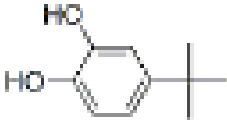


4-tert-ブチルカテコールの測定・分析手法に関する  
検討結果報告書

## 1. はじめに

4-tert-ブチルカテコールの物理化学的性状を示す<sup>1)</sup>(表1)。

表1 4-tert-ブチルカテコールの物理化学的性状

CAS No.	98-29-3	
別名	4-tert-ブチルピロカテコール	
用途	重合禁止剤、酸化防止剤、各種有機化合物の安定剤	
構造式		
分子量	166.22	
性状	沸点	285
	融点	58
	形状	白色～わずかにうすい黄赤色の固体
許容濃度等	OSHA	-
	NIOSH	-
	ACGIH	-

気中濃度として、4-tert-ブチルカテコールの目標濃度は無いが、catecholの目標濃度(TLV-TWA: 5ppm)の1/100の(0.05ppm)から2倍(10ppm)の範囲における捕集および分析方法について検討を行った。

## 2. 文献調査及び予備試験

4-tert-ブチルカテコールの環境測定方法は、調査した限りにおいては本邦のみならずOSHA,NIOSHにおいても存在しなかった。

このため、性状が近い物質として catechol、resorcinol および phenol について文献調査を行った。

表2にそれらの分析手法を示す。

表 2 類縁物質の物理化学的性状

物質名	性状 <sup>2),3),4)</sup>	分析手法 <sup>5),6),7),8),9)</sup>
Catechol	b.p.245.5 m.p.105 密度 1.3	OSHA PV2014 : OVS7 捕集 - methanol 抽出 - GC-FID 法
resorcinol	b.p.280 m.p.110 密度 1.272 蒸気圧 0.00048mmHg(25 )	OSHA PV2014 : OVS7 捕集 - methanol 抽出 - GC-FID 法 NIOSH 5701 : OVS7( XAD7 )捕集 - methanol 抽出 - GC-FID 法
phenol	b.p.182 m.p.40.85 密度 1.0545(45 ) 蒸気圧 47Pa(20 )	OSHA 32 : XAD7 捕集 - methanol 抽出 - HPLC/UV 法 NIOSH 2546 : XAD7 捕集 - methanol 抽出 - GC/FID 法

catechol、resorsinol の分析法では、GC/FID 法で測定を行っているが測定感度が悪いことが知られており、phenol の分析法では HPLC 法で十分な感度を有していることから、4-tert-ブチルカテコールは、HPLC 法を採用することとした。

捕集剤については、予備試験において、silicagel、XAD2、XAD7 の 3 種類について測定を行った結果、XAD2 及び XAD7 について良好な結果を得ることができた。

しかし、この 2 種類の捕集剤は、抽出した際に HPLC 測定における妨害物質を含有しており、XAD7 の方が妨害物質の量が少ないことが確認された。

このため、妨害物質をクロマトグラム上で分離するため HPLC カラムの検討を行った結果、ODS カラムでは、i.d. 4.6mm×length 250mm、粒径 3 $\mu$ m のもの若しくは、ODS-amide カラムの i.d. 4.6mm×length 250mm、粒径 5 $\mu$ m のものが適しているとの結果を得ることができた。したがって、ODS-amide カラムを使用することとし、測定方法としては XAD7 捕集 - methanol 抽出 - HPLC 法にて、その後の検討を行うこととした。

### 3. 分析条件

分析条件を表 3 に示す。

表 3 分析条件

捕集剤	XAD7(100/50mg) : SKC 社製
脱着溶媒及び量	methanol ( 5mL )
脱着時間	2 時間
装置	LC20A : 島津製作所社製
カラム	ZORBAX bonus RP (内径 4.6mm ×長さ 250mm、粒径 5µm : Agilent 社製)
検出器	SPD20A : 島津製作所社製
検出波長	280nm
恒温槽温度	40
注入量	20µL
移動相流量	1.0mL/min
移動相	10mM リン酸緩衝液(pH2.6)/acetonitrile = 50/50

### 4. ブランク

脱着溶媒および捕集剤のブランクの確認を行ったところ、4-tert-ブチルカテコールの検出位置に妨害ピークは認められなかった。

### 5. 回収率及び破過

今回の検討で使用する XAD7(100/50mg) : SKC 社製 (以下、XAD7) について、catechol の第二評価値 5ppm のガスを流量 0.5L/min で 10 分間捕集した際の 4-tert-ブチルカテコールの物質質量

$$\frac{0.5L}{min} \times 10min \times \frac{5\mu L}{L} \times \frac{1}{22.4L/mol} \times \frac{166.22g}{mol} \times \frac{273}{298} = 169.95\mu g$$

相当に当たる標準物質 (約 10%4-tert-ブチルカテコールアセトン溶液 1µL) 及びその 2 倍 (約 10%4-tert-ブチルカテコールアセトン溶液 2µL) と 1/100 に当たる量 (約 0.1%4-tert-ブチルカテコールアセトン溶液 1µL) の 4-tert-ブチルカテコールを添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保持させた後、0.5L/min 及び 0.3L/min の流量で 10min 室内空気を吸引して回収率及び破過の有無を確認した。

吸引時の室内空気の状態は、室温 21 ~ 27 、湿度 22 ~ 31%(RH)であった。

回収率及び破過試験の結果、流量を変えて通気させても破過は生じなかった。

回収率を表 4 に示す。

表4 回収率 (n=5)

添加量 ( $\mu\text{g}$ )	吸引流量 (L/min)	脱着率			RSD
		Mean		SD	
1.0335	0.5	94.8%	±	5.4%	5.7%
103.35	0.5	90.8%	±	1.9%	2.1%
206.69	0.5	93.5%	±	0.5%	0.5%
1.0335	0.3	97.3%	±	6.3%	6.5%
103.35	0.3	91.0%	±	2.0%	2.2%
206.69	0.3	91.8%	±	1.2%	1.3%

#### 6. 脱着率

脱着率は、catecholの第二評価値5ppmのガスを流量0.5L/minで10分間捕集した際の物質質量相当に当たる標準物質（約10%4-tert-ブチルカテコールアセトン溶液1 $\mu\text{L}$ ）及びその2倍（約10%4-tert-ブチルカテコールアセトン溶液2 $\mu\text{L}$ ）と1/100に当たる量（約0.1%4-tert-ブチルカテコールアセトン溶液1 $\mu\text{L}$ ）の4-tert-ブチルカテコールを添加し、0.1L/minの流量で5min室内空気を吸引して保持させて試験試料を作成した。

作成した試料は4で1晩保管した後、表3の条件で4-tert-ブチルカテコールを抽出し、脱着率を確認した。

表5に脱着率試験結果を示す。

脱着率試験の結果、脱着率は91.0から98.8%であった。

表5 脱着率 (n=5)

添加量 ( $\mu\text{g}$ )	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
1.0335	98.8%	±	3.9%	4.0%
103.35	91.0%	±	2.6%	2.8%
206.69	91.6%	±	1.4%	1.6%

## 7. クロマトグラム

標準液のクロマトグラムを図1に示す。

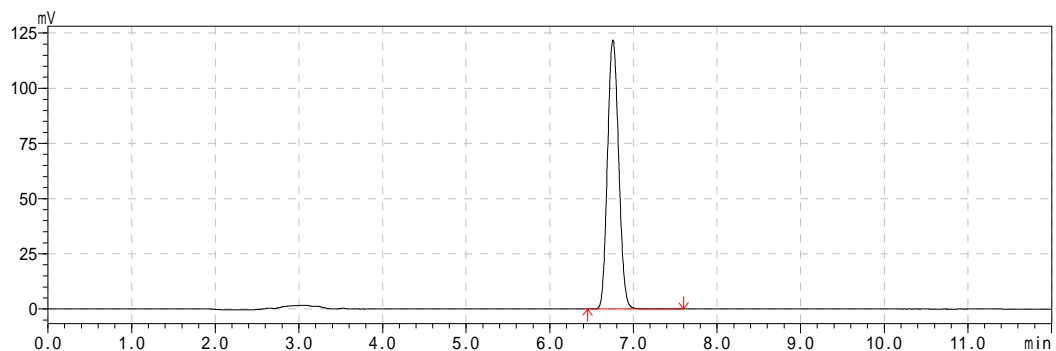


図1 標準液のクロマトグラム

## 8. 検量線

標準液を抽出溶媒で希釈し、6段階の標準系列を調製し(0.2264 $\mu$ g/mL から 56.60 $\mu$ g/mL の範囲となる)、検量線の直線性について確認を行った。

その結果、良好な直線性が得られた(図2)。

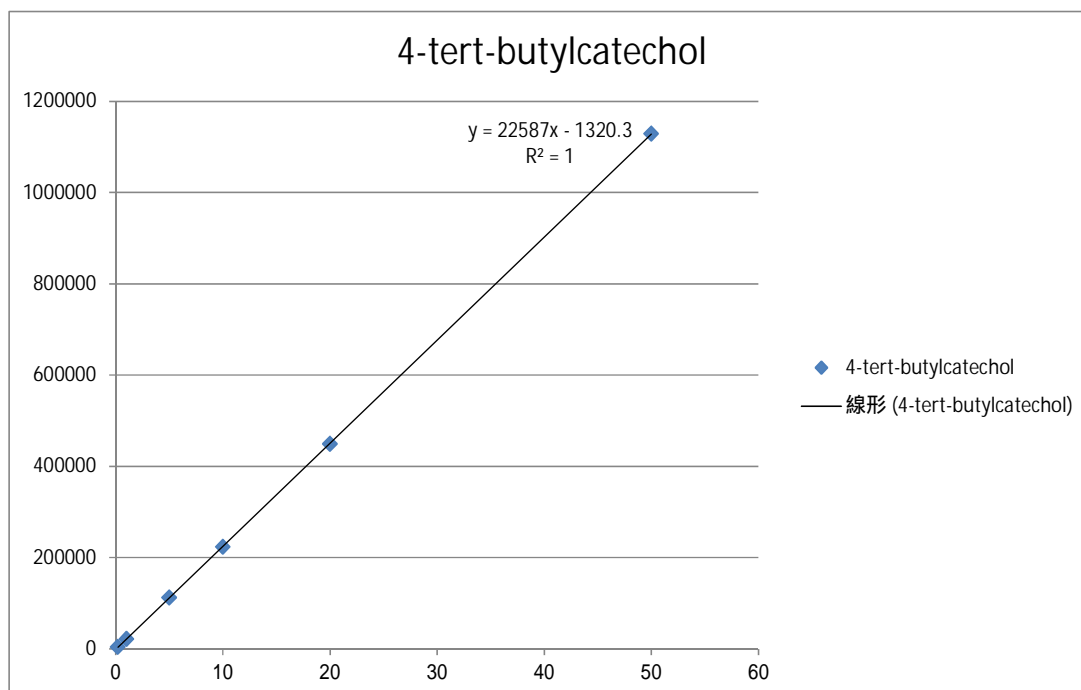


図2 4-tert-ブチルカテコールの検量線

## 9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の最低濃度 0.2264 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ( 0.5L/min で 10min 採取した場合、気中濃度 0.033ppm に相当 ) を 5 サンプル分析し、検出した Area 値の標準偏差 ( SD ) を算出した。

得られた SD を用い、3 SD にて検出下限(LOD) , 10 SD で定量下限(LOQ)を求めた。

その結果、検出下限および定量下限は表 6 に示す通りであり、0.5L/min で 10 分間採取した場合 ( 5L 採気 ) 及び 0.3L/min で 10 分間採取した場合 ( 3L 採気 ) において、catechol の第 2 評価値の 1/100 ( 0.05ppm ) を満足することができた。

表 6 検出下限、定量下限

	検出下限値(LOD)	定量下限値(LOQ)
溶液濃度( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	0.00764	0.0255
5L 採取時の気中濃度(ppm)	0.00112	0.00375
3L 採取時の気中濃度(ppm)	0.00187	0.00624

## 10. 保存性

6.脱着率の実験操作と同様に、catechol の第 2 評価値の 2 倍 ( 約 10%4-tert-butylcatechol アセトン溶液 2 $\mu\text{L}$  ) と 1/100 に当たる量 ( 約 0.1%4-tert-butylcatechol アセトン溶液 1 $\mu\text{L}$  ) の 4-tert-butylcatechol を添加し、0.1L/min の流量で 5min 室内空気を吸引して保持させて、試験試料を各 n=3 で作成した。

捕集直後を 0 日目とし、1、3、5 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行った。

試料の保存は、4 の条件で行った。

その結果、いずれの濃度でも 5 日目までは保存可能 ( 5 日目において保存率はそれぞれ 80%以上 ) であることが確認された ( 表 7、図 3 )。

表 7 保存性

添加量 ( $\mu\text{g}$ )	保存日数 (day)	回収率			RSD
		Mean		SD	
1.0335	0	98.2%	±	1.9%	2.0%
	1	96.2%	±	2.1%	2.2%
	3	98.2%	±	3.6%	3.7%
	5	95.9%	±	4.0%	4.2%
206.69	0	91.1%	±	2.7%	2.9%
	1	91.0%	±	1.5%	1.6%
	3	92.8%	±	1.1%	1.2%
	5	89.0%	±	1.7%	1.9%

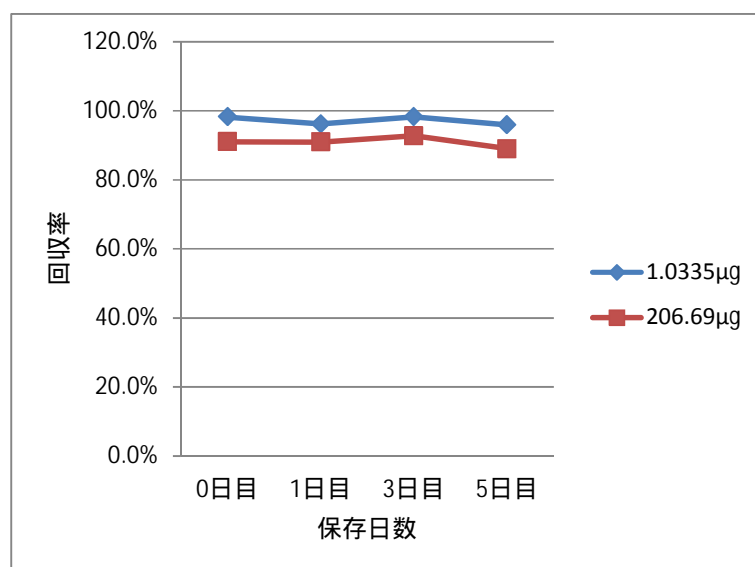


図3 保存性

## 11. まとめ

本検討の結果、4-tert-ブチルカテコールを低濃度まで良好に測定・分析できることが確認できた。

以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

## 12. 参考文献

- 1) 安全データシート(4-tert-ブチルカテコール)、東京化成工業株式会社
- 2) 職場のあんぜんサイト(カテコール)、厚生労働省  
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/0179.html>
- 3) 職場のあんぜんサイト(レソルシノール)、厚生労働省  
<http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds/108-46-3.html>
- 4) 職場のあんぜんサイト(フェノール)、厚生労働省  
[http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds\\_label/lab0061.html](http://anzeninfo.mhlw.go.jp/anzen/gmsds_label/lab0061.html)
- 5) OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (catechol)  
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2014/2014.html>
- 6) OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (resorcinol)  
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2053/2053.html>
- 7) NIOSH Manual of Analytical Methods (resorcinol)  
<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5701.pdf>
- 8) OSHA Index of Sampling & Analytical Methods (phenol and cresol)  
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org032/org032.html>
- 9) NIOSH Manual of Analytical Methods (cresol and phenol)  
<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2546.pdf>



(別紙)

## 4-tert-ブチルカテコール標準測定分析法

化学式: C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	分子量: 166.22	CASNo: 98-29-3
許容濃度等: OSHA - NIOSH - ACGIH - (catechol 5ppm)	物性等 沸点: 285 融点: 58 形状: 白色~わずかにうすい黄赤色の固体	
別名	4-tert-ブチルピロカテコール	
サンプリング	分析	
サンプラー: XAD7(Glass Fiber Filter/充填材 100/50mg 以上)  サンプリング流量: 0.2~1L/min サンプリング時間: 10min 以上(5 以上) 保存性: 添加量 1.0335 $\mu$ g、206.69 $\mu$ g いずれ の場合も、冷蔵(4 )で少なくとも 5 日間までは変化がないことを確認	分析方法: HPLC 法(UV) 脱着: メタノール 5mL 2 時間放置 機器: Shimadzu LC20A カラム: Agilent ZORBAX bonus RP (内径 4.6mm×長さ 250mm, 粒径 5.0 $\mu$ m) カラム槽温度: 40 移動相: 10mM リン酸緩衝液(pH2.6)/メタノー ル (50/50) 移動相流量: 1.0mL/min 検出波長: 280nm 試料液導入量: 20 $\mu$ L 検量線: 0.2264~56.60 $\mu$ g/mL の範囲で直線 定量法: 絶対検量線法	
精度		
脱着率: 添加量 1.0335 $\mu$ g の場合 98.8% 103.35 $\mu$ g 91.0% 206.69 $\mu$ g 91.6%		
回収率: 添加量 1.0335 $\mu$ g の場合 94.8% 103.35 $\mu$ g 90.8% 206.69 $\mu$ g 93.5%		
定量下限 (10 $\sigma$ ) 0.00375 $\mu$ g/mL (採気量: 5L のとき) 0.00624ppm (採気量: 3L のとき) 検出下限 (3 $\sigma$ ) 0.00112 $\mu$ g/mL (採気量: 5L のとき) 0.00187ppm (採気量: 3L のいとき)		
適用: 作業環境測定		
妨害: 妨害物質についてはその都度確認のこと		

作成日 平成 26 年 2 月 27 日