

1,1,2,2-テトラクロロエタン

1,1,2,2-Tetrachloroethane

エチルベンゼン

Ethylbenzene

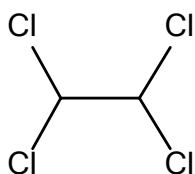
別名：フェニルエタン Phenylethane エチルベンゾール Ethylbenzol

スチレン

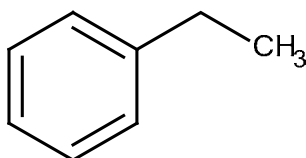
Styrene

別名：エテニルベンゼン Ethenylbenzene スチロール Styrol
ビニルベンゼン Vinylbenzene フェニルエチレン Phenylethylene

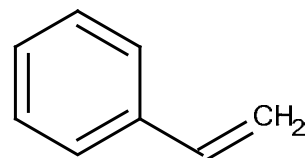
【対象物質の構造】



1,1,2,2-テトラクロロエタン
1,1,2,2-Tetrachloroethane
CAS 番号：79-34-5
分子式：C₂H₂Cl₄



エチルベンゼン
Ethylbenzene
CAS 番号：100-41-4
分子式：C₈H₁₀



スチレン
Styrene
CAS 番号：100-42-5
分子式：C₈H₈

【物理化学的性状】

1,1,2,2-テトラクロロエタン

項目	値	測定条件	出典
分子量	167.84	-	1
比重	1.58658	25°C /4°C	2
沸点(°C)	146.5	-	2
融点(°C)	-44	-	2
蒸気圧(hPa)	6.67～13.3	20°C～32°C	3
水溶解度	1 g/350 mL	25°C	2
log P _{ow}	2.39	-	4

エチルベンゼン

項目	値	測定条件	出典
分子量	106.16	-	1
比重	0.866	25°C	5
沸点 (°C)	136.25	-	5
融点 (°C)	-95.01	-	5
蒸気圧 (kPa)	1.28	25°C	6
水溶解度 (g/L)	0.2	0°C	6
log P _{ow}	3.15	-	6

スチレン

項目	値	測定条件	出典
分子量	104.14	-	1
比重	0.9059	20°C	5
沸点 (°C)	145～146	-	5
融点 (°C)	-30.6	-	5
蒸気圧 (kPa)	0.81	25°C	6
水溶解度 (g/L)	0.321	25°C	6
log P _{ow}	3.05	-	6

【毒性】

1,1,2,2-テトラクロロエタン

					出典
生分解性	難分解性				
生物濃縮	低濃縮性				
急性毒性	対象動物種	投与経路	毒性数値種類	毒性数値	
	ラット	経気道	LC _{Lo}	1000ppm	3
	マウス	経口	TD	110 g/kg	3
	マウス	経口	TD _{Lo}	55 g/kg	3
	マウス	腹腔内注射	LD _{Lo}	30 mg/kg	3
	マウス	経気道	LC _{Lo}	9000 mg/m ³	3
	ウサギ	皮下注射	LD _{Lo}	500 mg/kg	3
	トリ	経口	LD _{Lo}	300 mg/kg	3
	ラット	経口	LD ₅₀	800 mg/kg	3
刺激性及び腐食性	眼、気管上部、粘膜に対する刺激性				3
発がん性	評価機関	評価内容			
	IARC	3：ヒトに対する発がん性について分類できない (Vol. 20, Sup. 7, 71 ; 1999)			
	EPA	Likely to be carcinogenic to humans：ヒト発がん性の可能性 が高い物質(2005)			
	EU	該当せず			
	NTP	該当せず			
	ACGIH	A4 [ヒトに対する発がん性の評価ができない物質]			

エチルベンゼン

					出典
生分解性	好氣的生分解(化審法)	：良分解性と判定			7
	好氣的生分解(その他)	：生分解されやすい			7
	嫌氣的生分解	：誘導期間は長いが生分解すると推定			7
生物濃縮	濃縮性は低いと推定				7
	生物濃縮係数 BCF	：1.9（キンギョ）、0.67（ハマグリ）			7
	オクタノール/水分配係数 log P _{ow}	：3.15（測定値）			7
藻類に関する毒性	急性	：96 時間 EC ₅₀ ：3.6 mg/L (セレナストラム 生長阻害)			7
無脊椎動物に関する毒性	急性	：48 時間 EC ₅₀ ：1.81 mg/L (オオミジンコ 遊泳阻害)			7
	慢性	：7 日間 NOEC：1.0 mg/L (ネコゼミジンコの一種 繁殖阻害)			7
魚類に対する毒性	急性	：96 時間 LC ₅₀ ：4.2 mg/L (ニジマス)			7
急性毒性	対象動物種	投与経路	毒性数値種類	毒性数値	
	ラット	経気道	LC _{Lo}	4000ppm	3
	マウス	腹腔内注射	LD ₅₀	2272 mg/kg	3
	マウス	経気道	LC _{Lo}	50 g/m ³	3

	ウサギ	経皮	LD ₅₀	17800 mg/kg	3
	モルモット	経気道	LC _{Lo}	10000ppm	3
	ラット	経口	LD ₅₀	3500 mg/kg	3
刺激性及び腐食性	皮膚	：刺激性あり（ウサギ 軽度－中程度）			7
	眼	：刺激性あり（ウサギ）			7
感作性	皮膚	：皮膚感作性は認められない （ヒト マキシマイゼーション法）			7
反復投与毒性	経口	：NOAEL: 136 mg/kg/日 （ラット 6 か月 肝臓及び腎臓の病理組織学的変化）			7
	吸入	：LOAEL: 75ppm (330 mg/m ³) （ラット/マウス 2 年間 肝臓及び腎臓への毒性影響）			7
生殖・発生毒性	現時点では判断できない				7
遺伝毒性	遺伝毒性示さない				7
発がん性	発がん性がある物質				7
	2 年間吸入暴露で、マウスでは雄の肺と雌の肝臓に、ラットでは雌雄の腎臓に腫瘍を生ずる				7
評価機関		評価内容			
IARC		2B：ヒトに対して発がん性を示す可能性がある (Vol. 77 ; 2000)			
EPA		D (Not classifiable as to human carcinogenicity)：ヒト 発がん性が分類できない			
EU		該当せず			
NTP		該当せず			
ACGIH		TWA(ppm) 100 STEL(ppm) 125			

スチレン

				出典
生分解性	好気的生分解（化審法）	：良分解と判定		7
	好気的生分解（その他）	：容易に生分解される		7
	嫌気的生分解	：分解速度は遅いが生分解される		7
生物濃縮	濃縮性は低いと推測			7
	生物濃縮係数 BCF	：13.5（キンギョ）、37（計算値）		7
	オクタノール/水分配係数 Log Kow	：2.95（測定値）		7
藻類に関する毒性	急性	：72 時間 EC ₅₀ : 4.9 mg/L（セレナストラム 生長阻害 生長速度 淡水 USEPA GLP）		7
	慢性	：96 時間 EC ₁₀ : 0.28 mg/L（セレナストラム 生長阻害 生長速度 淡水 USEPA GLP）		7
無脊椎動物に関する毒性	急性	：48 時間 EC ₅₀ : 4.7 mg/L（オオミジンコ 遊泳阻害 淡水 OECDTG202 EC L383A-C2 GLP）		7

魚類に対する 毒性	急性	：96 時間 LC ₅₀ : 4.02 mg/L （ファットヘ ッドミノー 淡水）			7
急性毒性	対象動物種	投与経路	毒性数値種類	毒性数値	
	ラット	腹腔内注射	LD ₅₀	1220 mg/kg	3
	ラット	経気道	LC _{Lo}	24 g/m ³	3
	マウス	経口	LD ₅₀	316 mg/kg	3
	マウス	静脈内注射	LD ₅₀	90 mg/kg	3
	マウス	腹腔内注射	LD ₅₀	660 mg/kg	3
	マウス	経気道	LC ₅₀	21.6 g/m ³	3
	モルモット	経気道	LC _{Lo}	12 mg/m ³	3
	ラット	経口	LD ₅₀	5000 mg/kg	3
刺激性及び腐 食性	皮膚	：刺激性を示す（ウサギ）			7
	眼	：刺激性を示す（ウサギ）			7
	備考	：吸入暴露による刺激性あり（マウス、 ラット、モルモット）			7
反復投与毒性	経口	：NOAEL: 100 mg/kg/日（ラット 雄 60 日間 精巣への影響）			7
	吸入	：LOAEL: 30ppm (130 mg/m ³)（ラット 8 週間 呼吸器系への影響） NOAEL:90ppm (390 mg/m ³)（ラット 雄 3 ヶ月 神経系への影響）			
	備考	：中枢神経系、肝臓、腎臓、精巣、鼻腔 粘膜への影響			
生殖・発生毒性	NOAEL：250ppm（21 mg/kg/日）（ラット 3 世代繁殖試験 2 年 間 飲水 試験の最高用量まで生殖毒性は見られず）				7
遺伝毒性	遺伝毒性を有すると判断				7
	<i>in vitoro</i> 及び <i>in vivo</i> 試験報告あり				7
発がん性	実験動物に対する発がん性は判断できない				7
	実験動物に対する発がん性試験報告あり				7
	評価機関	評価内容			
	IARC	2B: ヒトに対して発がん性を示す可能性がある (Vol. 60, 82 ; 2002)			
	EPA	該当せず			
	EU	該当せず			
	NTP	該当せず			
	ACGIH	A4[ヒトに対する発がん性の評価ができない物質]			

【用途】

1,1,2,2-テトラクロロエタン

用途	出典
溶剤	8
溶剤、洗浄剤、殺虫剤、防虫剤、除草剤、合成中間体	3

エチルベンゼン

用途	出典
スチレンモノマー合成原料、有機合成原料、塗料・インキ・接着剤溶剤	9
スチレン原料、有機合成原料	10
スチレンモノマー原料、有機合成原料、溶剤、ラッカーの希釈剤	8

スチレン

用途	出典
ポリスチレン樹脂・アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS)樹脂・合成ゴム・不飽和ポリエステル樹脂合成原料、塗料樹脂・イオン交換樹脂・化粧品原料	9
ポリスチレン樹脂・合成樹脂・合成ゴム原料	10
ポリスチレン樹脂・合成ゴム原料	8

出典

- 1) Webkis-plus (化学物質データベース)
- 2) Budavari, S.,(ed), The Merck Index Ver.12:2
- 3) 神奈川県化学物質安全情報提供システム (kis-net)
- 4) Lide, D.R,(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition
- 5) Maryadele J. O'Neil (ed),The Merck Index 14th Edition
- 6) Lide, D.R,(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition
- 7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム (CHRIP)
- 8) 化学工業日報社
- 9) NITE 初期リスク評価書
- 10) SRI:CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK

§ 1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料にサロゲート物質を添加し、ページ・トラップ-GC/MS-SIM 法で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】 (注 1)

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------|
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン | : 和光純薬工業製 (> 97.0%) |
| 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 | : シグマアルドリッチ製 (99.5%) |
| エチルベンゼン | : ACROS ORGANICS (99.8%) |
| エチルベンゼン- d_{10} | : 関東化学製 環境分析用 (> 99.0%) |
| スチレンモノマー標準原液
(1 mg/mL メタノール溶液) | : 和光純薬工業製 水質試験用 |

スチレン- d_8	: ACROS ORGANICS 製 (> 98%)
メタノール	: トリハロメタン測定用 関東化学製 (注 2)
精製水	: Milli-Q 水を活性炭カートリッジ(EDS-Pak)に通した もの (注 3)

【標準液の調製】

〔標準液〕

1,1,2,2-テトラクロロエタンの標準品を、あらかじめメタノールを約 40 mL 入れた 50 mL 容メスフラスコに正確に 50.0 mg 量り取り、メタノールで 50 mL として 1000 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液を調製する。エチルベンゼンも同様に調製する。

スチレンは 1000 $\mu\text{g/mL}$ の市販品の標準原液を使用する。

〔サロゲート標準液〕

1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 、エチルベンゼン- d_{10} 、スチレン- d_8 を、あらかじめメタノールを約 40 mL 入れた 50 mL 容メスフラスコに各々正確に 50.0 mg を量り取り、メタノールで 50 mL として各 1000 $\mu\text{g/mL}$ のサロゲート標準原液を調製する。

各サロゲート標準原液(1000 $\mu\text{g/mL}$)をメタノールで正確に希釈し、低濃度検量線用として 5.00 $\mu\text{g/mL}$ 、高濃度検量線用として 50.0 $\mu\text{g/mL}$ のサロゲート混合標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

各標準原液(1000 $\mu\text{g/mL}$)をメタノールで順次希釈し、検量線用標準液を調製する。検量線用標準液の濃度は、低濃度用検量線として 1,1,2,2-テトラクロロエタンは 0.500 $\mu\text{g/mL}$ ～10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、エチルベンゼン及びスチレンは 0.250 $\mu\text{g/mL}$ ～10.0 $\mu\text{g/mL}$ 、高濃度用として各物質 10.0 $\mu\text{g/mL}$ ～250 $\mu\text{g/mL}$ とする。

【器具】

マイクロシリンジ、メスフラスコ、ホールピペット、VOC 測定用バイアル

(3) 分析法

【試料の採取及び保存等】

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）の「試料の採取及び検体の調製等」に従って採取する。特に、揮発性有機物質の分析試料の採取方法に従って気泡が入らないように採取する。また、1,1,2,2-テトラクロロエタンについてはアルカリ側で分解が認められるので、採水時に試料の pH を確認し、分解が懸念される場合は速やかに (pH 9 以上の場合 1~2 日以内) 分析することが望ましい。

【試料の前処理及び試験液の調製】

試料を 50 mL 容メスフラスコに直接又は駒込ピペットを用いて気泡が入らないように入れて定容し、サロゲート標準液(5.00 µg/mL)1.00 µL を添加し、ゆるやかに混合する。これを測定用 40 mL 容バイアルに直接又は駒込ピペットを用いて気泡が入らないように入れて満水にし、密栓をして試験液とする。

【空試験液の調製】

試料と同量の精製水を用い、【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】

〔GC/MS 測定条件〕

GC/MS 機種	: GCMS-QP2010 Ultra (島津製作所製)
カラム	: DB-624 (J&W scientific 製) 60 m × 0.32 mm, 1.8 µm
カラム温度	: 35°C (3 min)→(5°C/min)→ 160°C (0 min) → (10°C/min) → 230°C (5 min)
注入法	: ダイレクト
キャリアーガス	: He 2.5 mL/min
インターフェース温度	: 230°C
イオン源温度	: 200°C
イオン化法	: 電子イオン化法 (EI)
イオン化エネルギー	: 70 eV
検出モード	: SIM
モニターイオン	: 1,1,2,2-テトラクロロエタン $m/z = 83$ (定量) $m/z = 85, 166, 168$ (確認) : 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 $m/z = 84$ (定量) : エチルベンゼン $m/z = 91$ (定量)、106 (確認) : エチルベンゼン- d_{10} $m/z = 116$ (定量)、98 (確認) : スチレン $m/z = 104$ (定量)、102 (確認) : スチレン- d_8 $m/z = 112$ (定量)、84 (確認) (測定では、上述のすべてのイオンについてモニターし、妨害ピークの有無、形状により定量イオン、確認イオンを適宜選択することを推奨する。)

〔パージ・トラップ条件〕

機種	: AQUA PT 5000J PLUS (GL サイエンス製)
試料注入量	: 5 mL
バルブ温度	: 150°C
トランスファー温度	: 150°C
マウント温度	: 60°C
MSC 温度	: 40°C
パージ時間	: 6 min
パージ温度	: 加温なし
パージ流量	: 40 mL/min
トラップ管	: GL-TRAP1
ドライパージ時間	: 3 min
ドライパージ温度	: 20°C
ディソーブ時間	: 6 min
ディソーブ温度	: 225°C

〔検量線〕

50 mL 容全量フラスコに精製水を加えて定容し、低濃度用の検量線用標準液(1,1,2,2-テトラクロロエタンは 0.500 µg/mL～10.0 µg/mL、エチルベンゼン及びスチレンは 0.250 µg/mL～10.0 µg/mL) 1.00 µL 及びサロゲート標準液 (5.00 µg/mL) 1.00 µL を添加してゆるやかに混合する (1,1,2,2-テトラクロロエタンは 0.0100 ng/mL～0.200 ng/mL、エチルベンゼン及びスチレンは 0.00500 ng/mL～0.200 ng/mL (サロゲート物質 0.100 ng/mL))。

高濃度用検量線を作成する場合は、50 mL 容全量フラスコに精製水を加えて定容し、高濃度用の検量線用標準液(10.0 µg/mL～250 µg/mL) 1.00 µL 及びサロゲート標準液 (50.0 µg/mL) 1.00 µL を添加し、ゆるやかに混合して作成する (0.200 ng/mL～5.00 ng/mL (サロゲート物質 1.00 ng/mL))。

サロゲートのみを添加した溶媒ブランク、及び各検量線用標準液を測定用 40 mL 容バイアルに気泡が入らないように入れて満水にし、密栓をする。これらをパージ・トラップ-GC/MS 装置に導入して測定し、対象物質とサロゲート物質の濃度比、及び得られたピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液をパージ・トラップ-GC/MS を用いて測定し、得られた対象物質及びサロゲート物質とのピーク面積比から検量線を基に、試験液中の対象物質濃度 (C) を求める。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (µg/L) は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q$$

R：検量線から求めたサロゲート物質濃度に対する対象物質濃度の比

Q：試料中に添加したサロゲート物質の濃度 (μg/L)

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析に用いたパージ・トラップ-GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 4)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (μg/L)	試料量 (L)	最終液量 (L)
1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.0025	0.050	0.050
エチルベンゼン	0.00084	0.050	0.050
スチレン	0.00073	0.050	0.050

〔測定方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 5)。

表 2 MDL 及び MQL 算出の結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (L)	MDL (μg/L)	MQL (μg/L)
1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.050	0.050	0.0025	0.0065
エチルベンゼン	0.050	0.050	0.00095	0.0025
スチレン	0.050	0.050	0.00088	0.0023

注解

(注 1) ここで示す製品は実際に使用した商品を掲げたが、これらを推奨するわけではなく、これらと同等以上の品質、性能のものを用いても問題ない。

(注 2) 使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。

(注 3) 使用前に空試験を行い、使用の適否を確認する。特にエチルベンゼンはブランクが検出されるため注意する。

(注 4) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って算出した。結果を以下に示す。

表 3-1 IDL の算出結果

対象物質	1,1,2,2-テトラクロロエタン
試料量 (L)	0.0500
導入液濃度 (μg/L)	0.0115
結果 1 (μg/L)	0.0114
結果 2 (μg/L)	0.0124
結果 3 (μg/L)	0.0112
結果 4 (μg/L)	0.0115
結果 5 (μg/L)	0.0105
結果 6 (μg/L)	0.0109
結果 7 (μg/L)	0.0124
結果 8 (μg/L)	0.0114
平均値 (μg/L)	0.01145
標準偏差 (μg/L)	0.000654
IDL (μg/L)*	0.0025
S/N 比	7.8
CV (%)	5.7

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

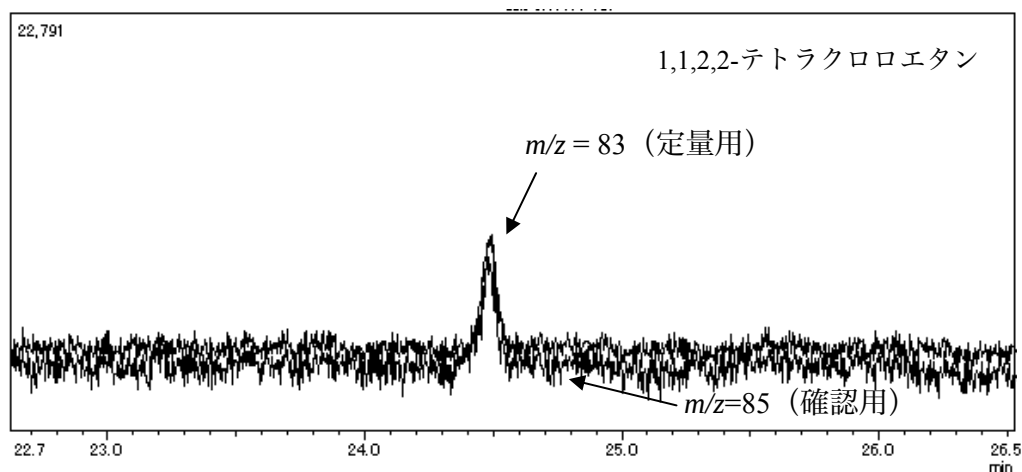


図 1-1 IDL 測定のカロマトグラム (1,1,2,2-テトラクロロエタン、0.0115 μg/L)

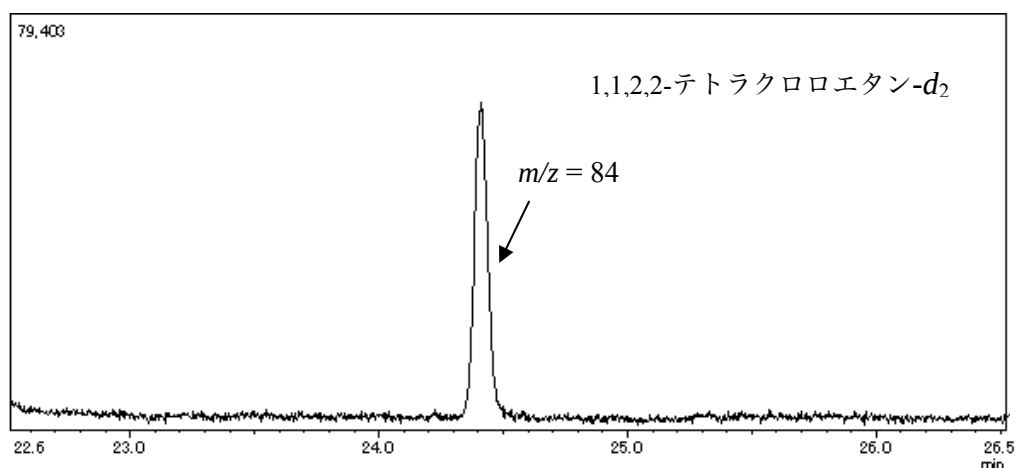


図 1-2 IDL 測定のカロマトグラム (1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂、0.0100 μg/L)

表 3-2 IDL の算出結果

対象物質名	エチルベンゼン
試料量 (L)	0.0500
導入液濃度 (μg/L)	0.00517
結果 1 (μg/L)	0.00546
結果 2 (μg/L)	0.00530
結果 3 (μg/L)	0.00544
結果 4 (μg/L)	0.00543
結果 5 (μg/L)	0.00539
結果 6 (μg/L)	0.00498
結果 7 (μg/L)	0.00539
結果 8 (μg/L)	0.00578
平均値 (μg/L)	0.005397
標準偏差 (μg/L)	0.000221
IDL (μg/L)*	0.00084
S/N 比	10
CV (%)	4.1

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

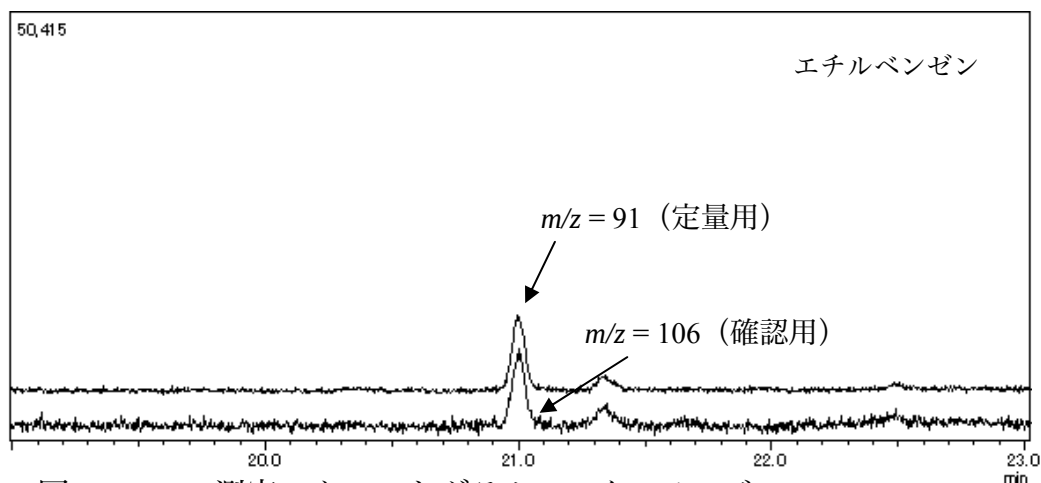


図 1-3 IDL 測定のカロマトグラム (エチルベンゼン、0.00517 μg/L)

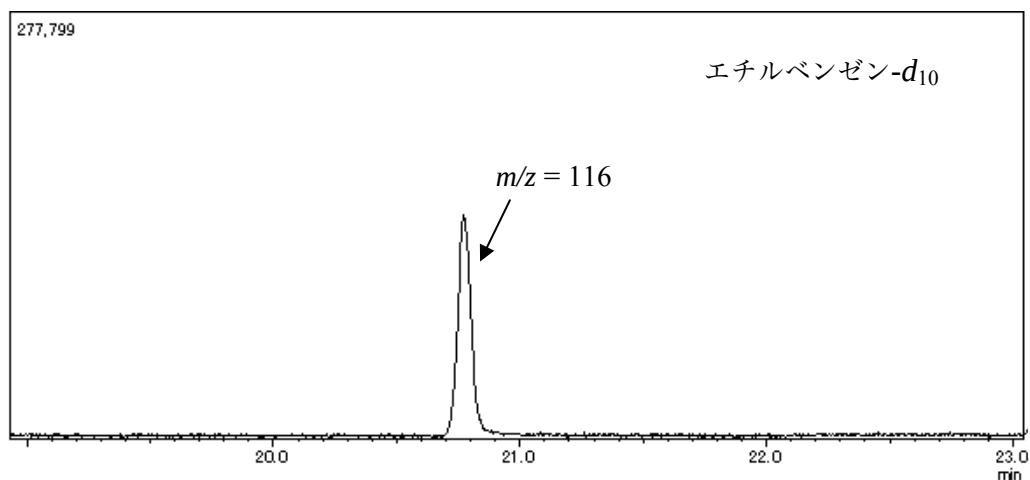


図 1-4 IDL 測定のカロマトグラム (エチルベンゼン-d₁₀、0.100 μg/L)

表 3-3 IDL の算出結果

対象物質名	スチレン
試料量 (L)	0.0500
導入液濃度 (μg/L)	0.00500
結果 1 (μg/L)	0.00482
結果 2 (μg/L)	0.00476
結果 3 (μg/L)	0.00521
結果 4 (μg/L)	0.00497
結果 5 (μg/L)	0.00515
結果 6 (μg/L)	0.00470
結果 7 (μg/L)	0.00498
結果 8 (μg/L)	0.00512
平均値 (μg/L)	0.004965
標準偏差 (μg/L)	0.000192
IDL (μg/L) *	0.00073
S/N 比	12
CV (%)	3.9

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

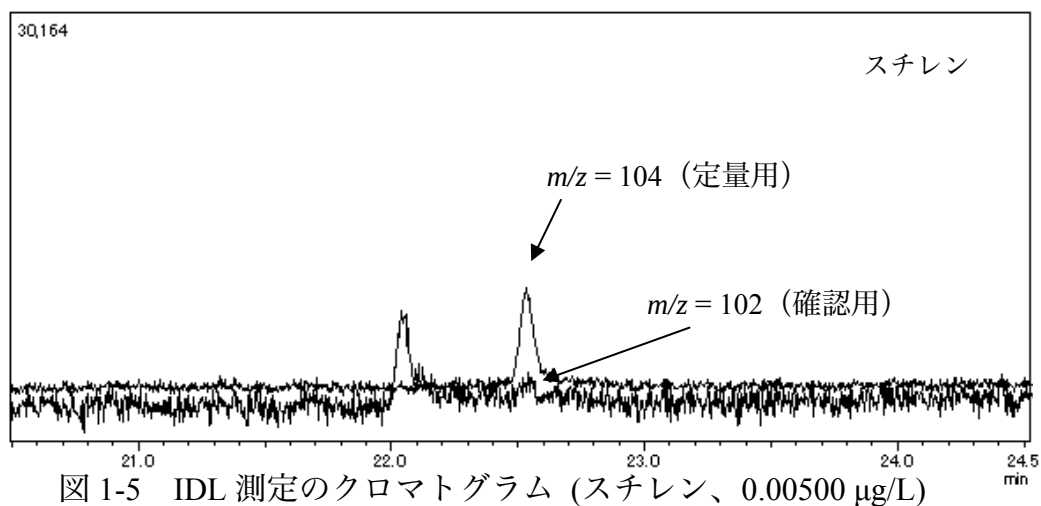


図 1-5 IDL 測定のカロマトグラム (スチレン、0.00500 μg/L)

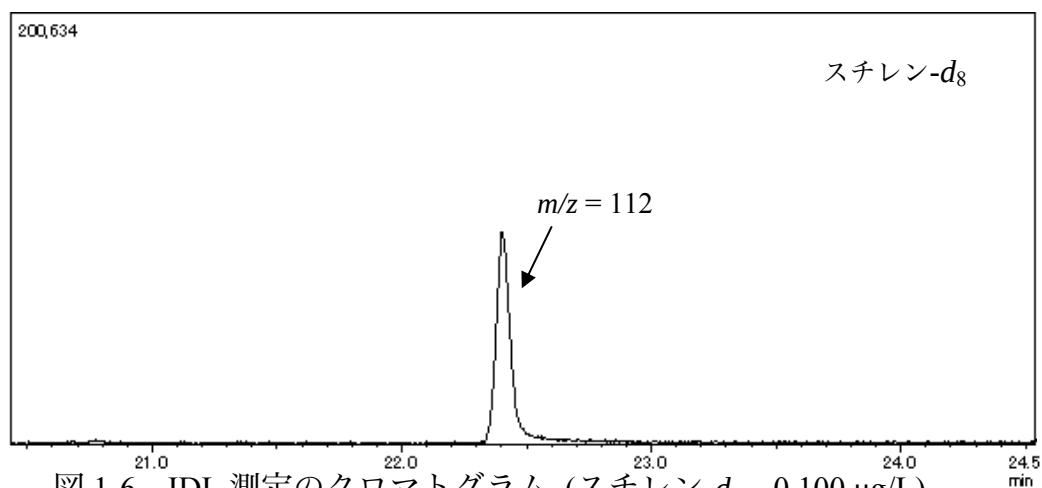


図 1-6 IDL 測定のカロマトグラム (スチレン- d_8 、0.100 μg/L)

(注 5) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って算出した。結果を以下に示す。

表 4-1 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	1,1,2,2-テトラクロロエタン
試料	河川水
試料量 (L)	0.0500
標準添加量 (ng)	0.580
試料換算濃度 (μg/L)	0.0116
操作ブランク平均 (μg/L) ^{*1}	< 0.0025
無添加平均 (μg/L) ^{*2}	< 0.0025
結果 1 (μg/L)	0.0122
結果 2 (μg/L)	0.0111
結果 3 (μg/L)	0.0121
結果 4 (μg/L)	0.0105
結果 5 (μg/L)	0.0122
結果 6 (μg/L)	0.0116
結果 7 (μg/L)	0.0109
結果 8 (μg/L)	0.0114
平均値 (μg/L)	0.01151
標準偏差 (μg/L)	0.000649
MDL (μg/L) ^{*3}	0.0025
MQL (μg/L) ^{*4}	0.0065
S/N 比	8.7
CV (%)	5.6

*1：試料マトリ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=2)

*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 = $\sigma_{n-1} \times 10$

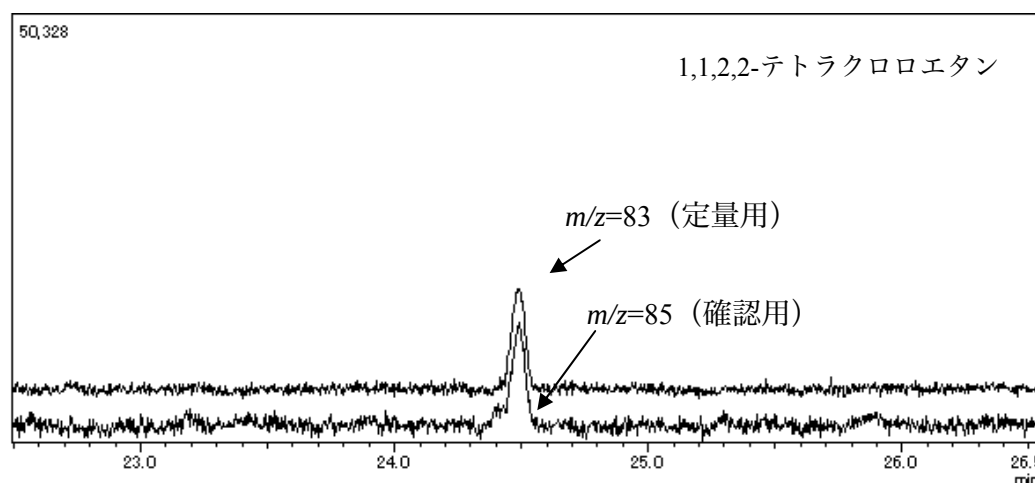


図 2-1 MDL 測定のカロマトグラム (1,1,2,2-テトラクロロエタン、0.0116 μg/L)

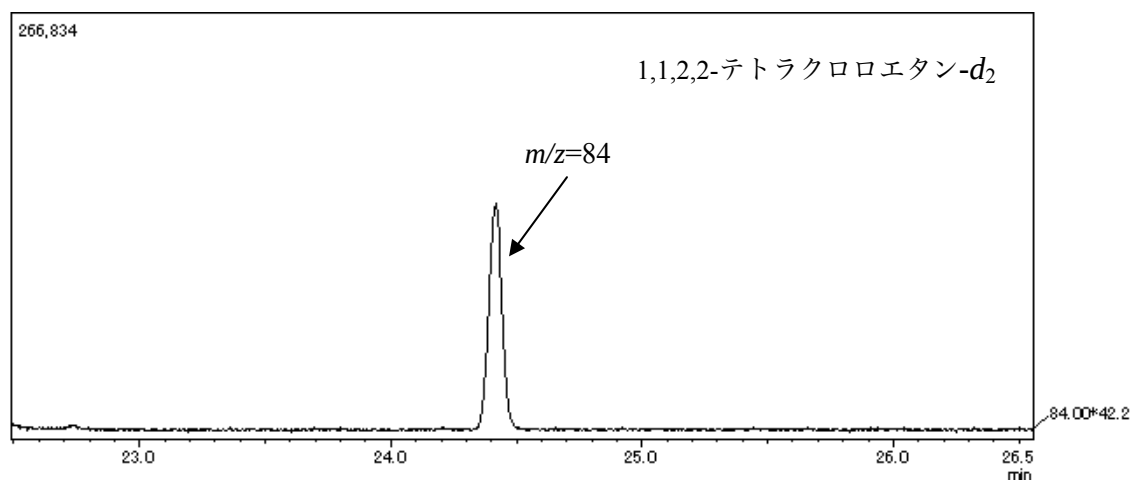


図 2-2 MDL 測定のカロマトグラム (1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 、0.100 $\mu\text{g/L}$)

表 4-2 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	エチルベンゼン
試料	河川水
試料量 (L)	0.0500
標準添加量 (ng)	0.2585
試料換算濃度 ($\mu\text{g/L}$)	0.00517
操作ブランク平均 ($\mu\text{g/L}$) ^{*1}	<0.00095
無添加平均 ($\mu\text{g/L}$) ^{*2}	<0.00095
結果 1 ($\mu\text{g/L}$)	0.00568
結果 2 ($\mu\text{g/L}$)	0.00513
結果 3 ($\mu\text{g/L}$)	0.00562
結果 4 ($\mu\text{g/L}$)	0.00522
結果 5 ($\mu\text{g/L}$)	0.00561
結果 6 ($\mu\text{g/L}$)	0.00551
結果 7 ($\mu\text{g/L}$)	0.00580
結果 8 ($\mu\text{g/L}$)	0.00520
平均値 ($\mu\text{g/L}$)	0.005471
標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	0.000252
MDL ($\mu\text{g/L}$) ^{*3}	0.00095
MQL ($\mu\text{g/L}$) ^{*4}	0.0025
S/N 比	21
CV (%)	4.6

*1：試料マトリ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=2)

*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 = $\sigma_{n-1} \times 10$

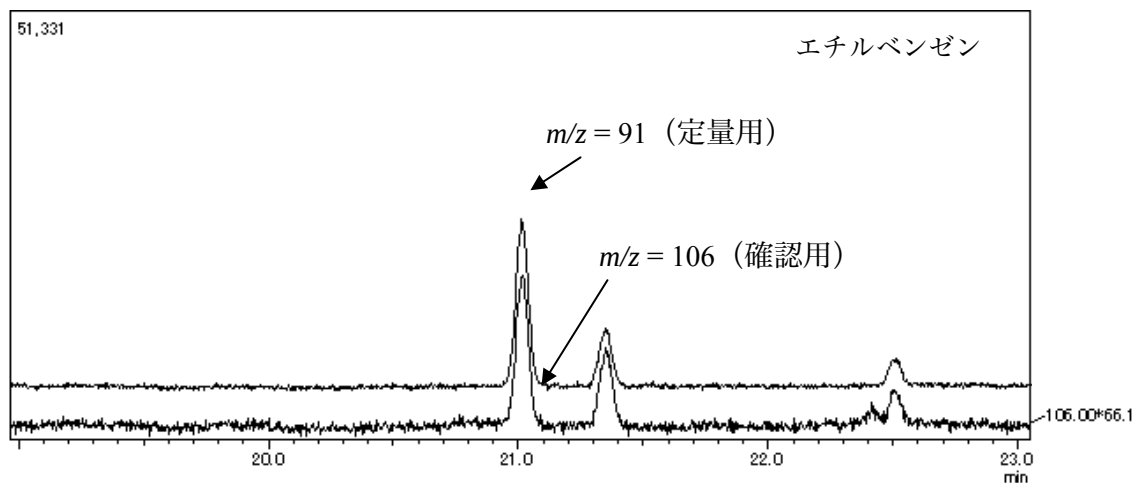


図 2-3 MDL 測定のカロマトグラム (エチルベンゼン、0.00517 $\mu\text{g/L}$)

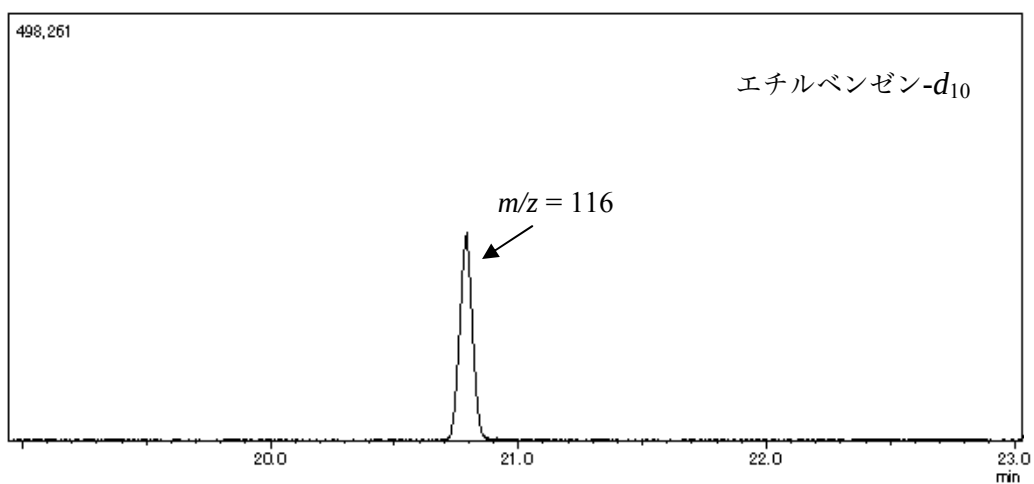


図 2-4 MDL 測定のカロマトグラム (エチルベンゼン- d_{10} 、0.100 $\mu\text{g/L}$)

表 4-3 MDL 及び MQL の算出結果

対象物質名	スチレン
試料	河川水
試料量 (L)	0.0500
標準添加量 (ng)	0.250
試料換算濃度 (μg/L)	0.00500
操作ブランク平均 (μg/L) ^{*1}	<0.00088
無添加平均 (μg/L) ^{*2}	<0.00088
結果 1 (μg/L)	0.00447
結果 2 (μg/L)	0.00471
結果 3 (μg/L)	0.00486
結果 4 (μg/L)	0.00462
結果 5 (μg/L)	0.00502
結果 6 (μg/L)	0.00521
結果 7 (μg/L)	0.00484
結果 8 (μg/L)	0.00472
平均値 (μg/L)	0.004806
標準偏差 (μg/L)	0.000233
MDL (μg/L) ^{*3}	0.00088
MQL (μg/L) ^{*4}	0.0023
S/N 比	13
CV (%)	4.9

*1：試料マトリ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=2)

*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 = $\sigma_{n-1} \times 10$

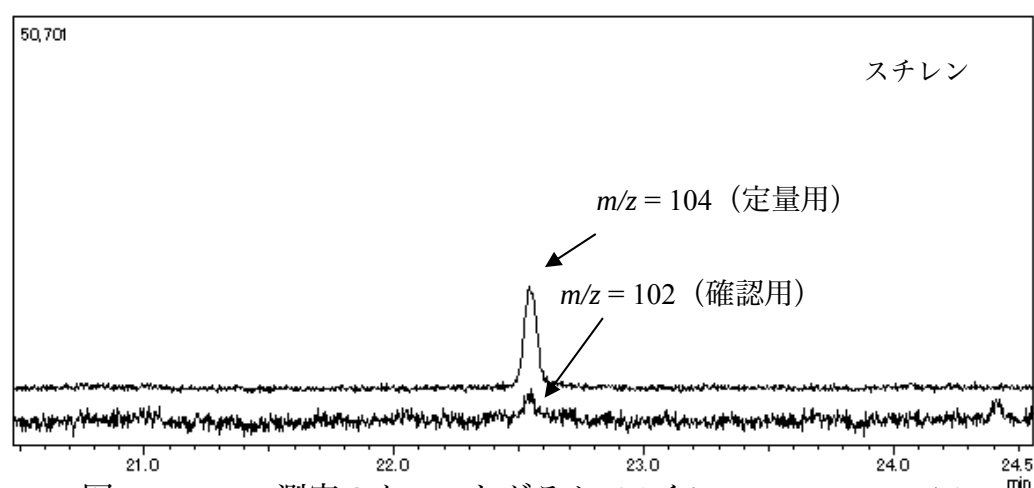


図 2-5 MDL 測定のカロマトグラム (スチレン、0.00500 μg/L)

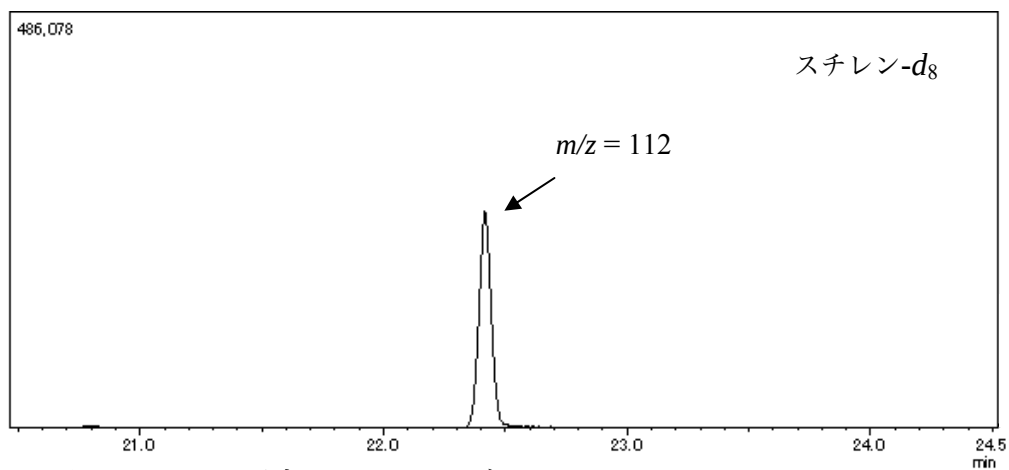


図 2-6 MDL 測定のカロマトグラム (スチレン- d_8 、0.100 $\mu\text{g/L}$)

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

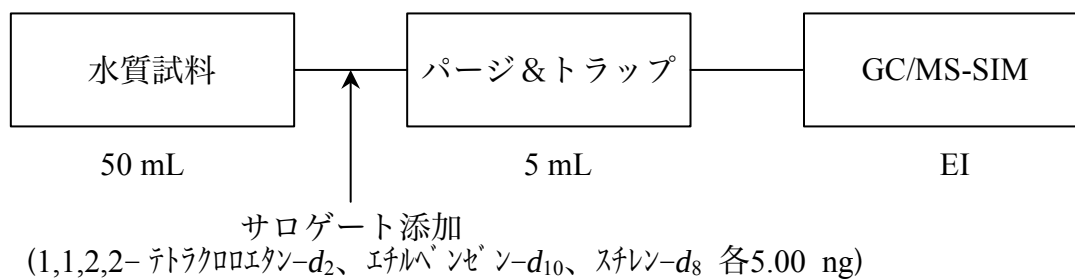
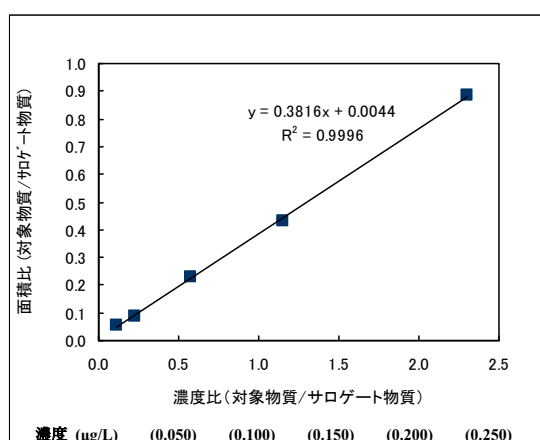


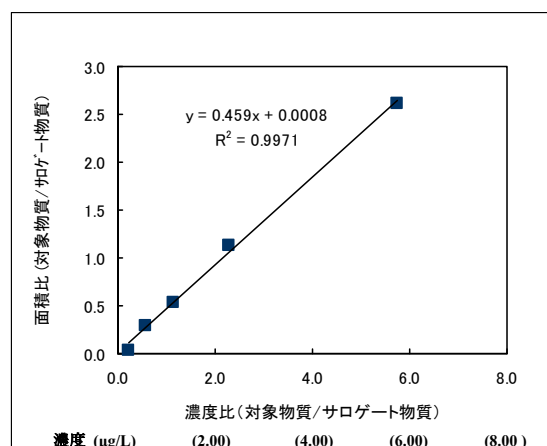
図 3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4 に、検量線作成用データを表 5 に示す。



低濃度領域



高濃度領域

低濃度領域：（サロゲート物質 0.100 μg/L、対象物質濃度範囲 0.0115 μg/L～0.230 μg/L）

高濃度領域：（サロゲート物質 1.00 μg/L、対象物質濃度範囲 0.230 μg/L～5.75 μg/L）

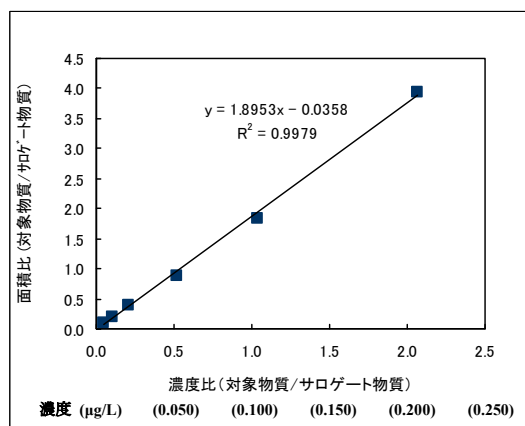
図 4-1 1,1,2,2-テトラクロロエタンの検量線

表 5-1 低濃度領域 検量線作成用データ（1,1,2,2-テトラクロロエタン）

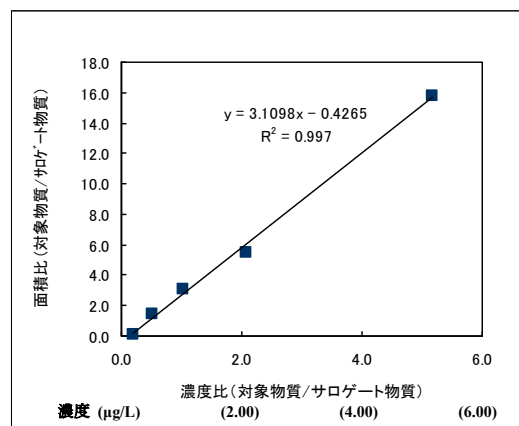
標準液濃度 (μg/L) (Cs)	濃度比	応答値		応答比 (As/Ais)
		1,1,2,2-テトラクロロエタン (As) (m/z = 83)	1,1,2,2-テトラクロロエタン-d ₂ (Ais) (m/z = 84)	
0.0115	0.115	156	2877	0.054
0.0230	0.230	237	2729	0.087
0.0575	0.575	736	3209	0.229
0.115	1.150	1530	3531	0.433
0.230	2.300	2968	3350	0.886

表 5-2 高濃度領域 検量線作成用データ（1,1,2,2-テトラクロロエタン）

標準液濃度 (μg/L) (Cs)	濃度比	応答値		応答比 (As/Ais)
		1,1,2,2-テトラクロロエタン (As) (m/z = 83)	1,1,2,2-テトラクロロエタン-d ₂ (Ais) (m/z = 84)	
0.230	0.230	2301	65706	0.035
0.575	0.575	17815	62380	0.286
1.15	1.150	39030	73211	0.533
2.30	2.300	79191	69842	1.134
5.75	5.750	223981	85838	2.609



低濃度領域



高濃度領域

低濃度領域：（サロゲート物質 0.100 $\mu\text{g/L}$ 、対象物質濃度範囲 0.00517 $\mu\text{g/L}$ ～0.207 $\mu\text{g/L}$ ）

高濃度領域：（サロゲート物質 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、対象物質濃度範囲 0.207 $\mu\text{g/L}$ ～5.17 $\mu\text{g/L}$ ）

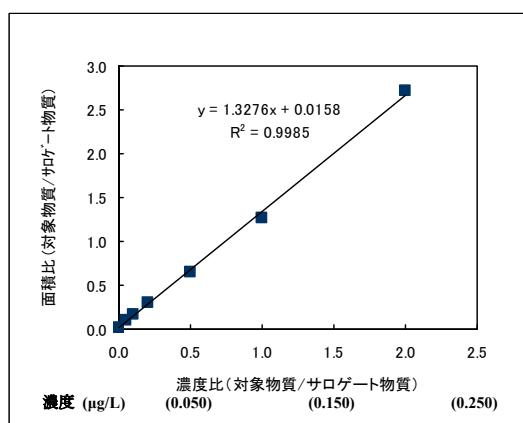
図 4-2 エチルベンゼンの検量線

表 5-3 低濃度領域 検量線作成用データ（エチルベンゼン）

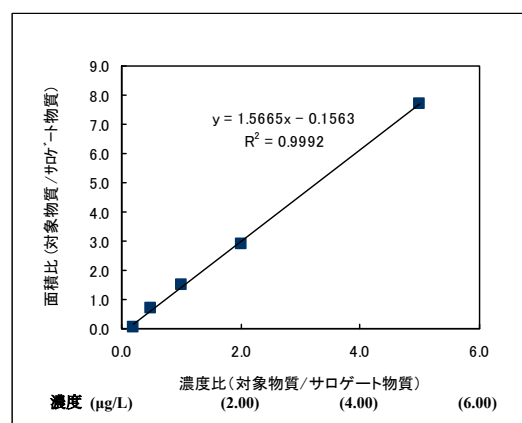
標準液濃度 ($\mu\text{g/L}$) (Cs)	濃度比	応答値		応答比 (As/Ais)
		エチルベンゼン (As) ($m/z = 91$)	エチルベンゼン- d_{10} (Ais) ($m/z = 116$)	
0.00517	0.0517	1049	9644	0.109
0.0103	0.1034	2088	10799	0.193
0.0207	0.2068	3834	9970	0.385
0.0517	0.5170	9313	10653	0.874
0.103	1.0340	19459	10671	1.824
0.207	2.0680	46764	11852	3.946

表 5-4 高濃度領域 検量線作成用データ（エチルベンゼン）

標準液濃度 ($\mu\text{g/L}$) (Cs)	濃度比	応答値		応答比 (As/Ais)
		エチルベンゼン (As) ($m/z = 91$)	エチルベンゼン- d_{10} (Ais) ($m/z = 116$)	
0.207	0.207	9038	73023	0.124
0.517	0.517	92115	65579	1.405
1.03	1.034	198234	64624	3.067
2.07	2.068	429899	78926	5.447
5.17	5.170	1121011	70951	15.800



低濃度領域



高濃度領域

低濃度領域：（サロゲート物質 0.100 μg/L、対象物質濃度範囲 0.00500 μg/L～0.200 μg/L）

高濃度領域：（サロゲート物質 1.00 μg/L、対象物質濃度範囲 0.200 μg/L～5.00 μg/L）

図 4-3 スチレンの検量線

表 5-5 低濃度領域 検量線作成用データ（スチレン）

標準液濃度 (μg/L) (Cs)	濃度比	応答値		応答比 (As/Ais)
		スチレン (As) (m/z = 104)	スチレン-d ₈ (Ais) (m/z = 112)	
0.0050	0.050	708	6692	0.106
0.0100	0.100	1218	7555	0.161
0.0200	0.200	2150	7088	0.303
0.0500	0.500	4946	7585	0.652
0.100	1.000	10558	8297	1.273
0.200	2.000	22859	8435	2.710

表 5-6 高濃度領域 検量線作成用データ（スチレン）

標準液濃度 (μg/L) (Cs)	濃度比	応答値		応答比 (As/Ais)
		スチレン (As) (m/z = 104)	スチレン-d ₈ (Ais) (m/z = 112)	
0.200	0.200	5743	88841	0.065
0.500	0.500	59278	82079	0.722
1.00	1.000	130195	87854	1.482
2.00	2.000	279055	96688	2.886
5.00	5.000	762856	99169	7.692

〔クロマトグラム〕

1,1,2,2-テトラクロロエタン及び1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 のクロマトグラムを図5に示す。

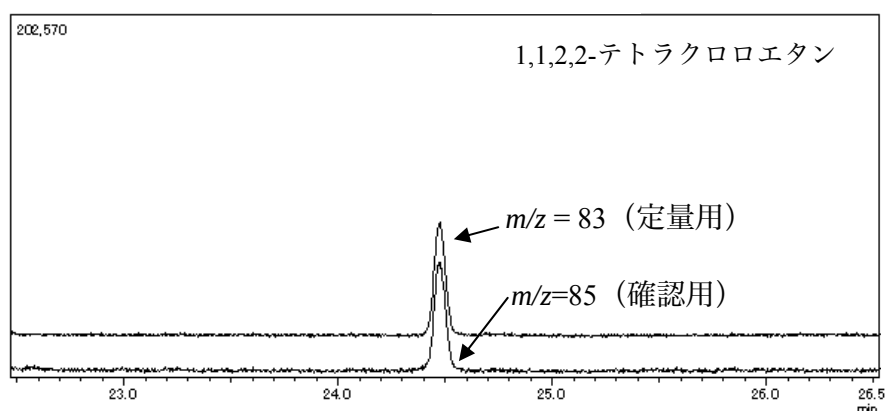


図 5-1 1,1,2,2-テトラクロロエタン (0.1 ng/mL) のクロマトグラム

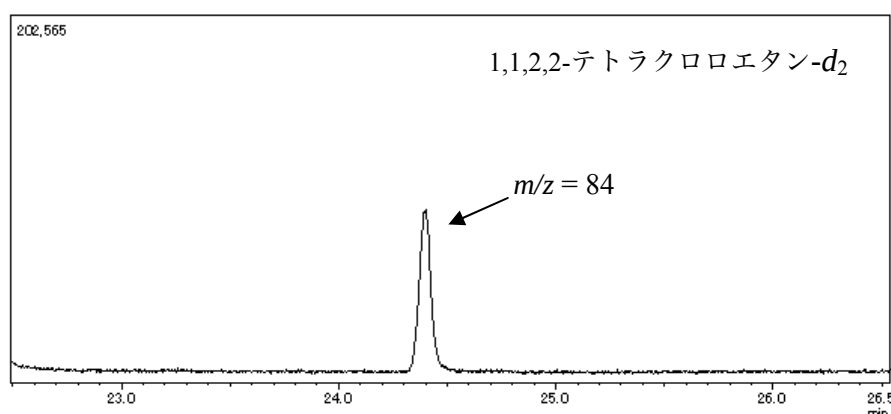


図 5-2 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 (0.1 g/mL) のクロマトグラム

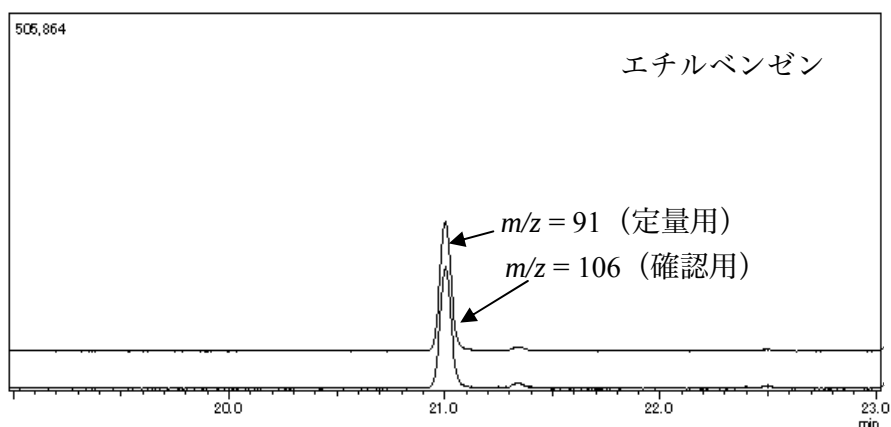


図 5-3 エチルベンゼン (0.1 ng/mL) のクロマトグラム

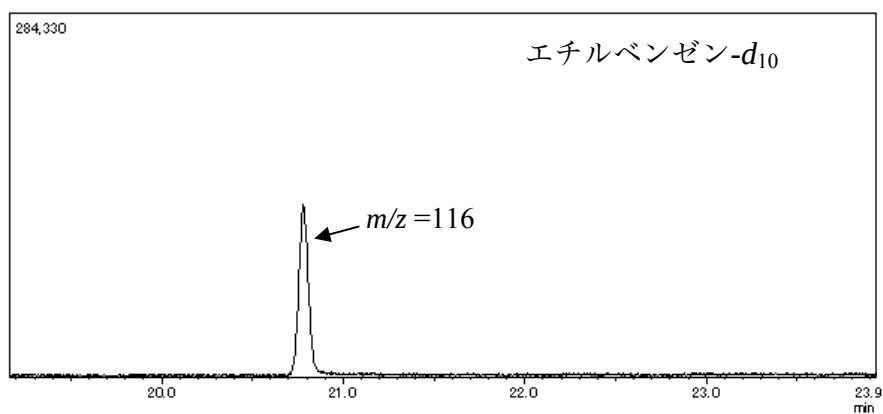


図 5-4 エチルベンゼン- d_{10} (0.1 g/mL) のクロマトグラム

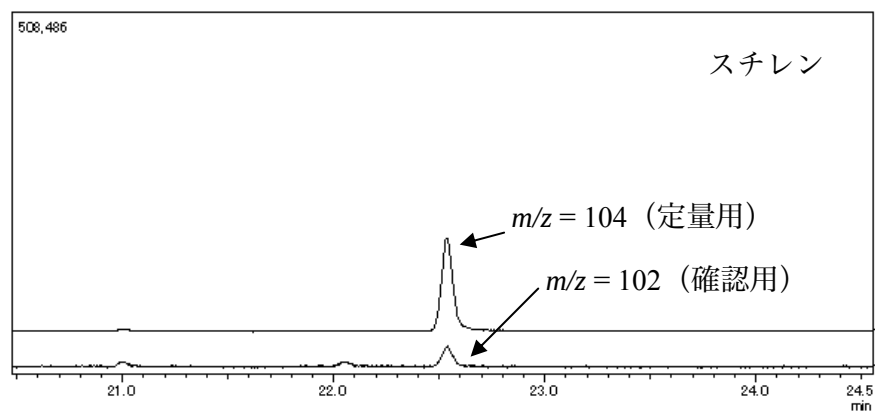


図 5-5 スチレン (0.1 ng/mL) のクロマトグラム

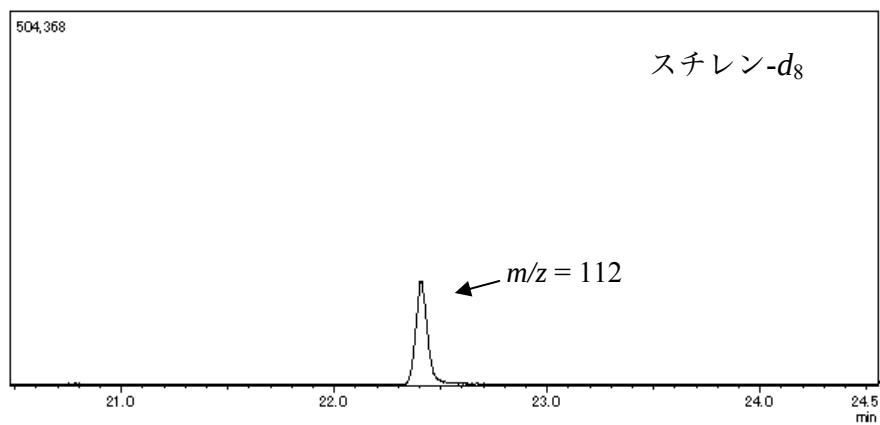


図 5-6 スチレン- d_8 (0.1 g/mL) のクロマトグラム

〔標準物質のマスペクトル〕

対象物質及びサロゲート物質のマスペクトルを図 6 に示す。

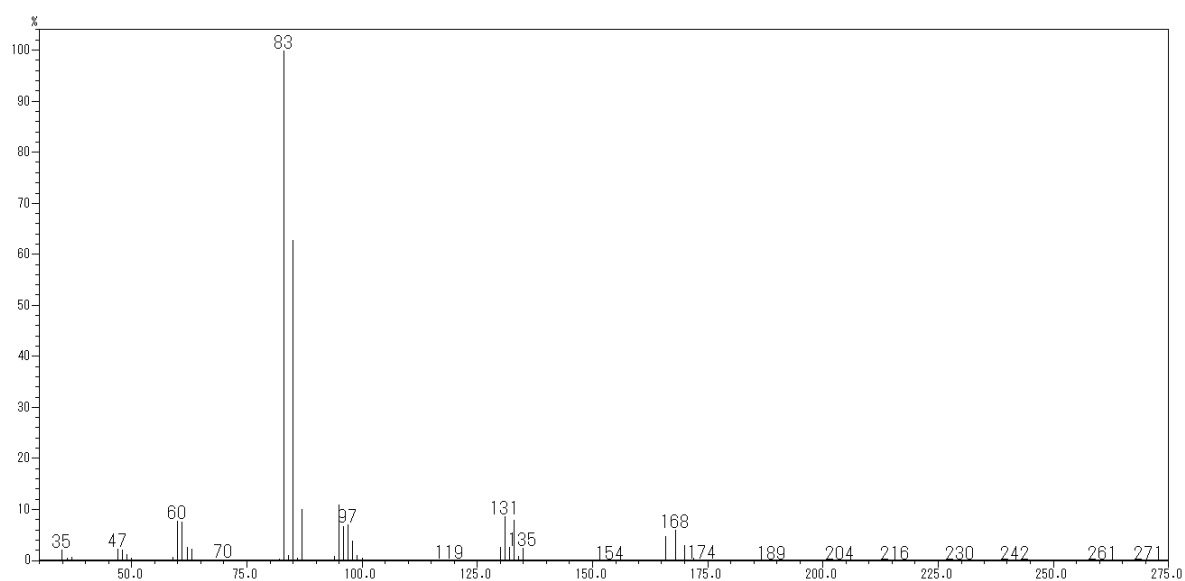


図 6-1 1,1,2,2-テトラクロロエタンのマスペクトル

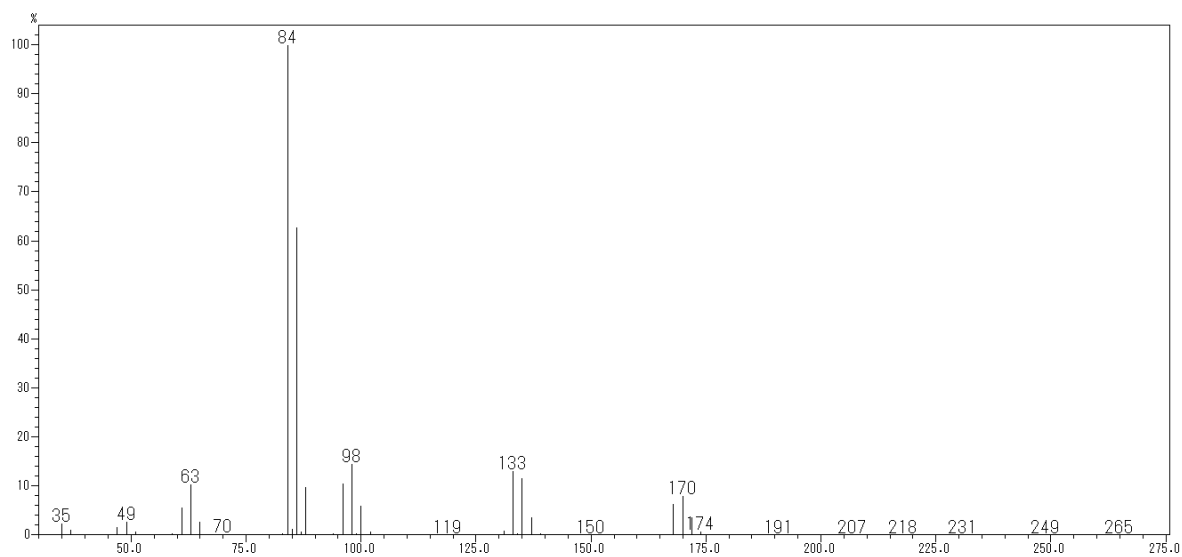


図 6-2 1,1,2,2-テトラクロロエタン-d₂のマスペクトル

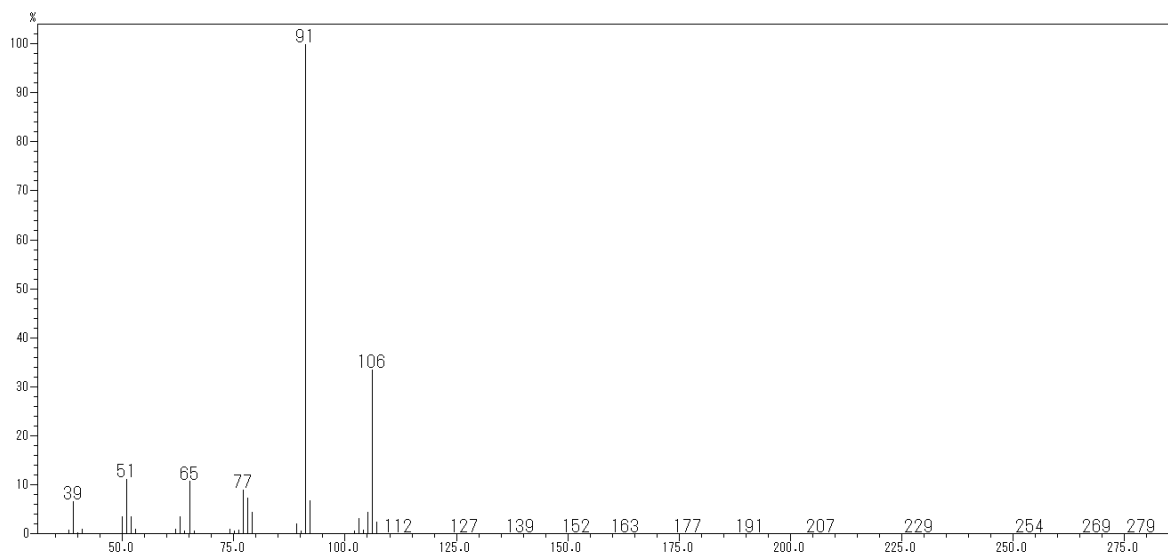


図 6-3 エチルベンゼンのマススペクトル

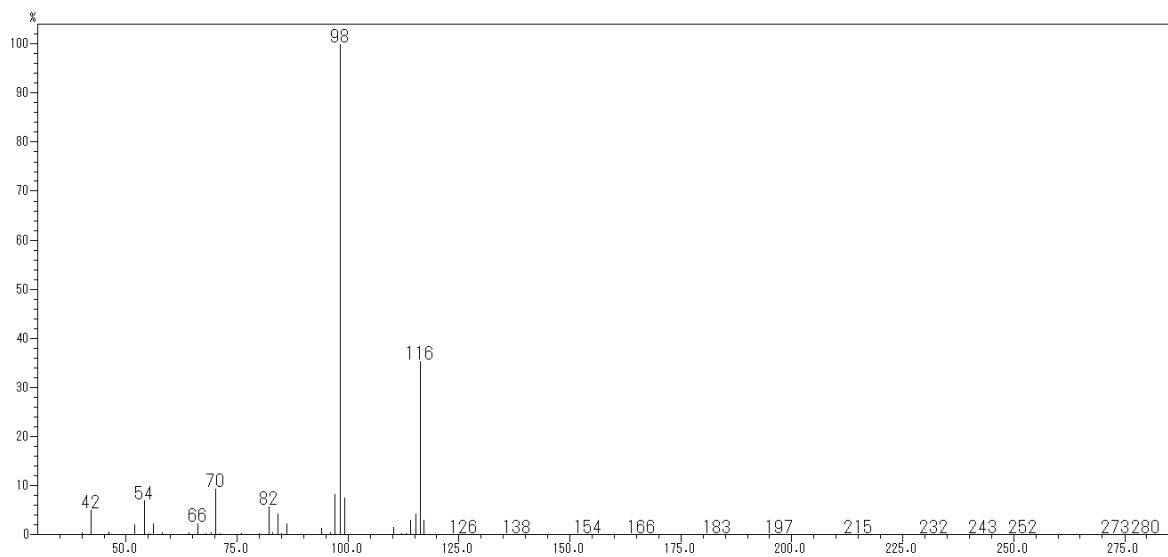


図 6-4 エチルベンゼン- d_{10} のマススペクトル

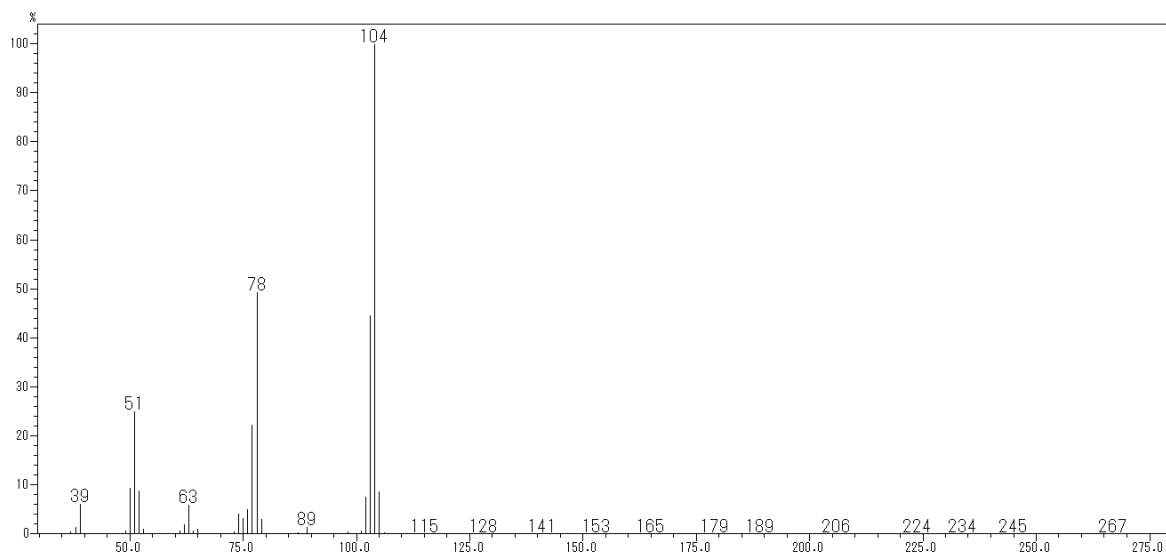


図 6-5 スチレンのマススペクトル

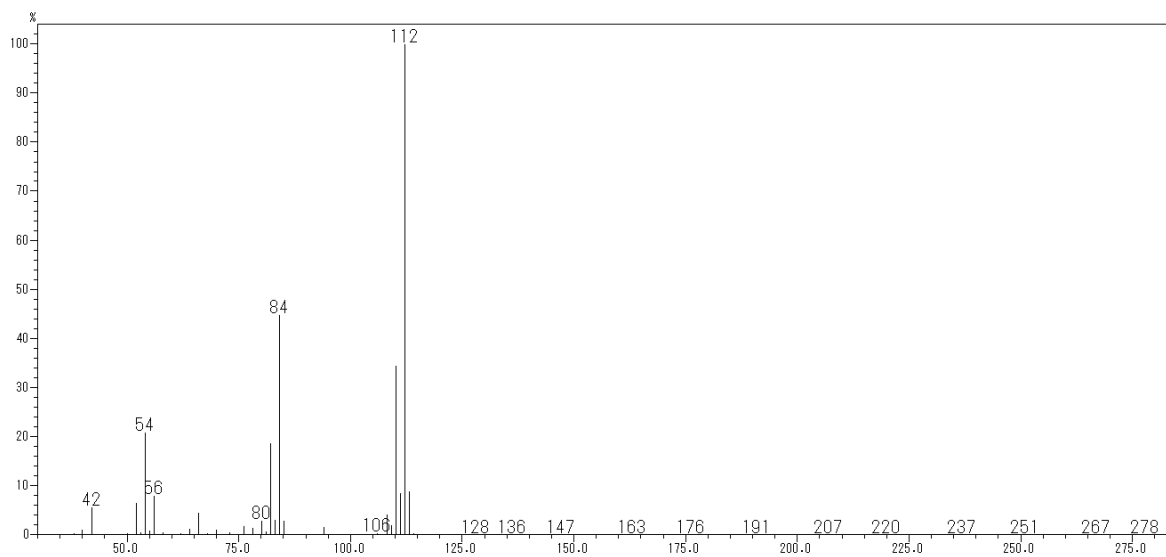


図 6-6 スチレン-d₈のマススペクトル

〔操作ブランク試験〕

操作ブランクは 1,1,2,2-テトラクロロエタン、エチルベンゼン、スチレンいずれも検出されなかった。（クロマトグラムは〔環境試料分析例〕を参照）

〔添加回収試験結果〕

環境試料への標準物質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 (1,1,2,2-テトラクロロエタン)

試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (μg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	50	無添加	2	<0.0025	-	-
	50	5.75	5	0.0988	85.9	1.3
海水	50	無添加	2	<0.0025	-	-
	50	5.75	5	0.0962	83.7	1.5

表 6-2 添加回収試験結果 (エチルベンゼン)

試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (μg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	50	無添加	2	<0.00095	-	-
	50	5.17	5	0.0840	81.2	6.0
海水	50	無添加	2	<0.00095	-	-
	50	5.17	5	0.104	100	2.6

表 6-3 添加回収試験結果 (スチレン)

試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (μg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
河川水	50	無添加	2	<0.00088	-	-
	50	5.00	5	0.0851	85.1	1.3
海水	50	無添加	2	<0.00088	-	-
	50	5.00	5	0.0912	91.2	1.5

〔環境試料分析例〕

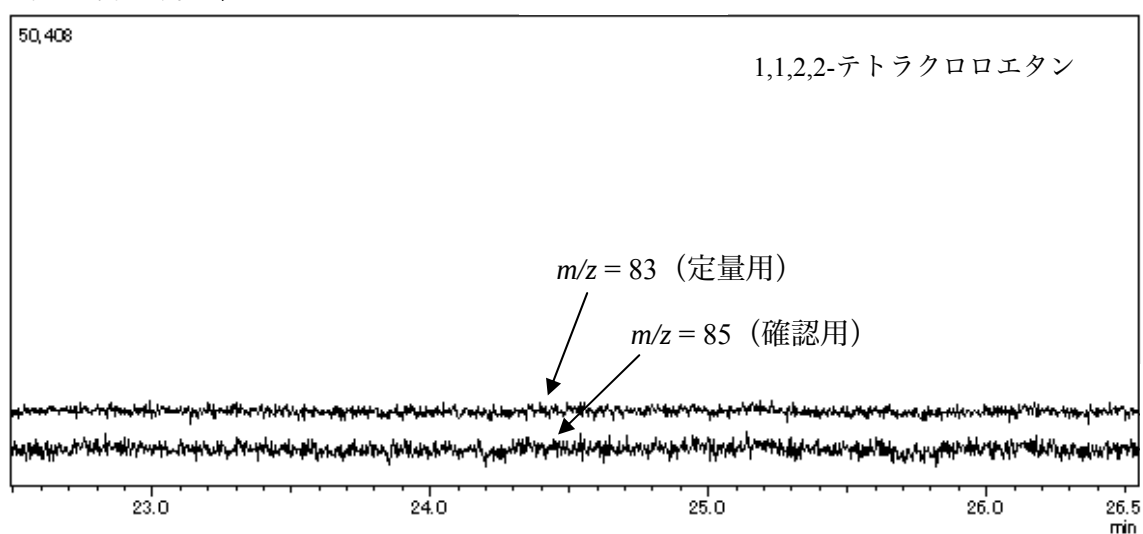


図 7-1 操作ブランク試験のクロマトグラム (1,1,2,2-テトラクロロエタン)

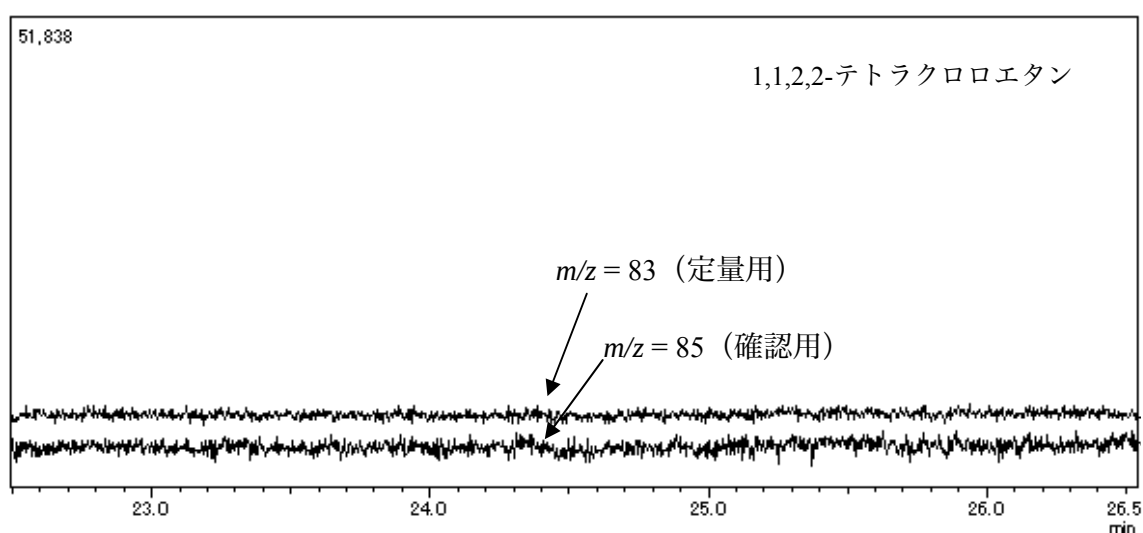


図 7-2 河川水のクロマトグラム (1,1,2,2-テトラクロロエタン)

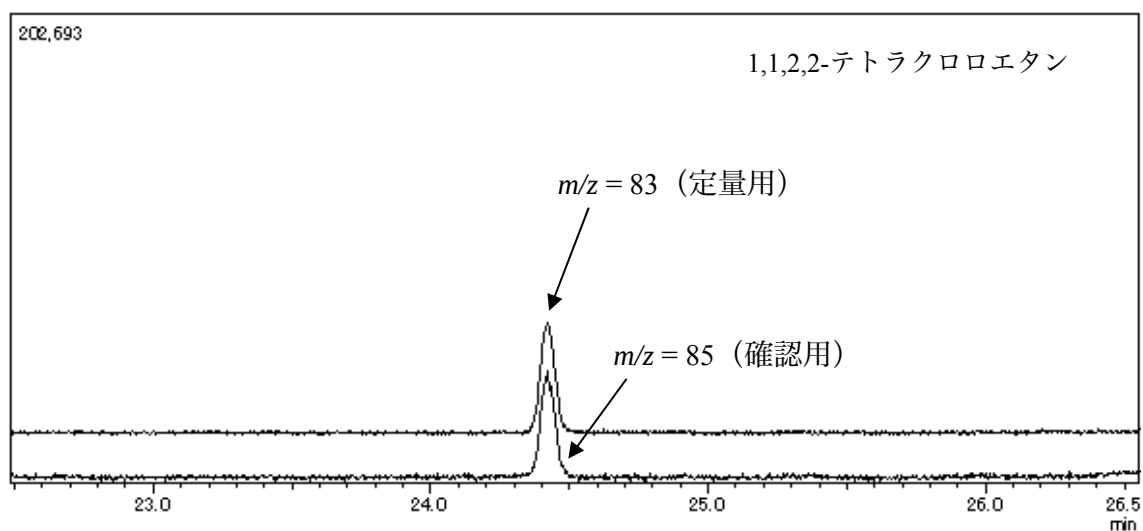
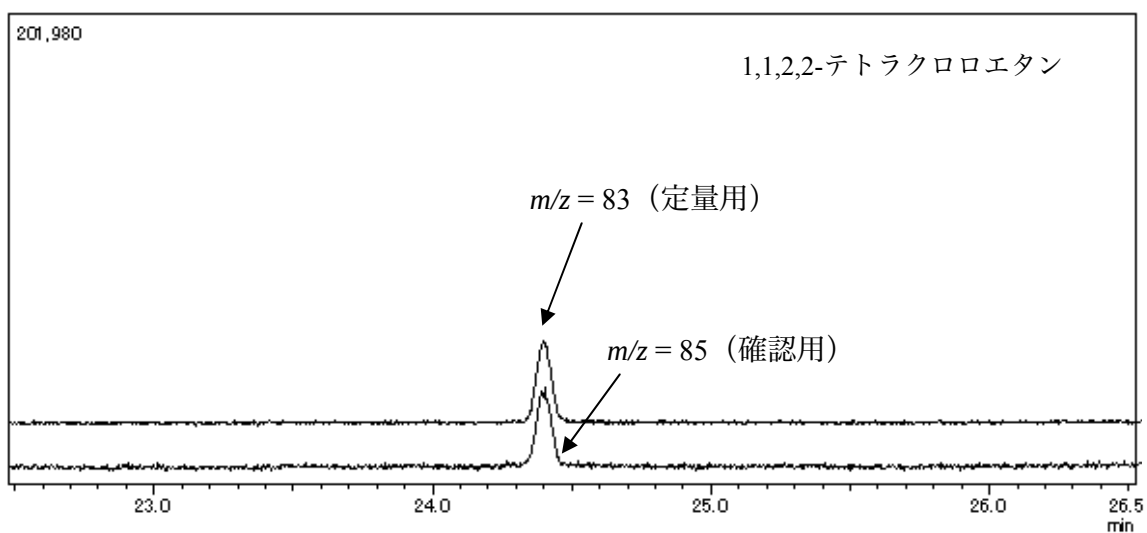
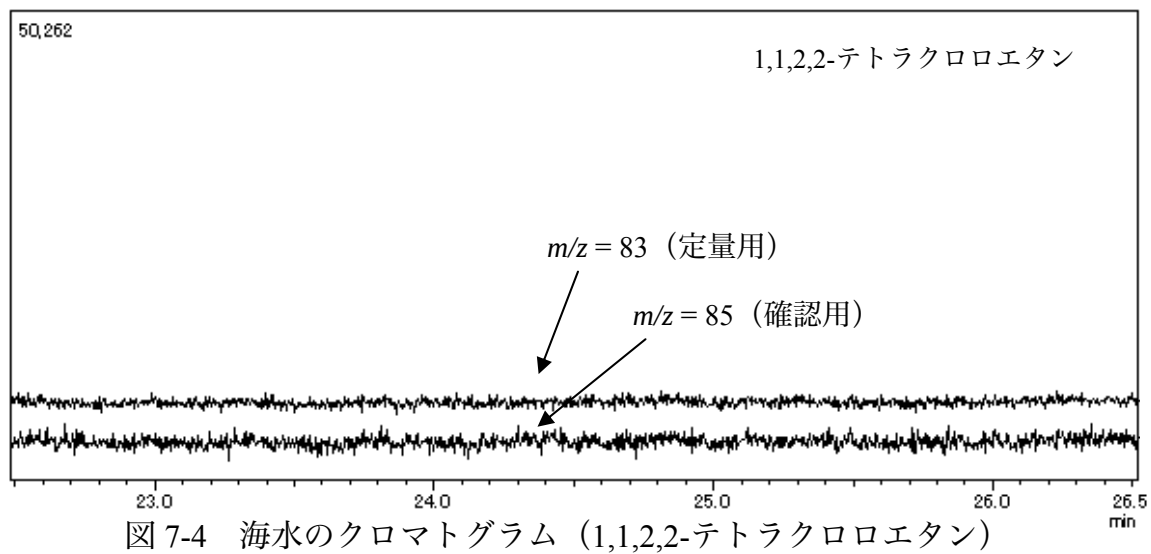


図 7-3 河川水添加回収試験のクロマトグラム (1,1,2,2-テトラクロロエタン)



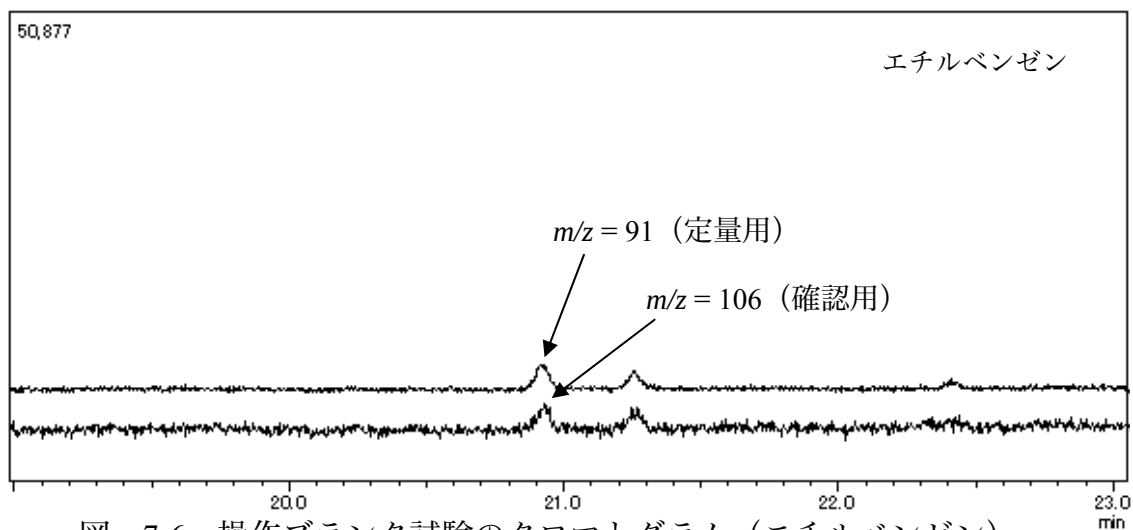


図 7-6 操作ブランク試験のクロマトグラム (エチルベンゼン)

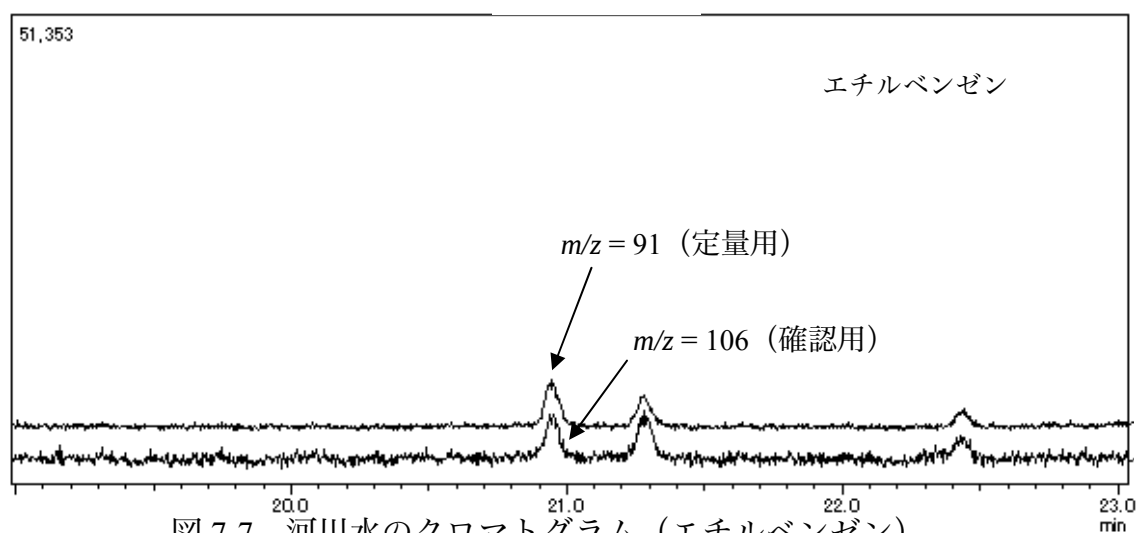


図 7-7 河川水のクロマトグラム (エチルベンゼン)

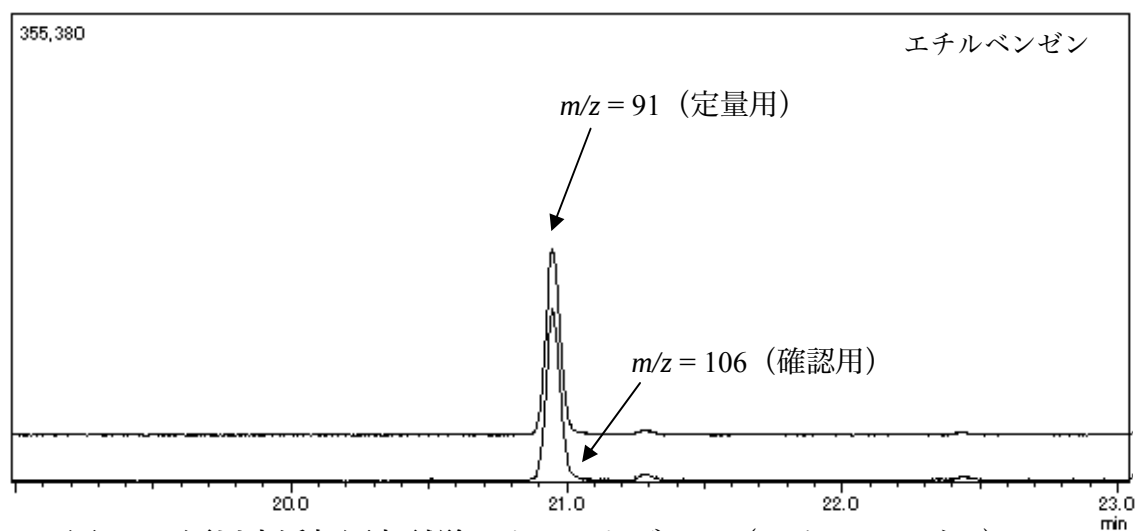


図 7-8 河川水添加回収試験のクロマトグラム (エチルベンゼン)

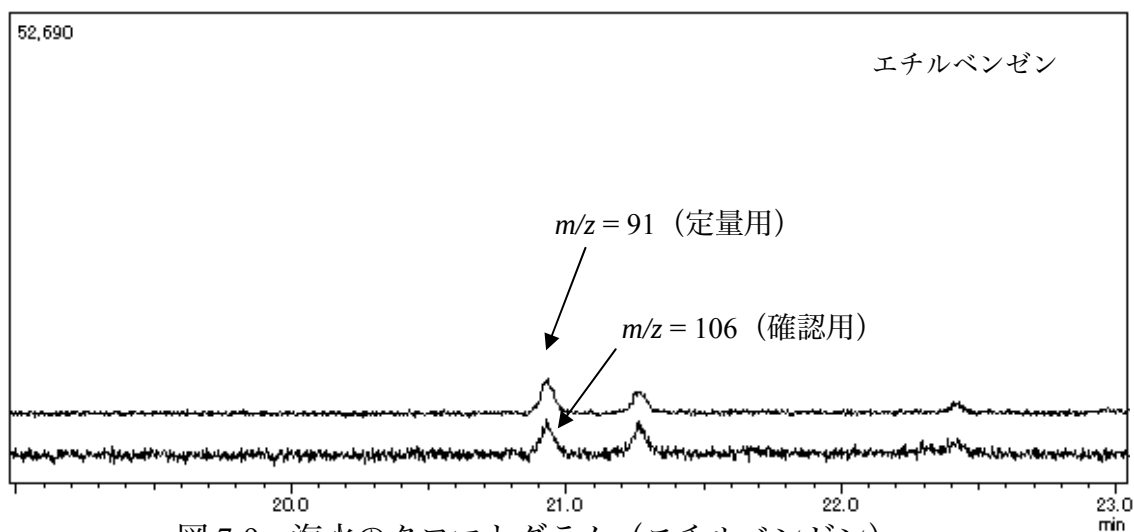


図 7-9 海水のクロマトグラム (エチルベンゼン)

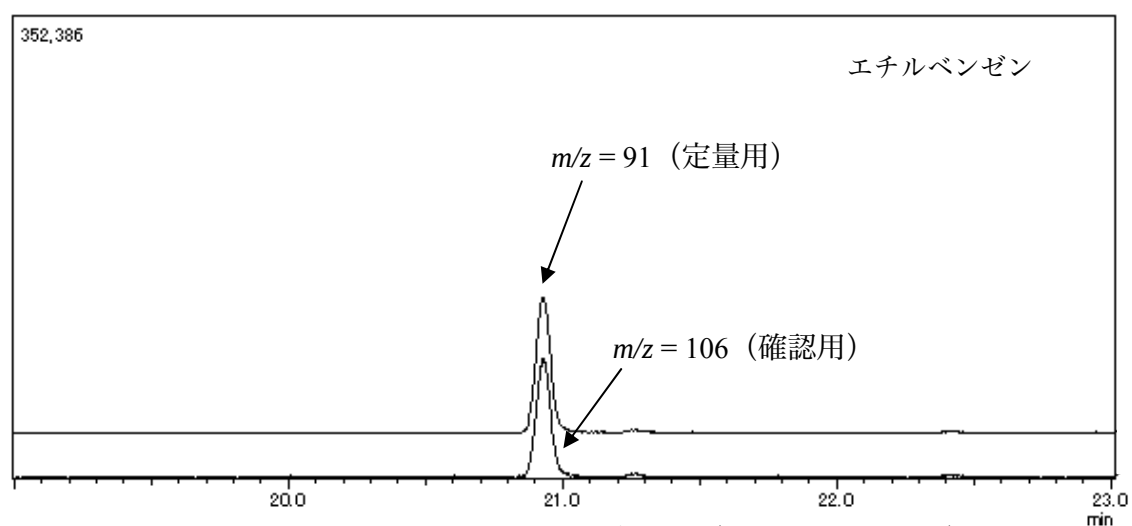


図 7-10 海水添加回収試験のクロマトグラム (エチルベンゼン)

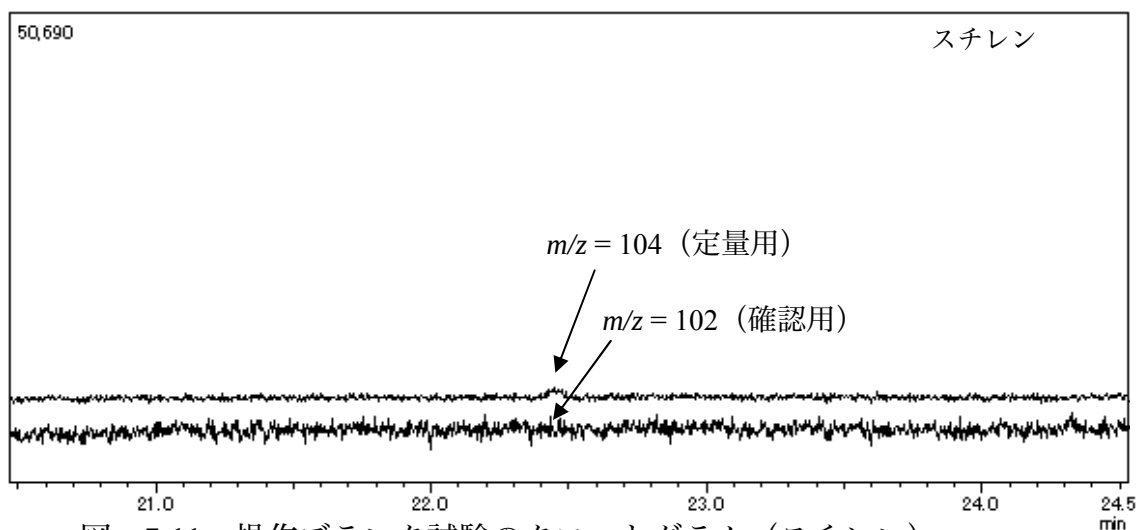


図 7-11 操作ブランク試験のクロマトグラム (スチレン)

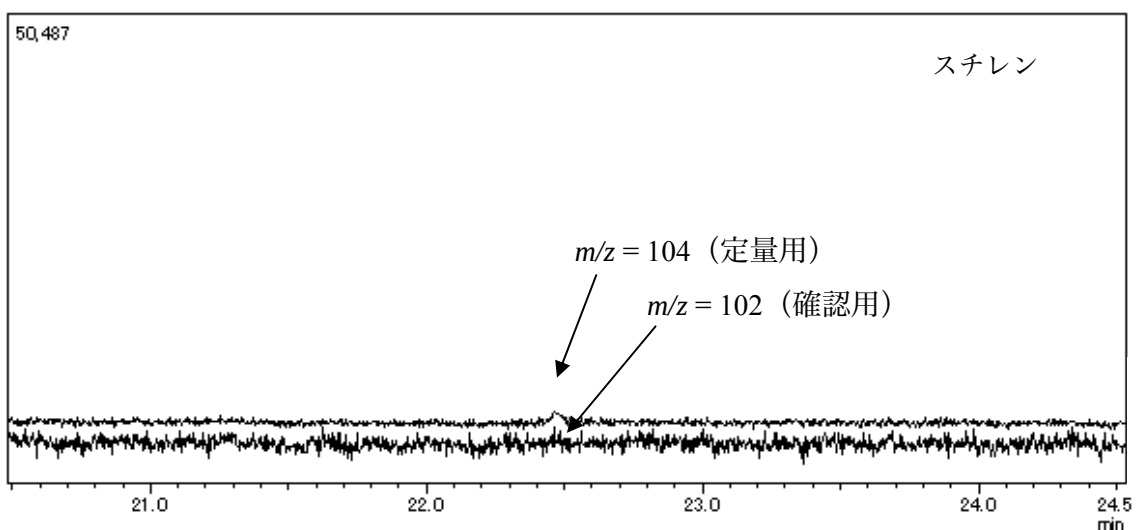


図 7-12 河川水のクロマトグラム (スチレン)

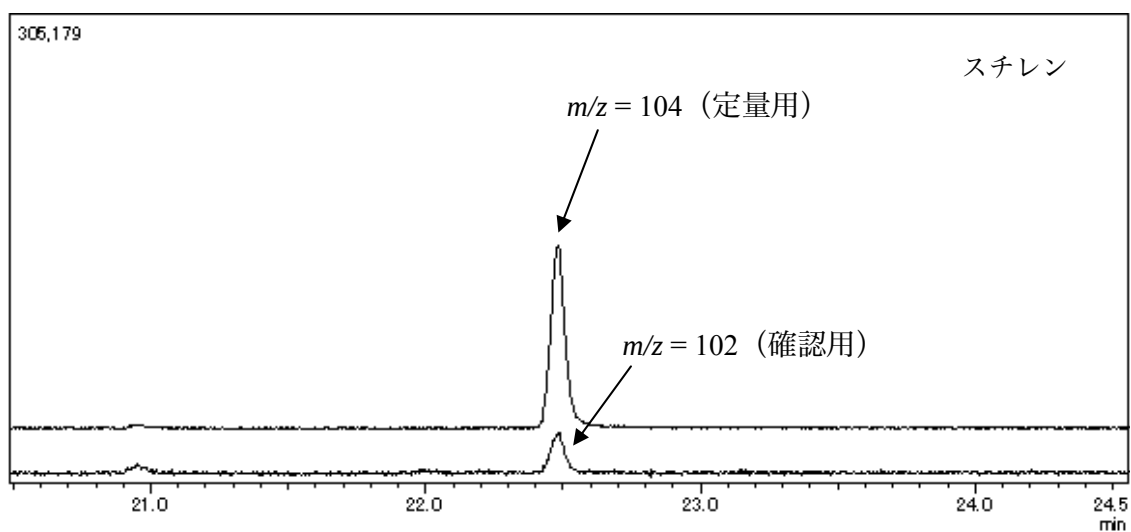


図 7-13 河川水添加回収試験のクロマトグラム (スチレン)

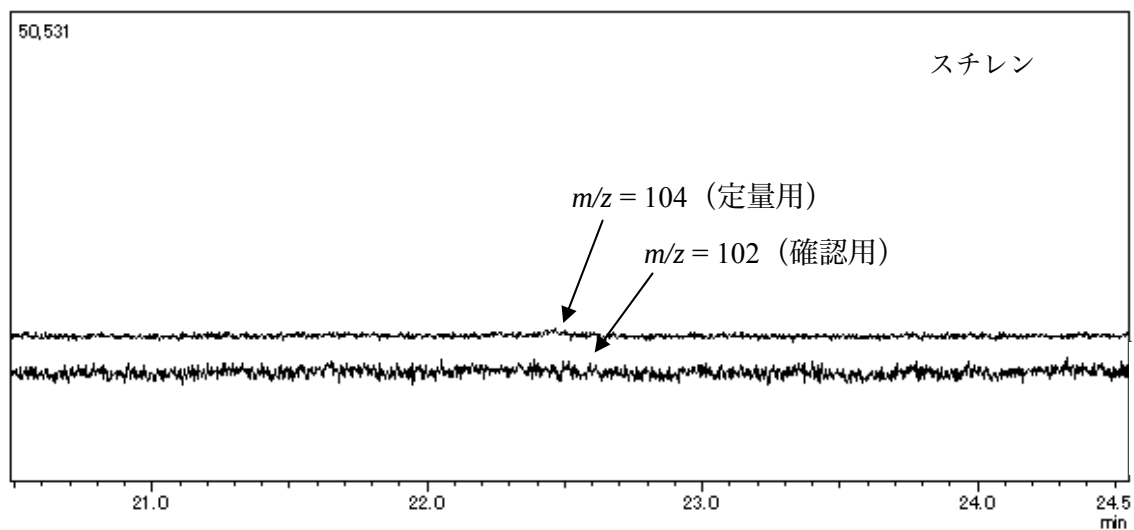


図 7-14 海水のクロマトグラム (スチレン)

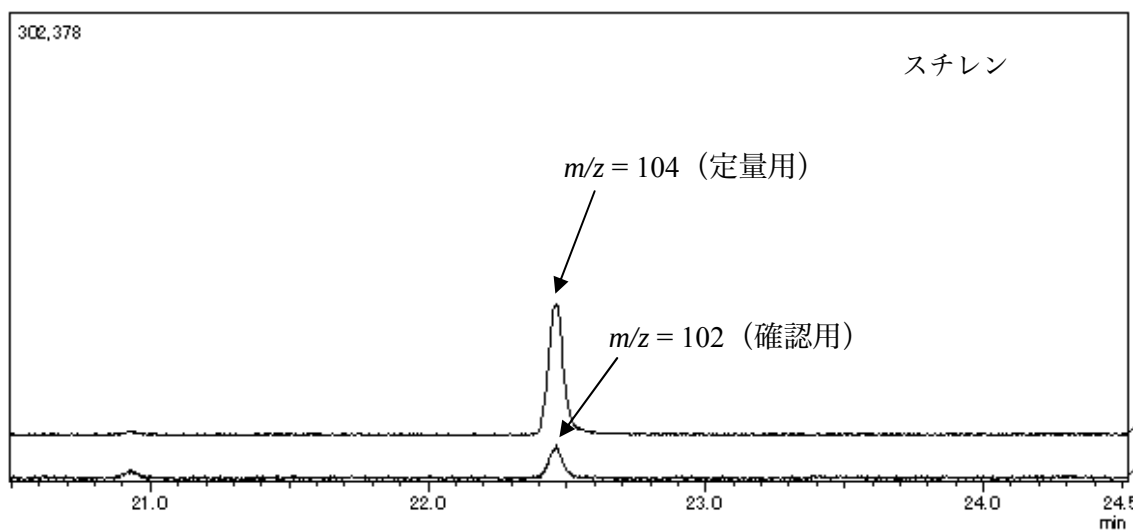


図 7-15 海水添加回収試験のクロマトグラム (スチレン)

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表 7 に示す。

表 7-1 保存性試験結果 (1,1,2,2-テトラクロロエタン)				
試料	初期濃度	残存率 (%)		
	(µg/L)	3 日間	7 日間	1 ヶ月
河川水	0.0115	104	102	—
海水	0.0115	96.9	98.3	—
標準液	0.115	—	—	98.0

表 7-2 保存性試験結果 (エチルベンゼン)				
試料	初期濃度	残存率 (%)		
	(µg/L)	3 日間	7 日間	1 ヶ月
河川水	0.0103	69.2	46.2	—
海水	0.0103	107	106	—
標準液	0.103	—	—	98.4

表 7-3 保存性試験結果 (スチレン)				
試料	初期濃度	残存率 (%)		
	(µg/L)	3 日間	7 日間	1 ヶ月
河川水	0.0100	68.6	61.4	—
海水	0.0100	90.2	90.6	—
標準液	0.100	—	—	98.2

〔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 8 に示す。

表 8-1 分解性スクリーニング試験結果 (1,1,2,2-テトラクロロエタン)						
pH	初期濃度 (µg /L)	1 時間後の 残存率 (%)	3 日後の 残存率 (%)		7 日後の 残存率 (%)	
			暗所	明所	暗所	明所
5	0.1	92.0	84.4	—	88.6	—
7	0.1	89.9	80.2	80.7	81.4	93.5
9	0.1	78.5	24.6	—	3.8	—

表 8-2 分解性スクリーニング試験結果（エチルベンゼン）

pH	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	1 時間後の 残存率 (%)	3 日後の 残存率 (%)		7 日後の 残存率 (%)	
			暗所	明所	暗所	明所
5	0.1	90.0	74.0	—	75.0	—
7	0.1	84.6	68.5	70.5	84.6	83.8
9	0.1	103	73.7	—	77.5	—

表 8-3 分解性スクリーニング試験結果（スチレン）

pH	初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)	1 時間後の 残存率 (%)	3 日後の 残存率		7 日後の 残存率	
			暗所 (%)	明所 (%)	暗所 (%)	明所 (%)
5	0.1	85.0	71.9	—	78.8	—
7	0.1	81.8	70.2	72.5	77.3	84.2
9	0.1	88.6	70.3	—	74.5	—

〔その他検討結果〕

1. パージ時間の検討

パージ時間を検討するため、4、6、8 及び 10 分間にパージ時間を設定し、1,1,2,2-テトラクロロエタン (2 ng/mL) を測定した。また、内標準物質として 4-ブロモフルオロベンゼンを自動注入で添加した。その結果、パージ時間 6 分で応答値が一定となった。

なお、検討試験 1～3 は下記の測定条件で行った。

測定条件

昇温条件：35°C(5min)→10°C/min→230°C(6min)

その他の条件は、【測定】の頁の〔GC/MS 測定条件〕に同じ。

表 9 パージ時間による応答値の変化

パージ時間 (分)	1,1,2,2-テトラクロロエタン (対象) 応答値	4-ブロモフルオロベンゼン (内標) 応答値	応答比	
	($m/z = 83$)	($m/z = 174$)	(対象/内標)	平均
4	27407	13533	2.03	2.0
	25238	13286	1.90	
6	32077	12405	2.59	2.7
	36439	12898	2.83	
8	43364	13119	3.31	3.2
	41184	13200	3.12	
10	34997	12696	2.76	2.8
	33642	11700	2.88	

2. 1,1,2,2-テトラクロロエタンから検出されるサロゲートのモニターイオンの確認

2 ng/mL の 1,1,2,2-テトラクロロエタンを測定し、1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 のモニターイオンである $m/z = 84$ 及び $m/z = 86$ の検出程度を確認し、その検出比を 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 と比較した。

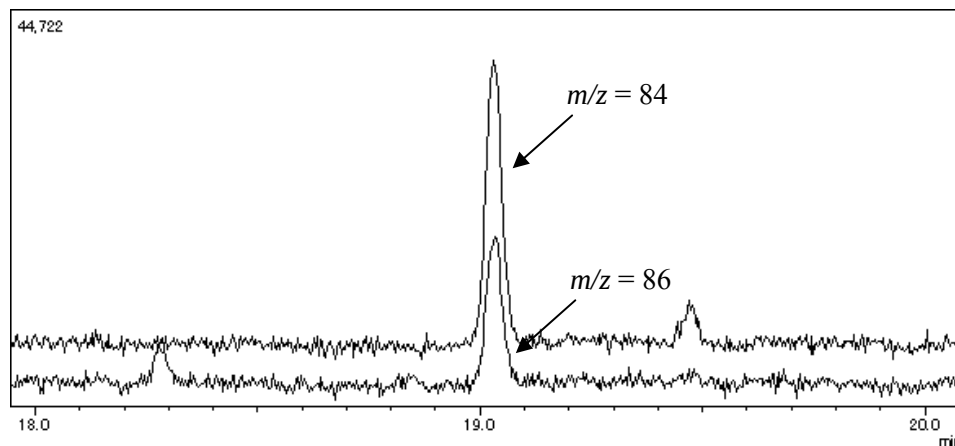


図 8-1 1,1,2,2-テトラクロロエタン(2 ng/mL) のクロマトグラム

表 10 1,1,2,2-テトラクロロエタン (2 ng/mL) の検出面積
(モニターイオン 84 及び 86)

m/z	84	86
面積値	895	477
$(m/z\ 84\ \text{の面積値}) / (m/z\ 86\ \text{の面積値})$	1.9	

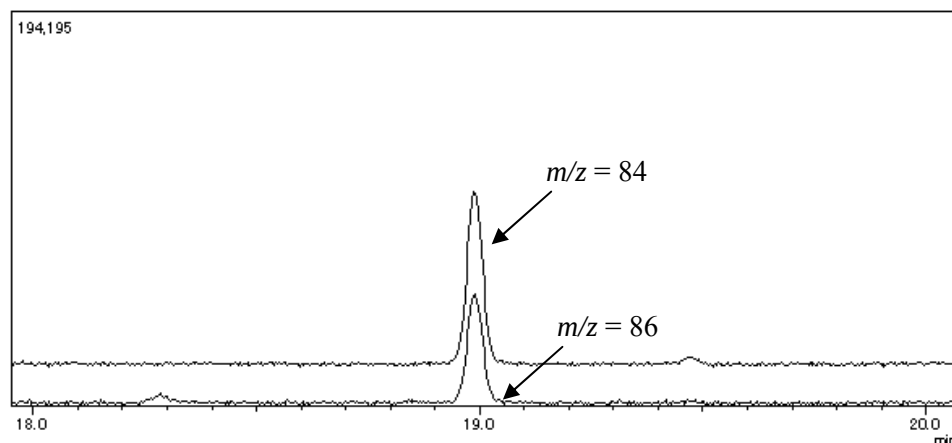


図 8-2 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 (0.1 ng/mL) のクロマトグラム

表 11 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 (0.1 ng/mL) の検出面積
(モニターイオン 84 及び 86)

m/z	84	86
面積値	2344	1440
$(m/z\ 84\ \text{の面積値}) / (m/z\ 86\ \text{の面積値})$	1.6	

0.2、0.5 及び 1.0 ng/mL の 1,1,2,2-テトラクロロエタンを測定し、0.1 ng/mL の 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 のモニターイオン $m/z = 84$ の面積に占める割合を確認した。

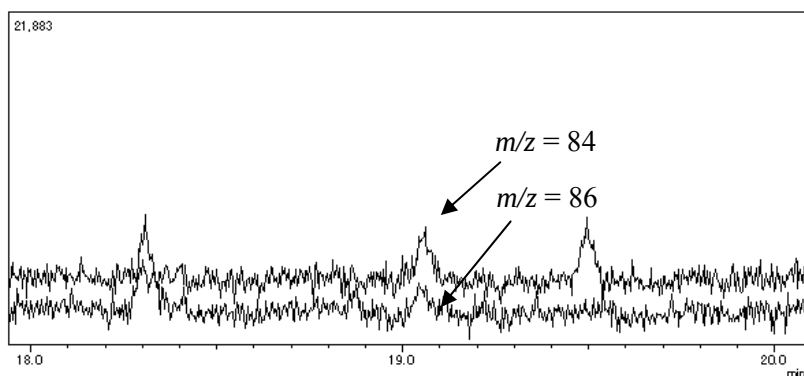


図 8-3 1,1,2,2-テトラクロロエタン (0.2 ng/mL) のクロマトグラム

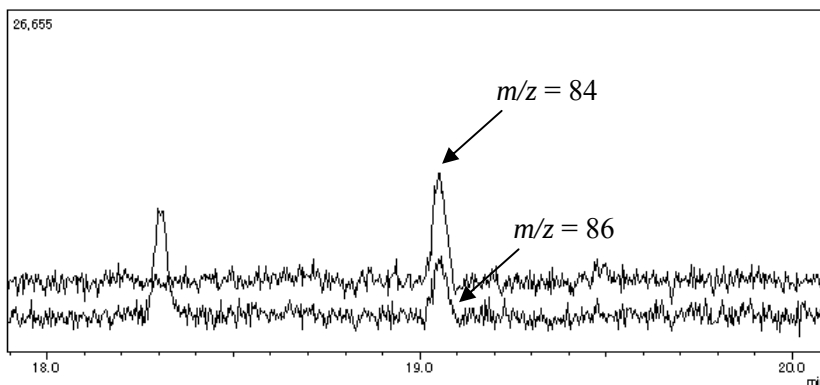


図 8-4 1,1,2,2-テトラクロロエタン (0.5 ng/mL) のクロマトグラム

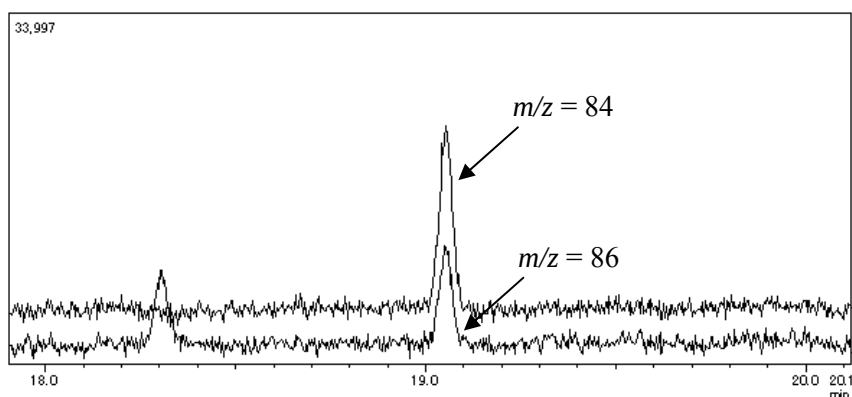


図 8-5 1,1,2,2-テトラクロロエタン (1.0 ng/mL) のクロマトグラム

表 12 サロゲート物質に対する 1,1,2,2-テトラクロロエタン ($m/z = 84$) の面積割合

(a) サロゲート 0.1 ng/mL ($m/z = 84$) の面積値	3432			
1,1,2,2-テトラクロロエタンの濃度 (ng/mL)	0.2	0.5	1	2
(b) 1,1,2,2-テトラクロロエタン ($m/z = 84$) の面積値	94	217	449	895
$m/z = 84$ の面積比 $(= (b) / (a) \times 100 (\%))$	2.7	6.3	13	26

3. サロゲート物質 (1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2) 添加濃度の確認

サロゲート物質 (1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2) の濃度を 0.1、0.2、及び 0.5 ng/mL に調製して測定を行い、1,1,2,2-テトラクロロエタンのモニターイオンが検出されるかを確認した。なお、1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 から検出された $m/z = 85$ の保持時間は 19.025 分であり、同時に測定した 1,1,2,2-テトラクロロエタン標準液の $m/z = 85$ の保持時間は 19.065 分であったため、検出されたイオンは 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 自体のイオンであると考えられた。

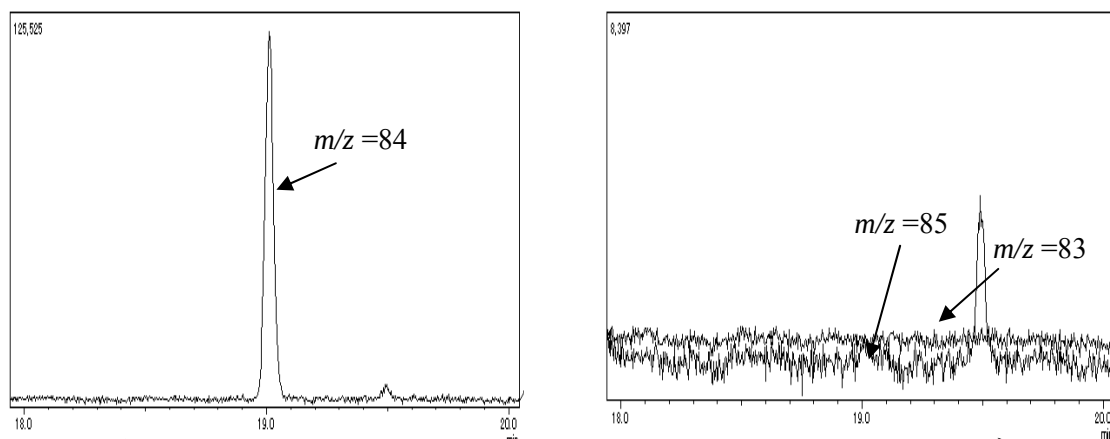


図 9-1 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 (0.1 ng/mL) のクロマトグラム

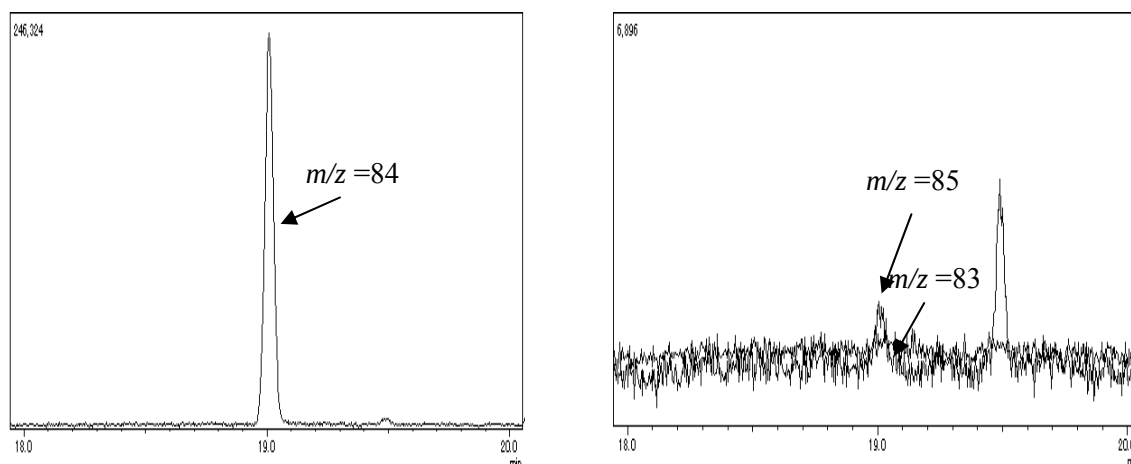


図 9-2 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 (0.2 ng/mL) のクロマトグラム

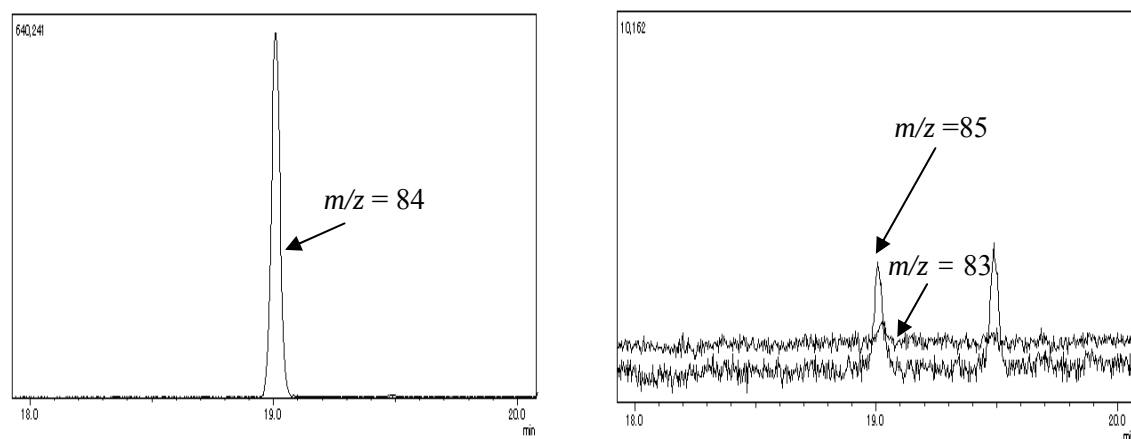


図 9-3 1,1,2,2-テトラクロロエタン- d_2 (0.5 ng/mL) のクロマトグラム

【評価】

本分析法における 1,1,2,2-テトラクロロエタン、エチルベンゼン及びスチレンの MDL は、それぞれ 0.0025 µg/L、0.00095 µg/L 及び 0.00088 µg/L であった。

本分析法では、MDL 未満ではあるが、エチルベンゼンにおいて操作ブランクが検出された。使用する精製水及び器具を管理し、ブランクを低減させることが重要である。

また、1,1,2,2-テトラクロロエタンとサロゲート物質はモニターイオンがお互いに干渉するため、クロマトグラム上で両者の分離が悪い場合は検量線を低濃度領域、高濃度領域に分け、それぞれ適切な濃度範囲で測定する必要がある。

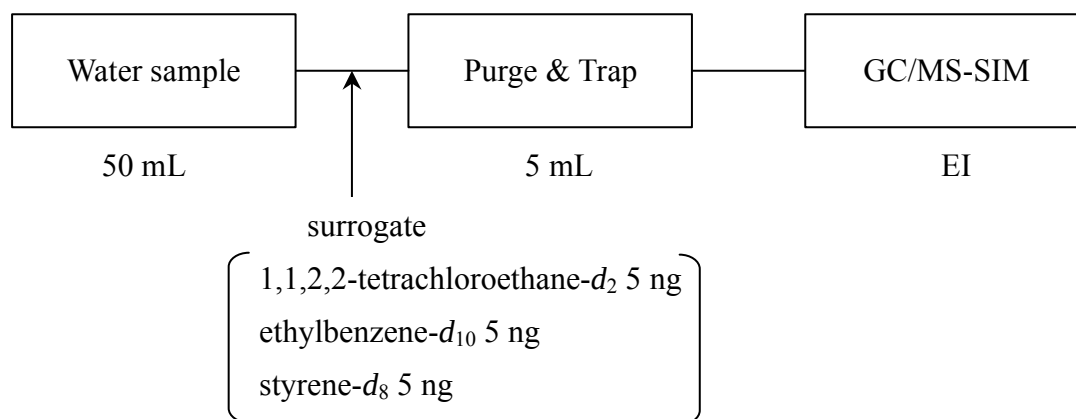
なお、1,1,2,2-テトラクロロエタンはアルカリ性で保存安定性が悪いため、分析は速やかに行う必要がある。

【担当者連絡先】

所属先名称 : 一般財団法人 化学物質評価研究機構
所属先住所 : 〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地
TEL : 0480-37-2601 FAX : 0480-37-2521
担当者名 : 川勝 健伸、角川 聡子
E-mail : kawakatsu-takenobu@ceri.jp
sumikawa-satoko@ceri.jp

1,1,2,2,-Tetrachloroethan, Ethylbenzen and Styrene

This method provides procedures for the determination of 1,1,2,2-tetrachloroethane, ethylbenzene and styrene in water by purge and trap coupled with gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring (P&T-GC/MS-SIM). 5 ng of surrogates for each chemicals, is added to 50 mL of a water sample. The sample is transferred to a vial, and then the vial is set to a P&T system. Five milliliters of the solution are analyzed by P&T-GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) of 1,1,2,2-tetrachloroethane is 0.0025 µg/L. The IDL of ethylbenzene is 0.00084 µg/L. The IDL of styrene is 0.00073 µg/L. The method detection limit (MDL) and method quantification limit (MQL) of 1,1,2,2-tetrachloroethane are 0.0025 µg/L and 0.0065 µg/L, respectively. The MDL and MQL of ethylbenzene are 0.00095 µg/L and 0.0025 µg/L respectively. The MDL and MQL of styrene are 0.00088 µg/L and 0.0023 µg/L respectively. The average of recoveries (n = 5) from 5 ng of 1,1,2,2-tetrachloroethane and ethylbenzene and styrene added to water samples were 85.9%, 81.2% and 85.1%, and the relative standard deviations were 1.3%, 6.0% and 1.3%, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
[1]1,1,2,2-テトラクロロエタン [2]エチルベンゼン (別名：フェニルエタン、エチルベンゾール) [3]スチレン (別名：エチルベンゼン、スチロール、ビニルベンゼン、フェニルエチレン)	【水質】 <pre> graph LR A[水質試料 50 mL] -- "サロゲート添加 (1,1,2,2-テトラクロロエタン-d2、エチルベンゼン-d10、スチレン-d8 各5 ng)" --> B[バージ&トラップ 5 mL] B --> C[GC/MS-SIM EI] </pre>	分析原理：GC/MS-SIM 検出下限【水質】 [1] 0.0025 µg/L [2] 0.00095 µg/L [3] 0.00088 µg/L 分析条件 機器： GCMS；GCMS-QP2010 Ultra（島津製作所製） バージ&トラップ；AQUA PT 5000J PLUS（GLサイエンス製） カラム：DB-624（J&W scientific 製） 60 m×0.32 mm, 1.8 µm