

個別分析方法

1. フタル酸エステル類
2. アルキルフェノール類
3. スチレン 2 量体・3 量体
4. 17β -エストラジオール
5. 塩化ビニルモノマー・スチレンモノマー・エピクロロヒドリン

1. フタル酸エステル類等の分析法

1. 対象物質

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸-n-ブチルベンジル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジペンチル、フタル酸ジ-n-プロピル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

2. 目標検出限界

本分析法の目標検出限界は $0.2 \mu\text{g/L}$ (アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルのみ $0.01 \mu\text{g/L}$) である。更に可能な場合は、目標検出限界を $0.05 \mu\text{g/L}$ まで下げてもよい。

3. 分析法概要

試料水をヘキサンで抽出後、濃縮して GC/MS-SIM で測定する。

4. 試薬・器具

4. 1 試薬

- ・対象物質：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・内部標準物質（フェントリン-d10、フルランゲン-d10、p-タフェニル-d14）：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・サロゲート物質（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4、フタル酸ジ-2-ブチル-d4、フタル酸-n-ブチルベンジル-d4、フタル酸ジシクロヘキシル-d4、フタル酸ジエチル-d4）：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・アセトン、ヘキサン：和光純薬・残留農薬分析用（Grade1000）
- ・精製水：活性炭カートリッジ及び RO 膜で処理したもの

表-4.1 対象物質、サロゲート物質及び内部標準物質

No.	化合物名	メーカー	Lot.No	備考
1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	和光純薬	ACJ8833	対象物質
2	フタル酸ジ-2-ブチル	和光純薬	ACL7231	対象物質
3	フタル酸-n-ブチルベンジル	関東化学	006G7206	対象物質
4	フタル酸ジシクロヘキシル	東京化成	GG01	対象物質
5	フタル酸ジエチル	和光純薬	ACL9722	対象物質
6	フタル酸ジペンチル	GL	FIE01	対象物質
7	フタル酸ジ-n-プロピル	東京化成	FIH01-GB	対象物質
8	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	和光純薬	TPM7602	対象物質
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4	林純薬	JIH05528	サロゲート物質
	フタル酸ジ-2-ブチル-d4	林純薬	JIH05527	サロゲート物質
	フタル酸-n-ブチルベンジル-d4	林純薬	JKF07956	サロゲート物質
	フタル酸ジシクロヘキシル-d4	林純薬	JBL08142	サロゲート物質
	フタル酸ジエチル-d4	林純薬	JIJ07427	サロゲート物質
	フェナントレン-d10	Aldrich	10107TN	内部標準物質
	フルオランテン-d10	関東化学	009G7209	内部標準物質
	p-ターフェニル-d14	Aldrich	06430AR	内部標準物質

4. 2 器具及び装置

- ・振盪機：TAITEC・SR-2W
- ・乾燥機：Yamato・Drying Oven DV61
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：島津製作所・QP5000
- ・ガラス器具：洗浄後 250℃で 2 時間乾燥させて、使用直前にアセトン及びヘキサンで洗浄する

5. 試験操作

5. 1 前処理法^{注1}

1L 分液ロートに試料水 1L 及びサロゲート物質各 250ng を採り、十分混合する。この試料水にヘキサン 25mL を加え、60 分間振盪抽出^{注2}する。ヘキサン層を 10mL 分取し、窒素ガスを吹き付けて 1mL まで濃縮して試験液とする。

注 1：試料の前処理から GC/MS 測定までの行程を一連の操作で短時間（2 時間以内が理想）に行い、実験室に長時間放置しない。

注 2：抽出操作は空気との接触を可能な限り少なくする。

5. 2 空試験液の調製

あらかじめヘキサン 100mL で 2 回洗浄した精製水を用いて、試料と同じ操作を行い、得られた試験液を空試験液とする。また、水を用いないで試料と同じ操作を行い、得られた試験液を容器空試験液とする^{注3}。

注 3：この容器空試験液から対象物質が検出された場合は、この値を差し引いて検出値とする。

5. 3 添加回収試験液の調製

任意の水質試料 1L に対象物質とサロゲート物質を添加し、十分混合した後、「前処理法」に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする。

5. 4 標準液の調製

対象物質の標準品をそれぞれ 20mg 秤量し、アセトンで 20mL に定容して 1000mg/L 標準原液を調製する。これを適宜混合し、ヘキサンで希釈して所定の濃度の標準混合液を調製する。サロゲート物質の調製も、対象物質と同様に行う。内部標準物質（フェントリン-d10、フルオランテン-d10、p-ターフェニル-d14）及び内部標準添加液（25 μ g/L）の調製も、対象物質と同様に行う。

注 4：アセトン及びヘキサンは調製時に開封し、GC/MS 測定により、対象物質が検出されないことを確認する。対象物質が検出された場合は、最初から再調製する。

5. 5 測定

5. 5. 1 GC/MS 測定条件

(1) GC

- ・カラム：GL サイエンス社製キャピラリーカラム TC-1 (30m \times 0.25mmI.D.、 d_f =0.25 μ m)
- ・カラム温度：50 $^{\circ}$ C (3分) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (1分) \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 220 $^{\circ}$ C (1分)
 \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (1分)
- ・注入口温度：250 $^{\circ}$ C
- ・注入法：スプリットレス法
- ・キャリアガス：He

(2) MS

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70eV
- ・イオン源温度：280 $^{\circ}$ C

・検出モード：SIM

(3) 定量イオン

対象物質及び内部標準物質の定量イオンと確認イオンを表-5.1 に示す。

表-5.1 対象物質とサロゲート物質の TMS 体及び内部標準物質の測定イオン

No.	化合物名	備考	測定イオン		
			定量用	確認用①	確認用②
1	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	対象物質	149	167	150
2	フタル酸ジ-2-ブチル	対象物質	149	150	
3	フタル酸-n-ブチルベンジル	対象物質	149	91	206
4	フタル酸ジシクロヘキシル	対象物質	149	167	150
5	フタル酸ジエチル	対象物質	149	177	
6	フタル酸ジペンチル	対象物質	149	150	
7	フタル酸ジ-n-プロピル	対象物質	149	191	209
8	アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	対象物質	129	112	
	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4	サロゲート物質	153	171	
	フタル酸ジ-2-ブチル-d4	サロゲート物質	153	154	
	フタル酸-n-ブチルベンジル-d4	サロゲート物質	153	210	
	フタル酸ジシクロヘキシル-d4	サロゲート物質	153	171	
	フタル酸ジエチル-d4	サロゲート物質	153	181	
	フェナントレン-d10	内部標準物質	188		
	フルオランテン-d10	内部標準物質	212		
	p-ターフェニル-d14	内部標準物質	244		

5. 5. 2 検量線

検量線は一連の測定ごとに作成する。標準混合液 1mL に内部標準添加液 4 μ L を加えてよく混合し、2 μ L を GC に注入する。各対象物質及びサロゲート物質と内部標準物質とのピーク高さの比から各物質ごとの検量線を作成し、それを用いて試料を定量する。検量線の濃度範囲は、分析法の検出下限値付近と予測される濃度レベルを含む 5 段階以上とする。

5. 5. 3 試料の測定

検量線作成後、測定用試験液、空試験液、容器空試験液及び添加回収試験液に内部標準添加液 4 μ L を加えてよく混合し、各 2 μ L を GC に注入して測定を行う。

6. 同定、定量及び計算

6. 1 同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と ± 5 秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と $\pm 20\%$ 以内の差で合致すれば、同一

物質とみなす。

6. 2 定量

得られた各対象物質と内部標準物質とのピーク高さの比から検量線により検出量を求める。次に、検出量、分析した試料量などから次式により試料中の対象物質及びサロゲート物質の濃度を計算する。

$$\text{水質試料中濃度 } (\mu\text{g/L}) = \text{検出量 (ng)} \times [\text{測定用試験液量 (mL)} / \text{GC 注入量 } (\mu\text{L})] \times [1 / \text{試料量 (L)}]$$

参考文献

第 24 回 日本環境化学会講演会 資料集

第 26 回 日本環境化学会講演会 予稿集

外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル（水質、底質、水生生物）

「平成 10 年 10 月環境庁 水質保全局 水質管理課」

2. アルキルフェノール類等の分析法

1. 対象物質

フェノール、4-エチルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-sec-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-オクチルフェノール、4-tert-オクチルフェノール、4-n-ノニルフェノール、ビスフェノール A、2-ヒドロキシビフェニル、3-ヒドロキシビフェニル、4-ヒドロキシビフェニル、ノニルフェノール

2. 目標検出限界

本分析法の目標検出限界は $0.01 \mu\text{g/L}$ (ノニルフェノールのみ $0.1 \mu\text{g/L}$) である。

3. 分析法概要

試料水に懸濁物質 (SS) が多く認められるときは、ガラスファイバーフィルターでろ過し、SS はアセトンで抽出後濃縮して、ろ液に合わせて以下の操作を行う。試料水 (又はろ液) を酸性にしてジクロロメタンで抽出後、脱水・濃縮してトリメチルシリル化を行い、GC/MS-SIM で測定する。また、ジクロロメタンによる抽出の代わりに固相抽出も利用できるが、今回は行わなかった。

4. 試薬・器具

4. 1 試薬

- ・対象物質：市販標準試薬 (表 1 参照)
- ・サロゲート物質 (重水素化ビスフェノール A)：市販標準試薬 (表 1 参照)
- ・内部標準物質 (ナフタレン-d8、クレセン-d12、フェントレン-d10、フルオランテン-d10、p-ターフェニル-d14)：市販標準試薬 (表 1 参照)
- ・ジクロロメタン、アセトン、ヘキサン、メタノール：和光純薬・残留農薬分析用 (Grade1000)
- ・反応試薬 BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)：和光純薬・ガスクロマトグラフ用 (冷所保管)
- ・無水硫酸ナトリウム：関東化学・残留農薬分析用 (700℃で4時間加熱後放冷してジクロロメタンで洗浄)
- ・塩酸：和光純薬・精密分析用
- ・固相カートリッジ (捕集用)：Waters 社製 OASIS
- ・固相カートリッジ (脱水用)：Waters 社製 Sep-Pak-Dry
- ・ガラスファイバーフィルター：ADVANTEC・GA100

・精製水：活性炭カートリッジ及びRO膜で処理したもの

表-4.1 対象物質、サロゲート物質及び内部標準物質

No.	化合物名	メーカー	Lot.No	備考
10	4-n-ノニルフェノール	林純薬	70090	対象物質
11	4-オクチルフェノール	関東化学	005G7516	対象物質
12	4-tert-オクチルフェノール	和光純薬	ACK4415	対象物質
13	ビスフェノールA	関東化学	003G7201	対象物質
14	4-ヒドロキシビフェニル	和光純薬	WTF0650	対象物質
15	3-ヒドロキシビフェニル	Aldrich	FIG01	対象物質
16	2-ヒドロキシビフェニル	和光純薬	WTR9026	対象物質
17	2-tert-ブチルフェノール	関東化学	007D2259	対象物質
18	2-sec-ブチルフェノール	和光純薬	DLJ5725	対象物質
19	3-tert-ブチルフェノール	関東化学	007D2163	対象物質
20	4-tert-ブチルフェノール	和光純薬	RLL9893	対象物質
21	4-sec-ブチルフェノール	東京化成	FAY01	対象物質
22	4-エチルフェノール	関東化学	007D2023	対象物質
23	フェノール	和光純薬	WTJ8043	対象物質
9	ノニルフェノール	東京化成	FEG 01-LD	対象物質
	重水素化ビスフェノールA	林純薬	JHO6362	サロゲート物質
	ナフタレン-d8	Aldrich	14409CF	内部標準物質
	クリセン-d12	関東化学	009G7208	内部標準物質
	フェナントレン-d10	Aldrich	10107TN	内部標準物質
	フルオランテン-d10	関東化学	009G7209	内部標準物質
	p-ターフェニル-d14	Aldrich	06430AR	内部標準物質

4. 2 器具及び装置

- ・ロータリーエバポレーター：EYELA・NAJ-100T
- ・超音波洗浄機：iuchi・ULTRASONIC CLEANER VS-100
- ・振盪機：TAITEC・SR-2W
- ・乾燥機：Yamato・Drying Oven DV61
- ・電気炉：ADVANTEC・ELECTRIC MUFFLE FURNACES KM-280
- ・固相抽出機：Waters・Sep-Pak Concentrator
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：島津製作所・QP5050A
- ・ガラス器具：洗浄後 250℃で 2 時間乾燥させ、使用直前にアセトン及びヘキサンで洗浄する

5. 試験操作

5. 1 前処理法

5. 1. 1 溶媒抽出

試料水 1L を 1M 塩酸^{注1}で pH 値を 3 に調整後、サロゲート物質（重水素化ビスフェノール A）5 μ g を加えて十分混合する。これにジクロロメタン 100mL を加え、10 分間振盪抽出する。この抽出を計 2 回行い、ジクロロメタン層を合わせる。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターと窒素ガスを吹き付けて約 0.5mL まで濃縮し^{注2}、前処理液とする。

注 1：市販の塩酸の中には 4-tert-ブチルフェノールが含有しているものがあるので、確認する。

注 2：濃縮操作において、試験液は乾固させない。

5. 1. 2 固相抽出

試料水 1L を 1M 塩酸^{注1}で pH 値を 3 に調整後、サロゲート物質（重水素化ビスフェノール A）5 μ g を加えて十分混合する。試料水に懸濁物質（SS）が多く認められるときは、抽出前にガラスファイバーフィルターで試料水をろ過する。SS はフィルターごと超音波洗浄機を使って少量のアセトンで数回抽出し、抽出液を合わせて 5mL 程度に減圧濃縮し、ろ液に加える。この試料水をあらかじめジクロロメタン、メタノール、精製水の順で洗浄及びコンディショニングしたカートリッジに流速 20mL/min で通水する。通水終了後、窒素ガスを吹き付けて余分な水を除去し、脱水しながら 7mL のジクロロメタンで 10mL 容積の試験管内に溶出させる。この溶出液に窒素ガスを吹き付けて約 0.5mL まで濃縮し^{注2}、前処理液とする。

5. 2 試験液の調製

各試料の前処理液にシリル化剤 BSTFA（N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide）200 μ L を加え、素早く栓をしてよく振り混ぜた後、室温で 1 時間放置し、誘導化する。これをジクロロメタンで 1mL とし、試験液とする。

5. 3 空試験液の調製

5. 3. 1 溶媒抽出

あらかじめジクロロメタン 100mL で 2 回洗浄した精製水を用いて、試料と同じ操作を行い、得られた試験液を空試験液とする。空試験液から対象物質が検出された場合は、空試験値を差し引いて検出値とする。