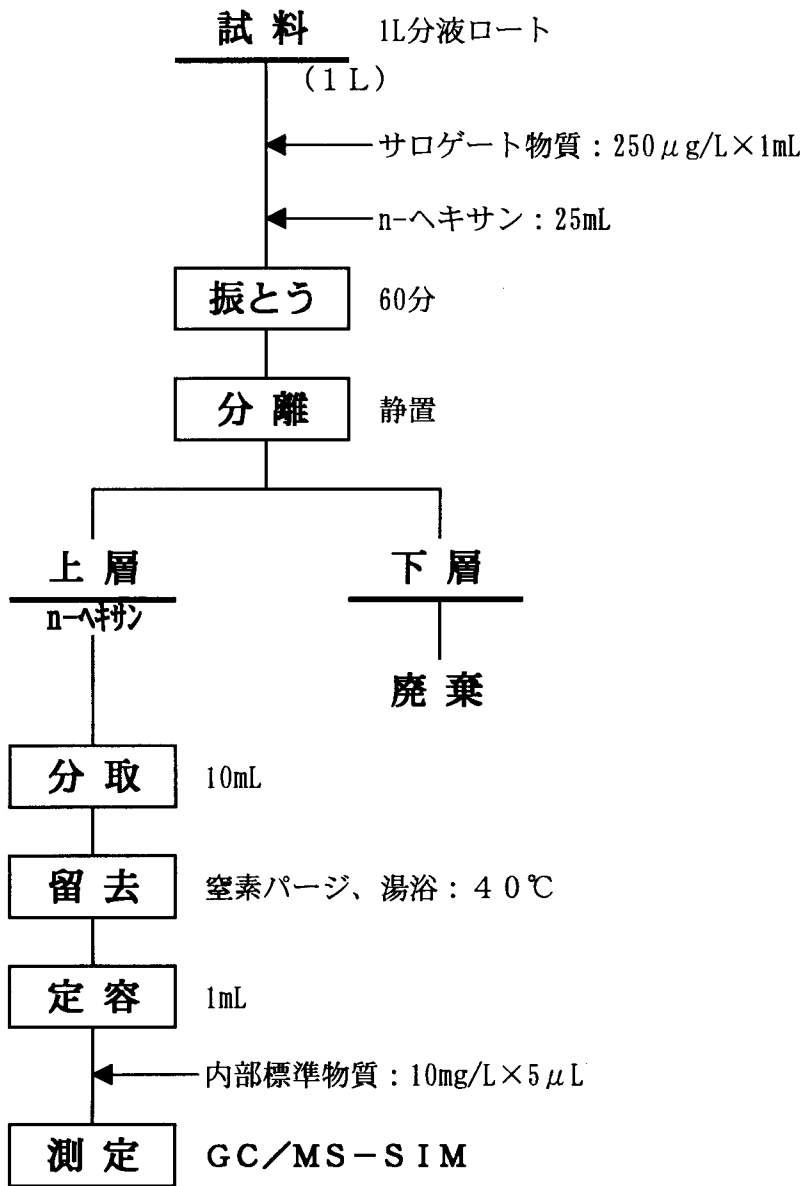


# 1. フタル酸エステル類等

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、フタル酸ジヘキシル



## 2. アルキルフェノール類等の分析法

### 1. 対象物質

ペンタクロロフェノール、ビスフェノール A、2,4-ジクロロフェノール、フェノール、4-エチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-sec-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-sec-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、ノニルフェノール、4-n-ノニルフェノール、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

### 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。溶媒抽出法は試料水 (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、固相抽出法は試料水 (又はろ液) を酸性にしてから固相カートリッジに通して、ジクロロメタンで溶出後、濃縮して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 1 参照)
- ・サロゲート物質 (2,4-ジクロロフェノール-d3、4-tert-オクチルフェノール-d4、ビスフェノール A-d4)：市販標準試薬 (表 1 参照)
- ・内部標準物質 (ナフタレン-d8、アントラセン-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 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 PS-2

- ・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
74	ペンタクロロフェノール	和光純薬	ECH8109	対象物質
88	ビスフェノールA	関東化学	003G7201	対象物質
89	2,4-ジクロロフェノール	関東化学	101G7203	対象物質
90	フェノール	和光純薬	WTJ8043	対象物質
91	4-エチルフェノール	関東化学	007D2023	対象物質
92	2-tert-ブチルフェノール	関東化学	007D2259	対象物質
93	2-sec-ブチルフェノール	和光純薬	DLJ5725	対象物質
94	3-tert-ブチルフェノール	関東化学	007D2163	対象物質
95	4-tert-ブチルフェノール	和光純薬	RLL9893	対象物質
96	4-sec-ブチルフェノール	東京化成	FAY01	対象物質
97	4-オクチルフェノール	関東化学	005G7516	対象物質
98	4-tert-オクチルフェノール	和光純薬	ACK4415	対象物質
99	ノニルフェノール	東京化成	FEG 01-LD	対象物質
100	4-n-ノニルフェノール	Ridel-deHa è n	70090	対象物質
101	2-ヒドロキシビフェニル	和光純薬	WTR9026	対象物質
102	3-ヒドロキシビフェニル	東京化成	FIG01	対象物質
103	4-ヒドロキシビフェニル	和光純薬	WTF0650	対象物質
	2,4-ジクロロフェノール-d3	CDN	B599P13	サロゲート物質
	4-tert-オクチルフェノール-d4	林純薬	JJF03145	サロゲート物質
	ビスフェノールA-d4	林純薬	JII06362	サロゲート物質
	ナフタレン-d8	Aldrich	14409CF	内部標準物質
	アントラセン-d10	Aldrich	12709PZ	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
- ・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<sup>注1</sup>で pH 値を 3 に調整後、サロゲート物質 (2,4-ジクロロフェノール-d3、4-tert-ブチルフェノール-d4、ピスフェノール A-d4) 50ng 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<sup>注2</sup>、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<sup>注1</sup>で pH 値を 3 に調整後、サロゲート物質 (2,4-ジクロロフェノール-d3、4-tert-ブチルフェノール-d4、ピスフェノール A-d4) 50ng 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 8mL 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<sup>注2</sup>、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) 100  $\mu$  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。

### 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（2,4-ジクロロフェノール-d3、4-tert-オクチルフェノール-d4、ビスフェノール A-d4）の調製も、対象物質と同様に行う。内部標準物質（ナフタレン-d8、アントラセン-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（10mg/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：GLサイエンス社製キャピラリーカラ TC-1  
(30m×0.25mmI.D.、 $d_f=0.25\mu\text{m}$ )
- ・カラム温度：50℃（3分）→15℃/分→280℃（1分）
- ・注入口温度：250℃
- ・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℃
- ・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
74	ペンタクロロフェノールのTMS体	対象物質	323	325	
88	ビスフェノールAのTMS体	対象物質	357	358	372
89	2,4-ジクロロフェノールのTMS体	対象物質	219	221	
90	フェノールのTMS体	対象物質	151	166	
91	4-エチルフェノールのTMS体	対象物質	179	194	
92	2-tertブチルフェノールのTMS体	対象物質	207	222	
93	2-sec-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	193	222	
94	3-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	207	222	
95	4-tert-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	207	222	
96	4-sec-ブチルフェノールのTMS体	対象物質	193	194	
97	4-オクチルフェノールのTMS体	対象物質	179	278	
98	4-tert-オクチルフェノールのTMS体	対象物質	207	208	
99	ノニルフェノールのTMS体	対象物質	207,221		
100	4-n-ノニルフェノールのTMS体	対象物質	179	292	
101	2-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	211	227	
102	3-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	227	242	
103	4-ヒドロキシビフェニルのTMS体	対象物質	242	227	
	2,4-ジクロロフェノール-d3のTMS体	サロゲート物質	222	224	
	4-tert-オクチルフェノール-d4のTMS体	サロゲート物質	212	211	
	ビスフェノールA-d4のTMS体	サロゲート物質	361	362	363
	ナフタレン-d8	内部標準物質	136		
	アントラセン-d10	内部標準物質	188		
	クリセン-d12	内部標準物質	240		
	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 5 $\mu$ L を加えてよく混合し、2 $\mu$ 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（面積）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 5 $\mu$ L を加えてよく混合し、各 2 $\mu$ 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 $\pm 5$ 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（面積）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 ( $\mu$ g/L) =

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

### 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」



## 2. アルキルフェノール類等 (溶媒抽出法)

フェノール、2,4-ジクロロフェノール、4-n-ノニルフェノール、4-オクチルフェノール  
 4-tert-オクチルフェノール、ビスフェノールA、4-ヒドロキシビフェニル  
 3-ヒドロキシビフェニル、2-ヒドロキシビフェニル、2-tert-ブチルフェノール  
 2-sec-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール  
 4-sec-ブチルフェノール、4-エチルフェノール、ペンタクロロフェノール、ノニルフェノール

