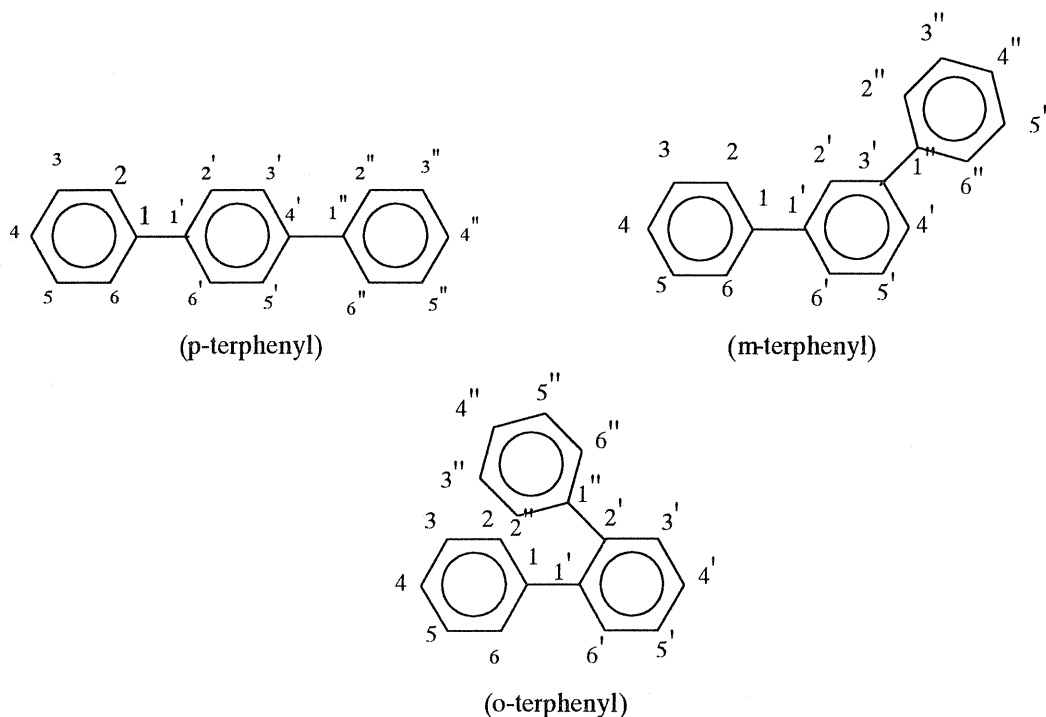


ポリ塩化ターフェニル (PCT)

【対象物質及び化学式】

ポリ塩化ターフェニル (PCT)



(1 ~ 14個 Cl原子 : p-体1951, m-体3155, o-体3043, 合計8149異性体)

【物性】

分子量 : ターフェニル : 230.31, 1 塩化物 : 264.75, 2 塩化物 : 299.20, 3 塩化物 : 333.64,
4 塩化物 : 368.09, 5 塩化物 : 402.53, 6 塩化物 : 436.98, 7 塩化物 : 471.42,
8 塩化物 : 505.87, 9 塩化物 : 540.31, 10 塩化物 : 574.76, 11 塩化物 : 609.20,
12 塩化物 : 643.65, 13 塩化物 : 678.09, 14 塩化物 : 712.54

§ 1 分 析 法

本分析法は、水質試料は、固相ディスクで抽出後、Gel Permeation Chromatography (GPC) 及びシリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップし、底質・生物試料は、アセトン抽出後、室温アルカリ分解、硫酸洗浄を行った後、GPC及びシリカゲルカートリッジカラムでクリーンアップし、高分解能GC/MS (HR-GC/MS) を用いて定量する方法であり、ポリ塩化ナフタレン (PCNs) 及びポリ塩化ビフェニル (PCBs) との同時分析が可能である。

試験法

【試料の採取及び保存】「化学物質環境調査試料採取要領」に従う。前処理操作は試料採取後、速やかに行う。

【試料の前処理】

〔水質：固相ディスク法〕

試料水1Lを2Lの分液ロートに採取し、サロゲート化合物標準液 ($0.2\mu\text{g/ml}$) を正確に $5\mu\text{l}$ 添加した後、約10分間振とうする（注1）。予めコンディショニングした固相ディスク（C18-FF, 90mm）に試料水を通水（通液速度約100ml/min）する（注2）。更に、試料水1Lを先の2Lの分液ロートに採取し、約10分間振とうし、固相ディスクに通水する。この通水操作を合計5回行う（通液総量5L）。

通水終了後、ガラスファンネルと固相ディスクを精製水20mlで2回洗浄した後、5秒程度の強い減圧と常圧に戻す操作を数回繰り返して、固相ディスク及びガラスサポートベースに付着した水滴を除去する（注3）。

固相ディスク及びガラス繊維ろ紙をソックスレー抽出装置に装着し、トルエン約150mlを加え、6時間以上ソックスレー抽出を行う（注4）。抽出終了後、冷却管部及び抽出部を少量のトルエンで数回洗浄し、洗浄液は抽出液に合わせる。

水分を十分取り除いた試料容器と2Lの分液ロートとガラスファンネルはトルエンで洗い込み（注5）、先のソックスレー抽出液と合わせる。

抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、200mlのナス型フラスコに移して、ロータリーエバポレータを用いた減圧濃縮をヘキサンの添加を繰り返し、溶媒をヘキサンに置換する（注6）。最終的に約0.5mlまで減圧濃縮して、試料抽出液を得る。

〔底質・生物：アセトン抽出法〕

湿泥試料約20g（乾泥換算試料量として10g相当、注7）又は生物試料20gを100mlの遠心分離管に採取し、精秤する。底質試料は遠心分離（3,000rpm、10分）した後、遠沈管を転倒させ、間隙水をできるだけ除去する。サロゲート化合物標準液 ($0.2\mu\text{g/ml}$) を正確に $5\mu\text{l}$ 添加し混合する。アセトン50mlを加えた後、密栓して10分間振とうした後、10分間超音波抽出する。遠心分離（3,000rpm、10分）を行い、得られたアセトン抽出液は、ガラス繊維ろ紙GF/Cでろ過し、200mlのナス型フラスコに移す。残渣にアセトン50mlを加え、振とう（注8）・超音波抽出・遠心分離操作を繰り返し、得られた抽出液はGF/Cでろ過し、先の抽出液と合わせる。抽出液にエタノールを20ml加えロータリーエバポレータを用いて約25mlまで減圧濃縮（注9、10）し、試料抽出液を得る。

【試料液の調製】

下記①～⑥に示すクリーンアップ操作を組み合わせて、試料液を精製する。

〔水質〕

試料抽出液をGPC処理（③項参照、注11）を行った後、シリカゲルカートリッジカラム（④項参照）によるクリーンアップを行い、ロータリーエバポレータを用いて約0.2mlまで減圧濃縮し、測定用内標準液 ($0.2\mu\text{g/ml}$) を正確に $5\mu\text{l}$ 加えた後、窒素ガスを吹き付けて0.1mlまで濃縮し、測定用バイアル瓶にパスツールピペットを用いて移す（注12）。

〔底質・生物〕

試料抽出液を室温アルカリ分解（①項参照）、硫酸洗浄（②項参照）、GPC処理（③項参照）を行った後、シリカゲルカートリッジカラム（④項参照、注13）によるクリーンアップを行い、ロータリーエバポレータを用いて約0.2mlまで減圧濃縮し、測定用内標準液 ($0.2\mu\text{g/ml}$) を正確に $5\mu\text{l}$ 加えた後、窒素ガスを吹き付けて0.1mlまで濃縮し、測定用バイアル瓶にパスツールピペットを用いて移す（注12）。

クリーンアップ操作の詳細を下記に示す。

①室温アルカリ分解

試料抽出液（エタノール溶液25ml）に1N KOH／エタノール溶液25mlを加え、室温で暗所に1時間放置する（注14）。

アルカリ分解液をエタノール10ml及びヘキサン60mlで洗い込み、予め精製水50ml加えた250mlの分液ロートに移し、分液ロートを10分間振とうする。十分静置後、ヘキサン抽出液を予め5%塩化ナトリウム溶液30mlを加えた250mlの分液ロートに移す。アルカリ分解液は、ヘキサン50mlを用いて再度振とう抽出し、得られたヘキサン抽出液は、先のヘキサン抽出液と合わせ、穏やかに振とうして洗浄する（注15）。ヘキサン抽出液は、再度5%塩化ナトリウム溶液20mlを用いて再度振とう洗浄する。得られたヘキサン抽出液は、200mlのトールビーカーに移して無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

②硫酸洗浄

無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した試料液（ヘキサン溶液、約100ml）を少量のヘキサンを用いて乾燥した250mlの分液ロートに移し（注16）、濃硫酸10mlを加え、振とうする（注17）。分液により硫酸層を除去した後、更に濃硫酸5mlを加え振とう洗浄する。この操作を硫酸相が着色しなくなるまで繰り返す。洗浄後、ヘキサン試料液は、予め5%塩化ナトリウム溶液30mlを加えた250mlの分液ロートに移し（注18）、穏やかに振とうして洗浄する（注19）。ヘキサン試料液は、再度5%塩化ナトリウム溶液20mlを用いて再度振とう洗浄する。得られたヘキサン試料液は、200mlのトールビーカーに移して無水硫酸ナトリウムを用いて脱水する。

③GPC処理

試料液（ヘキサン溶液）を200mlのナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレータを用いて約0.5ml以下まで減圧濃縮する（注20）。濃縮液はシリンジフィルターでろ過し、アセトンで洗い込み、窒素ガスで2mlまで濃縮した後（注21）、GPC装置（注22）に注入し、14～18分の分画を分取する（注23）。なお、2mlまで濃縮したときに沈殿物が析出した場合には、遠心分離により沈殿物をGPCにできるだけ注入しないようにする。また、分取開始前及び分取終了の度に、テトラヒドロフラン（THF）／トルエン（1：1）2mlをGPC装置に注入し、GPCカラムを洗浄する。

分取した試料液は、0.5mlまで減圧濃縮し、ヘキサン5mlを添加してロータリーエバポレータを用いて約0.5mlまで減圧濃縮する。再度ヘキサン5mlを添加して0.5mlまで再濃縮し、アセトンを除去する（注24）。

GPC装置の操作条件は、下記のとおりである。

カラム：昭和電工 CLNpak PAE-2000 AC（プレカラム：PAE-G AC）

ラインフィルター：ジーエルサイエンス テフロン製ラインフィルター（注25）

移動相及び流速：シクロヘキサン／アセトン（5：95） 4 ml/min（注26）

カラム温度：40℃

注入量：2 ml（サンプルループ容量：2 ml）

サイクルタイム：30min（洗浄時間を含めると1時間）

検出器：紫外吸収検出器（UV：330nm）または示差屈折検出器（IR）

④シリカゲルカートリッジカラムクロマトグラフィー

予めヘキサン10mlで洗浄したシリカゲルカートリッジカラム（注27）にKD濃縮器用受器（20ml）をセットした後、試料液をカラムに負荷（注28）し、液面をカラムベッドまで下げてから、ヘキサンで濃縮容器及びカラム壁面を洗いながら試料をカラムに負荷し、ヘキサン15mlで溶出する。

⑤フロリジルカートリッジカラムクロマトグラフィー

予めヘキサン10mlで洗浄したフロリジルカートリッジカラム（注27）にKD濃縮器用受器（20ml）をセットした後、試料液をカラムに負荷（注28）し、液面をカラムベッドまで下げてから、ヘキサンで濃縮容器及びカラム壁面を洗いながら試料をカラムに負荷し、ヘキサン15mlで溶出する。

⑥シリカゲルクロマトグラフィー（活性S-1，3g）（注29）

ワコーゲルS-1を130℃で一夜活性化後、3gを内径10mmのカラムクロマト管にヘキサンで湿式充填し、ヘキサンで洗浄後、無水硫酸ナトリウムを約2cm積層する。受器に200mlのナス型フラスコをセットした後、試料液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、少量のヘキサンで数回濃縮容器及びカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷し、1%ジクロロメタン/ヘキサン150mlで目的物質を溶出する。

【空試料液の調製】

〔水質試料〕（注30）

200mlの分液ロートに精製水100mlを入れ、サロゲート化合物標準液（ $0.2\mu\text{g/ml}$ ）を正確に $5\mu\text{l}$ 添加した後約10分間振とうし、ディスクに通液する。更に精製水100mlを使用した分液ロートに入れ、約10分間振とうし、ディスクに通液する（通液総量200ml）。以下、【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試料液とする。

〔底質・生物試料〕

試料を用いないで、【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

1～5 塩化ターフェニルの標準品をそれぞれヘキサンに溶解し、 $1000\mu\text{g/ml}$ の標準原液を作成する。それぞれの標準溶原液を段階液にヘキサンで希釈して $0.2\mu\text{g/ml}$ の混合標準溶液を作成する。また、PCT（和光純薬製）はヘキサンで $10\mu\text{g/ml}$ 程度の溶液を調整し、PCTの確認用として使用する。

サロゲート物質として使用する Decachlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{12}$ をヘキサンに溶解し、 $0.2\mu\text{g/ml}$ のサロゲート物質標準液を作成する。

内部標準として使用する p-ターフェニル- d_{14} をヘキサンに溶解し、 $0.2\mu\text{g/ml}$ の内部標準液を作成する。

【測定】

〔GC/MSの条件〕（注31）

使用カラム : キャピラリーカラム（注32）

①液相：5% Phenyl Methylpolysiloxane（J&W社、DB-5HT）

膜厚： $0.1\mu\text{m}$ 長さ、内径：15m × 0.25mm

カラム昇温条件 : ①70℃（2分）→10℃/分→200℃→5℃/分→320℃（15分）

注入法 : スプリットレス法 注入口温度：270℃ 注入量： $1\mu\text{L}$

流速：1.2ml/min（ヘリウム：定流量） パージ開始時間：1.5分

インタフェース部：ダイレクトカップリング（300℃）

イオン化条件 : イオン化電圧：45eV（EI） イオン化電流：700 μA イオン源温度：270℃

測定条件 : 分解能：10,000 加速電圧：10kV イオンマルチプライヤ電圧：1.2kV

測定法 : SIM法

[モニターイオン]

対象物質	m/z	
	定量イオン	確認イオン
ターフェニル	230.1096	231.1129
1 塩化ターフェニル	264.0706	266.0682
2 塩化ターフェニル	298.0316	300.0289
3 塩化ターフェニル	331.9926	333.9899
4 塩化ターフェニル	367.9509	365.9537
5 塩化ターフェニル	401.9119	403.9091
6 塩化ターフェニル	435.8729	437.8700
7 塩化ターフェニル	469.8339	471.8310
8 塩化ターフェニル	505.7920	503.7949
9 塩化ターフェニル	539.7530	537.7559
1 0 塩化ターフェニル	573.7141	575.7112
1 1 塩化ターフェニル	607.6751	609.6722
1 2 塩化ターフェニル	643.6332	641.6361
1 3 塩化ターフェニル	677.5942	675.5971
1 4 塩化ターフェニル	711.5552	713.5523
p-ターフェニル-d14	244.1974	
Decachlorobiphenyl - ¹³ C ₁₂	509.7229	511.7199

[検量線]

1) 標準品が入手可能な1～5塩化ターフェニルの場合

感度係数法(RF)により試料を定量する。5段階以上の標準液（最小は分析法の検出限界の3倍程度）1 μLを測定し、次式からRFを求める。RFの相対標準偏差が、15%以下の場合は、平均RFを用いて試料を定量する。毎測定時の試料測定前に、検量線の間濃度の標準液を測定して感度係数法で定量し、得られた定量値が注入標準液濃度の±15%以内であるなら、平均RFをそのまま用いて試料を定量する。±15%を外れた場合は、全ての標準液を測定し直して新たな平均RFを求めて試料の定量を行う。

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times Cs}$$

ここで、
As : 対象物質の測定イオンのピーク面積
Ais : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積
Cis : 検量線標準液中のサロゲート物質質量 (ng)
Cs : 検量線標準液中の対象物質質量 (ng)

2) 標準品が入手不可能な6～14塩化ターフェニルの場合

製品PCT（和光純薬製）を用いて、感度係数法(RF)により試料を定量する。5段階以上の標準液（最小は分析法の検出限界の3倍程度）1 μLを測定し、次式から製品PCT中の各異性体（6～14塩素）の面積比 (Sn) を求める。

$$Sn = \frac{An \times Cis}{Ais \times CsT}$$

ここで、
An : 各異性体の測定イオン（塩素数n）のピーク面積

Ais : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis : 検量線標準液中のサロゲート物質質量 (ng)

CsT : 検量線標準液中の製品PCT質量 (ng)

$$CBn = \frac{Sn}{\sum_{n=6}^{14} Sn}$$

ここで、

CBn : 各異性体の製品PCT中の含有率

Sn : 製品PCT中の各異性体 (n=6~14) の面積比

CBnの平均値 (CbnAv) を求め、次式により、PCT製品中に含まれる異性体の検量線RFを求める。RFの相対標準偏差が、15%以下の場合は、平均RFを用いて試料を定量する。毎測定時の試料測定前に、検量線の間濃度の標準液を測定して感度係数法で定量し、得られた定量値が注入標準液濃度の±15%以内であるなら、平均RFをそのまま用いて試料を定量する。±15%を外れた場合は、全ての標準液を測定し直して新たな平均RFを求めて試料の定量を行う。

$$RF = \frac{As \times Cis}{Ais \times CsT \times CbnAv}$$

ここで、

As : 対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis : 検量線標準液中のサロゲート物質質量 (ng)

CsT : 検量線標準液中の対象物質質量 (ng)

〔定 量〕

本分析法では、次の方法で塩素数毎の異性体(1~14CT)濃度および総PCT濃度を求める。定量は、同一塩素数の対象物質の定量イオン (通常分子イオン) のイオン強度に大きな差がないとして、標準液 (又は製品PCT) に含まれる同一塩素数の全異性体の平均RFを用いて、その塩素数の対象物質濃度を計算する。

〔計 算〕

RFを用いて、次式から検出量(ng)を求める。

$$\text{検出量(ng)} = \frac{As \times Cis}{Ais \times RF}$$

ここで、

As : 対象物質の測定イオンのピーク面積

Ais : サロゲート物質の測定イオンのピーク面積

Cis : 試料に添加したサロゲート物質質量(ng)

$$\text{濃度(pg/L、pg/g-dry、pg/g)} = \frac{\text{検出量(ng)} \times 1000}{W}$$

ここで、

W : 試料採取量 (L、g-dryあるいは g)

【装置検出限界】

本分析に用いた GC/MS の装置検出限界(IDL)を以下に示す (注 33)。

	IDL(ng/ml)	濃縮率 (倍)	IDL 試料濃度換算値(ng/L)
4-monochloro-o-terphenyl	0.135	50000	0.0027
4-monochloro-p-terphenyl	0.151	50000	0.0030
2,5-dichloro-o-terphenyl	0.270	50000	0.0054
2,5-dichloro-m-terphenyl	0.092	50000	0.0018
2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl	0.079	50000	0.0016
2,4,6-trichloro-p-terphenyl	0.158	50000	0.0032
2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl	0.172	50000	0.0034
2,4,4",6-tetrachloro-p-terphenyl	0.177	50000	0.0035
2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl	0.113	50000	0.0023

【検出限界及び定量限界】

本分析法の検出限界及び定量限界を以下に示す。

	水質(ng/L)		底質(ng/g)	生物(ng/g)
	検出限界	定量限界	検出限界	検出限界
4-monochloro-o-terphenyl	0.023	0.077	0.029	0.0078
4-monochloro-p-terphenyl	0.013	0.045	0.019	0.026
2,5-dichloro-o-terphenyl	0.021	0.071	0.019	0.016
2,5-dichloro-m-terphenyl	0.016	0.052	0.019	0.016
2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl	0.023	0.075	0.021	0.016
2,4,6-trichloro-p-terphenyl	0.022	0.072	0.0091	0.0078
2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl	0.024	0.081	0.017	0.020
2,4,4",6-tetrachloro-p-terphenyl	0.026	0.088	0.019	0.020
2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl	0.024	0.081	0.020	0.021

【試薬・器具】

1～5 塩化ターフェニル：ULTRA Scientific 製

PCT：和光純薬製

o-, m-, p-ターフェニル：和光純薬製

p-ターフェニル-d14：CIL 製

Decachlorobiphenyl-¹³C₁₂：CIL 製

トルエン残留農薬試験用 3000, エタノール残留農薬試験用 3000, ヘキサン残留農薬試験用 3000, シクロヘキサン残留農薬試験用 3000：関東化学製

アセトン残留農薬試験用 2000, メタノール残留農薬試験用 2000：和光純薬製

水酸化カリウム特級：ナカライテスク製

無水硫酸ナトリウム残留農薬試験用：関東化学製

シリカゲルカートリッジカラム：Supelclean LC-Si 6ml Glass Tube, 1g (SUPELCO社製)

フロリジルカートリッジカラム：Supelclean Florisil 6ml Glass Tube, 1g (SUPELCO社製)

ワコーゲル S-1 (PCB用)：和光純薬製

エムボアディスク C18FF (90mm)：Empore 製

ガラス繊維ろ紙 GB-140 (90mm)：ADVANTEC 製

シリンジフィルター PURADISK25GD(1 μm, GMF-150), ガラス繊維ろ紙 GF/C (47mm)：Whatman 製

精製水：MILLIPORE Mili-Q gradient A10

振とう器：分液ロートの振とうや底質・生物からの抽出に用いる。

超音波洗浄器：底質・生物試料の超音波照射に用いる。

遠心分離機：底質・生物試料の抽出液の分離に用いる。

マグネチックスターラー及び磁気攪拌子（テフロン被覆）：室温アルカリ分解に用いる。

マイクロシリンジ（10 μ L）：サロゲート化合物及び内標準液の添加に用いる。

注射筒（5ml）：試料のろ過等に用いる。

カラムクロマト管（10mm ϕ x30cm、G2ガラスフィルター付き）：アセトンで洗浄し、熱風乾燥後、ヘキサンで洗浄して用いる。

試料採取瓶（共栓付き全ガラス製）、分液ロート（2L、250ml）、トールピーカー（200ml）、ナス型フラスコ（200ml）、共栓付き三角フラスコ（100ml）、スピッツ型共栓付き試験管（10ml）、KD濃縮器用受器（20ml）、パスツールピペット：アセトンで洗浄し、乾燥して用いる。長時間試料液を取り扱うガラス器具は、褐色が望ましい。

ソックスレー抽出器：全ガラス製、抽出用には円筒ろ紙サイズ28mm用、洗浄用にはウレタンフォーム抽出用を用いる。

GPCカラム：昭和電工 CLNpak PAE-2000 AC（プレカラム：PAE-G AC）

テフロン製ラインフィルター（オシネ型：ジーエルサイエンス社製、プレカラムの前に装着する）

減圧装置及び減圧ろ過装置：固相抽出時の減圧及び底質・生物試料アルカリ分解液のろ過に用いる。

固相抽出装置：エムボアディスク吸引マニホールド（90mm ϕ 固相ディスク対応）

* 注 解

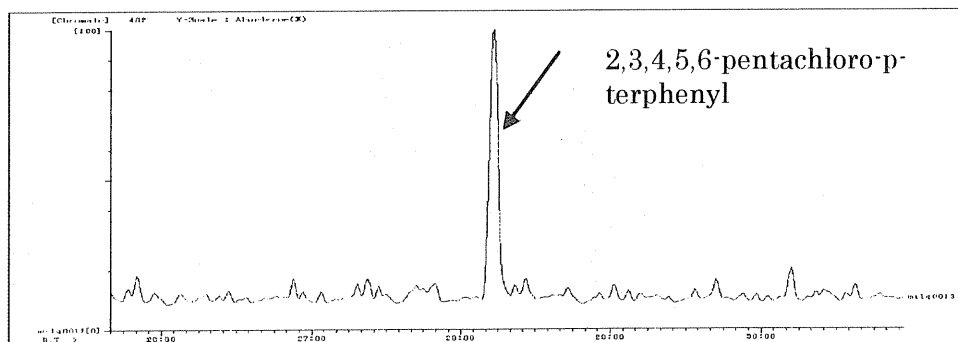
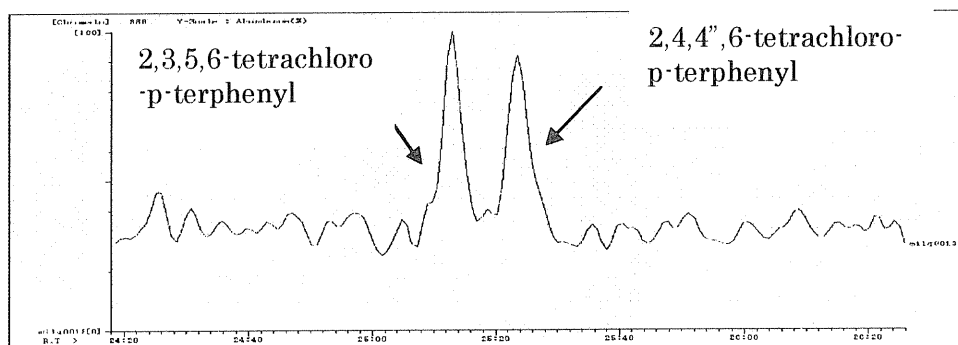
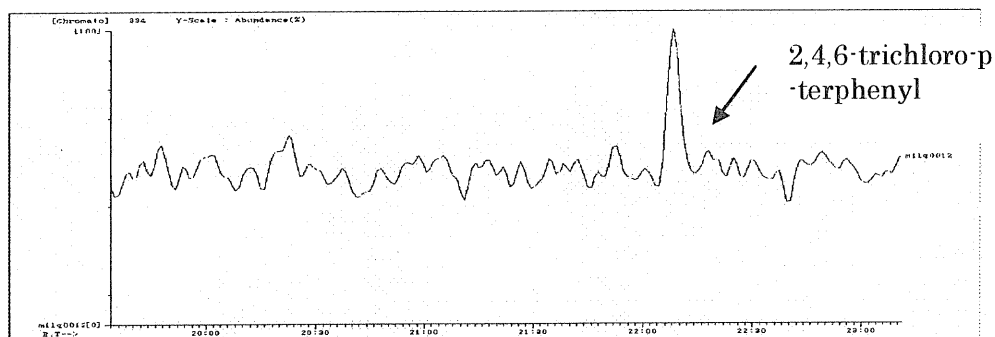
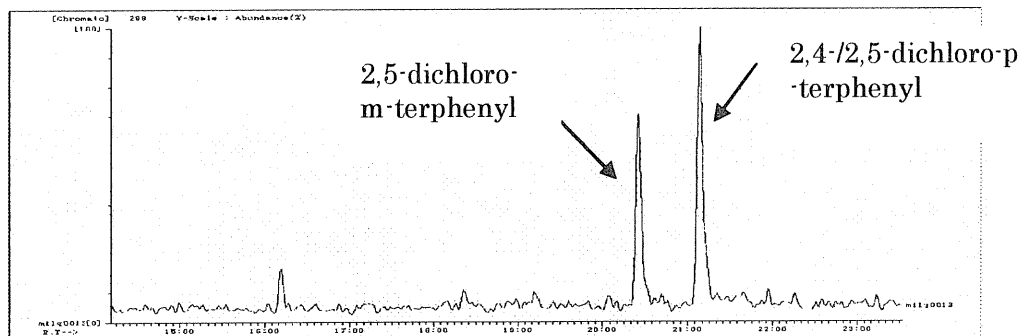
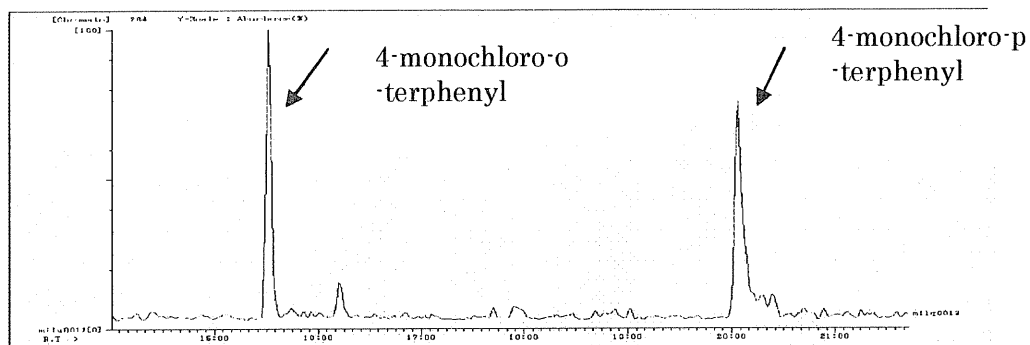
- 1) サロゲート化合物の添加は、試料1L単位で行い、最終的に試料水5Lを固相抽出する。なお、5L以上の試料水を抽出したい場合は、5L毎に固相ディスクとガラス繊維ろ紙を交換する。サロゲート化合物及び測定用内標準の添加量及び試料液の濃縮量は、試料中濃度、GC/MSの感度等の状況に応じて適宜変更して良い。
- 2) 固相ディスクとガラス繊維ろ紙は、予めアセトンに浸漬して洗浄した後、ソックスレー抽出装置を用いてトルエンで6時間以上洗浄する。洗浄後、アセトンに浸漬してトルエンを除去した後、固相ディスクは風乾により、ガラス繊維ろ紙等は、加熱乾燥によりアセトンを除去する。固相ディスクのコンディショニングは、最初にメタノールを滴下して固相ディスクを膨潤させ、次に固相ディスクの上にガラス繊維ろ紙を重ねてさらにメタノールを滴下し湿潤させる。次に、トルエン10ml $\times$ 3回、アセトン10ml $\times$ 3回、メタノール10ml $\times$ 3回、精製水50ml $\times$ 3回通水し、活性化する。SSが特に多い試料の場合は、予めガラス繊維ろ紙でろ過したろ液を固相ディスクに通水し、ガラス繊維ろ紙と固相ディスクを併せてソックスレー抽出を行う。
- 3) 通気脱水を行うと、大気からの汚染を受ける可能性があるため、短時間に減圧・常圧操作を繰り返して、ろ過器等に付着した過剰な水分を除去する。
- 4) ダイオキシン類の分析法では16時間となっている。固相ディスク及びろ紙をソックスレー抽出装置に装着し、抽出部にトルエンを満たした状態で、15時間（例えば夜間）程度放置し、その後に、6時間抽出する方法を行うことにより十分な回収率が得られる。トルエンの使用量は使用するソックスレー抽出装置により異なるが、使用量は一定としてブランク値の変動を避ける。抽出時の循環数は、6~10回/時程度を目安とする。
- 5) PCTは一般に疎水性であり、懸濁物質に吸着して存在する。試料容器内や分液ロート内に残存した懸濁物質から目的物質を溶出する目的で溶媒洗浄操作を行う。トルエンで洗浄する場合は、残存する水分が抽出率を下げる可能性があるため、転倒等により容器内の水分を予め除去しておく。
- 6) ヘキサンを用いて再濃縮することにより、抽出液中に残存するトルエンを除去する。トルエンが残存すると、GPC及びシリカゲルカラムクロマトグラフィーの溶離パターンが変動する場合がある。

- 7) 予め水分含量を測定しておき、乾泥として10gに相当する量を採取する。
- 8) 遠沈管中の残渣は、振とう操作、ホモジナイズ操作等のみでは完全に混合しないため、ステンレス製スパーテル等を用いて十分に攪拌、分散させてから抽出する。
- 9) エタノールは、アセトン除去し、濃縮時の突沸を防止する目的で加える。エタノールが約25ml残存する量まで濃縮する。
- 10) 25mlのエタノール溶液とし、後のアルカリ分解操作には1N KOH/エタノール溶液25mlを添加するため、アルカリ分解時のKOH濃度は0.5Nとなる。
- 11) 清浄な試料では省略しても差し支えない。
- 12) ノナン溶液ではピーク形状が悪化し、添加回収率が大きく変動したため注入溶媒をヘキサンとした。
- 13) フロリジルカートリッジカラムを使用しても良い。夾雑物の多い試料では活性シリカゲルカラム (3 g) を使用する。
- 14) 分解中、時々振り混ぜる。
- 15) ヘキサン抽出液中に混入した塩基性成分、グリセリド、エタノール等を除去する目的で行う。激しく振とうするとエマルジョンが生成する場合があるので、手で軽く振とうする。
- 16) 硫酸洗浄は危険な操作なので水分の混入による発熱、漏洩等に十分注意する必要がある。脱水時に用いた無水硫酸ナトリウムが混入すると、硫酸洗浄時にエマルジョンを生成しやすくなるので、混入は避ける。
- 17) 最初の洗浄時に強く振とうするとエマルジョンが生成して、分液が困難となるため、手で軽く振とうする。エマルジョンの生成が収まった場合は、10分間の機械振とうを行う。脂肪量の多い生物試料では、5回程度の洗浄が必要となる。
- 18) 濃硫酸が混入すると、次の水洗操作で濃硫酸に含まれる成分がヘキサン層に抽出されてくることや発熱の危険もあるため、ヘキサン抽出液は別の分液ロートに移す。
- 19) ヘキサン抽出液中に混入した硫酸、酸性成分等を除去する目的で行う。激しく振とうするとエマルジョンが生成する場合があるので、手で軽く振とうする。
- 20) 移動相 (シクロヘキサン/アセトン(5:95)) と性質の異なる溶媒を注入するとGPCの保持時間が乱れるため、ヘキサンの残存量を0.5ml以下とした。
- 21) 固形物は、配管の詰まりを生じるばかりでなく、カラムの劣化の原因となる。底質中の単体硫黄は、抽出液をアセトンに希釈した際に結晶として沈殿する。単体硫黄は、アルカリ分解時に分解され、GPCでも18~20minの分画に溶出するため、本分析法では妨害とならないが、アルカリ分解を省略した場合には、多量の硫黄結晶が生ずるため、銅チップ処理、ろ過等の操作を行う必要が生じる。
- 22) 市販の高速液体クロマトグラフ (HPLC) が使用できる。移動相の流速が大きいため、余熱ループを設けて、移動相の温度をカラム温度と同じにするのが望ましい。
オートサンプラーを用いる場合は、全量注入は困難なため、実注入量を測定し、補正する。
- 23) カラムの劣化の程度、装置の仕様により、保持時間は変化するので、予め溶離パターンをチェックする必要がある。今回の操作条件では、PCTは14.25~16.5minに溶出した。同じ条件でPCBsは14.5~16.25min、PCNsは16~18minに溶出することから、今回の添加回収試験では14~18minを分取することとした。夾雑物の多い試料では、それぞれの分画を分取することが望ましい。
- 24) アセトンが残存するとカラムクロマトの分離が乱れるので、十分に留去する。
- 25) カラムの劣化、配管の詰まりを防止するため、ラインフィルターをプレカラムの前に装着する。
カラムが詰まった場合は、ラインフィルターを交換または逆洗する。
操作中は、ヘッド圧の変動を監視し、ヘッド圧が上昇し、回復しない場合は、ラインフィルターの洗浄・交換を行い、更にプレカラムの交換の可否を判断する。
- 26) 移動相の溶媒を変更する場合は、移動相流速を1 ml/min程度に落としてから行う。移動相溶媒を変更するたびにカラムの理論段数が5%程度低下するので注意が必要である。
- 27) カラムは、ロットによって溶離パターンが変化する場合があるので、予め、溶離パターン、コンタミネーション及び妨害物質の有無等を必ず確認しておくこと。

- 28) パスツールピペットを用いると良い。
- 29) 夾雑物の量が多く、カートリッジカラム処理ではクリーンアップが困難な場合に使用する。
- 30) 精製水中にも微量の対象物質が存在する可能性があること、また、固相ディスク法では食塩等の添加剤が不要のため、ディスク、溶出溶媒等、室内空気汚染等に起因するブランク値のみ評価する目的で、少量の精製水をブランク試料水として用いる。
- 31) 使用機種は、日本電子JMS MS-700D (GC : HP6890) である。
- 32) DB-1HT (J&W, 15m, 0.1 μ m, 0.25mm) 、DB-5MS (J&W, 20m, 0.18 μ m, 0.18m) 、BPX (SG E, 15m, 0.25 μ m, 0.2mm) 等のカラムでも分析可能である。
- 33) 装置検出限界 (IDL) は、平成11年度年度第16回環境科学セミナー「分析法開発時におけるIDL算定基準の具体案」に従い、以下のとおり算出し、測定時の代表的なクロマトグラムを示した。

	4-monochloro- o-terphenyl	2,5-dichloro- o-terphenyl	4-monochloro- p-terphenyl	2,5-dichloro- m-terphenyl	2,4/2,5- dichloro-p- terphenyl
試料量 (L)	5	5	5	5	5
最終液量 (ml)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
注入液濃度 (ng/ml)	1	1	1	1	1
装置注入量 (μ l)	1	1	1	1	1
結果 1	0.97	1.08	1.44	1.20	1.22
結果 2	0.93	0.77	1.49	1.14	1.18
結果 3	0.87	1.12	1.37	1.10	1.13
結果 4	1.01	0.95	1.30	1.10	1.13
結果 5	1.01	1.06	1.46	1.12	1.21
結果 6	0.94	0.80	1.30	1.11	1.12
結果 7	1.08	1.02	1.32	1.21	1.12
標準偏差	0.070	0.139	0.078	0.047	0.040
IDL (pg)	0.135	0.270	0.151	0.092	0.079
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.0027	0.0054	0.0030	0.0018	0.0016
平均 (pg)	1.0	1.0	1.4	1.1	1.2
CV (%)	7.15	14.3	5.62	4.14	3.49

	2,4,6- trichloro-p- terphenyl	2,3,5,6- tetrachloro-p- terphenyl	2,4,4'',6- tetrachloro-p- terphenyl	2,3,4,5,6- pentachloro-p- terphenyl
試料量 (L)	5	5	5	5
最終液量 (ml)	0.1	0.1	0.1	0.1
注入液濃度 (ng/ml)	1	1	1	1
装置注入量 (μ l)	1	1	1	1
結果 1	1.34	1.30	1.46	1.48
結果 2	1.31	1.37	1.58	1.56
結果 3	1.35	1.26	1.49	1.42
結果 4	1.42	1.25	1.41	1.37
結果 5	1.18	1.28	1.43	1.42
結果 6	1.24	1.16	1.34	1.45
結果 7	1.24	1.10	1.32	1.44
標準偏差	0.082	0.088	0.091	0.058
IDL (pg)	0.158	0.172	0.177	0.113
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.0032	0.0034	0.0035	0.0023
平均 (pg)	1.3	1.2	1.4	1.4
CV (%)	6.29	7.08	6.36	4.02



61) 検出限界及び定量限界は「化学物質分析法開発マニュアル(案)」(昭和 62 年 3 月)に定められた方法に従い、以下のように算出した。

物質名: 4-monochloro-o-terphenyl
水質

設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.018	0.050	0.11
標準偏差(δR)	0.0018	0.0030	0.0052
検出力(Dn)	0.0067	0.0077	0.0088
検出力D(ng/L)	0.0077		
検出限界(D3)	0.023		
定量限界(D10)	0.077		
不偏分散(Fd)	8.03		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.12	0.12
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.045	0.044
標準偏差(Sc)	1.87	0.50
検出限界(DL)	0.029	0.0078
95%信頼区間LCL _{DL}	0.019	0.0050
95%信頼区間UCL _{DL}	0.065	0.017

物質名: 4-monochloro-p-terphenyl
水質

設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.024	0.070	0.13
標準偏差(δR)	0.0014	0.0037	0.0019
検出力(Dn)	0.0038	0.0068	0.0028
検出力D(ng/L)	0.0045		
検出限界(D3)	0.013		
定量限界(D10)	0.045		
不偏分散(Fd)	1.82		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.067	0.067
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.055	0.054
標準偏差(Sc)	1.19	1.67
検出限界(DL)	0.019	0.026
95%信頼区間LCL _{DL}	0.012	0.017
95%信頼区間UCL _{DL}	0.041	0.058

物質名: 2,5-dichloro-o-terphenyl
水質

設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.018	0.044	0.12
標準偏差(δR)	0.0024	0.0010	0.0060
検出力(Dn)	0.0087	0.0029	0.0097
検出力D(ng/L)	0.0071		
検出限界(D3)	0.021		
定量限界(D10)	0.071		
不偏分散(Fd)	6.22		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.11	0.11
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.044	0.047
標準偏差(Sc)	1.24	1.01
検出限界(DL)	0.019	0.016
95%信頼区間LCL _{DL}	0.012	0.010
95%信頼区間UCL _{DL}	0.043	0.035

物質名: 2,5-dichloro-m-terphenyl
水質

設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.022	0.069	0.12
標準偏差(δR)	0.0016	0.0026	0.0038
検出力(Dn)	0.0047	0.0048	0.0063
検出力D(ng/L)	0.0052		
検出限界(D3)	0.016		
定量限界(D10)	0.052		
不偏分散(Fd)	5.37		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.079	0.079
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.055	0.055
標準偏差(Sc)	1.24	1.01
検出限界(DL)	0.019	0.016
95%信頼区間LCL _{DL}	0.012	0.010
95%信頼区間UCL _{DL}	0.043	0.035

物質名: 2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl
水質

設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.021	0.060	0.11
標準偏差(δR)	0.002498	0.0026	0.0055
検出力(Dn)	0.0077	0.0055	0.0093
検出力D(ng/L)	0.0075		
検出限界(D3)	0.023		
定量限界(D10)	0.075		
不偏分散(Fd)	4.86		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.113	0.113
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.065	0.055
標準偏差(Sc)	1.32	1.02
検出限界(DL)	0.021	0.016
95%信頼区間LCL _{DL}	0.013	0.010
95%信頼区間UCL _{DL}	0.046	0.035

物質名 : 2,4,6-trichloro-p-terphenyl

水質			
設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.021	0.057	0.12
標準偏差(δ R)	0.0025	0.0026	0.0050
検出力(Dn)	0.0077	0.0057	0.0081
検出力D(ng/L)	0.0072		
検出限界(D3)	0.022		
定量限界(D10)	0.072		
不偏分散(Fd)	3.92		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.108	0.108
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.055	0.060
標準偏差(Sc)	0.58	0.50
検出限界(DL)	0.0091	0.0078
95%信頼区間LCL _{DL}	0.006	0.005
95%信頼区間UCL _{DL}	0.020	0.017

物質名 : 2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl

水質			
設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.018	0.060	0.12
標準偏差(δ R)	0.0026	0.0037	0.0045
検出力(Dn)	0.0093	0.0078	0.0073
検出力D(ng/L)	0.0081		
検出限界(D3)	0.024		
定量限界(D10)	0.081		
不偏分散(Fd)	3.02		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.121	0.121
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.053	0.059
標準偏差(Sc)	1.09	1.27
検出限界(DL)	0.017	0.020
95%信頼区間LCL _{DL}	0.011	0.013
95%信頼区間UCL _{DL}	0.038	0.044

物質名 : 2,4,4',6-tetrachloro-p-terphenyl

水質			
設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.016	0.061	0.11
標準偏差(δ R)	0.0027	0.0035	0.0048
検出力(Dn)	0.011	0.0072	0.0082
検出力D(ng/L)	0.0088		
検出限界(D3)	0.026		
定量限界(D10)	0.088		
不偏分散(Fd)	3.12		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.132	0.132
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.055	0.063
標準偏差(Sc)	1.18	1.24
検出限界(DL)	0.019	0.020
95%信頼区間LCL _{DL}	0.012	0.012
95%信頼区間UCL _{DL}	0.041	0.043

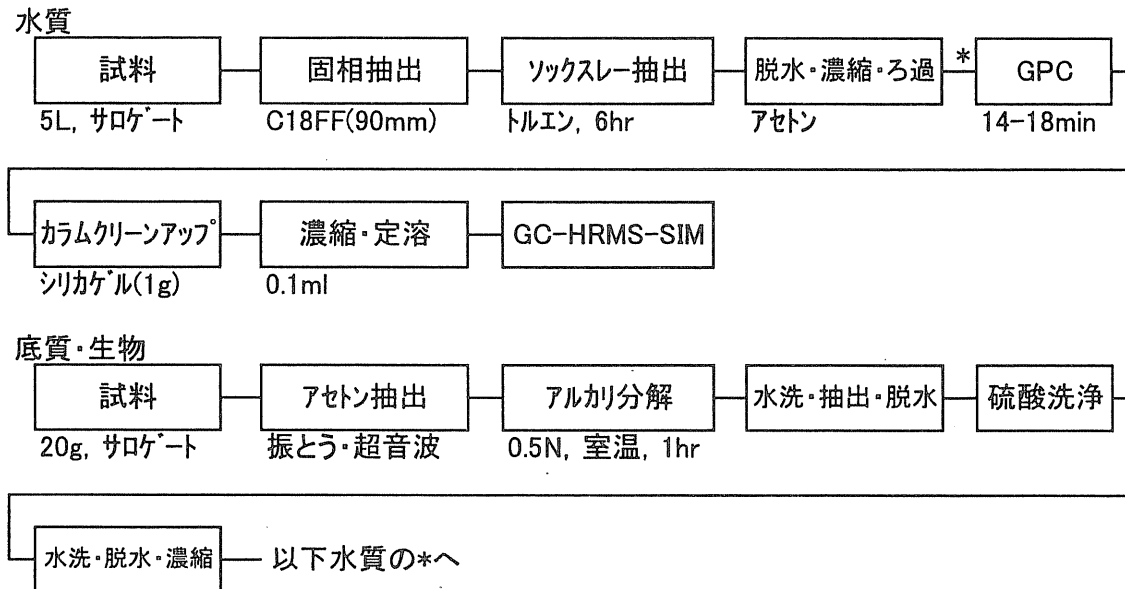
物質名 : 2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl

水質			
設定値(ng/L)	0.04	0.08	0.12
応答値(X)	0.017	0.060	0.12
標準偏差(δ R)	0.0023	0.0049	0.0033
検出力(Dn)	0.0085	0.011	0.0054
検出力D(ng/L)	0.0081		
検出限界(D3)	0.024		
定量限界(D10)	0.081		
不偏分散(Fd)	2.10		

	底質	生物
検出限界推定値(ng/g)	0.122	0.122
試料濃度(ng/g)	0.050	0.050
分析値(X)	0.063	0.067
標準偏差(Sc)	1.27	1.33
検出限界(DL)	0.020	0.021
95%信頼区間LCL _{DL}	0.013	0.013
95%信頼区間UCL _{DL}	0.044	0.046

§ 2 解 説

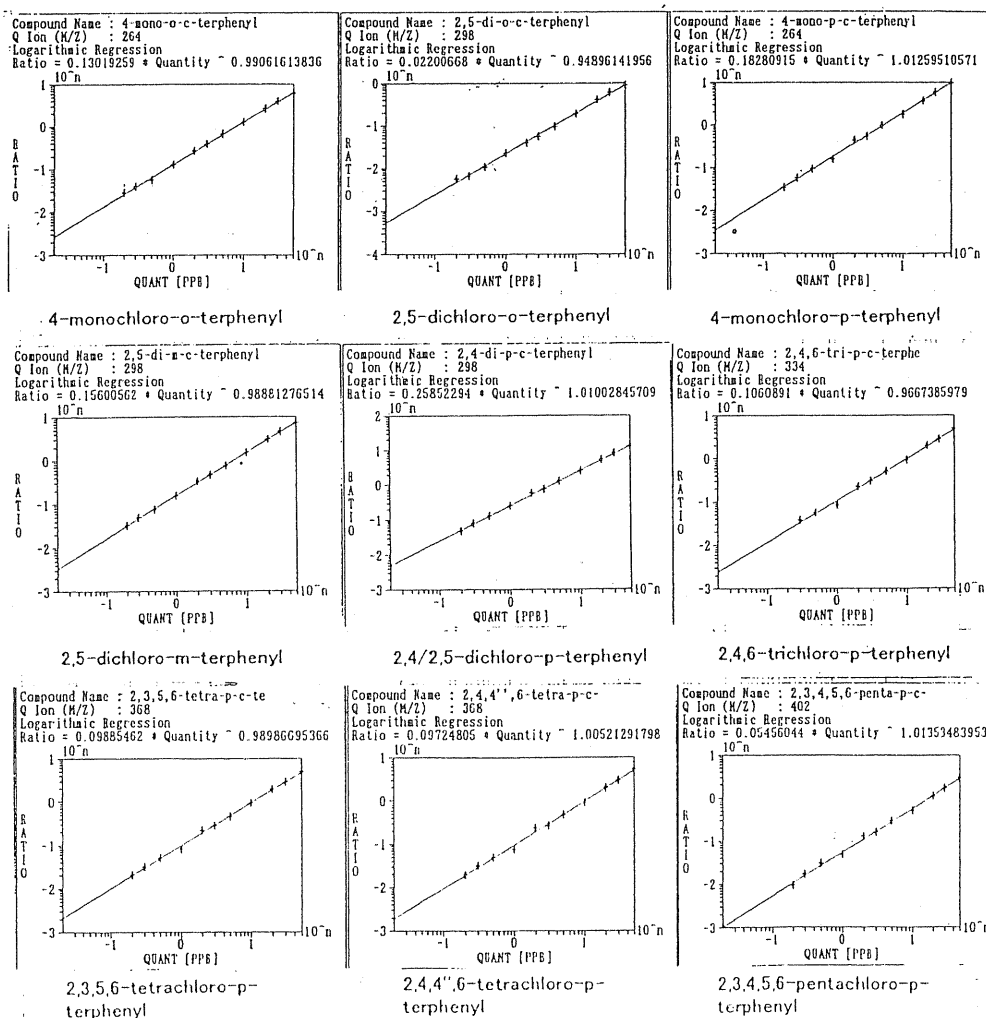
【分析法フローチャート】



【分析法の検討】

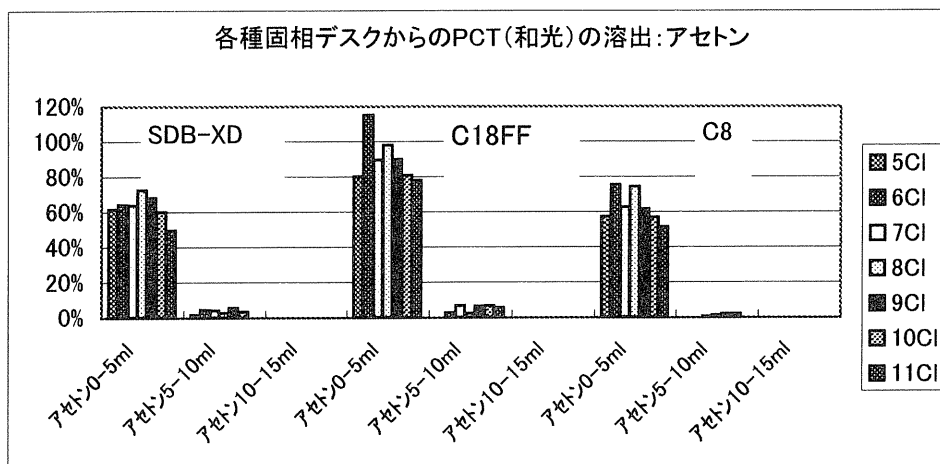
1. 検量線

下記に代表的な検量線(0.2-50ng/ml)を示す。



2. 固相ディスクの検討

3種類の固相ディスク(47mm)についてアセトンで溶出溶媒として比較したが、回収率が最も良かったC18FFを固相材として採用した。実際の分析では、ダイオキシン類の分析法との互換性を考慮し、また、PCNsとPCBsの同時分析法の検討で良好な結果が得られたトルエンを用いたソックスレー抽出法で溶出した。



3. シリカゲル・フロリジルカラムからの溶出パターン

市販のカートリッジカラムはメーカーやロットにより溶出パターンが異なることがあるため必ず事前に確認する必要がある。

	シリカゲルカートリッジ(1g)			フロリジルカートリッジ(1g)		
	ヘキサン0-5ml	ヘキサン5-10ml	ヘキサン10-15ml	ヘキサン0-5ml	ヘキサン5-10ml	ヘキサン10-15ml
4-monochloro-o-terphenyl	0	92	2	92	6	0
2,5-dichloro-o-terphenyl	0	77	8	103	9	0
4-monochloro-p-terphenyl	1	82	3	8	86	3
2,5-dichloro-m-terphenyl	1	90	2	93	4	0
2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl	0	83	2	70	24	0
2,4,6-trichloro-p-terphenyl	8	82	0	83	10	0
2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl	15	75	0	12	79	9
2,4,4',6-tetrachloro-p-terphenyl	80	25	0	86	13	1
2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl	48	48	0	40	47	1

活性S-1シリカゲル(3g)	ヘキサン 150ml	1%ジクロロメ	2%ジクロロメ	3%ジクロロメ	5%ジクロロメ	10%ジクロロ
		タン/ヘキサン 150ml	タン/ヘキサン 150ml	タン/ヘキサン 150ml	タン/ヘキサン 100ml	メタン/ヘキサ ン100ml
Deca-CB- ₁₃ C ₁₂	86	0	0	0	0	0
o-terphenyl	0	0	0	92	19	0
p-terphenyl	0	0	3	70	10	0
m-terphenyl	0	0	0	65	19	0
4-monochloro-o-terphenyl	0	0	83	19	0	0
2,5-dichloro-o-terphenyl	0	0	59	33	3	0
4-monochloro-p-terphenyl	0	0	45	28	0	0
2,5-dichloro-m-terphenyl	0	2	88	3	0	0
2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl	0	0	84	4	0	0
2,4,6-trichloro-p-terphenyl	0	19	76	0	0	0
2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl	0	32	58	0	0	0
2,4,4',6-tetrachloro-p-terphenyl	0	84	48	0	0	0
2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl	0	74	17	0	0	0
tetradeca-chloro-o-terphenyl	92	0	0	0	0	0
tetradeca-chloro-p-terphenyl	86	0	0	0	0	0
tetradeca-chloro-m-terphenyl	85	0	0	0	0	0

4. GPCからの溶出パターン

PCTは14.25～16.5minに溶出したが、PCB(14.5～16.25min)とPCN(16～18min)の同時分析を前提に14～18minを分取することとした。

GPC	14.25- 14.5mi n	14.5- 14.75 min	14.75- 15min min	15- 15.25 min	15.25- 15.5min min	15.5- 15.75 min	15.75- 16min min	16- 16.25 min	16.25- 16.5mi n
o-terphenyl	0	0	29	59	14	4	0	0	0
p-terphenyl	0	0	0	0	15	40	12	4	0
m-terphenyl	0	0	0	0	1	21	40	13	4
4-monochloro-o-terphenyl	0	6	61	32	8	2	0	0	0
2,5-dichloro-o-terphenyl	0	20	69	19	5	0	0	0	0
4-monochloro-p-terphenyl	0	0	0	0	3	32	22	6	2
2,5-dichloro-m-terphenyl	0	0	12	54	15	5	2	0	0
2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl	0	0	1	25	44	9	3	1	0
2,4,6-trichloro-p-terphenyl	0	0	12	57	17	6	2	0	0
2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl	0	0	8	49	16	5	2	1	0
2,4,4',6-tetrachloro-p-terphenyl	0	0	22	42	7	3	1	0	0
2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl	0	0	6	47	18	5	2	1	0
tetradeca-chloro-o-terphenyl	7	89	12	0	0	0	0	0	0
tetradeca-chloro-p-terphenyl	29	61	0	0	0	0	0	0	0
tetradeca-chloro-m-terphenyl	33	71	0	0	0	0	0	0	0

5. 低濃度添加回収試験

サロゲート法による低濃度添加回収試験の結果を表に示す。

物質名	試料	試料量	添加量(ng)	測定回数	回収率(%)	変動係数(%)
4-monochloro-o-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	44	2.3
			0.4	4	63	4.5
			0.6	4	95	9.0
	河川水	5L	0.5	7	50	13
	海水	5L	0.5	7	60	16
	底質	20g	1	7	89	21
	生物	20g	1	7	88	5.6
4-monochloro-p-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	59	6.1
			0.4	4	87	5.0
			0.6	4	108	1.5
	河川水	5L	0.5	7	63	14
	海水	5L	0.5	7	75	15
	底質	20g	1	7	113	10
	生物	20g	1	7	108	15
2,5-dichloro-o-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	44	5.8
			0.4	4	54	4.8
			0.6	4	98	9.5
	河川水	5L	0.5	7	53	14
	海水	5L	0.5	7	67	17
	底質	20g	1	7	87	9.0
	生物	20g	1	7	93	5.1
2,5-dichloro-m-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	55	6.4
			0.4	4	75	3.7
			0.6	4	94	5.5
	河川水	5L	0.5	7	64	14
	海水	5L	0.5	7	81	17
	底質	20g	1	7	112	11
	生物	20g	1	7	109	9.3

2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	52	8.9
			0.4	4	75	2.9
			0.6	4	94	9.2
	河川水	5L	0.5	7	62	13
	海水	5L	0.5	7	74	16
	底質	20g	1	7	119	11
2,4,6-trichloro-p-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	52	11
			0.4	4	72	2.7
			0.6	4	97	3.6
	河川水	5L	0.5	7	66	11
	海水	5L	0.5	7	76	15
	底質	20g	1	7	118	4.9
2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	44	6.5
			0.4	4	75	12
			0.6	4	98	7.2
	河川水	5L	0.5	7	52	6.5
	海水	5L	0.5	7	57	13
	底質	20g	1	7	112	10
2,4,4'',6-tetrachloro-p-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	39	13
			0.4	4	76	11
			0.6	4	93	5.9
	河川水	5L	0.5	7	54	8.7
	海水	5L	0.5	7	59	13
	底質	20g	1	7	119	10
2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl	精製水	5L	0.2	4	43	8.4
			0.4	4	75	16
			0.6	4	98	5.0
	河川水	5L	0.5	7	54	11
	海水	5L	0.5	7	64	12
	底質	20g	1	7	133	10
	精製水	5L	0.2	4	43	8.4
			0.4	4	75	16
			0.6	4	98	5.0
	河川水	5L	0.5	7	54	11
	海水	5L	0.5	7	64	12
	底質	20g	1	7	133	10

6. 分解性スクリーニング試験

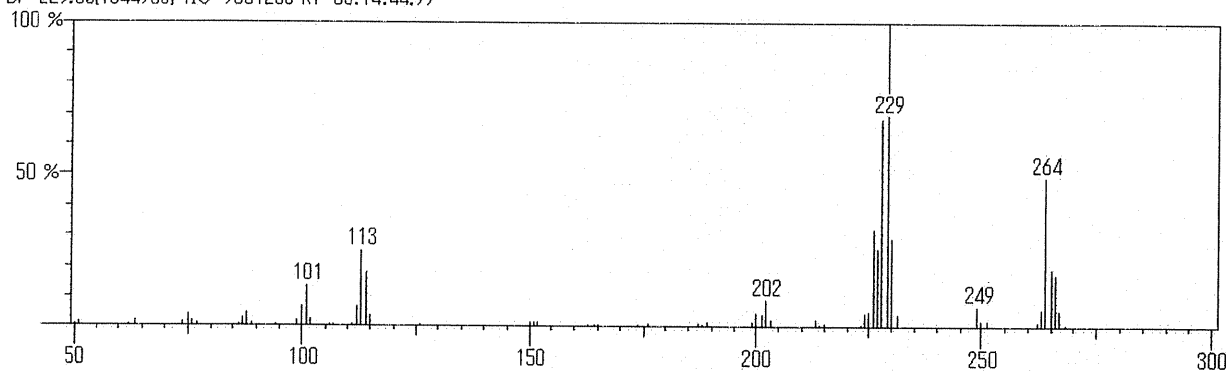
所定の方法により測定した結果を下表に示すが、分解は認められなかった。

物質名	pH	初期濃度 (mg/L)	1時間放置後の 残存率(%)	5日間放置後の残存率(%)	
				暗所	明所
4-monochloro-o-terphenyl	5	5	108	102	
	7	5	103	88	92
	9	5	99	94	
4-monochloro-p-terphenyl	5	5	94	84	
	7	5	92	76	91
	9	5	101	85	
2,5-dichloro-o-terphenyl	5	5	94	93	
	7	5	85	89	88
	9	5	87	89	
2,5-dichloro-m-terphenyl	5	5	93	89	
	7	5	81	87	89
	9	5	87	89	
2,4/2,5-dichloro-p-terphenyl	5	5	92	99	
	7	5	84	99	107
	9	5	87	107	
2,4,6-trichloro-p-terphenyl	5	5	89	89	
	7	5	88	90	92
	9	5	91	90	
2,3,5,6-tetrachloro-p-terphenyl	5	5	104	99	
	7	5	99	106	82
	9	5	109	104	
2,4,4'',6-tetrachloro-p-terphenyl	5	5	84	99	
	7	5	90	103	105
	9	5	94	108	
2,3,4,5,6-pentachloro-p-terphenyl	5	5	90	91	
	7	5	88	94	85
	9	5	91	91	

7. マススペクトル

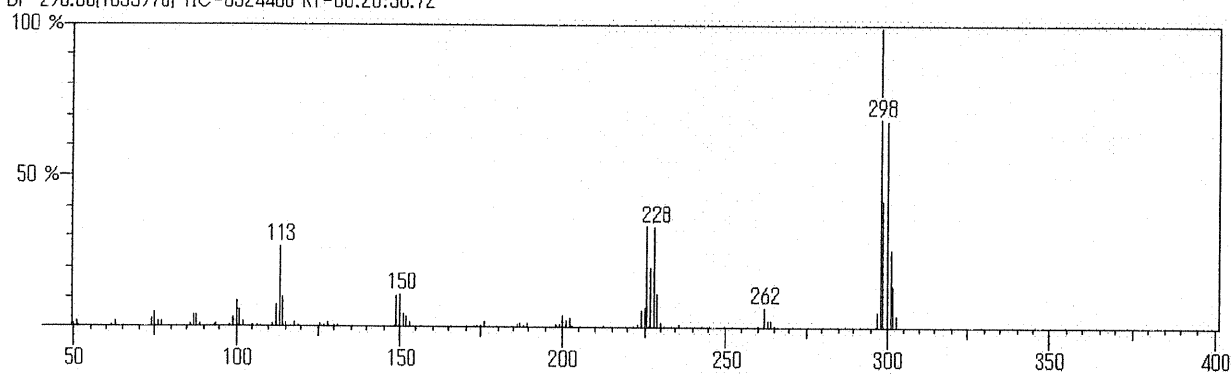
4-mono-chloro-o-terphenyl

BP=229.00[1644960] TIC=9361200 RT=00:14:44.99



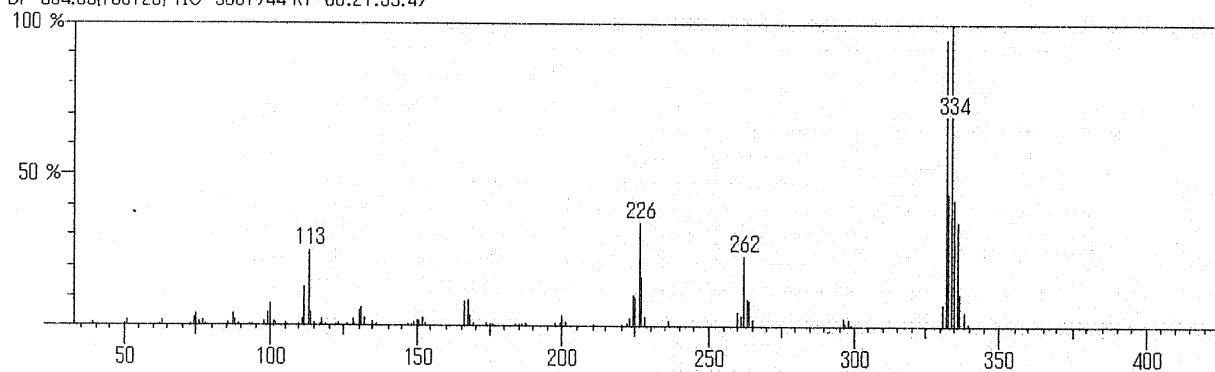
2,4-di-chloro-p-terphenyl

BP=298.00[1033976] TIC=6324488 RT=00:20:30.72



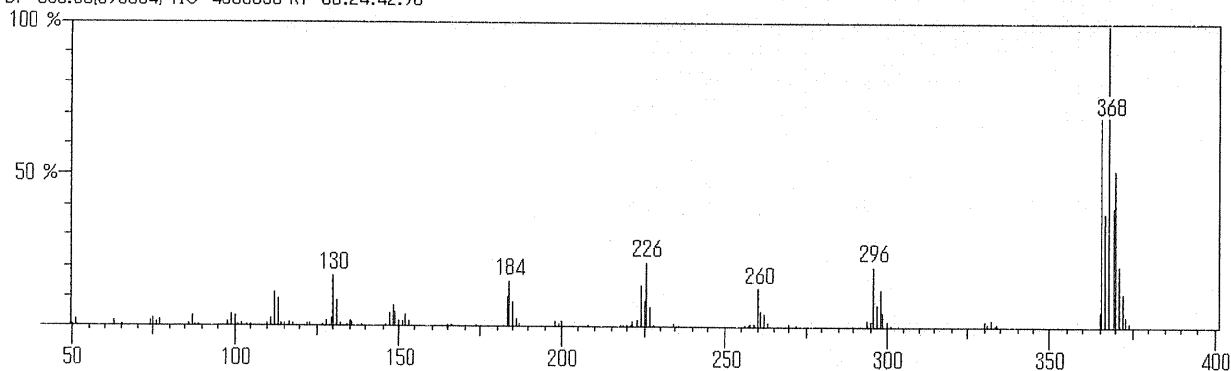
2,4,6-tri-chloro-p-terphenyl

BP=334.00[780720] TIC=5687944 RT=00:21:35.49



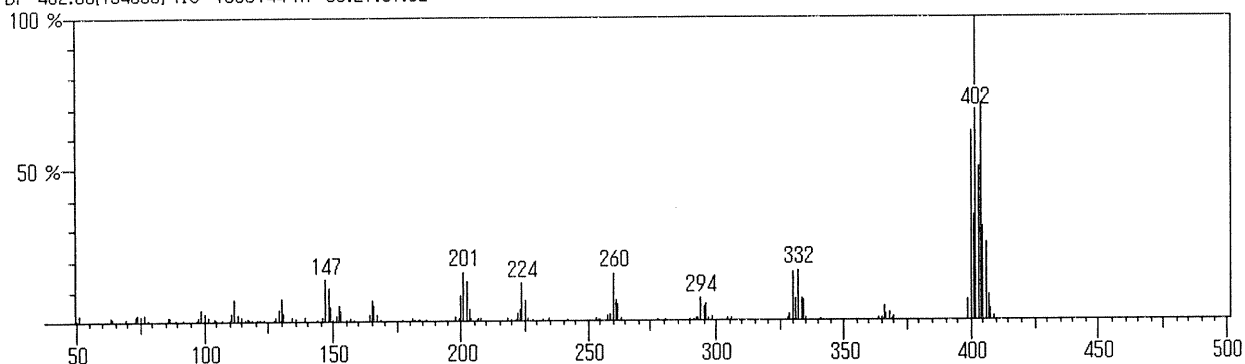
2,3,5,6-tetra-chloro-pterphenyl

BP=368.00[590384] TIC=4506056 RT=00:24:42.96



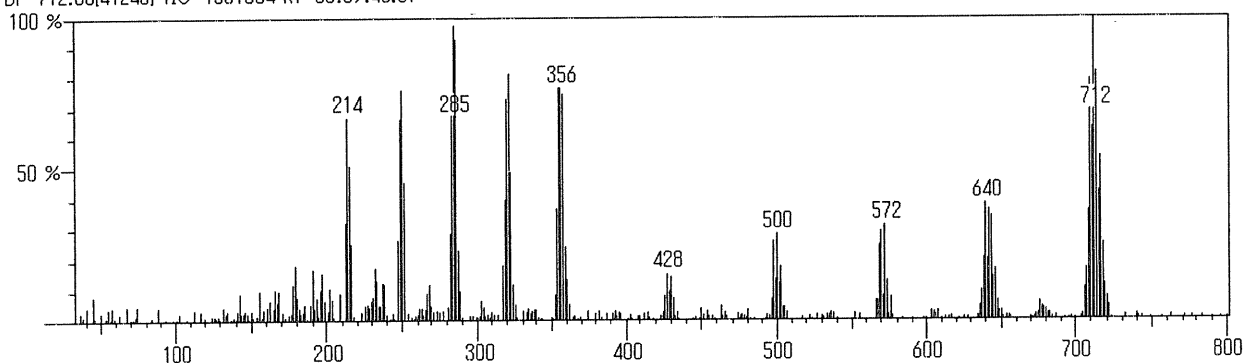
2,3,4,5,6-penta-chloro-p-terphenyl

BP=402.00[154856] TIC=1366144 RT=00:27:37.82



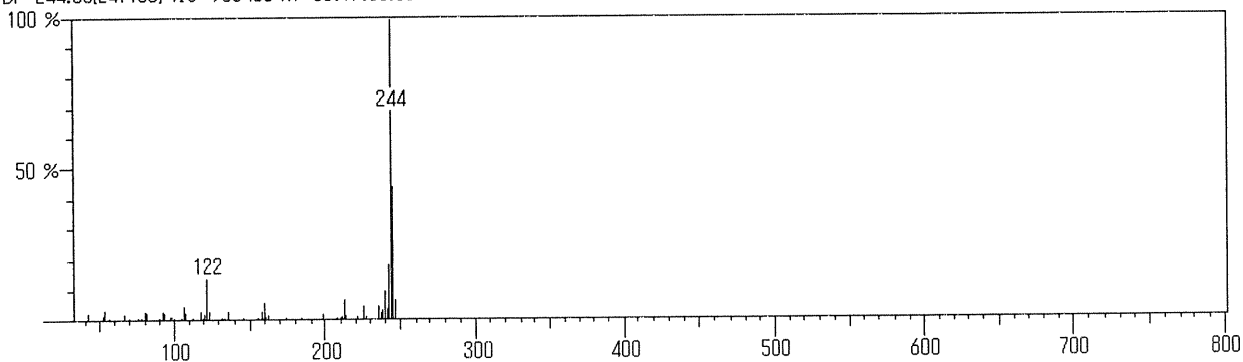
tetradeca-chloro-o/-m/-p-terphenyl

BP=712.00[41240] TIC=1581864 RT=00:39:46.67



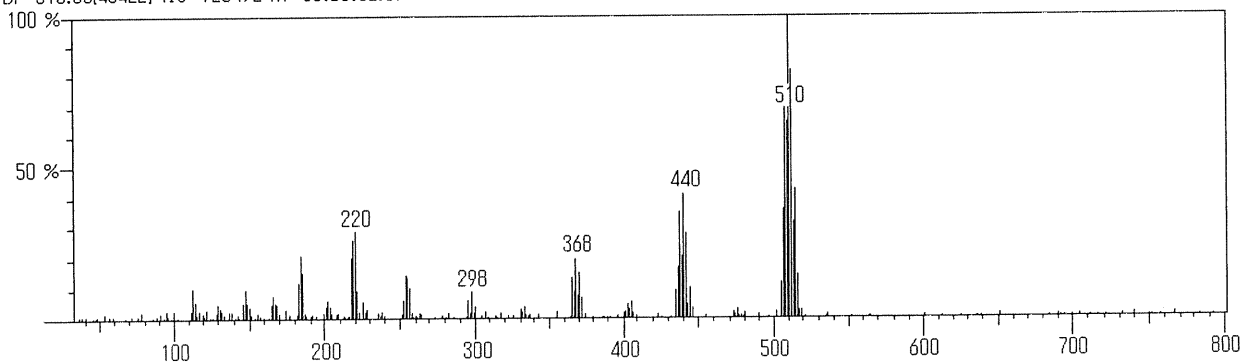
p-terphenyl-d14

BP=244.00[247183] TIC=930483 RT=00:19:58.03



Decachlorobiphenyl-¹³C₁₂

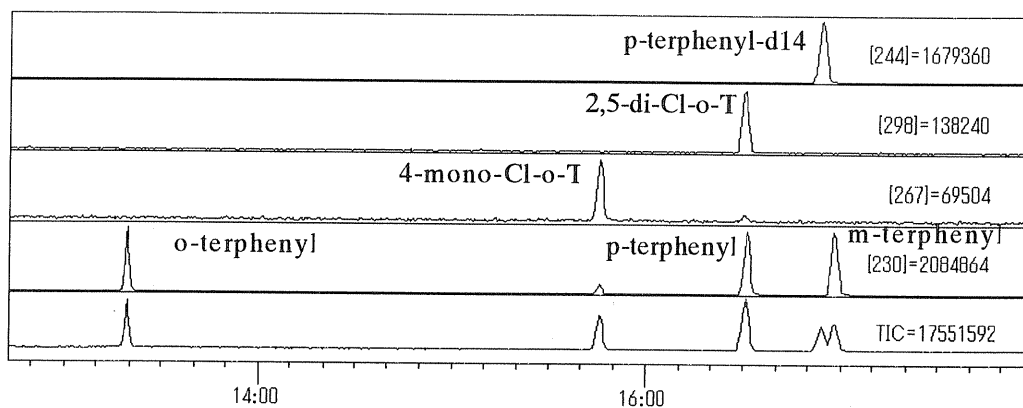
BP=510.00[45422] TIC=725492 RT=00:26:32.59



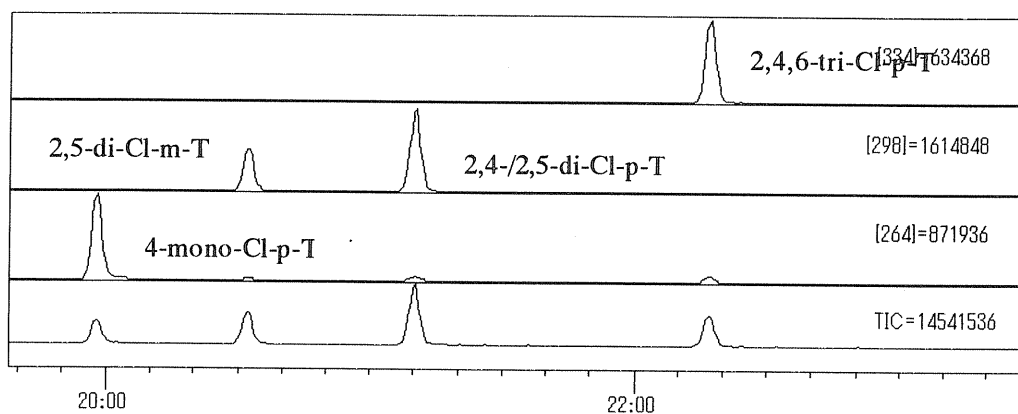
8. 標準物質のSIM クロマトグラム

DB-1HT の分離状況を示す。DB-5HT も同様の分離を示す。

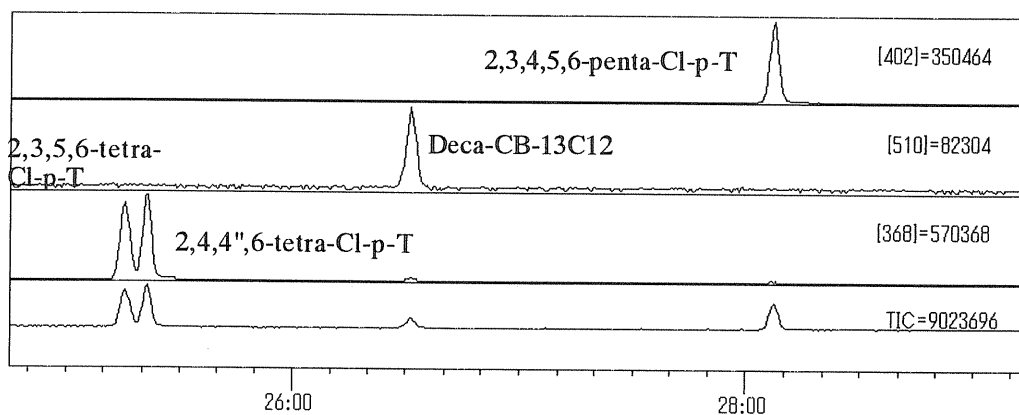
omp-T,1-5,14-CT 0.5ug/ml DB-1HT 15m



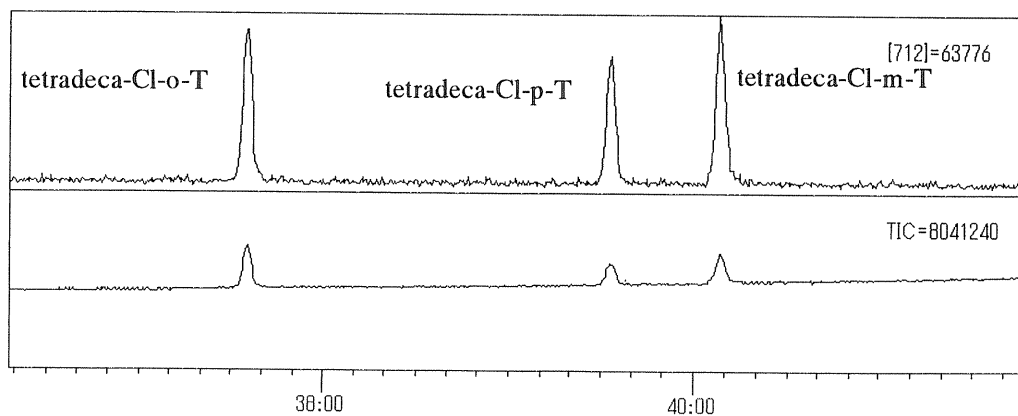
omp-T,1-5,14-CT 0.5ug/ml DB-1HT 15m



omp-T,1-5,14-CT 0.5ug/ml DB-1HT 15m

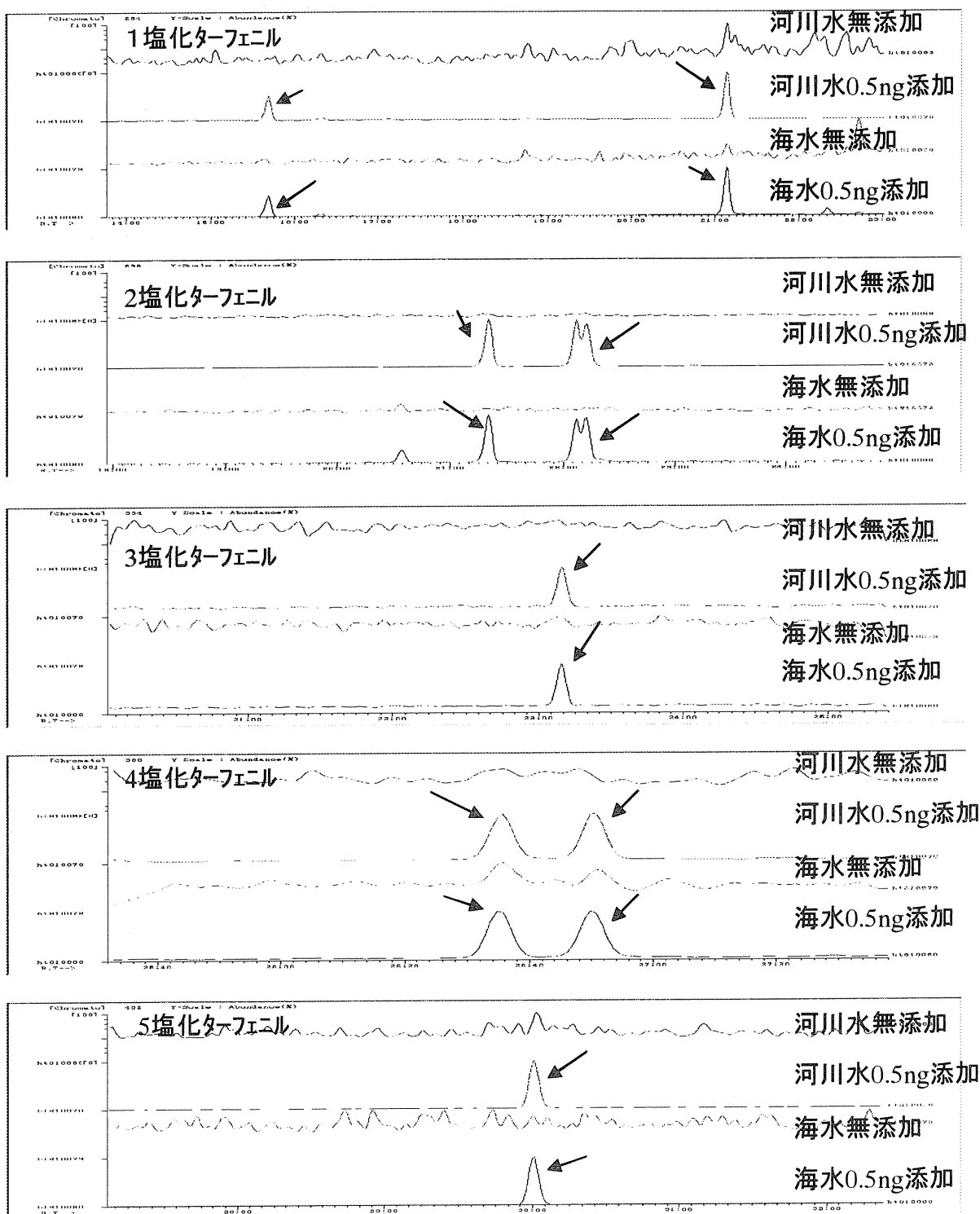


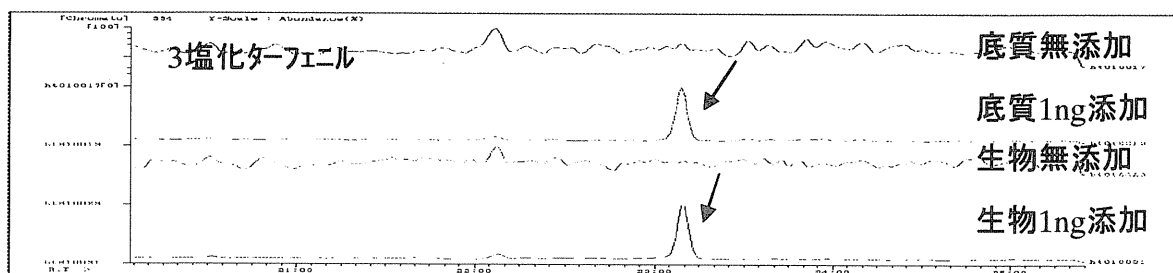
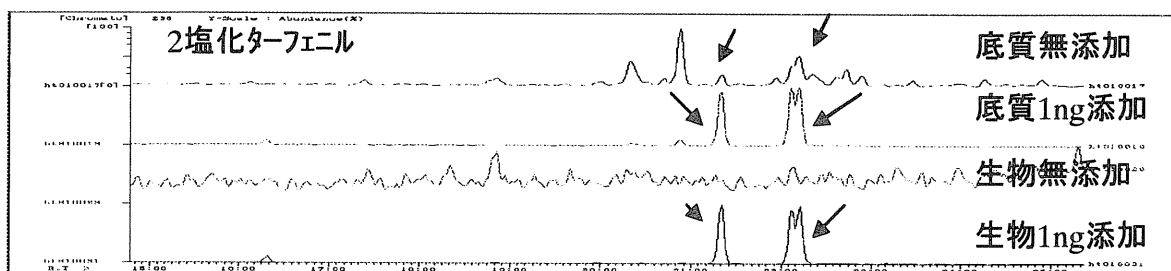
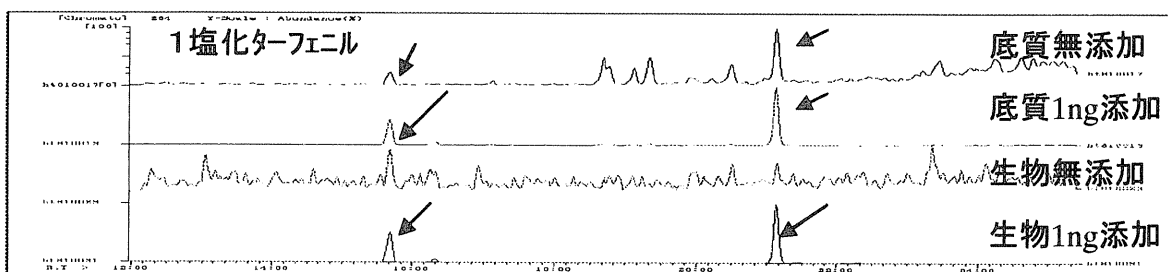
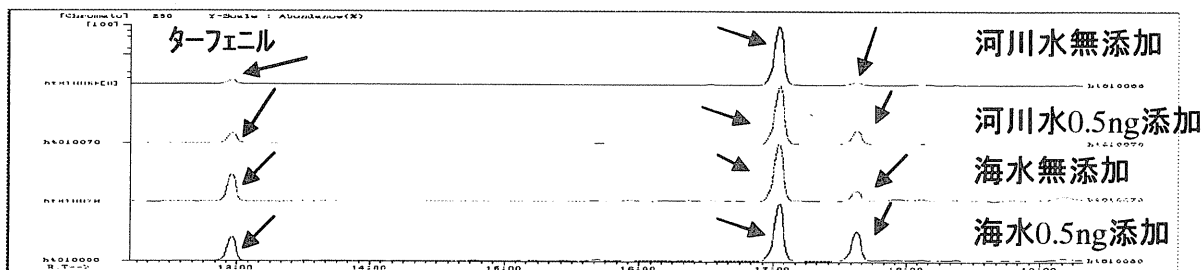
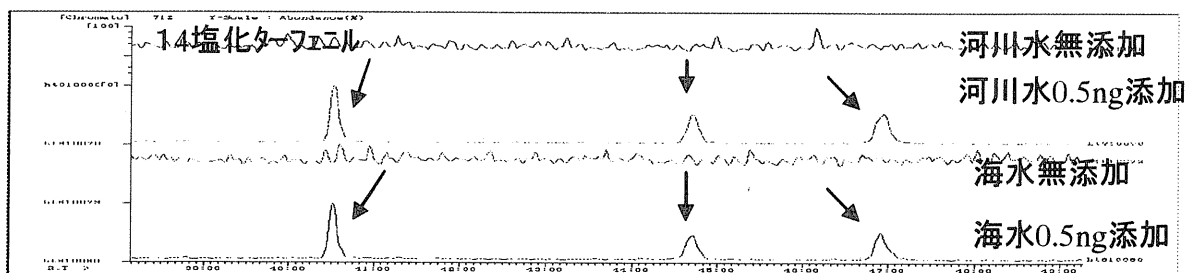
omp-T,1-5,14-CT 0.5ug/ml DB-1HT 15m

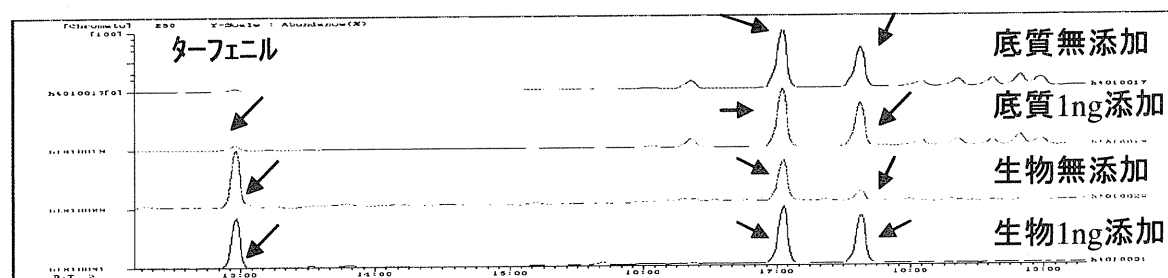
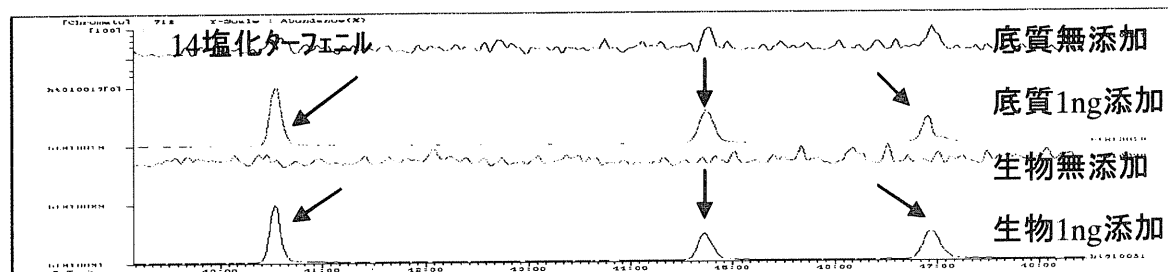
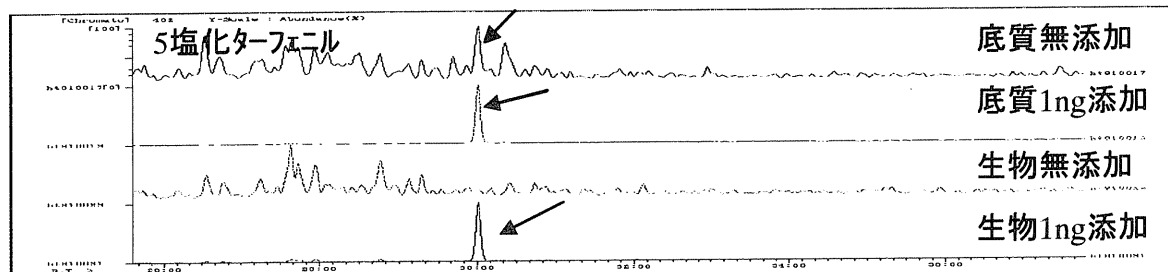
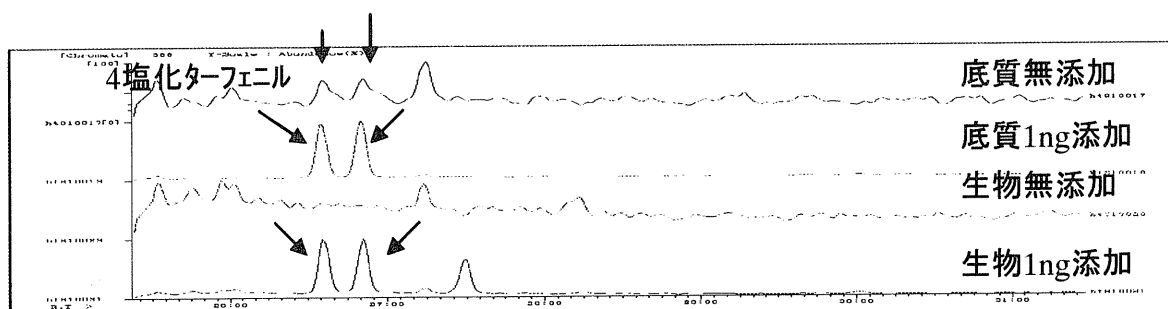


9. 環境試料分析例SIMクロマトグラム

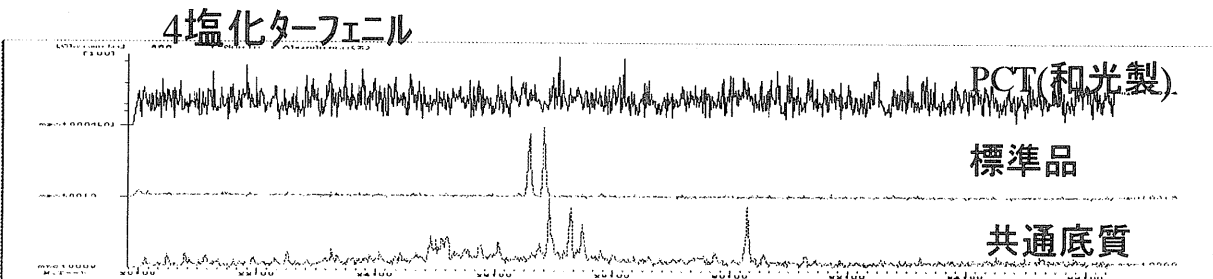
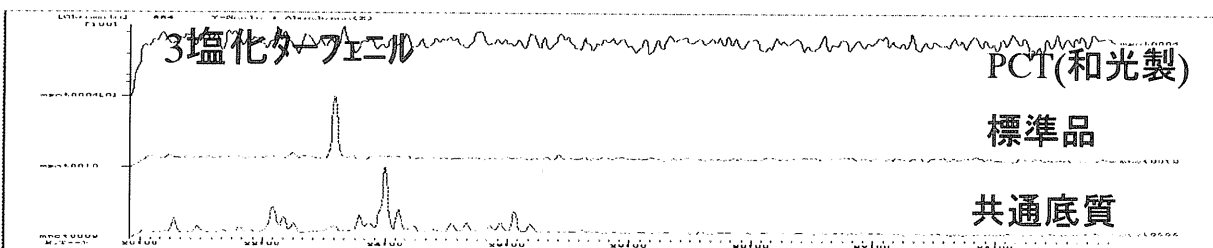
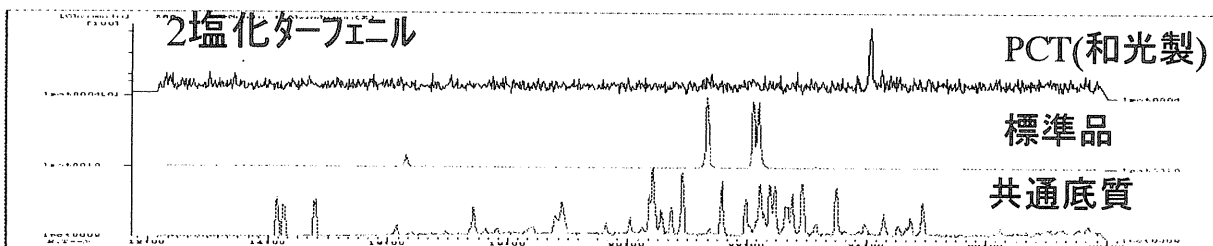
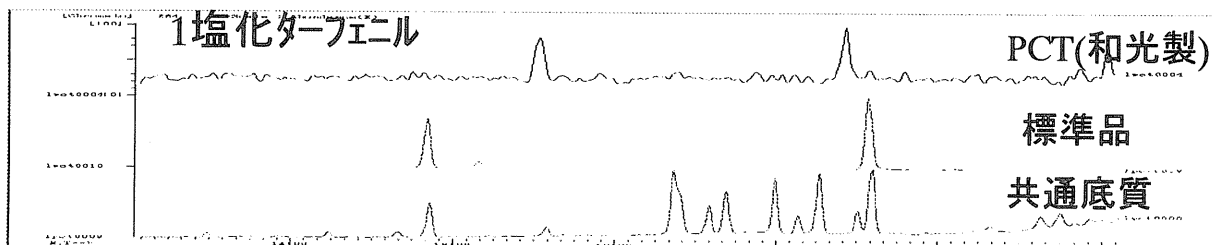
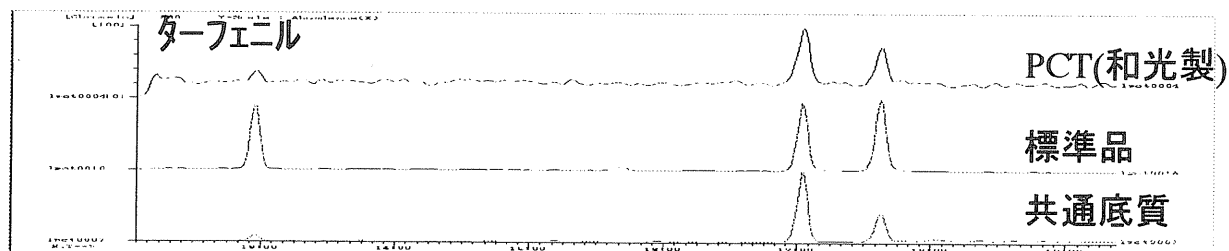
河川水(旭川, B類型)、海水(水島沖)、底質(水島沖)、生物(水島沖ボラ)の分析例を示した。
河川水と海水からはPCTは検出されず、底質と生物からPCTが検出された。

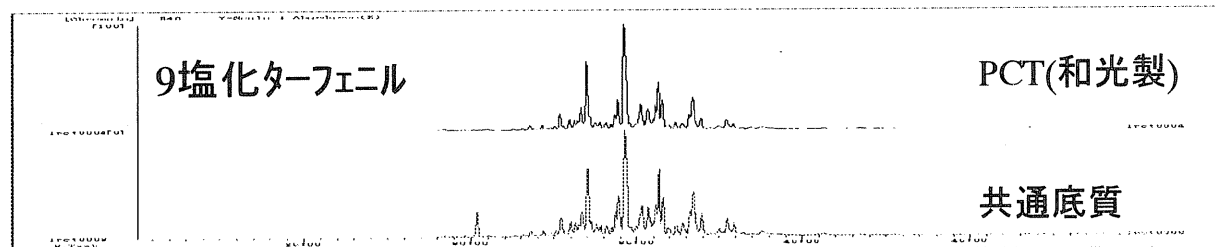
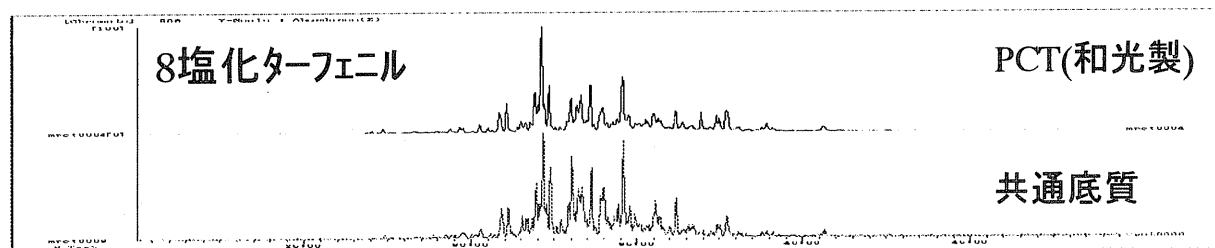
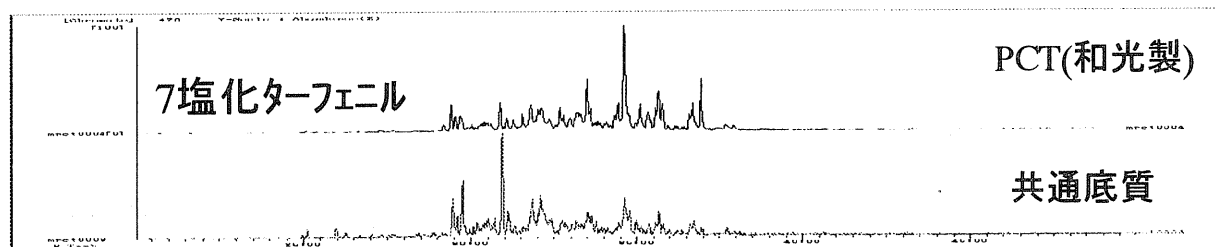
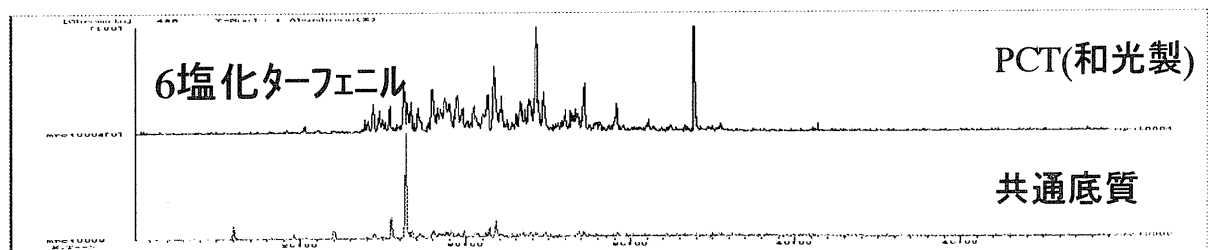
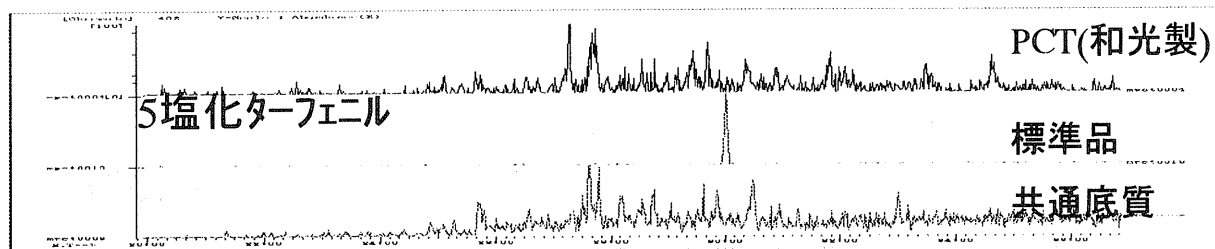


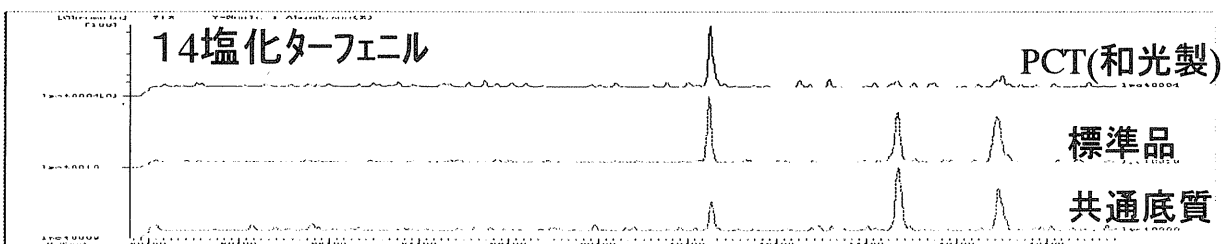
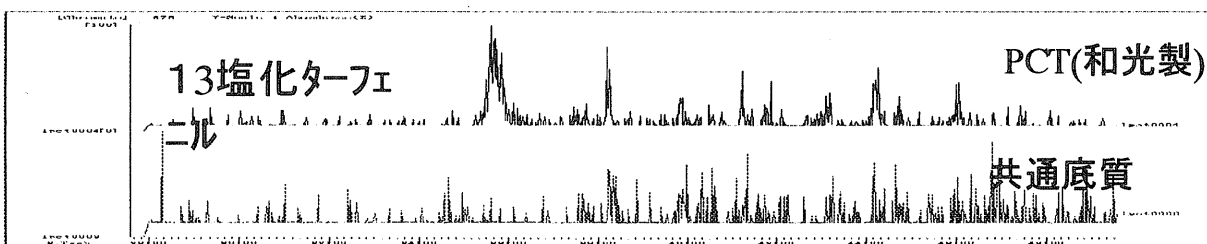
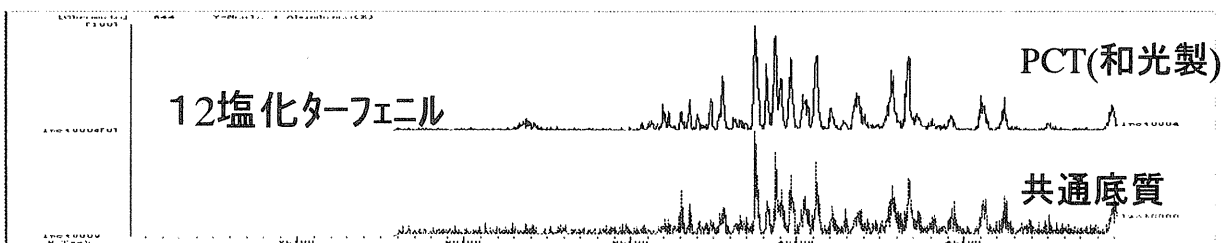
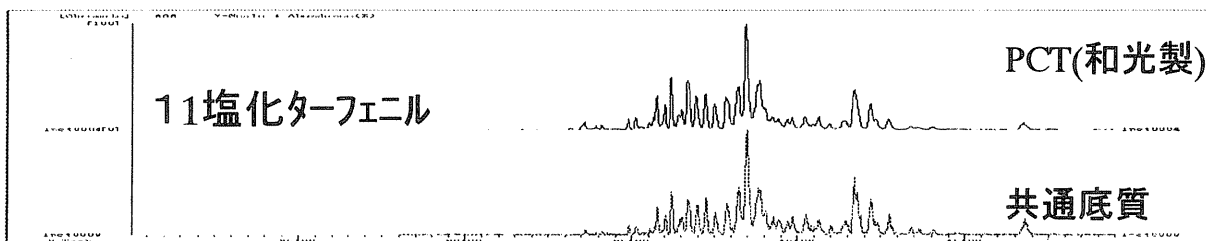
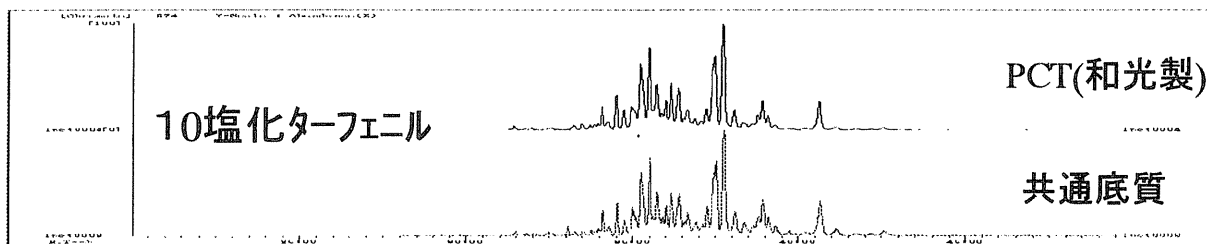




共通底質分析例SIMクロマトグラム

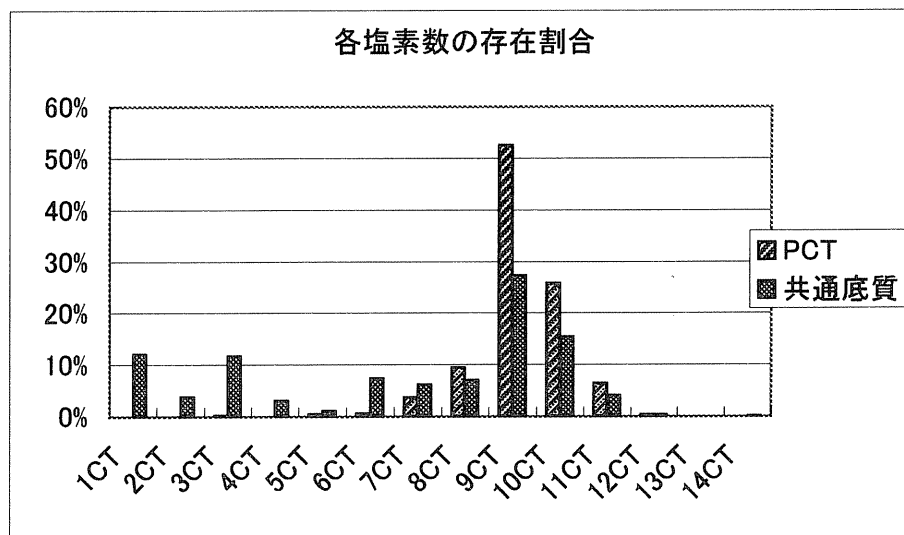




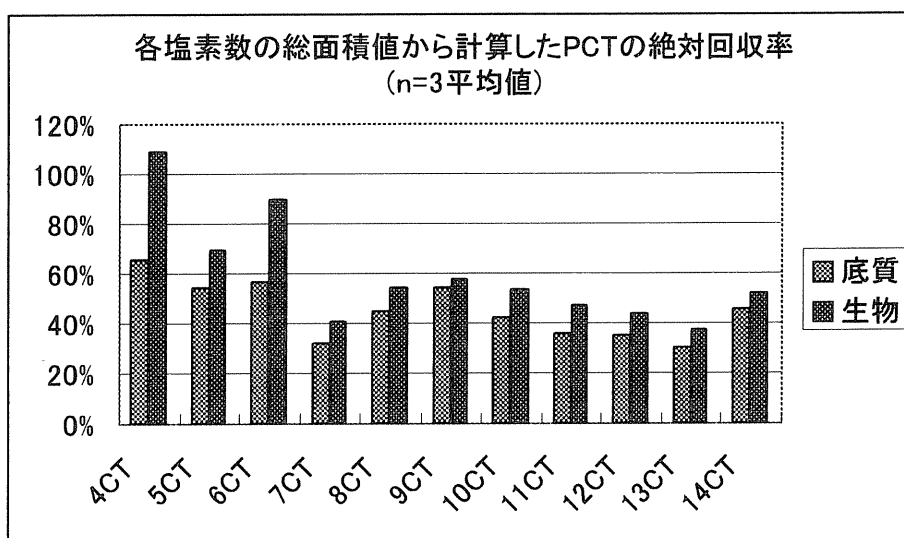


各塩素数の総面積値から PCT（和光純薬製）の割合を計算した結果を図に示す。PCT は、7～11 塩化ターフェニルが 98%を占めており、1～3 塩化ターフェニルは検出されず、4～5 塩化ターフェニルの占める割合は 0.5%であった。共通底質（東京湾）は、PCT 同様に 9～11 塩化ターフェニルの割合は 81.4%と多くを占めていたが、7 塩素以下の低塩化ターフェニルの割合が増加し、標準物質から定量した 1～5 塩化ターフェニルの占める割合は 7.9%であった。

共通底質の PCT 濃度は、各塩素数の総面積値から計算した 6～14 塩化ターフェニルが 7.2ng/g-dry、標準物質から定量した 1～5 塩化ターフェニルが 0.62ng/g-dry で、総 PCT は 7.8ng/g-dry であった。



底質・生物試料各 20g に PCT（和光純薬製）20 μ g を添加したときの 4～14 塩化ターフェニルの各総面積値から計算した絶対回収率を下図に示す。低塩素のものは存在量が少ないことや夾雑物の多い試料では妨害ピークにより回収率が高くなったものと考えられる。製品 PCT を用いる定量は誤差が大きいが、6～14 塩化ターフェニルの標準物質が入手できない現状では総面積値から定量する方法は、有効と考えられる。



評価

本法により環境試料中の 1～5 塩化ターフェニルを水質では 0.03ppt 以下、底質・生物では 0.03ppb 以下のレベルで分析することが可能である。しかし、PCT（和光純薬製）や環境底質試料の分析から、実際の底質試料中には 7～11 塩化ターフェニルが主に存在することが判明した。今現在では、標準物質が入手できない 6～14 塩化ターフェニルは PCT（和光純薬製）の各塩素数の総面積値から計算した存在割合と PCT 濃度から各塩素数濃度を計算することにより総 PCT 濃度を推定するしかない問題点がある。

参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：平成 12 年度化学物質分析法開発調査報告書、岡山県環境保健センター
- 2) 吉岡敏行，西島倫子，剣持堅志：微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究－GPC 法を用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)及びポリ塩化ナフタレン(PCNs)の迅速分析－，岡山県環境保健センター年報，No.25，15-21，2000
- 3) 日本工業規格（J I S） K 0 3 1 2（工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法）、日本規格協会、1999
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課：平成 12 年度環境庁委託業務結果報告書「化学物質環境試料分析調査(化学物質環境調査試料の分析)」(2001)
- 4) 環境庁保健調査室：化学物質分析法開発調査報告書総覧（下巻）(1991)
- 6) (財) 日本水道協会：上水試験方法 1993 年版(1993)

担 当 岡山県環境保健センター
住 所：〒701-0298 岡山市内尾 7 3 9 - 1
T E L：(086)298-2681
F A X：(086)298-2088
担当者：吉岡敏行，剣持堅志

分析用試料送付方法

①分析担当機関と、予め試料の採取日と送付日を協議する。

②試料採取後、直ちに送付する。

【水質】

試料瓶はアセトンで洗浄後乾燥した共栓付きガラス瓶（1L）を用い、試料瓶を試料水で 2～3 回共洗いした後、ヘッドスペースの残らないように採取し、冷蔵便で送付する。

【底質、生物】

均一化した試料を 200ml 褐色耐熱ねじ口瓶（ねじ規格 45 程度、PTFE 張りパッキン付）に採取し、冷蔵便で送付する。

Porychloroterphenyl(PCT)

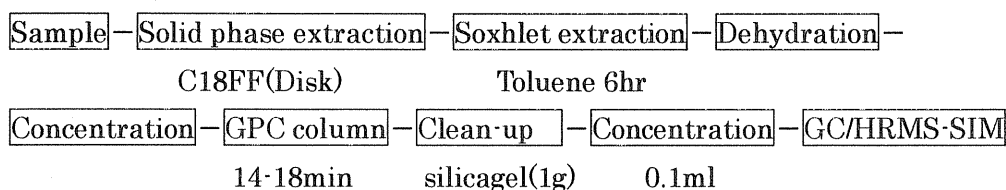
Abstract

A water sample is spiked with decachlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{10}$, and the solution is passed through an activated C18FF disk. The disk is extracted with 150ml toluene using a Soxhlet extractor for 6 hours. The extracts is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and then concentrated to 0.5ml. The solution is filtrated with acetone using a filter syringe and concentrated to 0.5ml. Load of the solution is carried out to GPC column and then fractionated for 14 to 16 minutes. The fractional solution is replaced from acetone to hexane and added to Silicagel cartridge column (1g) and then eluted with 15ml hexane. The solution is evaporated to 0.1ml and added internal standard, and the analysis is measured by GC/HRMS-SIM.

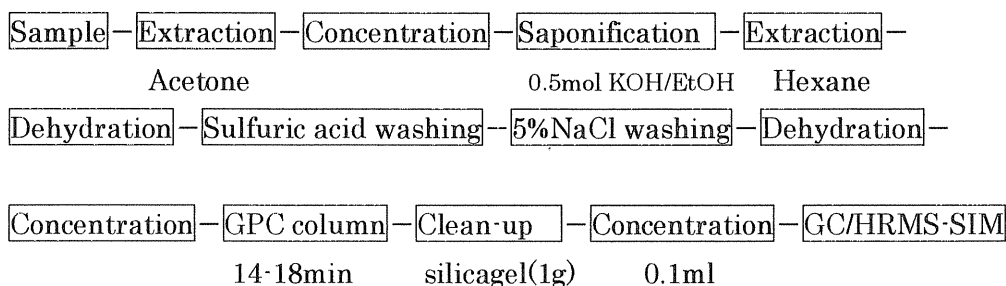
A sediment sample or a fish sample is spiked with decachlorobiphenyl- $^{13}\text{C}_{10}$, and is extracted and centrifuged twice with 50ml acetone. The acetone extract is added 20ml ethanol and evaporated to about 25ml. The solution is saponified with 25ml KOH/ethanol solution (1mol/L) for 1 hour at room temperature. 5%NaCl solution is added and extracted twice with 50ml hexane. The hexane phase is dehydrated with anhydrous sodium sulfate and repeatedly treated with 5ml sulfuric acid, until the dark brown color of the sulfuric acid layer disappeared. The hexane phase is washed with 5%NaCl solution and dehydrated with anhydrous sodium sulfate and concentrated to 0.5ml. The subsequent procedure is the same as the water sample.

Flow chart of analytical method

Water sample



Sediment sample/Fish sample



物質名	分析法フローチャート	備考
ホリ塩化ターフェニル (PCT) ① 4-m-o-t ② 4-m-p-t ③ 2,5-di-o-t ④ 2,5-di-m-t ⑤ 2,4/2,5-di-p-t ⑥ 2,4,6-tri-p-t ⑦ 2,3,5,6-tetra-p-t ⑧ 2,4,4'',6-tetra-p-t ⑨ 2,3,4,5,6-penta-p-t	水質 <pre> graph LR A[試料5L サロゲート] --> B[固相抽出 C18FF (90mm)] B --> C[ソックスレー抽出 トルエン] C --> D[脱水・濃縮・ろ過 アセトン] D --> E[GC-HRMS-SIM] A --> F[* GPC 14-18min] F --> G[カラムクリーンアップ シリカゲル(1g) ヘキサン15ml] G --> H[濃縮・定溶 内標準添加後 0.1ml] H --> E </pre> 底質・生物 <pre> graph LR A[試料20g サロゲート] --> B[アセトン抽出 振とう・超音波] B --> C[アルカリ分解 0.5N, 室温, 1hr] C --> D[水洗・抽出・脱水] D --> E[GC-HRMS-SIM] A --> F[硫酸洗浄] F --> G[水洗・脱水・濃縮] G --> H[以下水質の*へ] </pre>	GC-HRMS(SIM) カラム : DB-5HT カラム長さ: 15m カラム内径: 0.25mm 膜厚 : 0.1 μm 検出限界 水質 ① 0.023ng/L ② 0.013ng/L ③ 0.021ng/L ④ 0.016ng/L ⑤ 0.023ng/L ⑥ 0.022ng/L ⑦ 0.024ng/L ⑧ 0.026ng/L ⑨ 0.024ng/L 底質 ① 0.029ng/g ② 0.019ng/g ③ 0.019ng/g ④ 0.019ng/g ⑤ 0.021ng/g ⑥ 0.0091ng/g ⑦ 0.017ng/g ⑧ 0.019ng/g ⑨ 0.020ng/g 生物 ① 0.0078ng/g ② 0.026ng/g ③ 0.016ng/g ④ 0.016ng/g ⑤ 0.016ng/g ⑥ 0.0078ng/g ⑦ 0.020ng/g ⑧ 0.020ng/g ⑨ 0.021ng/g