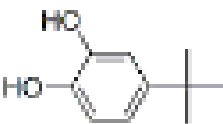


4-tert-ブチルカテコールの測定・分析手法に関する
検討結果報告書

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¹⁾(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 ^{2),3),4)}	分析手法 ^{5),6),7),8),9)}
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、resorcinol 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 3μm のもの若しくは、ODS-amide カラムの i.d. 4.6mm×length 250mm、粒径 5μm 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

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

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 (μg)	吸引流量 (L/min)	脱着率			RSD
		Mean		SD	
1.0335	0.5	94.8%	$\pm$	5.4%	5.7%
103.35	0.5	90.8%	$\pm$	1.9%	2.1%
206.69	0.5	93.5%	$\pm$	0.5%	0.5%
1.0335	0.3	97.3%	$\pm$	6.3%	6.5%
103.35	0.3	91.0%	$\pm$	2.0%	2.2%
206.69	0.3	91.8%	$\pm$	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 μL ）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 μL ）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 μL ）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 (μg)	脱着率(%)			RSD (%)
	Mean		SD	
1.0335	98.8%	$\pm$	3.9%	4.0%
103.35	91.0%	$\pm$	2.6%	2.8%
206.69	91.6%	$\pm$	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。

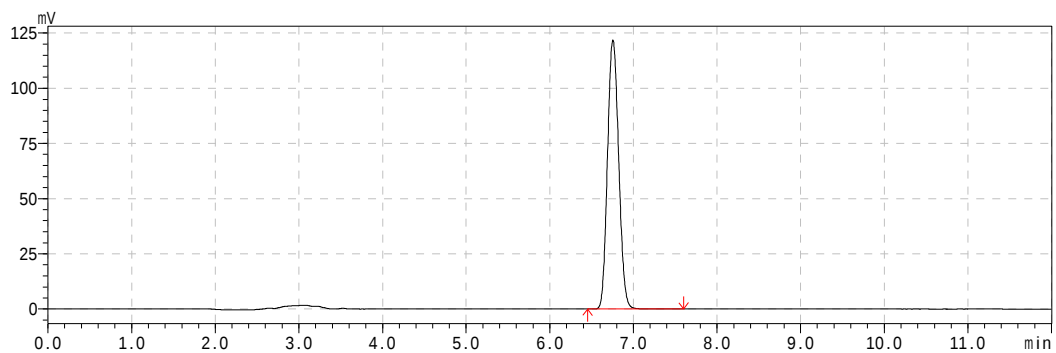


図 1 標準液のクロマトグラム

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 μ g/mL から 56.60 μ 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)。

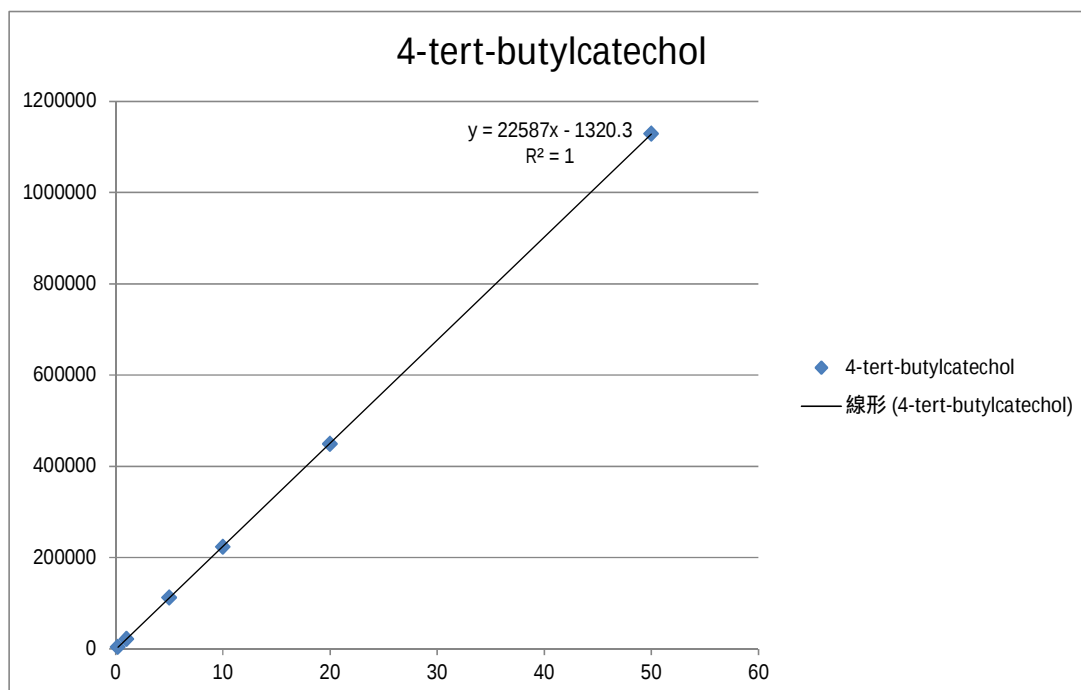


図 2 4-tert-ブチルカテコールの検量線

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 $\mu\text{g/mL}$ (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($\mu\text{g/mL}$)	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 μL) と 1/100 に当たる量 (約 0.1%4-tert-butylcatechol アセトン溶液 1 μL) 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 (μg)	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%

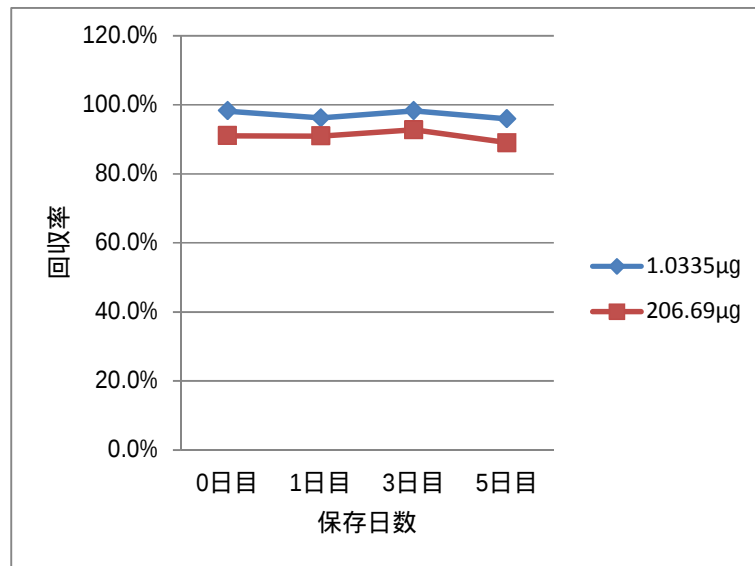


図3 保存性

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
- 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 ₁₀ H ₁₄ O ₂		分子量:166.22	CASNo: 98-29-3
許容濃度等: OSHA -		物性等	
NIOSH -		沸点: 285	
ACGIH - (catechol 5ppm)		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)		分析方法: HPLC 法(UV)	
サンプリング流量: 0.2～1L/min		脱着: メタノール 5mL	
サンプリング時間: 10min 以上(5 日以上)		2 時間放置	
保存性: 添加量 1.0335μg、206.69μg 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		機器: Shimadzu LC20A	
精度		カラム: Agilent ZORBAX bonus RP	
脱着率: 添加量 1.0335μg の場合 98.8%		(内径 4.6mm×長さ 250mm, 粒径 5.0μm)	
103.35μg 91.0%		カラム槽温度: 40	
206.69μg 91.6%		移動相: 10mM リン酸緩衝液(pH2.6)/メタノール (50/50)	
回収率: 添加量 1.0335μg の場合 94.8%		移動相流量: 1.0mL/min	
103.35μg 90.8%		検出波長: 280nm	
206.69μg 93.5%		試料液導入量: 20μL	
定量下限 (10σ)		検量線: 0.2264～56.60μg/mL の範囲で直線	
0.00375μg/mL (採気量:5L のとき)		定量法: 絶対検量線法	
0.00624ppm (採気量:3L のとき)			
検出下限 (3σ)			
0.00112μg/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