

5. 3. 2 固相抽出

精製水を固相抽出と同じカートリッジに通水処理したものを用いて、試料と同じ操作を行い、得られた試料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。

5. 4 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、各 $0.1\mu\text{g}$ を添加し、十分混合した後、「前処理法」並びに「試験液の調製」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. 5 標準液の調製

対象物質の標準品をそれぞれ 20mg ずつ秤量し、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、ジクロロメタ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（重水素化ビスフェノール A）の調製も、対象物質と同様に行う。内部標準物質（ナフタリン-d8、クセン-d12、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（ $25\mu\text{g/L}$ ）の調製も、対象物質と同様に行う。

5. 6 測定

5. 6. 1 GC/MS 測定条件

(1) GC

- ・カラム：HEWLETT PACKARD 社製キャピラリーカラム HP-5MS
($30\text{m}\times 0.25\text{mmI.D.}$ 、 $d_f=0.25\mu\text{m}$)
- ・カラム温度： 50°C （3分） $\rightarrow 10^\circ\text{C}/\text{分}\rightarrow 280^\circ\text{C}$ （1分）
- ・注入口温度： 250°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°C
- ・検出モード：SIM

(3) 定量イオン

対象物質とサロゲート物質の TMS 体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
10	4-n-ノニルフェノールのTMS体	対象物質	107	220	
11	4-オクチルフェノールのTMS体	対象物質	107	206	77
12	4-tert-オクチルフェノールのTMS体	対象物質	135	107	206
13	ビスフェノールAのTMS体	対象物質	135	107	121
14	4-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	170	141	115
15	3-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	170	141	115
16	2-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	170	169	141
17	2-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	107	135	150
18	2-sec-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	121	150	77
19	3-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	135	107	150
20	4-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	135	107	150
21	4-sec-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	121	150	77
22	4-エチルフェノールのTMS体	対象物質	107	122	77
23	フェノールのTMS体	対象物質	94	95	
9	ノニルフェノールのTMS体	対象物質	135	107	121
	重水素化ビスフェノールAのTMS体	サロゲート物質	362	363	364
	ナフタレン-d8	内部標準物質	136		
	クリセン-d12	内部標準物質	240		
	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. 6. 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 に窒素ガスを吹き付けて 0.5mL 程度に濃縮し、「試験液の調製」の誘導化に従って操作を行い、得られた試験液に内部標準添加液 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のトリメチルシリル体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. 6. 3 試料の測定

検量線作成後、測定用試験液、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

対象物質及びサロゲート物質のトリメチルシリル体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、定量イオンと確認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及びサロゲート物質のトリメチルシリル体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。

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」

分離分析のための誘導体化ハンドブック

「中村洋監訳：丸善株式会社」

3. スチレン2量体・3量体類の分析法

1. 対象物質

1,3-ジフェニルプロパン、cis-1,2-ジフェニルシクロブタン、2,4-ジフェニル-1-ブテン、trans-1,2-ジフェニルシクロブタン、2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン、1e-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン

2. 目標検出限界

本分析法の目標検出限界は 0.01 $\mu\text{g/L}$ である。

3. 分析法概要

試料水をジクロロメタンで抽出後、脱水・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（フェナントレン-d10、クリセン-d12、フルオランテン-d10、p-ターフェニル-d14）：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・参考物質（1a-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン、1e-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン）：市販標準試薬（表-4.1 参照）
- ・ジクロロメタン、アセトン、ヘキサン：和光純薬・残留農薬分析用（Grade1000）
- ・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）
- ・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 対象物質及び内部標準物質

記号	化合物名	メーカー	Lot.No	備考
D-1	1,3-ジフェニルプロパン	東京化成	FIA01	対象物質
D-2	cis-1,2-ジフェニルシクロブタン	林純薬	JIJ06907	対象物質
D-3	2,4-ジフェニル-1-ブテン	和光純薬	RLK9363	対象物質
D-4	trans-1,2-ジフェニルシクロブタン	林純薬	JIJ06908	対象物質
T-1	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	和光純薬	RLK9370	対象物質
T-2	1e-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン	林純薬	JII06537	対象物質
T-3	1a-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン	林純薬	JII07561	参考物質
T-4	1a-フェニル-4e-(1'-フェニルエチル)テトラリン	林純薬	JII07562	参考物質
T-5	1e-フェニル-4a-(1'-フェニルエチル)テトラリン	林純薬	JII07563	参考物質
	フェナントレン-d10	Aldrich	10107TN	内部標準物質
	クリセン-d12	関東化学	009G7208	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
- ・振盪機：TAITEC・SR-2W
- ・乾燥機：Yamato・Drying Oven DV61
- ・電気炉：ADVANTEC・ELECTRIC MUFFLE FURNACES KM-280
- ・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

試料水 1L にジクロロメタン^{注1}100mL を加え、10 分間振盪抽出する。この操作を計 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 1mL まで濃縮し、試験液とする^{注2}。

注 1：抽出溶媒はヘキサンでも可能であるが、ロットによっては 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセンが含有する可能性がある。抽出溶媒は必ず対象物質が含有されていないことを確認してから使用する。

注 2：スチレン 2 量体・3 量体の中には、光分解しやすい物質が含まれているので、速やかに分析する。

5. 2 空試験液の調製

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。

5. 3 添加回収試験液の調製

精製水 1L に対象物質を添加し、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

対象物質及び参考物質の標準品をそれぞれ 20mg ずつ秤量し、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、ジクロロメタンで希釈して所定の濃度の標準混合液を調製する。内部標準物質（フェントリン-d10、クリセン-d12、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。

5. 5 測定

5. 5. 1 GC/MS 測定条件

(1) GC

- ・カラム：HEWLETT PACKARD 社製キャピラリーカラム HP-5MS
(30m \times 0.25mmI.D.、 d_f =0.25 μ m)
- ・カラム温度：100 $^{\circ}$ C（3分） \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 280 $^{\circ}$ C（2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

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 対象物質及び内部標準物質の測定イオン

記号	化合物名	備考	測定イオン		
			定量用	確認用①	確認用②
D-1	1,3-ジフェニルプロパン	対象物質	9 2	9 1	1 9 6
D-2	cis-1,2-ジフェニルシクロブタン	対象物質	1 0 4	7 8	
D-3	2,4-ジフェニル-1-ブテン	対象物質	9 1	1 0 4	
D-4	trans-1,2-ジフェニルシクロブタン	対象物質	1 0 4	7 8	
T-1	2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン	対象物質	9 1	1 1 7	
T-2	1e-フェニル-4e-(1'-フェニルイチル)テトラリン	対象物質	9 1	1 2 9	2 0 7
T-3	1a-フェニル-4a-(1'-フェニルイチル)テトラリン	参考物質	9 1	1 2 9	2 0 7
T-4	1a-フェニル-4e-(1'-フェニルイチル)テトラリン	参考物質	9 1	1 2 9	2 0 7
T-5	1e-フェニル-4a-(1'-フェニルイチル)テトラリン	参考物質	9 1	1 2 9	2 0 7
	フェナントレン-d10	内部標準物質	1 8 8		
	クリセン-d12	内部標準物質	2 4 0		
	フルオランテン-d10	内部標準物質	2 1 2		
	p-ターフェニル-d14	内部標準物質	2 4 4		

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。各対象物質と内部標準物質とのピーク高さの比から対象物質毎の検量線を作成し、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、定量イオンと確認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の濃度を計算する。

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」

食品用ポリスチレン製品に残存する未知物質の同定

「河村葉子、杉本直樹、武田由比子、山田隆：食品衛生学雑誌、39、110～119」

ポリスチレン容器入り即席めん中のスチレンダイマー及びトリマーの分析法

「河村葉子、西暁子、佐々木春美、山田隆：食品衛生学雑誌、39、310～314」

ポリスチレン容器から即席食品へのスチレンダイマー及びトリマーの移行

「河村葉子、西暁子、前原玉枝、山田隆：食品衛生学雑誌、39、390～398」

4. 17β-エストラジオールの分析法

1. 対象物質

17β-エストラジオール

2. 目標検出限界

本分析法の目標検出限界は 0.002 μg/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) を固相カートリッジに通し、ジクロロメタンで溶出後、脱水・蒸発乾固して抱合体を分解した後、トリメチルシリル化を行い、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)
- ・サロゲート物質 (17β-エストラジオール-d4)：市販標準試薬 (表-4.1 参照)
- ・参考物質 (17α-エストラジオール、ジエチルスチルベストロール)：市販標準試薬 (表-4.1 参照)
- ・内部標準物質 (フェナントレン-d10、フルオランテン-d10、p-ターフェニル-d14)：市販標準試薬 (表-4.1 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)
- ・ウンデカン：和光純薬・特級
- ・N,N-ジメチルホルムアミド：和光純薬
- ・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)
- ・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