

フタル酸 *n*-ブチル=ベンジル

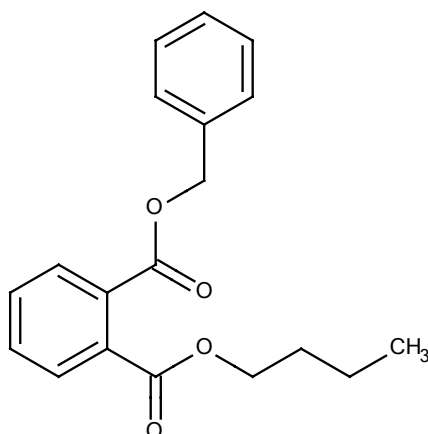
Benzyl butan-1-yl phthalate

別名：フタル酸ベンジルブチル、BBP

Benzyl butyl phthalate

UPAC 名：1-benzyl 2-butyl benzene-1,2-dicarboxylate

【対象物質の構造】



CAS 番号：85-68-7

分子式：C₁₉H₂₀O₄

【物理化学的性状】

	分子量	融点 (°C)	沸点 (°C)	蒸気圧 (hPa)	水溶解度	log P _{ow}
BBP	312.4	-40	370	1.15×10 ⁻³ (20°C)	3 mg/L	4.8

【毒性、用途等】

ラット 経口 LD₅₀ 2330 mg/kg

モルモット 経口 LD₅₀ 13750 mg/kg

中程度の毒性を示す。動物実験では発ガン性を示す。分解性は良。

用途： 顔料、塗料、合成樹脂、合成繊維、可塑剤

* 【物理化学的性状】、【毒性、用途等】は、神奈川県化学物質安全情報提供システムによるデータベースなどを参考にした。

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

大気試料はシリカゲルを充填した捕集管に通気し、目的物質を吸着したシリカゲルから溶出した溶液に、内部標準物質を添加して GC/MS で分析する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

BBP	: 和光純薬工業製フタル酸エステル試験用
BBP- d_4	: 林純薬工業製
アセトン	: 和光純薬工業製ダイオキシン用
メタノール	: 和光純薬工業製ダイオキシン用
ポリエチレングリコール300	: 関東化学工業製一級

【試薬の安全性・毒性】

高濃度では中毒の危険性もある。標準試薬を取り扱うときはドラフトの中で行うなど室内を汚染させないように注意する。

【器具】

捕集管	: スペルコ製 ORBO-52S (ガラス管封入 外径 6 mm 20/40 メッシュの活性シリカゲル充填 前 150 mg、後 75 mg)
カッター	: スペルコ製 ORBO チューブカッター
抽出ビン	: スクリューキャップ付バイアルビンなど密閉できるもの。内容量 4～8 mL 程度が便利である

(3) 分析法

【試料の採取及び保管】

捕集管の両端をカットして、大気を 1.5 L/min の流速で、24 時間通気して採取する。大気試料を採取した捕集管は両端にキャップをはめ密閉できる袋などに入れ、分析時まで冷蔵庫に保管する。

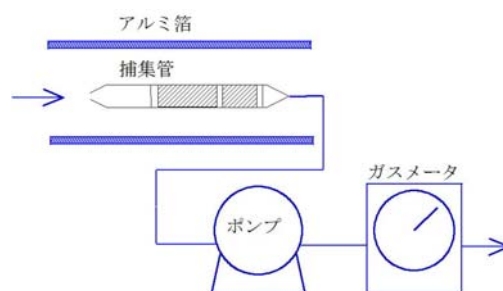


図 1 試料採取装置

【内標準液の調製】

BBP- d_4 を 10 mg 取り、メタノールに溶解して 10 mL としたものを内標準原液とする。内標準原液をメタノールで 1000 分の 1 に希釈したものを内標準液とする。

【試験液の調製】

試料を捕集した捕集管をカットし、上流のガラスウールとシリカゲル（注1）を抽出ビンに移し入れ、アセトン 2 mL を加えてキャップを閉め、内標準液を 20 μ L 加えて、24 時間以上おいたものを試験液とする。未使用の捕集管を同様に処理したものを空試験液（操作ブランク）とし、上澄みを GC/MS-SIM (selected ion monitoring) モードで分析し定量する。

【標準液の調製】

BBP の標準試薬をメタノールに溶解して希釈し、1.00 μ g/mL の標準液を調製する。ポリエチレングリコール (PEG) 300 をアセトンに溶解して 0.1% PEG アセトン溶液とする。アセトンにこの標準液と内標準液を添加し、BBP を 2.00～50.0 ng/mL、BBP- d_4 を 10 ng/mL としたものを検量線用標準液とする。それぞれの検量線用標準液には 0.1% PEG アセトン溶液を 1 mL あたり 10 μ L 加えておく（注2）。

【測定】

〔GC/MS 条件〕（注3）

使用機種	Agilent 6890 (GC)-5973N (MS)
使用カラム	J&W DB-1ms 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.1 μ m
カラム温度	80 $^{\circ}$ C (1 min) $\rightarrow$ 180 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C (5 $^{\circ}$ C/min) $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C (20 $^{\circ}$ C/min)
注入口温度	280 $^{\circ}$ C
インターフェース温度	280 $^{\circ}$ C
注入法	スプリットレス
キャリアーガス	He 1.3 mL/min（定流量）Total 30 mL/min
イオン源温度	250 $^{\circ}$ C
モニターイオン	BBP 149（定量）、206（確認） BBP- d_4 153

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μ L を GC/MS に注入して分析する。標準の濃度と得られた標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1 μ L を GC/MS に注入して分析する。得られた物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

大気試料中の濃度 C (ng/m³) は次式から算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = (A - A_b) \times E \times \frac{(273 + t)}{V \times (273 + 20)} \times \frac{101.3}{P}$$

A : 検量線から求めた測定物質濃度 (ng/mL)

A_b : 空試験液の測定物質濃度 (ng/mL)

E : 試験量(mL) : 本法に従った場合は 2 mL

t : 試料採取時の平均気温 (°C)

V : 大気採取量 (m³)

P : 試料採取時の平均気圧 (kPa)

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を下記に示す (注 4)

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	大気採取量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
BBP	0.47	2	2	0.47

〔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 を下記に示す (注 5)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (m ³)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
BBP	2	0.59	1.5

注 解

(注 1) 最も上流のガラスウールには BBP が残留している可能性がある。2 番目以降のガラスウールとバックアップのシリカゲルは分析に供しない。

(注 2) PEG を加えるのはピークのテーリングを押さえピーク形状をきれいにするためである。ピーク形状と感度が良好ならば添加しなくても良い。試験液にはシリカゲルおよび大気マトリクスによって多くの強極性化合物が含まれるため通常必要ないが、ピーク形状を改善したい場合などは添加しても良い。添加量や濃度は実際に使用する機器にあわせて変更して良い。溶液には添加せず、測定数回ごとに 100ppm 程度の PEG 溶液を測定させても良い。溶液に添加しなくてもピーク形状改善効果が期待できる。

(注 3) BBP には捕集管に充填されているシリカゲルに起因すると思われるコ

ンタミネーションがあり、抽出液量が少ないと操作ブランクにピークを生じることがある。抽出液量を大きくして相対的にコンタミの影響を小さくし、操作ブランクが計算上 IDL 換算値以下となるようにしたが、使用する機器の感度によっては注意を要する。注入口のシリコンゴムセプタムに起因すると思われるブランクがある場合はマイクロシールセプタムなどを利用しても良い。

(注 4) 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、下記のとおり算出した。

表3 IDL の算出結果

物質名	BBP
試料量 (m ³)	2
最終液量 (mL)	2
注入液濃度 (ng/mL)	2.0
装置注入量 (μL)	1
結果 1 (ng/mL)	2.10
結果 2 (ng/mL)	2.10
結果 3 (ng/mL)	1.79
結果 4 (ng/mL)	1.99
結果 5 (ng/mL)	2.17
結果 6 (ng/mL)	2.07
結果 7 (ng/mL)	2.08
平均値 (ng/mL)	2.041
標準偏差 (ng/mL)	0.121
IDL (ng/mL)*	0.47
IDL試料換算値 (ng/m ³)	0.47
S/N	12
CV (%)	5.9

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

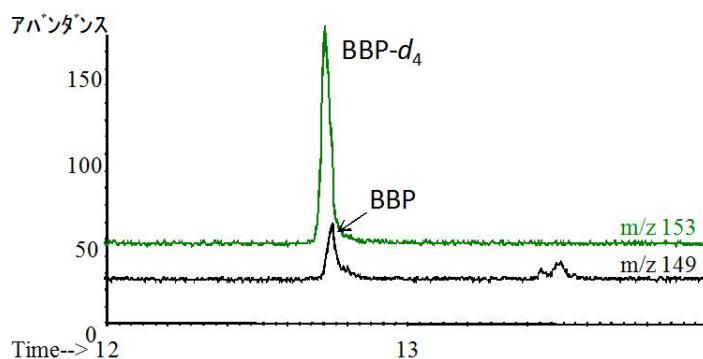


図2 IDL 測定時のクロマトグラム
BBP 2 ng/mL BBP-d₄ 10 ng/mL

(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)により、下記のとおり算出した。環境大気から MDL の数倍から十倍を超える検出が見込まれたため、捕集管は 2 本連結し、標準の添加は後段の捕集管に行った。

表4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	BBP
試料	環境大気
試料量 (m ³)	2
標準添加量 (ng)	4
試料換算濃度 (ng/m ³)	2
最終液量 (mL)	2
注入液濃度 (ng/mL)	2
装置注入量 (μL)	1
操作ブランク平均 (ng/m ³)* ¹	0.26 (<MDL)
無添加平均 (ng/m ³)* ²	0.26 (<MDL)
結果1 (ng/m ³)	1.96
結果2 (ng/m ³)	1.96
結果3 (ng/m ³)	1.88
結果4 (ng/m ³)	2.26
結果5 (ng/m ³)	1.84
結果6 (ng/m ³)	2.14
結果7 (ng/m ³)	1.91
平均値 (ng/m ³)	1.994
標準偏差 (ng/m ³)	0.152
MDL (ng/m ³)* ³	0.59
MQL (ng/m ³)* ⁴	1.5
S/N	11
CV (%)	7.6

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

§2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

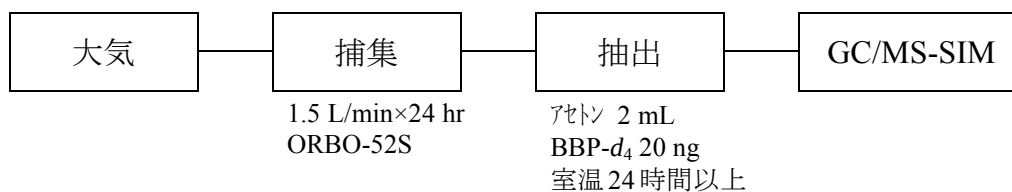


図3 分析法のフローチャート

〔標準物質のマススペクトル〕

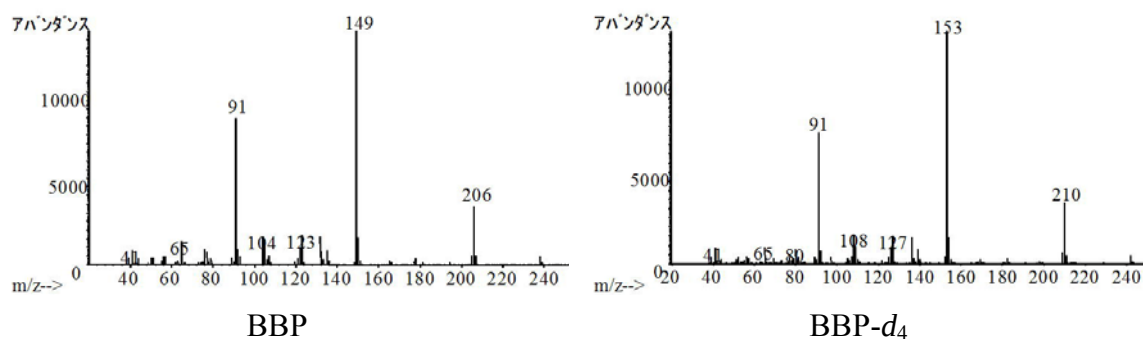


図4 マススペクトル

〔クロマトグラム〕

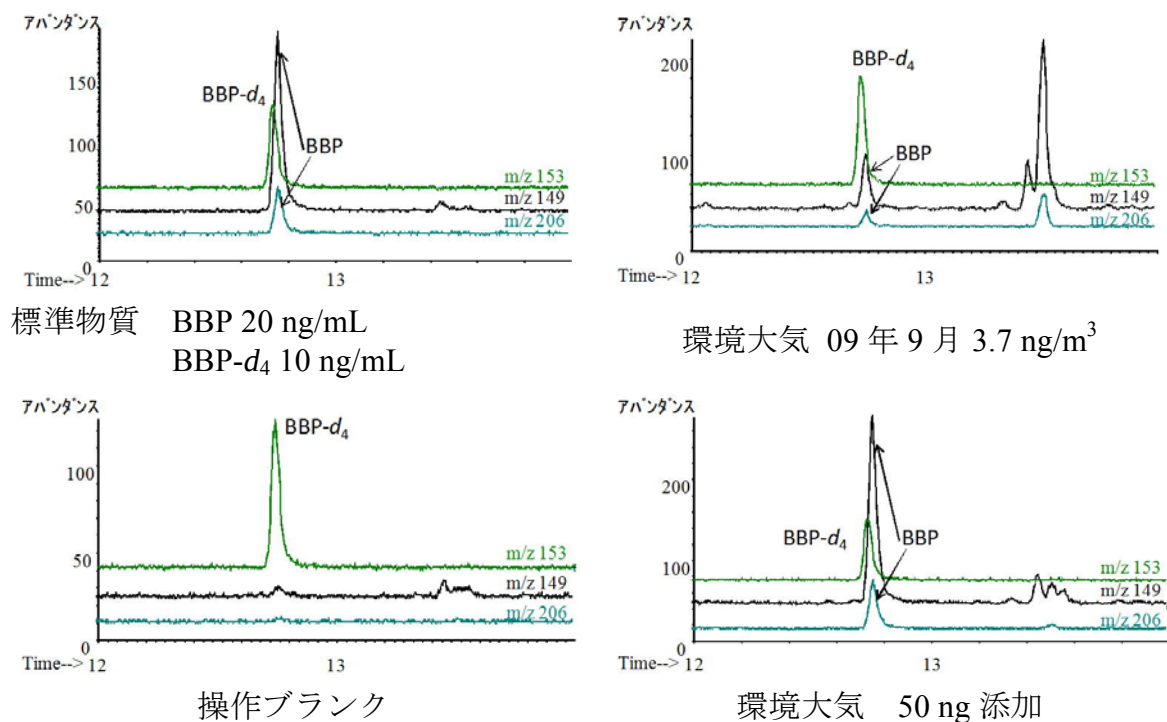


図5 クロマトグラム例

〔検量線〕

表 5 検量線作成用データ一覧

標準試料濃度 ng/mL	応答値		応答比 (As/Ars)
	調査物質(As) BBP (m/z 149)	内標準物質(Ars) BBP-d ₄ (m/z 153) *	
0	67	3297	0.02
2.00	554	2604	0.21
5.00	1110	2037	0.54
10.0	2224	2147	1.04
20.0	3544	1708	2.07
50.0	8248	1622	5.09

*: 内標準物質濃度: 10 ng/mL (C_{is})

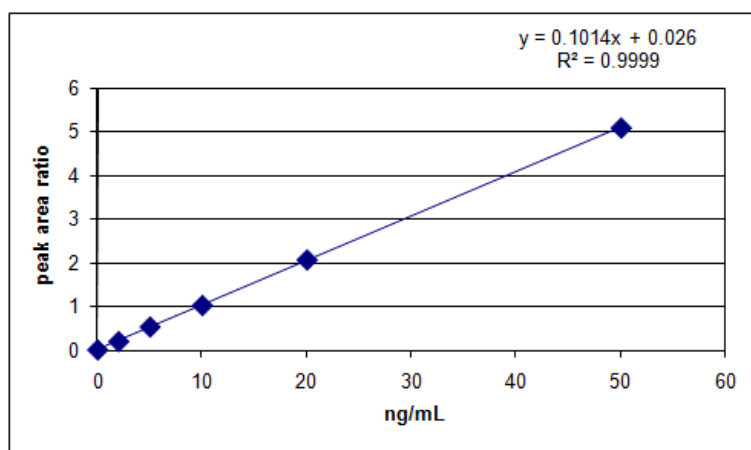


図 6 検量線 BBP 0～50.0 ng/mL、BBP-d₄ 10.0 ng/mL

〔添加回収試験〕

標準物質を添加した (10 µg/mL × 5 µL) 捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気を採取して測定し、その定量値の差から添加回収率を求めた結果を下記に示す。表 6 のように回収率、変動係数とも良好であった。なお、最高気温 35 °C、平均湿度 80%以上の条件でも添加回収実験を行ったが結果は同様であった。またいずれの場合も後段のシリカゲルへの破過は見られなかった。

表6 添加回収試験結果

試料	添加量 (ng)	大気採取量 (m ³)	検出量 (ng)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
試験1 (09/9/7-8採取)	0	2.225	8.0	3.6	
晴、気温 23 ～ 28℃、湿度70%	50	2.204	56.8		97.8
	50	2.124	57.0		98.9
	50	2.116	48.2		81.3
試験2 (09/9/10-11採取)	0	2.148	5.1	2.4	
晴、気温 20 ～ 27℃、湿度58%	50	2.221	49.4		88.4
	50	2.188	45.6		80.9
	50	2.211	52.3		94.3
試験3 (09/12/17-18採取)	0	2.250	1.9	0.9	
晴、気温 3 ～ 10℃、湿度60%	50	2.354	47.1		90.2
	50	2.366	47.1		90.2
	50	2.045	46.0		88.4
平均					90.1
変動係数 (CV%)					7.0

〔試料の保存性試験〕

同日同地点で環境大気を採取して両端に捕集管付属のキャップをはめ、アルミパックに入れて実験室内に保存し、保存期間と定量値の関係を求めた。図 7 に示すように、1 ヶ月においても定量値はほとんど変わらず安定に保存されることがわかった。抽出後の試験溶液の保存性も良好で室温に 1 ヶ月以上においても定量値はほとんど変わらなかった。ただし測定用バイアルビンは気密がよくない場合があるので注意が必要である。

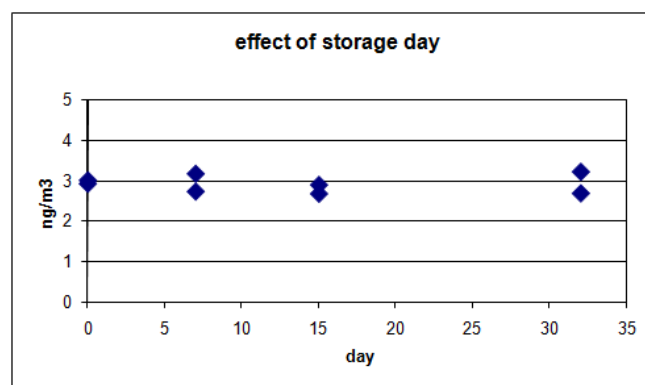


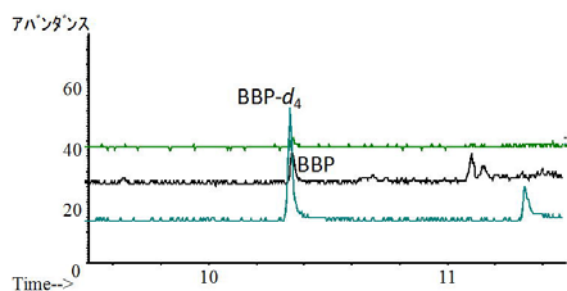
図7 保存期間と定量値の関係

〔環境試料の分析〕

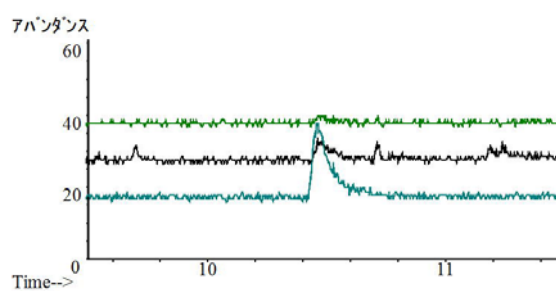
本法を用いて神奈川県平塚市の大気を 10 回測定した結果、すべての検体からフタル酸 *n*-ブチル=ベンジルが検出された。濃度は 0.9～7.9 ng/m³ であった。

〔PEG の効果〕

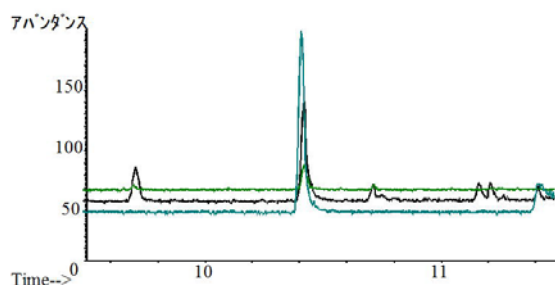
フタル酸 *n*-ブチル=ベンジルをキャピラリーGC/MS で測定すると、カラムの状態や共存物質によってピーク形状が大きく変化することがある。同位体を用いて内標準法で定量するので、ピーク形状が多少変化しても定量精度が落ちるわけではないが、感度が低下するおそれがある。測定液に PEG を添加、または測定液はそのまま数十から 100 µg/mL 程度の PEG アセトン溶液を数回に一回測定することによって、ピーク形状を改善させることができる。図 8 のように、新品のカラムでは標準液から良好なピークが得られていたが(a)、2 ヶ月ほど使用した後はピークが小さくなりテーリングが見られるようになった(b)。この標準液に 0.1% PEG アセトン溶液を 1 mL あたり 10 µL 加えるとピーク形状が改善された(c)。環境大気を採取した試験液の場合は標準液のような極端なテーリングが見られたわけではないが、そのまま測定した場合(d)と比較すると PEG を添加した場合(e)ではピーク面積が数倍大きくなり感度の向上が見られた。なお(a)～(c)は昇温条件が違うので溶出時間が異なっている。



(a) カラム新品
BBP 2.00 ng/mL、BBP-d₄ 10.0 ng/mL



(b) 2 ヶ月後測定



(c) (b)の標準液に PEG 添加

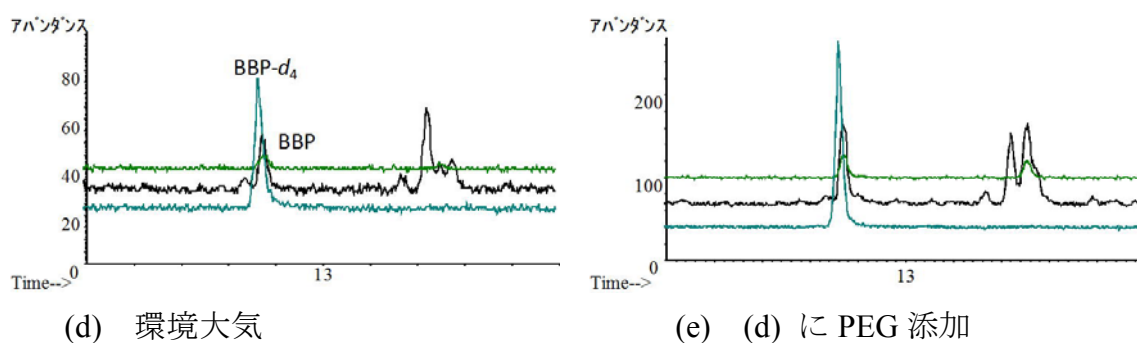


図 8 PEG 添加の効果

【評価】

本法で大気中フタル酸 *n*-ブチル=ベンジル濃度を測定すると、すべての検体で MDL 以上検出された。MQL 算出試験で実施した定量下限レベルの添加実験ではほぼ 100% の良好な回収率だった。よって MQL 算出試験で得られた 1.5 ng/m^3 レベルで定量することが可能であると考えられる。これは要求感度 4500 ng/m^3 よりはるかに低い。

【試料の送付方法】

試料を採取した捕集管にキャップをはめてアルミバックなどに入れ、冷蔵して送付する。

【参考文献】

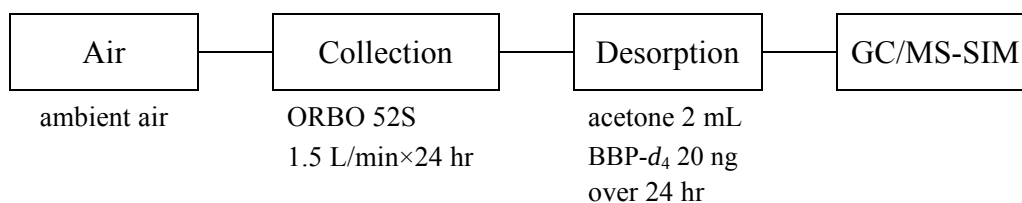
奥村為男：キャピラリー・GC/MS による水中の農薬及びその酸化生成物の定量－標準液の PEG 共注入法－，環境化学，5，575-583（1995）

【担当者連絡先】

所属先名称：神奈川県環境科学センター
 所属先住所：〒254-0014 平塚市四之宮 1-3-39
 TEL：0463-24-3311 FAX：0463-24-3300
 担当者名：調査研究部 長谷川敦子
 E-mail：hasegawa@k-erc.pref.kanagawa.jp

Benzyl butan-1-yl phthalate (butylbenzyl phthalate, BBP)

A simple method for the determination of BBP in ambient air by gas chromatography-mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM) coupled with solid-phase adsorption, solvent desorption has been developed. Sample air is drawn through an adsorption tube (ORBO 52S: adsorbent is silica gel) at 1.5 L/min in flow rate. After BBP collected on the silica gel is eluted with 2 mL of acetone, BBP-*d*₄ is added to the acetone solution as an internal standard and stored for over 24 hr. The solution is determined by GC/MS-SIM. The column is DB-1ms, injection mode is splitless, monitor ions are *m/z* 149, 206 (BBP) and *m/z* 153 (BBP-*d*₄). The recovery from air sample, relative standard deviation (RSD *n*=9), the method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) were 90.1%, 7.0%, 0.59 ng/m³ and 1.5 ng/m³, respectively. Using this method, the concentration at Hiratsuka was determined. The results show that the range of concentration of BBP was between 0.90 - 7.9 ng/m³.



物質名	分析法フローチャート	備 考
フタル酸 <i>n</i> -ブチルベンジル* 別名：フタル酸ベンジルブチル、 BBP *IUPAC 名： 1-benzyl 2-butyl benzene-1,2-dicarboxylate	【大気】 <pre> graph LR A[大気] -- "1.5 L/min × 24 hr ORBO-52S" --> B[捕集] B -- "アセトン 2 mL BBP-d₄ 20 ng 室温24時間以上" --> C[抽出] C --> D[GC/MS-SIM] </pre>	分析原理： GC/MS-SIM 検出下限値： 【大気】(ng/m³) 0.59 機器 GC : Agilent6890 MS : Agilent5973N カラム DB-1ms 30 m×0.25 mm, 0.1 μm