

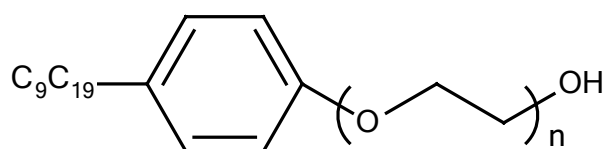
α -(ノニルフェニル)- ω -ヒドロキシポリ(オキシエチレン) α -(Nonylphenyl)- ω -hydroxy-poly(oxyethylene)

IUPAC 名：2-[2-(4-Nonylphenoxy)ethoxy]

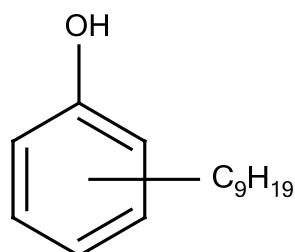
別名：ポリ(オキシエチレン)=ノニルフェニルエーテル、
ノニルフェノールエトキシレート**ノニルフェノール**

Nonylphenol

IUPAC 名：4-Nonylphenol

【対象物質の構造】 α -(Nonylphenyl)- ω -hydroxy-
poly(oxyethylene)(NPE_n)

CAS 番号：9016-45-9

分子式：(C₂H₄O)_nC₁₅H₂₄O

Nonylphenol

(NP)

CAS 番号：25154-52-3

分子式：C₁₅H₂₄O**【物理化学的性状】**

物質名	分子量 (モノアイ ソトピック 質量)	融点 (°C)	沸点 (°C)	蒸気圧 (mmHg)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
NPE _n	-	42~ 43 ¹⁾	268 ²⁾	9.69×10 ⁻¹³ (25°C) ³⁾	0.827 ⁴⁾	4.4787 ⁵⁾
NP	220.4 (220.1821)	-10 ⁶⁾	293~297 ⁷⁾	2.4×10 ⁻⁵ (25°C) ⁸⁾	不溶 ⁷⁾	5.9889 ⁹⁾

分析法開発検討会は、「白本ではLC/MS/MSを用いているが、標準物質で感度に変化する」との報告が複数寄せられ、MS/MSではNPEのアルキル基部分の異性体比率で感度が変わると考えられることから、異性体の影響をあまり受けないMSでの測定を要請し、H26年度調査はLC/MSで実施された。(2015年度精査等検討会コメント)

- 1) (財)化学物質評価研究機構資料(2001)
- 2) ChemFinder, <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>(2001)
- 3) Syracuse Research Corporation(SRC), MPBPWIN v1.43 (計算値)
- 4) Syracuse Research Corporation(SRC), WSKOW v1.41 (計算値)
- 5) Syracuse Research Corporation(SRC), KOWWIN v1.67 (計算値)
- 6) Hawley's Condensed Chemical Dictionary. 13th Ed. (1997)
- 7) The Merck Index, 13th Ed. (2001)
- 8) Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation. (1989)
- 9) Syracuse Research Corporation(SRC), KOWWIN v1.67 (計算値)

【毒性、用途】

物質名	毒 性	用 途
NPE _n	NPE ₉ ：慢性毒性 NOAEL 28 mg/kg/day (イヌ、2年間) ¹⁾	工業用界面活性剤（分散剤、 乳化剤、洗浄剤等）
NP	慢性毒性 LOAEL 15 mg/kg/day（ラット、 3世代） ²⁾	NPE _n の原料、印刷インキの 材料、酸化防止剤の原料等

- 1) Smyth, H.F. and J.C. Calandra (1969): Toxicological studies of alkylphenol polyoxyethylene surfactants. Toxicol. Appl. Pharmacol. 14: 315-334
- 2) NTP (1997): Final Report on the reproductive toxicity of nonylphenol (CAS #84852-15-3) administered by gavage to Sprague-Dawley rats. R.O.W.Sciences 8989-30.

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料を固相カートリッジに通水し、これをメタノールで溶出し、シリンジスパイクを加え LC/MS/MS-SRM 法で定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

ノニルフェノールエトキシレート混合標準液（エトキシ基数 1～15、各 100 mg/L（メタノール溶液））：林純薬工業製

ノニルフェノールジエトキシレート-¹³C₂ 標準液（1000 mg/L（メタノール溶液））：林純薬工業製

ノニルフェノール（異性体混合物）：ワコーケミカル製

p-n-ノニルフェノール-*d*₄：和光純薬工業製（環境分析用 含量>98%）

メタノール：和光純薬工業製（LC/MS 用）

酢酸アンモニウム：和光純薬工業製（試薬特級）

固相カートリッジ	: Waters 製 Oasis HLB glass 200 mg/5 mL
精製水	: 超純水製造装置 Elix-UV 3+Milli-Q Gradient (MILLIPORE 製) により精製

【標準液の調製】

〔標準液〕

ノニルフェノールエトキシレートについては、市販のノニルフェノールエトキシレート混合標準液（エトキシ基数 1～15、各 100 mg/L（メタノール溶液））を正確に 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し、1000 ng/mL の標準液を調製する。

ノニルフェノールについては、ノニルフェノール（異性体混合物）20 mg を正確に量り取り、メタノール 100 mL に溶解し、200 µg/mL の標準原液とする。この標準原液を正確に 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し、2000 ng/mL の標準液を調製する。

〔内標準液〕

市販の $\text{NPE}_2\text{-}^{13}\text{C}_2$ 標準溶液（1000 mg/L（メタノール溶液））を正確に 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し、10.0 µg/mL の内標準原液を調製する。また、4-*n*-ノニルフェノール- d_4 10 mg を正確に量り取り、メタノール 100 mL に溶解し、100 µg/mL の内標準原液を調製する。これらの内標準原液をメタノールで混合希釈し、 $\text{NPE}_2\text{-}^{13}\text{C}_2$ 2.50 µg/mL、4-*n*-ノニルフェノール- d_4 25.0 µg/mL の内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

ノニルフェノールエトキシレートについては、1000 ng/mL の標準液をメタノールで順次希釈し、 NPE_1 5.00～250 ng/mL、 $\text{NPE}_{n=2\sim 15}$ 0.500～100 ng/mL の標準液を調製する。各濃度の標準液を 1 mL 分取し、内標準物質としてノニルフェノールジエトキシレート- $^{13}\text{C}_2$ ($\text{NPE}_2\text{-}^{13}\text{C}_2$) の濃度が 25.0 ng/mL となるよう内標準液を 10 µg 添加し、検量線用標準液とする。

ノニルフェノールについては、2000 ng/mL の標準液をメタノールで順次希釈し、5.00～500 ng/mL の標準液を調製する。各濃度の標準液を 1 mL 分取し、内標準物質として 4-*n*-ノニルフェノール- d_4 の濃度が 250 ng/mL となるよう内標準液を 10 µg 添加し、検量線用標準液とする。

【器具】

メスシリンダー、メスフラスコ、ナス形フラスコ、ホールピペット、メスピペット、駒込ピペット、パスツールピペット、目盛付受器（10 mL）（注 1）

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）における「試料の採取方法及び検体の調製等」に従う。

なお、試料は 200 mL を専用容器に採取後、メタノール 20 mL を添加し、分析にはその全量を供する（注 2）。

【試料の前処理及び試験液の調製】

メタノールにより保存処理を行った試料全量（実効試料量 200 mL）を、メタノール 10 mL、精製水 10 mL でコンディショニングした固相カートリッジ Oasis HLB glass（注 3）に 10～20 mL/min で通水する（注 4）。通水終了後、固相カートリッジを精製水 20 mL で洗浄し、シリンジで約 10 mL の空気を送り間隙水を除去した後、固相カートリッジをメタノール 10 mL で溶出する。固相抽出に用いたリザーバー等の器具類を少量のメタノールで洗浄し（注 5）、溶出液に合わせ、ロータリーエバポレーターで約 1 mL まで濃縮する。濃縮液を 10 mL 試験管に移し、さらに濃縮した後、内標準液（NPE₂-¹³C₂ 2.50 µg/mL、4-*n*-ノニルフェノール-*d*₄ 25.0 µg/mL）を 10 µL 添加し、最終的に 1 mL に定容し試験液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔LC/MS/MS 測定条件〕（注 6）

LC

LC 機種： SHIMADZU LC-20 Series

カラム： GL Inertsil Ph (150 mm×2.1 mm, 5 µm)

移動相： A：5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液、B：メタノール
0→25 min. A：50→5、B：50→95 linear gradient
25→29 min. A：B=5：95
29→30 min. A：5→50、B：95→50 linear gradient
30→40 min. A：B=50：50

流量： 0.2 mL/min カラム温度：40°C

注入量： 10.0 µL

オートサンプラーニードル洗浄溶媒：メタノール

MS

MS 機種： Applied Biosystems API3200

① ノニルフェノールエトキシレート(NPE_n)

イオン化法：ESI(+)

モニターイオン：[M+NH₄]⁺として

NPE ₁ : 282/127	NPE ₂ : 326/183	NPE ₃ : 370/121	NPE ₄ : 414/271
NPE ₅ : 458/133	NPE ₆ : 502/133	NPE ₇ : 546/133	NPE ₈ : 590/133
NPE ₉ : 634/89	NPE ₁₀ : 678/89	NPE ₁₁ : 722/89	NPE ₁₂ : 766/89
NPE ₁₃ : 810/89	NPE ₁₄ : 854/133	NPE ₁₅ : 898/89	
内標 (NPE ₂ - ¹³ C ₂) : 328/185			

ドリフト電圧(DP)及びコリジョン電圧(CE)

	DP(V)	CE(V)		DP(V)	CE(V)		DP(V)	CE(V)
NPE ₁	16	13	NPE ₆	36	37	NPE ₁₁	61	55
NPE ₂	26	15	NPE ₇	46	41	NPE ₁₂	66	55
NPE ₃	31	31	NPE ₈	56	45	NPE ₁₃	56	55
NPE ₄	26	21	NPE ₉	56	35	NPE ₁₄	81	47
NPE ₅	31	41	NPE ₁₀	51	49	NPE ₁₅	76	61
		内標 (NPE ₂ - ¹³ C ₂)	21	17				

ターボガス温度(TEM)：450°C

カーテングス(CUR)：10 psig

イオンスプレー電圧：5000 V

ネブライザーガス(GS1)：80 psig

ターボガス (GS2)：80 psig

コリジョンガス(CAD)：3 psig

② ノニルフェノール(NP)

イオン化法： ESI(-)

	ノニルフェノール		4- <i>n</i> -ノニルフェノール- <i>d</i> ₄
モニターイオン：	219/133	219/119	223/110
ドリフト電圧：	-50	-50	-40
コリジョン電圧：	-40	-44	-26
ターボガス温度(TEM)：700°C	カーテングス(CUR)：15 psig		
イオンスプレー電圧：-4500 V	ネブライザーガス(GS1)：70 psig		
ターボガス (GS2)：80 psig	コリジョンガス(CAD)：7 psig		

〔検量線〕

検量線用標準液 10.0 μL を LC/MS/MS に注入し、標準物質と内標準物質のピーク面積比及び濃度比を用いて検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 10.0 μL を LC/MS/MS に注入し、内標準物質とのピーク面積比から、試料液中の濃度を測定する。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (ng/L) は次式により算出する。

$$C = (R_a - R_b) \times Q / V$$

R_a : 検量線から求めた試料液中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

R_b : 検量線から求めたブランク試料中の内標準物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)

(= 添加する内標準の濃度 (ng/μL) × 添加する内標準の容量 (μL))

V : 試料水量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 25.0 \text{ (ng)} (\text{ノニルフェノールエトキシレート})$$

(= 添加内標準の濃度 (2.50 ng/μL) × 添加内標準の容量 (10.0 μL))

$$= 250 \text{ (ng)} (\text{ノニルフェノール})$$

(= 添加内標準の濃度 (25.0 ng/μL) × 添加内標準の容量 (10.0 μL))

$$V = 0.200 \text{ (L)}$$

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた LC/MS/MS (Applied Biosystems API3200) の IDL を表 1 に示す。
(注 7)

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	注入量 (μ L)	最終液量 (mL)	試料量 (L)	IDL 試料換算値 (ng/L)
NPE ₁	0.85	10.0	1.0	0.200	4.2
NPE ₂	0.067	10.0	1.0	0.200	0.33
NPE ₃	0.059	10.0	1.0	0.200	0.29
NPE ₄	0.066	10.0	1.0	0.200	0.33
NPE ₅	0.095	10.0	1.0	0.200	0.47
NPE ₆	0.10	10.0	1.0	0.200	0.51
NPE ₇	0.13	10.0	1.0	0.200	0.64
NPE ₈	0.085	10.0	1.0	0.200	0.42
NPE ₉	0.094	10.0	1.0	0.200	0.47
NPE ₁₀	0.096	10.0	1.0	0.200	0.48
NPE ₁₁	0.11	10.0	1.0	0.200	0.56
NPE ₁₂	0.11	10.0	1.0	0.200	0.55
NPE ₁₃	0.11	10.0	1.0	0.200	0.53
NPE ₁₄	0.080	10.0	1.0	0.200	0.40
NPE ₁₅	0.099	10.0	1.0	0.200	0.50
NP	0.53	10.0	1.0	0.200	2.7

〔測定方法の検出下限(MDL) 及び定量下限(MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す（注 8）。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質	媒体名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
NPE ₁	水質	0.200	1.0	8.8	23
NPE ₂	水質	0.200	1.0	0.42	1.1
NPE ₃	水質	0.200	1.0	0.70	1.8
NPE ₄	水質	0.200	1.0	0.46	1.2
NPE ₅	水質	0.200	1.0	0.51	1.3
NPE ₆	水質	0.200	1.0	0.88	2.3
NPE ₇	水質	0.200	1.0	0.59	1.5
NPE ₈	水質	0.200	1.0	0.95	2.4
NPE ₉	水質	0.200	1.0	0.63	1.6
NPE ₁₀	水質	0.200	1.0	0.89	2.3
NPE ₁₁	水質	0.200	1.0	0.77	2.0
NPE ₁₂	水質	0.200	1.0	0.77	2.0
NPE ₁₃	水質	0.200	1.0	0.77	2.0
NPE ₁₄	水質	0.200	1.0	0.62	1.6
NPE ₁₅	水質	0.200	1.0	0.63	1.6
NP	水質	0.200	1.0	9.8	25

注 解

- (注 1) ブランクを低減するため、使用する器具類はガラス製のものを使用する。
洗浄は、洗剤が残らないよう湯洗等でしっかり洗い落とし、使用前には必ずメタノールで数回洗浄してから使用する。
- (注 2) メタノールは、対象物質の酸化、分解等を抑制するために添加する。試料採取後、直ちに添加することが望ましいが、できなければ、その日のうちに添加する。
また、対象物質（特にエトキシ鎖数が多い NPE）は、ガラス壁等に吸着しやすいため、検体ごとに容器内の試料全量と容器に吸着した成分を分析に使用する必要がある。試料容器は、採取現場で試料水 200 mL を秤量・採取でき、更にメタノール 20 mL を添加して密栓できるガラス容器を準備する。例えば 200 mL 蓉のメスフラスコ、共栓付きメスシリンダー、共栓・目盛り付き比色管等が使用できる。
- (注 3) この固相カートリッジはシリンジタイプのため、市販のアダプター（Oasis ガラス用テフロンアダプター）を使用すると通水しやすい。
- (注 4) 特にエトキシ鎖数が多い NPE は、ガラス壁等に吸着しやすいため、試料容器を少量のメタノールで数回洗浄する。
1 回目の洗液（メタノール 5 mL 程度）は、水分を多く含むことから試料に合わせ固相抽出するが、試料中のメタノール含量が多くなると、固相の抽出効率が悪くなるため、2 回目以降の洗液は、溶出液に合わせる。
- (注 5) 特にエトキシ鎖数が多い NPE は、ガラス壁等に吸着しやすいため、少量のメタノールで数回洗浄し、洗液を溶出液に合わせる。
- (注 6) LC/MS/MS の条件は、本測定に使用した機種特有のものである。

(注7) 装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成21年3月)に従って、表3のとおり算出した。また、IDL 測定時の SRM クロマトグラムを図1に示した。

表 3-1 NPE_{n=1~10} の IDL の算出結果 (Applied Biosystems API3200)

物質名	NPE ₁	NPE ₂	NPE ₃	NPE ₄	NPE ₅
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	5.00	0.500	0.500	0.500	0.500
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
結果 1 (ng/mL)	5.46	0.526	0.516	0.525	0.529
結果 2 (ng/mL)	4.99	0.475	0.555	0.491	0.505
結果 3 (ng/mL)	5.01	0.507	0.520	0.486	0.469
結果 4 (ng/mL)	5.33	0.482	0.530	0.512	0.478
結果 5 (ng/mL)	5.25	0.503	0.517	0.475	0.527
結果 6 (ng/mL)	5.35	0.508	0.513	0.506	0.512
結果 7 (ng/mL)	4.89	0.494	0.538	0.502	0.480
平均値 (ng/mL)	5.183	0.4993	0.5270	0.4996	0.5000
標準偏差 (ng/mL)	0.2175	0.01722	0.01517	0.01688	0.02444
IDL (ng/mL) *	0.85	0.067	0.059	0.066	0.095
IDL 試料換算値 (ng/L)	4.2	0.33	0.29	0.33	0.47
S/N	8.5	35	33	75	45
CV(%)	4.2	3.4	2.9	3.4	4.9

物質名	NPE ₆	NPE ₇	NPE ₈	NPE ₉	NPE ₁₀
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
結果 1 (ng/mL)	0.492	0.572	0.549	0.492	0.540
結果 2 (ng/mL)	0.518	0.551	0.530	0.479	0.533
結果 3 (ng/mL)	0.540	0.489	0.522	0.474	0.494
結果 4 (ng/mL)	0.554	0.507	0.500	0.427	0.500
結果 5 (ng/mL)	0.539	0.492	0.558	0.470	0.480
結果 6 (ng/mL)	0.485	0.499	0.512	0.504	0.483
結果 7 (ng/mL)	0.504	0.490	0.506	0.475	0.480
平均値(ng/mL)	0.5189	0.5149	0.5253	0.4744	0.5019
標準偏差(ng/mL)	0.02638	0.03294	0.02181	0.02406	0.02476
IDL(ng/mL) *	0.10	0.13	0.085	0.094	0.096
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.51	0.64	0.42	0.47	0.48
S/N	12	13	12	9.8	13
CV(%)	5.1	6.4	4.2	5.1	4.9

*IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

表 3-2 NPE_{n=11~15} の IDL の算出結果

物質名	NPE ₁₁	NPE ₁₂	NPE ₁₃	NPE ₁₄	NPE ₁₅
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
結果 1 (ng/mL)	0.527	0.544	0.530	0.513	0.571
結果 2 (ng/mL)	0.507	0.530	0.468	0.533	0.528
結果 3 (ng/mL)	0.450	0.495	0.491	0.510	0.503
結果 4 (ng/mL)	0.534	0.480	0.542	0.516	0.515
結果 5 (ng/mL)	0.480	0.552	0.539	0.503	0.551
結果 6 (ng/mL)	0.491	0.494	0.513	0.561	0.525
結果 7 (ng/mL)	0.486	0.532	0.499	0.504	0.501
平均値 (ng/mL)	0.4964	0.5181	0.5117	0.5200	0.5277
標準偏差 (ng/mL)	0.02893	0.02805	0.02738	0.02066	0.02553
IDL (ng/mL) *	0.11	0.11	0.106	0.080	0.099
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.56	0.55	0.53	0.40	0.50
S/N	16	13	12	10	11
CV(%)	5.8	5.4	5.4	4.0	4.8

*IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

表 3-3 NP の装置検出下限 (IDL) の算出結果 (Applied Biosystems API3200)

物質名	NP (<i>m/z</i> :219/133)
試料量 (L)	0.200
最終液量 (mL)	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	5.00
装置注入量 (μL)	10.0
結果 1 (ng/mL)	5.18
結果 2 (ng/mL)	5.09
結果 3 (ng/mL)	5.11
結果 4 (ng/mL)	4.83
結果 5 (ng/mL)	5.15
結果 6 (ng/mL)	4.87
結果 7 (ng/mL)	5.03
平均値 (ng/mL)	5.037
標準偏差 (ng/mL)	0.1367
IDL (ng/mL) *	0.53
IDL 試料換算値 (ng/L)	2.7
S/N	9.1
CV(%)	2.7

*IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

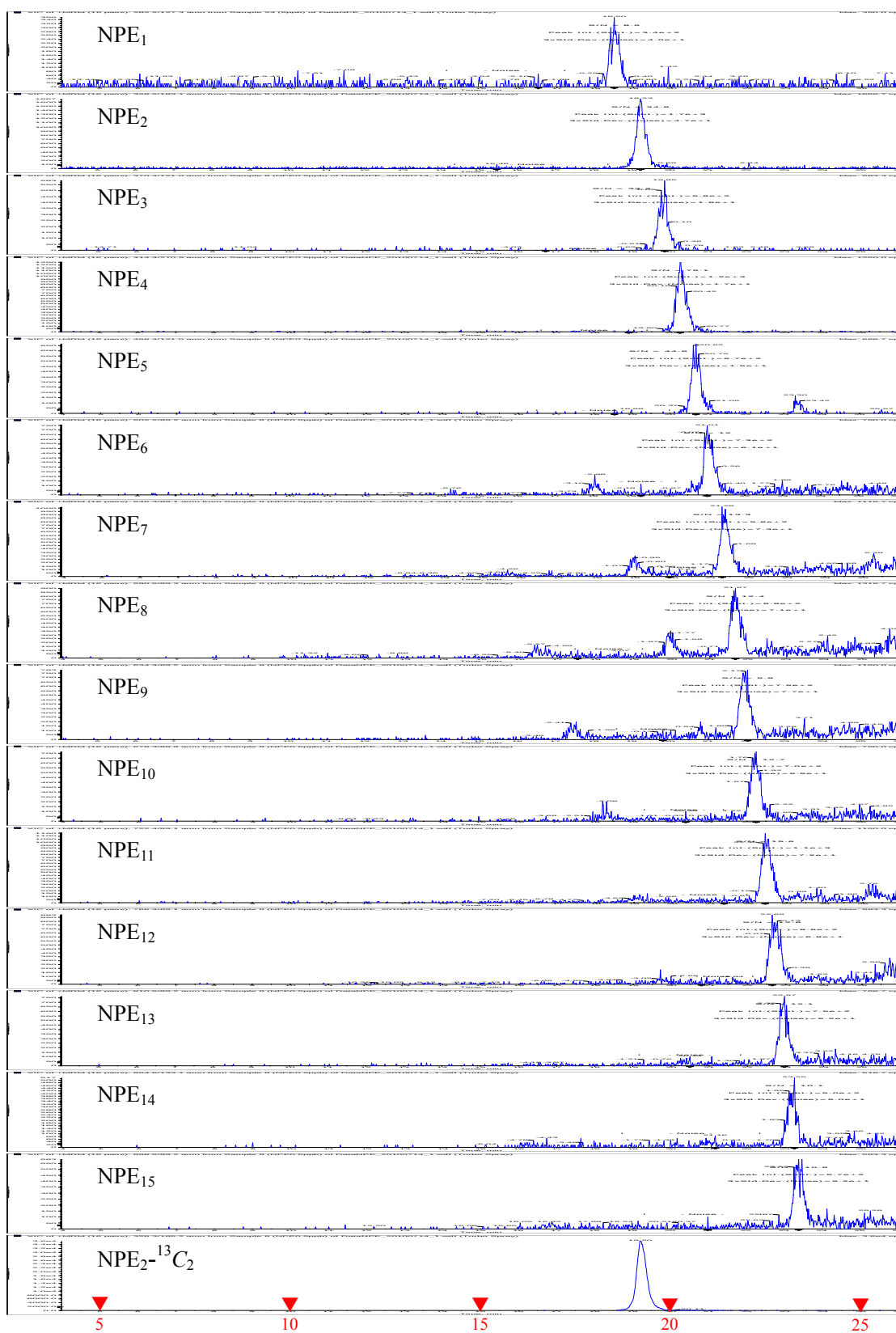


図 1-1 IDL 測定時の SRM クロマトグラム
 (NPE₁:5.00 ng/mL, NPE_{n=2~15}:0.500 ng/mL、内標準物質 NPE₂-¹³C₂:25.0 ng/mL)

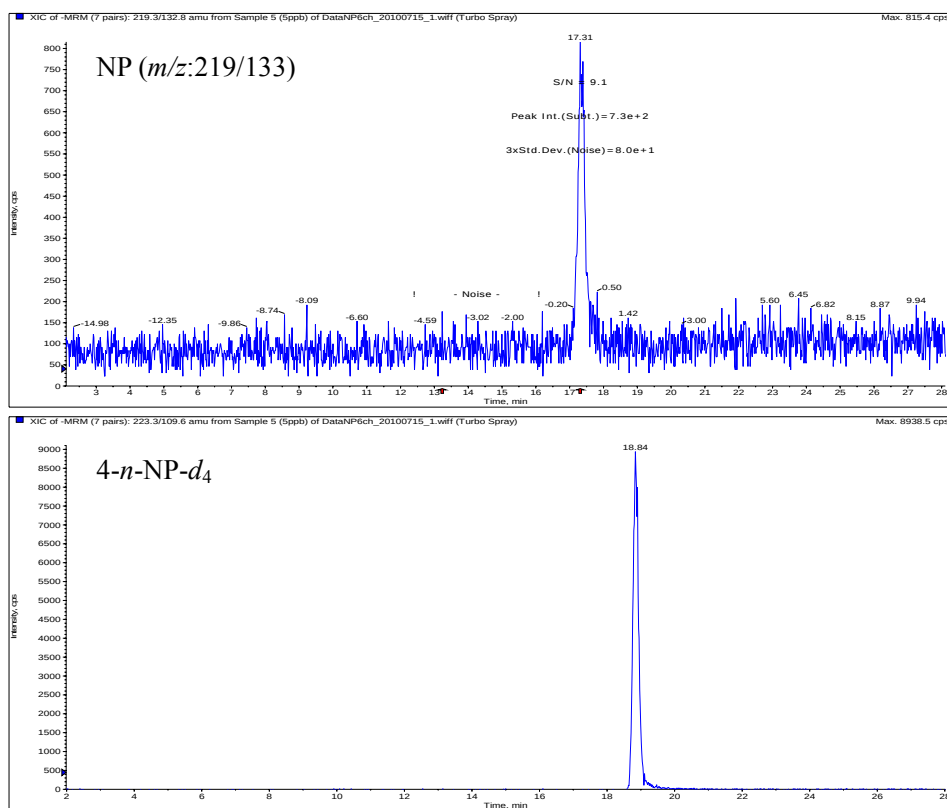


図 1-2 IDL 測定時の SRM クロマトグラム
(NP:5.00 ng/mL, 内標準物質 4-*n*-NP-*d*₄:250 ng/mL)

(注 8) 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 4 のとおり算出した。また、図 2 に MDL 測定時の SRM クロマトグラムを示した。

表 4-1 NPE_{n=1~10} の MDL 及び MQL の算出結果

物質名	NPE ₁	NPE ₂	NPE ₃	NPE ₄	NPE ₅
試料	精製水	精製水	精製水	精製水	精製水
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
標準添加量 (ng)	5.00	0.500	0.500	0.500	0.500
試料換算濃度 (ng/L)	25	2.5	2.5	2.5	2.5
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	5.00	0.500	0.500	0.500	0.500
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	< 8.8	< 0.42	< 0.70	< 0.46	< 0.51
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	< 8.8	< 0.42	< 0.70	< 0.46	< 0.51
結果 1 (ng/L)	28.6	2.44	2.53	2.53	2.32
結果 2 (ng/L)	26.1	2.38	2.50	2.42	2.55
結果 3 (ng/L)	25.2	2.55	2.48	2.69	2.59
結果 4 (ng/L)	25.6	2.53	2.55	2.51	2.45
結果 5 (ng/L)	24.6	2.46	2.64	2.57	2.60
結果 6 (ng/L)	22.2	2.62	3.01	2.74	2.69
結果 7 (ng/L)	28.6	2.70	2.63	2.70	2.68
平均値 (ng/L)	25.87	2.524	2.619	2.591	2.551
標準偏差 (ng/L) [*]	2.270	0.1092	0.1806	0.1194	0.1323
MDL(ng/L) ^{*3}	8.8	0.42	0.70	0.46	0.51
MQL(ng/L) ^{*4}	23	1.1	1.8	1.2	1.3
S/N	13	37	32	74	27
CV(%)	8.8	4.3	6.9	4.6	5.2

物質名	NPE ₆	NPE ₇	NPE ₈	NPE ₉	NPE ₁₀
試料	海水	海水	海水	海水	海水
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
標準添加量 (ng)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
試料換算濃度 (ng/L)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	< 0.88	< 0.59	< 0.95	< 0.63	< 0.89
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	< 0.88	< 0.59	< 0.95	< 0.63	< 0.89
結果 1 (ng/L)	2.54	2.54	2.54	2.52	2.35
結果 2 (ng/L)	2.52	2.91	2.38	2.57	2.23
結果 3 (ng/L)	2.08	2.64	2.36	2.63	2.43
結果 4 (ng/L)	2.57	2.71	2.77	2.81	2.71
結果 5 (ng/L)	2.58	2.72	2.92	2.56	2.84
結果 6 (ng/L)	2.79	2.96	2.95	2.97	2.75
結果 7 (ng/L)	2.71	2.64	2.77	2.73	2.47
平均値 (ng/L)	2.541	2.731	2.670	2.684	2.540
標準偏差 (ng/L)	0.2258	0.1517	0.2443	0.1623	0.2281
MDL(ng/L) ^{*3}	0.88	0.59	0.95	0.63	0.89
MQL(ng/L) ^{*4}	2.3	1.5	2.4	1.6	2.3
S/N	7.4	8.2	11	8.0	8.2
CV(%)	8.9	5.6	9.1	6.0	9.0

表 4-2 NPE_{n=11~15} の MDL 及び MQL の算出結果

物質名	NPE ₁₁	NPE ₁₂	NPE ₁₃	NPE ₁₄	NPE ₁₅
試料	海水	海水	海水	海水	海水
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
標準添加量 (ng)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
試料換算濃度 (ng/L)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.500	0.500	0.500	0.500	0.500
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	< 0.77	< 0.77	< 0.77	< 0.62	< 0.63
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	< 0.77	< 0.77	< 0.77	< 0.62	< 0.63
結果 1 (ng/L)	2.38	2.75	2.21	2.41	2.36
結果 2 (ng/L)	2.30	2.61	2.43	2.32	2.38
結果 3 (ng/L)	2.62	2.94	2.29	2.15	2.23
結果 4 (ng/L)	2.90	2.91	2.81	2.57	2.65
結果 5 (ng/L)	2.57	2.94	2.39	2.56	2.59
結果 6 (ng/L)	2.57	3.23	2.26	2.29	2.60
結果 7 (ng/L)	2.70	2.77	2.40	2.24	2.34
平均値 (ng/L)	2.577	2.879	2.399	2.363	2.450
標準偏差 (ng/L)	0.1987	0.1968	0.1987	0.1589	0.1610
MDL (ng/L) ^{*3}	0.77	0.77	0.77	0.62	0.63
MQL (ng/L) ^{*4}	2.0	2.0	2.0	1.6	1.6
S/N	13	11	10	6.6	6.8
CV(%)	7.7	6.8	8.3	6.7	6.6

*1：試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値(n=3)

*2：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値(n=2)

*3：MDL= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4：MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

表 4-3 NP の MDL 及び MQL の算出結果

物質名	NP (<i>m/z</i> :219/133)
試料	海水
試料量 (L)	0.200
標準添加量 (ng)	5.0
試料換算濃度 (ng/L)	25
最終液量 (mL)	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	5.0
装置注入量 (μL)	10.0
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	< 9.8
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	13.4
結果 1 (ng/L)	34.6
結果 2 (ng/L)	33.9
結果 3 (ng/L)	34.9
結果 4 (ng/L)	39.4
結果 5 (ng/L)	34.2
結果 6 (ng/L)	33.3
結果 7 (ng/L)	31.0
平均値 (ng/L)	34.47
標準偏差 (ng/L)	2.527
MDL (ng/L) ^{*3}	9.8
MQL (ng/L) ^{*4}	25
S/N	11
CV(%)	7.3

*1：試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値(n=3)

*2：MDL 算出用資料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値(n=2)

*3：MDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4：MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

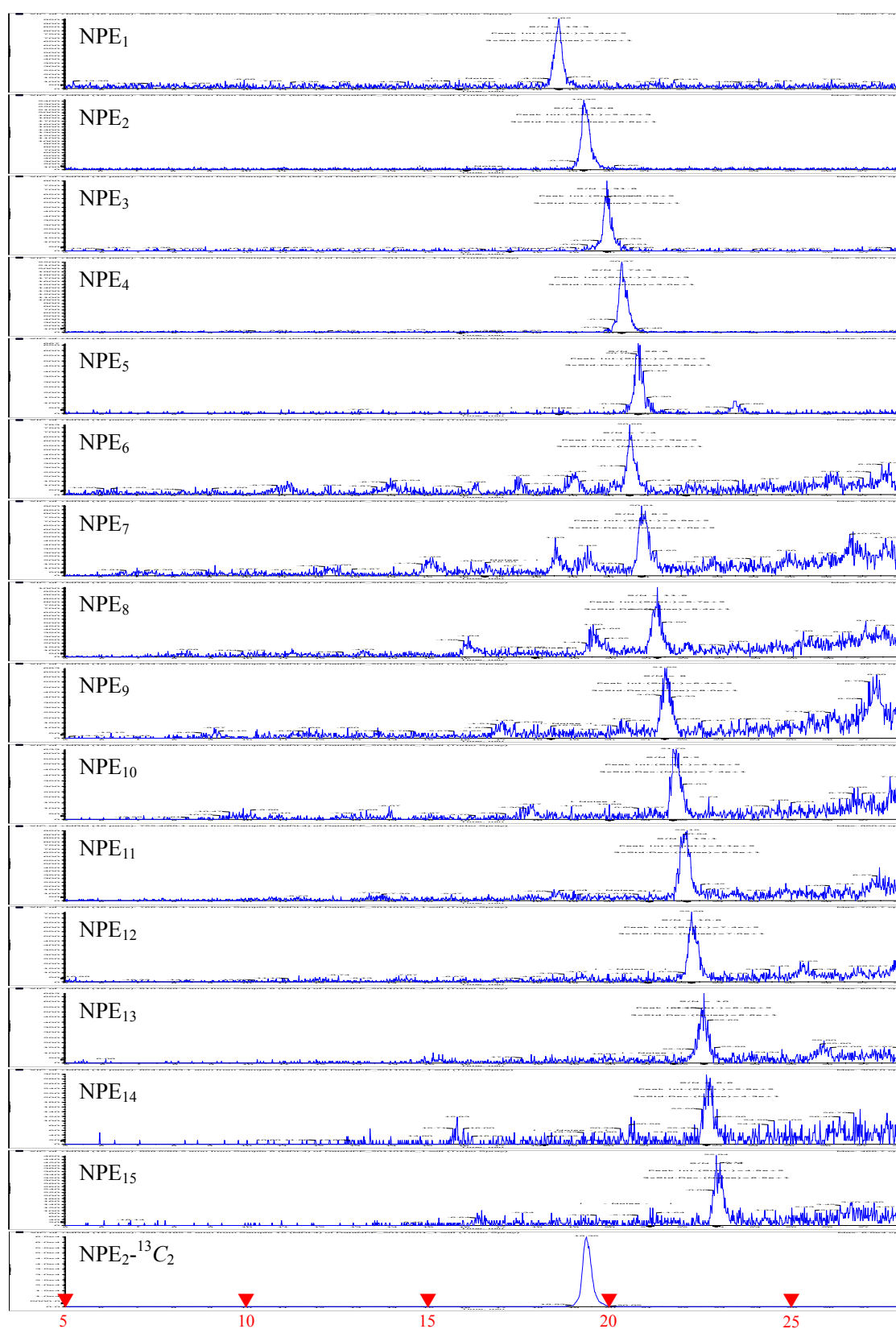


図 2-1 NPE_n の MDL 試験試料（水質）の SRM クロマトグラム

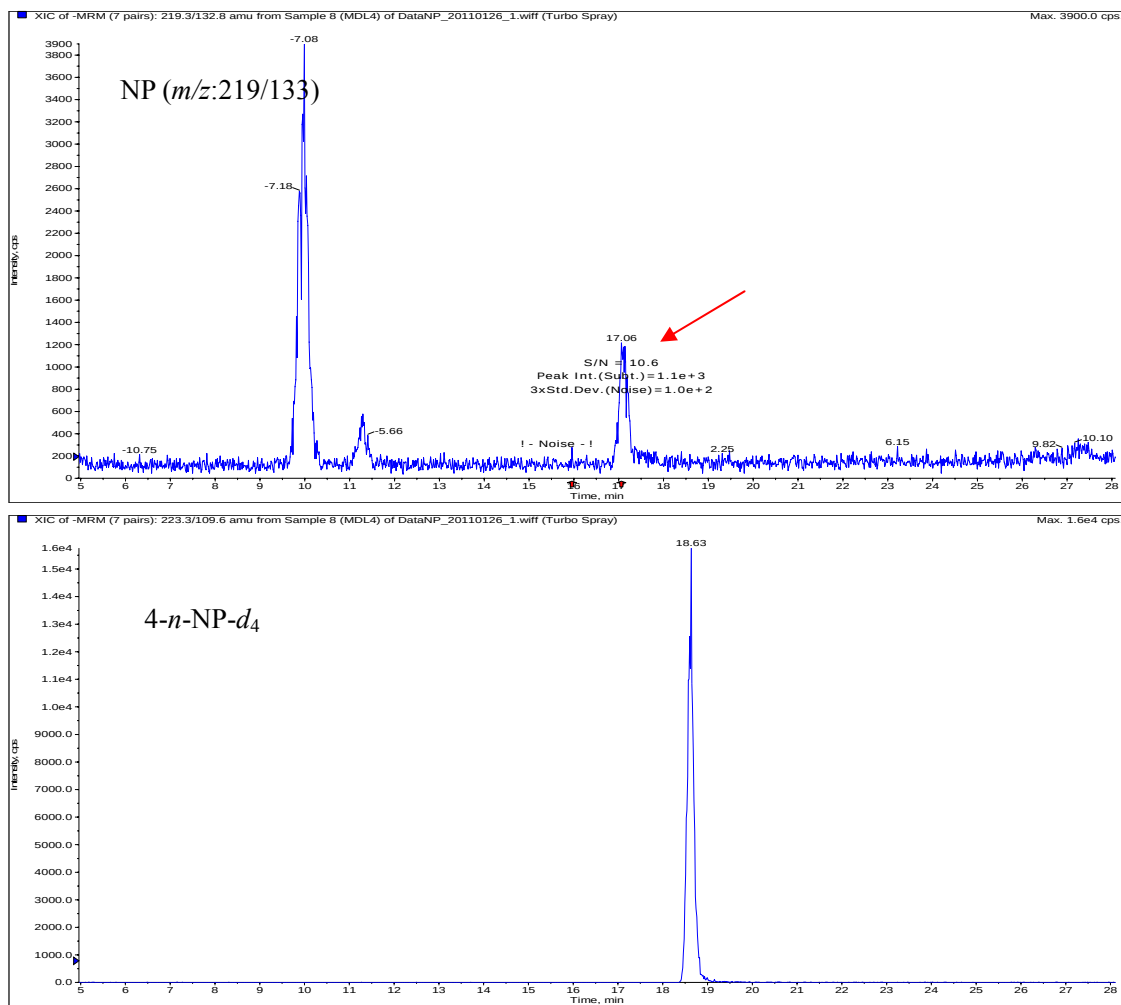


図 2-2 NP の MDL 試験試料（水質）の SRM クロマトグラム

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図3に示す。

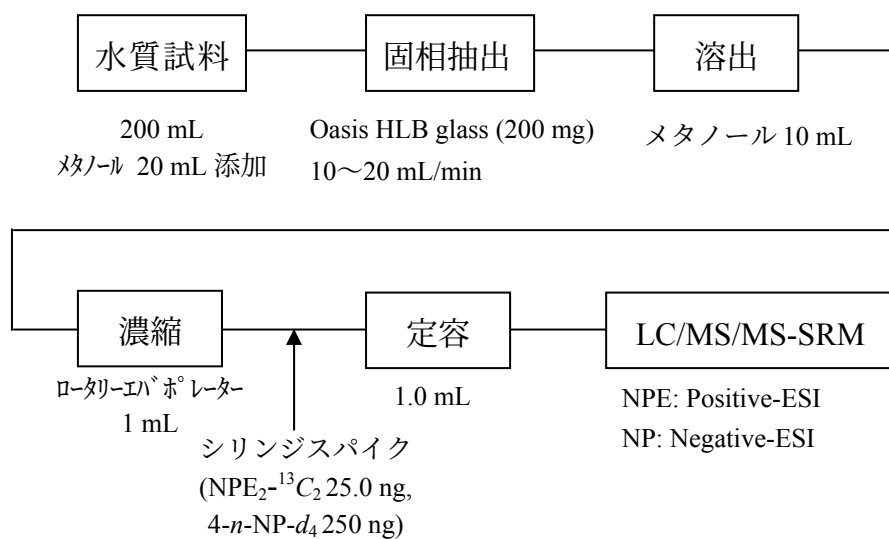


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4 に、標準液の SRM クロマトグラムを図 5 に示す。

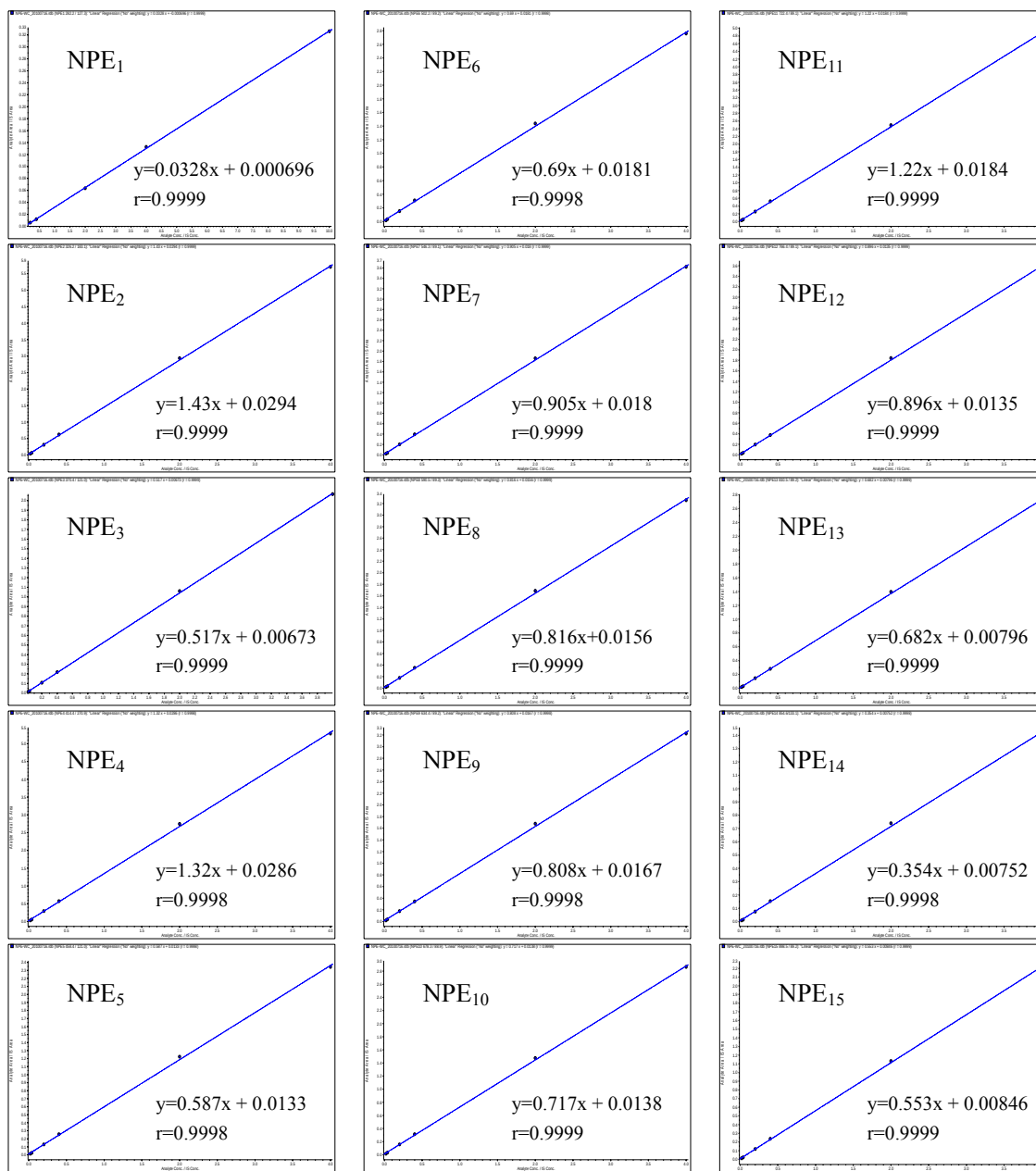


図 4-1 NPE_n の検量線

(NPE₁ : 5.00~250 ng/mL、NPE_{n=2~15} : 0.500~100 ng/mL、
内標準物質 NPE₂-¹³C₂ : 25.0 ng/mL)

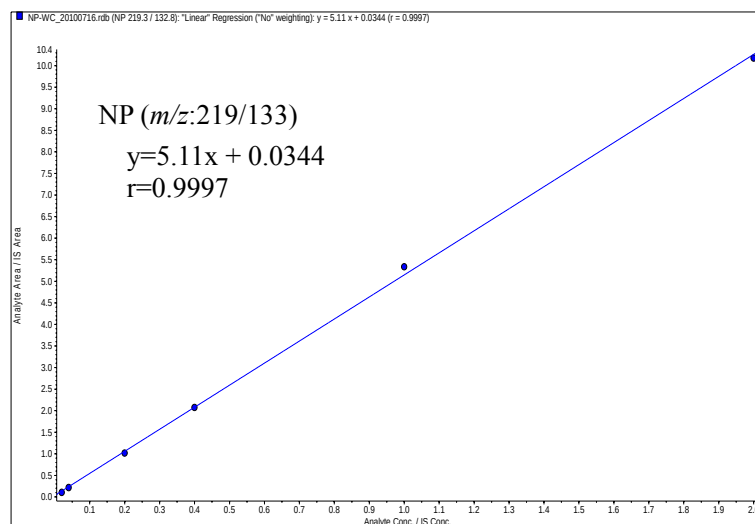


図 4-2 NP の検量線
(NP : 5.00~500 ng/mL、内標準物質 4-*n*-NP-*d*₄ : 250 ng/mL)

表 5-1 検量線作成用データ一覧 (NPE_{n=1~8})

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₁] (<i>m/z</i> = 282/127)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)		[NPE ₂] (<i>m/z</i> = 326/183)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)	
0.5	—	—	—	27200	708000	0.038
1	—	—	—	46200	712000	0.065
5	4360	712000	0.0061	221000	712000	0.310
10	8670	701000	0.0124	434000	701000	0.619
50	46800	729000	0.0642	2140000	729000	2.936
100	97100	732000	0.1327	4180000	732000	5.710
250	258000	793000	0.3253	—	—	—

内標準物質濃度：25 ng/mL

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₃] (<i>m/z</i> = 370/121)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)		[NPE ₄] (<i>m/z</i> = 414/271)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)	
0.5	8530	708000	0.012	22400	708000	0.032
1	15200	712000	0.021	40700	712000	0.057
5	77100	712000	0.108	209000	712000	0.294
10	153000	701000	0.218	401000	701000	0.572
50	772000	729000	1.059	2000000	729000	2.743
100	1510000	732000	2.063	3870000	732000	5.287

内標準物質濃度：25 ng/mL

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₅] (<i>m/z</i> = 458/133)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)		[NPE ₆] (<i>m/z</i> = 502/133)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)	
0.5	9590	708000	0.014	11400	708000	0.016
1	16900	712000	0.024	23400	712000	0.033
5	92200	712000	0.129	108000	712000	0.152
10	180000	701000	0.257	216000	701000	0.308
50	892000	729000	1.224	1050000	729000	1.440
100	1720000	732000	2.350	2020000	732000	2.760

内標準物質濃度：25 ng/mL

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₇] (<i>m/z</i> = 546/133)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)		[NPE ₈] (<i>m/z</i> = 590/133)	[NPE ₂ - ¹³ C ₂] (<i>m/z</i> = 328/185)	
0.5	15200	708000	0.021	13300	708000	0.019
1	27500	712000	0.039	23500	712000	0.033
5	143000	712000	0.201	127000	712000	0.178
10	276000	701000	0.394	246000	701000	0.351
50	1360000	729000	1.866	1230000	729000	1.687
100	2650000	732000	3.620	2380000	732000	3.251

内標準物質濃度：25 ng/mL

表 5-2 検量線作成用データ一覧 (NPE_{n=9~15}, NP)

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₉]	[NPE ₂ - ¹³ C ₂]		[NPE ₁₀]	[NPE ₂ - ¹³ C ₂]	
	(m/z = 634/89)	(m/z = 328/185)		(m/z = 678/89)	(m/z = 328/185)	
0.5	13800	708000	0.019	10800	708000	0.015
1	26500	712000	0.037	22600	712000	0.032
5	126000	712000	0.177	112000	712000	0.157
10	241000	701000	0.344	219000	701000	0.312
50	1220000	729000	1.674	1070000	729000	1.468
100	2360000	732000	3.224	2100000	732000	2.869

内標準物質濃度：25 ng/mL

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₁₁]	[NPE ₂ - ¹³ C ₂]		[NPE ₁₂]	[NPE ₂ - ¹³ C ₂]	
	(m/z = 722/89)	(m/z = 328/185)		(m/z = 766/89)	(m/z = 328/185)	
0.5	19800	708000	0.028	14600	708000	0.021
1	36500	712000	0.051	26600	712000	0.037
5	182000	712000	0.256	139000	712000	0.195
10	366000	701000	0.522	263000	701000	0.375
50	1820000	729000	2.497	1340000	729000	1.838
100	3560000	732000	4.863	2620000	732000	3.579

内標準物質濃度：25 ng/mL

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₁₃]	[NPE ₂ - ¹³ C ₂]		[NPE ₁₄]	[NPE ₂ - ¹³ C ₂]	
	(m/z = 810/89)	(m/z = 328/185)		(m/z = 854/133)	(m/z = 328/185)	
0.5	11300	708000	0.016	6350	708000	0.009
1	20500	712000	0.029	10500	712000	0.015
5	103000	712000	0.145	53500	712000	0.075
10	196000	701000	0.280	108000	701000	0.154
50	1020000	729000	1.399	539000	729000	0.739
100	1990000	732000	2.719	1030000	732000	1.407

内標準物質濃度：25 ng/mL

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	応答値			応答値		
	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)	対象物質(As)	内標準物質(Ais)	応答比 (As/Ais)
	[NPE ₁₅]	[NPE ₂ - ¹³ C ₂]		[NP]	[4-n-NP-d ₄]	
	(m/z = 898/89)	(m/z = 328/185)		(m/z = 219/133)	(m/z = 223/110)	
0.5	8680	708000	0.012	—	—	—
1	16200	712000	0.023	—	—	—
5	84700	712000	0.119	11300	107000	0.11
10	166000	701000	0.237	22200	102000	0.22
50	825000	729000	1.132	106000	104000	1.02
100	1620000	732000	2.213	218000	105000	2.08
250	—	—	—	539000	101000	5.34
500	—	—	—	1090000	108000	10.09

内標準物質濃度：25 ng/mL

内標準物質濃度：250 ng/mL

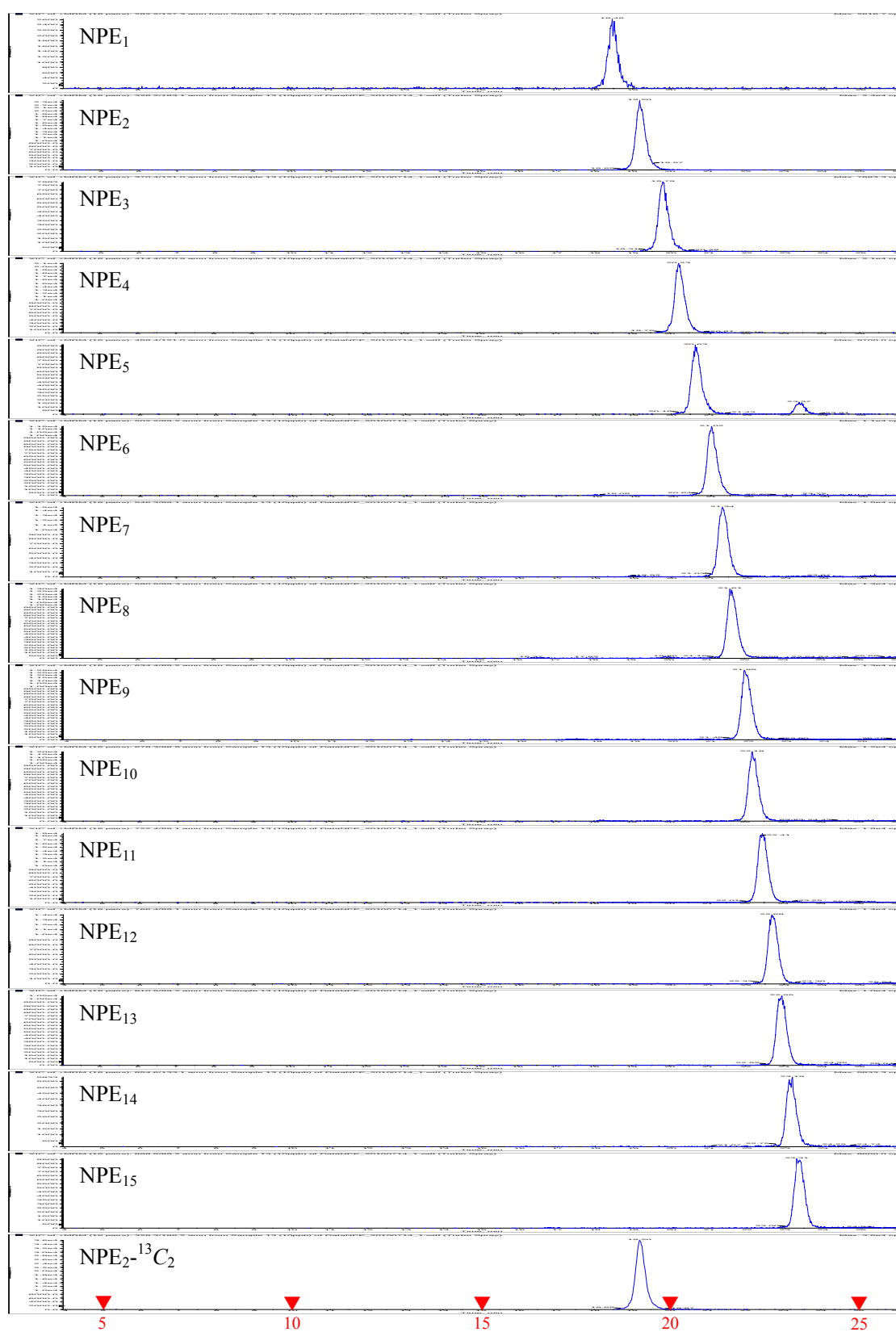


図 5-1 SRM クロマトグラム

(NPE₁ : 50.0 ng/mL, NPE_{n=2~15} : 10.0 ng/mL, 内標準物質 NPE₂-¹³C₂:25.0 ng/mL)

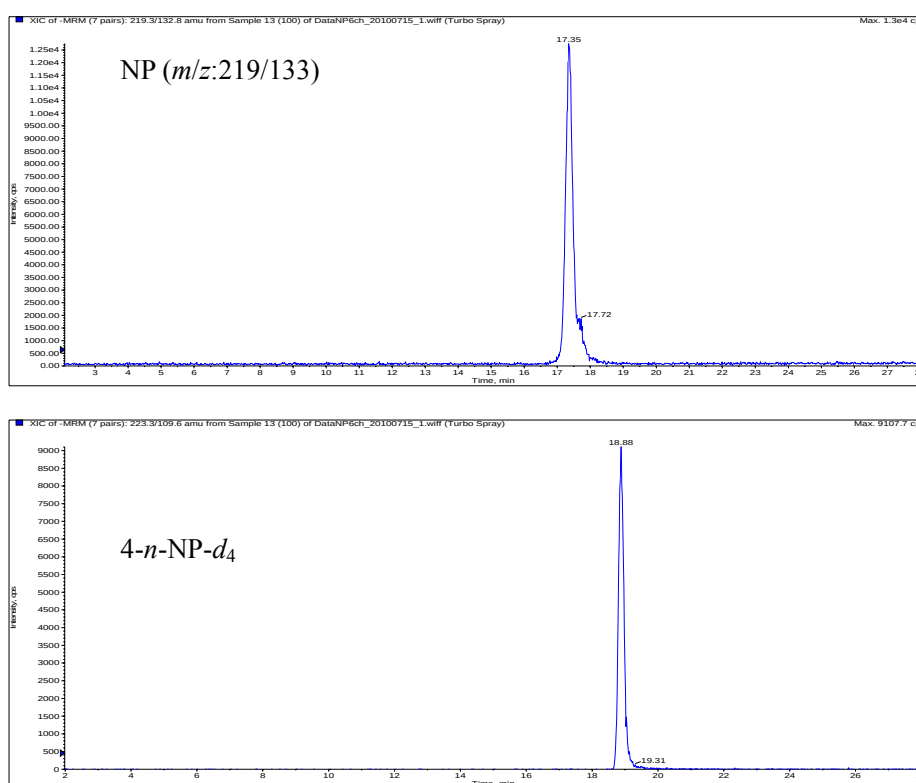


図 5-2 SRM クロマトグラム
(NP:100 ng/mL, 内標準物質 4-*n*-NP-*d*₄:250 ng/mL)

〔マススペクトル〕

NP について、プレカーサーイオン ($[M-H]^+$) m/z 219 から得られるプロダクトイオンを SCAN 測定した時のトータルイオンクロマトグラムとマススペクトルを図 6 に示した。NP は、理論上 170 種の異性体を持つといわれているが、図 6 のとおり、クロマトグラム上、異性体を分離することができないため、基準ピークとなったプロダクトイオン m/z 133 を定量用のモニターイオンとして用いることとした。

なお、参考として、図 6 のマススペクトルで確認されたその他のプロダクトイオン m/z 119, 147, 219 について、標準液の SRM クロマトグラムを図 7 に示した。

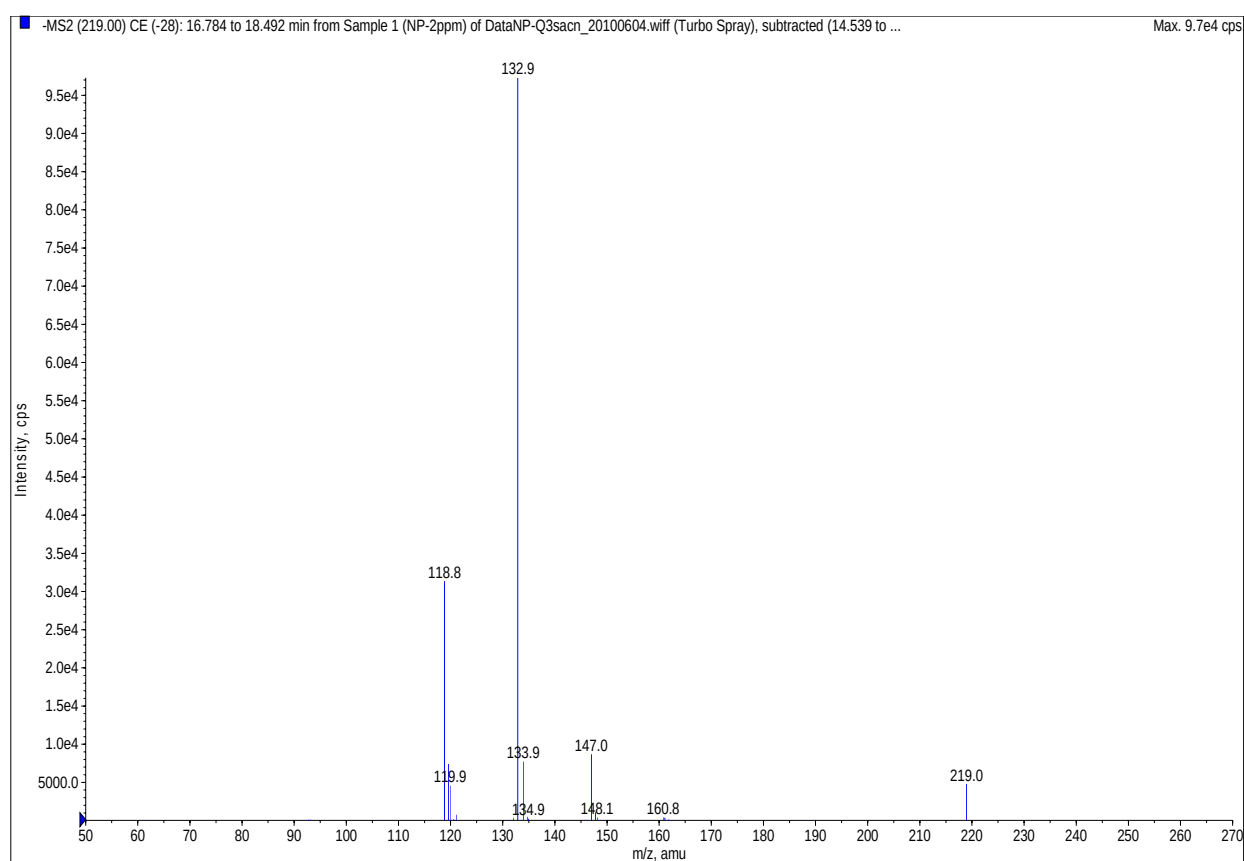
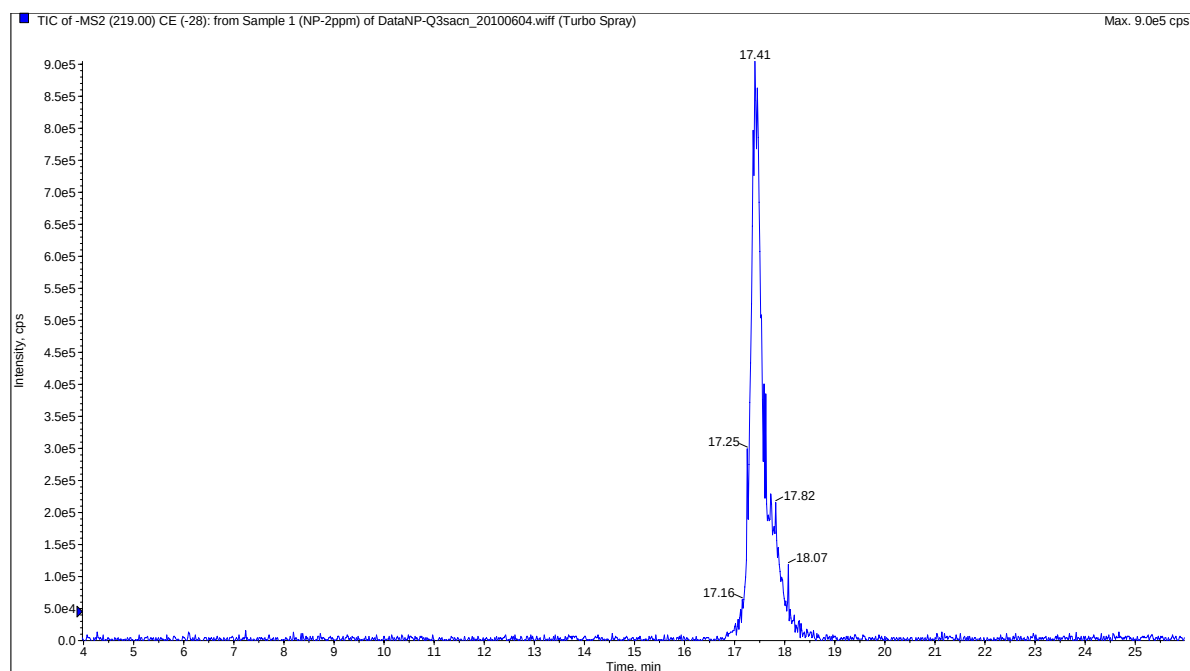


図6 プロダクトイオンのトータルイオンクロマトグラム及び
マススペクトル(NP:2.00 $\mu\text{g/mL}$ 、プレカーサーイオン m/z :219)

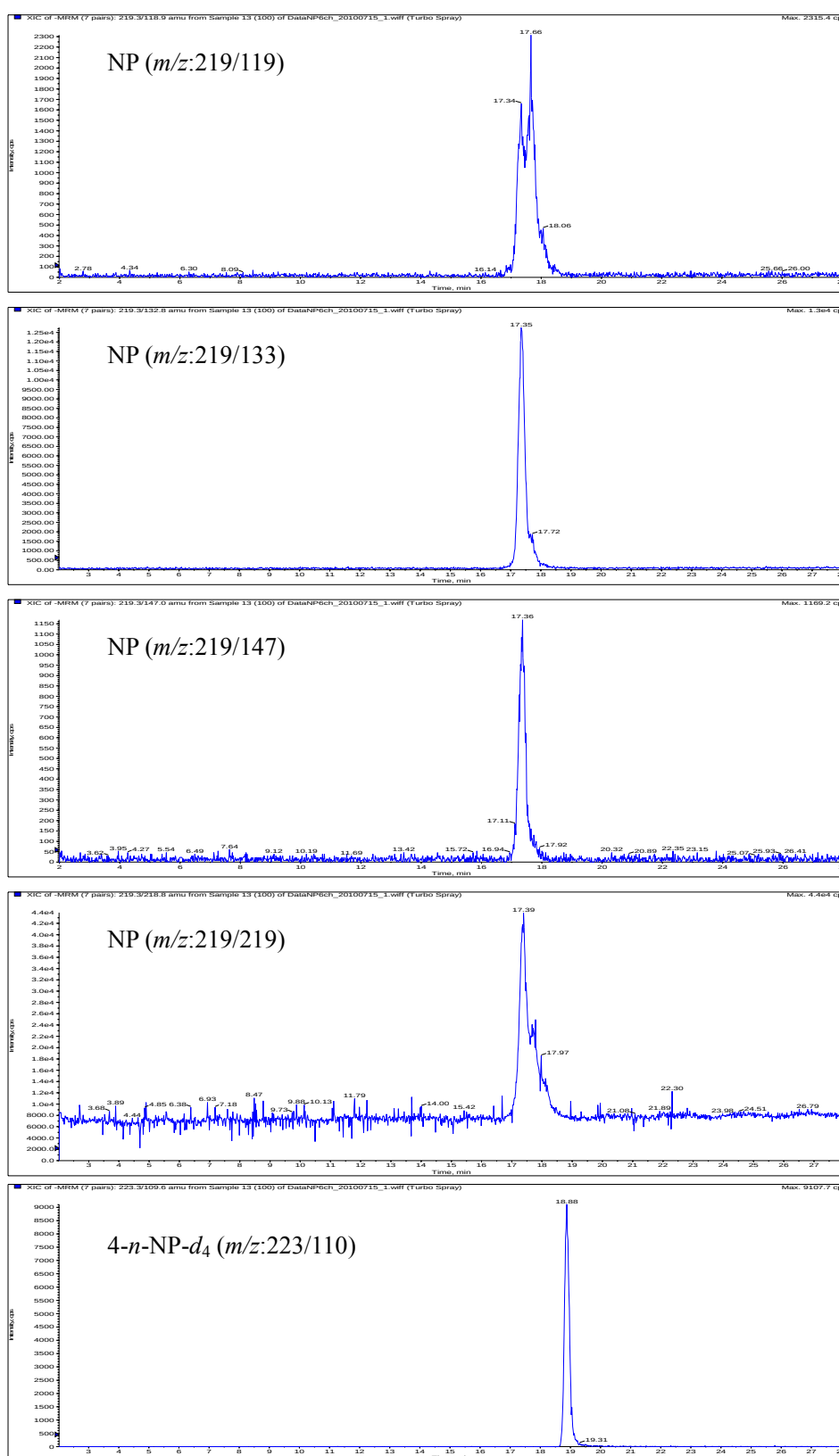


図7 SRM クロマトグラム
(NP : 100 ng/mL, 内標準物質 4-*n*-NP-*d*₄ : 250 ng/mL)

〔添加回収試験〕

精製水、河川水（朝鮮川）及び海水（名古屋港）への添加回収試験結果を表 6 に示す。

表 6-1 添加回収試験結果（精製水）

試料名	物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	検体数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
精製水	NPE ₁	200	無添加	3	< 8.8	-	-
		200	5.0	7	26	105	10
		200	50	5	220	87	5.0
	NPE ₂	200	無添加	3	< 0.42	-	-
		200	0.50	7	2.5	101	4.3
		200	5.0	5	22	87	2.6
	NPE ₃	200	無添加	3	< 0.70	-	-
		200	0.50	7	2.6	105	6.9
		200	5.0	5	23	91	4.1
	NPE ₄	200	無添加	3	< 0.46	-	-
		200	0.50	7	2.6	104	4.6
		200	5.0	5	22	89	2.5
	NPE ₅	200	無添加	3	< 0.51	-	-
		200	0.50	7	2.6	102	5.2
		200	5.0	5	23	93	4.4
	NPE ₆	200	無添加	3	< 0.88	-	-
		200	0.50	7	2.6	102	5.8
		200	5.0	5	23	91	4.1
	NPE ₇	200	無添加	3	< 0.59	-	-
		200	0.50	7	2.6	104	6.6
		200	5.0	5	23	91	2.8
	NPE ₈	200	無添加	3	< 0.95	-	-
		200	0.50	7	2.7	108	5.9
		200	5.0	5	23	91	3.7
	NPE ₉	200	無添加	3	< 0.63	-	-
		200	0.5	7	2.6	102	5.5
		200	5.0	5	24	96	3.5
	NPE ₁₀	200	無添加	3	< 0.89	-	-
		200	0.50	7	2.7	107	6.4
		200	5.0	5	24	97	1.9
	NPE ₁₁	200	無添加	3	< 0.77	-	-
		200	0.50	7	2.7	106	6.8
		200	5.0	5	24	95	4.2
	NPE ₁₂	200	無添加	3	< 0.77	-	-
		200	0.50	7	2.6	105	5.2
		200	5.0	5	25	98	3.3
	NPE ₁₃	200	無添加	3	< 0.77	-	-
		200	0.50	7	2.5	100	6.4
		200	5.0	5	23	93	3.1
	NPE ₁₄	200	無添加	3	< 0.62	-	-
		200	0.50	7	2.4	98	6.0
		200	5.0	5	23	93	2.1
	NPE ₁₅	200	無添加	3	< 0.63	-	-
		200	0.50	7	2.4	96	7.0
		200	5.0	5	22	90	2.8
	NP	200	無添加	3	< 9.8	-	-
		200	5.0	7	21	83	9.4
		200	50	5	220	86	5.4

表 6-2 添加回収試験結果（河川水）

試料名	物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	検体 数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	NPE ₁	200	無添加	5	9.3	-	9.1
		200	50	5	238	91	2.5
	NPE ₂	200	無添加	5	7.6	-	5.0
		200	50	5	245	95	1.0
	NPE ₃	200	無添加	5	4.6	-	5.3
		200	5.0	5	29	98	2.4
	NPE ₄	200	無添加	5	1.8	-	5.4
		200	5.0	5	26	97	3.8
	NPE ₅	200	無添加	5	0.95	-	9.6
		200	5.0	5	25	96	4.0
	NPE ₆	200	無添加	5	< 0.88	-	-
		200	5.0	5	25	97	2.9
	NPE ₇	200	無添加	5	< 0.59	-	-
		200	5.0	5	25	96	4.2
	NPE ₈	200	無添加	5	< 0.95	-	-
		200	5.0	5	25	96	4.6
	NPE ₉	200	無添加	5	< 0.63	-	-
		200	5.0	5	25	98	3.2
	NPE ₁₀	200	無添加	5	< 0.89	-	-
		200	5.0	5	25	97	3.3
	NPE ₁₁	200	無添加	5	< 0.77	-	-
		200	5.0	5	26	102	3.2
	NPE ₁₂	200	無添加	5	< 0.77	-	-
		200	5.0	5	26	104	4.3
	NPE ₁₃	200	無添加	5	< 0.77	-	-
		200	5.0	5	25	100	4.5
	NPE ₁₄	200	無添加	5	< 0.62	-	-
		200	5.0	5	26	103	2.1
	NPE ₁₅	200	無添加	5	< 0.63	-	-
		200	5.0	5	25	101	5.5
	NP	200	無添加	5	12	-	7.0
		200	50	5	245	93	2.4

表 6-3 添加回収試験結果（海水）

試料名	物質名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	検体 数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
海水	NPE ₁	200	無添加	5	23	-	7.3
		200	50	5	249	90	1.5
	NPE ₂	200	無添加	5	9.3	-	3.9
		200	50	5	247	95	0.9
	NPE ₃	200	無添加	5	5.7	-	3.0
		200	50	5	252	99	0.8
	NPE ₄	200	無添加	5	1.9	-	6.9
		200	5.0	5	25	92	2.0
	NPE ₅	200	無添加	5	1.1	-	8.1
		200	5.0	5	24	92	2.4
	NPE ₆	200	無添加	5	< 0.88	-	-
		200	0.5	7	2.5	102	8.9
		200	5.0	5	24	94	3.2
	NPE ₇	200	無添加	5	< 0.59	-	-
		200	0.5	7	2.7	109	5.6
		200	5.0	5	24	97	3.7
	NPE ₈	200	無添加	5	< 0.95	-	-
		200	0.5	7	2.7	107	9.1
		200	5.0	5	24	96	3.6
	NPE ₉	200	無添加	5	< 0.63	-	-
		200	0.5	7	2.7	107	6.0
		200	5.0	5	24	95	3.3
	NPE ₁₀	200	無添加	5	< 0.89	-	-
		200	0.5	7	2.5	102	9.0
		200	5.0	5	24	97	5.8
	NPE ₁₁	200	無添加	5	< 0.77	-	-
		200	0.5	7	2.6	103	7.7
		200	5.0	5	25	98	4.5
	NPE ₁₂	200	無添加	5	< 0.77	-	-
		200	0.5	7	2.9	115	6.8
		200	5.0	5	24	96	3.9
	NPE ₁₃	200	無添加	5	< 0.77	-	-
		200	0.5	7	2.4	96	8.3
		200	5.0	5	25	98	4.4
	NPE ₁₄	200	無添加	5	< 0.62	-	-
		200	0.5	7	2.4	95	6.7
		200	5.0	5	24	97	5.3
	NPE ₁₅	200	無添加	5	< 0.63	-	-
		200	0.5	7	2.5	98	6.6
		200	5.0	5	23	91	6.5
	NP	200	無添加	5	13	-	7.9
		200	5.0	7	34	138	7.3
		200	50	5	200	75	2.6

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験結果を表 7 に示す。

表 7 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	初期濃度 (ng/L)	1 時間後の 残存率 (%)	7 日間後の残存率(%)	
				暗所	明所
NPE ₁	5	50	104	79	97
	7	50	97	89	
	9	50	100	93	
NPE ₂	5	50	100	98	101
	7	50	100	95	
	9	50	100	98	
NPE ₃	5	50	97	92	95
	7	50	101	91	
	9	50	101	97	
NPE ₄	5	50	100	96	96
	7	50	101	91	
	9	50	99	95	
NPE ₅	5	50	102	96	91
	7	50	98	88	
	9	50	98	93	
NPE ₆	5	50	101	98	91
	7	50	99	87	
	9	50	101	93	
NPE ₇	5	50	101	95	93
	7	50	101	89	
	9	50	98	89	
NPE ₈	5	50	102	98	94
	7	50	98	85	
	9	50	100	90	
NPE ₉	5	50	100	101	90
	7	50	101	84	
	9	50	99	92	
NPE ₁₀	5	50	100	99	93
	7	50	106	88	
	9	50	95	88	
NPE ₁₁	5	50	99	100	93
	7	50	103	90	
	9	50	98	88	
NPE ₁₂	5	50	101	99	93
	7	50	100	90	
	9	50	99	91	
NPE ₁₃	5	50	102	101	93
	7	50	101	89	
	9	50	96	90	
NPE ₁₄	5	50	102	102	93
	7	50	101	93	
	9	50	97	87	
NPE ₁₅	5	50	99	105	101
	7	50	103	99	
	9	50	98	92	
NP	5	500	100	81	78
	7	500	96	100	
	9	500	104	74	

〔保存性試験〕

保存性試験結果（保存温度 10℃）を表 8 に示す。河川水については、NPE、NP とともに 7 日後までは 80% 以上の残存率を示したが、14 日後にはエトキシ鎖数の少ない NPE 及び NP について、残存率が 60% 程度となった。海水については、エトキシ鎖数の少ない NPE 及び NP の残存率が、河川水に比べさらに悪化し、特に NP については、14 日後の残存率が 20% 程度となった。アスコルビン酸を添加することにより、これらの物質の 14 日後の残存率は 80% 以上と改善したが、逆にエトキシ鎖数の多い NPE の残存率が、7 日後で 50% 程度となり、効果が限定的となった。一方、試料にメタノールを添加して保存すると、河川水、海水ともに、どの対象物質も 14 日後の残存率は 80% 以上となり、残存率の低下を抑制する効果が認められた。

このことから、試料を保存する際は、試料採取後、試料 200 mL に対しメタノールを 20 mL 添加することとした。

なお、抽出液中の NPE、NP は 1 ヶ月以上安定であった。

表 8-1 保存性試験結果（河川水）

試料名	物質名	添加剤	初期濃度 (ng/L)	残存率(%)				
				1 時間後	1 日後	3 日後	7 日後	14 日後
河川水	NPE ₁	無添加	50	100	103	97	97	82
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	107	89	92	83	82
		メタノール ^{b)}	50	104	93	99	95	108
	NPE ₂	無添加	50	102	98	96	90	61
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	103	97	95	87	81
		メタノール ^{b)}	50	98	93	101	101	104
	NPE ₃	無添加	50	99	100	96	89	65
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	100	98	93	81	83
		メタノール ^{b)}	50	98	93	97	99	104
	NPE ₄	無添加	50	102	98	95	86	67
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	102	95	92	83	80
		メタノール ^{b)}	50	95	93	101	101	100
	NPE ₅	無添加	50	103	96	96	84	70
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	102	96	92	81	77
		メタノール ^{b)}	50	101	96	103	100	102
	NPE ₆	無添加	50	105	95	96	86	83
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	100	94	87	78	83
		メタノール ^{b)}	50	98	92	100	102	105
	NPE ₇	無添加	50	104	99	100	89	78
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	98	100	91	81	86
		メタノール ^{b)}	50	97	94	104	101	106
	NPE ₈	無添加	50	101	98	100	86	80
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	106	92	81	73	76
		メタノール ^{b)}	50	97	89	94	96	98
	NPE ₉	無添加	50	106	100	100	87	79
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	99	88	83	70	74
		メタノール ^{b)}	50	104	95	100	99	104
	NPE ₁₀	無添加	50	98	94	97	84	83
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	99	86	77	70	72
		メタノール ^{b)}	50	101	91	98	95	103
	NPE ₁₁	無添加	50	102	96	97	86	84
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	103	86	72	61	67
		メタノール ^{b)}	50	98	90	100	97	103
	NPE ₁₂	無添加	50	103	97	98	86	86
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	105	85	70	58	64
		メタノール ^{b)}	50	101	92	99	99	105
	NPE ₁₃	無添加	50	101	97	98	90	95
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	102	80	65	54	62
		メタノール ^{b)}	50	99	95	101	102	98
	NPE ₁₄	無添加	50	101	104	98	93	94
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	107	74	62	51	56
		メタノール ^{b)}	50	101	90	100	100	96
	NPE ₁₅	無添加	50	103	94	96	92	93
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	98	73	57	49	58
		メタノール ^{b)}	50	104	94	96	91	94
	NP	無添加	500	102	98	95	86	76
		アスコルビン酸 ^{a)}	500	103	92	98	80	67
		メタノール ^{b)}	500	95	92	103	97	101

a) アスコルビン酸は、試料 200 mL に対し、0.2 g 添加した。

b) メタノールは、試料 200 mL に対し、20 mL 添加した。

表 8-2 保存性試験結果（海水）

試料名	物質名	添加剤	初期濃度	残存率(%)				
			(ng/L)	1 時間後	1 日後	3 日後	7 日後	14 日後
海水	NPE ₁	無添加	50	100	93	85	76	55
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	103	92	91	88	92
		メタノール ^{b)}	50	97	95	95	102	99
	NPE ₂	無添加	50	104	97	86	65	43
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	98	101	104	99	105
		メタノール ^{b)}	50	99	100	97	95	95
	NPE ₃	無添加	50	101	101	92	77	58
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	99	99	102	99	105
		メタノール ^{b)}	50	99	102	97	95	92
	NPE ₄	無添加	50	98	102	96	81	67
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	100	100	102	98	96
		メタノール ^{b)}	50	99	102	97	91	92
	NPE ₅	無添加	50	103	101	97	87	79
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	106	98	96	95	86
		メタノール ^{b)}	50	97	103	97	93	93
	NPE ₆	無添加	50	104	102	100	96	86
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	107	103	102	96	76
		メタノール ^{b)}	50	98	106	95	92	97
	NPE ₇	無添加	50	102	104	99	96	92
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	104	104	102	90	70
		メタノール ^{b)}	50	98	102	96	90	92
	NPE ₈	無添加	50	104	100	98	95	92
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	105	98	93	83	71
		メタノール ^{b)}	50	104	105	94	84	91
	NPE ₉	無添加	50	101	99	103	97	95
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	106	93	85	80	72
		メタノール ^{b)}	50	103	106	92	86	92
	NPE ₁₀	無添加	50	97	105	101	97	94
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	102	94	84	83	69
		メタノール ^{b)}	50	97	108	88	84	85
	NPE ₁₁	無添加	50	98	105	102	103	94
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	102	94	85	78	68
		メタノール ^{b)}	50	101	109	91	83	89
	NPE ₁₂	無添加	50	105	101	102	102	95
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	108	88	77	72	62
		メタノール ^{b)}	50	96	107	92	89	92
	NPE ₁₃	無添加	50	105	100	100	96	97
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	106	85	77	69	60
		メタノール ^{b)}	50	97	107	92	93	95
	NPE ₁₄	無添加	50	105	100	103	99	93
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	102	78	65	63	56
		メタノール ^{b)}	50	92	108	93	88	97
	NPE ₁₅	無添加	50	104	97	99	95	90
		アスコルビン酸 ^{a)}	50	103	76	60	58	53
		メタノール ^{b)}	50	94	106	91	91	104
	NP	無添加	500	104	86	74	52	18
		アスコルビン酸 ^{a)}	500	104	100	102	85	80
		メタノール ^{b)}	500	97	100	97	98	87

a) アスコルビン酸は、試料 200 mL に対し、0.2 g 添加した。

b) メタノールは、試料 200 mL に対し、20 mL 添加した。

〔その他の検討結果〕

〔固相抽出法の検討〕

水質試料からの抽出方法として、固相抽出法を検討した。検討したカートリッジカラムは、Waters 製の Sep-pak PS-2 (365 mg)、C18 (360 mg)、Oasis HLB (225 mg)、Oasis HLB glass (200 mg) の 4 種で、精製水及び海水 200 mL に NPE_{n=1~15} 各 50 ng、NP 100 ng 添加し、メタノール 10 mL、精製水 10 mL でコンディショニングしたカートリッジカラムに、流速 10~20 mL/min で通液し、メタノール 10 mL で溶出した。添加回収試験の結果は、図 8 のとおりであり、NPE については、すべてのカートリッジカラムで良好な結果が得られたが、NP においては、HLB で回収率が 100% を大幅に超えた結果となった。これは、図 9 のとおり、HLB では、ブランクにかなりの NP が検出されたことに起因していた。また、C18 においては、NP で海水の回収率が若干低下しており、今回の添加回収試験結果では、PS-2 及び Oasis HLB glass が良好な結果となった。このため、目詰まりも少なく通水性が良好な Oasis HLB glass を採用することとした。

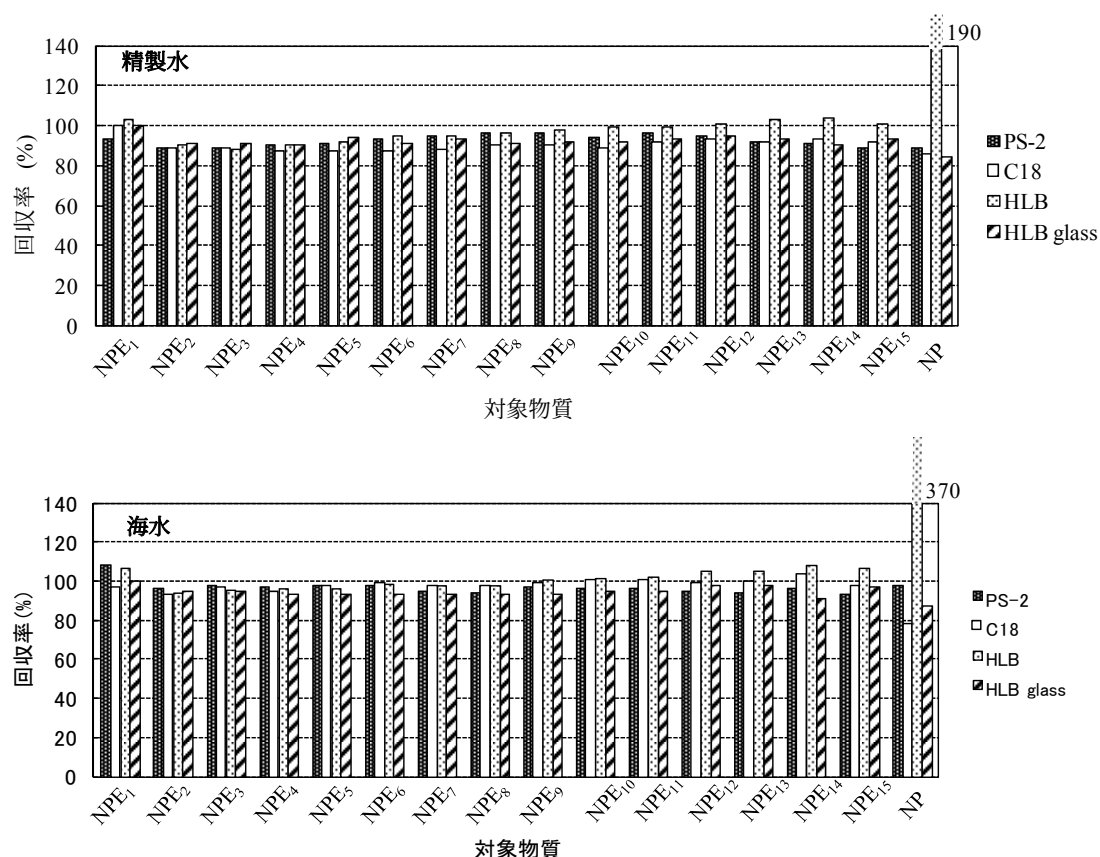


図 8 添加回収試験結果（上：精製水、下：海水）

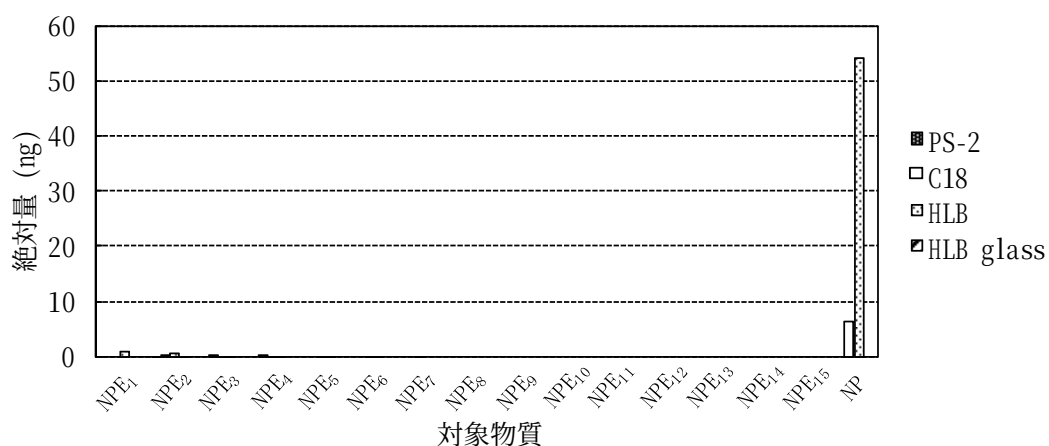


図9 操作ブランク

[固相抽出におけるメタノールの影響]

保存性試験の結果、対象物質の酸化、分解等を抑制するためには、試料にメタノールを添加することが効果的であることが判明した。しかし、試料にメタノールを添加することにより、固相抽出への影響が危惧された。このため、水質中のメタノール含量による固相の抽出効率の影響を調査した。精製水 200 mL にメタノール 0～40 mL を加え、NPE 各 5.00 ng、NP 50.0 ng 添加して Oasis HLB glass で固相抽出した。その結果を図 10 に示したが、メタノール 40 mL 加えると、NP で若干回収率が低下したものの、メタノール 20 mL では NPE、NP ともにすべてほぼ 100%回収されることが確認された。このため、メタノールは、試料 200 mL に対し 20 mL 添加することとした。

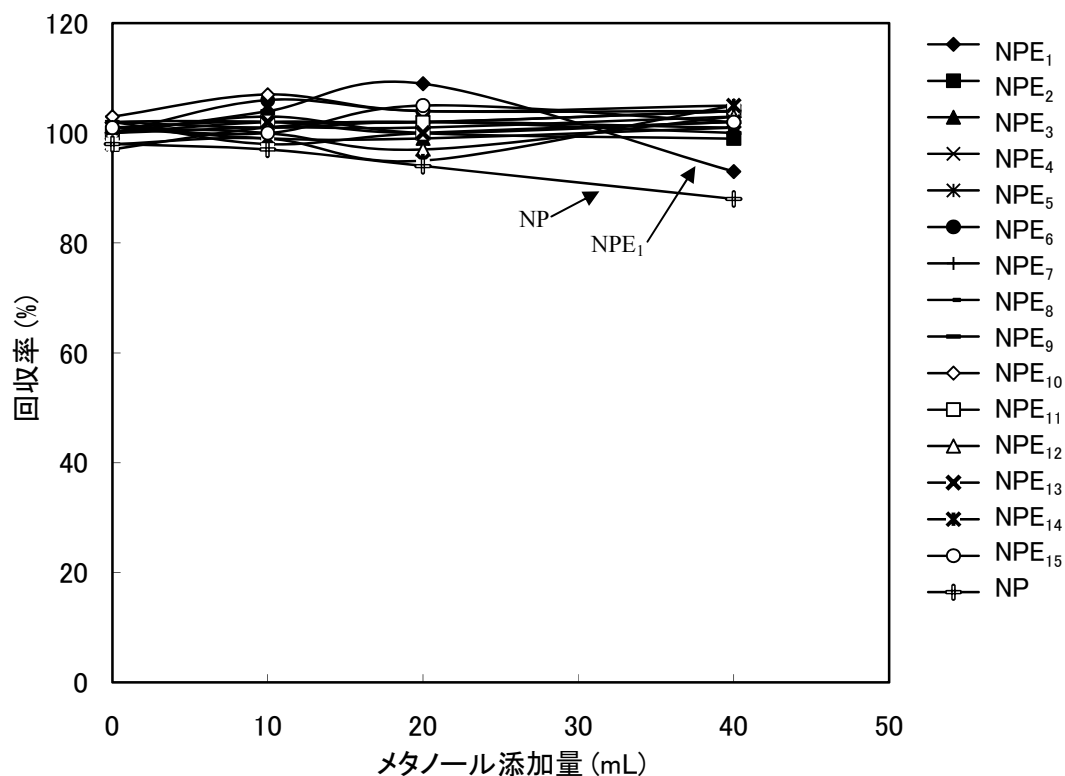


図 10 固相抽出におけるメタノールの影響

〔環境試料分析例〕

海水（名古屋港）、河川水（朝鮮川）の SRM クロマトグラムを図 11、12 に示す。海水（名古屋港）からは、NPE_{n=1~5} が 1.1~23 ng/L、NP が 13 ng/L 検出され、河川水（朝鮮川）からは、NPE_{n=1~5} が 0.82~9.3 ng/L、NP が 12 ng/L 検出された。

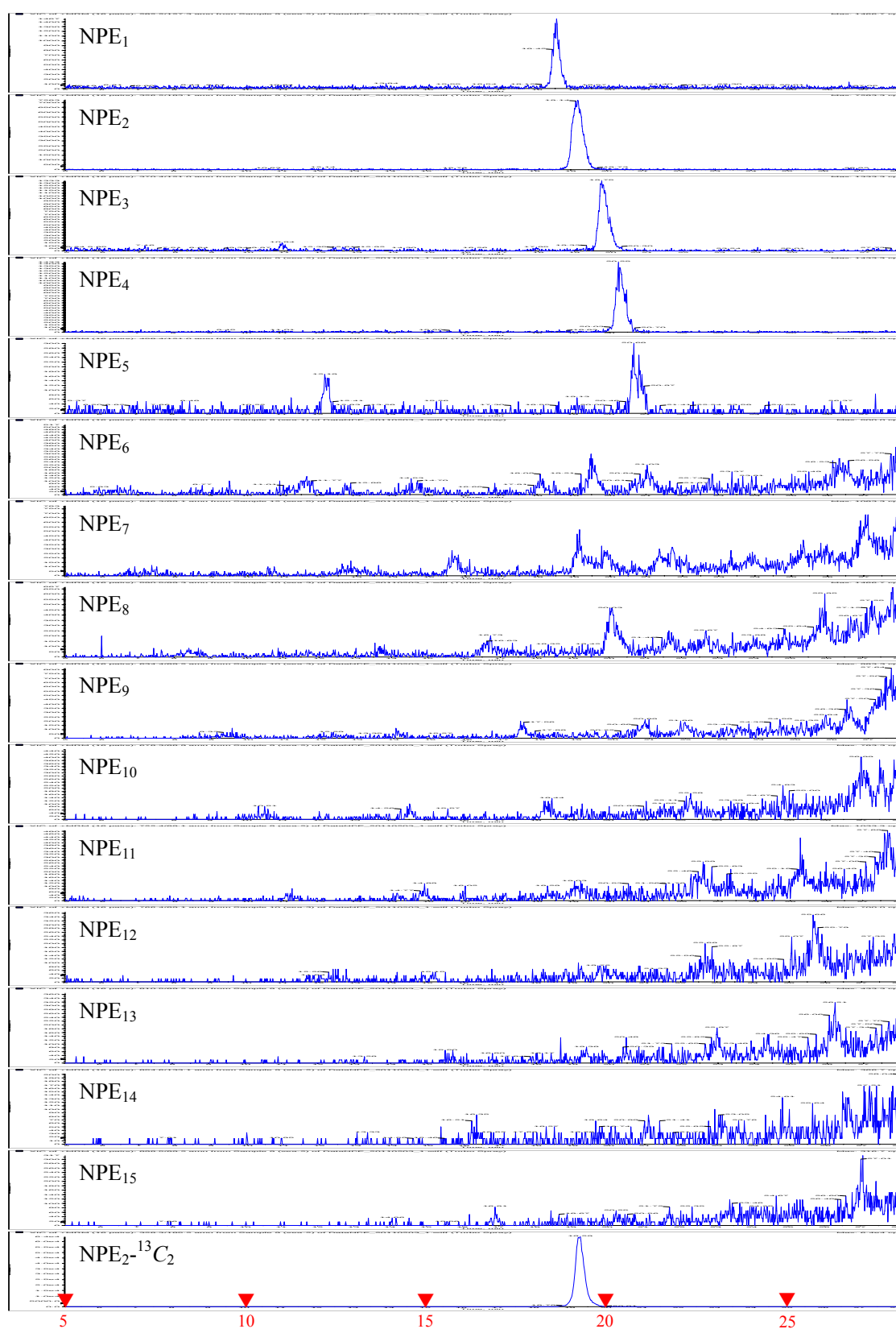


図 11-1-1 海水（名古屋港）の SRM クロマトグラム（NPE 無添加）

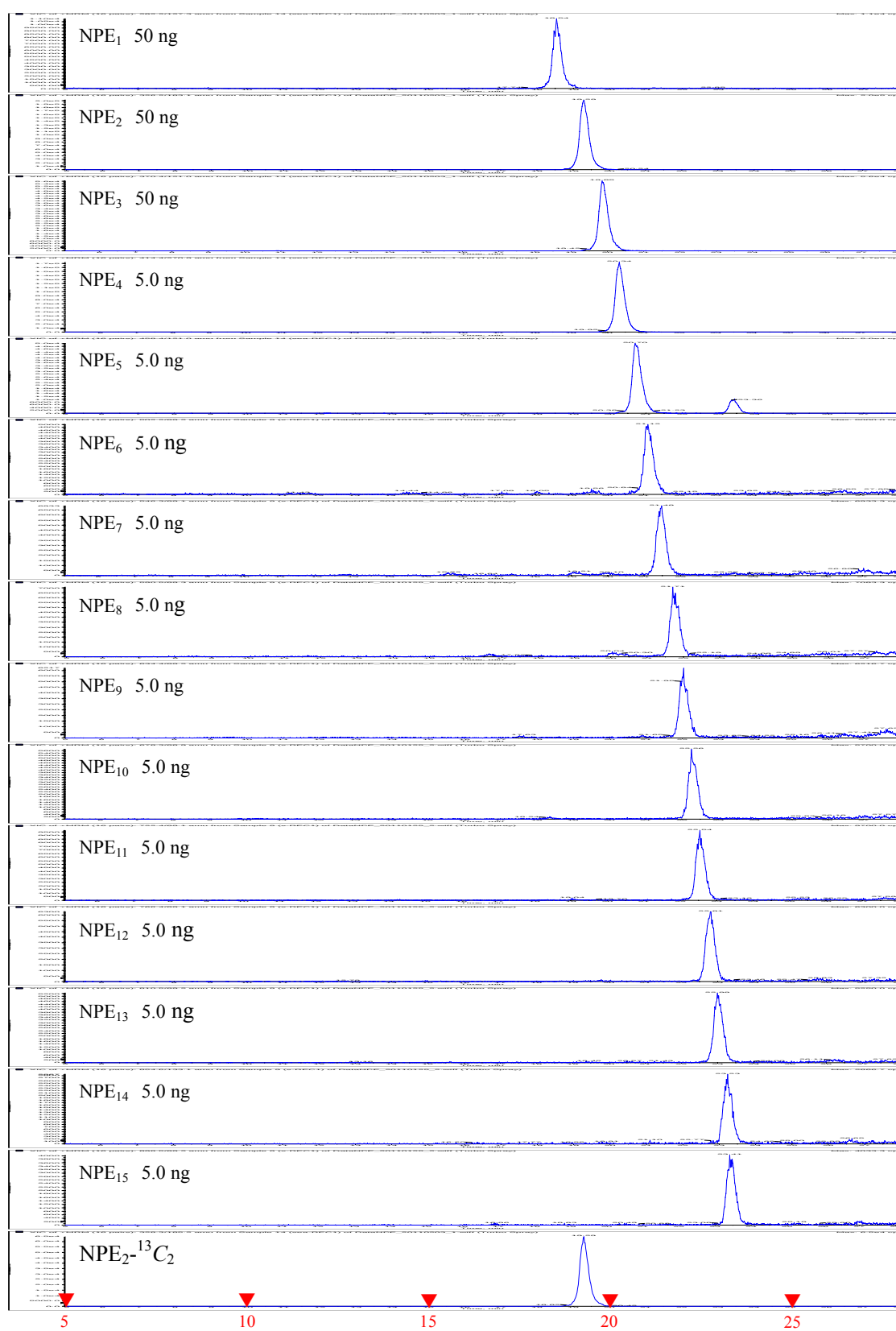


図 11-1-2 海水（名古屋港）の SRM クロマトグラム(NPE 添加)

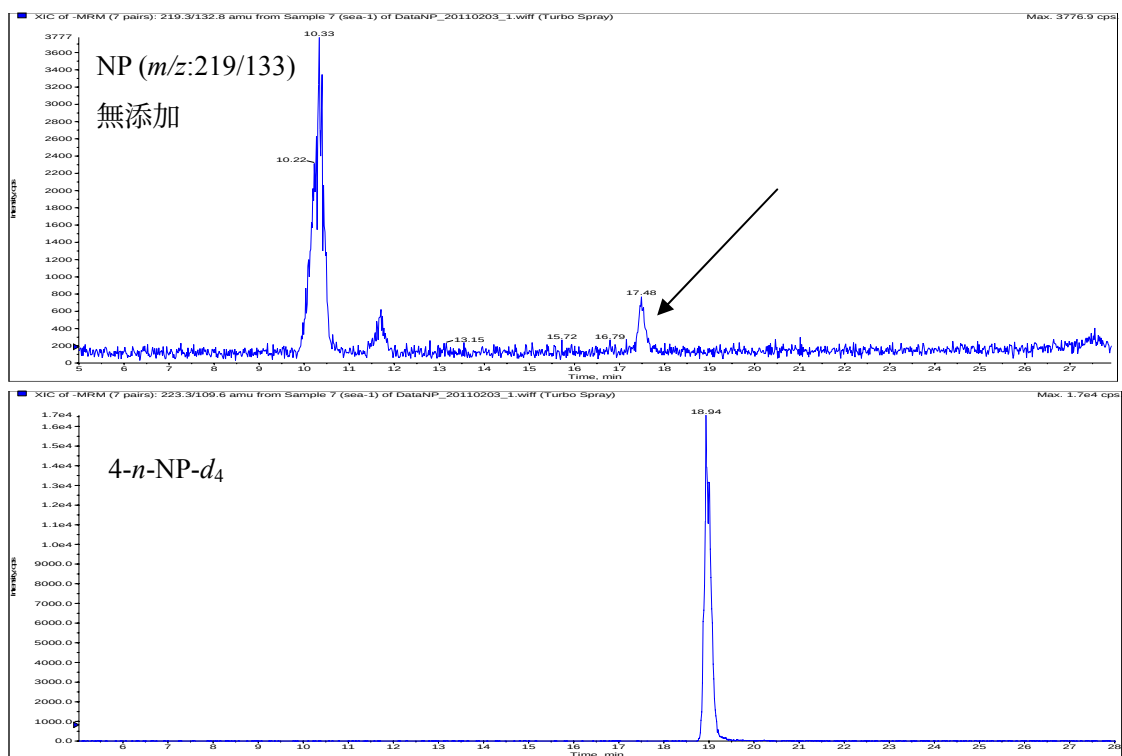


図 11-2-1 海水（名古屋港）の SRM クロマトグラム(NP 無添加)

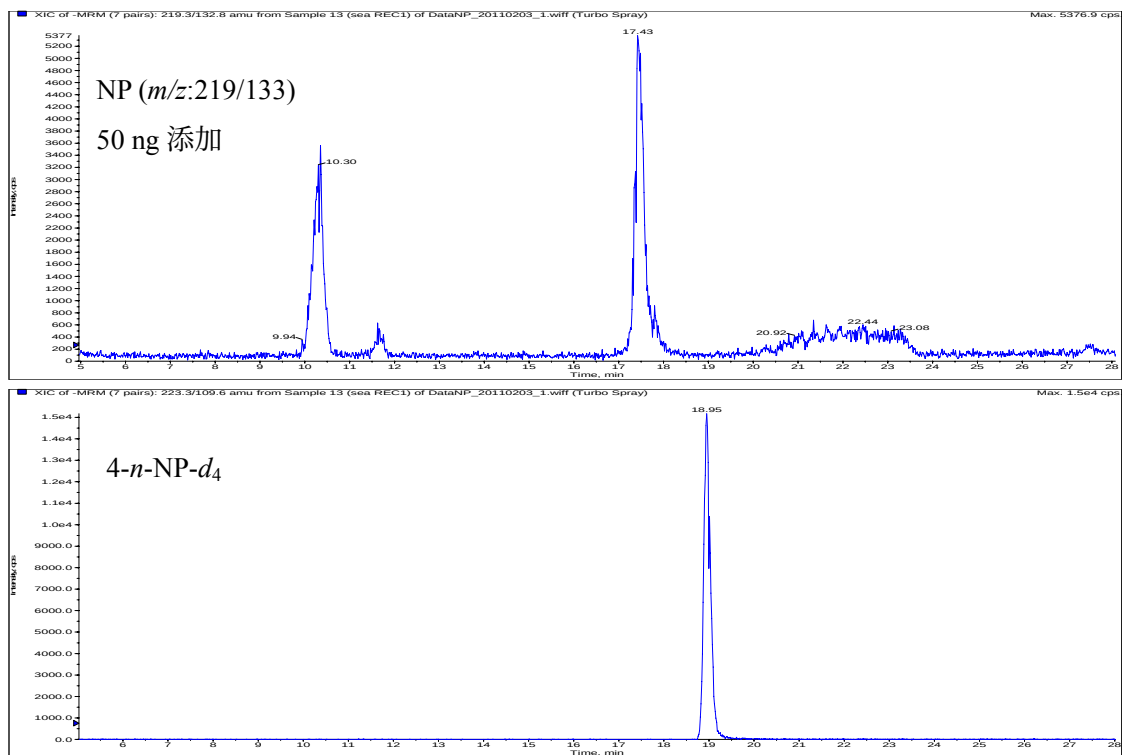


図 11-2-2 海水（名古屋港）の SRM クロマトグラム(NP 添加)

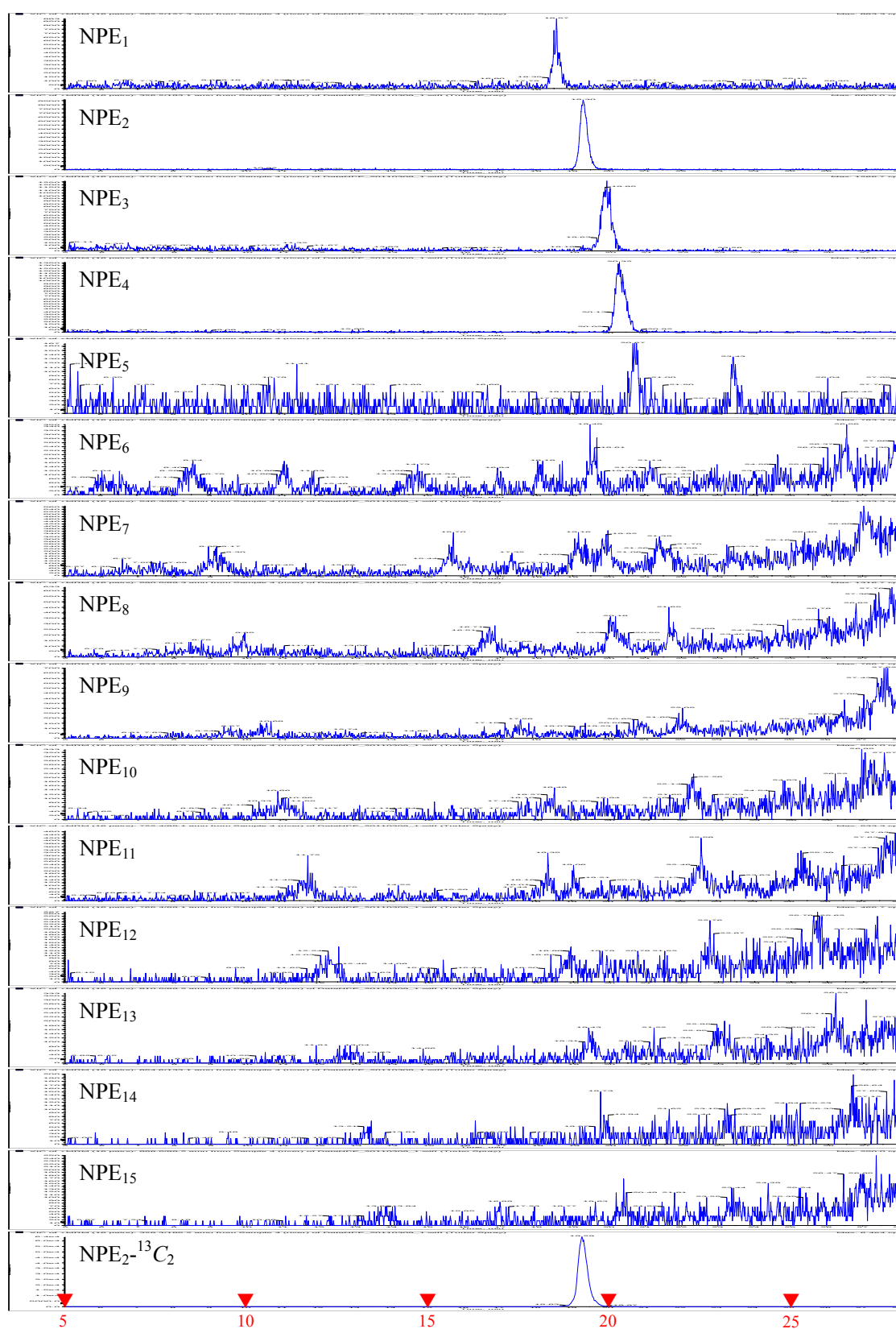


図 12-1-1 河川水（朝鮮川）の SRM クロマトグラム(NPE 無添加)

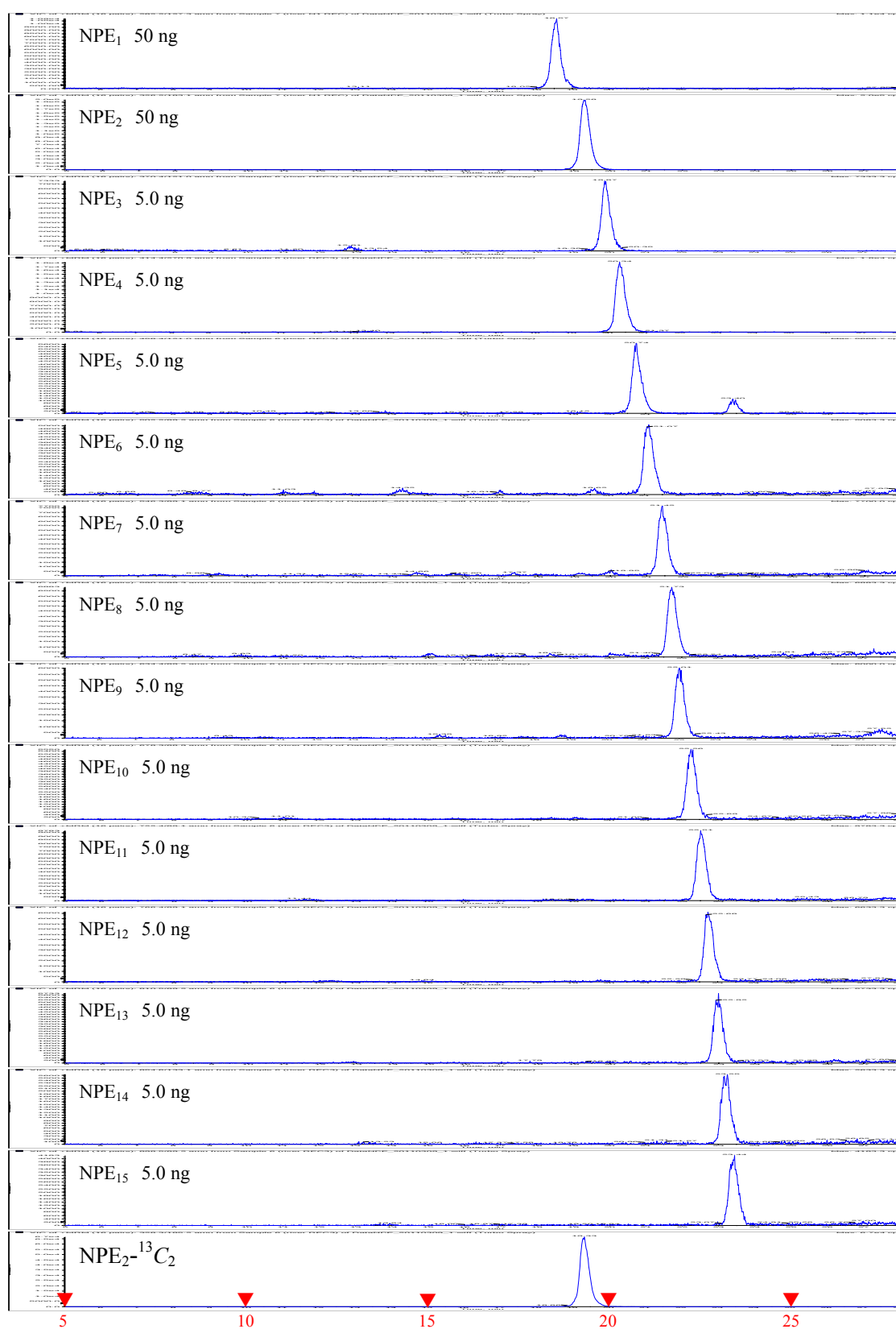


図 12-1-2 河川水（朝鮮川）の SRM クロマトグラム(NPE 添加)

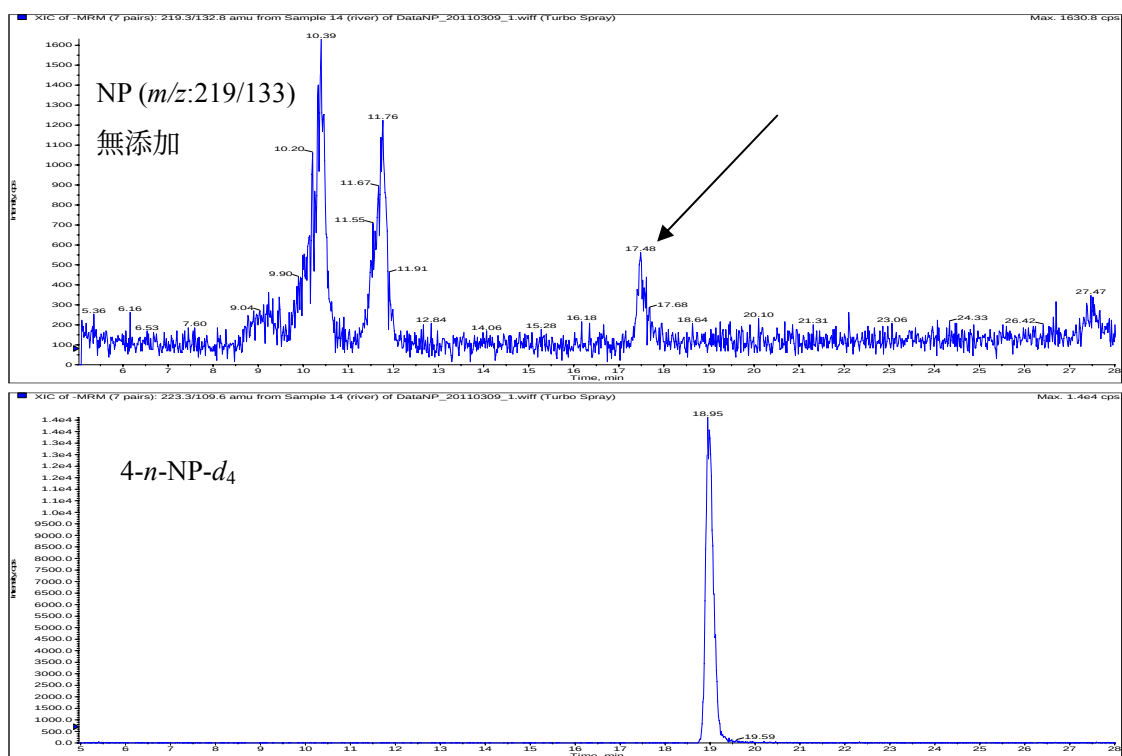


図 12-2-1 河川水（朝鮮川）の SRM クロマトグラム（NP 無添加）

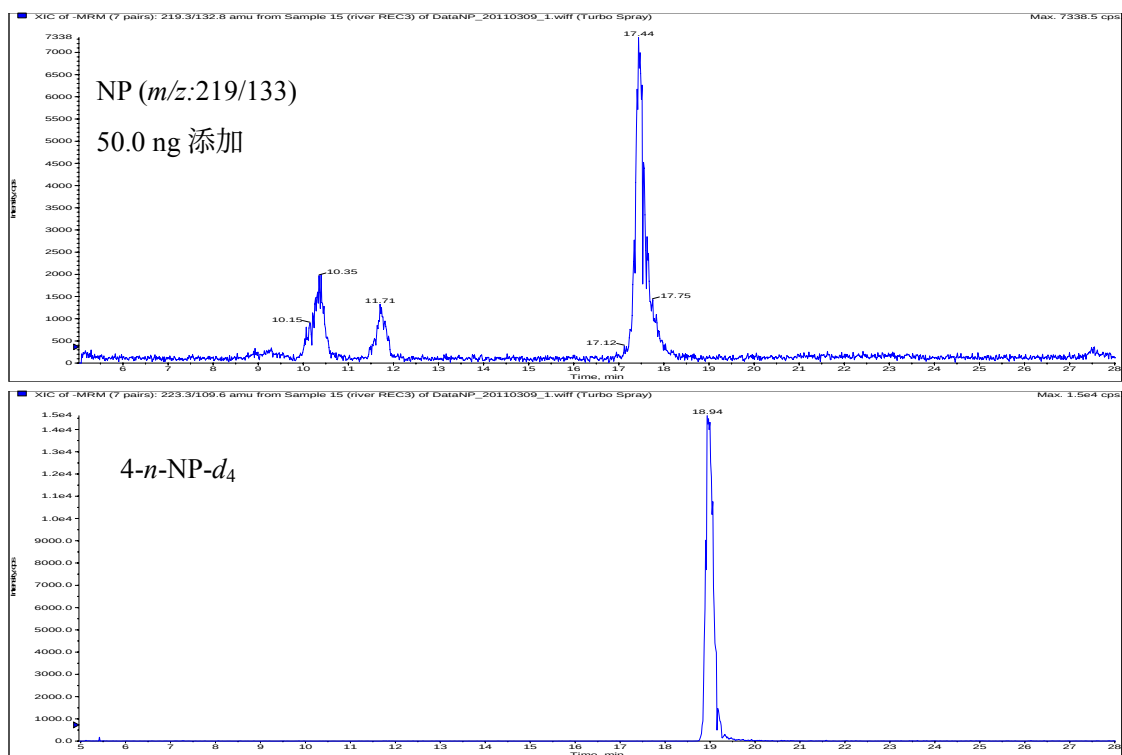


図 12-2-2 河川水（朝鮮川）の SRM クロマトグラム（NP 添加）

【評価】

本法で用いた LC/MS/MS の IDL は、 NPE_1 8.5 pg (試料換算濃度 4.2 ng/L)、 $\text{NPE}_{n=2\sim15}$ 0.59~1.3 pg (試料換算濃度 0.29~0.64 ng/L)、NP 5.3 pg (試料換算濃度 2.7 ng/L) であり、 NPE_1 5.0~250 ng/mL、 $\text{NPE}_{n=2\sim15}$ 0.50~100 ng/mL、NP 5.0~500 ng/mL の濃度範囲で検量線の直線性 ($r^2 > 0.999$) が確認された。また、本法の MQL は、 NPE_1 23 ng/L、 $\text{NPE}_{n=2\sim15}$ 1.1~2.4 ng/L、NP 25 ng/L で、水質試料（精製水、河川水、海水（各 $n=5$ ））へ対象物質を添加した際の回収率は、 $\text{NPE}_{n=1\sim15}$ で 90~106%（変動係数 1.0~10%）、NP で 75~93%（変動係数 2.4~9.4%）であった。以上の結果より、本法は環境水中に含まれる NPE_1 を 20 ng/L レベル、 $\text{NPE}_{n=2\sim15}$ を 2 ng/L レベル、NP を 20 ng/L レベルで定量が可能であると判断される。

【担当者連絡先】

所属先名称：愛知県環境調査センター

所属先住所：〒462-0032 名古屋市北区辻町字流 7 番 6 号

TEL：052-910-5494 FAX：052-991-6241

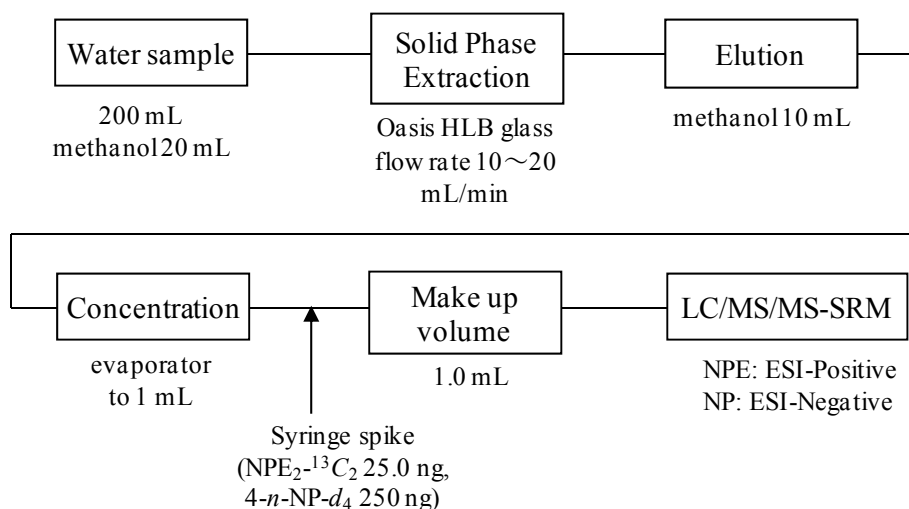
担当者名：内藤 宏孝

E-mail：hirotaka_naitou@pref.aichi.lg.jp

α -(Nonylphenyl)- ω -hydroxy-poly(oxyethylene) and nonylphenol

This method provides procedures for the determination of α -(Nonylphenyl)- ω -hydroxy-poly(oxyethylene) (NPE_n) and Nonylphenol (NP) in water samples by liquid chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry (LC/MS/MS).

NPE_n and NP are extracted from 200 mL of a water sample by passing the sample through a hydrophilic-lipophilic balance cartridge (Oasis HLB glass) at the flow rate of 10-20 mL/min. The analytes are eluted from the cartridge with 10 mL of methanol, and then the eluate is concentrated to 1 mL. Nonylphenoldiethoxylate-¹³C₂ and 4-*n*-nonylphenol-*d*₄ are added to the concentrated solution as the internal standard, and the analytes are determined by LC/MS/MS. The method detection limits are 8.8 ng/L for NPE₁, 0.42-0.89 ng/L for NPE_{n=2~15} and 9.8 ng/L for NP. The mean recoveries in water samples ranged from 87 to 105% (c.v. 1.5-10%) for NPE₁, from 87 to 115% (c.v. 1.0-9.0%) for NPE_{n=2~15} and from 75 to 93% (c.v. 2.4-9.4%) for NP.



物質名	分析法フローチャート	備 考
α-(ノニルフ エニル)-ω- ヒドロキシ ポリ(オキシ エチレン) 別名： ノニルフェ ノールエト キシレート ノニルフェ ノール	【水質】 <pre> graph LR A[水質試料 200 mL メタノール 20 mL 添加] --> B[固相抽出 Oasis HLB glass 流速 10~20 mL/min] B --> C[溶 出 メタノール 10 mL] C --> D[濃 縮 ロータリーエバポレーター 1 mL まで シリンジスライド NPE₂-¹³C₂ 25.0 ng 4-<i>n</i>-NP-<i>d</i>₄ 250 ng] D --> E[定 容 1.0 mL] E --> F[LC/MS/MS-SRM NPE: ESI-Positive NP: ESI-Negative] </pre>	分析原理： LC/MS/MS-SRM NPE_n： ESI Positive NP： ESI Negative 検出下限値： 【水質】(ng/L) NPE₁：8.8 NPE₂：0.42 NPE₃：0.70 NPE₄：0.46 NPE₅：0.51 NPE₆：0.88 NPE₇：0.59 NPE₈：0.95 NPE₉：0.63 NPE₁₀：0.89 NPE₁₁：0.77 NPE₁₂：0.77 NPE₁₃：0.77 NPE₁₄：0.62 NPE₁₅：0.63 NP：9.8 分析条件： 機器 LC：SHIMADZU LC-20Series MS：API-3200 カラム Inertsil Ph 150 mm × 2.1 mm, 5 μm