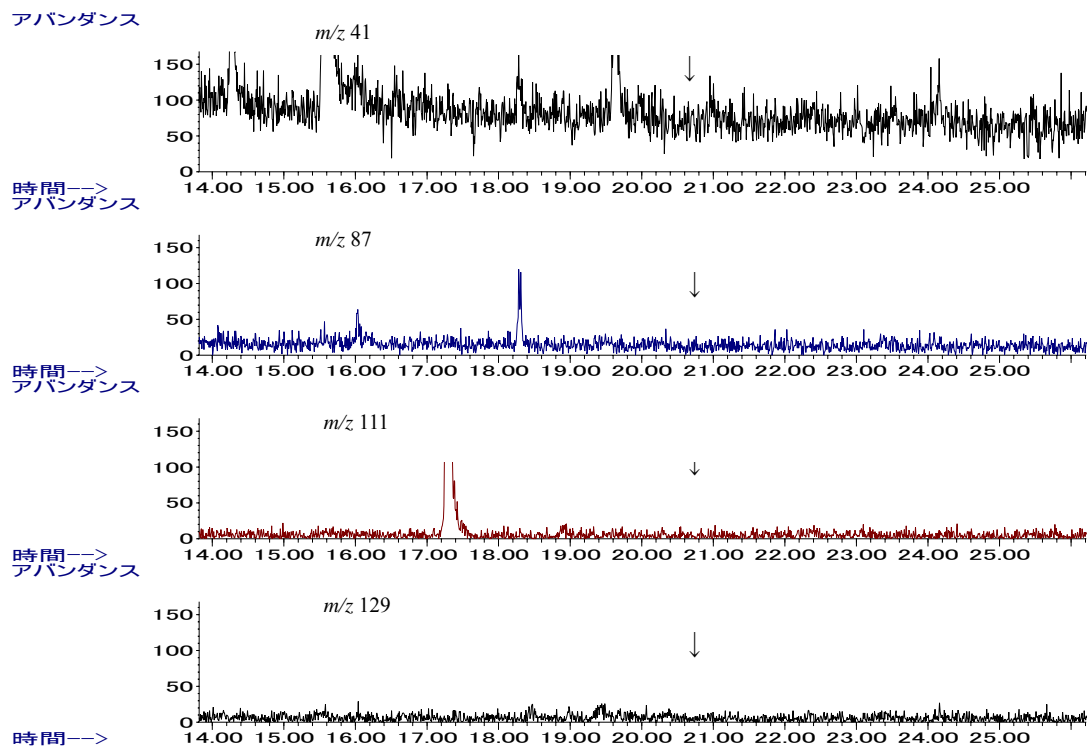


図 11 幹線道路における大気試料分析例

【評価】

本分析法により、大気中の 3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノールを定量下限 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で定量することが可能である。

【参考文献】

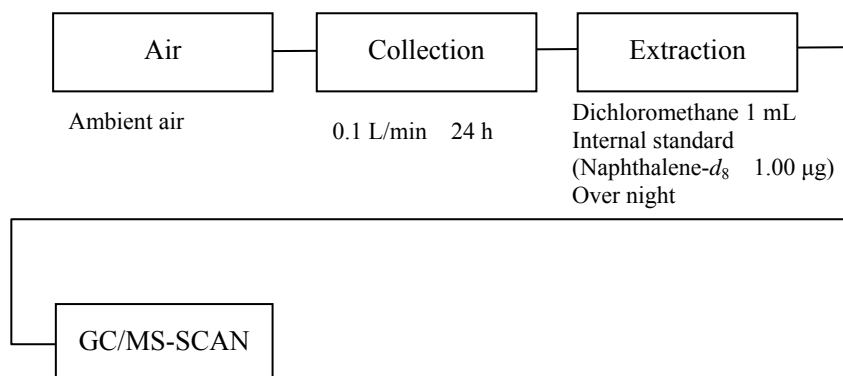
- 1) 平成 19 年度化学物質分析法開発調査報告書 平成 20 年 12 月環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 2-プロパノール
- 2) 平成 19 年度化学物質分析法開発調査報告書 平成 20 年 12 月環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 イソブチルアルコール

【担当者氏名・連絡先】

所属先名称 : 大阪府環境農林水産総合研究所
 所属先住所 : 〒537-0025 大阪市東成区中道 1-3-62
 TEL : 06-6972-5865 FAX : 06-6972-7695
 担当者名 : 清水武憲
 E-mail : ShimizuTake@mbox.pref.osaka.lg.jp

3,5,5-Trimethyl-1-hexanol

An analytical method has been developed for determination of 3,5,5-trimethyl-1-hexanol in the ambient air by gas chromatography - mass spectrometry with scan mode (GC/MS-SCAN) coupled with solid-phase adsorption and solvent desorption. Sample air is drawn for 24 h at a constant flow rate of 0.1 L/min through an adsorption tube (Carbotrap). The adsorbent of the tube is transferred in glass test tube and then 1 mL of dichloromethane and 1 μg of naphthalene- d_8 (an internal standard) are added. The adsorbent immersed in dichloromethane is kept to elute target chemical over night. The supernatant is determined using GC/MS-SCAN. The method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) are 0.71 and 1.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. The average recovery and the relative standard deviation ($n = 5$) were 94% and 12% from the air sample added 1 μg of 3,5,5-trimethyl-1-hexanol (3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール*</p> <p>別名：3,5,5-トリメチルヘキサノール、3,5,5-トリメチルヘキシルアルコール、イソノニルアルコール、ノニロール</p> <p>*: IUPAC 名：3,5,5-trimethylhexan-1-ol</p>	<p>【大気】</p> <pre> graph LR A[大気] --> B[捕集 ORBO 101 0.1 L/min 24 時間] B --> C[抽出 ジクロロメタン 1 mL 内標準添加 (ナフタレン - d8 1.00 µg) 一晩静置] C --> D[GC/M-SCAN] </pre>	<p>分析原理： GC/MS-SCAN</p> <p>検出下限 【大気】 (µg/m³) 0.71</p> <p>分析条件： 機器 GC: Agilent7890A MS : Agilent5975C</p> <p>カラム： DB-WAX 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm</p>