

# 農薬等の環境残留実態調査分析法

## 土壌編

## 1. 有機塩素系化合物，オクタクロロスチレン及びベンゾ(a)ピレン分析法

### 1.1. 分析法の概要

試料からアセトンで抽出後，ヘキサン抽出，グラファイトカーボン+フロリジル+NH<sub>2</sub> 連結ミニカラムで精製，GC/MS(SIM)で測定する。

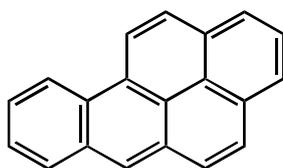
対象化合物	分析操作概略	検出限界
ヘキサクロロベンゼン ヘキサクロロシクロヘキサン ( , , 体)	アセトン抽出 ヘキサン抽出 グ ラファイトカーボン+フロリジル +NH <sub>2</sub> (3 連結) C C GC/MS(SIM)	5μg/kg
ヘプタクロル		
クロルデン(cis, trans)		
アルドリン，エンドリン		
エンドスルファン( , 体)		
DDE(p,p' 体)		
ベンゾ(a)ピレン		10μg/kg
DDT, DDD(各 p,p' 体 , o,p' 体)		
DDE(o,p' 体), デイルドリン		
オキシクロルデン		
trans-ノナクロル		
メトキシクロル		
ヘプタクロルエポキシド		
エンドスルファン(SO <sub>2</sub> 体)		
オクタクロロスチレン		
ケルセン		

### 1.2. 対象化合物の概要

有機塩素系農薬については 水質編参照

#### 1) ベンゾ(a)ピレン

構造式



化学式：C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>

分子量：252.3

化学名：benzo(a)pyrene , 1,2-benzopyrene

物理化学的性質

外 観：淡黄色の結晶粉末， 融 点：179 ， 沸 点：495 ， 312 (10mmHg)

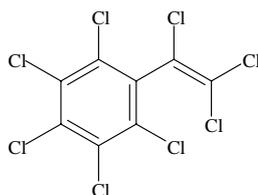
蒸気圧：0.667Pa(20 )

溶解性：水 0.003mg/L

メタノール，エタノールに難溶，ベンゼン，トルエン，キシレンに可溶

## 2) オクタクロロスチレン

構造式：



化学式：C<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>

分子量：379.2

化学名：pentachloro(trichloroethyl)benzene

物理化学的性質

外 観：白色結晶

溶解性：水に溶解

アセトン，ベンゼン，四塩化炭素，シクロヘキサノン，エタノール，キシレンに可溶

### 1.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

- | 試料 20g(乾土相当量)
- | サロゲート<sup>\*1</sup>添加(1μg/ml，200μl)

#### アセトン抽出

- | アセトン 50ml を加え 30 分間振とう
- | る過(ガラス繊維ろ紙)
- | 残留物：アセトン 50ml で洗浄，ろ過

#### ヘキサン抽出

- | 5%塩化ナトリウム 500ml
- | ヘキサン 50ml × 3
- | 無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過
- | 減圧濃縮，窒素乾固

#### グラファイトカーボン+フロリジル+NH<sub>2</sub>連結 C C

- | 上から順にグラファイトカーボン<sup>\*2</sup>+フロリジル<sup>\*3</sup>+NH<sub>2</sub><sup>\*4</sup>の各ミニカラムを連結
- | 予備洗浄：ヘキサン - アセトン(85:15) 10ml
- | 溶出：ヘキサン - アセトン(85:15) 5ml × 3(洗い込み) + 20ml
- | 溶出：ヘキサン - アセトン(1:1) 30ml
- | 減圧濃縮，窒素乾固

#### GC/MS 定量

ヘキサン 1ml 定容，内標準物質<sup>\*2</sup>(10μg/ml，25μl)添加，1μl 注入

\*1 ヘキサクロロベンゼン-13C6，ベンゾ(a)ピレン-d12

\*2 例：SEP Cartridge CARBOGRAPH (500mg/6ml，ジューエルサイエンス)

\*3 例：Sep-Pak Plus フロリジル(910mg，Waters)

\*4 例：Sep-Pak Plus NH<sub>2</sub> (360mg，Waters)

\*5 フェナントレン-d10，フルオランテン-d10，p-ターフェニル-d10

#### 1.4. 検量線

対象化合物の標準品をヘキサンに溶解し、100 $\mu$ g/ml を調製する。これらをさらにヘキサンで希釈し、表 1.1 の最小検出量の比で混合して、0.1～8 $\mu$ g/ml の混合標準溶液を数点調製する。内標準物質もヘキサンに溶解して 100 $\mu$ g/ml を調製し、各標準溶液中の濃度が 0.1 $\mu$ g/ml となるようにヘキサンで希釈、混合する。各溶液の 1 $\mu$ l を GC/MS に注入し、ピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

#### 1.5. 検出限界

各対象化合物の最小検出量と検出限界を表 1.1 に示した。

表 1.1 有機塩素系化合物の最小検出量と検出限界

測定対象化合物	最小検出量	検出限界
ヘキサクロロシクロヘキサン( , , , 体)	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
DDT(p,p', o,p'体)	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
DDD(p,p', o,p'体)	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
DDE(p,p'体)	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
DDE(o,p'体)	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
アルドリン	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
ディルドリン	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
エンドリン	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
ヘプタクロル	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
ヘプタクロルエポキシド	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
ケルセン	0.4ng	20 $\mu$ g/kg
メトキシクロル	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
ヘキサクロロベンゼン	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
クロルデン(cis, trans 体)	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
trans-ノナクロル	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
オキシクロルデン	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
エンドスルファン( , 体)	0.1ng	5 $\mu$ g/kg
エンドスルファン(SO <sub>2</sub> 体)	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
オクタクロロスチレン	0.2ng	10 $\mu$ g/kg
ベンゾ(a)ピレン	0.1ng	5 $\mu$ g/kg

1.6. 測定機器操作条件例

機種(検出器) : GC/MS(SIMモード)

カラム : 5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム

(例 : DB-5ms , 0.32mm×30m , 膜厚 0.5μm)

温度 : カラム 50 (1min) 10 /min 240 (4min) 10 /min 300 (4min)

注入口 250 , インターフェイス 280

ガス流量 : キャリヤー(He) 2.3ml/min

注入方式 : スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化電圧 : 70eV

イオン化法 : EI

測定イオン : 表 1.2 参照

表 1.2 有機塩素系化合物の測定イオン

測定対象化合物	定量イオン m/Z	確認イオン m/Z	強度比率(%)
-ヘキサクロロシクロヘキサン	181	219	93
-ヘキサクロロシクロヘキサン	181	219	41
-ヘキサクロロシクロヘキサン	181	219	86
-ヘキサクロロシクロヘキサン	181	219	90
p,p'-DDT	235	165	38
o,p'-DDT	235	165	55
p,p'-DDD	235	165	41
o,p'-DDD	235	165	57
p,p'-DDE	246	318	64
o,p'-DDE	246	318	24
アルドリン	263	265	63
ディルドリン	79	207	24
エンドリン	262	81	100
ヘプタクロル	100	271	75
ヘプタクロルエポキシド	183	219	79
ヘキサクロロベンゼン	284	292	80
ケルセン	139	207	56
メトキシクロル	227	208	20
trans-クロルデン	373	377	48
cis-クロルデン	373	375	64
trans-ノナクロル	409	411	62
オキシクロルデン	149	185	100
-エンドスルファン	195	241	99
-エンドスルファン	195	241	79
エンドスルファン(SO <sub>2</sub> 体)	272	235	37
オクタクロロスチレン	380	-	-
ベンゾ(a)ピレン	252	132	26
ヘキサクロロベンゼン-13C6	290	255	27
p,p'-DDT-d4	243	173	37
ベンゾ(a)ピレン-d12	264	251	71

## 2. トリアジン系，有機リン系，合成ピレスロイド系及びその他の化合物分析法

### 2.1. 分析法の概要

試料からアセトニトリルで抽出後，ジクロロメタン抽出，フロリジルCCで精製，GC/MS(SIM)で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
アトラジン，アラクロール CAT，NAC，マラチオン トリフルラリン，ニトロフェン エチルパラチオン，メトリブジン ピンクロゾリン	アセトン抽出 ジクロロメタン抽出 フロリジルCC GC/MS(SIM)	1µg/kg
ベルメトリン，シベルメトリン フェンバレレート		2µg/kg

### 2.2. 対象化合物の概要

水質編参照

### 2.3. 分析法フローチャート

#### 秤取

- | 試料 20g(乾土相当量)
- | サロゲート<sup>\*1</sup>添加(1µg/ml，250µl)

#### アセトニトリル抽出

- | アセトン 25ml を加え 10 分間振とう，10 分間超音波処理，
- | 遠心分離(2500～3000rpm，10min)
- | 残留物：アセトン 25ml で再抽出，遠心分離を 2 回繰り返す

#### ジクロロメタン抽出

- | 10%塩化ナトリウム溶液 400ml
- | ジクロロメタン 50ml + 100ml
- | 無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過
- | 0.5ml まで減圧濃縮

#### フロリジルCC

- | フロリジルカートリッジカラム(例：Sep-Pak VAC フロリジル(10g))
- | 予備洗浄：アセトン 100ml 流下，45min 乾燥，ヘキサン 100ml 流下
- | 洗い込み，洗浄：ヘキサン 100ml
- | 溶出：ヘキサン - アセトン(8:2) 70ml
- | 減圧濃縮，窒素乾固

#### GC/MS 定量

内標準物質<sup>\*2</sup> 各 0.05µg/ml アセトン溶液 0.5ml 定容，1µl 注入

\*1 シマジン-d10，アトラジン-d5，マラチオン-d6

\*2 フェナントレン-d10，フルオランテン-d10，クリセン-d12，ペリレン-d12

## 2.4. 検量線

対象化合物の標準品をアセトンに溶解し，100 $\mu$ g/ml を調製する。これらをさらにアセトンで希釈，混合して，0.04～0.8 $\mu$ g/ml (ペルメトリン，シペルメトリン及びフェンバレートについては 0.08～1.6 $\mu$ g/ml)の混合標準溶液を数点調製する。内標準物質もアセトンに溶解して 100 $\mu$ g/ml を調製し，各標準溶液中の濃度が 0.05 $\mu$ g/ml となるようにアセトンで希釈，混合する。各溶液の 1 $\mu$ l を GC/MS に注入し，ピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

## 2.5. 検出限界

測定対象化合物の最小検出量及び検出限界を表 2.1 に示した。

表 2.1 測定対象化合物の最小検出量及び検出限界

化合物	最小検出量	検出限界
アラクロール	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
アトラジン	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
N A C	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
エチルパラチオン	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
マラチオン	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
ニトロフェン	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
C A T	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
トリフルラリン	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
ピンクロゾリン	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
メトリブジン	0.04ng	1 $\mu$ g/kg
ペルメトリン	0.08ng	2 $\mu$ g/kg
シペルメトリン	0.08ng	2 $\mu$ g/kg
フェンバレート	0.08ng	2 $\mu$ g/kg

## 2.6. 測定機器操作条件例

機種(検出器)：GC/MS(SIM モード)

カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム  
(例：DB-5ms，0.32mm $\times$ 30m，膜厚 0.5 $\mu$ m)

温度：カラム 50 (1min) 20 /min 200 5 /min 280 (6min)  
20 /min 320 (10.5min)

注入口 250 ，インターフェイス 280

ガス流量：キャリアー(He) 2.3ml/min

注入方式：スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化電圧：70eV

イオン化法：EI

測定イオン：表 2.2 参照

表 2.2 測定対象化合物の保持時間及び測定イオン

測定対象化合物	定量イオン m/Z	確認イオン m/Z	強度比率(%)
トリフルラリン	306	264	85
C A T	201	186	61
アトラジン	200	215	54
メトリブジン	198	144	17
ピンクロゾリン	198	285	73
アラクロール	188	160	134
N A C	144	115	55
マラチオン	173	125	121
エチルパラチオン	291	109	293
ニトロフェン	283	202	91
ペルメトリン(1)	183	163	18
ペルメトリン(2)	183	163	124
シペルメトリン(1)	181	163	110
シペルメトリン(2)	181	163	128
シペルメトリン(3)	181	163	115
シペルメトリン(4)	181	163	144
フェンバレート(1)	167	125	142
フェンバレート(2)	167	125	163
シマジン-d10	211	-	-
アトラジン-d5	205	-	-
マラチオン-d5	164	-	-
フルオランテン-d12	212	-	-
クリセン-d12	240	-	-
ペリレン-d12	264	-	-

### 3. フェノキシ酢酸系化合物分析法

#### 3.1. 分析法の概要

試料からアルカリ・アセトンで抽出後，エステル体を加水分解して，酸体に統一，メチルエステル化したものを GC/MS(SIM) で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸	アルカリ・アセトン抽出 アルカリ加水分解 ジクロロメタン洗浄 ジクロロメタン - ヘキサン抽出 メチル化 GC/MS(SIM)	10µg/kg

#### 3.2. 対象化合物の概要

水質編参照

#### 3.3. 分析法フローチャート

##### 秤取

- | 試料 20g(乾土相当量)
- | サロゲート(2,4-ジクロロフェノキシ酢酸-d3 15µg/ml) 50µl 添加

##### アルカリ・アセトン抽出

- | 1mol/L 水酸化ナトリウム - アセトン(1:9) 20ml
- | 10 分間振とう，10 分間超音波処理，遠心分離(3000rpm，10 分間)
- | 残留物：1mol/L 水酸化ナトリウム - アセトン(1:9) 20ml で再抽出，遠心分離を
- | 2 回繰り返す
- | 減圧濃縮

##### 加水分解

- | 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液 10ml，メタノール 5ml
- | 70℃，20 分

##### ジクロロメタン洗浄

ジクロロメタン 30ml 振とう洗浄

##### ジクロロメタン - ヘキサン抽出

- | 20%塩酸で pH 0.1~1 に調整
- | ジクロロメタン - ヘキサン(1:4) 50ml × 3
- | 無水硫酸ナトリウムで脱水，減圧濃縮，窒素乾固

##### メチルエステル化

- | ヘキサン 0.4ml，酢酸エチル 2.8ml，メタノール 0.8ml に溶解
- | 10%トリメチルシリルジメチルジメタン - ヘキサン 40µl 添加
- | 室温，90 分間放置
- | 窒素乾固

##### GC/MSD 定量

ヘキサン 1ml + 内標準物質\* 1µg/ml ヘキサン 0.1ml，1µl 注入

\* フェナントレン-d10

### 3.4. 検量線

各標準品を 4%エタノール含有ヘキサンに溶解し，1000 $\mu$ g/ml 標準原液を調製する。これを 1:1 の割合で混合した後，ヘキサンで希釈して 0.08 ~ 1.6  $\mu$ g/ml の標準溶液を数点調製する。内標準物質もヘキサンに溶解し，100 $\mu$ g/ml 標準原液を調製し，さらにヘキサンで希釈して 0.1  $\mu$ g/ml 溶液を調製する。各標準溶液 1ml をスピッツ管にとり，3.3.のメチルエステル化以降の操作を行う。各溶液の 1 $\mu$ l を GC/MS に注入し，ピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

### 3.5. 検出限界

測定対象化合物の最小検出量及び検出限界を表 3.1 に示した。

表 3.1 測定対象化合物の最小検出量と検出限界

測定対象化合物	最小検出量	検出限界
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	0.075ng	5 $\mu$ g/kg
2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸	0.075ng	5 $\mu$ g/kg

注：2,4-ジクロロフェノキシ酢酸及び2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸とも酸体としての値

### 3.6. 測定機器操作条件

機種(検出器)：GC/MS(SIM モード)

カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム  
(例：DB-5ms， 0.25mm $\times$ 30m，膜厚 0.25 $\mu$ m)

温度：カラム 50 (5min) 15 /min 280 (1min)

注入口 280 ，イオン源 300

ガス流量：キャリアー(He) 1.2ml/min

注入方式：スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化電圧：68.7eV

イオン化法：EI

測定イオン：表 3.2 参照

表 3.2 測定対象化合物の保持時間及び測定イオン

測定対象化合物	保持時間 (分)	定量イオン (m/Z)	確認イオン (m/Z)
2,4-ジクロロフェノキシ酢酸	9.60	276	278
2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸	10.93	310	312
フェナントレン-d10	11.16	188	

#### 4. ジチオカルバマート系化合物分析法

##### 4.1. 分析法の概要

試料から L-システイン+EDTA 溶液で抽出と同時にクロロホルム洗浄後，メチル化と同時にジクロロメタン/ヘキサン混液に抽出，中性アルミナ C C で精製し，HPLC/UV で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
マンネブ マンゼブ ジネブ ジラム	L-システイン+EDTA 溶液抽出-クロロホルム洗浄 メチル化-ジクロロメタン/ヘキサン混液抽出 中性アルミナ C C HPLC/UV	10µg/kg

##### 4.2. 対象化合物の概要

水質編参照

##### 4.3. 分析法フローチャート

###### 秤 取

試料 20g(乾土相当量)

###### 抽出-クロロホルム洗浄

- | クロロホルム 30ml
- | 15% L-システイン塩酸塩含有 15%エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液 70ml  
(10mol/l 水酸化ナトリウムで pH 9.6 ~ 10 に調整したもの)
- | 10 分間振とう，60 分間放置
- | 遠心分離(3000rpm，5 分間)

###### 上澄液

- | 0.4mol/L 硫酸水素テトラブチルアンモニウム 5ml
- | 2mol/L 塩酸で pH 7.5 ~ 7.8 に調整

###### メチル化及びジクロロメタン/ヘキサン抽出

- | 0.05mol/L ヨウ化メチル含有ジクロロメタン/ヘキサン(3:1) 70ml × 2
- | 遠心分離(3000rpm，5 分間)
- | 液相分離ろ紙で脱水ろ過
- | L-システイン塩酸塩 0.1g 添加
- | 減圧濃縮，窒素乾固

###### 中性アルミナ C C

- | 中性アルミナミニカラム(例：Sep-Pak Plus アルミナ N(1710mg))
- | 予備洗浄：アセトニトリル 5ml
- | 洗い込み，溶出：アセトニトリル 30ml
- | L-システイン塩酸塩 0.1g
- | 減圧濃縮，窒素乾固

###### HPLC/UV 定量

水 - アセトニトリル(6:4) 2ml 定容，20µl 注入

#### 4.4. 検量線

マンゼブ及びジラム標準品を各々秤り取り，15% L-システイン塩酸塩含有 15%エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液に懸濁して，各々200 $\mu$ g/ml 溶液を調製する。各々の溶液を 1:1 の割合で混合し，15% L-システイン塩酸塩含有 15%エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液で希釈して 10 $\mu$ g/ml 混合溶液を調製する。この 5ml を用いて 4.3. の分析操作のメチル化までを行い，水 - アセトニトリル - 水(6:4)に溶解，希釈して 0.1 ~ 2 $\mu$ g/ml 溶液を調製する。各溶液の 20 $\mu$ l を HPLC/UV に注入し，検量線を作成する。

#### 4.5. 検出限界

ジチオカルバマート系化合物の最小検出量及び検出限界について，表 4.1 に示した。

表 4.1 ジチオカルバマート系化合物の最小検出量と検出限界

化合物	最小検出量	検出限界
マンゼブ	2ng	10 $\mu$ g/kg
ジラム	2ng	10 $\mu$ g/kg

#### 4.6. 測定機器操作条件

機種(検出器) : HPLC/UV

カラム : シリカ ODS カラム

(例 : Wakosil 5C18HG , 4.6mm  $\times$  25cm , 粒径 5 $\mu$ m)

カラム槽温度 : 40

溶離液 : 水 - アセトニトリル(6:4)

流量 : 0.75ml/min

測定波長 : 272nm

保持時間 : ジラム(DMDC メチル) 11.5 分 , マンゼブ(EBDC ジメチル) 14.5 分

## 5. メソミル分析法

### 5.1. 分析法の概要

試料からメタノールで抽出後、液々分配で精製，HPLC/MS/MS で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
メソミル	メタノール抽出 ヘキサン洗浄 ジクロロメタン抽出 HPLC/MS/MS	2 $\mu$ g/kg

### 5.2. 対象化合物の概要

水質編参照

### 5.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

試料 10g(乾土相当量)

#### メタノール抽出

| メタノール 50ml，10 分間振とう，10 分間超音波処理  
る過

#### ヘキサン洗浄

| 10%塩化ナトリウム溶液 500ml  
ヘキサン 50ml × 3 振とう洗浄

#### ジクロロメタン抽出

| ジクロロメタン 50ml × 3  
| 無水硫酸ナトリウムで脱水  
減圧濃縮，窒素乾固

#### HPLC/MS/MS 定量

アセトニトリル 1ml 定容，2 $\mu$ l 注入

### 5.4. 検量線

メソミル標準品を秤り取りメタノールに溶解して 1000 $\mu$ g/ml 標準原液を調製する。この原液を水 - アセトニトリル(3:1)で希釈して，0.02 ~ 0.4 $\mu$ g/ml 溶液を数点調製し，各溶液の 2 $\mu$ l を HPLC/MS/MS に注入し，検量線を作成する。

### 5.5. 検出限界

検出限界 2 $\mu$ g/kg

最小検出量 0.04ng，最終液量 1ml，注入量 2 $\mu$ l，試料採取量 10g

## 5.6. 測定機器操作条件

機 種：HPLC/MS/MS

[HPLC 部]

カラム：シリカ ODS カラム

(例：Inertsil ODS-2, 2.1mm×15cm, 粒径 5 $\mu$ m)

溶離液：水 - アセトニトリル(3:1)

流 量：0.2ml/分

カラム槽温度：40

[MS/MS 部]

イオン化法：ESI(positive)

イオン化電圧：5200V

コリジョンガス：N<sub>2</sub>

コリジョンエネルギー：12.2eV

測定モード：MRM

ネブライザーガス：20psi

ターボヒーターガス：60psi

カーテンガス：20psi

イオン源温度：400

測定イオン：表 5.1 参照

表 5.1 メソミルの保持時間及び測定イオン

対象化合物	保持時間 (分)	プリカーサーイオン (m/Z)	プロダクトイオン (m/Z)
メソミル	4.4	185.0	128.0

## 6. カルベンダジム分析法

### 6.1. 分析法の概要

試料からメタノールで抽出後，液々分配で精製，HPLC/MS/MS で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
カルベンダジム	メタノール抽出 ヘキサン洗浄 ジクロロメタン 洗浄 ジクロロメタン抽出 HPLC/MS/MS	2 $\mu$ g/kg

### 6.2. 対象化合物の概要

水質編参照

### 6.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

試料 10g(乾土相当量)

#### メタノール抽出

| メタノール 50ml を加え 15 分間振とう，15 分間超音波処理  
る過，減圧濃縮

#### ヘキサン洗浄

| 0.25mol/L 硫酸 10ml  
ヘキサン 50ml  $\times$  2 で振とう洗浄

#### ジクロロメタン抽出

| 水酸化ナトリウム溶液(5mol/L 及び 0.1mol/L)で pH 6.4 に調整  
| ジクロロメタン 50ml  $\times$  3 に抽出  
無水硫酸ナトリウムで脱水，減圧濃縮，窒素乾固

#### HPLC/MS/MS 定量

アセトニトリル 1ml 定容，2 $\mu$ l 注入

### 6.4. 検量線

カルベンダジム標準品をメタノールに溶解し，100  $\mu$ g/ml 標準原液を調製する。これをアセトニトリルで希釈して 0.02 ~ 0.4  $\mu$ g/ml 溶液を数点調製する。各々 2  $\mu$ l を HPLC/MS/MS に注入し，検量線を作成する。

### 6.5. 検出限界

検出限界 2 $\mu$ g/kg

最小検出量 0.04ng，最終液量 1ml，注入量 2 $\mu$ l，試料採取量 10g

## 6.6. 測定機器操作条件

機 種：HPLC/MS/MS

[HPLC 部]

カラム：シリカ ODS カラム

(例：Inertsil ODS-2, 2.1mm×15cm, 粒径 5 $\mu$ m)

溶離液：水 - アセトニトリル(3:1)

流 量：0.2ml/分

カラム槽温度：40

[MS/MS 部]

イオン化法：ESI(positive)

イオン化電圧：5200V

コリジョンガス：N<sub>2</sub>

コリジョンエネルギー：28.2eV

測定モード：MRM

ネブライザーガス：20psi

ターボヒーターガス：60psi

カーテンガス：20psi

イオン源温度：400

測定イオン：表 6.1 参照

表 6.1 カルベンダジムの保持時間及び測定イオン

対象化合物	保持時間 (分)	プリカーサイオン (m/Z)	プロダクトイオン (m/Z)
カルベンダジム	6.6	192.0	160.0

## 7. 1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン及び n-ブチルベンゼン分析法

### 7.1. 分析法の概要

試料から蒸留抽出装置を用い、ヘキサンに捕集後、GC/MS(SIM)で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン n-ブチルベンゼン	蒸留抽出(ヘキサン捕集) GC/MS(SIM)	1µg/kg

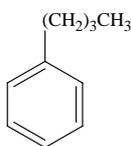
### 7.2. 対象化合物の概要

#### 1) 1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン

水質編参照

#### 2) n-ブチルベンゼン

構造式：



化学式：C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>

分子量：134.2

化学名：n-butyl benzene

物理化学的性質

外 観：無色液体

融 点：-88 ， 沸 点：183 ， 蒸気圧：1mmHg(22.7 )

溶解性：水に不溶，アルコール、エーテル、ベンゼンに可溶

### 7.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

試料 50g(乾土相当量)

#### 蒸留抽出(Dean&Stark 抽出装置)

| 水 250ml，硫酸銅 5g，沸石

| ヘキサン 5ml

| 3時間加熱還流

| 留液(ヘキサン層)分取

内標準物質(フェナントレン-d10 0.5µg)添加

#### GC/MS 定量

1µl 注入

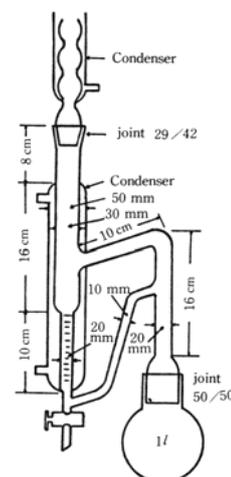


図 7.1 Dean&Stark 抽出装置

### 7.4. 検量線

1,2-ジブロモ-3-クロロプロパン標準品及び n-ブチルベンゼン標準品をヘキサンに溶解し、200µg/ml 標準原液を調製する。これを等量混合し、ヘキサンで希釈して 0.01~0.2µg/ml 溶液を数点調製する。内標準物質もヘキサンに溶解し、100µg/ml 溶液を調製し、各標準溶液中の濃度が 0.05 µg/ml 溶液となるようにヘキサンで希釈、混合する。各溶液の 1µl を GC/MS に注入し、ピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

#### 7.5. 検出限界

検出限界 1 $\mu$ g/kg(1,2-ジブromo-3-クロロプロパン及びn-ブチルベンゼンとも)

最小検出量 0.01ng, 注入量 1 $\mu$ l, 最終液量 5ml, 試料採取量 50g

#### 7.6. 測定機器操作条件

機種(検出器) : GC/MS(SIMモード)

カラム : 5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム

(例 : DB-5ms, 0.25mm $\times$ 30m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)

温度 : カラム 50 (1min) 15 /min 280 (8min)

注入口 250, インターフェイス 280, イオン源 230

ガス流量 : キャリヤー(He) 1.2ml/min

注入方式 : スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化電圧 : 70eV

イオン化法 : EI

検出器電圧 : 2.0kV

測定イオン : 表 7.1 参照

表 7.1 対象化合物の測定イオン

対象化合物	定量イオン (m/Z)	確認イオン (m/Z)	強度比率(%)
1,2-ジブromo-3- クロロプロパン	134	91	509
n-ブチルベンゼン	157	155	74
フェナントレン-d10	188		

8. ペンタクロロフェノール，2,4-ジクロロフェノール，アルキルフェノール類及びビスフェノールA分析法

8.1. 分析法の概要

試料からメタノールで抽出，液々分配で精製，エチル化，フロリジルCCで精製(必要な場合のみ)，GC/MS(SIM)で測定する。

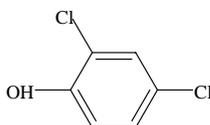
対象化合物	分析操作概要	検出限界
ペンタクロロフェノール 2,4-ジクロロフェノール 4-t-ブチルフェノール 4-n-ペンチルフェノール 4-n-ヘキシルフェノール p-ヘプチルフェノール 4-n-オクチルフェノール 4-t-オクチルフェノール ビスフェノールA	メタノール抽出 ヘキサン - メタノール分配 ジクロロメタン抽出 エチル化 (フロリジルCC) GC/MS(SIM)	5µg/kg
ノニルフェノール		50µg/kg

8.2. 対象化合物の概要

- 1) ペンタクロロフェノール  
水質編参照

- 2) 2,4-ジクロロフェノール

構造式：



化学名：2,4-dichlorophenol

分子式：C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O

分子量：163.0

物理化学的性質

性状：白色フレーク状固体

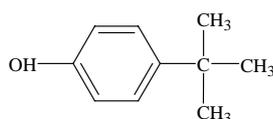
融点：45 ， 沸点：210 ， 蒸気圧：1mmHg(53 )

溶解性：脂肪族炭化水素に難溶

エタノール，ベンゼン，エーテル，クロロホルム，四塩化炭素に可溶

- 3) 4-t-ブチルフェノール

構造式：



化学名：4-t-butylphenol

分子式：C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O

分子量：150.2

物理化学的性質

性状：針状結晶

融点：98 ， 沸点：237

溶解性：水に難溶，アルコール，エーテルに可溶

4) 4-n-ペンチルフェノール

構造式：



化学名：4-n-pentylphenol

分子式：C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O

分子量：164.2

物理化学的性質

外 観：液体，融 点：94～95 ， 沸 点：262.5

溶解性：水に難溶，アルコール，エーテル，ベンゼン，クロロホルムに可溶

5) 4-n-ヘキシルフェノール

構造式：



化学名：4-n-hexylphenol

分子式：C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O

分子量：178.3

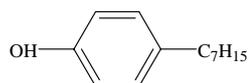
物理化学的性質

外 観：無色から淡褐色の液体又は固体，融 点：31 ， 沸 点：140 (7mmHg)

溶解性：水に不溶

6) p-ヘプチルフェノール

構造式：



化学名：p-heptylphenol

分子式：C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O

分子量：192.3

物理的性質

外 観：無色から淡褐色の液体又は固体，融 点：33 ， 沸 点：145 (7mmHg)

溶解性：水に不溶

7) 4-n-オクチルフェノール

構造式：



化学名：4-n-octylphenol

分子式：C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O

分子量：206.3

物理化学的性質：

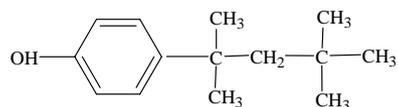
外 観：白色フレーク状の固体，融 点：83.3～84 ， 沸 点：276

溶解性：水に不溶，脂肪族炭化水素に難溶

アセトン，ベンゼン，トルエンに可溶

8) 4-t-オクチルフェノール

構造式：



化学名：4-t-octylphenol

分子式：C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O

分子量：206.3

物理化学的性質

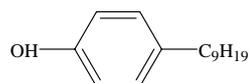
外 観：白色固体，融 点：83.5～84 ， 沸 点：276

溶解性：水に不溶，脂肪族炭化水素に難溶

アセトン，ベンゼン，トルエンに可溶

9) ノニルフェノール

構造式：



化学名：nonylphenol

分子式：C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O

分子量：220.4

物理化学的性質：

外 観：無色～淡黄色の粘調な液体，かすかにフェノール臭あり

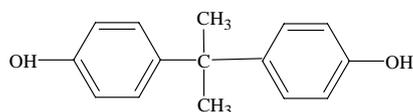
融 点：2 ， 沸 点：298～303

溶解性：水に不溶，低沸点の炭化水素(芳香族以外の)に微溶

エタノール，エーテル，ベンゼンに可溶

10) ビスフェノールA (bisphenol A)

構造式：



化学名：4,4'-(methylethylidene)bisphenol

分子式：C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>

分子量：228.3

物理化学的性質：

外 観：白色の結晶性粉末，フレーク又は粒状，ややフェノール様の臭いあり

融 点：156 。 ， 沸 点：220 (4mmHg)，蒸気圧：0.2mmHg(170 )

溶解性：水，ベンゼン，四塩化炭素，パラフィン系炭化水素に難溶

希アルカリに可溶  
エタノール，アセトン，エーテル，酢酸エチルに易溶

### 8.3. 分析法フローチャート

#### 秤取

- | 試料 5g
- | サロゲート<sup>\*1</sup>混合溶液 0.2ml

#### メタノール抽出

- | メタノール 15ml (+ 塩酸 1ml)<sup>\*2</sup>
- | 5 分間振とう，10 分間超音波処理，遠心分離(1000rpm,5 分間)
- | 残留物：メタノール 10ml で再抽出，遠心分離を 2 回繰り返す

#### ヘキサン - メタノール分配

- | メタノール飽和ヘキサン 10ml，5 分間振とう
- | 遠心分離(1000rpm,5 分間)，メタノール層分取

#### ジクロロメタン抽出

- | 5%塩化ナトリウム溶液 100ml，塩酸 1ml
- | ジクロロメタン 25ml × 3
- | 無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過
- | 減圧濃縮，溶媒留去

#### エチル化

- | 1mol/L 水酸化カリウム - エタノール 0.5ml，ジエチル硫酸 0.2ml
- | 室温 1 時間振とう
- | 1mol/L 水酸化カリウム - エタノール 4.2ml，水 3ml
- | 0.5µg/ml 内標準<sup>\*3</sup>ヘキサン溶液 1ml
- | ヘキサン層分取，無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過
- | 1ml まで窒素濃縮

#### フロリジル C C (必要な場合のみ実施)

- | フロリジルミニカラム(例：Sep-Pak Plus フロリジル(910mg))
- | 予備洗浄：ヘキサン - ジエチルエーテル(96:4) 5ml
- | 洗い込み，溶出：ヘキサン - ジエチルエーテル(96:4) 1ml + 8ml
- | 1ml まで窒素濃縮

#### GC/MS 定量

1µl 注入

\*1 2,4-ジクロロフェノール-d4，ペンタクロロフェノール-<sup>13</sup>C6，ノニルフェノール-d4，  
ビスフェノール A -d16

\*2 ペンタクロロフェノールの回収率の悪い試料については、塩酸酸性下で抽出する。

\*3 アセナフテン-d10，フェナンスレン-d10，フルオランテン-d10

#### 8.4. 検量線

各対象化合物の標準品をアセトンに溶解し、1000 $\mu$ g/ml 標準原液を調製する。これらの原液をアセトンで希釈、混合して、各々1 $\mu$ g/ml(ノニルフェノールのみ 10 $\mu$ g/ml)の混合アセトン溶液を調製し、さらにアセトンで希釈して 0.025~0.5 $\mu$ g/ml(ノニルフェノールのみ 0.25~5 $\mu$ g/ml)混合溶液を数点調製する。内標準物質もヘキサンの溶解し、100 $\mu$ g/ml 溶液を調製し、ヘキサンの希釈して 0.5 $\mu$ g/ml 溶液を調製する。各混合標準溶液 1ml をスピッツ管にとり、窒素ガスを吹き付けて乾固直前まで濃縮する。これについて8.3.のエチル化の操作を行い、その1 $\mu$ l をGC/MSに注入し、ピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

#### 8.5. 検出限界

ノニルフェノール以外

検出限界 5 $\mu$ g/kg

最小検出量 0.025ng, 最終液量 1ml, 注入量 1 $\mu$ l, 試料採取量 5g

ノニルフェノール

検出限界 50 $\mu$ g/kg

最小検出量 0.25ng, 最終液量 1ml, 注入量 1 $\mu$ l, 試料採取量 5g

#### 8.6. 測定機器操作条件

機種(検出器) : GC/MS(SIMモード)

カラム : 5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム

(例 : DB-5ms, 0.25mm $\times$ 30m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)

温度 : カラム 60 (1min) 15 /min 280 (15min)

注入口 280 , インターフェイス 280

ガス流量 : キャリヤー(He) 1.2ml/min

注入方式 : スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化電圧 : 70eV

イオン化法 : EI

測定イオン : 表 8.1 参照

表 8.1.1 対象化合物の保持時間及び測定イオン

対象化合物	保持時間 (分)	定量イオン (m/Z)	確認イオン (m/Z)
4-t-ブチルフェノール	8.35	163	178
2,4-ジクロロフェノール	8.62	162	190
4-n-ペンチルフェノール	9.97	192	135
4-n-ヘキシルフェノール	10.88	206	135
4-t-オクチルフェノール	11.15	163	135, 234
4-n-ヘプチルフェノール	11.75	135	220
ノニルフェノール	11.9-12.4	177	163
4-n-オクチルフェノール	12.58	243	135
ペンタクロロフェノール	12.66	266	268
ビスフェノールA	15.52	269	284

表 8.1.2 対象化合物の保持時間及び測定イオン

対象化合物	保持時間 (分)	定量イオン (m/Z)	確認イオン (m/Z)
2,4-ジクロルフェノール-d4	8.62	165	
ペンタクロロフェノール- <sup>13</sup> C6	12.65	274	
ノニルフェノール-d4	13.34	139	252
ビスフェノール A -d16	15.47	280	
アセナフテン-d10	10.07	164	
フェナンスレン-d10	12.61	188	
フルオランテン-d10	15.10	212	

## 9. アミトロール分析法

### 9.1. 分析法の概要

試料からアンモニア - エタノールで加熱還流抽出 ,濃縮 ,ろ過後 ,HPLC/MS/MS で測定する。

対象化合物	分析操作概要	検出限界
アミトロール	アンモニア - エタノールで加熱還流抽出 濃縮 ろ過 HPLC/MS/MS	5µg/kg

### 9.2. 対象化合物の概要

水質編参照

### 9.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

試料 10g(乾土相当量)

#### アンモニア - エタノール抽出

- | 2%アンモニア - エタノール 50ml , 1 時間加熱還流 , ろ過(ガラス繊維ろ紙)
- | 残留物 : 2%アンモニア - エタノール 25ml で再抽出 , ろ過を 2 回繰り返す

#### 濃 縮

- | 2%ジエチレングリコール - アセトン 1ml 添加
- | 減圧濃縮 , 乾固
- | 水 5ml に溶解

#### ろ 過

- | ディスポーザブルフィルター  
(例 : マイレスク(低吸着シリーズ , 25mm , 孔径 0.22µm)

#### HPLC/MS/MS 定量

10µl 注入

### 9.4. 検量線

アミトロール標準品をエタノールに溶解し , 1000µg/ml の標準原液を調製する。この原液を希釈し , 0.01 ~ 0.2 µg/ml 標準溶液を数点調製する。各溶液の 10µl を HPLC/MS/MS に注入し , 検量線を作成する。

### 9.5. 検出限界

検出限界 5µg/kg

最小検出量 0.1ng , 最終液量 5ml , 注入量 10µl , 試料採取量 10g

## 9.6. 測定機器操作条件

機種(検出器) : HPLC/MS/MS

[HPLC 部]

カラム : シリカ ODS カラム

(例 : Inertsil ODS-2 , 2.1mm × 15cm , 粒径 5 $\mu$ m)

溶離液 : 5mmol/L ペンタフルオロオヘプタン酸水溶液 - アセトニトリル(3:1)

流量 : 0.2ml/分

カラム槽温度 : 40

[MS/MS 部]

イオン化法 : ESI(positive)

イオン化電圧 : 4000V

コリジョンガス : N<sub>2</sub>

コリジョンエネルギー : 38.2eV

測定モード : MRM

ネブライザーガス : 25psi

ターボヒーターガス : 60psi

カーテンガス : 20psi

イオン源温度 : 400

測定イオン : 表 9.1 参照

表 9.1 アミトロールの保持時間及び測定イオン

対象化合物	保持時間 (分)	プリカーサーイオン (m/Z)	プロダクトイオン (m/Z)
アミトロール	8.1	85.0	85.0

## 10. ポリ塩化ビフェニル分析法

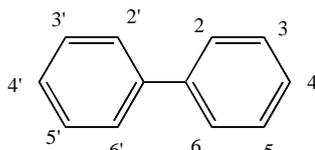
### 10.1. 分析法の概要

試料からアルカリ - エタノールで加熱還流抽出，ヘキサン抽出，フロリジルCC，GC/MS(SIM)で測定する。

対象化合物	分析操作概要	検出限界
ポリ塩化ビフェニル	アルカリ - エタノールで加熱還流抽出 ヘキサン抽出 フロリジルCC GC/MS(SIM)	1µg/kg

### 10.2. ポリ塩化ビフェニルの概要

構造式：



化学名：poly-chlorinated biphenyl

(塩素数とその結合位置により，206種類の異性体が存在する。)

分子式： $C_{12}H_{10-n}Cl_n$

物理化学的性質：

外 観：油状液体～白色結晶固体～非結晶性樹脂(工業品：多くの異性体を含む混合物)

比 重：1.440(30 )，融 点：233～253 ， 沸 点：340～648

溶解性：水に難溶(0.1～10µg/ml)，油に可溶

### 10.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

- | 試料 20g(乾土相当量)
- | サロゲート\* 各 25ng 添加

#### 水酸化カリウム - エタノール抽出

- | 1mol/L 水酸化カリウム - エタノール 50ml
- | 80 ，1時間加熱還流，ろ過

#### ヘキサン抽出

- | 水 50ml，塩化ナトリウム 20g
- | ヘキサン 50ml × 2
- | 無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過
- | 濃縮，窒素乾固

#### フロリジルCC

- | フロリジルミニカラム(例：Sep-Pak Plus フロリジル(910mg))
- | 予備洗浄：ヘキサン 10ml
- | 洗い込み，溶出：ヘキサン 20ml
- | トルエン 100µl
- | 減圧濃縮，窒素乾固

#### GC/MS 定量

- | トルエン 200µl 定容，1µl 注入

#### 10.4. 検量線

各塩素化合物標準品(KC-300, KC-500, KC-600)をヘキサンに溶解し, 100 $\mu$ g/ml の標準原液を調製する。これらの原液をトルエンで希釈して 0.1~2  $\mu$ g/ml 標準溶液を数点調製する。各溶液の 1ml を試験管に取り, 各塩素化合物のサロゲート物質(PCB 13C12 溶液)を 25ng(100 $\mu$ g/ml 溶液 0.25ml)加える。これの 1ml を GC/MS に注入し, 各塩素化合物毎にサロゲートに対する面積比と重量から検量線を作成する。

#### 10.5. 測定法

各塩素化合物の検出範囲は PCB window defining mixture(200ng/ml ヘキサン溶液)を測定し、時間設定した。各塩素化合物のピーク面積とサロゲートのピーク面積の比から算出した。

#### 10.6. 検出限界

検出限界 1 $\mu$ g/kg

最小検出量 0.1ng, 最終液量 200ml, 注入量 1 $\mu$ l, 試料採取量 20g

#### 10.7. 測定機器操作条件

機種(検出器): GC/MS(SIM モード)

カラム: 5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム

(例: DB-5ms, 0.25mm $\times$ 30m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)

温度: カラム 80 (2min) 20 /min 300 (10min)

注入口 250, インターフェイス 230

ガス流量: キャリヤー(He) 1.5ml/min

注入方式: スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化電圧: 70eV

イオン化法: EI

測定イオン: 表 10.1 参照

表 10.1 ポリ塩化ビフェニルの測定イオン

塩素数	ターゲットのモニターイオン (m/Z)			サロゲートの モニターイオン(m/Z)	
1	188	190	152	200	202
2	222	224	152	234	236
3	258	258	168	268	270
4	290	292	194	302	304
5	324	326	328	336	338
6	358	360	362	372	374
7	394	396	398	406	408
8	428	430	432	440	442
9	462	464	466	474	476
10	496	498	500	510	512

## 11. ポリ臭化ビフェニル分析法

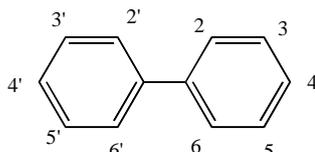
### 11.1. 分析法の概要

試料からアセトンで抽出，ヘキサン抽出，フロリジルC C，GC/ECD 又は GC/MS(SIM)で測定する。

対象化合物	分析操作概要	検出限界
ポリ臭化ビフェニル	アセトン抽出 ヘキサン抽出 フロリジルC C GC/ECD 又は GC/MS(SIM)	1~6Br : 1µg/kg 10Br : 5µg/kg

### 11.2. ポリ臭化ビフェニルの概要

構造式：



化学名：poly-brominated biphenyl

(臭素数とその結合位置により，209 種類の異性体が存在する。)

分子式； $C_{12}H_{10-n}Br_n$

物理化学的性質：

融 点：380～383 (10 臭素化物)

溶解性：水に不溶，ベンゼン，トルエンに可溶

### 11.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

試料 20g(乾土相当量)

#### アセトン抽出

| アセトン 25ml  
| 10 分間超音波処理，ろ過

#### ヘキサン抽出

| 水 50ml，塩化ナトリウム 20g  
| ヘキサン 50ml × 2  
| 無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過  
| 濃縮，窒素乾固

#### フロリジルC C

| フロリジルミニカラム(例：Sep-Pak Plus フロリジル(910mg))  
| 予備洗浄：ヘキサン 10ml  
| 洗い込み，溶出：ヘキサン 20ml  
| トルエン 100µl  
| 減圧濃縮，窒素乾固

#### GC/ECD 又は GC/MS 定量

トルエン 200µl 定容，1µl 注入

#### 11.4. 検量線

ポリ臭化ビフェニル標準品(1Br, 2Br, 3Br, 4Br, 5Br, 6Br 及び 10Br)をヘキサンに溶解し, 100 $\mu$ g/ml の標準原液を調製する。この原液をトルエンで希釈して 0.01 ~ 0.2  $\mu$ g/ml (10Br については 0.05 ~ 1  $\mu$ g/ml) 混合標準溶液を数点調製する。各溶液の 1 $\mu$ l を GC/ECD 又は GC/MS に注入し, 検量線を作成する。

#### 11.5. 検出限界

1 ~ 6Br : 検出限界 1 $\mu$ g/kg

最小検出量 0.1ng, 最終液量 200 $\mu$ l, 注入量 1 $\mu$ l, 試料採取量 20g

10Br : 検出限界 5 $\mu$ g/kg

最小検出量 0.5ng, 最終液量 200 $\mu$ l, 注入量 1 $\mu$ l, 試料採取量 20g

#### 11.6. 測定機器操作条件

##### 1) GC/ECD 操作条件

機種(検出器) : GC/ECD(<sup>63</sup>Ni)

カラム : メチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム  
(例 : DB-1, 0.25mm $\times$ 15m, 膜厚 0.1 $\mu$ m)

温度 : カラム 50 (1min) 10 /min 300 (10min)  
注入口 250 , 検出器 300

ガス流量 : キャリヤー(He) 1ml/min

注入方式 : スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 2min)

##### 2) GC/MS 操作条件

機種(検出器) : GC/MS(SIM モード)

カラム : メチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム  
(例 : DB-1, 0.25mm $\times$ 15m, 膜厚 0.1 $\mu$ m)

温度 : カラム 50 (1min) 10 /min 300 (10min)  
注入口 250 , インターフェイス 230

ガス流量 : キャリヤー(He) 1.5ml/min

注入方式 : スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 2min)

イオン化電圧 : 70eV

イオン化法 : EI

測定イオン : 表 11.1 参照

表 11.1 ポリ臭化ビフェニルの測定イオン

臭素数	測定イオン(m/Z)
1	234
2	312
3	390
4	470
5	548
6	628
10	624

## 12. フタル酸エステル類及びアジピン酸-2-エチルヘキシル分析法

### 12.1. 分析法の概要

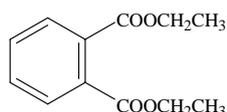
試料から蒸留抽出装置を用い、ヘキサンに捕集後、GC/MS(SCAN)で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
フタル酸ジエチル フタル酸ジプロピル フタル酸ジイソブチル フタル酸ジ-n-ブチル フタル酸ジ-n-ペンチル フタル酸ブチルベンジル フタル酸ジシクロヘキシル フタル酸ジ-2-エチルヘキシル アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル	蒸留抽出(ヘキサン捕集) GC/MS(SCAN)	10 $\mu$ g/kg

### 12.2. 対象化合物の概要

#### 1) フタル酸ジエチル

構造式：



化学名：diethylphthalate

化学式：C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

分子量：222.24

性状，外観：無色油状液体，殆ど無臭，不愉快な苦味

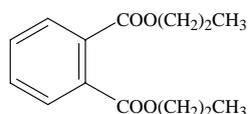
物理化学的性質：

融点：-3 ， 沸点：295 (760mmHg) ， 蒸気圧：5mmHg(140.7 )

溶解性：水 89.6mg/100ml ， エタノール，エーテル等多くの有機溶媒に可溶

#### 2) フタル酸ジプロピル

構造式：



化学名：dipropylphthalate

化学式：C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>

分子量：250.29

性状，外観：無色油状液体

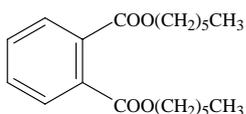
物理化学的性質：

融点：25 以下 ， 沸点：304 ~ 305

溶解性：水に不溶，95%エタノール，エーテルに可溶

3) フタル酸ジヘキシル

構造式：



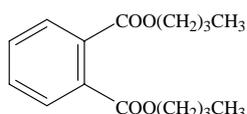
化学名：dihexylphthalate

化学式： $C_{20}H_{30}O_4$

分子量：334.46

4) フタル酸ジ-n-ブチル

構造式：



化学名：di-n-butylphthalate

化学式： $C_{16}H_{22}O_4$

分子量：278.35

性状，外観：無色透明液体，芳香臭

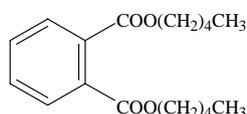
物理化学的性質：

融点：-35 ， 沸点：340 (760mmHg)， 蒸気圧：<0.01kPa(20 )

溶解性：水 0.001%(25 )， エタノール， ベンゼン， アセトン， エーテル等に易溶

5) フタル酸ジ-n-ペンチル

構造式：



化学名：di-n-pentylphthalate

化学式： $C_{18}H_{26}O_4$

分子量：306.44

性状，外観：無色油状液体，無臭

物理化学的性質：

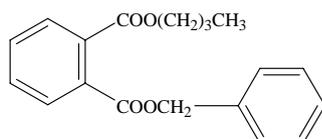
融点：-55 ， 沸点：342 (760mmHg)

溶解性：水 <0.1g/100ml(20 )

エタノール， アセトン， DMSO 等， 多くの有機溶媒に可溶

6) フタル酸ブチルベンジル

構造式：



化学名：benzylbutylphthalate

化学式： $C_{19}H_{20}O_4$

分子量：312.37

性状，外觀：無色透明油状液体，微芳香臭

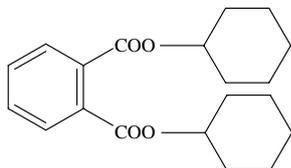
物理化学的性質：

融点：-35 ， 沸点：370 (760mmHg) ， 蒸気圧： $8.6 \times 10^{-6}$ mmHg(20 )

溶解性：水に 3ppm 溶解(30 ) ， エタノール ， クロロホルム ， エーテルに可溶

#### 7) フタル酸ジシクロヘキシル

構造式：



化学名：dicyclohexylphthalate

化学式： $C_{20}H_{26}O_4$

分子量：330.42

性状，外觀：白色結晶性粉末，微芳香臭

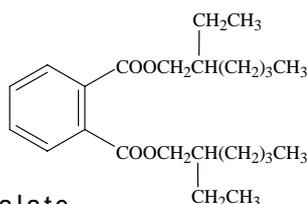
物理化学的性質：

融点：61 ， 沸点：340 (760mmHg) ， 蒸気圧：13.3Pa(150 )

溶解性：水 0.001% ， エーテル ， エタノール ， クロロホルムに可溶

#### 8) フタル酸ジ-2-エチルヘキシル

構造式：



化学名：di-2-ethylhexylphthalate

化学式： $C_{24}H_{38}O_4$

分子量：390.56

性状，外觀：無色～淡色粘性液体，特徴的臭気

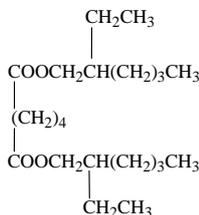
物理化学的性質：

融点：-55 ， 沸点：384 (760mmHg) ， 蒸気圧：0.001kPa(20 )

溶解性：水 0.0001g/100ml(25 ) ， エタノール ， エーテル ， クロロホルムに可溶

#### 9) アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

構造式：



化学名：di-2-ethylhexyladipate

化学式： $C_{22}H_{42}O_4$

分子量：370.57

性状，外觀：無色透明液体，無臭

物理化学的性質：

融点：-65 ， 沸点：417 ， 蒸気圧：0.01mmHg(20 )

溶解性：水 <0.01% ， エタノール ， エーテル ， クロロホルムに可溶

### 12.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

- | 試料 50g(乾土相当量)
- | サロゲート<sup>\*1</sup> 1~5μg

#### 蒸留抽出(Dean&Stark 抽出装置)

- | 水 250ml, 硫酸銅 5g, 沸石
- | ヘキサン 5ml
- | 3時間加熱還流
- | 留液(ヘキサン層)分取
- | 内標準物質<sup>\*2</sup> 0.5μg 添加

#### GC/MS 定量

1μl 注入

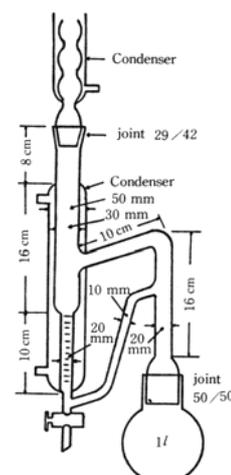


図 12.1 Dean&Stark 抽出装置

- \*1 サロゲート：フタル酸ジエチル-d4，フタル酸ジブチル-d4，フタル酸ジペンチル-d4，  
フタル酸ジシクロヘキシル-d4，フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d4，  
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-d4

- \*2 内標準物質：フェナントレン-d10，フルランテン-d10，クリセン-d10

### 12.4. 検量線

各標準品をヘキサンに溶解し，500μg/ml 標準原液を調製する。また，サロゲートも同様に 500μg/ml 標準原液を調製する。これらの標準原液を等量混合し，ヘキサンで希釈して 0.1~2μg/ml 混合溶液を数点調製する。これに別途調製した内標準物質のヘキサン溶液を添加し，検量線用標準溶液とする。各溶液の 1μl を GC/MS に注入しピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

### 12.5. 検出限界

検出限界 10μg/kg

最小検出量 0.1ng，注入量 1μl，最終液量 5ml，試料採取量 50g

### 12.6. 測定機器操作条件

機種(検出器)：GC/MS(SCAN モード)

カラム：5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム  
(例：DB-5ms， 0.25mm×30m，膜厚 0.25μm)

温度：カラム 100 (1min) 8 /min 280 (8min)  
注入口 300，インターフェイス 280

ガス流量：キャリアー(He) 1ml/min

注入方式：スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化法：EI

測定イオン：表 12.1 参照

表 12.1 測定対象化合物の測定イオン

測定対象化合物	定量イオン (m/Z)	確認イオン (m/Z)	強度比率(%)
フタル酸ジエチル	149	177	21
フタル酸ジ-n-プロピル	149	191	5
フタル酸ジ-n-ブチル	149	205	3
フタル酸ジ-n-ペンチル	149	237	4
フタル酸ジヘキシル	149		
フタル酸ベンジルブチル	149	206	21
フタル酸ジシクロヘキシル	149	167	28
フタル酸-2-エチルヘキシル	149	167	30
アジピン酸-2-エチルヘキシル	129	147	18
フタル酸ジエチル-d4	153		
フタル酸ジ-n-ブチル-d4	153		
フタル酸ジ-n-ペンチル-d4	153		
フタル酸ジシクロヘキシル-d4	153		
フタル酸-2-エチルヘキシル-d4	153		
アジピン酸-2-エチルヘキシル-d4	137		
フェナントレン-d10	188		
フルオランテン-d10	212		
クリセン-d4	240		

## 12.7. 検討事項

### 12.7.1. フタル酸エステル類の分析操作中の汚染防止策

#### 1) フタル酸エステル含有の実験用具の排除

実験器具及び用具をヘキサンに 16 時間以上浸漬し、そのヘキサンを GC/MS 測定を行い、フタル酸エステル成分を検出するものを使用禁止とした。

(例) ゴム手袋, 水道ホース, 塩ビシート, 塩ビタイル

#### 2) 洗浄法の基準化

使用器具はガラス製又は金属製とし、基準化した洗浄後に 250℃, 2 時間加熱(恒温槽内, モレキュラシーブスで精製した窒素でパージ)又はフタル酸エステル分析用ヘキサンで洗浄して使用。

基準洗浄法; カチオン系界面活性剤洗液に 16 時間浸漬し, 脱イオン水洗浄, 超音波(脱イオン水入り)洗浄, アセトン洗浄, 超純水洗浄の後, 乾燥

#### 3) GC 注入口セプタム

ヘキサンに浸漬洗浄後, 乾燥, 250℃ で加熱処理したものを GC に取りつけた後, 16 時間エージングして使用。

#### 4) GC 注入用シリンジ部の空気汚染の削減

オートサンプラー部に覆いをし, モレキュラシーブスを用いて精製した空気のパージした。

### 13. ベンゾフェノン及び4-ニトロトルエン分析法

#### 13.1. 分析法の概要

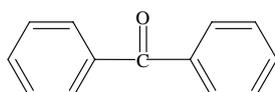
試料から蒸留抽出装置を用い、ヘキサンに捕集後、GC/MS(SIM)で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
ベンゾフェノン 4-ニトロトルエン	蒸留抽出(ヘキサン捕集) GC/MS(SIM)	1µg/kg

#### 13.2. 対象化合物の概要

##### 1) ベンゾフェノン

構造式：



化学式：C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O

分子量：182.22

化学名：diphenylmethanone

物理化学的性質

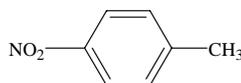
外 観：無色～淡黄色柱状結晶，ゼラニウム臭

融 点： 49 ， 26 ， 47 ， 沸 点：305.4 (760mmHg)

溶解性：水 <0.1g/100ml(25 )，エタノール，エーテル，クロロホルムに可溶

##### 2) 4-ニトロトルエン

構造式：



化学式：C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>

分子量：137.14

化学名：4-nitro toluene

物理化学的性質

外 観：黄色結晶，弱い苦扁桃の様な芳香

融 点：53～54 ， 沸 点：238 ， 蒸気圧：0.173Pa(65 )

溶解性：水 160ppm(20 )，

エタノール，ベンゼン，エーテル，クロロホルム，アセトンに可溶

### 13.3. 分析法フローチャート

#### 秤 取

- | 試料 10g(乾土相当量)
- | サロゲート<sup>\*1</sup> 0.02~0.2 $\mu$ g 添加

#### 蒸留抽出(Dean&Stark 抽出装置)

- | 水 250ml, 硫酸銅 5g
- | ヘキサン 5ml
- | 90 分加熱還流
- | 留液(ヘキサン層)分取
- | 内標準物質<sup>\*2</sup> 0.2 $\mu$ g 添加
- | 1ml まで窒素濃縮

#### GC/MS 定量

1 $\mu$ l 注入

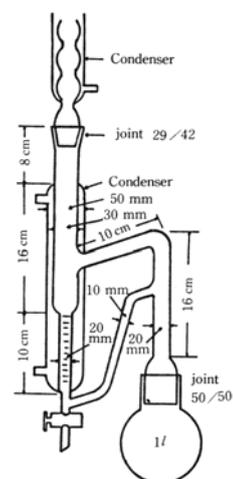


図 13.1 Dean&Stark 抽出装置

\*1 サロゲート：ニトロベンゼン-d5, ベンゾフェノン-d10

\*2 内標準物質：ピフェニル-d10, (ナフタレン-d8; チェック用)

### 13.4. 検量線

ベンゾフェノン, 4-ニトロトルエン及びサロゲートのベンゾフェノン-d10, ニトロベンゼン-d5 の標準品をヘキサンに溶解し, 1000 $\mu$ g/ml 標準原液を調製する。これらの標準原液を等量混合し, ヘキサンで希釈して 0.01~0.2 $\mu$ g/ml 溶液を数点調製する。内標準物質のピフェニル-d10 についても標準品をヘキサンに溶解し, 1000 $\mu$ g/ml 標準原液を調製し, ヘキサンで希釈して 0.01 $\mu$ g/ml 溶液を調製する。

各各標準溶液の 1ml を試験管にとり, これに内標準物質の 0.01 $\mu$ g/ml 溶液 20 $\mu$ l を加え検量線用標準溶液とする。各溶液の 1 $\mu$ l を GC/MS に注入しピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

### 13.5. 検出限界

検出限界 1 $\mu$ g/kg(ベンゾフェノン, 4-ニトロトルエンとも)

最小検出量 0.01ng, 注入量 1 $\mu$ l, 最終液量 1ml, 試料採取量 10g

### 13.6. 測定機器操作条件

機種(検出器) : GC/MS(SIM モード)

カラム : 5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム  
(例 : DB-5ms, 0.25mm $\times$ 30m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)

温度 : カラム 50 (1min) 20 /min 300

注入口 250, インターフェイス 280

ガス流量 : キャリヤー(He) 1.2ml/min

注入方式 : スプリットレス法(ページ開始時間 注入後 1min)

イオン化法 : EI

測定イオン : 表 13.1 参照

表 13.1 対象化合物の測定イオン

対象化合物	定量イオン (m/Z)	確認イオン (m/Z)
ベンゾフェノン	182	105
4-ニトロトルエン	137	107, 91
ベンゾフェノン-d10	192	
ニトロベンゼン-d5	82	
ビフェニル-d10	164	
ナフタレン-d8	136	

## 14. スチレン 2 及び 3 量体分析法

### 14.1. 分析法の概要

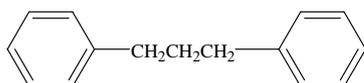
試料から蒸留抽出装置を用い、ヘキサンに捕集後、GC/MS(SIM)で測定する。

対象化合物	分析操作概略	検出限界
スチレン 2 量体 1,3-ジフェニルプロパン 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 スチレン 3 量体 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル) テトラリン(1)～(4)	蒸留抽出(ヘキサン捕集) GC/MS(SIM)	5µg/kg

### 14.2. 対象化合物の概要

#### 1) 1,3-ジフェニルプロパン(2 量体)

構造式：



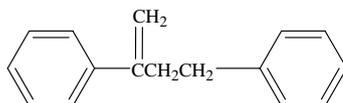
化学名：1,3-diphenyl propane

化学式：C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>

分子量：196.3

#### 2) 2,4-ジフェニル-1-ブテン(2 量体)

構造式：



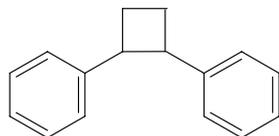
化学名：2,4-diphenyl-1-butene

化学式：C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>

分子量：208.3

#### 3) trans-1,2-ジフェニルシクロブテン(2 量体)

構造式：



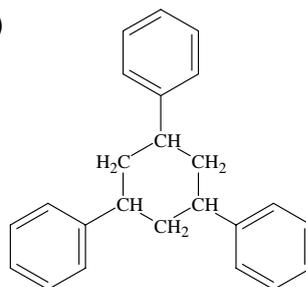
化学名：trans-1,2-diphenylcyclobutane

化学式：C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>

分子量：208.3

4) 2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン(3量体)

構造式：



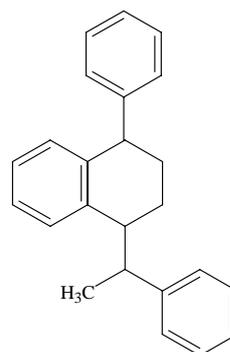
化学名：2,4,6-triphenyl-1-hexene

化学式：C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>

分子量：312.5

5) 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン(3量体)

構造式：



化学名：1-phenyl-4-(1'-phenylethyl)tetralin

化学式：C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>

分子量：312.5

14.3. 分析法フローチャート

**秤取**

試料 50g(乾土相当量)

**蒸留抽出**(Dean&Stark 抽出装置)

| 水 250ml, 硫酸銅 5g, 沸石

| ヘキサン 5ml

| 3時間加熱還流

| 留液(ヘキサン層)分取

内標準物質<sup>\*1</sup> 1~2μg 添加

**GC/MS 定量**

1μl 注入

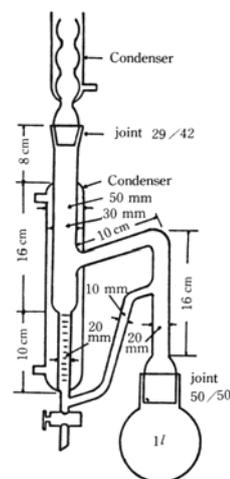


図 14.1 Dean&Stark 抽出装置

\*1 フェナントレン-d10, フルオランテン-d10, クリセン-d12

14.4. 検量線

スチレン 2 量体標準溶液<sup>\*2</sup> 及びスチレン 3 量体標準溶液<sup>\*3</sup> を等量混合し,ヘキサンで 5 倍に希釈する。これをさらに 6~100 倍に希釈した溶液を数点調製する。各々 10ml を試験管に取り,内標準物質の 20~40μg/ml ヘキサン溶液を 50ml 添加して検量線用標準溶液とする。各溶液の 1μl を GC/MS に注入しピーク面積比と濃度比から内標準法による検量線を作成する。

\*2 関東化学製, 3 成分合計で 10μg/ml 溶液(1,3-ジフェニルプロパン 0.66μg/ml, 2,4-ジフェニル-1-ブテン 8.38μg/ml, trans-1,2-ジフェニルシクロブタン 0.96μg/ml)

\*3 関東化学製, 3 成分合計で 10μg/ml 溶液(2,4,6-トリフェニル-1-ヘキセン 4.83μg/ml, 1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン(1) 1.32 μg/ml, (2) 2.28 μg/ml, (3) 0.63 μg/ml, (4) 0.69μg/ml)

14.5. 検出限界

検出限界 5 $\mu$ g/kg(各成分とも)

最小検出量 0.05ng, 注入量 1 $\mu$ l, 最終液量 5ml, 試料採取量 50g

14.6. 測定機器操作条件

機 種 : GC/MS(SIM モード)

カ ラ ム : 5%フェニルメチルポリシロキサン化学結合型キャピラリーカラム  
(例 : DB-5ms, 0.25mm $\times$ 30m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)

温 度 : カラム 100 (3min) 10 /min 280 (10min)

注入口 250, インターフェイス 280

ガス流量 : キャリヤー(He) 1ml/min

注入方式 : スプリットレス法(パージ開始時間 注入後 1min)

イオン化法 : EI

測定イオン : 表 14.1 参照

表 14.1 測定対象化合物の測定イオン

測定対象化合物	定量イオン (m/Z)	確認イオン (m/Z)	強度比率 (%)
1,3-ジフェニルプロパン	92	196	29
2,4-ジフェニル-1-ブテン	91	208	10
1,2-ジフェニルシクロブタン	104	208	2
2,4,6-トリフェニル 1-ヘキセン	91	207	9
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン (1)	129	207	71
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン 異性体(2)	129	207	72
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン 異性体(3)	129	207	85
1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン 異性体(4)	129	207	131
フェナントレン-d10	188		
フルオランテン-d10	212		
クリセン-d12	240		