

2,4,6-トリクロロフェノール

2,4,6-Trichlorophenol

別名：Omal、Dowicide 2S、2,4,6-TCP

(同時分析が可能なポリ塩化フェノール)

p-クロロフェノール、*o*-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、2,4,5-トリクロロフェノール、3,4,5-トリクロロフェノール、2,3,4,5-テトラクロロフェノール、2,3,4,6-テトラクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロフェノール、2,3,4,5,6-ペンタクロロフェノール

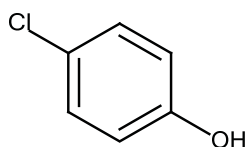
p-Chlorophenol、*o*-Chlorophenol、
2,4-Dichlorophenol、2,6-Dichlorophenol、3,4-Dichlorophenol、
2,4,5-Trichlorophenol、3,4,5-Trichlorophenol、2,3,4,5-Tetrachlorophenol、
2,3,4,6-Tetrachlorophenol、2,3,5,6-Tetrachlorophenol、
2,3,4,5,6-Pentachlorophenol

※ 文中(p206,223,224,226,231,241,243)の赤字部分は2015/1/3訂正

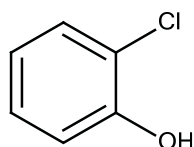
※ 文中(p198)の赤字部分は2016/12/16訂正

※ 文中(p200)の赤字部分(2016(H28)年度精査等検討会コメント)は2017/2/7追加

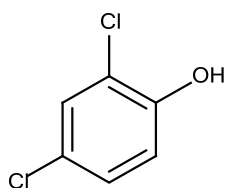
【対象物質の構造】



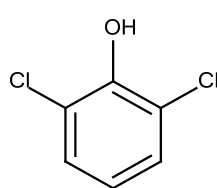
p-クロロフェノール
CAS.番号：106-48-9
分子式：C₆H₅ClO



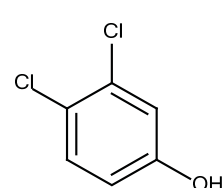
o-クロロフェノール
CAS.番号：95-57-8
分子式：C₆H₅ClO



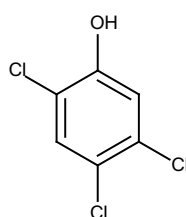
2,4-ジクロロフェノール
CAS.番号：120-83-2
分子式：C₆H₄Cl₂O



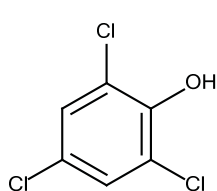
2,6-ジクロロフェノール
CAS.番号：87-65-0
分子式：C₆H₄Cl₂O



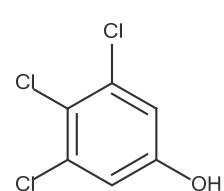
3,4-ジクロロフェノール
CAS.番号：95-77-2
分子式：C₆H₄Cl₂O



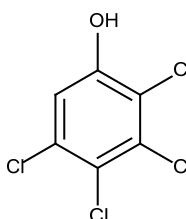
2,4,5-トリクロロフェノール
CAS.番号：95-95-4
分子式：C₆H₃Cl₃O



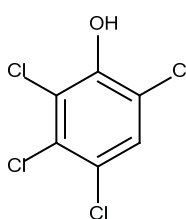
2,4,6-トリクロロフェノール
CAS.番号：88-06-2
分子式：C₆H₃Cl₃O



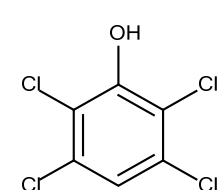
3,4,5-トリクロロフェノール
CAS.番号：609-19-8
分子式：C₆H₃Cl₃O



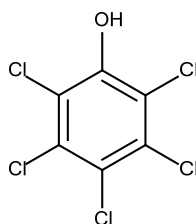
2,3,4,5-テトラクロロフェノール
CAS.番号：4901-51-3
分子式：C₆H₂Cl₄O



2,3,4,6-テトラクロロフェノール
CAS.番号：58-90-2
分子式：C₆H₂Cl₄O



2,3,5,6-テトラクロロフェノール
CAS.番号：935-95-5
分子式：C₆H₂Cl₄O



2,3,4,5,6-ペンタクロロフェノール
CAS.番号：87-86-5
分子式：C₆HCl₅O

【物理化学的性状】

物質名	分子量 ¹⁾ (モリヤイトビ ヲ質量)	比重 ²⁾ (g/cm ³)	沸点 ¹⁾ (°C)	融点 ¹⁾ (°C)	蒸気圧 ¹⁾ (Pa)	水溶解度 ¹⁾ (mg/L)	log P _{ow} ¹⁾ (計算値)
<i>p</i> -CP	128.55 (128.0029)	1.27651 (40°C)	220	42.8	12 (25°C)	24000 (25°C)	2.39
<i>o</i> -CP	128.55 (128.0029)	1.2634 (20°C)	174.9	9.8	337 (25°C)	11300 (25°C)	2.15
2,4-DiCP	163 (161.9639)	1.38 (60°C)	210	45	12 (25°C)	4500 (25°C)	3.23
2,6-DiCP	163 (161.9639)	1.653 (20°C)	220	68.5	4.4 (25°C)	1900 (25°C)	2.75
3,4-DiCP	163 (161.9639)	1.6	253	68	2.3 (25°C)	9260 (25°C)	3.33
2,4,5-TrCP	197.44 (195.9249)	1.68	247	69	1 (25°C)	1200 (25°C)	3.72
2,4,6-TrCP	197.44 (195.9249)	1.49 (20°C)	246	69	1.07 (25°C)	800 (20°C)	3.69
3,4,5-TrCP	197.44 (195.9249)	1.596	275	101	0.328 (25°C)	64.5 (25°C)	4.01
2,3,4,5-TeCP	231.89 (229.8860)	1.709	289.4	116.5	0.0452 (25°C)	28.7 (25°C)	4.21
2,3,4,6-TeCP	231.89 (229.8860)	1.6 (60°C)	150 (2kPa)	70	0.0888 (25°C)	23 (25°C)	4.45
2,3,5,6-TeCP	231.89 (229.8860)	1.6 ³⁾ (60°C)	288	115	0.0452 (25°C)	54.9 (25°C)	3.88
PCP	266.33 (263.8470)	1.978	309.5	174	0.0147 (25°C)	14 (25°C)	5.12

【毒性、用途】

2,4,6-トリクロロフェノール

〔毒性〕

ラット（経口）TD：374 g/kg、TDL₀：441 g/kg、LD₅₀：820 mg/kg

ラット（腹腔内注射）LD₅₀：276 mg/kg

マウス（経口）TD：882 g/kg、TDL₀：441 g/kg

トリ（経口）LD₅₀：454 mg/kg、（経皮）LD₅₀：700 mg/kg

〔用途〕

染色中間体、殺虫剤、防腐剤（木材用）⁴⁾

殺菌剤、防かび剤、防汚剤、防腐剤、合成中間体²⁾

出典

1) SRC PhysProp Database

2) 化学物質総合情報提供システム(CHRIP)

3) International Chemical Safety Cards

§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、pHを調整する。ジビニルベンゼン系の固相抽出カラムに通水後、ジクロロメタンで測定対象物質を溶出させる。溶出液を脱水、濃縮し、誘導体化（トリメチルシリル化）を行い、GC/MS-SIM法により測定する。また、同時に、*o*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、2,6-ジクロロフェノール、3,4-ジクロロフェノール、2,4,5-トリクロロフェノール、3,4,5-トリクロロフェノール、2,3,4,5-テトラクロロフェノール、2,3,4,6-テトラクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロフェノール及びペンタクロロフェノールの分析も可能である（注1）。

(2) 試薬・器具

【試薬】

2,4,6-トリクロロフェノール	: Dr. Ehrenstorfer 製（関東化学）
¹³ C ₆ -2,4,6-トリクロロフェノール	: Wellington laboratories 製
アセナフテン- <i>d</i> ₁₀	: 関東化学製 内部標準混合溶液
フェナントレン- <i>d</i> ₁₀	: （4種混合物）
<i>p</i> -クロロフェノール	: 和光純薬工業製 特級
<i>o</i> -クロロフェノール	: 和光純薬工業製 特級
2,4-ジクロロフェノール	: 和光純薬工業製 環境分析用
2,6-ジクロロフェノール	: 和光純薬工業製 一級
3,4-ジクロロフェノール	: Dr. Ehrenstorfer 製（関東化学）
2,4,5-トリクロロフェノール	: Dr. Ehrenstorfer 製（関東化学）
3,4,5-トリクロロフェノール	: Dr. Ehrenstorfer 製（関東化学）
2,3,4,5-テトラクロロフェノール	: Cambridge Isotope Laboratories 製
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	: Cambridge Isotope Laboratories 製
2,3,5,6-テトラクロロフェノール	: Cambridge Isotope Laboratories 製
ペンタクロロフェノール	: 和光純薬工業製 残留農薬試験用

$^{13}\text{C}_6$ - <i>p</i> -クロロフェノール	: Wellington laboratories 製
$^{13}\text{C}_6$ -2,4-ジクロロフェノール	Mass-Labelled Chlorophenol Mixture
$^{13}\text{C}_6$ -2,4,5-トリクロロフェノール	
$^{13}\text{C}_6$ -2,3,4,5-テトラクロロフェノール	
$^{13}\text{C}_6$ -ペンタクロロフェノール	
抽出用固相カートリッジ	: Waters 製 OASIS HLB plus
脱水用固相カートリッジ	: Waters 製 Sep-Pak Dry
超純水	: 和光純薬工業製 LC/MS 用
アセトン	: 和光純薬工業製 ダイオキシン分析用
2 mol/L 塩酸	: 和光純薬工業製 定量分析用
ジクロロメタン	: 和光純薬工業製ダイオキシン類分析用
<i>N,O</i> -ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド (BSTFA)	
	: ACROS ORGANICS 製 98%

【標準液の調製】

〔標準液〕

各クロロフェノールの標準品を正確に 10.0 mg 秤量後、ジクロロメタンで 10 mL に定容し、各 1000 $\mu\text{g/mL}$ の標準原液とする。10.0 $\mu\text{g/mL}$ のイソオクタン溶液であり、そのまま標準原液とする。各標準原液を 10 μL ずつ分取し (3,4,5-TrCP 標準原液は 1 mL)、10 mL メスフラスコに加え、ジクロロメタンで 10 mL に定容し、1000 ng/mL の標準液とする。

なお、3,4,5-TrCPの標準品は

〔サロゲート標準液〕

市販の $^{13}\text{C}_6$ -2,4,6-TrCP 標準液 (50.0 $\mu\text{g/mL}$ 、トルエン溶液) と $^{13}\text{C}_6$ -ポリクロロフェノール標準液 ($^{13}\text{C}_6$ -*p*-CP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,4-DiCP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,4,5-TrCP、 $^{13}\text{C}_6$ -2,3,4,5-TeCP、 $^{13}\text{C}_6$ -PCP、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 、トルエン溶液) の各標準液を 200 μL 分取し、10 mL メスフラスコに加え、アセトンで 10 mL に定容する (1000 ng/mL サロゲート標準原液)。さらに、アセトンで 10 倍に希釈したものを 100 ng/mL のサロゲート標準液とする。

〔内標準液〕

市販の内標準混合溶液 (アセナフテン- d_{10} 、フェナントレン- d_{10} 、50.0 $\mu\text{g/mL}$ 、トルエン溶液) を 200 μL 分取し、10 mL メスフラスコに加え、ジクロロメタンで 10 mL に定容する (1000 ng/mL 内標準原液)。さらに、ジクロロメタンで 10 倍に希釈したものを 100 ng/mL 内標準液とする。

〔検量線用標準液〕

1000 ng/mL 標準液をジクロロメタンで順次希釈し、0.100～100 ng/mL になるように標準液を調製する。標準液 1 mL を分取し、サロゲート標準液を 100 μ L と誘導体化試薬 (*N,O*-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド) を 0.1 mL を添加し、十分に攪拌し、トリメチルシリル化 (TMS) する。室温で 1 時間静止した後、内標準液を 100 μ L を添加し、検量線用標準液とする。

【器具】

コンセントレーター	： Waters 製 Concentrator Plus
共栓付三角フラスコ	： 200 mL
ピペット	： ガラス製 5 mL
マイクロピペット	： ギルソン製 10 μ L 用、100 μ L 用、1000 μ L 用
共栓付スピッツ管	： ガラス製 10 mL
注射筒	： ガラス製 5 mL
遠心分離機	： KUBOTA 2420
パスツールピペット	： ガラス製
GC 用 1.5 mL バイアル	： アジレント製 1.5 mL バイアル
メスフラスコ	： ガラス製 10 mL

(3) 分析法

【試料の採取及び保存等】

あらかじめアセトン、ヘキサンで洗浄し、十分に乾燥させたガラス瓶に試料を採取する。その他は、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)に従う。また、採取した試料はできるだけ速やかに分析することが好ましく、ただちに分析できない場合は、リン酸で pH 4 に調整後、冷暗所で保存し、できるだけ早く分析を行う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料 200 mL に 100 ng/mL サロゲート標準液を 100 μ L 添加し、塩酸または水酸化カリウムを用いて pH 2 に調整する。あらかじめジクロロメタン 10 mL、アセトン 10 mL、精製水 15 mL でコンディショニングした抽出用固相カートリッジ (OASIS HLB Plus) に 10 mL/min で試料を通水する。超純水 10 mL でカートリッジを洗浄し、シリンジで軽く通気した後、3000rpm で 10 分間遠心分離を行い、窒素ガスで 20 分間通気し、水分を十分に除去する。抽出用固相カートリッ

ジをリバースし、先端に脱水用固相カートリッジ (Sep-Pak Dry) を接続する。ジクロロメタン 5 mL で 1 秒間に 1 滴程度で対象物質を 10 mL 共栓付きスピッツ管に溶出する。窒素ガス気流下で、0.5 mL まで濃縮し、誘導体化試薬 (BSTFA) を 100 μ L 添加し、室温で 1 時間静置する。内標準液を 100 μ L 添加し、ジクロロメタンで 1 mL に定容して試験液とする。

【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】

〔装置条件〕

使用機種	: GC ; 6890N (Agilent)、MS ; JMS- K9 (JEOL)
使用カラム	: アジレント製 VF5MS (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m)
カラム温度	: 35°C (1min) $\rightarrow$ 50°C /min $\rightarrow$ 80°C $\rightarrow$ 5°C /min $\rightarrow$ 180°C $\rightarrow$ 45°C /min $\rightarrow$ 300°C
試料導入方法	: スプリットレス (パージ開始時間 1 min)
注入口温度	: 250°C
キャリアガス	: He (1.2 mL/min) コンスタントフロー
試料注入量	: 1 μ L
インターフェース温度	: 250°C
イオン源温度	: 230°C
イオン化法	: EI
イオン化電圧	: 70 eV
検出モード	: SIM
モニターイオン (注 2)	

化合物	定量用	確認用
CP-TMS	185	187
¹³ C ₆ -CP-TMS	191	-
DiCP-TMS	219	221
¹³ C ₆ -DiCP-TMS	225	-
TrCP-TMS	253	255
¹³ C ₆ -TrP-TMS	259	-
TeCP-TMS	287	289
¹³ C ₆ -TeCP-TMS	295	-
PCP-TMS	323	325
¹³ C ₆ -PCP-TMS	329	-
アセナフテン-d ₁₀	164	-
フェナントレン-d ₁₀	188	-

2015(H27)調査(2,4-DiCPのみ対象)において、複数の分析機関から本件分析法ほどの感度が得られず、試料量・最終液量、注入量を調整して感度を得たとの報告があった。また、複数の分析機関から 2,4-DiCP-TMS の確認イオン(m/z 221)に妨害ピークが観測され、モニターイオンの変更 (m/z 183、93等)が報告された。(2016(H28)年度精査等検討会コメント)

〔検量線〕

各検量線用標準液 1 μL を GC/MS に注入して分析する。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。なお、サロゲート物質と内標準物質の濃度は各 10.0 ng/mL とする（注 3）。

〔定量〕

試験液 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート物質のピーク面積比から試験液中の対象物質とサロゲート物質の濃度比を求める。また、アセナフテン- d_{10} とフェナントレン- d_{10} はサロゲート物質の回収率の計算に使用する。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (ng/L) は次式により算出する。

$$C = R \times Q / V$$

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量 (ng)

(添加するサロゲート物質の濃度 (ng /μL) × 添加するサロゲート物質の容量 (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。

添加したサロゲート物質質量 ： 10.0 ng

試料量 ： 0.200 L

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析の検討に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 4)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)
<i>o</i> -CP	0.039	0.200	1.0	0.20
<i>p</i> -CP	0.039	0.200	1.0	0.19
2,6-DiCP	0.030	0.200	1.0	0.15
2,4-DiCP	0.039	0.200	1.0	0.19
3,4-DiCP	0.023	0.200	1.0	0.11
2,4,6-TrCP	0.040	0.200	1.0	0.20
2,4,5-TrCP	0.052	0.200	1.0	0.26
3,4,5-TrCP	0.065	0.200	1.0	0.32
2,3,5,6-TeCP	0.077	0.200	1.0	0.39
2,3,4,6-TeCP	0.055	0.200	1.0	0.28
2,3,4,5-TeCP	0.075	0.200	1.0	0.38
PCP	0.12	0.200	1.0	0.59

〔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 の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
<i>o</i> -CP	0.200	1.0	0.37	0.96
<i>p</i> -CP	0.200	1.0	1.2	3.2
2,6-DiCP	0.200	1.0	0.63	1.7
2,4-DiCP	0.200	1.0	0.41	1.1
3,4-DiCP	0.200	1.0	0.48	1.3
2,4,6-TrCP	0.200	1.0	0.94	2.5
2,4,5-TrCP	0.200	1.0	0.55	1.5
3,4,5-TrCP	0.200	1.0	0.64	1.7
2,3,5,6-TeCP	0.200	1.0	0.68	1.8
2,3,4,6-TeCP	0.200	1.0	0.76	2.0
2,3,4,5-TeCP	0.200	1.0	0.73	2.0
PCP	0.200	1.0	1.4	3.8

注解

- (注 1) 本測定法は、平成 19 年度 化学物質分析法開発調査報告書 2,4,5-トリクロロフェノール（水質）の分析法に準拠して行った。
- (注 2) TMS 化されたクロロフェノールのモニターイオンは、TMS 基よりメチルがひとつ外れた質量数(m/z)とする。
- (注 3) 2,4,6-トリクロロフェノール、2,4,5-トリクロロフェノール、3,4,5-トリクロロフェノール及びペンタクロロフェノールの検量線は、高濃度において直線性を示さなかった。
- (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）にしたがって算出した。算出結果を表 3-1～2 に、測定時のクロマトグラムを図 1-1～5 に示す。

表 3-1 IDL の算出結果 (その 1)

対象物質名	<i>o</i> -CP	<i>p</i> -CP	2,6-DiCP	2,4-DiCP
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.100	0.100	0.100	0.100
装置注入量 (μL)	1.0	1.0	1.0	1.0
結果 1 (ng/mL)	0.105	0.188	0.117	0.0908
結果 2 (ng/mL)	0.123	0.180	0.130	0.105
結果 3 (ng/mL)	0.113	0.158	0.104	0.108
結果 4 (ng/mL)	0.120	0.165	0.119	0.112
結果 5 (ng/mL)	0.0972	0.176	0.121	0.0868
結果 6 (ng/mL)	0.0988	0.173	0.116	0.0992
結果 7 (ng/mL)	0.115	0.168	0.121	0.111
平均値 (ng/mL)	0.1103	0.1726	0.1183	0.1081
標準偏差 (ng/mL)	0.0101	0.0100	0.00778	0.00992
IDL (ng/mL)	0.039	0.039	0.030	0.039
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.20	0.19	0.15	0.19
S/N 比	9.9	31	19	14
CV (%)	9.2	5.8	6.6	9.2

対象物質名	3,4-DiCP	2,4,6-TrCP	2,4,5-TrCP	3,4,5-TiCP
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.100	0.200	0.200	0.200
装置注入量 (μL)	1.0	1.0	1.0	1.0
結果 1 (ng/mL)	0.117	0.241	0.225	0.203
結果 2 (ng/mL)	0.108	0.242	0.235	0.223
結果 3 (ng/mL)	0.113	0.220	0.213	0.181
結果 4 (ng/mL)	0.104	0.238	0.218	0.187
結果 5 (ng/mL)	0.110	0.237	0.197	0.183
結果 6 (ng/mL)	0.0996	0.250	0.233	0.204
結果 7 (ng/mL)	0.113	0.251	0.212	0.217
平均値 (ng/mL)	0.1092	0.2399	0.2190	0.1997
標準偏差 (ng/mL)	0.00593	0.0103	0.0133	0.0166
IDL (ng/mL)	0.023	0.040	0.052	0.065
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.11	0.20	0.26	0.32
S/N 比	14	19	10	10
CV (%)	5.4	4.3	6.1	8.3

表 3-2 IDL の算出結果 (その 2)

対象物質名	2,3,5,6-TeCP	2,3,4,6-TeCP	2,3,4,5-TeCP	PCP
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.200	0.200	0.200	0.300
装置注入量 (μL)	1.0	1.0	1.0	1.0
結果 1 (ng/mL)	0.293	0.254	0.305	0.350
結果 2 (ng/mL)	0.278	0.247	0.270	0.420
結果 3 (ng/mL)	0.285	0.226	0.260	0.328
結果 4 (ng/mL)	0.285	0.223	0.254	0.340
結果 5 (ng/mL)	0.273	0.245	0.256	0.348
結果 6 (ng/mL)	0.236	0.262	0.257	0.352
結果 7 (ng/mL)	0.256	0.248	0.247	0.338
平均値 (ng/mL)	0.2723	0.2436	0.2641	0.3537
標準偏差 (ng/mL)	0.0199	0.0142	0.0193	0.0304
IDL (ng/mL)	0.077	0.055	0.075	0.12
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.39	0.28	0.38	0.59
S/N 比	15	11	15	20
CV (%)	7.3	5.8	7.3	8.6

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

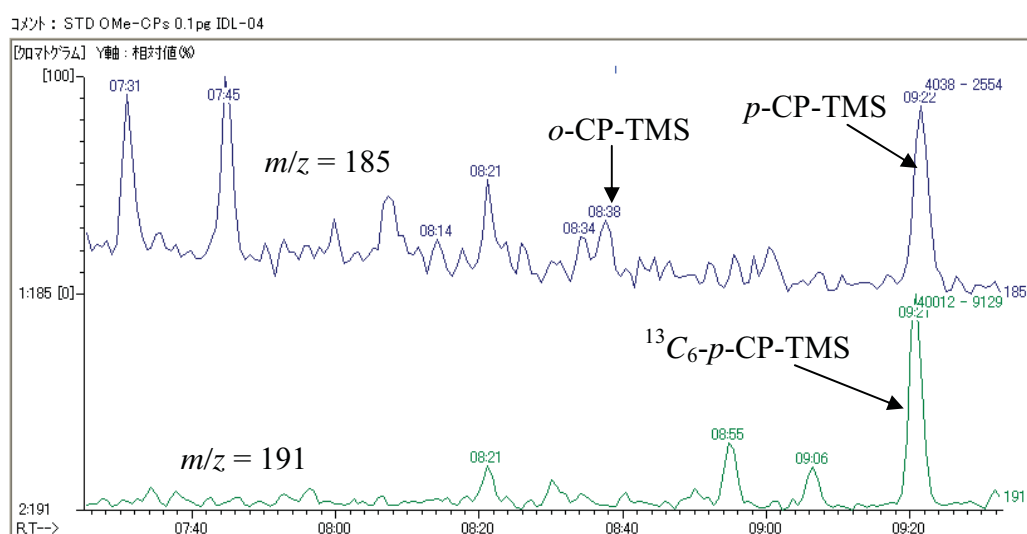


図 1-1 IDL 測定時のクロロフェノール-TMS のクロマトグラム (0.10 ng/mL)

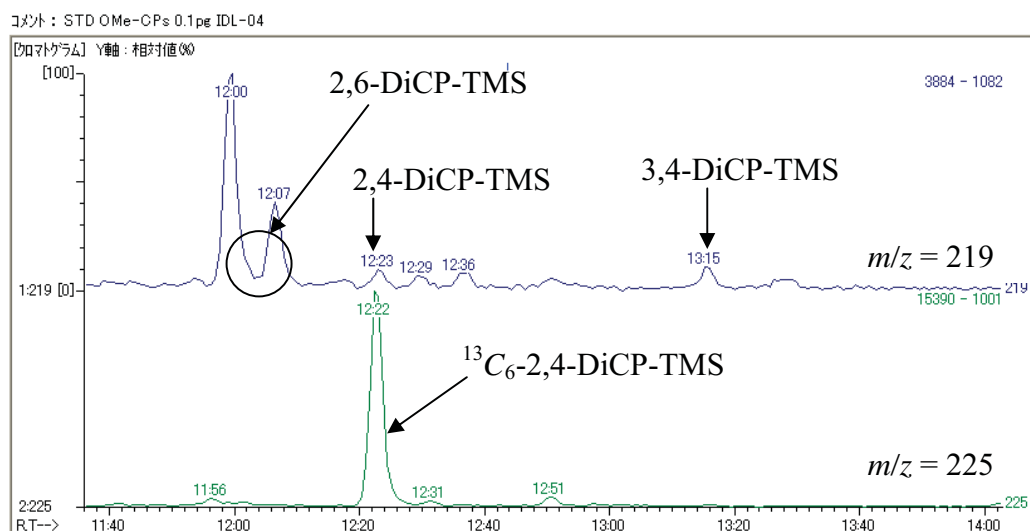


図 1-2 IDL 測定時のジクロロフェノール-TMS のクロマトグラム (0.10 ng/mL)

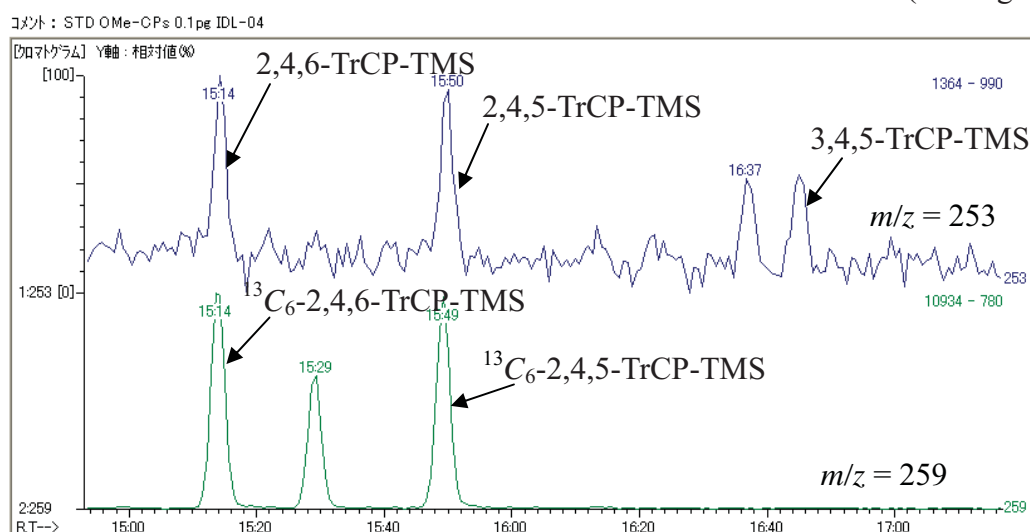


図 1-3 IDL 測定時のトリクロロフェノール-TMS のクロマトグラム (0.20 ng/mL)

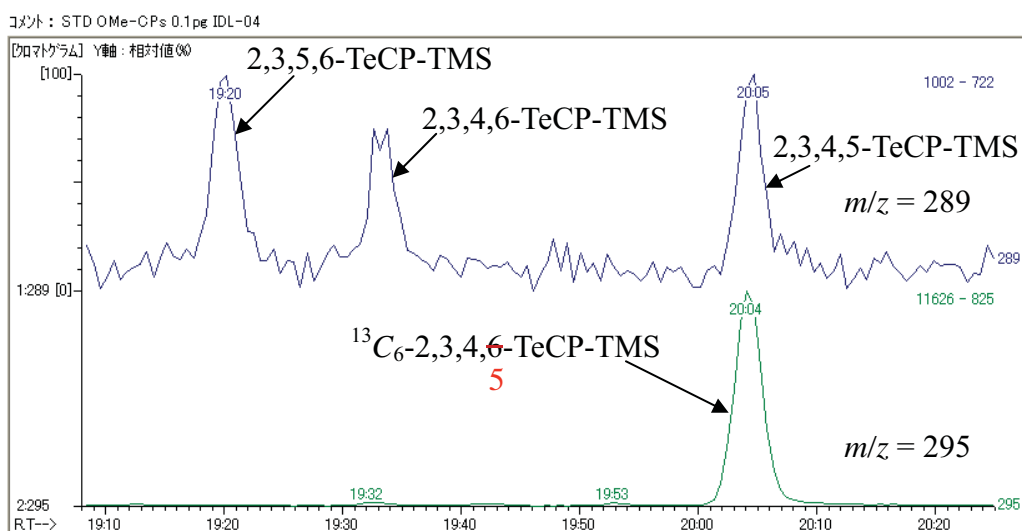


図 1-4 IDL 測定時のテトラクロロフェノール-TMS のクロマトグラム (0.20 ng/mL)

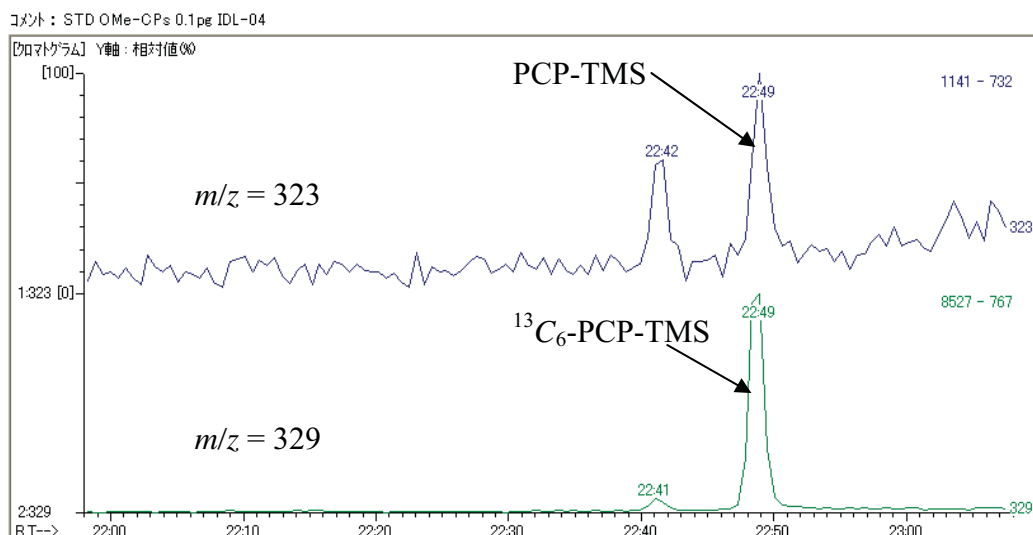


図 1-5 IDL 測定時のペンタクロロフェノール-TMS のクロマトグラム
(0.30 ng/mL)

表 4-1 MDL 及び MQL の算出結果 (河川水) (その 1)

対象物質名	<i>o</i> -CP	<i>p</i> -CP	2,6-DiCP	2,4-DiCP
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200
標準添加量 (ng)	0.200	0.200	0.200	0.200
試料換算濃度 (ng/L)	1.0	1.0	1.0	1.0
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.200	0.200	0.200	0.200
装置注入量 (μL)	1.0	1.0	1.0	1.0
操作7 ランク平均 (ng/L) ^{*1}	ND	(1.1)	ND	ND
無添加試料 (ng/L) ^{*2}	ND	1.9	(0.16)	ND
結果 1 (ng/L)	1.07	3.23	1.65	1.06
結果 2 (ng/L)	1.21	3.56	1.32	1.13
結果 3 (ng/L)	1.12	3.76	1.30	1.25
結果 4 (ng/L)	1.25	3.53	1.32	1.36
結果 5 (ng/L)	1.09	3.63	1.26	1.23
結果 6 (ng/L)	1.15	3.21	1.32	1.32
結果 7 (ng/L)	0.952	3.08	1.65	1.21
結果 8 (ng/L)	1.03	2.82	1.57	1.37
平均値 (ng/L)	1.109	3.353	1.424	1.241
標準偏差 (ng/L)	0.0961	0.319	0.168	0.109
MDL (ng/L) ^{*3}	0.37	1.2	0.63	0.41
MQL (ng/L) ^{*4}	0.96	3.2	1.7	1.1
S/N 比	9.9	18	- ^{*5}	17
CV (%)	8.6	9.5	12	8.7

表 4-2 MDL 及び MQL の算出結果 (河川水) (その 2)

対象物質名	3,4-DiCP	2,4,6-TrCP	2,4,5-TrCP	3,4,5-TrCP
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200
標準添加量 (ng)	0.200	0.400	0.400	0.400
試料換算濃度 (ng/L)	1.0	2.0	2.0	2.0
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.200	0.400	0.400	0.400
装置注入量 (μL)	1.0	1.0	1.0	1.0
操作7* ランク平均 (ng/L)* ¹	ND	ND	ND	ND
無添加試料 (ng/L)* ²	ND	1.3	ND	ND
結果 1 (ng/L)	1.50	3.21	2.34	2.33
結果 2 (ng/L)	1.34	2.81	2.32	2.35
結果 3 (ng/L)	1.46	3.45	1.95	2.58
結果 4 (ng/L)	1.37	3.17	2.37	2.04
結果 5 (ng/L)	1.73	2.95	2.19	2.30
結果 6 (ng/L)	1.40	3.24	2.09	2.38
結果 7 (ng/L)	1.50	3.53	2.35	2.08
結果 8 (ng/L)	1.60	3.46	2.21	2.39
平均値 (ng/L)	1.488	3.228	2.228	2.306
標準偏差 (ng/L)	0.129	0.254	0.148	0.174
MDL (ng/L)* ³	0.48	0.94	0.55	0.64
MQL (ng/L)* ⁴	1.3	2.5	1.5	1.7
S/N 比	15	22	17	8.4
CV (%)	8.6	7.8	7.2	8.0

表 4-3 MDL 及び MQL の算出結果 (河川水) (その 3)

対象物質名	2,3,5,6-TeCP	2,3,4,6-TeCP	2,3,4,5-TeCP	PCP
試料量 (L)	0.200	0.200	0.200	0.200
標準添加量 (ng)	0.400	0.400	0.400	0.600
試料換算濃度 (ng/L)	2.0	2.0	2.0	3.0
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0	1.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.400	0.400	0.400	0.600
装置注入量 (μL)	1.0	1.0	1.0	1.0
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	ND	ND	ND	ND
無添加試料 (ng/L) ^{*2}	ND	ND	ND	ND
結果 1 (ng/L)	1.93	1.94	1.91	3.72
結果 2 (ng/L)	1.95	1.89	2.08	4.14
結果 3 (ng/L)	1.73	1.99	1.90	4.27
結果 4 (ng/L)	1.75	2.37	1.86	3.25
結果 5 (ng/L)	2.26	1.89	1.96	4.18
結果 6 (ng/L)	1.95	1.92	1.94	4.39
結果 7 (ng/L)	2.15	2.36	1.73	3.66
結果 8 (ng/L)	1.85	2.16	2.39	3.95
平均値 (ng/L)	1.946	2.065	1.971	3.945
標準偏差 (ng/L)	0.183	0.204	0.196	0.380
MDL (ng/L) ^{*3}	0.68	0.76	0.73	1.4
MQL (ng/L) ^{*4}	1.8	2.0	2.0	3.8
S/N 比	12	11	12	30
CV (%)	9.9	11	5.4	10

*1：試料のマトリックスのみが無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 (n = 1)

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

*4：MQL = $\sigma_{n-1} \times 10$

*5：図 1-2 及び図 2-2 のクロマトグラムで示すように、2,6-DiCP-TMS のピーク
は妨害ピークのため、S/N 比を算出することができなかった。TMS 化によ
る妨害ピークとショルダーピークとして現れる 2,6-DiCP-TMS を分割して定
量した。

コメント：20120119 C MDL-01

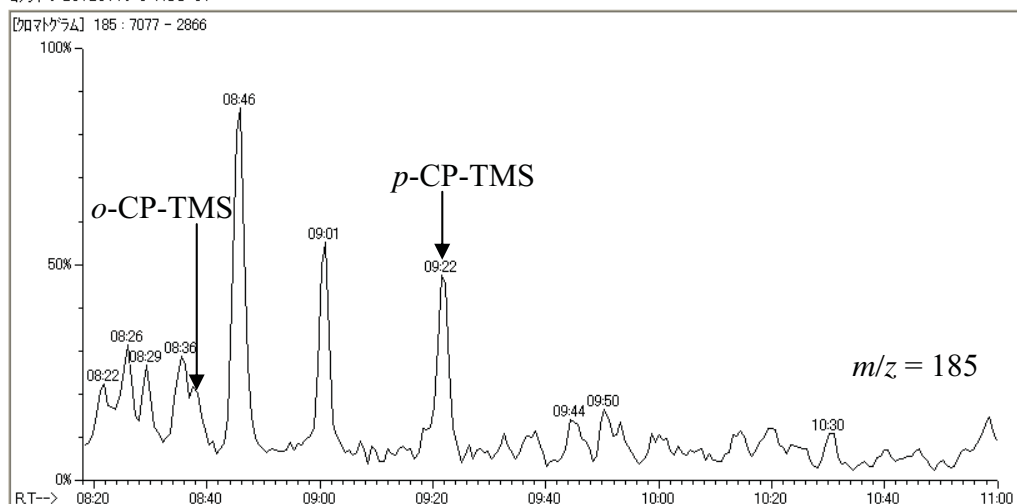


図 2-1 MDL 測定時のクロロフェノール-TMS のクロマトグラム

コメント：20120119 C MDL-01

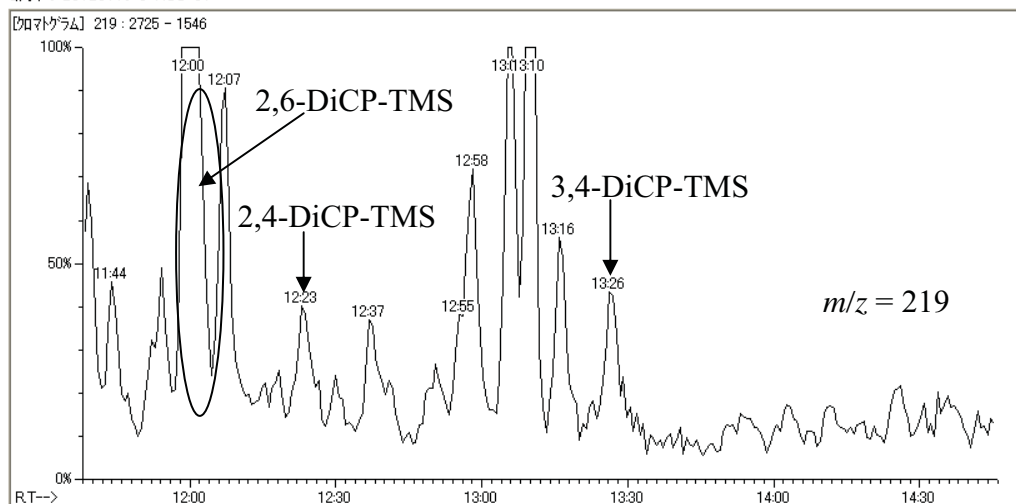


図 2-2 MDL 測定時のジクロロフェノール-TMS のクロマトグラム

コメント：20120119 C MDL-01

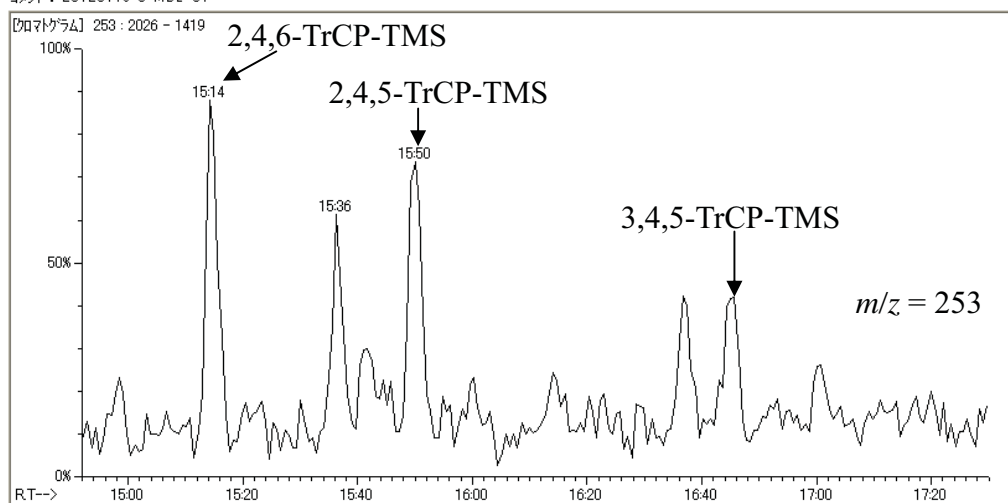


図 2-3 MDL 測定時のトリクロロフェノール-TMS のクロマトグラム

コメント：20120119 C MDL-01

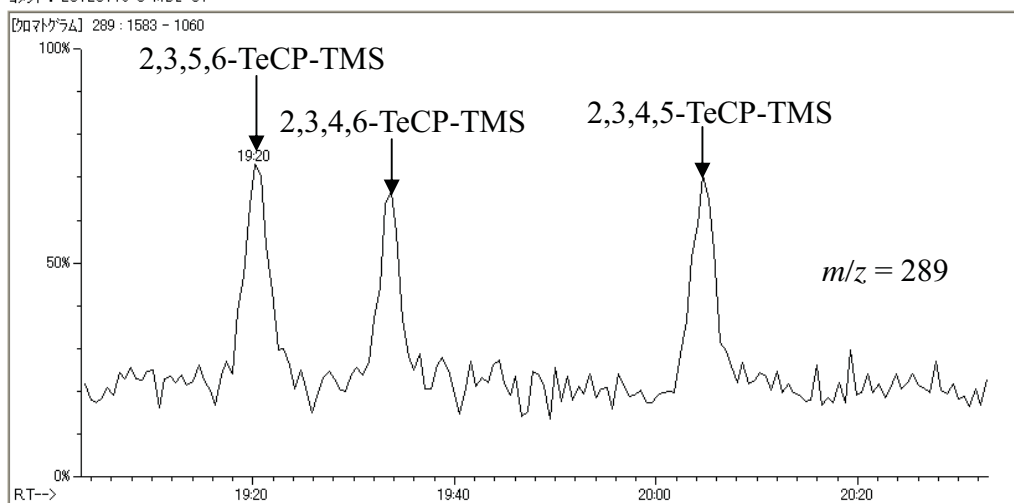


図 2-4 MDL 測定時のテトラクロロフェノール-TMS のクロマトグラム

コメント：20120119 C MDL-01

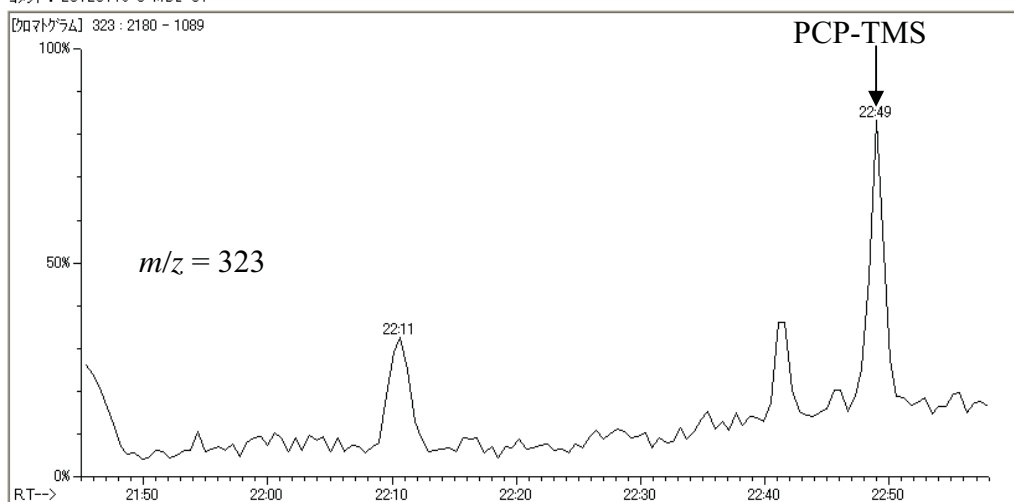


図 2-5 MDL 測定時のペンタクロロフェノール-TMS のクロマトグラム

§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。

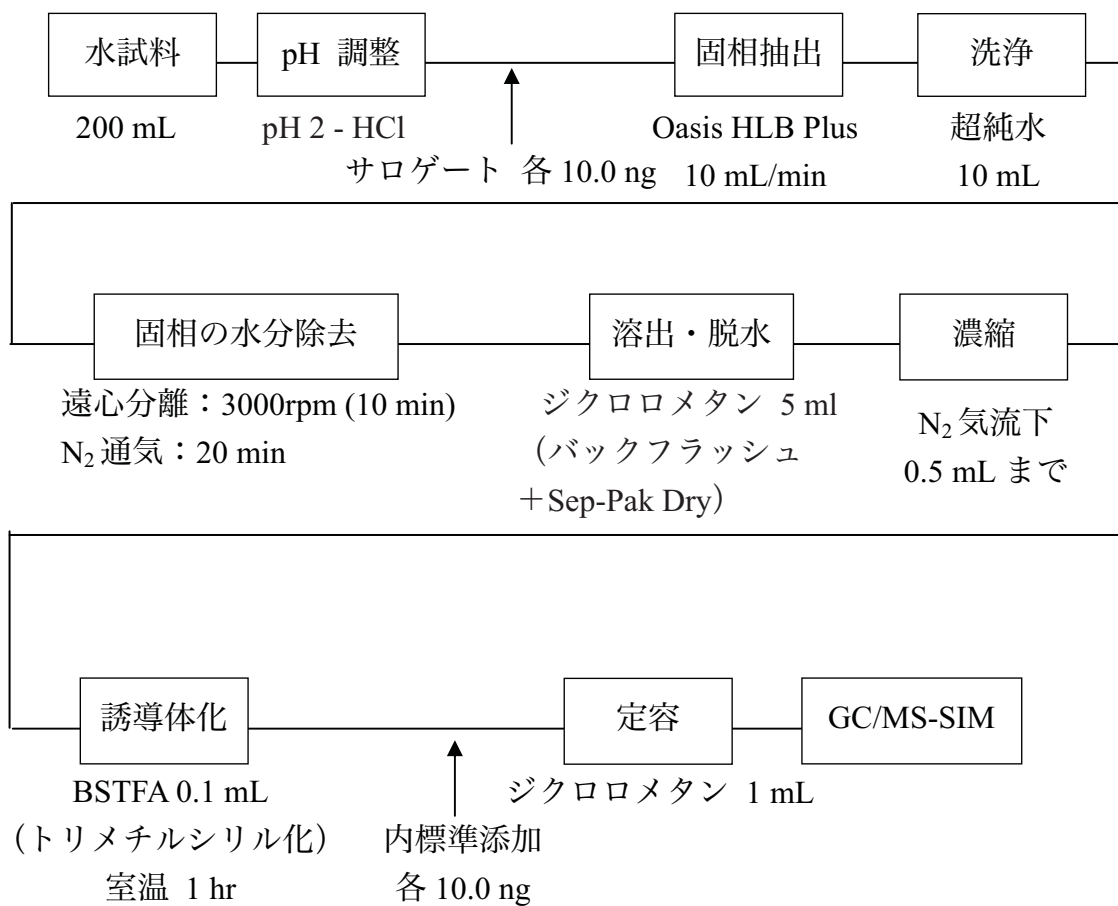


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図 4-1～12 に検量線作成用データを表 5-1～12 に示す。

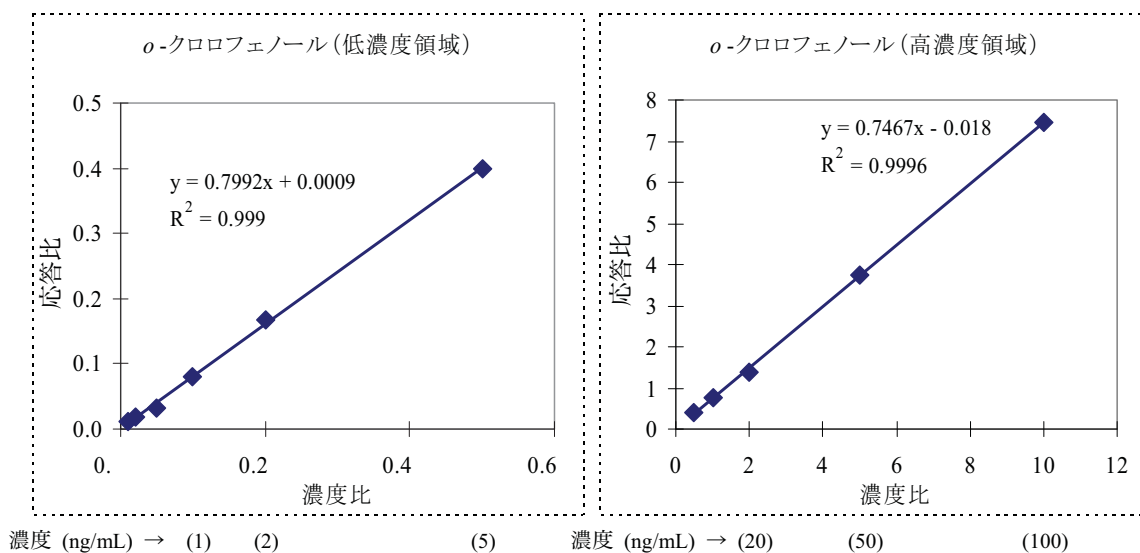


図 4-1 *o*-クロロフェノール-TMS の検量線（サロゲート濃度 10.0 ng/mL、
低濃度領域：0.100～5.00 ng/mL、高濃度領域：5.00～100 ng/mL）

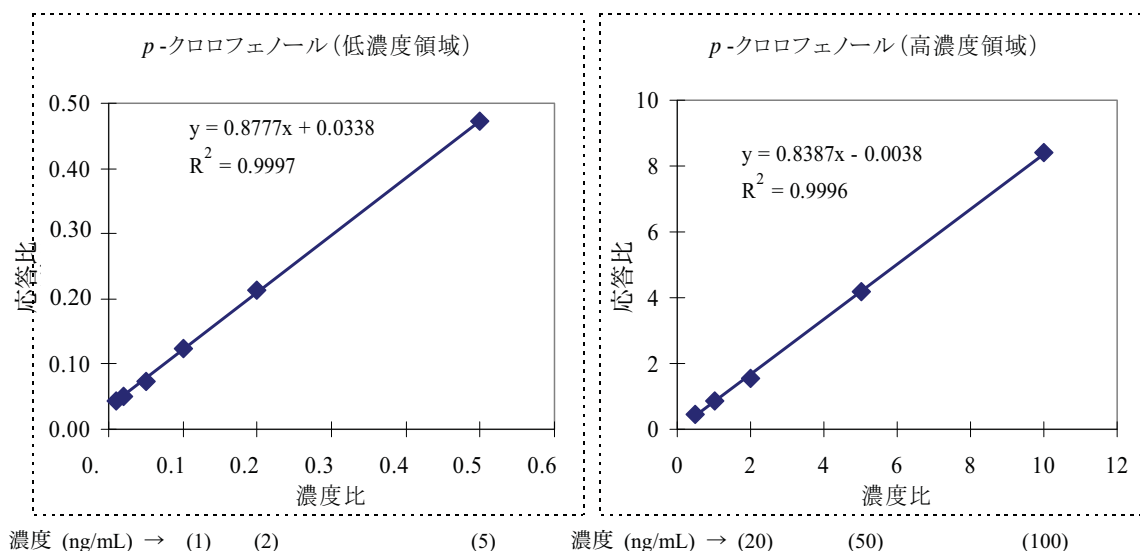


図 4-2 *p*-クロロフェノール-TMS の検量線（サロゲート濃度 10.0 ng/mL、
低濃度領域：0.100～5.00 ng/mL、高濃度領域：5.00～100 ng/mL）

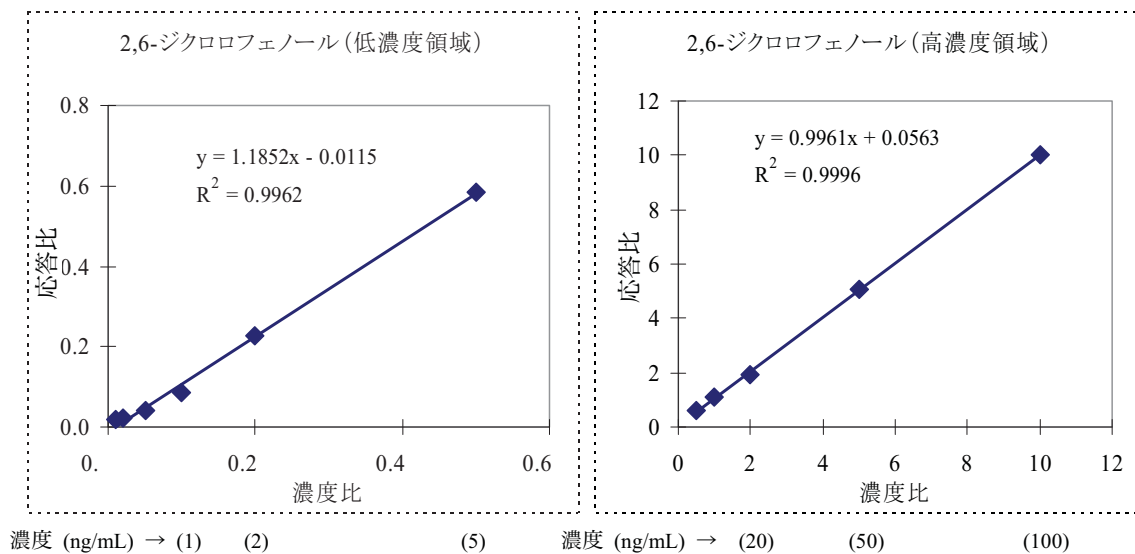


図 4-3 2,6-ジクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、
低濃度領域：0.100～5.00 ng/mL、高濃度領域：5.00～100 ng/mL)

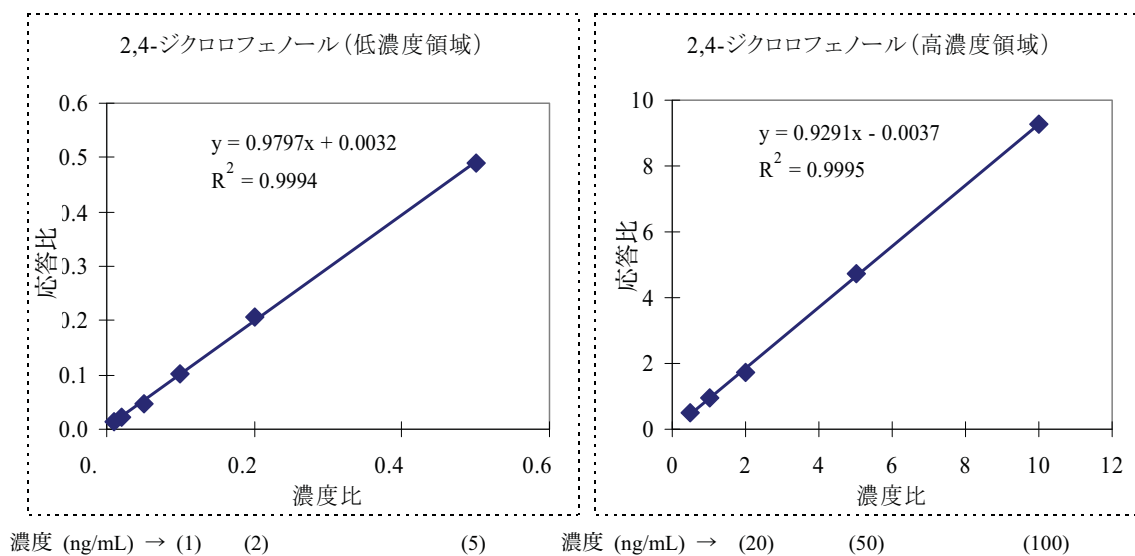


図 4-4 2,4-ジクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、
低濃度領域：0.100～5.00 ng/mL、高濃度領域：5.00～100 ng/mL)

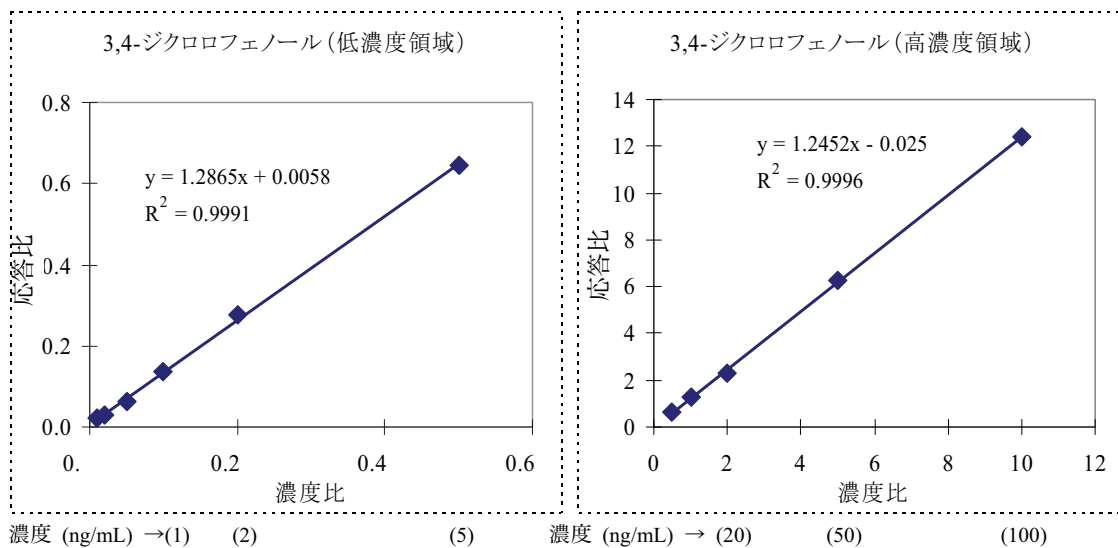


図 4-5 3,4-ジクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、
低濃度領域：0.100～5.00 ng/mL、高濃度領域：5.00～100 ng/mL)

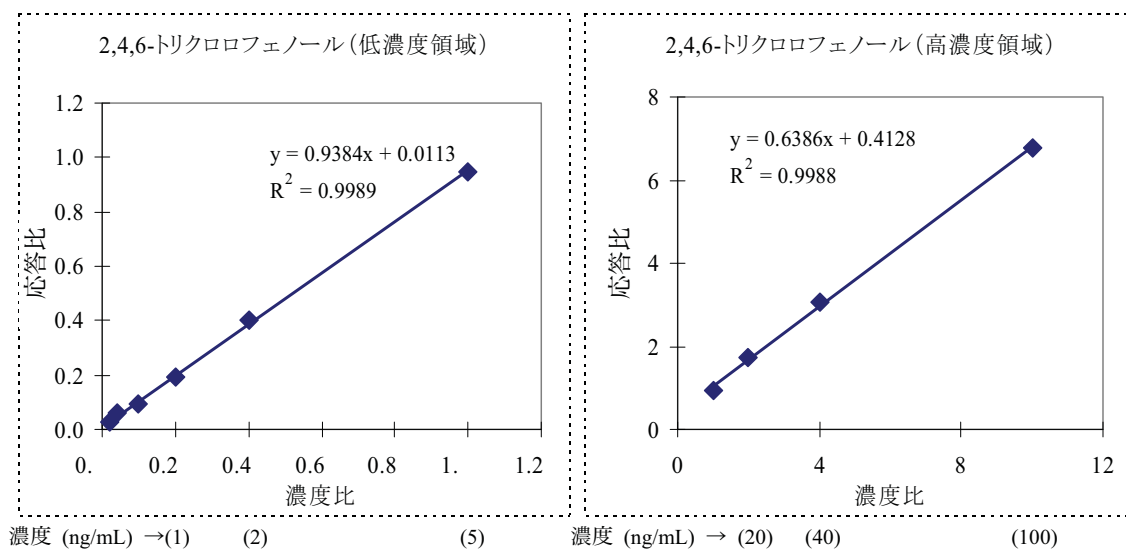


図 4-6 2,4,6-トリクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL
低濃度領域:0.200～10.0 ng/mL、高濃度領域：10.0～100 ng/mL)
(200 ng/mL は直線領域ではないため、検量線から除外した)

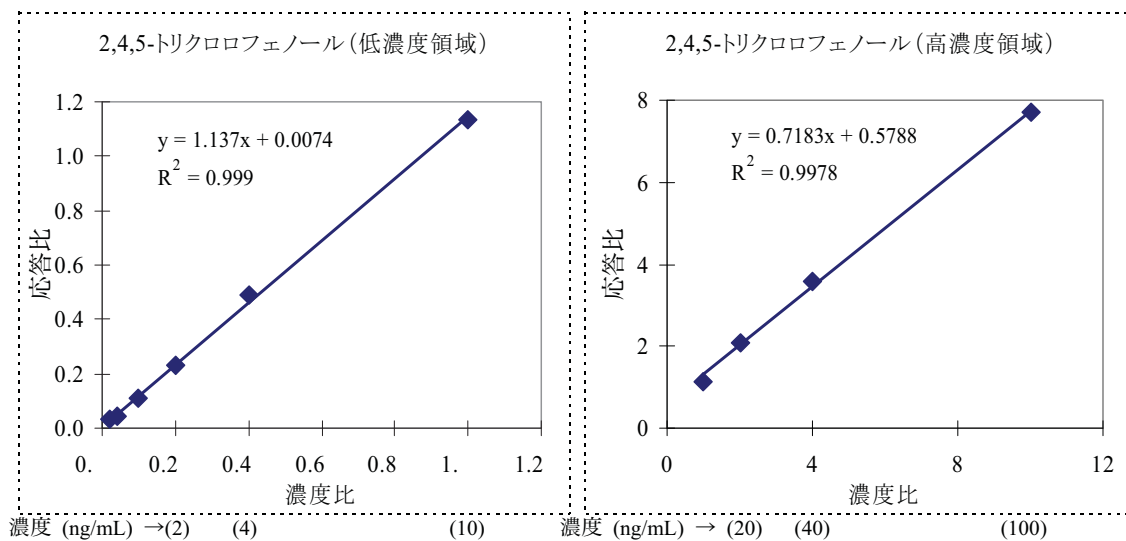


図 4-7 2,4,5-トリクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、
低濃度領域：0.200～10.0 ng/mL、高濃度領域：10～100 ng/mL)
(200 ng/mL は直線領域ではないため、検量線から除外した)

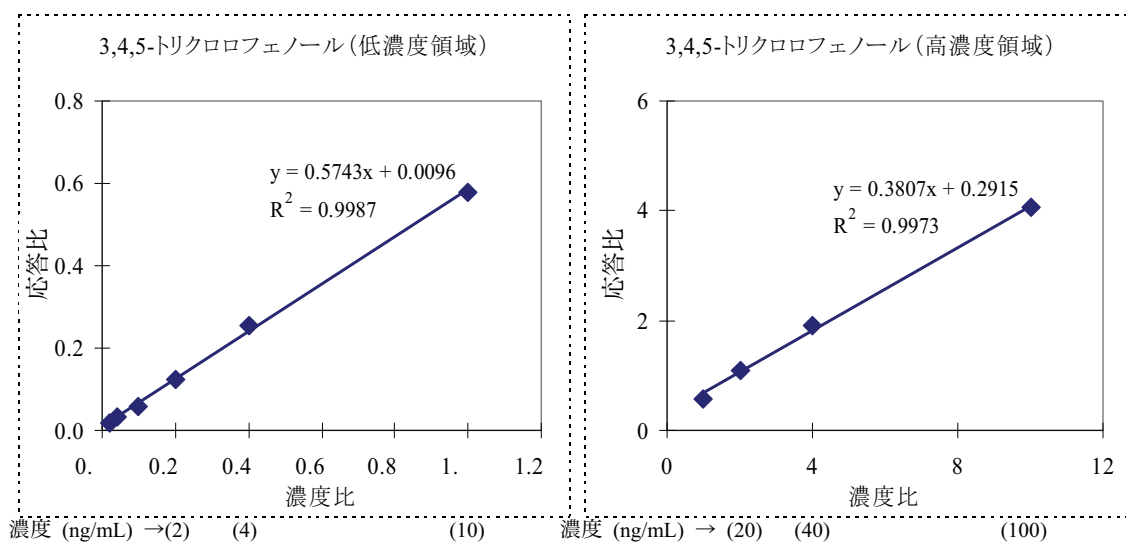


図 4-8 3,4,5-トリクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、
低濃度領域：0.200～10.0 ng/mL、高濃度領域：10.0～100 ng/mL)
(200 ng/mL は直線領域ではないため、検量線から除外した)

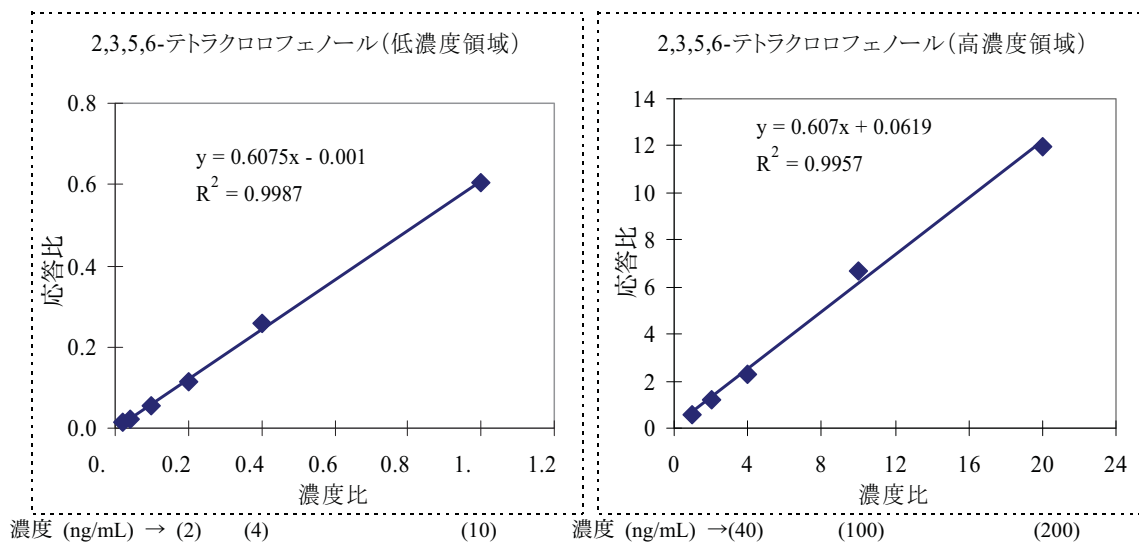


図 4-9 2,3,5,6-テトラクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、低濃度領域：0.200～10.0 ng/mL、高濃度領域：10.0～200 ng/mL)

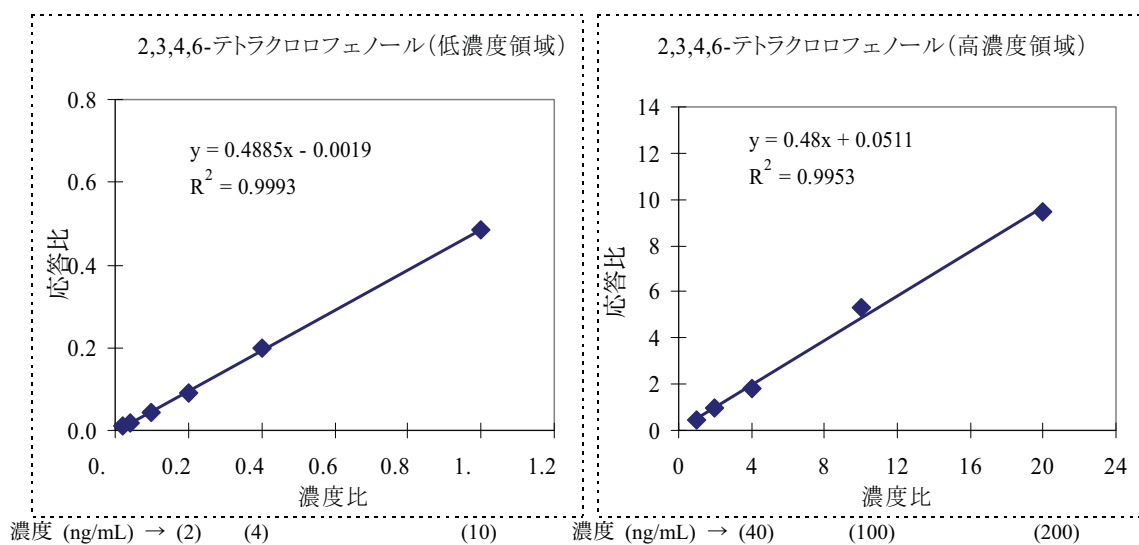


図 4-10 2,3,4,6-テトラクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、低濃度領域：0.200～10.0 ng/mL、高濃度領域：10.0～200 ng/mL)

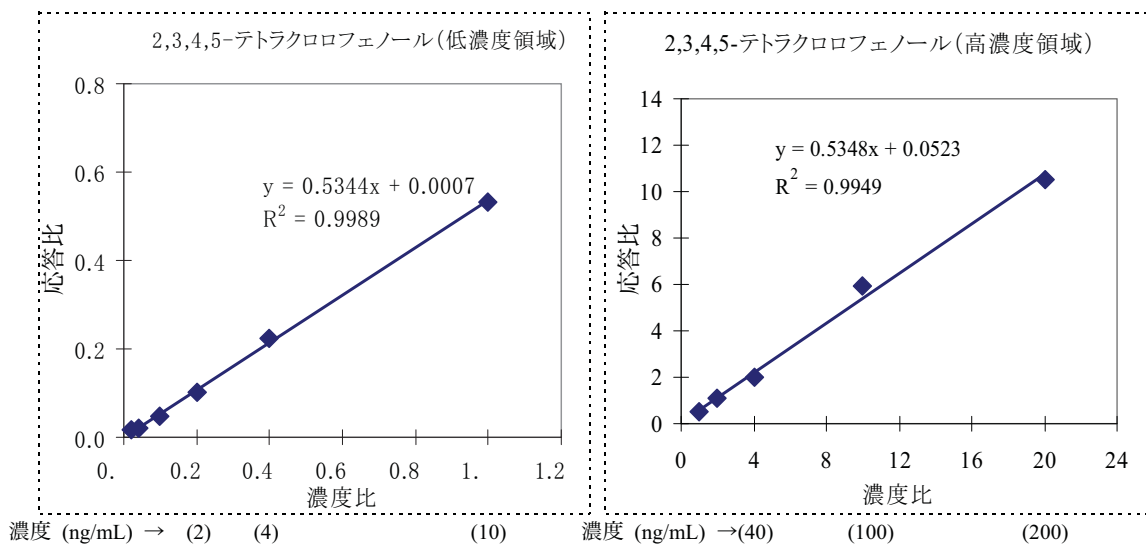


図 4-11 2,3,4,5-テトラクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、低濃度領域：0.200～10.0 ng/mL、高濃度領域：10.0～200 ng/mL)

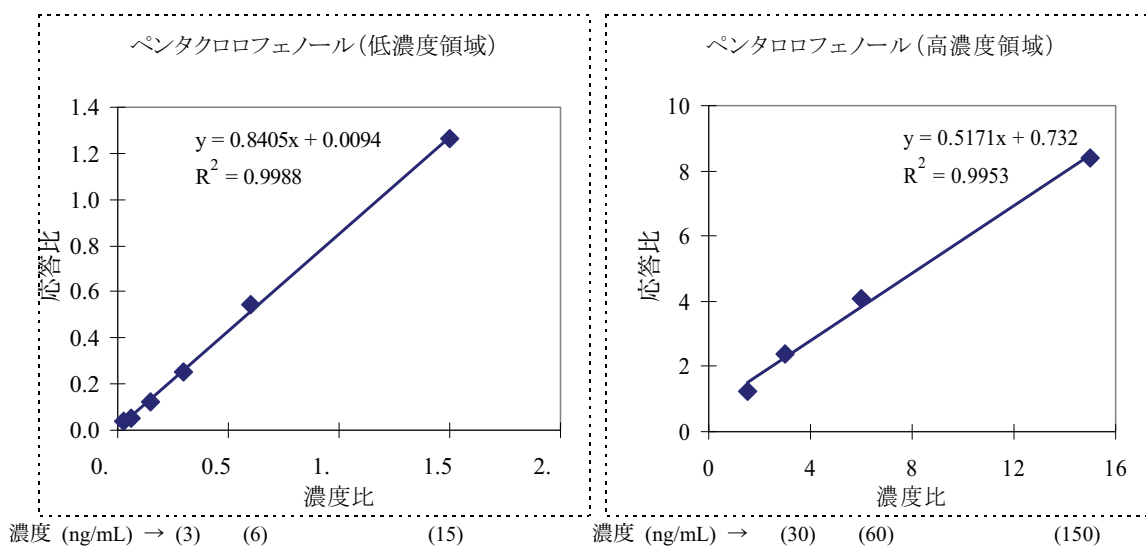


図 4-12 ペンタクロロフェノール-TMS の検量線 (サロゲート濃度 10.0 ng/mL、低濃度領域：0.300～15.0 ng/mL、高濃度領域：15.0～150 ng/mL)
(300 ng/mL は、検量線の直線領域ではないため、除外した)

表 5-1 *o*-クロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		<i>o</i> -CP-TMS (<i>m/z</i> = 185)	¹³ C ₆ - <i>p</i> -CP-TMS (<i>m/z</i> = 191)	
0.01	0.100	1470	137667	0.01068
0.02	0.200	2015	108000	0.01866
0.05	0.500	5063	153667	0.03295
0.1	1.00	9667	119333	0.08101
0.2	2.00	22267	133667	0.16658
0.5	5.00	55300	138667	0.39880
1	10.0	93767	125667	0.74615
2	20.0	173667	125667	1.3820
5	50.0	544000	145000	3.7517
10	100	901000	121000	7.4463

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-2 *p*-クロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		<i>p</i> -CP-TMS (<i>m/z</i> = 185)	¹³ C ₆ - <i>p</i> -CP-TMS (<i>m/z</i> = 191)	
0.01	0.100	6157	137667	0.04472
0.02	0.200	5390	108000	0.04991
0.05	0.500	11200	153667	0.07289
0.1	1.00	14733	119333	0.12346
0.2	2.00	28433	133667	0.21272
0.5	5.00	65367	138667	0.47139
1	10.0	108667	125667	0.86472
2	20.0	197000	125667	1.5676
5	50.0	609000	145000	4.2000
10	100	1015667	121000	8.3939

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-3 2,6-ジクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		2,6-DiCP-TMS (m/z = 219)	¹³ C ₆ -2,4-DiCP-TMS (m/z = 225)	
0.01	0.100	1222	72400	0.01688
0.02	0.200	1198	57467	0.02084
0.05	0.500	3297	82100	0.04015
0.1	1.00	5330	63167	0.08438
0.2	2.00	16133	71200	0.22659
0.5	5.00	45033	76933	0.58536
1	10.0	75567	67800	1.1146
2	20.0	135000	70533	1.9140
5	50.0	413333	81333	5.0820
10	100	691333	69033	10.014

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-4 2,4-ジクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		2,4-DiCP-TMS (m/z = 219)	¹³ C ₆ -2,4-DiCP-TMS (m/z = 225)	
0.01	0.100	1008	72400	0.01393
0.02	0.200	1290	57467	0.02245
0.05	0.500	3807	82100	0.04637
0.1	1.00	6377	63167	0.10095
0.2	2.00	14733	71200	0.20693
0.5	5.00	37733	76933	0.49047
1	10.0	65900	67800	0.97198
2	20.0	121333	70533	1.7202
5	50.0	383667	81333	4.7172
10	100	640000	69033	9.2709

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-5 3,4-ジクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		3,4-DiCP-TMS (<i>m/z</i> = 219)	¹³ C ₆ -2,4-DiCP-TMS (<i>m/z</i> = 225)	
0.01	0.100	1483	72400	0.02049
0.02	0.200	1640	57467	0.02854
0.05	0.500	5117	82100	0.06232
0.1	1.00	8540	63167	0.1352
0.2	2.00	19633	71200	0.27575
0.5	5.00	49600	76933	0.64471
1	10.0	88100	67800	1.2994
2	20.0	161667	70533	2.2921
5	50.0	508000	81333	6.2459
10	100	858000	69033	12.429

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-6 2,4,6-トリクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		2,4,6-TrCP-TMS (<i>m/z</i> = 253)	¹³ C ₆ -2,4,6-TrCP-TMS (<i>m/z</i> = 259)	
0.02	0.200	1260	49133	0.02564
0.04	0.400	1647	26778	0.06149
0.1	1.00	4917	54033	0.09099
0.2	2.00	8517	44000	0.19356
0.4	4.00	19567	48633	0.40233
1	10.0	49767	52633	0.94554
2	20.0	87300	50133	1.7414
4	40.0	159000	52000	3.0577
10	100	506333	74867	6.7631
20	200	848333	80867	10.491

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-7 2,4,5-トリクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		2,4,5-TrCP-TMS (m/z = 253)	¹³ C ₆ -2,4,5-TrCP-TMS (m/z = 259)	
0.02	0.200	1580	46400	0.03405
0.04	0.400	1667	35800	0.04655
0.1	1.00	5463	50633	0.10790
0.2	2.00	9663	41333	0.23379
0.4	4.00	22133	45433	0.48716
1	10.0	56767	49967	1.1361
2	20.0	99700	47767	2.0872
4	40.0	181333	50400	3.5979
10	100	584333	75833	7.7055
20	200	985000	85267	11.552

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-8 3,4,5-トリクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		3,4,5-TrCP-TMS (m/z = 253)	¹³ C ₆ -2,4,6- と ¹³ C ₆ -2,4,5-TrCP の平均 (m/z = 259)	
0.02	0.200	879	47767	0.01839
0.04	0.400	1044	31289	0.03338
0.1	1.00	3113	52333	0.05949
0.2	2.00	5310	42667	0.12445
0.4	4.00	11933	47033	0.25372
1	10.0	29700	51300	0.57895
2	20.0	53500	48950	1.0930
4	40.0	97333	51200	1.9010
10	100	306333	75350	4.0655
20	200	522000	83067	6.2841

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-9 2,3,5,6-テトラクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		2,3,5,6-TeCP-TMS (m/z = 289)	¹³ C ₆ -2,3,4,6-TeCP-TMS (m/z = 295)	
0.02	0.200	1088	72900	0.01492
0.04	0.400	1297	59333	0.02185
0.1	1.00	4313	78667	0.05483
0.2	2.00	7423	66000	0.11247
0.4	4.00	17000	66267	0.25654
1	10.0	43000	71333	0.60280
2	20.0	76700	62000	1.2371
4	40.0	140667	61833	2.2749
10	100	448333	67200	6.6716
20	200	769667	64233	11.982

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-10 2,3,4,6-テトラクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		2,3,4,6-TeCP-TMS (m/z=289)	¹³ C ₆ -2,3,4,6-TeCP-TMS (m/z=295)	
0.02	0.200	820	72900	0.01125
0.04	0.400	1030	59333	0.01737
0.1	1.00	3423	78667	0.04352
0.2	2.00	5953	66000	0.09020
0.4	4.00	13300	66267	0.20070
1	10.0	34600	71333	0.48505
2	20.0	60333	62000	0.97312
4	40.0	110667	61833	1.7898
10	100	356000	67200	5.2976
20	200	608333	64233	9.4707

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-11 2,3,4,5-テトラクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		2,3,4,5-TeCP-TMS (m/z = 289)	¹³ C ₆ -2,3,4,5-TeCP-TMS (m/z = 295)	
0.02	0.200	1160	72900	0.01591
0.04	0.400	1280	59333	0.02157
0.1	1.00	3843	78667	0.04886
0.2	2.00	6640	66000	0.10061
0.4	4.00	14900	66267	0.22485
1	10.0	38000	71333	0.53271
2	20.0	67333	62000	1.086
4	40.0	122000	61833	1.973
10	100	397667	67200	5.9177
20	200	677000	64233	10.54

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

表 5-12 ペンタクロロフェノール-TMS の検量線作成用データ

濃度比	標準液濃度 (ng/mL) (C _s)	応答値		応答比 (A _s /A _{is})
		対象物質 (A _s)	サロゲート物質 (A _{is})	
		PCP-TMS (m/z = 323)	¹³ C ₆ -PCP-TMS (m/z = 329)	
0.03	0.300	871	22533	0.03864
0.06	0.600	922	17000	0.05425
0.15	1.50	3017	24367	0.12380
0.3	3.00	5187	20500	0.25301
0.6	6.00	12367	22700	0.54479
1.5	15.0	31433	24933	1.2607
3	30.0	56700	23833	2.3790
6	60.0	106000	26000	4.0769
15	150	354333	42200	8.3965
30	300	616667	49500	12.458

サロゲート濃度：10.0 ng/mL

〔標準物質のクロマトグラム〕

標準液のクロマトグラムを図 5-1～5 に示す。

コメント：STD OMe-CPs 10pg-2

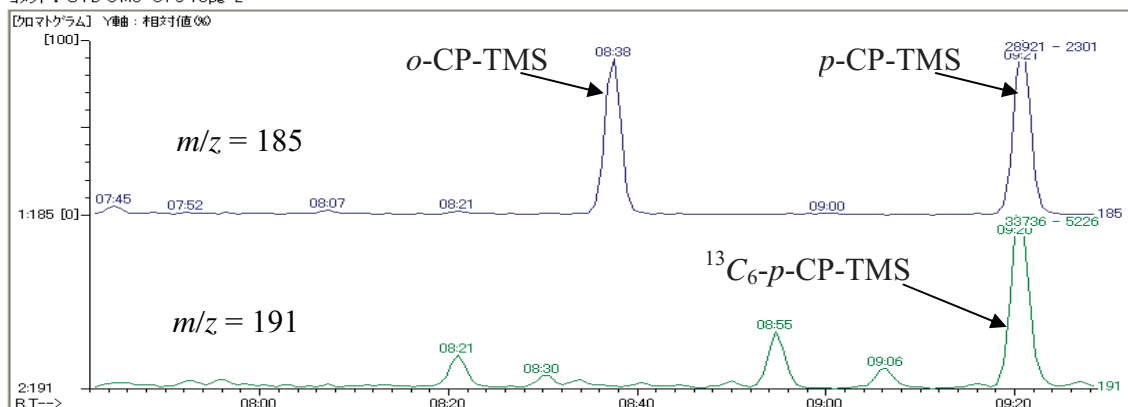


図 5-1 CP-TMS と $^{13}\text{C}_6$ -CP-TMS の標準物質のクロマトグラム

コメント：STD OMe-CPs 10pg-2

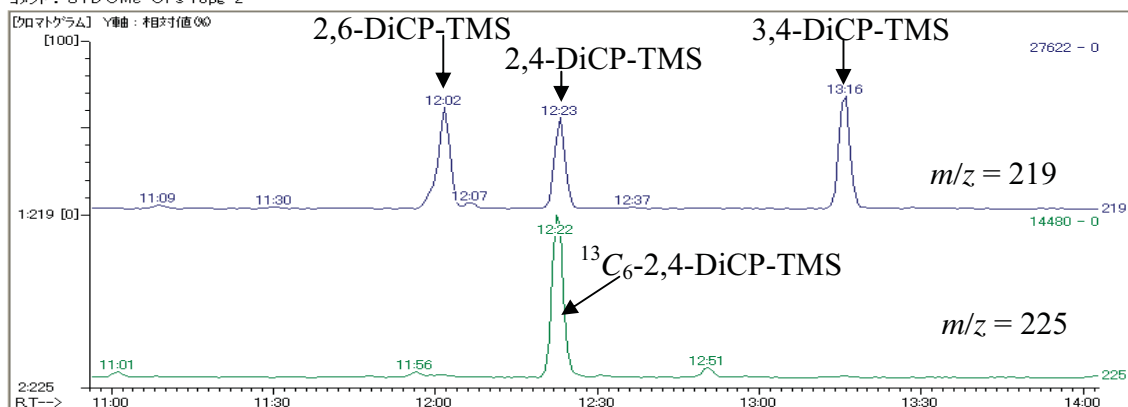


図 5-2 DiCP-TMS と $^{13}\text{C}_6$ -DiCP-TMS の標準物質のクロマトグラム

コメント：STD OMe-CPs 10pg-2

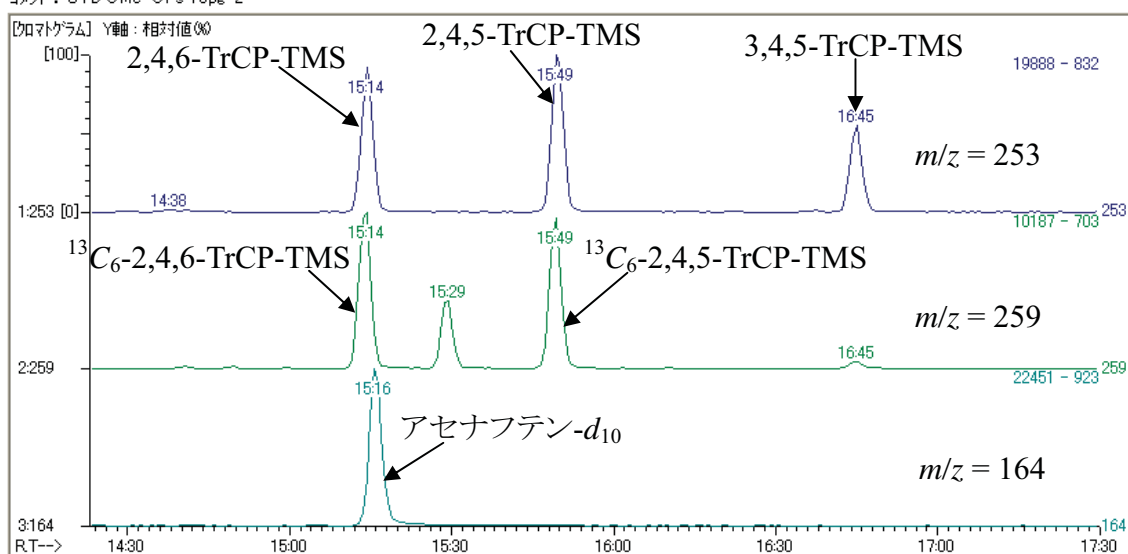


図 5-3 TrCP-TMS、 $^{13}\text{C}_6$ -TrCP-TMS と アセナフテン- d_{10} の標準物質のクロマトグラム

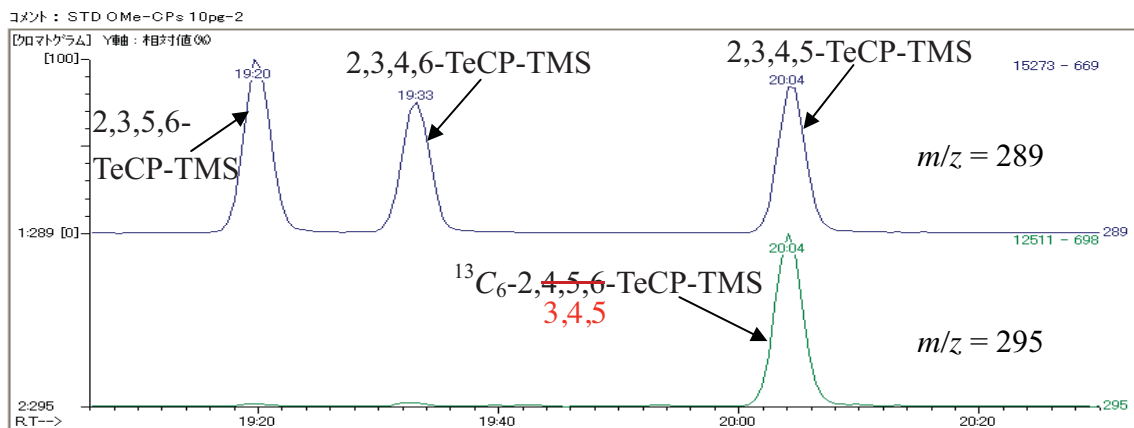


図 5-4 TeCP-TMS、 $^{13}\text{C}_6$ -TeCP-TMS との標準物質のクロマトグラム

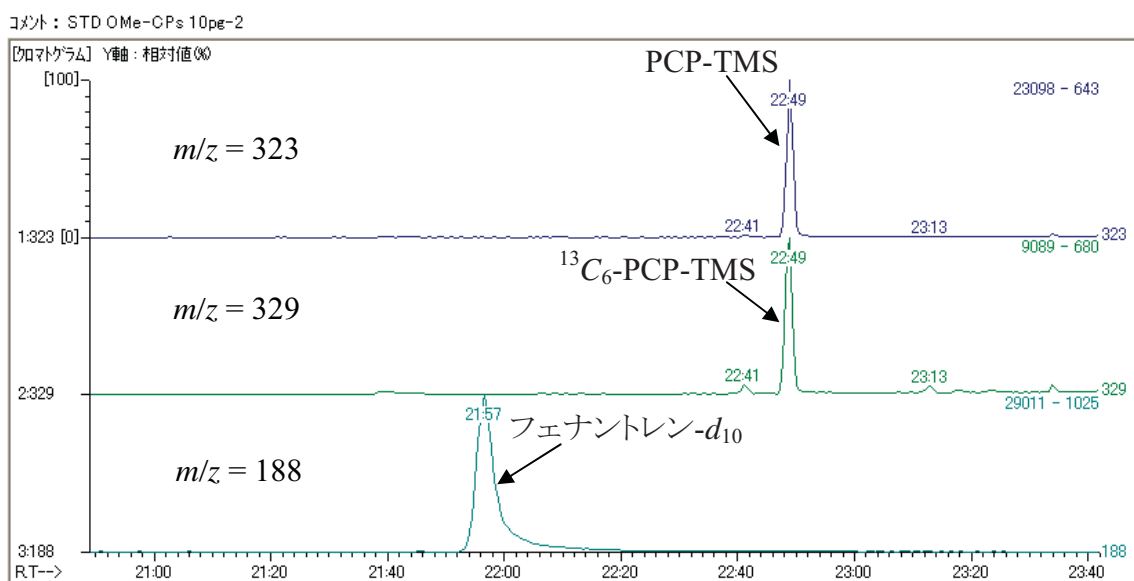


図 5-5 PCP-TMS、 $^{13}\text{C}_6$ -PCP-TMS とフェナントレン- d_{10} の標準物質のクロマトグラム

〔標準物質のマスペクトル〕

標準液のクロマトグラムを図 6-1～20 に示す。

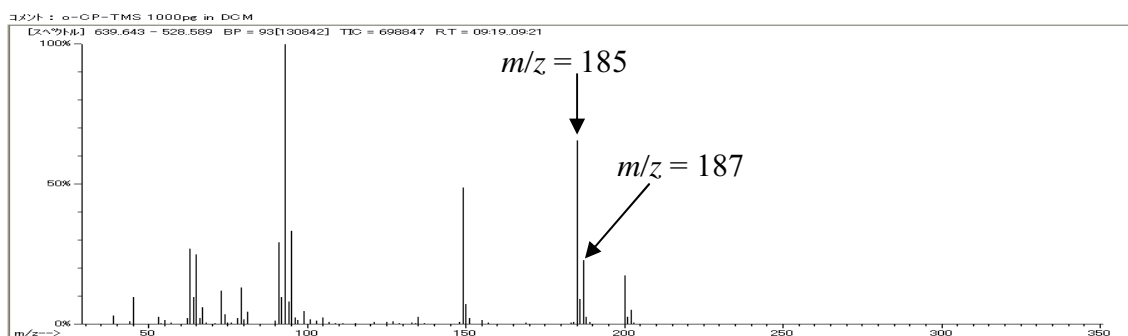


図 6-1 o-CP-TMS のマスペクトル

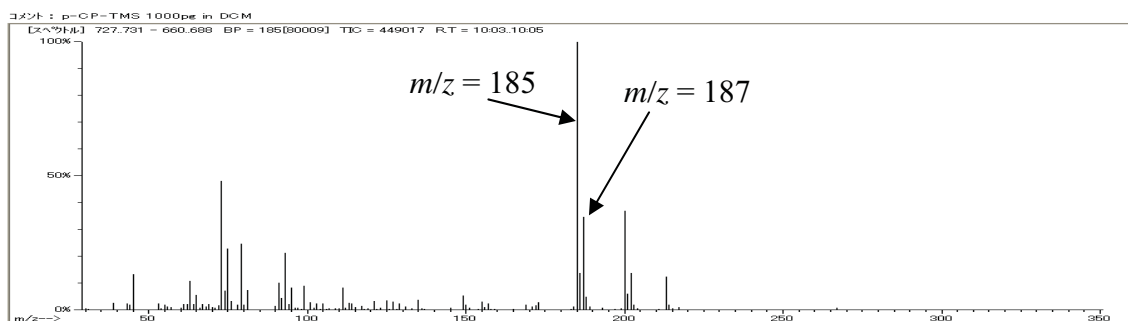


図 6-2 p-CP-TMS のマスペクトル

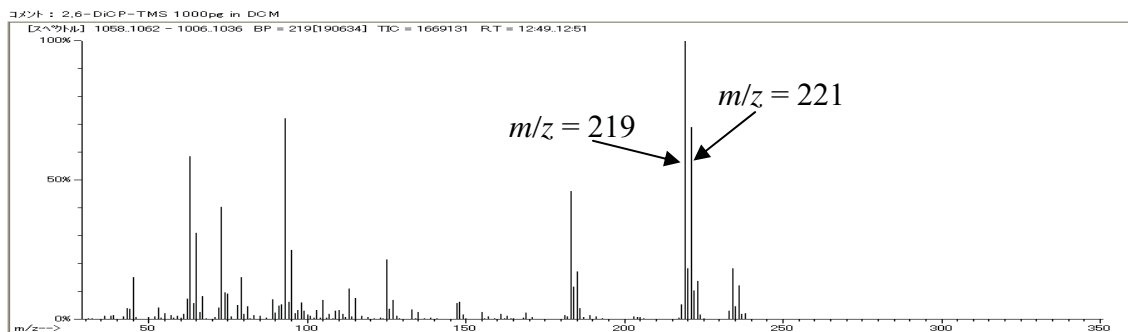


図 6-3 2,6-DiCP-TMS のマスペクトル

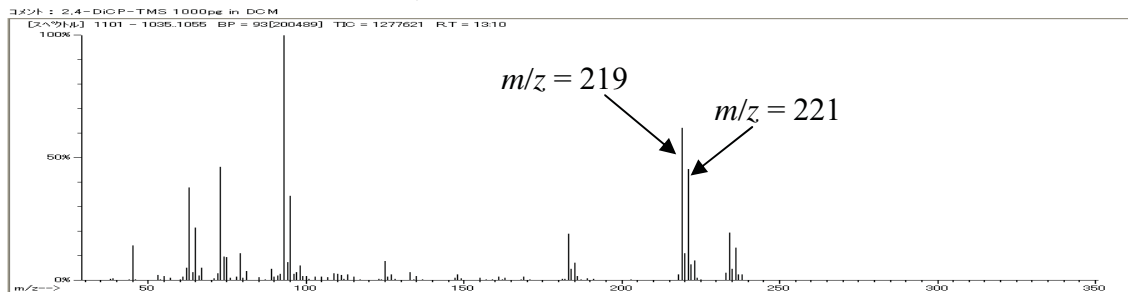


図 6-4 2,4-DiCP-TMS のマスペクトル

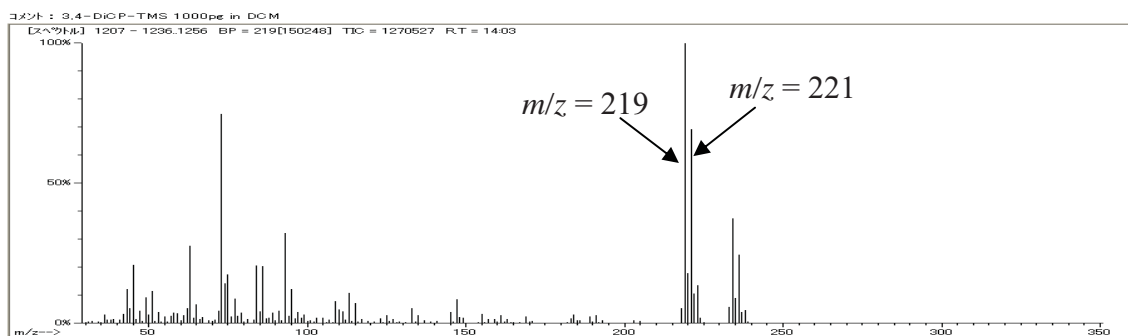


図 6-5 3,4-DiCP-TMS のマススペクトル

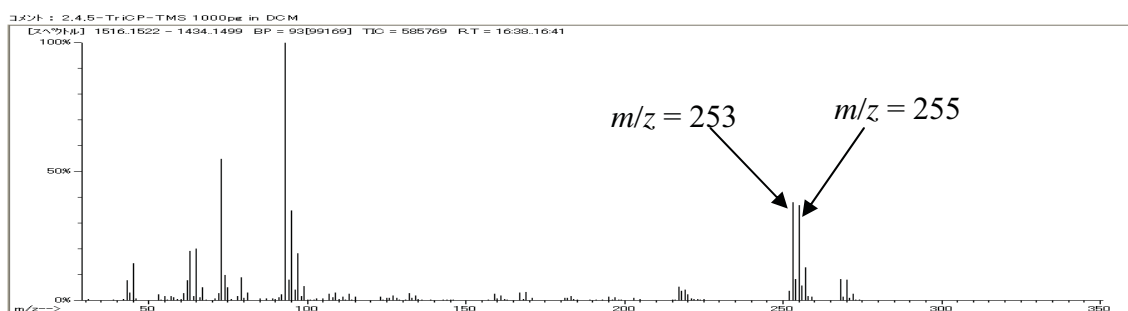


図 6-6 2,4,5-TrCP-TMS のマススペクトル

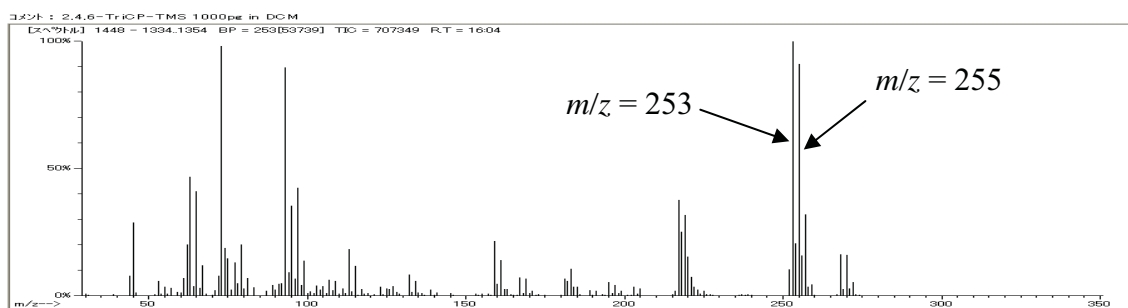


図 6-7 2,4,6-TrCP-TMS のマススペクトル

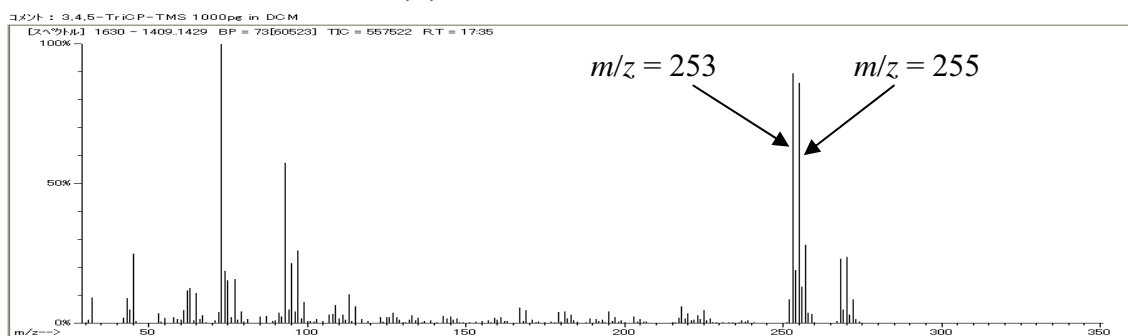


図 6-8 3,4,5-TrCP-TMS のマススペクトル

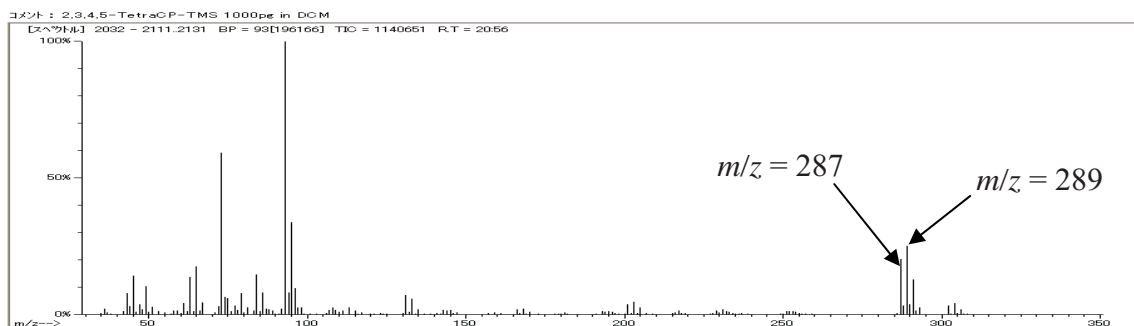


図 6-9 2,3,4,5-TeCP-TMS のマススペクトル

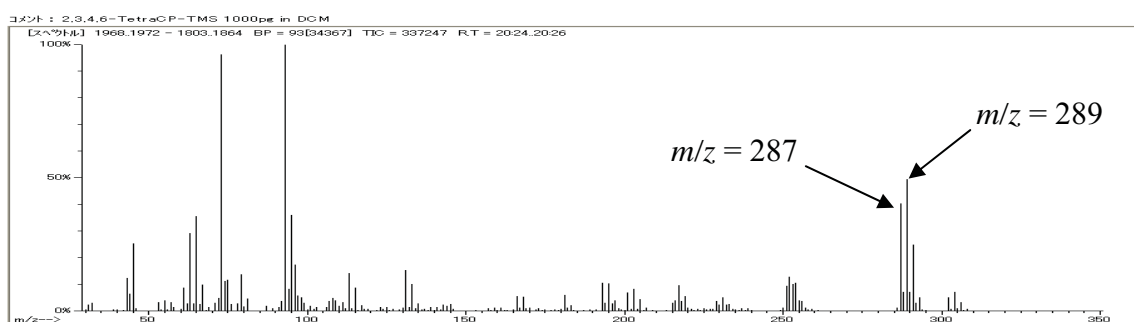


図 6-10 2,3,4,6-TeCP-TMS のマススペクトル

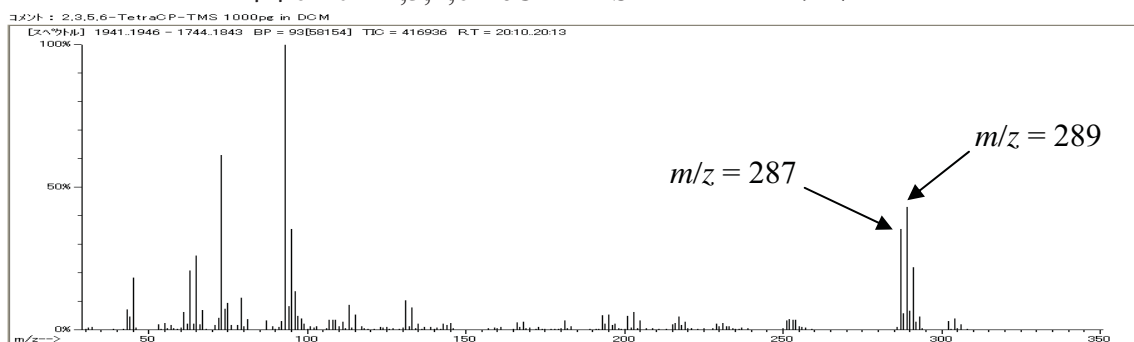


図 6-11 2,3,5,6-TeCP-TMS のマススペクトル

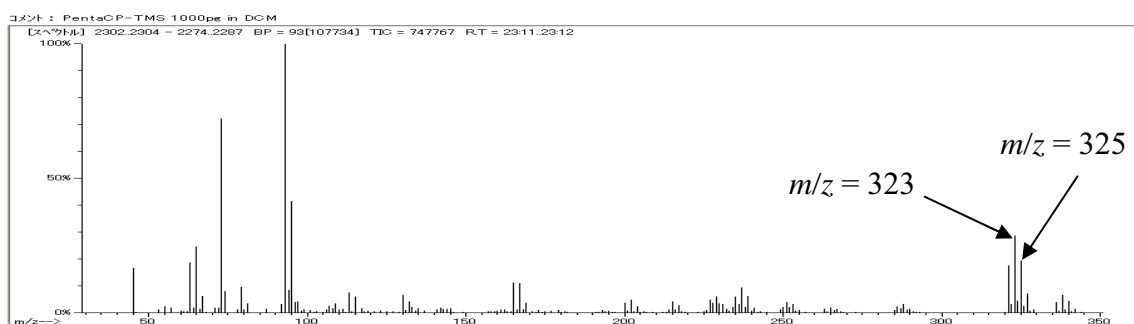


図 6-12 PCP-TMS のマススペクトル

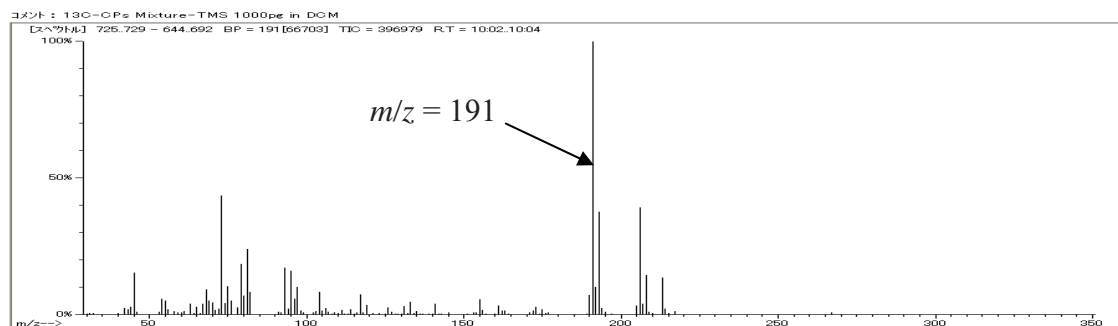


図 6-13 $^{13}\text{C}_6\text{-}o\text{-CP-TMS}$ のマススペクトル

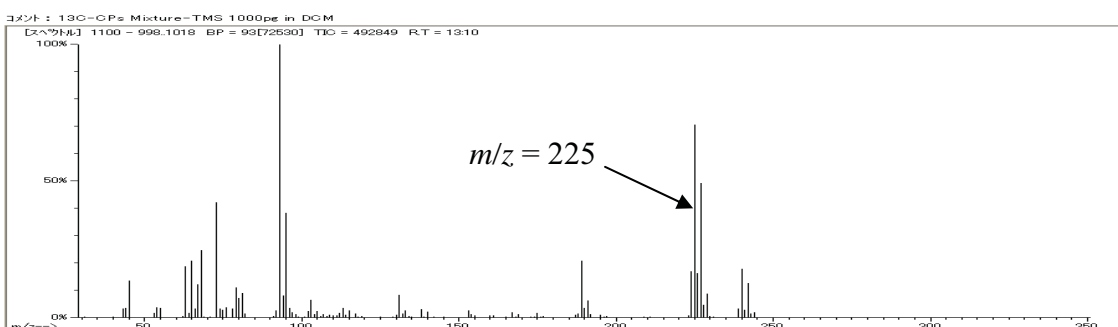


図 6-14 $^{13}\text{C}_6\text{-}2,4\text{-DiCP-TMS}$ のマススペクトル

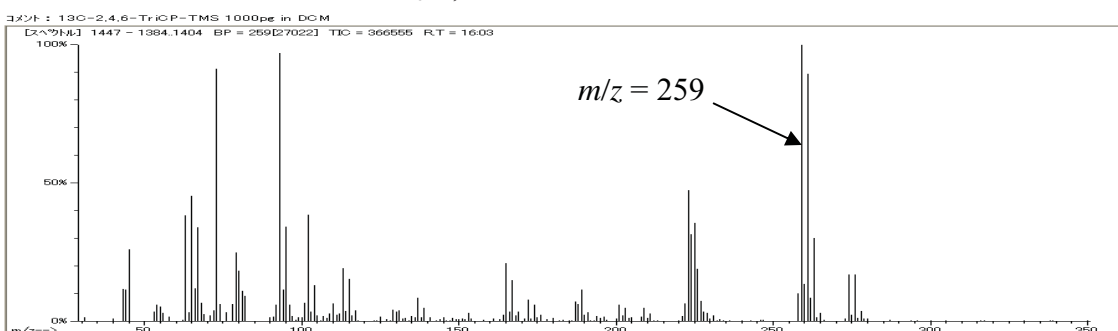


図 6-15 $^{13}\text{C}_6\text{-}2,4,6\text{-TrCP-TMS}$ のマススペクトル

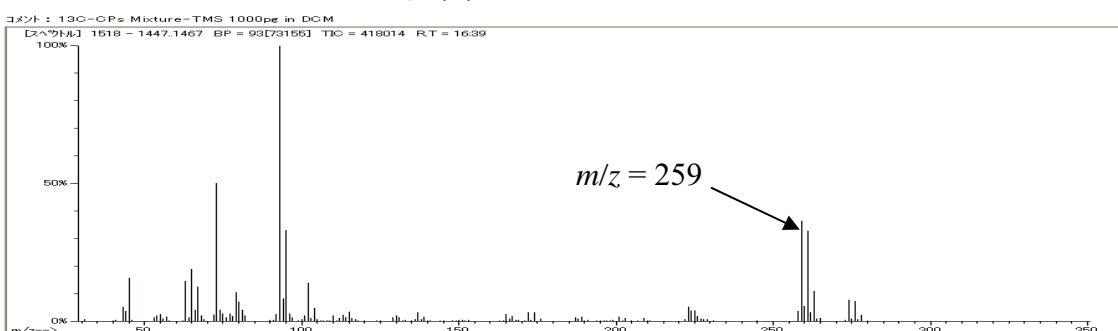


図 6-16 $^{13}\text{C}_6\text{-}2,4,5\text{-TrCP-TMS}$ のマススペクトル

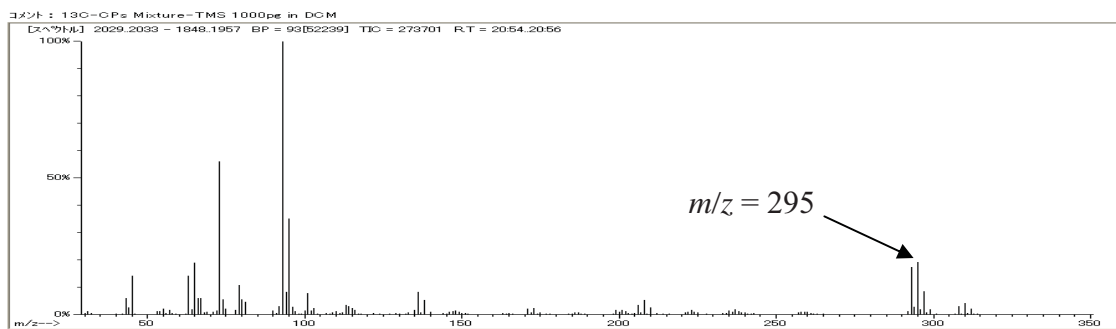


図 6-17 $^{13}\text{C}_6\text{-2,3,4,5-TeCP-TMS}$ のマススペクトル

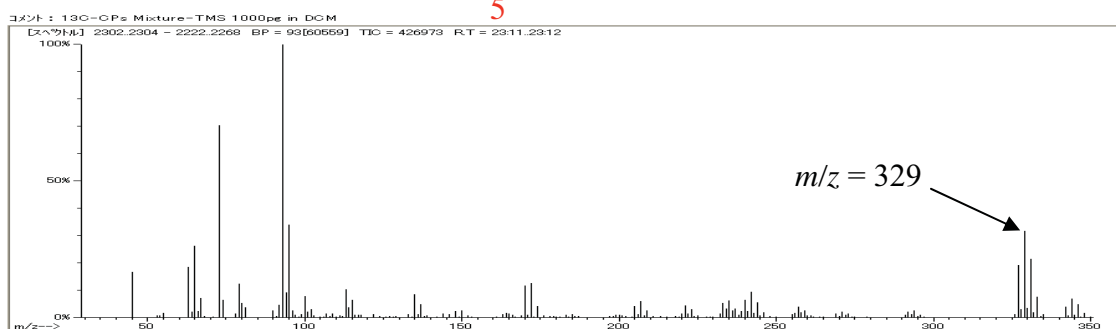


図 6-18 $^{13}\text{C}_6\text{-PCP-TMS}$ のマススペクトル

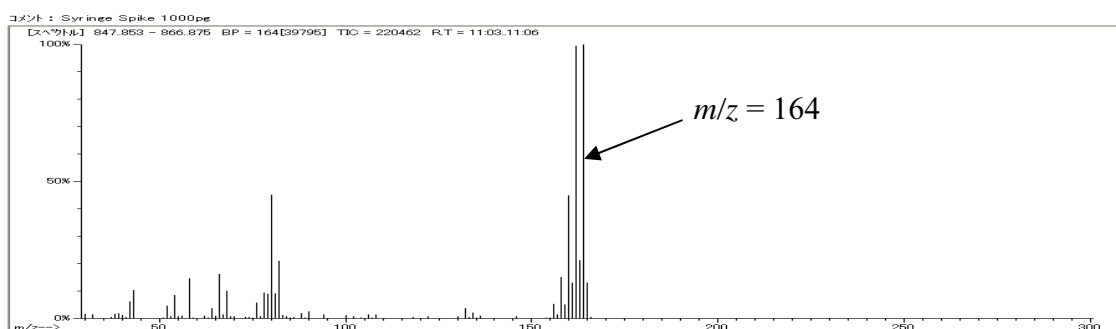


図 6-19 アセナフテン- d_{10} のマススペクトル

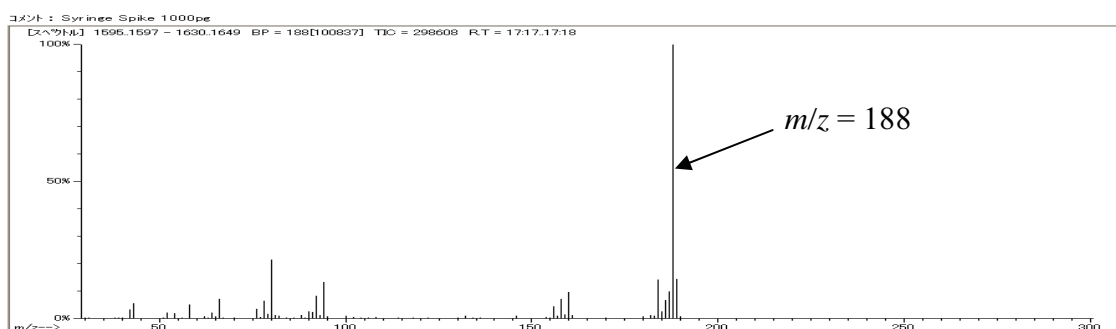


図 6-20 フェナントレン- d_{10} のマススペクトル

〔操作ブランク試験〕

精製水を用いて操作ブランクの検討を行った。その結果、すべての異性体で MDL 以下であった。

〔添加回収試験〕

河川水及び海水への標準物質の添加回収試験結果を表 6-1～2 に示す。また、試験に用いた河川水及び海水中の測定結果も示す。

表 6-1 添加回収試験の結果（河川水）

試料名	物質名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート回収率 (%)
河川水	o-CP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	6	8	31	100	11.7	-
	p-CP-TMS	0.2	無添加	1	1.9	-	-	61
		0.2	6	8	36	119	3.4	73
	2,6-DiCP-TMS	0.2	無添加	1	(0.16)*	-	-	-
		0.2	6	8	30	98	4.5	-
	2,4-DiCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	73
		0.2	6	8	34	111	2.2	86
	3,4-DiCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	6	8	24	82	6.4	-
	2,4,6-TrCP-TMS	0.2	無添加	1	1.3	-	-	70
		0.2	6	8	37	107	1.3	94
	2,4,5-TrCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	53
		0.2	6	8	33	108	1.9	81
	3,4,5-TrCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	6	8	33	107	4.4	-
	2,3,5,6-TeCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	10	8	61	116	5.5	-
	2,3,4,6-TeCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	69
		0.2	10	8	59	115	5.2	88
	2,3,4,5-TeCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	10	8	49	97	3.6	-
	PCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	110
		0.2	10	8	53	105	5.3	103

* MDL 以下の値の場合、数値を括弧付とした。

表 6-2 添加回収試験の結果（海水）

試料名	物質名	試料量 (L)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
海水	<i>o</i> -CP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	6	8	32	107	7.6	-
	<i>p</i> -CP-TMS	0.2	無添加	1	3.0	-	-	78
		0.2	6	8	34	113	1.9	79
	2,6-DiCP-TMS	0.2	無添加	1	1.3	-	-	-
		0.2	6	8	31	103	6.6	-
	2,4-DiCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	80
		0.2	6	8	32	107	1.5	92
	3,4-DiCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	6	8	23	77	4.9	-
	2,4,6-TrCP-TMS	0.2	無添加	1	1.9	-	-	81
		0.2	6	8	33	110	2.1	98
	2,4,5-TrCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	76
		0.2	6	8	32	107	1.5	83
	3,4,5-TrCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	6	8	30	100	3.9	-
	2,3,5,6-TeCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	10	8	57	114	4.0	-
	2,3,4,6-TeCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	78
		0.2	10	8	55	110	4.7	93
	2,3,4,5-TeCP-TMS	0.2	無添加	1	ND	-	-	-
		0.2	10	8	47	94	3.2	-
	PCP-TMS	0.2	無添加	1	(0.89) *	-	-	92
		0.2	10	8	51	102	1.9	101

* MDL 以下の値の場合、数値を括弧付とした。

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験の結果を表7に示す。

表7 分解性スクリーニング試験の結果

物質名	pH	試験数	初期濃度 (ng/L)	7日後の残存率 (%)	
				暗所	明所
o-クロロフェノール	5	2	5	88	-
	7			108	97
	9			98	-
p-クロロフェノール	5	2	5	99	-
	7			101	92
	9			108	-
2,6-ジクロロフェノール	5	2	5	94	-
	7			98	39
	9			79	-
2,4-ジクロロフェノール	5	2	5	100	-
	7			101	87
	9			103	-
3,4-ジクロロフェノール	5	2	5	103	-
	7			111	99
	9			95	-
2,4,6-トリクロロフェノール	5	2	10	106	-
	7			99	13
	9			90	-
2,4,5-トリクロロフェノール	5	2	10	101	-
	7			99	76
	9			99	-
3,4,5-トリクロロフェノール	5	2	10	94	-
	7			114	100
	9			90	-
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	5	2	10	99	-
	7			92	59
	9			73	-
2,3,5,6-テトラクロロフェノール	5	2	10	91	-
	7			81	24
	9			79	-
2,3,4,5-テトラクロロフェノール	5	2	10	93	-
	7			83	64
	9			73	-
ペンタクロロフェノール	5	2	15	115	-
	7			102	47
	9			96	-

表7に示すように、pH7の明所において、2,6-ジクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェノール、2,3,4,6-テトラクロロフェノール、2,3,5,6-テトラクロロフェノール、2,3,4,5-テトラクロロフェノール及びペンタクロロフェノールの分解が確認された。一般的に、フェノール類は、フェノール分解菌によって分解されやすく、また、酸化性物質、還元性物質、アルカリなどの作用を受けやすいので、試験は試料採取後ただちに行い、ただちに行えない場合は、JIS K 0102 3.3の方法により、試料にリン酸を加えて、pHを約4にし、試料1Lにつき硫酸銅(II)五水和物1gを加えて振り混ぜ、0～10℃の暗所に保存し、できるだけ早く試験する。したがって、精製水に①pH4（リン酸添加）、②硫酸銅(II)五水和物添加及び③pH4（リン酸添加）＋硫酸銅(II)五水和物添加の添加条件で、暗所及び明所において分解性を調べた。その結果を表8-1～表8-2に示す。なお、硫酸銅を添加した精製水のpHは約4.5であった。表8-1～表8-2に示すように、すべての添加条件において、暗所及び明所であってもクロロフェノール類は分解しなかった。したがって、明所でも約pH4に調整すれば、分解を抑制できることが分かった。

表 8-1 pH4 及び硫酸銅添加時の分解性スクリーニング試験の結果

物質名	保存条件	試験数	初期濃度 (ng/L)	7日後の 残存率 (%)	
				暗所	明所
<i>o</i> -クロロフェノール	① pH 4（リン酸）	2	5	89	92
	② CuSO ₄			93	82
	③ pH 4（リン酸） -CuSO ₄			107	98
<i>p</i> -クロロフェノール	① pH 4（リン酸）	2	5	96	90
	② CuSO ₄			90	86
	③ pH 4（リン酸） -CuSO ₄			92	95
2,6-ジクロロフェノール	① pH 4（リン酸）	2	5	92	81
	② CuSO ₄			89	86
	③ pH 4（リン酸） -CuSO ₄			82	82
2,4-ジクロロフェノール	① pH 4（リン酸）	2	5	119	111
	② CuSO ₄			100	102
	③ pH 4（リン酸） -CuSO ₄			92	99
3,4-ジクロロフェノール	① pH 4（リン酸）	2	5	93	75
	② CuSO ₄			72	72
	③ pH 4（リン酸） -CuSO ₄			75	75

表 8-2 pH 4 及び硫酸銅添加時の分解性スクリーニング試験の結果

物質名	保存条件	試験数	初期濃度 (ng/L)	7 日後の残存率(%)	
				暗所	明所
2,4,6-トリクロロフェノール	① pH 4 (リン酸)	2	10	84	91
	② CuSO ₄			81	89
	③ pH 4 (リン酸) -CuSO ₄			94	94
2,4,5-トリクロロフェノール	① pH 4 (リン酸)	2	10	103	89
	② CuSO ₄			93	85
	③ pH 4 (リン酸) -CuSO ₄			89	87
3,4,5-トリクロロフェノール	① pH 4 (リン酸)	2	10	90	81
	② CuSO ₄			78	70
	③ pH 4 (リン酸) -CuSO ₄			76	80
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	① pH 4 (リン酸)	2	10	93	96
	② CuSO ₄			69	85
	③ pH 4 (リン酸) -CuSO ₄			72	82
2,3,5,6-テトラクロロフェノール	① pH 4 (リン酸)	2	10	102	97
	② CuSO ₄			89	96
	③ pH 4 (リン酸) -CuSO ₄			70	80
2,3,4,5-テトラクロロフェノール	① pH 4 (リン酸)	2	10	94	68
	② CuSO ₄			65	89
	③ pH 4 (リン酸) -CuSO ₄			73	73
ペンタクロロフェノール	① pH 4 (リン酸)	2	15	102	106
	② CuSO ₄			72	103
	③ pH 4 (リン酸) -CuSO ₄			101	126

〔保存性試験〕

〔分解性スクリーニング試験〕において、pH 4 に調整することで明所におけるクロロフェノール類の分解抑制が可能となった。実際の試料では、フェノール分解菌の存在や、酸化性物質及び還元性物質の存在やアルカリなどの作用で分解する可能性もある。そのため、河川水に①pH 4 (リン酸添加) + 硫酸銅(II) 五水和物添加、②pH 4 (リン酸添加)、③無添加、の添加条件で冷暗所において保存性試験を行った結果を表 9 に示す。表 9 に示すように、pH 4 において硫酸銅の有無で保存性に差はなかった。また、無添加であっても冷暗所保存であれ

ば、クロロフェノール類は安定であった。したがって、分解性スクリーニング試験と保存性試験の結果を考え合わせると、採取した試料をできるだけ速やかに分析することが好ましく、ただちに分析できない場合は、リン酸で pH 4 に調整し、冷暗所で保存し、できるだけ早く分析を行う。

表 9 保存性試験結果

物質名	保存条件	試験数	初期濃度 (ng/L)	冷暗所での 残存率 (%)	
				3 日後	7 日後
o-クロロフェノール	pH 4 (リン酸)	2	5	114	113
	-CuSO ₄			113	108
	pH 4 (リン酸) 無添加			92	107
p-クロロフェノール	pH 4 (リン酸)	2	5	111	101
	-CuSO ₄			87	89
	pH 4 (リン酸) 無添加			87	89
2,6-ジクロロフェノール	pH 4 (リン酸)	2	5	100	107
	-CuSO ₄			109	112
	pH 4 (リン酸) 無添加			111	118
2,4-ジクロロフェノール	pH 4 (リン酸)	2	5	107	116
	-CuSO ₄			105	108
	pH 4 (リン酸) 無添加			102	112
3,4-ジクロロフェノール	pH 4 (リン酸)	2	5	102	116
	-CuSO ₄			100	105
	pH 4 (リン酸) 無添加			89	101
2,4,6-トリクロロ フェノール	pH 4 (リン酸)	2	10	99	104
	-CuSO ₄			105	99
	pH 4 (リン酸) 無添加			98	110
2,4,5-トリクロロ フェノール	pH 4 (リン酸)	2	10	115	108
	-CuSO ₄			99	81
	pH 4 (リン酸) 無添加			92	111
3,4,5-トリクロロ フェノール	pH 4 (リン酸)	2	10	94	109
	-CuSO ₄			92	78
	pH 4 (リン酸) 無添加			93	78
2,3,4,6-テトラクロロ フェノール	pH 4 (リン酸)	2	10	82	92
	-CuSO ₄			93	100
	pH 4 (リン酸) 無添加			98	94

物質名	保存条件	試験数	初期濃度 (ng/L)	冷暗所での 残存率 (%)	
				3 日後	7 日後
2,3,5,6-テトラクロロ フェノール	pH 4 (リン酸)	2	10	84	97
	-CuSO ₄			98	99
	pH 4 (リン酸) 無添加			100	100
2,3,4,5-テトラクロロ フェノール	pH 4 (リン酸)	2	10	80	82
	-CuSO ₄			96	77
	pH 4 (リン酸) 無添加			94	95
ペンタクロロ フェノール	pH 4 (リン酸)	2	15	95	84
	-CuSO ₄			93	81
	pH 4 (リン酸) 無添加			101	81

〔環境試料の分析〕

環境試料（河川水及び海水）のポリクロロフェノールの測定結果を表 10 に示す。河川水を測定したクロマトグラムを図 7-1～7-5 に、海水を測定したクロマトグラムを図 8-1～5 に示す。

表 10 環境試料（河川水及び海水）のポリクロロフェノールの測定結果

物質名	検出濃度 (ng/L)	
	河川水	海水
<i>o</i> -CP	ND	ND
<i>p</i> -CP	1.8	3.0
2,6-DiCP	(0.16)*	1.3
2,4-DiCP	ND	ND
3,4-DiCP	ND	ND
2,4,6-TrCP	1.3	1.9
2,4,5-TrCP	ND	ND
3,4,5-TrCP	ND	ND
2,3,5,6-TeCP	ND	ND
2,3,4,6-TeCP	ND	ND
2,3,4,5-TeCP	ND	ND
PCP	ND	(0.89)*

*MDL 以下は括弧付とした。

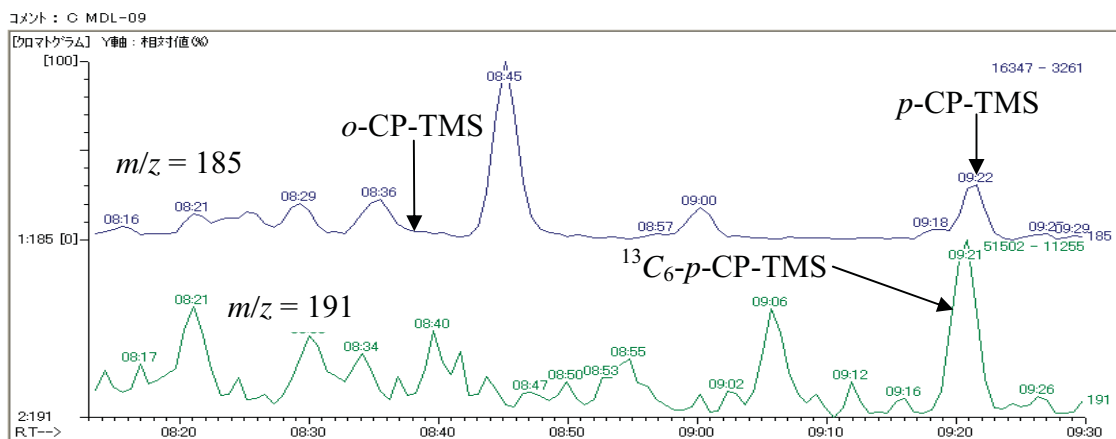


図 7-1 河川水中の CP-TMS 及び $^{13}C_6$ -CP-TMS のクロマトグラム

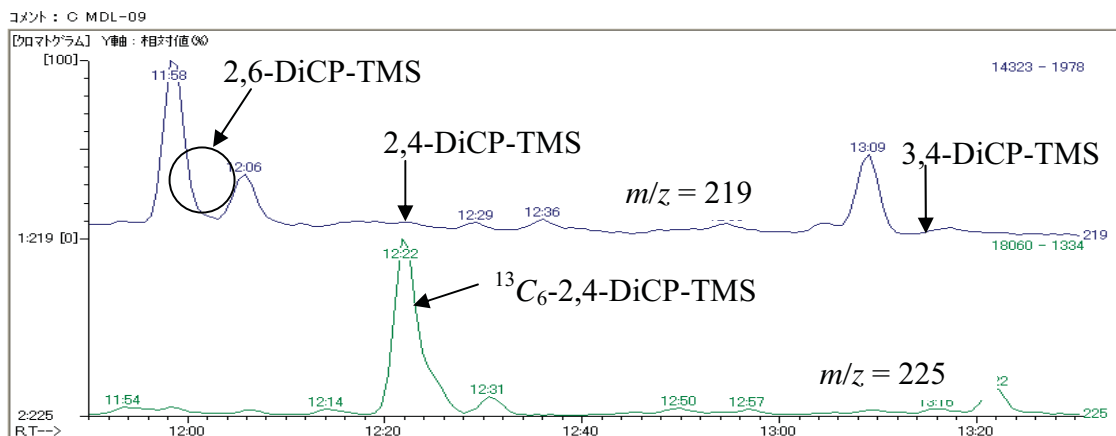


図 7-2 河川水中の DiCP-TMS 及び $^{13}C_6$ -DiCP-TMS のクロマトグラム

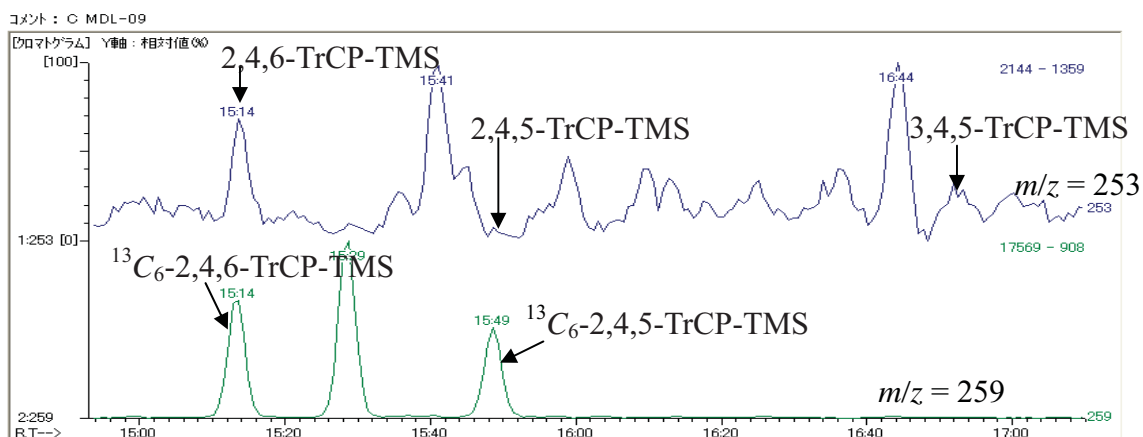


図 7-3 河川水中の TrCP-TMS 及び $^{13}C_6$ -TrCP-TMS のクロマトグラム

コメント：C MDL-09

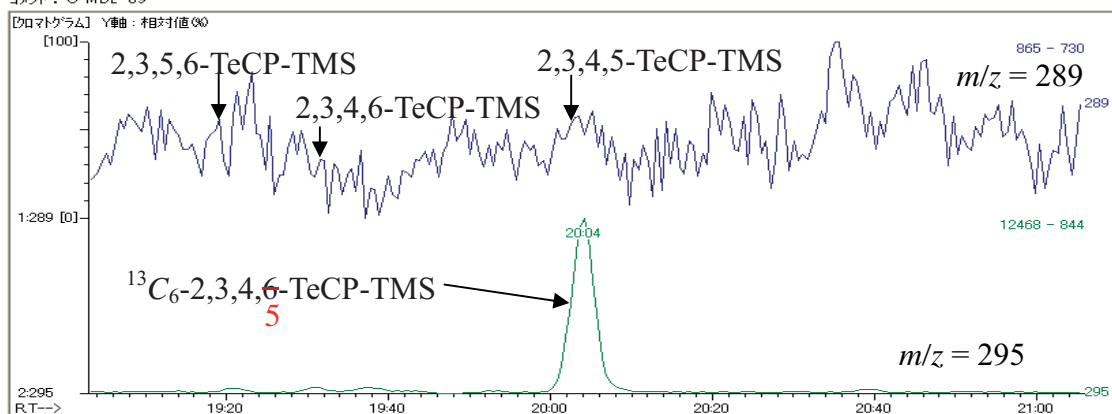


図 7-4 河川水中の TeCP-TMS 及び $^{13}\text{C}_6$ -TeCP-TMS のクロマトグラム

コメント：C MDL-09

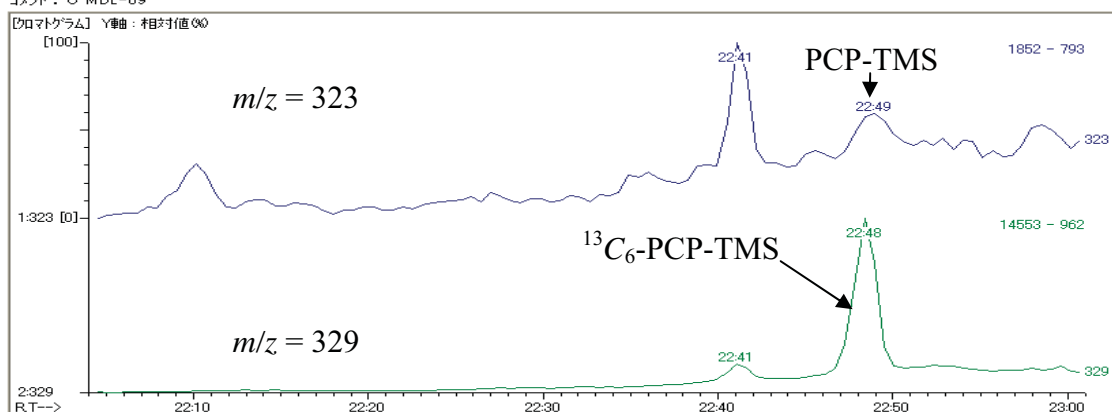


図 7-5 河川水中の PCP-TMS 及び $^{13}\text{C}_6$ -PCP-TMS のクロマトグラム

コメント：A MDL-09

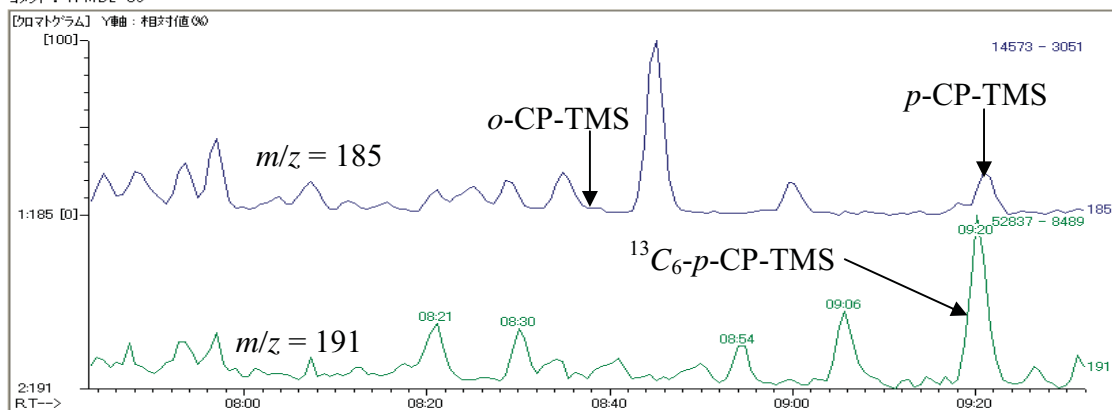


図 8-1 海水中的の CP-TMS 及び $^{13}\text{C}_6$ -CP-TMS のクロマトグラム

コメント： A MDL-09

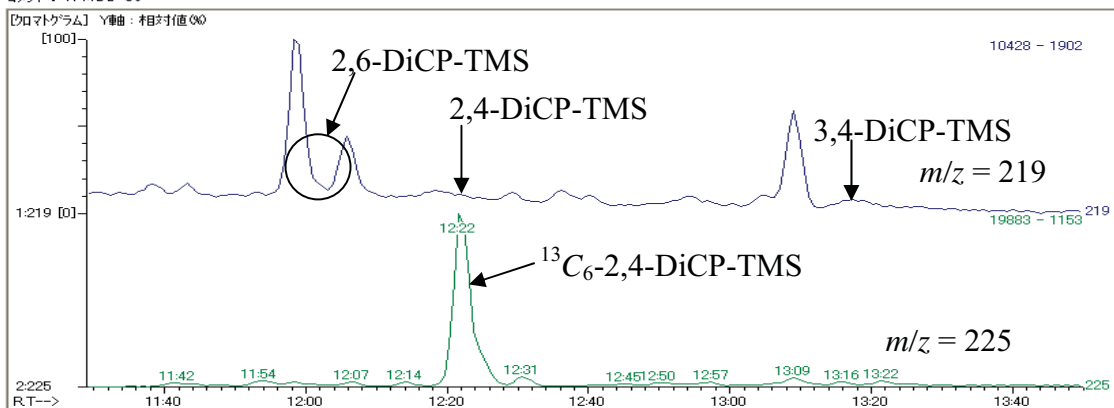


図 8-2 海水中の DiCP-TMS 及び $^{13}\text{C}_6$ -DiCP-TMS のクロマトグラム

コメント： A MDL-09

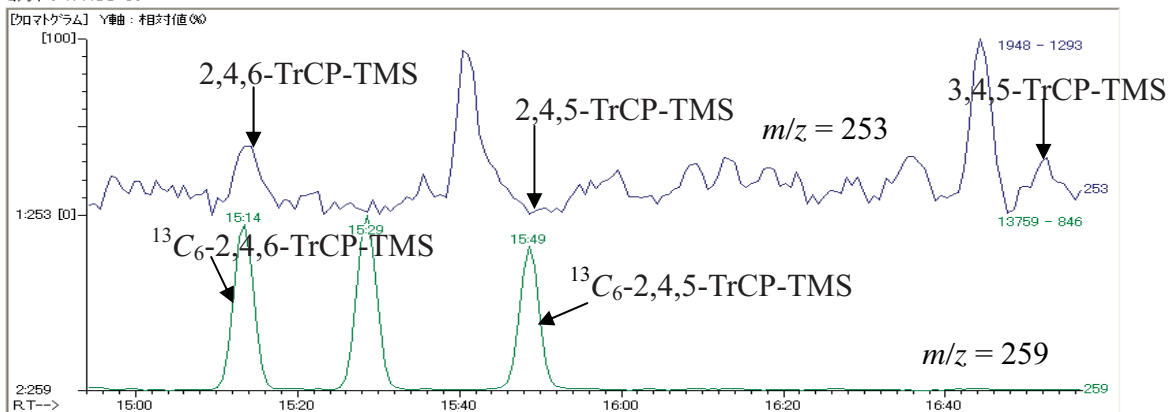


図 8-3 海水中の TrCP-TMS 及び $^{13}\text{C}_6$ -TrCP-TMS のクロマトグラム

コメント： A MDL-09

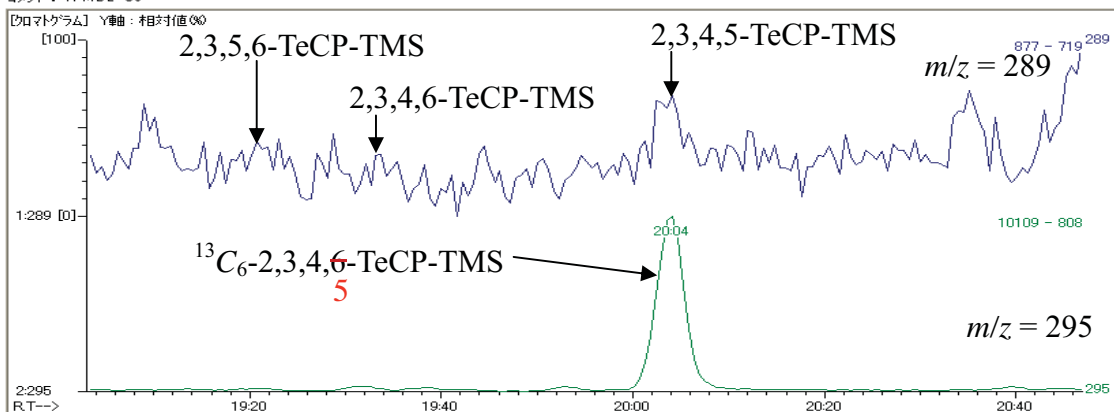


図 8-4 海水中の TeCP-TMS 及び $^{13}\text{C}_6$ -TeCP-TMS のクロマトグラム

コメント：A MDL-09

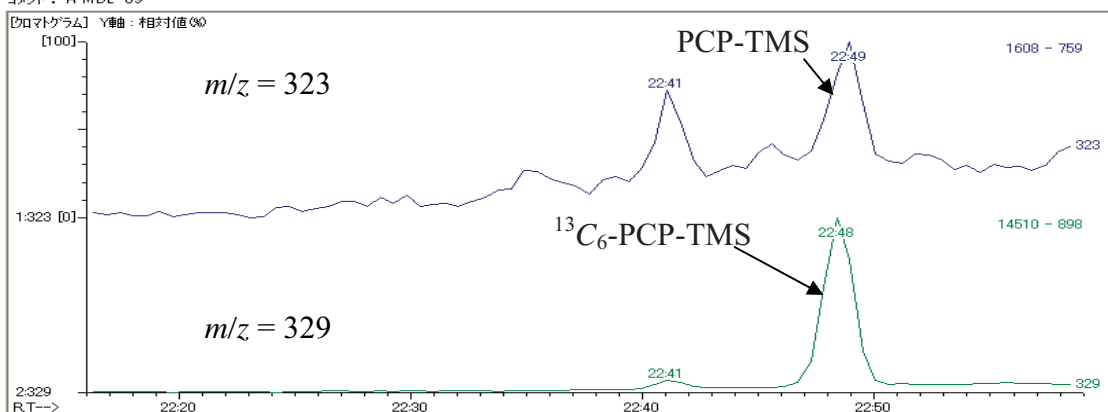


図 8-5 海水中の PCP-TMS 及び $^{13}\text{C}_6$ -PCP-TMS のクロマトグラム

〔評価〕

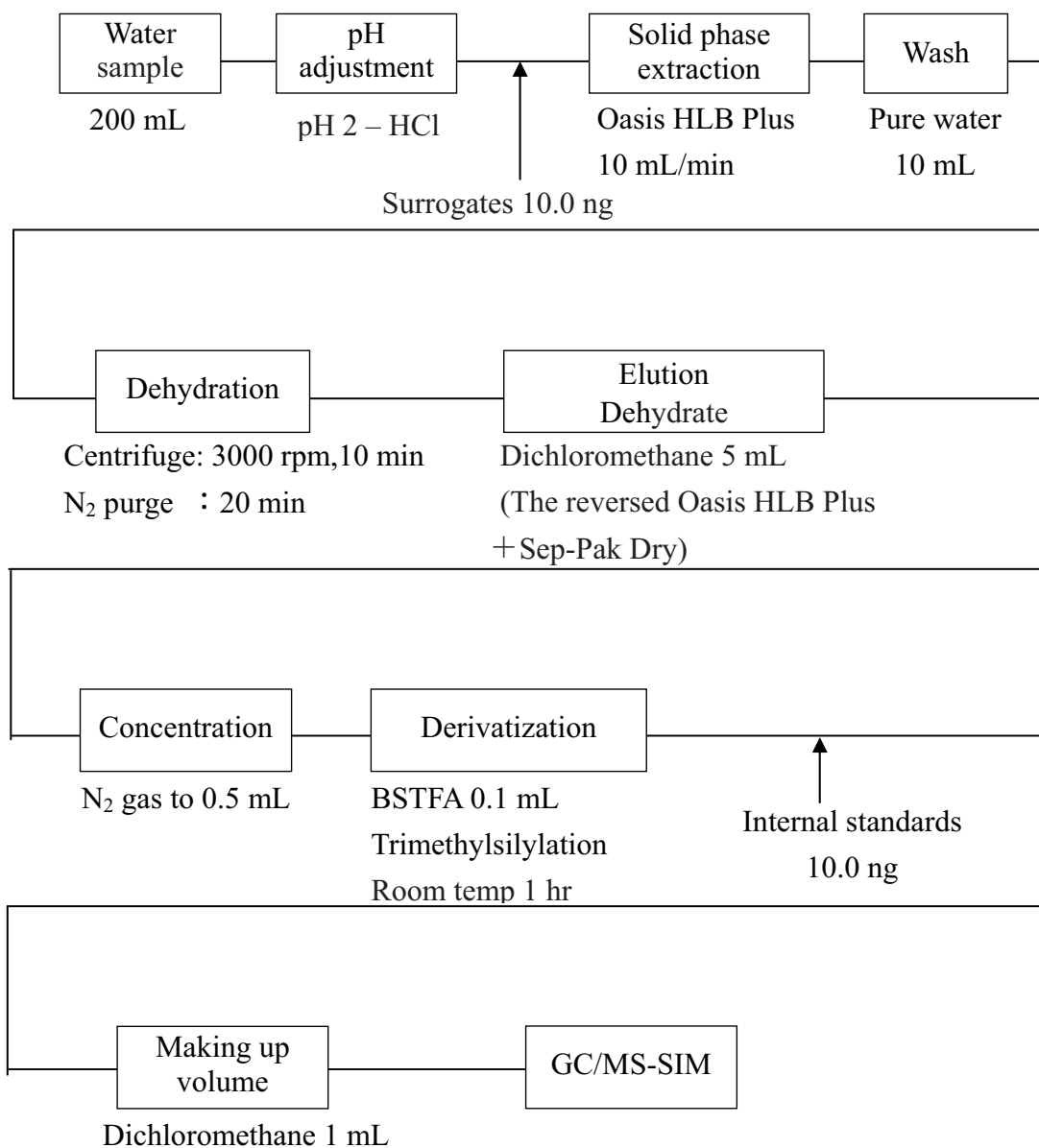
本法は、環境水中に含まれる 2,4,6-トリクロロフェノールを分析することが可能である。また、本法の MDL は 0.94 ng/L、MQL は 2.5 ng/L である。なお、本法は、*o*-クロロフェノール (MDL : 0.37 ng/L)、*p*-クロロフェノール (MDL : 1.2 ng/L)、2,6-ジクロロフェノール (MDL : 0.63 ng/L)、2,4-ジクロロフェノール (MDL : 0.41 ng/L)、3,4-ジクロロフェノール (MDL : 0.48 ng/L)、2,4,5-トリクロロフェノール (MDL : 0.55 ng/L)、3,4,5-トリクロロフェノール (MDL : 0.64 ng/L)、2,3,5,6-テトラクロロフェノール (MDL : 0.68 ng/L)、2,3,4,6-テトラクロロフェノール (MDL : 0.76 ng/L)、2,3,4,5-テトラクロロフェノール (MDL : 0.73 ng/L) 及びペンタクロロフェノール (MDL : 1.4 ng/L) の一斉分析が可能である。ただし、2,6-ジクロロフェノールについては、分離が検討課題である。

〔担当者連絡先〕

所属先名称 : 福岡県保健環境研究所
 所属先住所 : 〒818-0135 福岡県太宰府市向佐野 39
 TEL : 092-921-9943 FAX : 092-928-1203
 担当者名 : 安武 大輔
 E-mail : yasutake@fihes.pref.fukuoka.jp

2,4,6-Trichlorophenol

An analytical method has been developed for determination of polychlorinated phenols included 2,4,6-trichlorophenol in water sample by gas chromatography - mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM). Two hundred milliliters of sample water is spiked with *o*-chlorophenol- $^{13}\text{C}_6$, 2,4-dichlorophenol- $^{13}\text{C}_6$, 2,4,5-trichlorophenol- $^{13}\text{C}_6$, 2,4,6-trichlorophenol- $^{13}\text{C}_6$, 2,3,4,6-tetrachlorophenol- $^{13}\text{C}_6$ and pentachlorophenol- $^{13}\text{C}_6$ as the surrogates standard. The sample water is adjusted at about pH 2 with 2 mol/L hydrochloric acid, and passed through the solid-phase extraction cartridge (OASIS HLB plus) at the flow rate of 10 mL/min. The extract is eluted with 5 mL of dichloromethane with the reversed solid-phase extraction cartridge. The eluate is dehydrated with anhydrous sodium sulfate cartridge (Sep-pak Dry) and is concentrated under gentle stream of nitrogen gas to 0.5 mL. One hundred microliters of N,O-bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide is added to the concentrated extract and analyte is trimethylsilylated. The concentrate is spiked with acenaphthene- d_{10} and phenanthrene- d_{10} as the internal standard and is made up to 1 mL with dichloromethane. The solution is determined by GC/MS-SIM. The method detection of limit (MDL) and the method quantification of limit (MQL) of 2,4,6-trichlorophenol were 0.94 ng/L and 2.5 ng/L, respectively. The average of recoveries ($n = 6$) from 10 ng 2,4,6-trichlorophenol added the water sample was 107%, and the relative standard deviation (RSD) was 1.3%. Also, MDL of *o*-chlorophenol, *p*-chlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 3,4-dichlorophenol, 2,4,5-trichlorophenol, 3,4,5-trichlorophenol, 2,3,5,6-tetrachlorophenol, 2,3,4,6-tetrachlorophenol, 2,3,4,5-tetrachlorophenol, pentachlorophenol were 0.37 ng/L, 1.2 ng/L, 0.63 ng/L, 0.41 ng/L, 0.48 ng/L, 0.55 ng/L, 0.64 ng/L, 0.68 ng/L, 0.76 ng/L, 0.73 ng/L, 1.4 ng/L, respectively.



物質名	分析フローチャート	備考
[1] 2,4,6-トリクロロフェノール [2] <i>o</i> -クロロフェノール [3] <i>p</i> -クロロフェノール [4] 2,6-ジクロロフェノール [5] 2,4-ジクロロフェノール [6] 3,4-ジクロロフェノール [7] 2,4,5-トリクロロフェノール [8] 3,4,5-トリクロロフェノール [9] 2,3,5,6-テトラクロロフェノール [10] 2,3,4,6-テトラクロロフェノール [11] 2,3,4,5-テトラクロロフェノール [12] ペンタクロロフェノール	<pre> graph LR A[水試料 200 mL] --> B[pH 調整 pH 2 - HCl] B --> C[サロゲート 各 10.0 ng] C --> D[固相抽出 Oasis HLB Plus 10 mL/min] D --> E[洗浄 超純水 10 mL] E --> F[固相の水分除去 遠心分離: 3000rpm (10 min) N2 通気: 20 min] F --> G[溶出 ジクロロメタン 5 ml (バックフラッシュ + Sep-Pak Dry)] G --> H[濃縮 N2 気流下 0.5 mL] H --> I[誘導体化 BSTFA 0.1 mL (トリメチルシリル化) 室温 1 hr] I --> J[定容 ジクロロメタン 1 mL] J --> K[GC/MS-SIM] </pre>	分析原理： GC/MS-SIM-EI 検出限界値： 【水質】 ng/L [1] 0.94 [2] 0.37 [3] 1.2 [4] 0.63 [5] 0.41 [6] 0.48 [7] 0.55 [8] 0.64 [9] 0.68 [10] 0.76 [11] 0.73 [12] 1.4 分析条件： 機器 GC：6980N MS：JMS-K9 カラム VF5MS 30 m × 0.25 mm , 0.25 μm