

2,4,6-トリクロロフェノール

2,4,6-Trichlorophenol

別名：Dowicide 2S、Omal

同時分析：ポリクロロフェノール類（1～5塩素体）

(*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、

2,3-ジクロロフェノール、2,4-ジクロロフェノール、

2,5-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、3,5-ジクロロフェノール、

2,3,4-トリクロロフェノール、2,3,5-トリクロロフェノール、

2,3,6-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、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、

ペンタクロロフェノール)

Polychlorophenols (1~5 substitution products)

(*o*-Chloropheno, *m*-Chlorophenol, *p*-Chlorophenol, 2,3-Dichlorophenol,

2,4-Dichlorophenol, 2,5-Dichlorophenol, 2,6-Dichlorophenol,

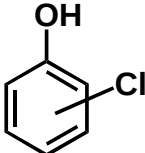
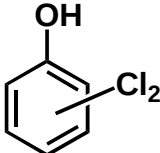
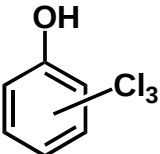
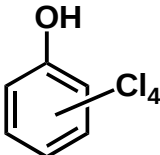
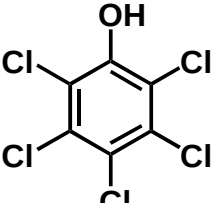
3,4-Dichlorophenol, 3,5-Dichlorophenol, 2,3,4-Trichlorophenol,

2,3,5-Trichlorophenol, 2,3,6-Trichlorophenol, 2,4,5-Trichlorophenol,

3,4,5-Trichlorophenol, 2,3,4,5-Tetrachlorophenol, 2,3,4,6-Tetrachlorophenol,

2,3,5,6-Tetrachlorophenol, Pentachlorophenol)

【対象物質の構造】

構造式 (表中等で使用する略号)	分子式 モノアイソトピック 質量数等 (エチル誘導体化物モノアイ ソトピック質量数等)	異性 体数	CAS番号
クロロフェノール  (MCP)	C_6H_5ClO 128.00 [M] 130.00 [M+2] (156.03 [M]) (158.03 [M+2])	3	<i>o</i> ; 95-57-8 <i>m</i> ; 108-43-0 <i>p</i> ; 106-48-9
ジクロロフェノール  (DCP)	$C_6H_4Cl_2O$ 161.96 [M] 163.96 [M+2] (190.00 [M]) (192.00 [M+2])	6	2,3 ; 576-24-9 2,4 ; 120-83-2 2,5 ; 583-78-8 2,6 ; 87-65-0 3,4 ; 95-77-2 3,5 ; 591-35-5
トリクロロフェノール  (TrCP)	$C_6H_3Cl_3O$ 195.92 [M] 197.92 [M+2] (223.96 [M]) (225.96 [M+2])	6	2,3,4 ; 15950-66-0 2,3,5 ; 933-78-8 2,3,6 ; 933-75-5 2,4,5 ; 95-95-4 2,4,6 ; 88-06-2 3,4,5 ; 609-19-8
テトラクロロフェノール  (TeCP)	$C_6H_2Cl_4O$ 229.89 [M] 231.89 [M+2] (257.92 [M]) (259.92 [M+2])	3	2,3,4,5 ; 4901-51-3 2,3,4,6 ; 58-90-2 2,3,5,6 ; 935-95-5
ペンタクロロフェノール  (PCP)	C_6HCl_5O 263.85 [M] 265.85 [M+2] (291.88 [M]) (293.88 [M+2])	1	87-86-5

【物理化学的性状】*

物質名	融点 (°C)	蒸気圧 (hPa)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
<i>o</i> -MCP	174.5 (沸点)	1.33 (12.1°C)	微溶	2.15
<i>m</i> -MCP	32.5～33.5	1.33 (44.2°C)	可溶	2.47～2.52
<i>p</i> -MCP	43.5	1.33 (49.8°C)	微溶	2.39
2,3-DCP	57	-	-	2.84～3.15
2,4-DCP	45	1.33 (53°C)	-	3.06～3.15
2,5-DCP	59	-	-	3.06
2,6-DCP	64.5～65.5	-	-	2.64～2.98
3,4-DCP	68	-	-	3.21～3.33
3,5-DCP	68	10.7 (123°C)	-	3.43
2,4,5-TrCP	61～67	1.33～179 (20～72°C)	難溶	3.72～4.1
2,4,6-TrCP	68	1.33 (76.5°C)	可溶	3.69

【毒性、用途等】*

***o*-クロロフェノール**

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：345 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：670 mg/kg

〔用途〕 合成中間体

***m*-クロロフェノール**

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：521 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：570 mg/kg

***p*-クロロフェノール**

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：1373 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：261 mg/kg

〔用途〕 染料、殺菌剤、防かび剤、防汚剤、合成中間体

2,3-ジクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：2376 mg/kg

2,4-ジクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：1276 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：580 mg/kg

〔用途〕 合成中間体

2,5-ジクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：946 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：580 mg/kg

2,6-ジクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：2120 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：2940 mg/kg

〔用途〕 合成中間体

3,4-ジクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：1685 mg/kg

3,5-ジクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：2389 mg/kg

2,4,5-トリクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 マウス（経口）LD₅₀：600 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：820 mg/kg

〔用途〕 殺菌剤、防かび剤、防汚剤

2,4,6-トリクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 ラット（経口2年）TD：374 g/kg
ラット（経口2年）TD_{Lo}：441 g/kg
ラット（腹腔内注射）LD₅₀：276 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：820 mg/kg
マウス（経口2年）TD：882 g/kg
マウス（経口2年）TD_{Lo}：441 g/kg
トリ（経口）LD₅₀：454 mg/kg
トリ（経皮）LD₅₀：700 mg/kg

発ガン性 EPA発癌性評価：B2

〔ヒトに対して発ガン性を証明するデータが不十分である物質〕

〔用途〕 殺菌剤、防かび剤、防汚剤、防腐剤、合成中間体

2,3,4,6-テトラクロロフェノール

〔毒性〕 急性毒性 モルモット（経口）LD₅₀：250 mg/kg
ラット（経口）LD₅₀：140 mg/kg

〔用途〕 農薬全般（中間体を含む）、合成中間体

*：化学物質安全情報提供システム（kis-net、神奈川県環境科学センター）

§1 分 析 法 (注1)

(1) 分析法の概要

酸化防止剤を含浸させた捕集管に、大気試料を通気してポリクロロフェノール類を捕集する。ジクロロメタンで抽出し、窒素気流下で濃縮しながらアセトンに転溶する。ジエチル硫酸でエチル化した後、シリンジスパイク内標準（以下、「内標準」という）を加えてからヘキサンで抽出し、GC/MS-SIM で分析する。

(2) 試薬・器具

【試薬】 (注2)

<i>o</i> -クロロフェノール	: 特級	東京化成工業製
<i>m</i> -クロロフェノール	: 一級	東京化成工業製
<i>p</i> -クロロフェノール	: 特級	東京化成工業製
2,3-ジクロロフェノール	: 一級	東京化成工業製
2,4-ジクロロフェノール	: 特級	東京化成工業製
2,5-ジクロロフェノール	: 特級	東京化成工業製
2,6-ジクロロフェノール	: 一級	東京化成工業製
3,4-ジクロロフェノール	: 一級	東京化成工業製
3,5-ジクロロフェノール	: 東京化成工業製	
2,3,4-トリクロロフェノール標準品	: 環境分析用	Dr. Ehrenstorfer GmbH製
2,3,5-トリクロロフェノール標準品	: 環境分析用	Dr. Ehrenstorfer GmbH製
2,3,6-トリクロロフェノール	: 東京化成工業製	
2,4,5-トリクロロフェノール	: 一級	和光純薬工業製
2,4,6-トリクロロフェノール標準品	: 残留農薬試験用	和光純薬工業製
3,4,5-トリクロロフェノール	: Cerilliant Corporation製	
2,3,4,5-テトラクロロフェノール	: Cambridge Isotope Laboratories, Inc.製	
2,3,4,6-テトラクロロフェノール	: Cambridge Isotope Laboratories, Inc.製	
2,3,5,6-テトラクロロフェノール	: Cambridge Isotope Laboratories, Inc.製	
ペンタクロロフェノール標準品	: 残留農薬試験用	和光純薬工業製
フルオレン- <i>d</i> ₁₀ 標準品（内標準物質(IS)）	(注3): 環境分析用	関東化学製
ジクロロメタン	: 残留農薬試験用	5000倍濃縮 関東化学製
アセトン	: 残留農薬試験用	5000倍濃縮 関東化学製
ヘキサン	: 残留農薬試験用	5000倍濃縮 関東化学製
メタノール	: 残留農薬試験用	5000倍濃縮 関東化学製
エタノール	: 残留農薬試験用	5000倍濃縮 関東化学製
精製水	: 蒸留水（ヘキサン洗浄品）	残留農薬試験用 関東化学製

H25年度調査時、次のコメントが寄せられた。

・エチル化剤の硫酸ジエチルは非常に危険な試薬であることを明記すべきである。

[参考] GHS分類結果(GHS関係省庁連絡会議(H18) GHS分類マニュアル(H18.2.10版)

ジエチル硫酸（硫酸ジエチル）：特級 関東化学製
水酸化カリウム：特級 関東化学製
L-アスコルビン酸：特級 関東化学製
硫酸ナトリウム（無水）：残留農薬試験用：関東化学製
2,4,6-トリクロロフェノール-¹³C₆（注4）：Cambridge Isotope Laboratories, Inc.製
捕集管：OASIS HLB plus Waters製

【試薬の調製】

アスコルビン酸溶液：L-アスコルビン酸1 gをメタノール100 mLに溶解する。

水酸化カリウム溶液：水酸化カリウム5.6 gを精製水5 mLに溶解する。そこへエタノール95 mLを加えて調製する。

【標準液の調製】

〔標準液〕

各ポリクロロフェノール類の標準品を正確に25.0 mg量り取り、アセトンで25.0 mLとして、それぞれ1.00 mg/mLの標準原液を調製する。

同時分析を行う場合は、それらを混合して10～20 µg/mL程度の標準混合液を調製する。

〔内標準液〕

フルオレン-d₁₀の標準品を正確に25.0 mg量り取り、アセトンで25 mLとして1.00 mg/mLの内標準原液を調製する。この内標準原液をアセトンで順次希釈し、1.00 µg/mLの内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

標準原液または標準混合液をアセトンで順次希釈し、2.00～500 ng/mLの標準液を調製し、各1.00 mLを取り、後述の【試料の前処理及び試験液の調製】と同様に処理したものを検量線用標準液とする。

なお、この検量線用標準液は、測定日毎に調製すること（注5）。

【器具】

共栓付試験管(25 mL)、注射筒(10 mL)
試験管ミキサー

急性毒性(経口) 区分4【警告】(H302:飲み込むと有害)
急性毒性(経皮) 区分3【危険】(H311:皮膚に接触すると有害)
皮膚腐食性/刺激性 区分1A-1C【危険】(H314:重篤な皮膚の薬傷及び眼の損傷)
目に対する重篤な損傷性/眼刺激性 区分1【危険】(H318:重篤な眼の損傷)
生殖細胞変異原性 区分1B【危険】(H340:遺伝性疾患のおそれ)
発がん性 区分1B【危険】(H350:発がんのおそれ)
特定標的臓器毒性(単回暴露) 区分2(呼吸器)【警告】(H371:臓器の障害のおそれ(呼吸器))
水生環境有毒性(急性) 区分3(H402:水生生物に有害) (2014年度精査等検討会コメント)

(3) 分析法

【捕集管の調製】

捕集管のOASIS HLB plusは、ジクロロメタン10 mLで洗浄する。洗浄したカートリッジに窒素ガスを通気し、溶媒を除去する（100 mL/minでは40分程度）。

次にアスコルビン酸溶液3 mLを捕集管に通液した後、窒素ガスを通気し、溶媒を除去する（100 mL/minで50分程度）。調製した捕集管は両端を密栓して捕集時まで遮光冷蔵保存する。1週間は使用可能である。

【試料の捕集方法及び保存】

前項のとおり調製した捕集管をアルミホイルなどで遮光してポンプに接続し、100 mL/minの流速で24時間大気試料を捕集する。

捕集後の捕集管は両端を密栓し、アルミ製の密封できる袋等に入れて実験室に持ち帰り、遮光冷蔵保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

試料を捕集した捕集管を、ジクロロメタン10 mLで捕集時の通気方向と逆方向に25 mL共栓付試験管へ溶出（注6）し、その溶出液を窒素気流下で1 mL程度まで濃縮する。そこへアセトン5 mLを加え、再び窒素気流下で1 mL程度まで濃縮する。

その濃縮液に水酸化カリウム溶液0.5 mLとジエチル硫酸0.5 mLを加え、良く攪拌した後（この時点で固化する場合があるので、その場合は十分な攪拌が必要である）、30分間静置する。そこへ水酸化カリウム溶液4 mL及び精製水3 mLを加えてよく攪拌し、全て溶解させる。さらにヘキサン1 mLと内標準液30.0 μ Lを加えて再びよく攪拌し、30分間静置する。上部のヘキサン層をパスツールピペット等で分取し、少量の硫酸ナトリウムを入れたガスクロマトグラフ用のバイアルに移し、これを試験液とする。

【空試験液の調製】

【捕集管の調製】のとおり調製した捕集管を、大気試料を捕集せずに、試験液と同様に処理し、空試験液（操作ブランク）として分析する。

【測定】

〔装置条件〕

〔GC条件〕

使用機種 : 6890 (Agilent製)

使用カラム : Restek Rtx-5MS 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m (Restek製)

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C (1 min) $\rightarrow$ 5 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 170 $^{\circ}$ C $\rightarrow$ 20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 290 $^{\circ}$ C (2 min)

注入方法 : スプリットレス

注入口温度 : 250 $^{\circ}$ C

試料注入量 : 1 μ L

〔MS条件〕

使用機種 : GCmateII (日本電子製)

イオン化法 : EI

インターフェース温度：230℃
イオン源温度：230℃

H25年度調査時、次のコメントが寄せられた。モニターイオンに、妨害成分の影響が少ない m/z 224 を確認イオンとして追加した。(2014年度精査等検討会コメント)

モニターイオン（各エチル誘導体化物）：（注7）

<i>o</i> -, <i>m</i> -MCP	: m/z 128.0(定量用)、156.0(確認用)
<i>p</i> -MCP	: m/z 156.0(定量用)、128.0(確認用)
DCP類	: m/z 164.0(定量用)、190.0(確認用)
2,3,4-TrCP	: m/z 224.0(定量用)、195.9(確認用)
2,3,4-以外のTrCP類	: m/z 195.9(定量用)、224.0(確認用)
TeCP類	: m/z 231.9(定量用)、259.9(確認用)
PCP	: m/z 265.9(定量用)、293.9(確認用)
2,4,6-TrCP- ¹³ C ₆	: m/z 203.9(定量用)、232.0(確認用)（注8）
内標準（フルオレン- <i>d</i> ₁₀ ）	: m/z 176.1

〔検量線〕

検量線用標準液1.0 μLをGC/MSに注入して分析する。対象物質と内標準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1.0 μLをGC/MSに注入して分析する。得られた対象物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

大気試料中のポリクロロフェノール類のそれぞれの濃度*C* (ng/m³)は、次式により算出する。

$$C = \{(R-R_b) \cdot Q\} \times v \times \{(273 + t) / (273 + 20.0)\} \times (101 / P) / V$$

R：試験液中の検量線から求めた内標準物質に対する対象物質の濃度比

R_b：空試験液中の検量線から求めた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)

(=添加内標準の濃度 (ng/μL) × 添加内標準の容量 (μL))

v：最終液量 (mL)

t：捕集時の平均気温 (°C)

P：捕集時の平均気圧 (kPa)

V：試料量 (m³)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 30.0 \text{ (ng)}$$

$$(\text{= 添加内標準の濃度 (1.00 ng/μL)} \times \text{添加内標準の容量 (30.0 μL)})$$

$$V = 0.144 \text{ (m}^3\text{)}$$

$$v = 1.00 \text{ (mL)}$$

即ち、

$$C = (R - R_b) \times 208 \times \{(273 + t) / (273 + 20.0)\} \times (101 / P) \text{ (ng/m}^3\text{)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL) 〕

本分析に用いたGC/MSのIDLを表1に示す（注9）。

表1 IDLの算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL試料 換算値 (ng/m ³)
<i>o</i> -MCP	0.43	0.144	1	3.0
<i>m</i> -MCP	0.40	0.144	1	2.8
<i>p</i> -MCP	0.64	0.144	1	4.5
2,3-DCP	1.0	0.144	1	7.2
2,4-DCP	1.5	0.144	1	11
2,5-DCP	0.33	0.144	1	2.3
2,6-DCP	0.52	0.144	1	3.6
3,4-DCP	0.43	0.144	1	3.0
3,5-DCP	0.66	0.144	1	4.6
2,3,4-TrCP	0.51	0.144	1	3.6
2,3,5-TrCP	0.51	0.144	1	3.6
2,3,6-TrCP	0.55	0.144	1	3.8
2,4,5-TrCP	0.38	0.144	1	2.7
2,4,6-TrCP	0.68	0.144	1	4.7
2,4,6-TrCP (¹³ C ₆)	0.57	0.144	1	4.0
3,4,5-TrCP	0.76	0.144	1	5.3
2,3,4,5-TeCP	1.2	0.144	1	8.0
2,3,4,6-TeCP	0.45	0.144	1	3.1
2,3,5,6-TeCP	0.44	0.144	1	3.1
PCP	0.59	0.144	1	4.1

〔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10）。

表2 MDL及びMQL算出の結果

物質名	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
<i>o</i> -MCP	0.144	1	11	28
<i>m</i> -MCP	0.144	1	11	30
<i>p</i> -MCP	0.144	1	15	41
2,3-DCP	0.144	1	14	36
2,4-DCP	0.144	1	16	41
2,5-DCP	0.144	1	13	35
2,6-DCP	0.144	1	11	29
3,4-DCP	0.144	1	13	35
3,5-DCP	0.144	1	12	32
2,3,4-TrCP	0.144	1	28	73
2,3,5-TrCP	0.144	1	13	35
2,3,6-TrCP	0.144	1	25	66
2,4,5-TrCP	0.144	1	15	38
2,4,6-TrCP	0.144	1	13	35
3,4,5-TrCP	0.144	1	11	30
2,3,4,5-TeCP	0.144	1	12	32
2,3,4,6-TeCP	0.144	1	11	28
2,3,5,6-TeCP	0.144	1	12	31
PCP	0.144	1	12	33

注 解

（注1）本分析法では、エチル誘導体化物を定量しているが、IDL、MDL等での濃度表示は全て、フェノール体としての濃度で表示している。（以下、§2解説以降も同様）

（注2）各試薬は、当研究所で入手しやすかったものであり、同等以上のもので

H25年度調査時、次のコメントが寄せられた。指定の内標準(フルオレン-d₁₀)ではピーク形状が次第に悪くなり、再現性が得られず、内標準をビフェニル-d₁₀に変更した。(分析法では、2,3-ジクロロフェノールのエチル誘導体化物と保持時間・モニターイオンが重なるのでビフェニル-d₁₀は使用できないとあるが、H25調査の対象物質は2,4,6-トリクロロフェノールのみであり、ビフェニル-d₁₀の使用は差し支え無かった。)(2014年度精査等検討会コメント)

あれば製造元は問わない。

- (注3) 内標準物質はフルオレン-d₁₀を使用する。平成22年度化学物質分析法開発調査報告書(生物、参考文献2)では、ビフェニル-d₁₀を使用しているが、本分析法のGC/MS条件では、2,3-ジクロロフェノールのエチル誘導体化物と保持時間及びモニターイオンが重なるため、使用できない。
- (注4) 2,4,6-トリクロロフェノール(¹³C₆)は、分析法の開発段階で回収率の確認等に使用したもので、完成した分析法では使用しない。
- (注5) 検量線用標準液は、測定日毎に調製することが望ましい。後述の〔保存性試験〕での検量線用標準液の保存性の問題もあるが、時間が経つにつれ、定量イオンのクロマトグラムに分解物と考えられるピークが多く確認されてくる。特にポリクロロフェノール類を同時分析する時は、分解物のピークの影響が大きい物質がいくつかあり、低濃度の測定時には影響が出やすいので、注意が必要である。
- (注6) この溶出の際、自然に滴下しない場合は、1秒に1～2滴程度の速さで溶出するように加圧する。
- (注7) *p*-クロロフェノールはエチル化の反応副生成物と、また、2,3,4-トリクロロフェノールはジクロロナフタレン類(後述)とピークが重なるので、他の異性体と定量イオンが異なる。また、ジクロロフェノール類も基準ピークである m/z 162のクロマトグラムに反応副生成物と考えられるピークが多く見られることから、 m/z 164を定量イオンとしている。

なお、クロロナフタレン類と2,3-ジクロロフェノールのピークも重なるが、 m/z 190のクロマトグラムで2,3-ジクロロフェノールのピークの付近に反応副生成物と考えられるピークが多く見られ、低濃度の定量には適さないことから、定量イオンの変更はしなかった。

また今回の検討では、ここに示したイオンで定量を行っているが、大気中の妨害物質や、エチル化反応による副生成物等で多くのピークが観測されることから、各物質ともに、3～4種類程度のイオンを測定しておき、それらの中からより妨害の少ないイオンで定量することがよいと考えられる。

モニターイオンの例(各エチル誘導体化物、今回使用した以外のもの)

クロロフェノール類	: m/z 130.0、158.0
ジクロロフェノール類	: m/z 162.0、192.0
トリクロロフェノール類	: m/z 197.9、226.0
テトラクロロフェノール類	: m/z 229.9、233.9、257.9、261.9
ペンタクロロフェノール	: m/z 263.8、267.8、291.9、295.8

- (注8) 2,4,6-トリクロロフェノール(¹³C₆)体の基準ピークと分子イオンピーク

は、2,4,6-トリクロロフェノール ($^{12}\text{C}_6$) 体のそれぞれのピーク+6のイオンに重なるため、定量には使用しない。

(注9) IDL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)に従って算出した(表3-1～5)。また、その時に得られたポリクロロフェノール類のクロマトグラムを図1-1～3に示す。

表3-1 IDLの算出結果 (その1)

共通項目	
試料量(m^3)	0.144
最終液量(mL)	1
注入液濃度(ng/mL)	2.00
装置注入量(μL)	1.00

表3-2 IDLの算出結果 (その2)

物質名	MCP			DCP	
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>P</i>	2,3	2,4
結果1 (ng/mL)	2.08	2.12	1.99	2.30	2.76
結果2 (ng/mL)	2.10	2.13	1.93	2.18	1.78
結果3 (ng/mL)	2.28	2.33	1.92	1.93	2.18
結果4 (ng/mL)	1.99	2.13	1.72	1.71	1.64
結果5 (ng/mL)	2.03	2.33	1.86	1.52	2.00
結果6 (ng/mL)	1.95	2.09	1.83	2.00	2.25
結果7 (ng/mL)	2.15	2.12	1.69	2.03	2.31
平均値 (ng/mL)	2.083	2.178	1.849	1.951	2.131
標準偏差(ng/mL)	0.110	0.104	0.112	0.267	0.373
IDL (ng/mL) *	0.43	0.40	0.43	1.0	1.4
IDL試料換算値 (ng/m^3)	3.0	2.8	3.0	7.2	10
S/N比	14	9.0	5.0	7.5	10
CV (%)	5.3	4.8	6.1	14	17

表3-3 IDLの算出結果（その3）

物質名	DCP				TrCP
	2,5	2,6	3,4	3,5	2,3,4
結果1 (ng/mL)	2.04	1.83	2.08	2.15	2.24
結果2 (ng/mL)	2.03	1.68	2.11	1.99	2.04
結果3 (ng/mL)	1.94	1.95	2.21	1.94	1.96
結果4 (ng/mL)	1.87	1.79	2.03	1.61	2.01
結果5 (ng/mL)	1.97	1.75	1.86	2.05	1.89
結果6 (ng/mL)	1.81	1.73	1.96	1.87	2.24
結果7 (ng/mL)	1.89	2.05	2.04	2.01	2.08
平均値 (ng/mL)	1.934	1.825	2.041	1.946	2.064
標準偏差 (ng/mL)	0.0839	0.134	0.110	0.171	0.132
IDL (ng/mL) *	0.33	0.52	0.43	0.66	0.51
IDL試料換算値 (ng/m ³)	2.3	3.6	3.0	4.6	3.6
S/N比	10	7.9	7.5	8.9	7.2
CV (%)	4.3	7.3	5.4	8.8	6.4

表3-4 IDLの算出結果（その4）

物質名	TrCP				
	2,3,5	2,3,6	2,4,5	2,4,6	2,4,6(¹³ C ₆)
結果1 (ng/mL)	1.79	1.83	2.03	2.26	2.02
結果2 (ng/mL)	1.77	1.93	2.12	2.05	2.01
結果3 (ng/mL)	1.65	2.01	2.03	2.26	2.11
結果4 (ng/mL)	1.72	2.01	1.91	2.08	2.01
結果5 (ng/mL)	1.63	1.76	1.98	2.02	1.82
結果6 (ng/mL)	1.79	2.18	2.05	1.76	1.82
結果7 (ng/mL)	1.88	2.04	2.22	1.96	2.23
平均値 (ng/mL)	1.745	1.965	2.048	2.057	2.002
標準偏差 (ng/mL)	0.0870	0.141	0.0985	0.174	0.147
IDL (ng/mL) *	0.34	0.55	0.38	0.68	0.57
IDL試料換算値 (ng/m ³)	2.3	3.8	2.7	4.7	4.0
S/N比	10	10	10	10	10
CV (%)	5.0	7.2	4.8	8.5	7.4

表3-5 IDLの算出結果（その5）

物質名	TrCP	TeCP			PCP
	3,4,5	2,3,4,5	2,3,4,6	2,3,5,6	
結果1 (ng/mL)	1.80	2.20	1.99	2.07	2.16
結果2 (ng/mL)	1.85	1.99	2.07	2.04	1.76
結果3 (ng/mL)	1.87	2.26	1.84	1.85	1.97
結果4 (ng/mL)	1.89	1.83	2.01	1.82	2.00
結果5 (ng/mL)	1.61	1.97	2.16	2.03	2.14
結果6 (ng/mL)	1.80	1.62	1.84	2.11	1.84
結果7 (ng/mL)	1.86	1.99	2.01	2.04	1.89
平均値 (ng/mL)	1.811	1.978	1.988	1.996	1.965
標準偏差 (ng/mL)	0.0947	0.216	0.116	0.113	0.151
IDL (ng/mL) *	0.37	0.84	0.45	0.44	0.59
IDL試料換算値 (ng/m ³)	2.6	5.8	3.1	3.1	4.1
S/N比	10	9.1	10	10	8.6
CV (%)	5.2	11	5.8	5.7	7.7

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

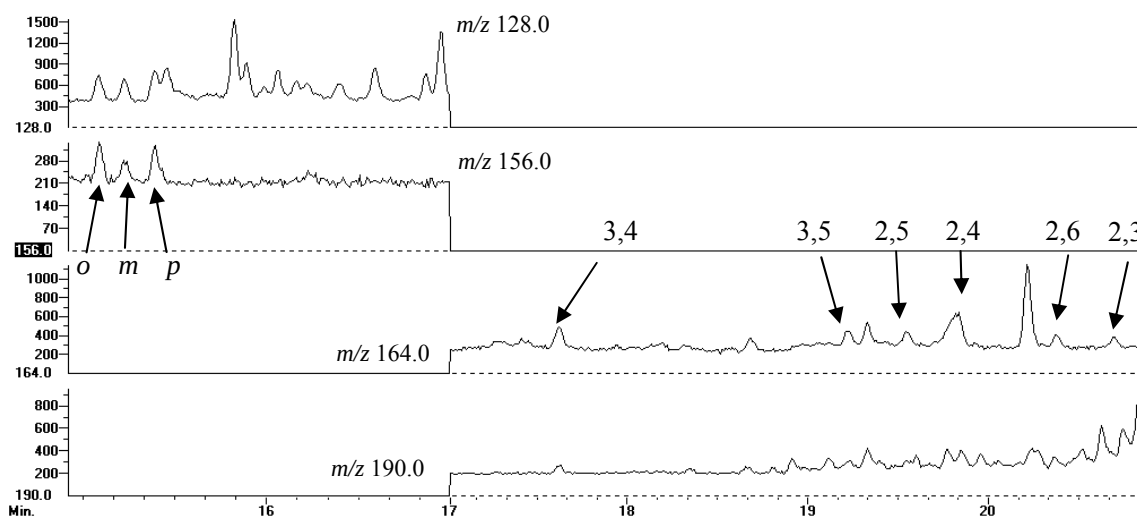


図1-1 IDL測定時 (2.00 ng/mL) のGC/MSクロマトグラム (MCP類、DCP類)

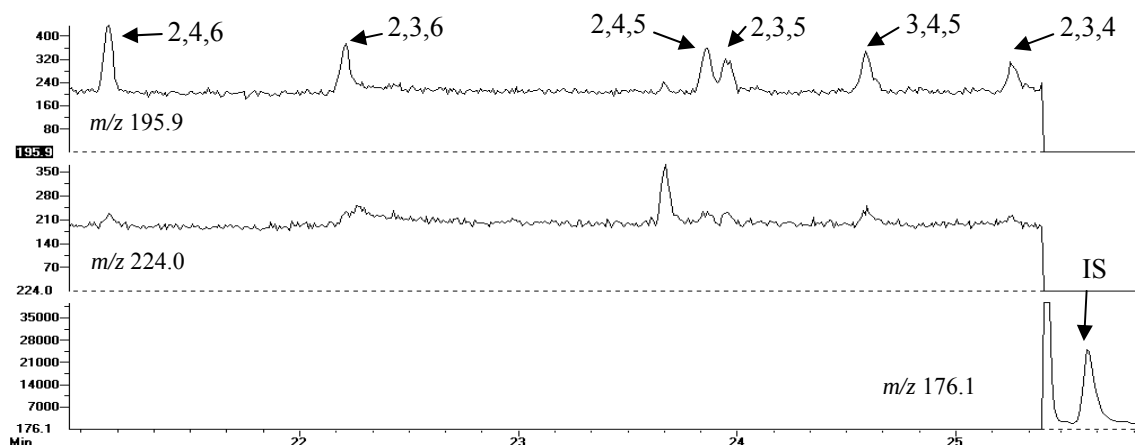


図1-2 IDL測定時 (2.00 ng/mL) のGC/MSクロマトグラム (TrCP類)

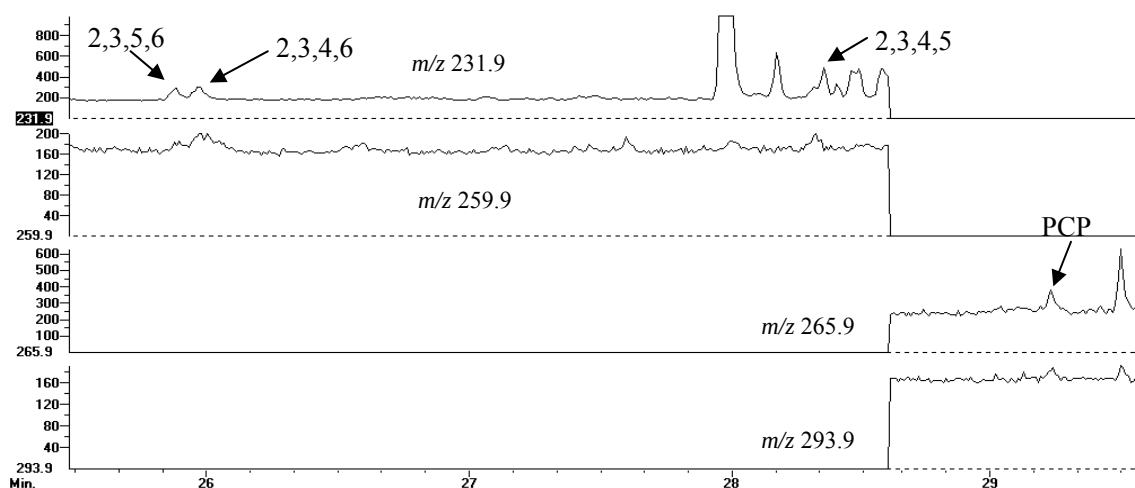


図1-3 IDL測定時 (2.00 ng/mL) のGC/MSクロマトグラム (TeCP類、PCP)

(注10) 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)をもとに算出した(表4-1～5)。また、その時得られたクロマトグラムを図2-1～3に示す。

表4-1 MDL及びMQLの算出(その1) (共通項目)

試料	大気
試料量 (m ³)	0.144
標準添加量 (ng)	10.0
試料換算濃度 (ng/m ³)	69
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	10.0
装置注入量 (μL)	1.00
操作ブランク平均 (ng/m ³)* ¹	N.D. (n = 2)
無添加試料 (ng/m ³)* ²	N.D. (n = 1)

表4-2 MDL及びMQLの算出（その2）

物質名	MCP			DCP	
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>P</i>	2,3	2,4
結果1 (ng/m ³)	60.1	61.4	58.5	66.3	57.9
結果2 (ng/m ³)	57.4	55.9	56.3	59.0	50.6
結果3 (ng/m ³)	57.8	56.5	52.5	57.5	51.4
結果4 (ng/m ³)	58.3	57.7	56.4	61.2	52.6
結果5 (ng/m ³)	63.6	61.8	64.8	66.1	61.9
結果6 (ng/m ³)	54.2	52.5	52.7	58.5	51.1
結果7 (ng/m ³)	56.0	56.3	54.1	57.6	50.6
結果8 (ng/m ³)	59.7	58.5	59.5	62.1	52.9
平均値 (ng/m ³)	58.39	57.57	56.83	61.06	53.62
標準偏差 (ng/m ³)	2.83	3.02	4.08	3.57	4.13
MDL (ng/m ³) ^{*3}	11	11	15	14	16
MQL (ng/m ³) ^{*4}	28	30	41	36	41
S/N比	20	20	15	20	20
CV (%)	4.9	5.3	7.2	5.8	7.7

表4-3 MDL及びMQLの算出（その3）

物質名	DCP				TrCP
	2,5	2,6	3,4	3,5	2,3,4
結果1 (ng/m ³)	58.0	62.5	54.6	56.4	80.3
結果2 (ng/m ³)	58.9	60.3	51.7	55.9	64.9
結果3 (ng/m ³)	56.4	58.8	53.2	56.9	63.6
結果4 (ng/m ³)	58.0	60.8	54.5	56.1	76.6
結果5 (ng/m ³)	66.4	66.7	62.8	63.4	77.3
結果6 (ng/m ³)	56.2	58.1	51.6	55.3	60.1
結果7 (ng/m ³)	55.3	58.0	53.8	53.5	72.1
結果8 (ng/m ³)	57.3	60.2	54.4	52.7	69.6
平均値 (ng/m ³)	58.32	60.66	54.59	56.26	70.55
標準偏差 (ng/m ³)	3.48	2.87	3.53	3.22	7.28
MDL (ng/m ³) ^{*3}	13	11	13	12	28
MQL (ng/m ³) ^{*4}	35	29	35	32	73
S/N比	30	30	30	15	10
CV (%)	6.0	4.7	6.5	5.7	10

表4-4 MDL及びMQLの算出（その4）

物質名	TrCP				
	2,3,5	2,3,6	2,4,5	2,4,6	3,4,5
結果1 (ng/m ³)	57.1	56.5	56.0	59.1	46.9
結果2 (ng/m ³)	55.9	49.5	54.9	55.0	47.7
結果3 (ng/m ³)	58.6	54.6	57.3	53.9	47.5
結果4 (ng/m ³)	57.8	59.0	58.6	56.8	49.4
結果5 (ng/m ³)	66.6	64.9	66.7	63.6	54.0
結果6 (ng/m ³)	59.4	54.2	58.5	53.7	48.9
結果7 (ng/m ³)	55.2	54.1	54.7	53.4	43.7
結果8 (ng/m ³)	57.4	69.9	59.3	54.6	50.6
平均値 (ng/m ³)	58.52	57.82	58.26	56.26	48.57
標準偏差 (ng/m ³)	3.52	6.63	3.84	3.53	3.00
MDL (ng/m ³) ^{*3}	13	25	15	13	11
MQL (ng/m ³) ^{*4}	35	66	38	35	30
S/N比	25	25	30	50	30
CV (%)	6.0	11	6.6	6.3	6.2

表4-5 MDL及びMQLの算出（その5）

物質名	TeCP			PCP
	2,3,4,5	2,3,4,6	2,3,5,6	
結果1 (ng/m ³)	52.3	55.8	55.4	45.5
結果2 (ng/m ³)	48.7	53.6	52.9	40.3
結果3 (ng/m ³)	53.2	55.7	57.9	45.5
結果4 (ng/m ³)	54.4	56.6	57.0	51.1
結果5 (ng/m ³)	58.6	62.8	63.0	48.2
結果6 (ng/m ³)	53.3	58.2	54.6	45.9
結果7 (ng/m ³)	48.6	55.2	55.1	42.5
結果8 (ng/m ³)	53.8	55.6	54.6	46.3
平均値 (ng/m ³)	52.88	56.68	56.32	45.66
標準偏差 (ng/m ³)	3.23	2.78	3.10	3.30
MDL (ng/m ³) ^{*3}	12	11	12	12
MQL (ng/m ³) ^{*4}	32	28	31	33
S/N比	30	30	25	40
CV (%)	6.1	4.9	5.5	7.2

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

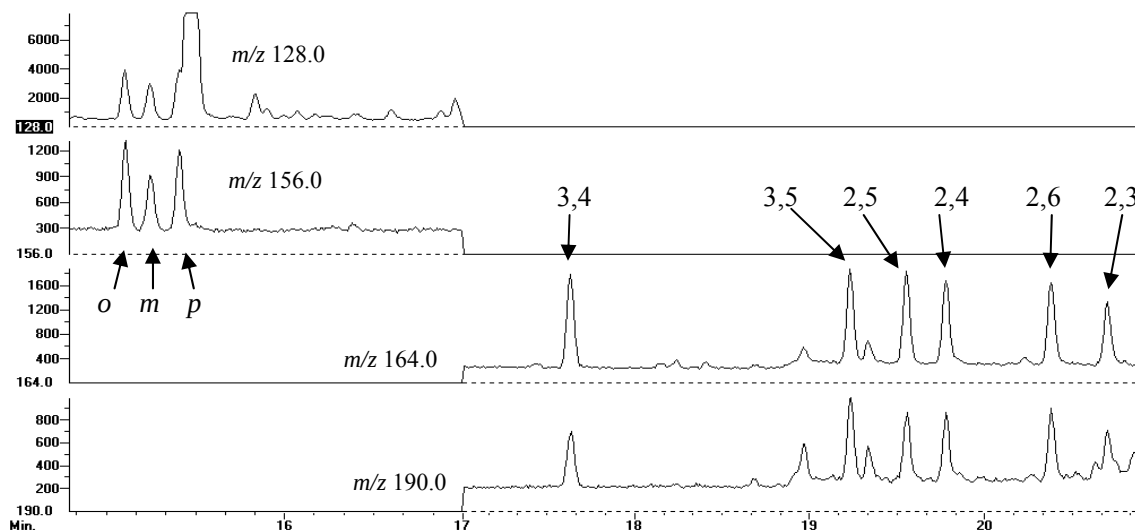


図2-1 MDL試験試料（大気）のGC/MSクロマトグラム（MCP類、DCP類）

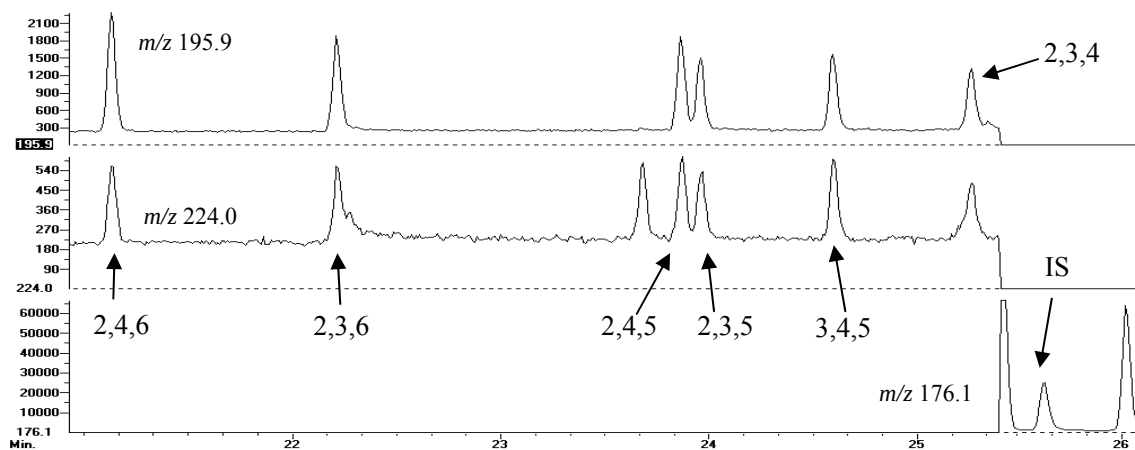


図2-2 MDL試験試料（大気）のGC/MSクロマトグラム（TrCP類）

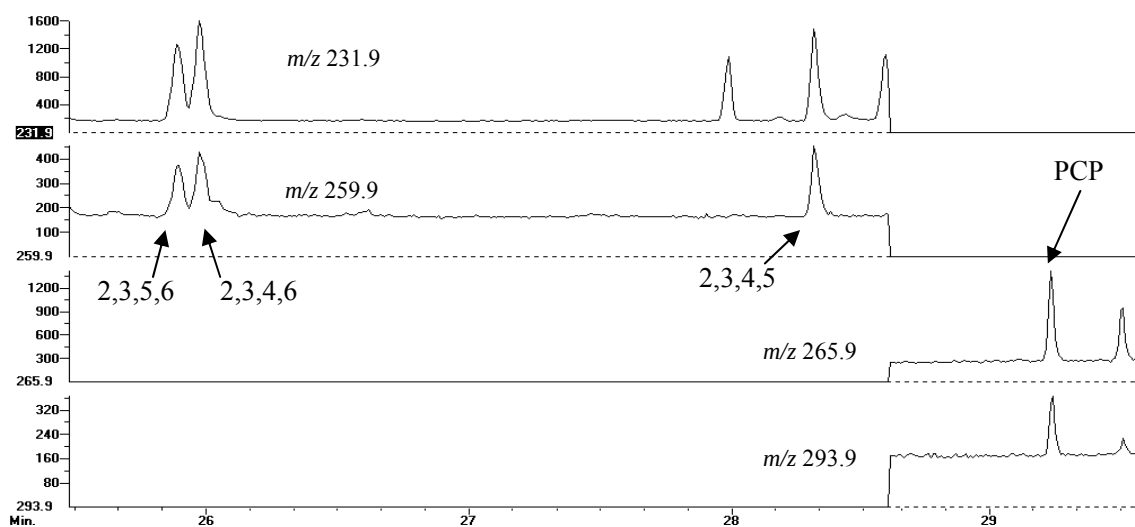


図2-3 MDL試験試料（大気）のGC/MSクロマトグラム（TeCP類、PCP）

§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。

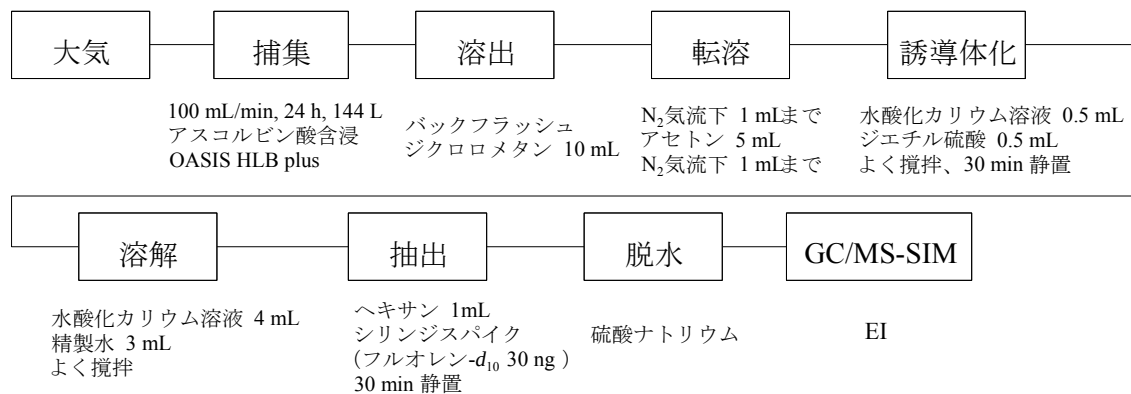


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線を図4-1～6に、検量線作成用データを表5-1～4に示す。

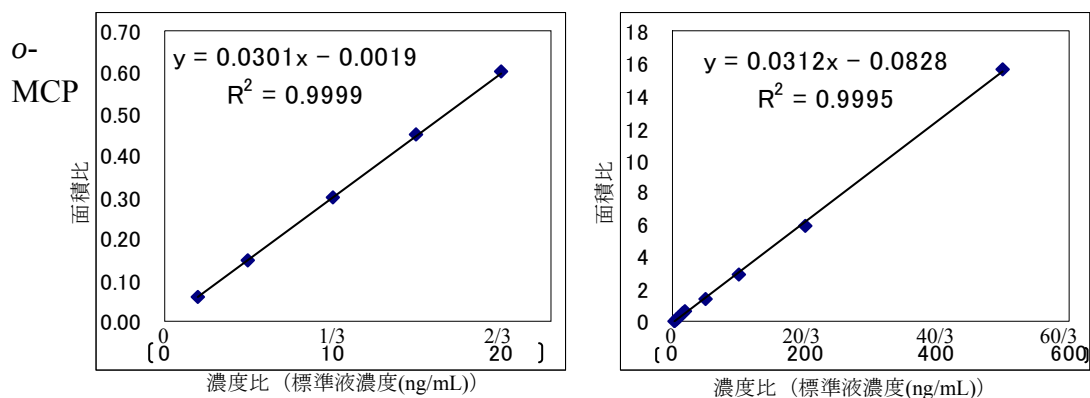


図4-1 ポリクロロフェノール類エチル誘導体化物の検量線 (その1)
(左図: 低濃度領域(2 - 20 ng/mL)、右図: 全領域(2 - 500 ng/mL))

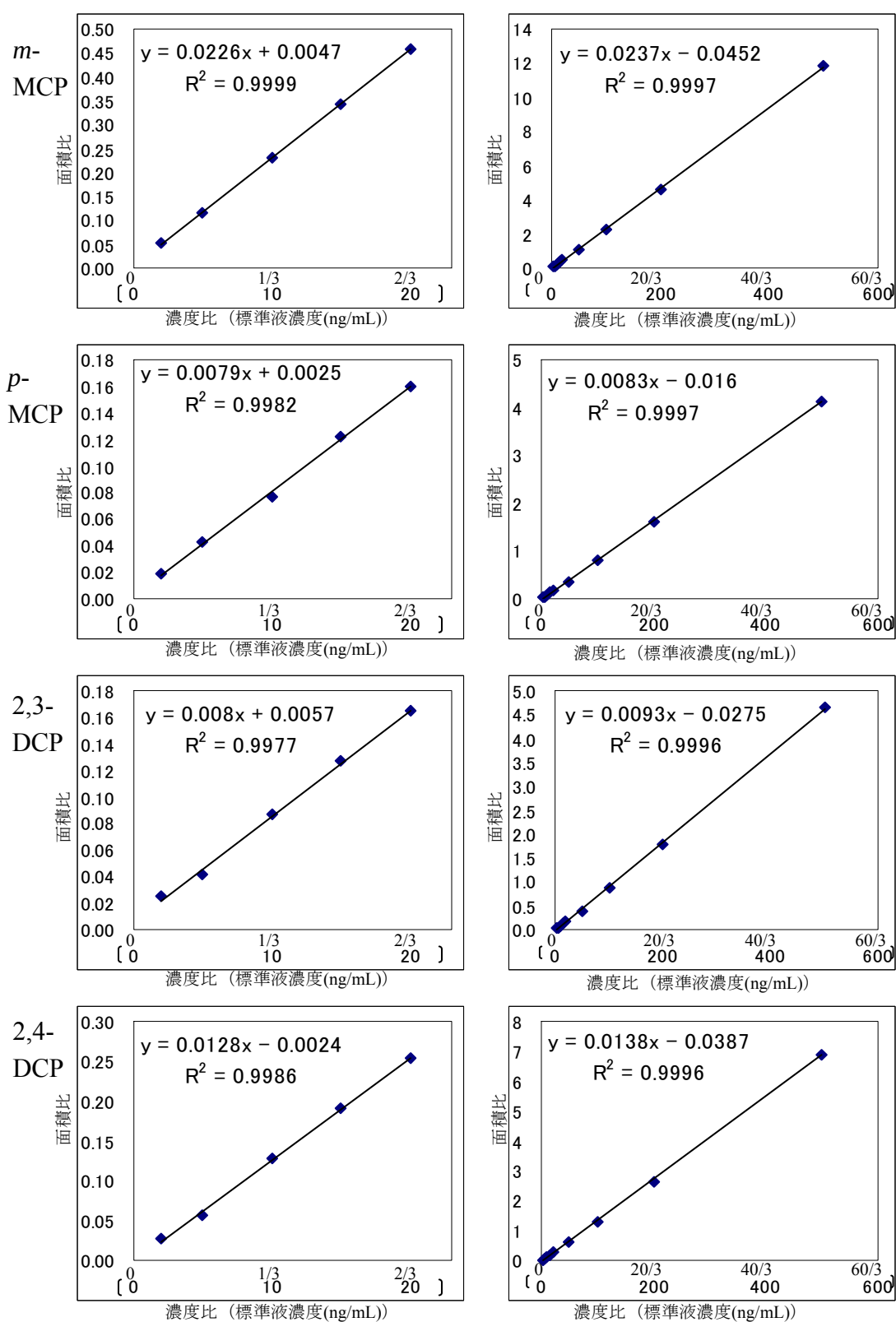


図4-2 ポリクロロフェノール類エチル誘導体化物の検量線（その2）
（左図：低濃度領域(2 - 20 ng/mL)、右図：全領域(2 - 500 ng/mL)）

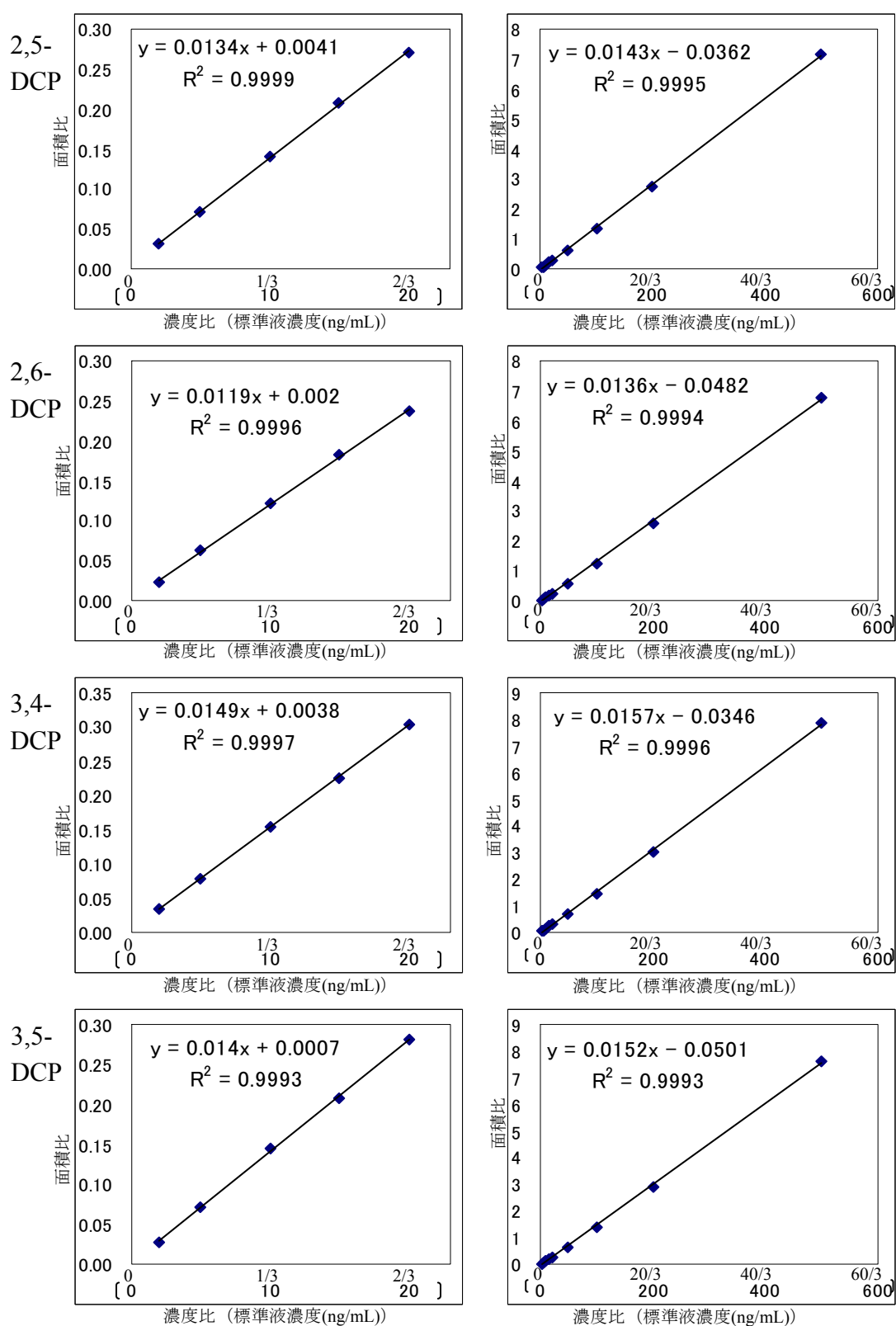


図4-3 ポリクロロフェノール類エチル誘導体化物の検量線 (その3)
(左図：低濃度領域(2 - 20 ng/mL)、右図：全領域(2 - 500 ng/mL))

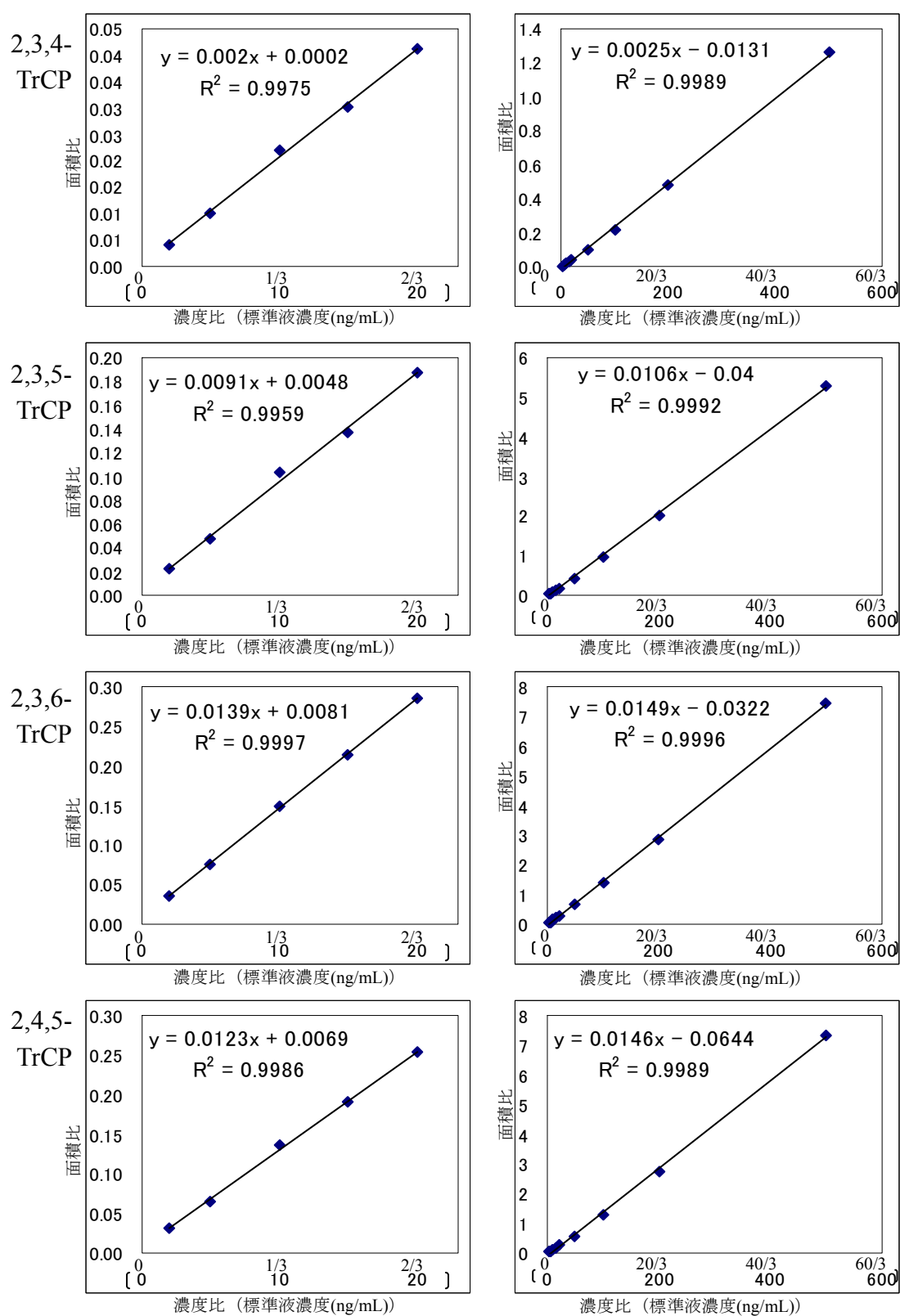


図4-4 ポリクロロフェノール類エチル誘導体化物の検量線 (その4)
(左図：低濃度領域(2 - 20 ng/mL)、右図：全領域(2 - 500 ng/mL))

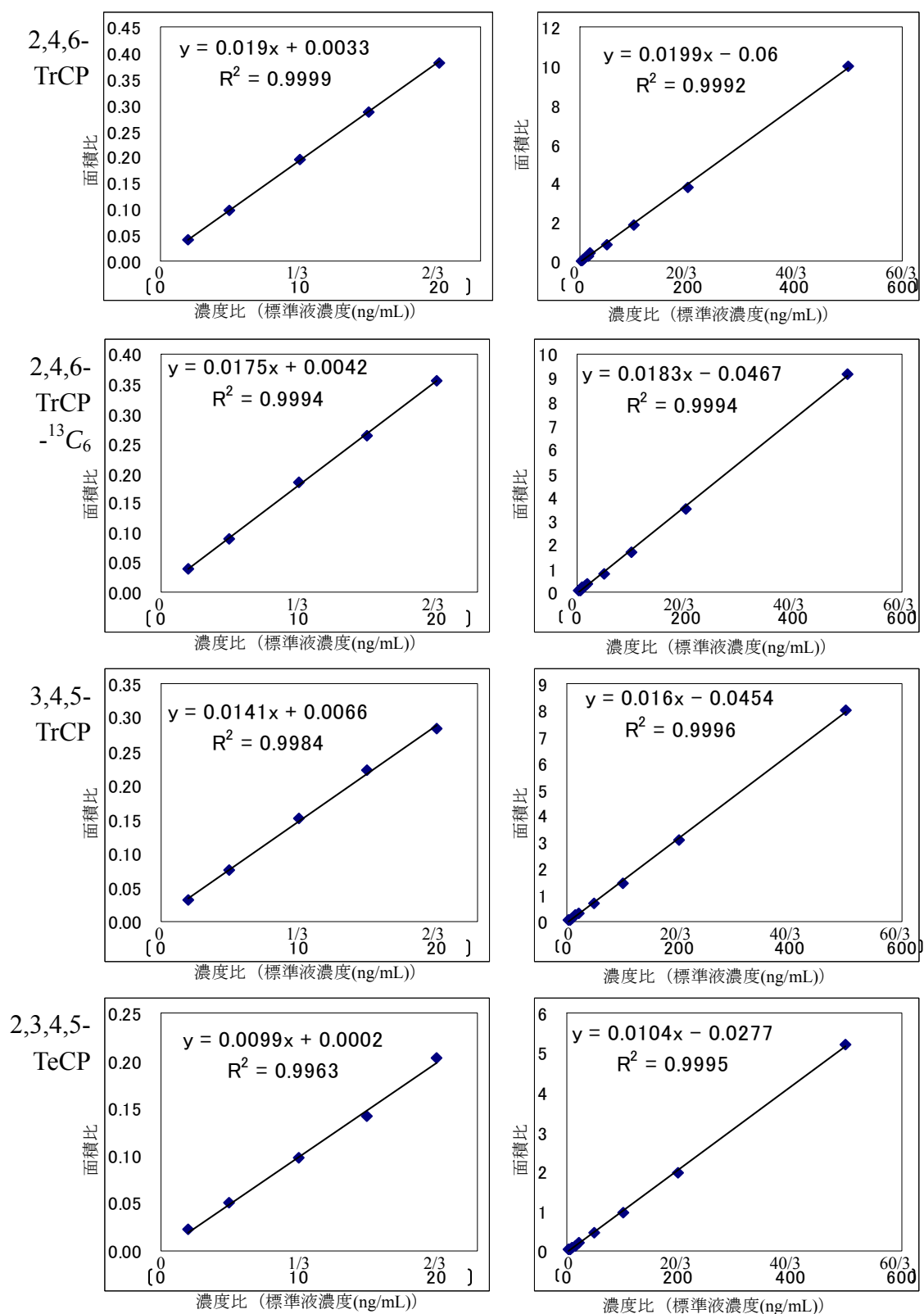


図4-5 ポリクロロフェノール類エチル誘導体化物の検量線 (その5)
(左図：低濃度領域(2 - 20 ng/mL)、右図：全領域(2 - 500 ng/mL))

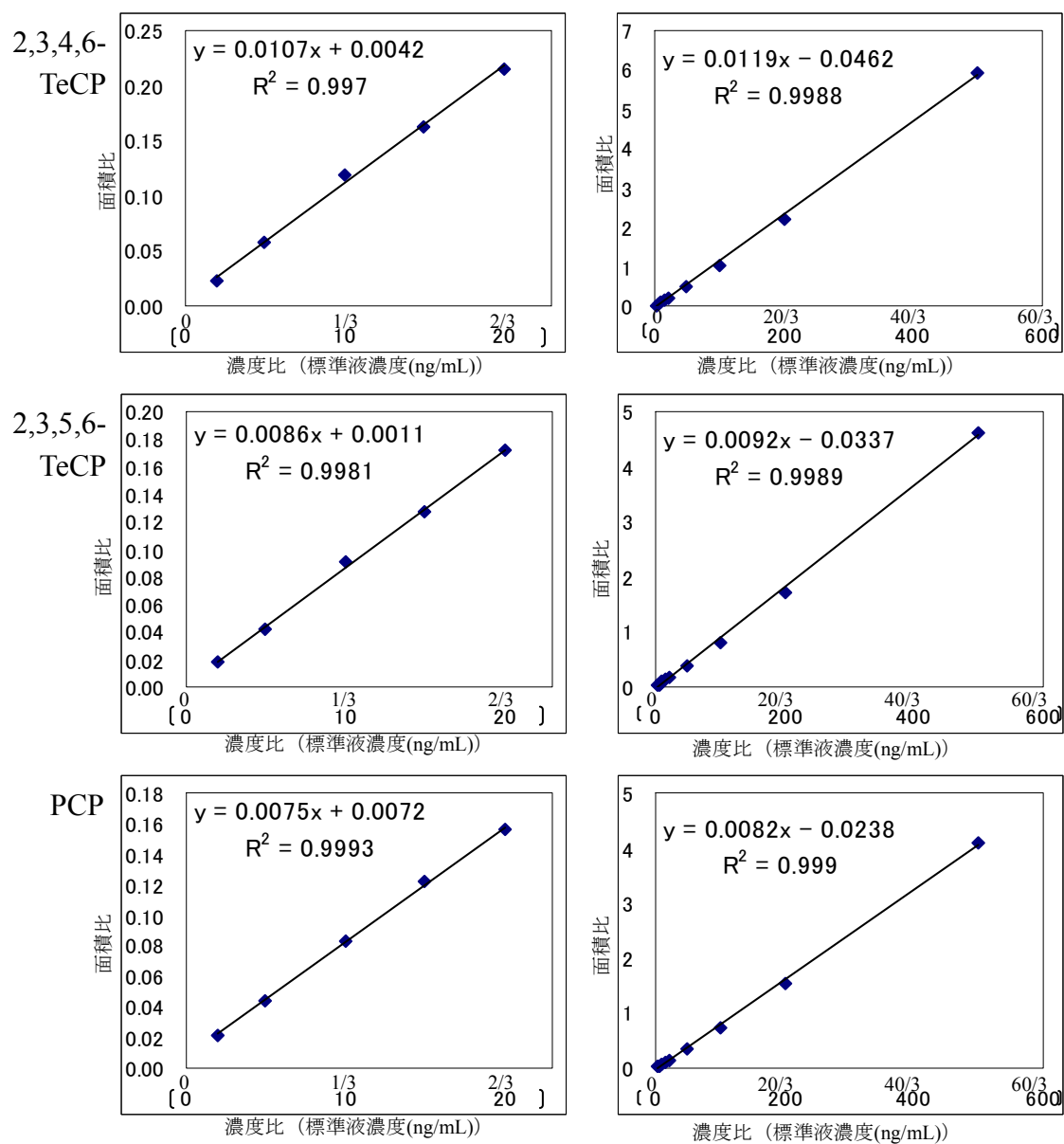


図4-6 ポリクロロフェノール類エチル誘導体化物の検量線（その5）
（左図：低濃度領域(2 - 20 ng/mL)、右図：全領域(2 - 500 ng/mL)）

表5-1 検量線作成用データ一覧（その1）

検量線用 標準液濃度 (C_s) (ng/mL)	応答値 IS* (A_{is}) (m/z 176.1)	応答値 対象物質(A_s)			
		MCP			DCP
		o (m/z 128.0)	m (m/z 128.0)	p (m/z 156.0)	2,3 (m/z 164.0)
2.0	62678	3793	3250	1221	1545
5.0	72815	10596	8464	3072	3000
10	67164	20095	15460	5167	5808
15	69001	30916	23682	8452	8739
20	66583	39952	30499	10630	10988
50	65804	87812	68862	24112	25576
100	75628	222030	171159	59507	65612
200	71379	425122	327184	114002	127943
500	74290	1162011	880078	307387	345425

*: IS濃度 : 30 ng/mL(C_{is})

表5-2 検量線作成用データ一覧（その2）

検量線用 標準液濃度 (ng/mL)	応答値 対象物質(A_s)				
	DCP				
	2,4 (m/z 164.0)	2,5 (m/z 164.0)	2,6 (m/z 164.0)	3,4 (m/z 164.0)	3,5 (m/z 164.0)
2.0	1675	1925	1507	2110	1684
5.0	4079	5124	4563	5699	5152
10	8525	9378	8124	10410	9766
15	13197	14280	12578	15514	14371
20	16850	18084	15847	20231	18693
50	39097	40248	36982	44752	41647
100	98538	100834	93906	111821	106090
200	189156	196290	184957	216083	206496
500	513036	531966	504111	583095	566189

表5-3 検量線作成用データ一覧（その3）

検量線用 標準液濃度 (ng/mL)	応答値 対象物質(A _s)					
	TrCP					
	2,3,4 (m/z 224.0)	2,3,5 (m/z 195.9)	2,3,6 (m/z 195.9)	2,4,5 (m/z 195.9)	2,4,6 (m/z 195.9)	2,4,6(¹³ C ₆) (m/z 203.9)
2.0	264	1391	2227	1980	2543	2437
5.0	725	3487	5565	4766	7106	6536
10	1473	6913	10059	9138	13110	12381
15	2090	9479	14797	13130	19830	18221
20	2743	12450	19020	16858	25426	23597
50	6264	28197	43451	38495	56047	51881
100	16566	71864	105296	97789	137258	128133
200	33934	143988	204555	195029	268790	248626
500	93497	393148	554179	544047	741704	679916

表5-4 検量線作成用データ一覧（その4）

検量線用 標準液濃度 (ng/mL)	応答値 対象物質(A _s)				
	TrCP	TeCP			PCP
	3,4,5 (m/z 195.9)	2,3,4,5 (m/z 231.9)	2,3,4,6 (m/z 231.9)	2,3,5,6 (m/z 231.9)	(m/z 265.9)
2.0	2016	1391	1389	1143	1328
5.0	5519	3655	4159	3037	3248
10	10257	6564	7953	6131	5613
15	15315	9800	11236	8787	8385
20	18927	13536	14354	11482	10377
50	45398	29129	32753	25547	22848
100	111441	72717	79077	61898	56120
200	220860	142155	157710	122923	110003
500	594227	385409	441720	342780	305012

〔マススペクトル〕

検量線用標準液のマススペクトルを図5に示す。なお、塩素数が同じ異性体はスペクトルが類似しているため、代表して1種類のみ掲載した。

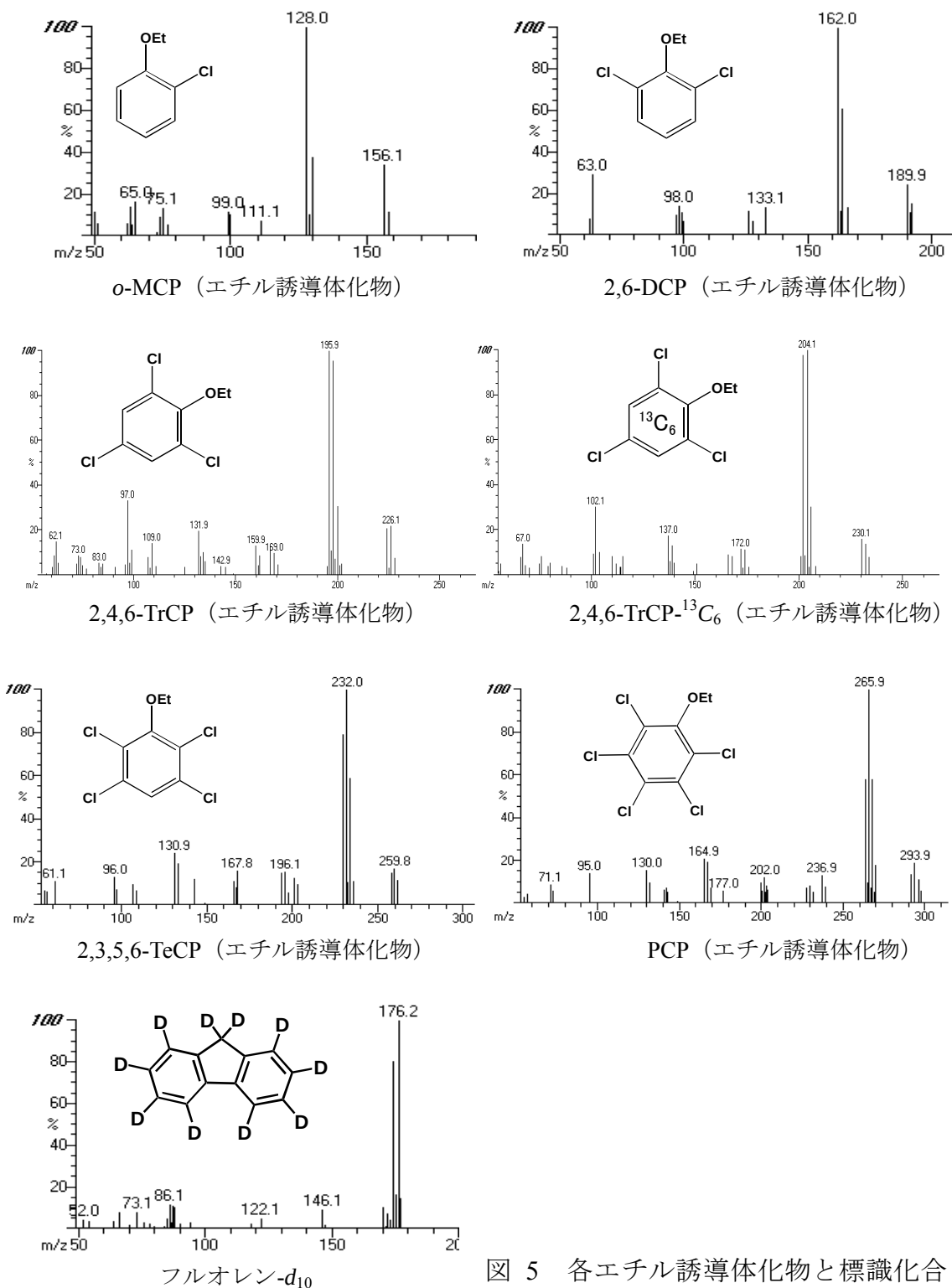


図 5 各エチル誘導体化物と標識化合物のマススペクトル

〔操作ブランク試験〕

ペンタクロロフェノールでMDLレベルのピークが確認されることがあったが、定量値に影響を及ぼすピークは観測されなかった。

※平成22年度化学物質分析法開発調査報告書の2,4,6-トリクロロフェノールの分析法（生物）では、2,4,6-トリクロロフェノールの操作ブランクが検出されたと報告されていた。しかし、その汚染源についての言及はされていなかった。

今回操作ブランクは検出されなかったが、測定の際には確認が必要である。

〔捕集管と溶出溶媒の検討〕

各捕集管に、2,4,6-トリクロロフェノール100 ng（10 µg/mL標準液10 µL）を直接添加して、100 mL/minで30分間窒素ガスを通気した後、各溶媒でバックフラッシュにより溶出した。窒素気流下で濃縮し、ジクロロメタンはアセトンに転溶し、アセトン1 mLとした後、エチル化を行った。

回収率は、100 ng（10 µg/mL標準液10 µL）をアセトン1 mLに添加したものを100%とした時の値である（表6）。

多くの組み合わせで70～80%の回収率であったが、OASIS HLB plusを使用し、ジクロロメタンで抽出する組み合わせのものが、最も高い回収率であった。

表6 捕集管と溶出溶媒の違いによる回収率（添加量 100 ng）

捕集管	溶出溶媒	溶出量 (mL)	平均回収率* (%)	試験 数
なし	アセトン	5**	98.3 (94.1, 102.5)	2
Sep-pak PS-2 plus	アセトン	5	70.6 (61.8 ~ 84.4)	3
		10	77.4 (69.1 ~ 85.6)	3
	ジクロロメタン	10	65.4 (50.6 ~ 77.2)	3
Autoprep EDS-1	アセトン	5	79.5 (66.1, 92.8)	2
	ジクロロメタン	5	78.3 (72.4, 84.1)	2
Sep-pak C18 plus	アセトン	5	83.0 (58.5, 107.5)	2
OASIS HLB plus	ジクロロメタン	5	94.4 (89.3 ~ 103.9)	3
	アセトン	5	77.9 (70.6 ~ 84.1)	3

*：平均回収率のカッコ内は、回収率の最低と最大の範囲。

**：捕集管なしは、初期溶液を100 ng/5 mLとして、濃縮以後の操作を行った。

〔酸化防止剤の検討〕

2,4,6-トリクロロフェノールが大気により酸化されるかどうかを確認したところ、回収率の低下が確認されたので、酸化防止剤の検討を行った（標準液は、捕集管の前段に石英繊維（QW）をつめたチューブをつけ、そこにアセトン溶液で10 µL添加し、通気により気化したポリクロロフェノール類を捕集管で捕集す

るようにした)。

1) 酸化防止剤を使用しない場合

ジクロロメタンで洗浄した捕集管を用いて、添加量10 ng及び100 ngの添加回収試験を行った(表7)。添加量10 ngで55%程度、添加量100 ngで70%弱の回収率であった。

〔捕集管と抽出溶媒の検討〕では、短時間(100 mL/minで30分間)での窒素通気ではあるが、90%以上の回収率であったことを考えると、大気によって酸化されていると考えられた。

表7 酸化防止剤を使用しないときの回収率

添加量 (ng)	検出量平均 (ng)	回収率 (%)	試験 数
無添加	0.15	-	2
10	5.70	55.5	2
		68.1	
100	68.3	(0~5 mL溶出分 67.1) (5~10 mL溶出分 1.1)	2

※100 ngの添加回収試験では、ジクロロメタン5~10 mLの溶出分で、ポリクロロフェノール類が0~5%程度の溶出が認められたため、10 mLで溶出することにした。また、石英繊維には最大で1%程度しか残っていないことも確認した。

2) トコフェロール含浸ろ紙を使用した場合

酸化防止剤としてトコフェロールを用い、捕集管の前段にトコフェロールを含浸させたろ紙セットしたろ紙ホルダーをを接続して、添加回収試験を行った(試験①)。また、トコフェロール含浸ろ紙をポリクロロフェノール類が確実に通過することを確認するため、添加位置の石英繊維(QW)と捕集管の間にも同様に、トコフェロール含浸ろ紙入りのホルダーをを接続した試験も行った(試験②)。

試験①

大気試料 → [含浸ろ紙・QW・カートリッジ] → ミニポンプ

試験②

大気試料 → [含浸ろ紙・QW・含浸ろ紙・カートリッジ] → ミニポンプ

試験①、②ともに、標準液はアセトン溶液でQWに添加した。

それぞれの結果を表8に示す。

試験①では、添加量10 ngでの回収率が良好であるので、2,4,6-トリクロロフェノールが大気によって酸化されていたことが確認できた。また、試験②からは、

2,4,6-トリクロロフェノールが、トコフェロール含浸ろ紙をほとんど通過しないため、採取方法として有効でないことも確認できた。

表8 トコフェロール含浸ろ紙を使用した添加回収率

	添加量 (ng)	検出量平均 (ng)	回収率 (%)		試験数
			¹² C ₆ 体	¹³ C ₆ 体	
-	無添加	1.80	-	-	1
試験①	10	14.10	123	99.2	2
試験②	10	1.97	16.7	0.7	2

3) 酸化防止剤を捕集管に直接含浸させた場合

酸化防止剤としてトコフェロールとアスコルビン酸を直接捕集管に含浸させ、添加回収試験を行った（表9）。どちらも良好な回収率であったが、ポリクロロフェノール類の回収率が、アスコルビン酸(85%, 108% (n=2))の方がトコフェロールの方(75%, 117% (n=2))よりもばらつきが少なかったため、アスコルビン酸含浸の捕集管を用いて大気捕集を行うことにした。

表9 酸化防止剤含浸の捕集管を使用した添加回収率

酸化防止剤	添加量 (ng)	検出量平均 (ng)	回収率 (%)	試験 数
トコフェロール	無添加	N.D.	-	1
	10	11.2	112	2
アスコルビン酸	無添加	N.D.	-	1
	10	9.99	99.9	2

〔添加回収試験〕

標準物質を添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気等採取して測定し、その定量値の差から添加回収率を求めた結果を表10～12に示す。

添加量80 ngでは、ペンタクロロフェノールの回収率がやや低めであったが、全ての物質で、回収率、変動係数ともに良好であった。添加回収試験時（添加量80 ng）のクロマトグラムを図6-1～3に示す。

また高温での添加回収試験は、インキュベーターを使用して36℃の恒温にし、湿度85%で行った。やや回収率が下がる物質もあったが、常温での添加回収試験と同様の結果であった。

表10 ポリクロロフェノール類の添加回収試験結果
(大気試料1 (MDL測定時) : 平均気温28°C、平均湿度71%)

物質名	試料量 (m ³)	試験 数	添加量 (ng)	検出量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
<i>o</i> -MCP	0.144	8	10	8.41	84	4.9
<i>m</i> -MCP	0.144	8	10	8.29	83	5.3
<i>p</i> -MCP	0.144	8	10	8.18	82	7.2
2,3-DCP	0.144	8	10	8.79	88	5.8
2,4-DCP	0.144	8	10	7.72	77	7.7
2,5-DCP	0.144	8	10	8.40	84	6.0
2,6-DCP	0.144	8	10	8.74	87	4.7
3,4-DCP	0.144	8	10	7.86	79	6.5
3,5-DCP	0.144	8	10	8.10	81	5.7
2,3,4-TrCP	0.144	8	10	10.2	102	10
2,3,5-TrCP	0.144	8	10	8.43	84	6.0
2,3,6-TrCP	0.144	8	10	8.33	83	11
2,4,5-TrCP	0.144	8	10	8.39	84	6.6
2,4,6-TrCP	0.144	8	10	8.10	81	6.3
2,4,6-TrCP (¹³ C ₆)	0.144	8	10	8.02	80	6.3
3,4,5-TrCP	0.144	8	10	6.99	70	6.2
2,3,4,5-TeCP	0.144	8	10	7.62	76	6.1
2,3,4,6-TeCP	0.144	8	10	8.16	82	4.9
2,3,5,6-TeCP	0.144	8	10	8.11	81	5.5
PCP	0.144	8	10	6.58	66	7.2

*: 無添加(n=1) は、全ての物質でN.D.であった。

表11 ポリクロロフェノール類の添加回収試験結果
(大気試料2：平均気温22℃、平均湿度62%)

物質名	試料量 (m ³)	試験 数	添加量 (ng)	検出量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
<i>o</i> -MCP	0.144	7	80	77.7	97	6.0
<i>m</i> -MCP	0.144	7	80	74.1	93	6.8
<i>p</i> -MCP	0.144	7	80	77.7	97	6.8
2,3-DCP	0.144	7	80	72.0	90	4.8
2,4-DCP	0.144	7	80	71.6	89	6.9
2,5-DCP	0.144	7	80	69.3	87	5.6
2,6-DCP	0.144	7	80	80.7	101	5.8
3,4-DCP	0.144	7	80	60.7	76	8.0
3,5-DCP	0.144	7	80	70.3	88	7.7
2,3,4-TrCP	0.144	7	80	81.7	102	6.3
2,3,5-TrCP	0.144	7	80	76.7	96	5.8
2,3,6-TrCP	0.144	7	80	69.8	87	6.2
2,4,5-TrCP	0.144	7	80	78.8	98	6.4
2,4,6-TrCP	0.144	7	80	71.3	89	6.5
2,4,6-TrCP (¹³ C ₆)	0.144	7	80	66.0	83	6.6
3,4,5-TrCP	0.144	7	80	63.0	79	5.1
2,3,4,5-TeCP	0.144	7	80	72.0	90	3.7
2,3,4,6-TeCP	0.144	7	80	78.2	98	5.5
2,3,5,6-TeCP	0.144	7	80	75.4	94	3.7
PCP	0.144	7	80	60.6	76	7.9

*: 無添加(n=1) は、3,5-DCPで濃度を算出できないほどのわずかなピークが観測された以外は、全ての物質でN.D.であった。

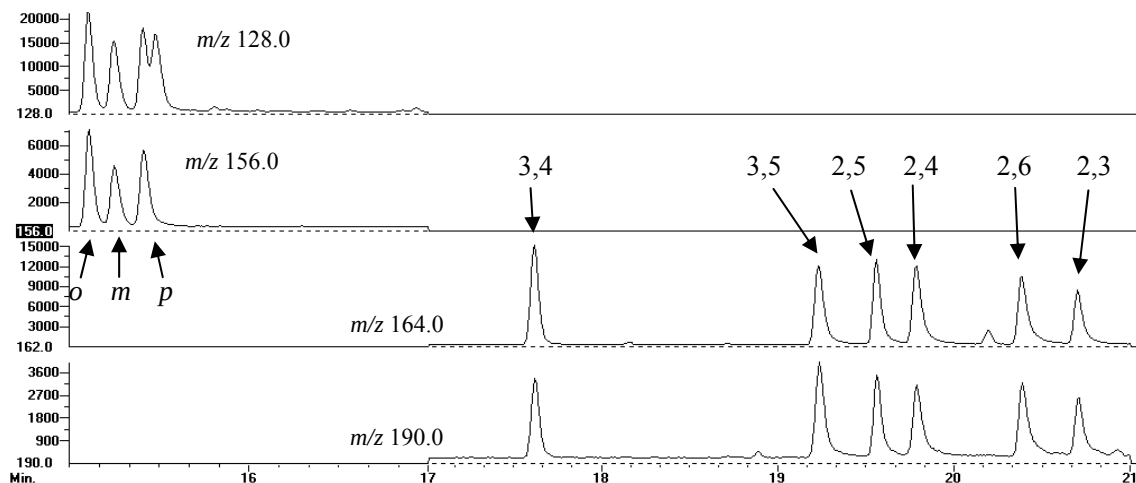


図6-1 添加回収時（大気試料2：添加量80 ng）のGC/MSクロマトグラム（MCP類、DCP類）

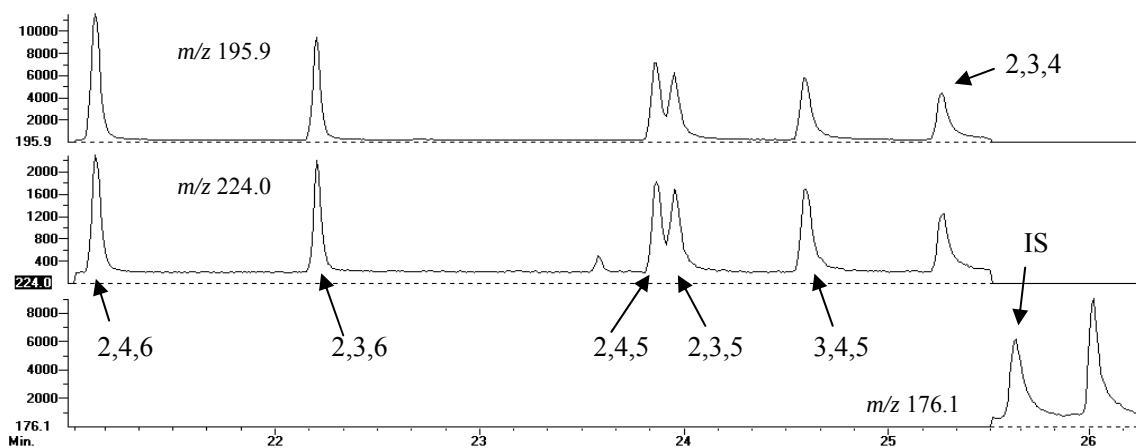


図6-2 添加回収時（大気試料2：添加量80 ng）のGC/MSクロマトグラム（TrCP類）

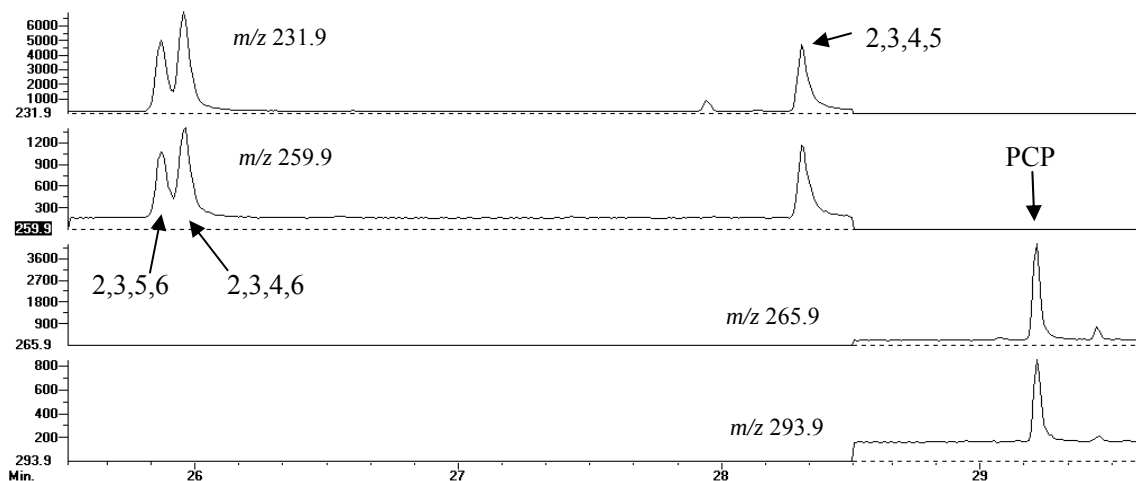


図6-3 添加回収時（大気試料2：添加量80 ng）のGC/MSクロマトグラム（TeCP類、PCP）

表12 ポリクロロフェノール類の添加回収試験結果
(室内 (インキュベーター内) : 温度36°C、湿度85%)

物質名	試料量 (m ³)	試験 数	添加量 (ng)	検出量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
<i>o</i> -MCP	0.144	3	80	71.1	89	5.5
<i>m</i> -MCP	0.144	3	80	72.4	90	5.5
<i>p</i> -MCP	0.144	3	80	68.8	86	7.0
2,3-DCP	0.144	3	80	71.1	89	7.3
2,4-DCP	0.144	3	80	74.0	92	6.4
2,5-DCP	0.144	3	80	67.6	85	7.7
2,6-DCP	0.144	3	80	72.2	90	5.6
3,4-DCP	0.144	3	80	66.7	83	6.4
3,5-DCP	0.144	3	80	68.7	86	7.6
2,3,4-TrCP	0.144	3	80	80.1	100	5.7
2,3,5-TrCP	0.144	3	80	74.4	93	9.3
2,3,6-TrCP	0.144	3	80	68.2	85	7.8
2,4,5-TrCP	0.144	3	80	76.7	96	8.2
2,4,6-TrCP	0.144	3	80	65.3	82	6.3
2,4,6-TrCP (¹³ C ₆)	0.144	3	80	66.2	83	6.4
3,4,5-TrCP	0.144	3	80	70.8	89	7.0
2,3,4,5-TeCP	0.144	3	80	67.1	84	6.2
2,3,4,6-TeCP	0.144	3	80	71.8	90	7.5
2,3,5,6-TeCP	0.144	3	80	72.7	91	8.3
PCP	0.144	3	80	63.0	79	5.4

*: 無添加(n=1) は、全ての物質でN.D.であった。

H25年度調査時(2,4,6-トリクロロフェノールのみ)、次のコメントが寄せられた。カートリッジ捕集状態での試料保全性について、試料保存期間を延長しての保存性試験を実施した。
1週間: 92%、2週間: 84%、3週間: 約80%、4週間: 約70% (2014年度精査等検討会コメント)

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表13に示す。

捕集管にポリクロロフェノール類各20 ngを添加し、大気試料を24時間捕集した捕集管及び試験液を、それぞれ遮光し、冷蔵保存した。

捕集管での保存は、捕集当日の回収率を100%とした時の7日後の残存率が99～116%と良好であった。試験液は69～99%であり、塩素数が多くなるほど保存性が悪いという傾向が見られた。後述の検量線用標準液の保存性を考慮すると、試験液は調製後速やかに測定するのが望ましいと考えられる。

1週間後の検量線用標準液の残存率は、調製直後のものを100%とした時の残存率である。100 ng/mL以下のものの多くが80%台であり、保存性が非常に悪かった。物質によっては、反応副生成物あるいは分解物と考えられるピークの重なりが、翌日でも検出されてくるものもある(図7-1～2)。そのため、検量線用標準液を測定毎に調製する必要がある。

表13 ポリクロロフェノール類の保存性試験結果

試料	添加濃度	回収率(残存率)(%)	
		当日	7日
捕集管	20 ng	-	60～86 (99～116) ^{*1}
試験液	20 ng	59～81	41～80 (69～99) ^{*1}
検量線用標準液	2～100 ng/mL	-	(62～144) ^{*2}
	200～500 ng/mL	-	(92～111) ^{*2}

*1: 捕集管及び試験液のカッコ内は当日の回収率を100%とした時の残存率

*2: 検量線用標準液は、調製直後のものを100%とした時の残存率

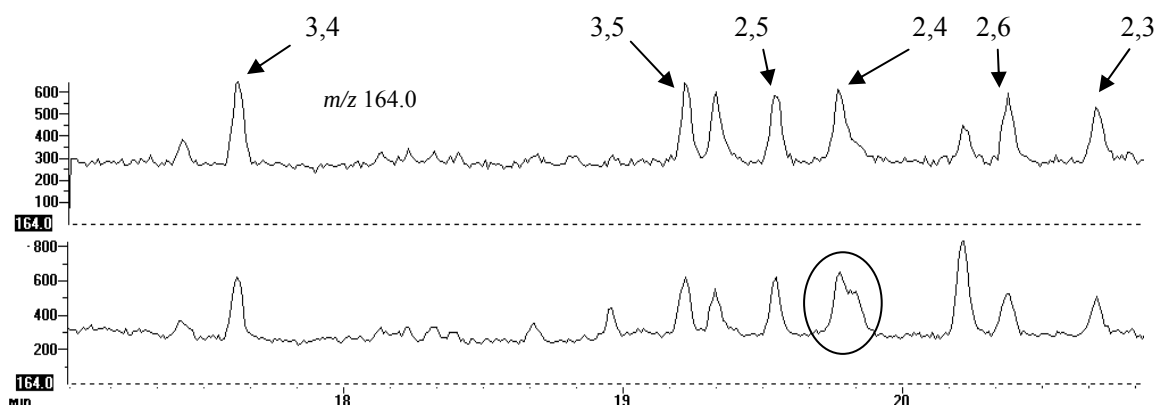


図7-1 検量線用標準液のGC/MSクロマトグラム(DCP類(エチル誘導体化物))
(m/z 164.0、2.0 ng/mL) (上段) 調製当日、(下段) 調製翌日

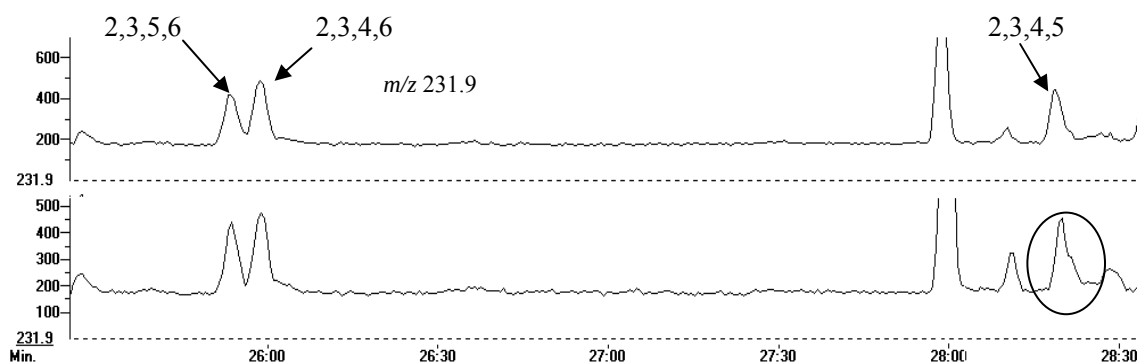


図7-2 検量線用標準液のGC/MSクロマトグラム（TeCP類（エチル誘導体化物））
（ m/z 231.9、2.0 ng/mL） （上段）調製当日、（下段）調製翌日

〔破過試験〕

【捕集管の調製】 のとおり調製した捕集管を2つ連結し、添加回収試験と同様に、500 ngまたは1000 ngを添加し、それぞれのカートリッジからの回収率を測定した。添加量1000 ngの試料は、誘導体化反応を行った溶液からヘキサン2 mLで抽出を行い、内標準液を60 μ L加えて500 ng/mLの試験液として測定し、回収率を算出した。

それぞれ1段目からは70～100%回収されたが、2段目からの回収は1%未満であった。このことから、今回の検量線の範囲内（2～500 ng/mL、最終液量1 mL）での破過は無いと考えられる。

しかし、クロロフェノール類の回収率が100%前後だったのに対し、塩素数が増えるにつれて、ポリクロロフェノール類の回収率が低くなっていった（表14）。通常の添加回収試験では、各物質とも良好な回収率を得られていたことと、大気ではなく窒素を24時間通気した500 ng添加の添加回収でも同様の結果が得られたことから、それぞれの物質の安定性によるものであると考えられる。

表14 大量添加回収の回収率（破過試験実施時）

物質名	回収率 (%)	
	500 ng添加	1000 ng添加
MCP	89～109	91～109
DCP	83～109	82～106
TrCP	82～ 91	77～ 90
TeCP	85	78
PCP	76	67

〔クロロナフタレン類及びジクロロナフタレン類との分離確認〕

トリクロロフェノール類のエチル誘導体化物の基準ピークとなる質量数 m/z 196は、ジクロロナフタレン類の分子イオンピーク（基準ピーク）と同じである（図8）。また、同様にクロロナフタレン類とジクロロフェノール類のエチル誘導体化物の基準ピークとなる質量数も同じである。今回の測定法では、クロロナフタレン類やジクロロナフタレン類も捕集される可能性があるため、それぞれの保持時間を確認した。

ジクロロナフタレン類には10種の異性体があるが、そのうち入手可能であった5種類（1,2-; 1,4-; 1,5-; 1,8-; 2,7-）と、1-クロロナフタレン中に不純物として存在するジクロロナフタレン類について、保持時間を確認した（図9）。

2,3,4-トリクロロフェノールのエチル誘導体化物がジクロロナフタレン類と保持時間が重なる。そのため、2,3,4-トリクロロフェノールのみ、他のトリクロロフェノール類と定量イオン、確認イオンを逆にした。

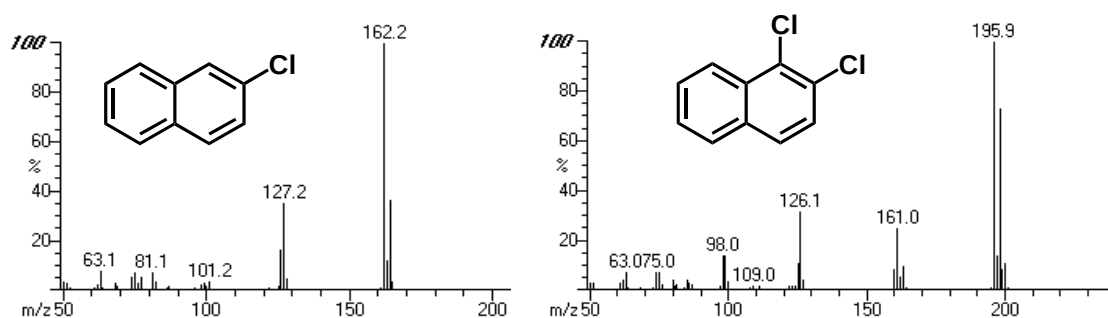


図8 2-クロロナフタレンと1,2-ジクロロナフタレンのマスペクトル
（他の異性体も類似のスペクトルを示すため、省略する。）

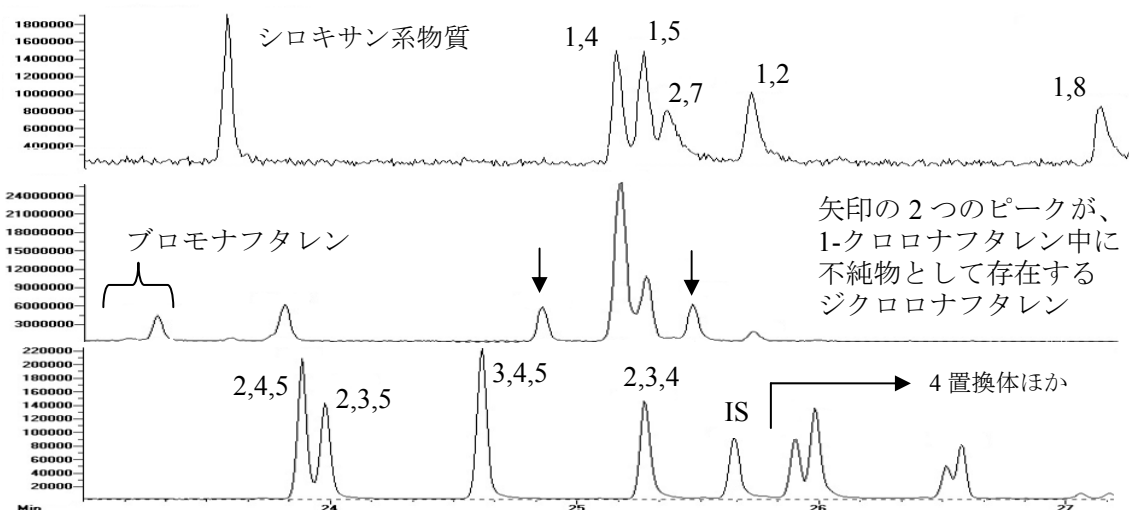


図9 （上段）ジクロロナフタレン類5種、（中段）1-クロロナフタレン中の不純物部分、（下段）ポリクロロフェノールエチル誘導体化物（一部）、それぞれのGC/MSクロマトグラム

同様にクロロナフタレン類についても、保持時間を確認した（図10）。

2,3-ジクロロフェノールのエチル誘導体化物がクロロナフタレン類と保持時間が重なった。しかし、2,3-ジクロロフェノールの m/z 190のクロマトグラム（図11）では、近くに反応副生成物と考えられるピークがいくつかあり、低濃度の定量には向かないと考えられたため、定量イオンの変更は行っていない。そのため、環境測定の際には、クロマトグラムのピーク形状に細心の注意を払い、ピーク形状が標準液と異なり肩があったり、ピーク幅が広く見えたりする時は、クロロナフタレン類の存在が考えられるため、参考値とすることが良いと考えられる。

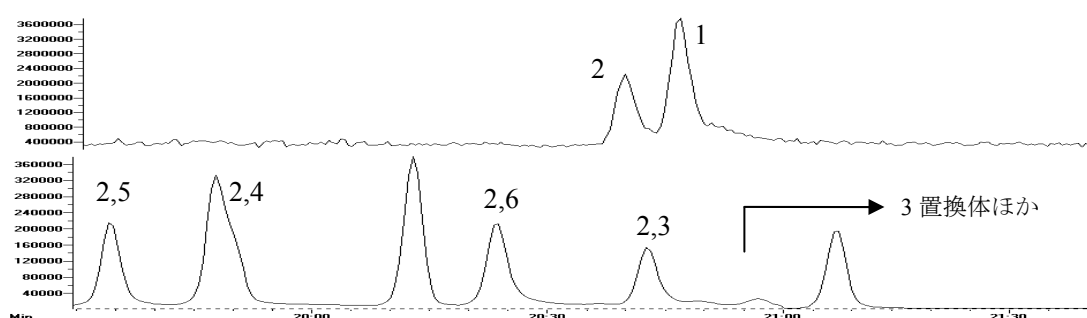


図10 （上段）クロロナフタレン類2種、（下段）ポリクロロフェノールエチル誘導体化物（一部）、それぞれのGC/MSクロマトグラム

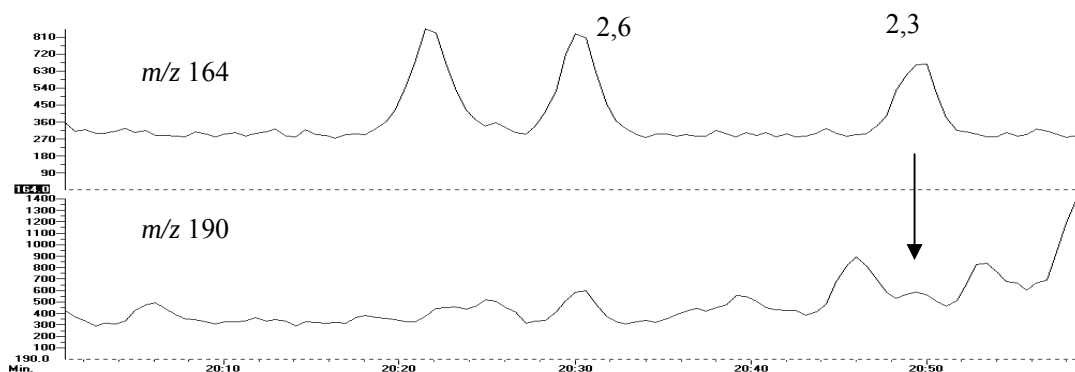


図11 2,3-DCPエチル誘導体化物のGC/MSクロマトグラム(5.00 ng/mL)

今回の分析法にのっとり、クロロナフタレン類及びジクロロナフタレン類の添加回収をそれぞれの混合物で行ったところ、クロロナフタレン類とジクロロナフタレン類ともに約5割以上の回収率であった（表15）。このことから、2,3-ジクロロフェノールの測定には注意が必要であると考えられる。

表15 クロロナフタレン類の添加回収率

物質名	測定値 (ng)		回収率 (%)
	無添加 (n=1)	添加(20 ng) (n=3)	
2-クロロナフタレン	N.D.	12.9	64
1-クロロナフタレン	N.D.	14.1	71
1,4-ジクロロナフタレン	N.D.	13.4	67
1,5-ジクロロナフタレン	N.D.	14.4	72
2,7-ジクロロナフタレン	15.9	41.6	128
1,2-ジクロロナフタレン	N.D.	12.9	64
1,8-ジクロロナフタレン	N.D.	9.4	47

〔他の誘導体化物等のGC/MSでの異性体分離について〕

誘導体化法としては、エチル化の他にアセチル化、トリメチルシリル(TMS)化及びペンタフルオロベンジルブロミド(PFBBBr)による誘導体化を検討した。さらに、誘導体化しないフェノール体も含め、GC/MSでの分離を検討した。ここでは、先に入手できたクロロフェノール類とジクロロフェノール類の分離を確認した後、使用カラムを限定してトリクロロフェノール類及びテトラクロロフェノール類について分離を確認した。なお、各カラムは30 m×0.25 mm×0.25 µmのものを使用して確認を行った。

表16に示したように、まず1～2置換体では、「DB-1msでのPFBBBr誘導体化物」と「Rtx-5MSでのエチル誘導体化物」での全ての異性体の分離が確認できた。誘導体化の簡便性を考え、先にエチル誘導体化物について3～4置換体の分離を試したところ、「Rtx-5msでのエチル誘導体化物」は全異性体がほぼ分離できることが確認できたため、誘導体化をエチル化で行うことに決定した。

参考に、フェノール体及び各誘導体化物のRtx-5MSでの分離を示すGC/MSクロマトグラムと、2,4,6-トリクロロフェノール及び各誘導体化物のマススペクトルを図12～20に示す。各異性体の確認を行ったものについては、各図中に示した。

なお、各クロマトグラムは、フェノール体とエチル誘導体化物は40°C（1 min 保持）から5°C/minで昇温したもので、アセチル、TMS及びPFBBBrの各誘導体化物は、40°C（2 min保持）から10°C/minで昇温した時のクロマトグラムである。

表16 ポリクロロフェノールの異性体分離

使用カラム	DB-1ms		Rtx-5MS				Rtx-50	
	MCP	DCP	MCP	DCP	TrCP	TeCP	MCP	DCP
フェノール体	×	×	×	×	×	×	○	×
アセチル化	○	×	○	×	○	○	○	×
TMS化	○	×	○	×	○	○	×	×
PFBBr誘導体化	○	○	○	×	○	○	○	×
エチル化	×	○	○	○	○	○	○	×

○：全異性体がほぼ分離できる ×：分離できない異性体がある

エチル誘導体化物は、トリクロロフェノール類とテトラクロロフェノール類でベースライン分離まではいかないものの、全ての誘導体化物でほぼ分離ができた。ただ他の誘導体化物にくらべて、全体的にそれぞれの異性体同士の保持時間の差が広がる傾向が見られ、同時分析をする際には、チャンネルの切り替え等注意が必要である。

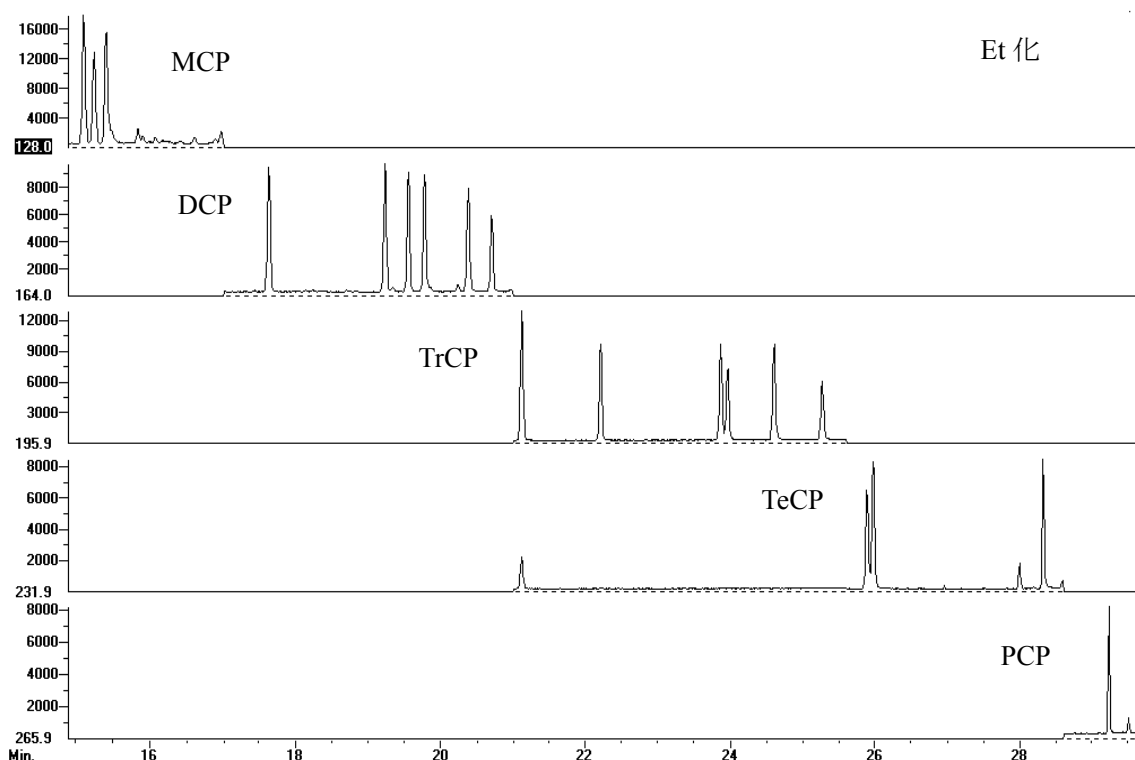


図12 エチル誘導体化物のRtx-5MSによる分離

未誘導体化のフェノール体は、基準ピークが m/z 196 [M]であり、各置換数の異性体の分離もできず、さらに多くの物質でピークがテーリングしていた。

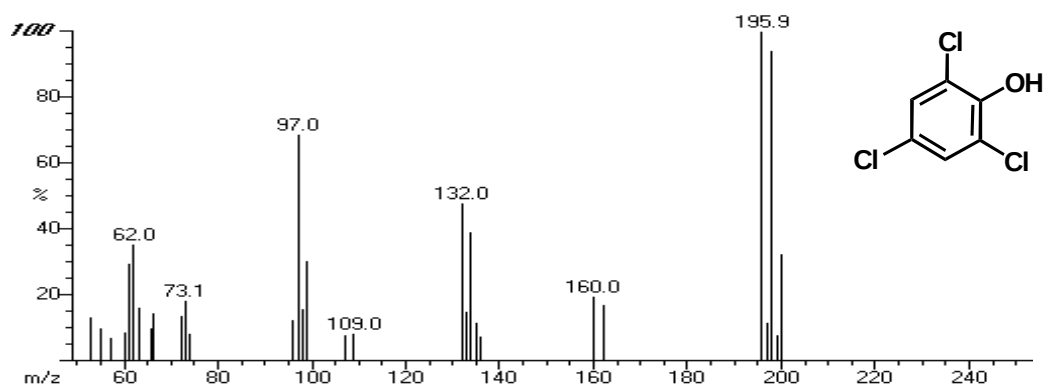


図13 2,4,6-TrCP (未誘導体化) のマススペクトル

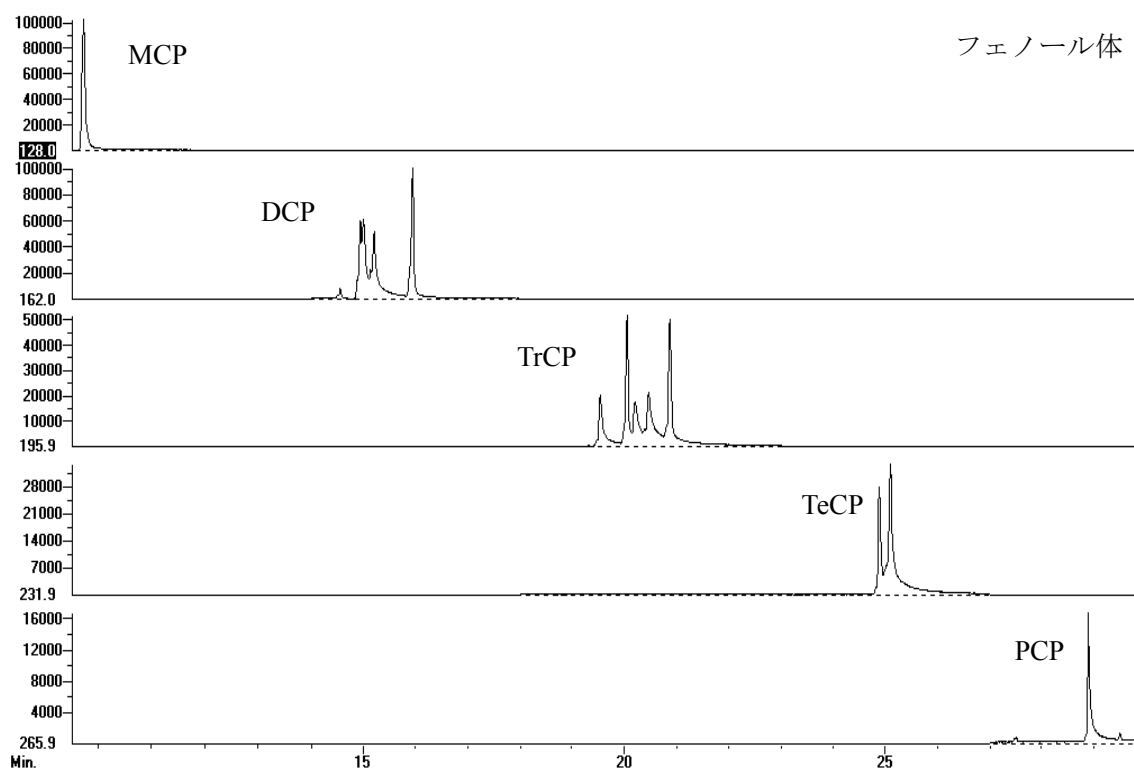


図14 フェノール体 (未誘導体化) のRtx-5MSによる分離

アセチル誘導体化物の基準ピークはアセチルが脱離して水素になった m/z 196[フェノール体のM]であった。各異性体の分離は、2置換体の2,4-及び2,5-ジクロロフェノールが、今回検討した3種類のカラムでの分離はできなかった。

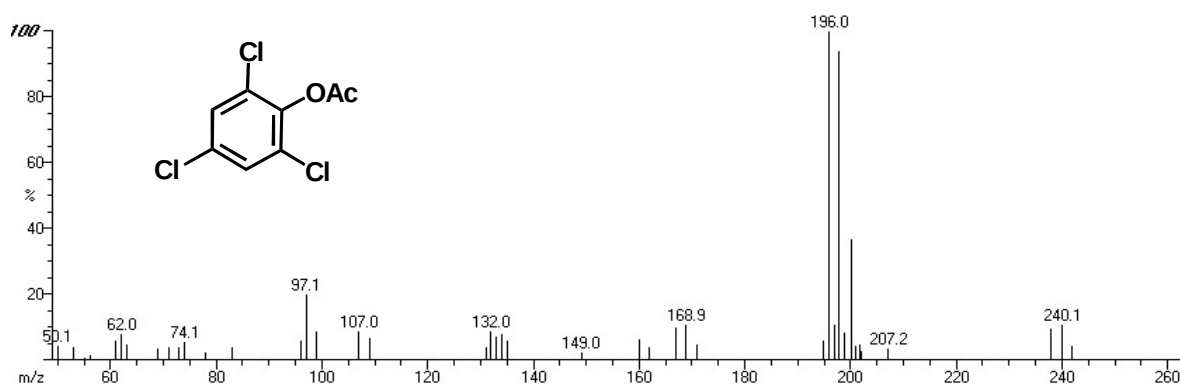


図15 2,4,6-TrCP（アセチル誘導体化物）のマススペクトル

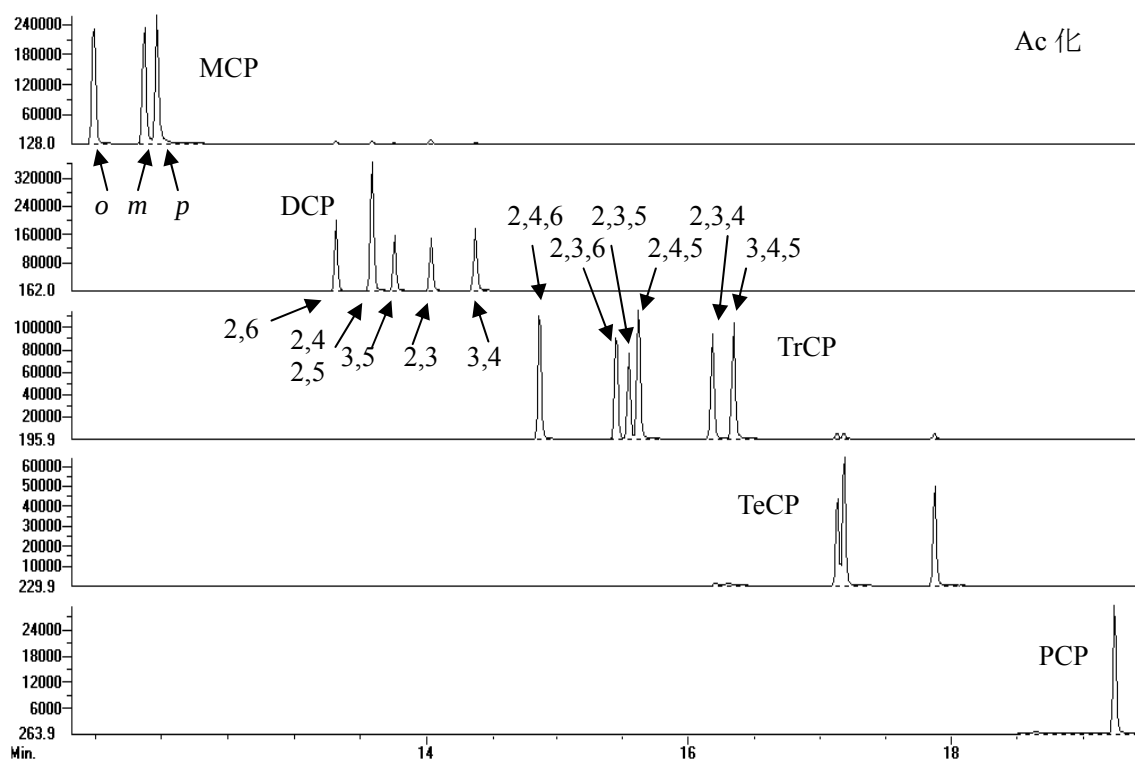


図16 アセチル誘導体化物のRtx-5MSによる分離

TMS誘導体化物の基準ピークは m/z 253[M-Me]であり、TMS基からメチル基が一つ脱離したものである。今回検討した誘導体化法における各異性体の分離は、1置換体及び3～4置換体については今回検討を行った3種類のカラムで全異性体をベースライン分離できたが、2置換体については、2,3-及び3,4-ジクロロフェノールは各カラムとも分離できたが、2,6-ジクロロフェノールはどのカラムでも分離することができなかった。

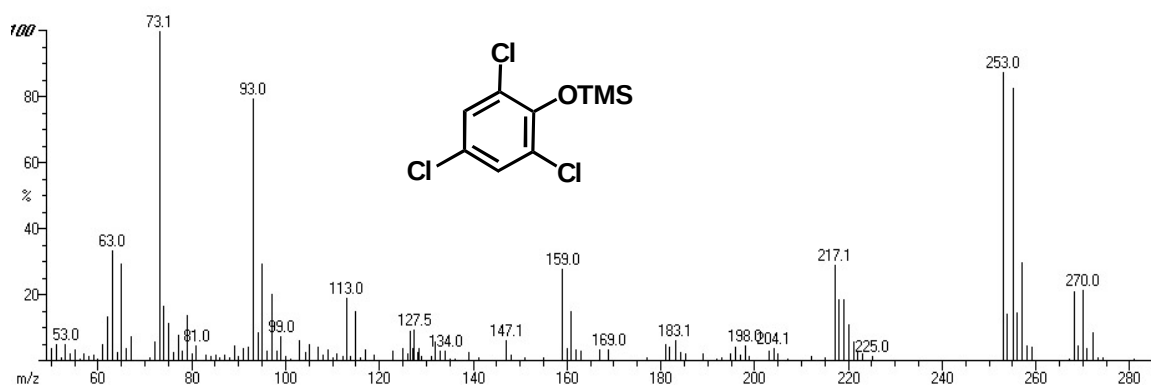


図17 2,4,6-TrCP (TMS誘導体化物) のマススペクトル

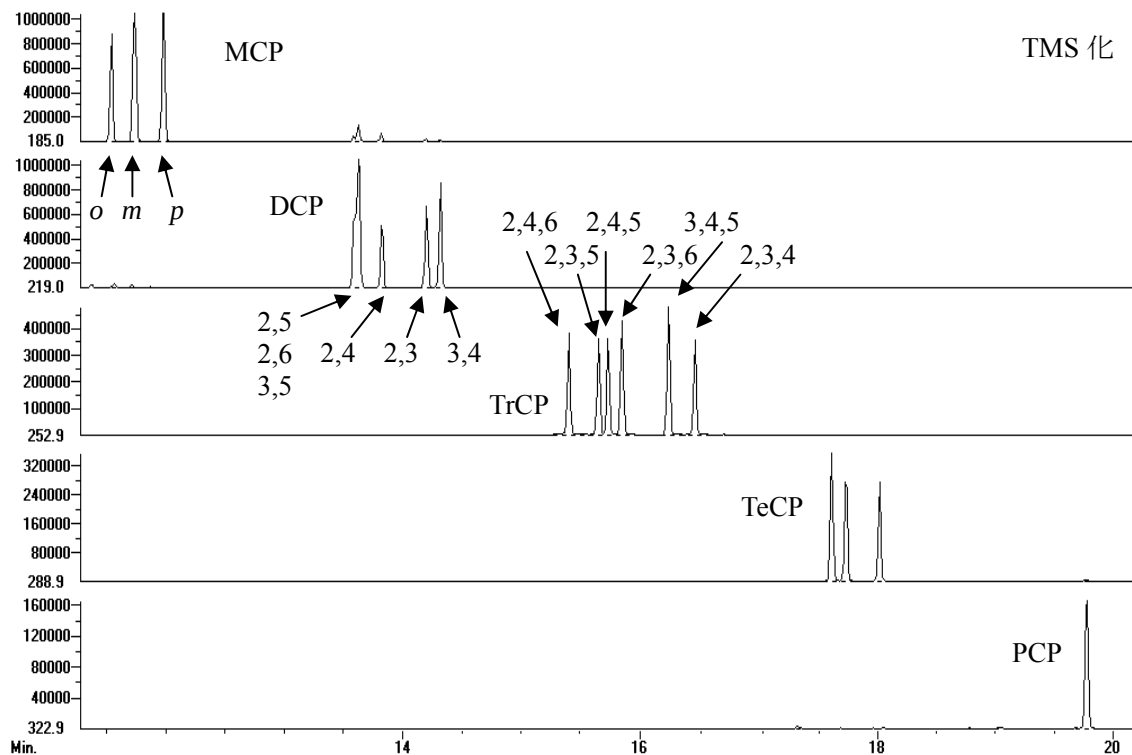


図18 TMS誘導体化物のRtx-5MSによる分離

PFBBBr誘導体化物の基準ピークは、ペンタフルオロベンジル基の m/z 181であり、非常に強度があるが、反応副生成物も同様の m/z を示すので、分離確認等は分子イオンピークの m/z 378[M]で行った。各異性体の分離は、DB-1msカラムでは1置換、2置換体ともほぼ分離できていた。しかし、誘導体化がより簡便であるエチル誘導体化物が、3置換体及び4置換体ではほぼ分離できることが確認できたため、追加の検討は行わなかった。参考に、Rtx-5MSで分離を確認したところ、2,4-と3,5-ジクロロフェノール及び2,3,4-と3,4,5-トリクロロフェノールの分離ができなかった。

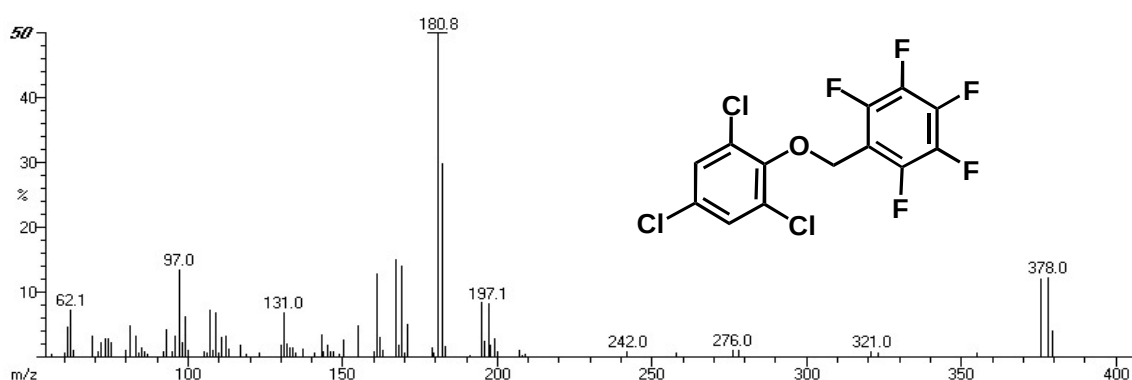


図19 2,4,6-TrCP (PFBBBr誘導体化物) のマスペクトル
(基準ピーク(m/z 181)が大きいため、縦軸を2倍に拡大)

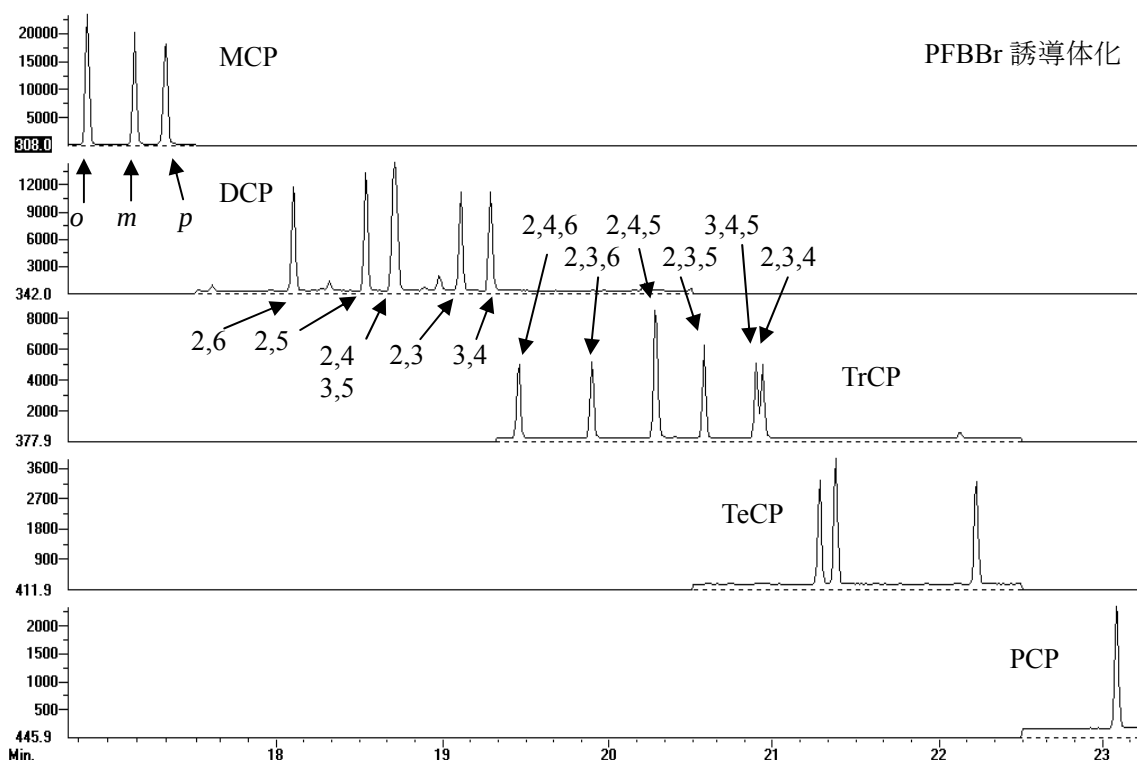


図20 PFBBBr誘導体化物のRtx-5MSによる分離

〔環境試料の分析〕

本分析法により、川崎市公害研究所（旧研究所）で大気を測定した結果は、*m*-クロロフェノールで12 ng/m³が観測された他、2,4-ジクロロフェノール、3,5-ジクロロフェノール、2,3,6-トリクロロフェノール及び2,4,6-トリクロロフェノールでピークが観測されたことがあったが、全てMDL未満であった。

環境試料測定時のクロマトグラム例を図21～22に示す。

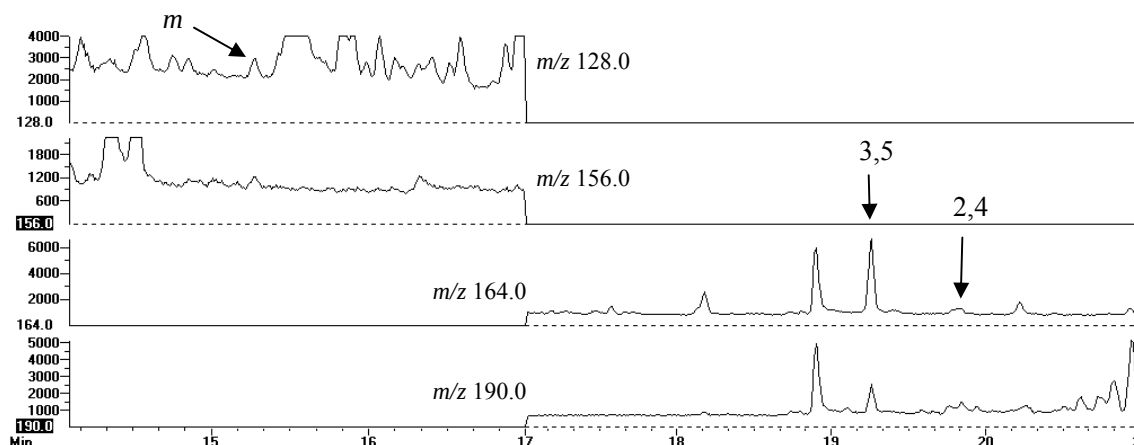


図21-1 環境試料のGC/MSクロマトグラム例1-1

(*m*-MCP、3,5-DCP、2,4-DCP及び2,3,6-TrCP観測時のMCP類、DCP類)

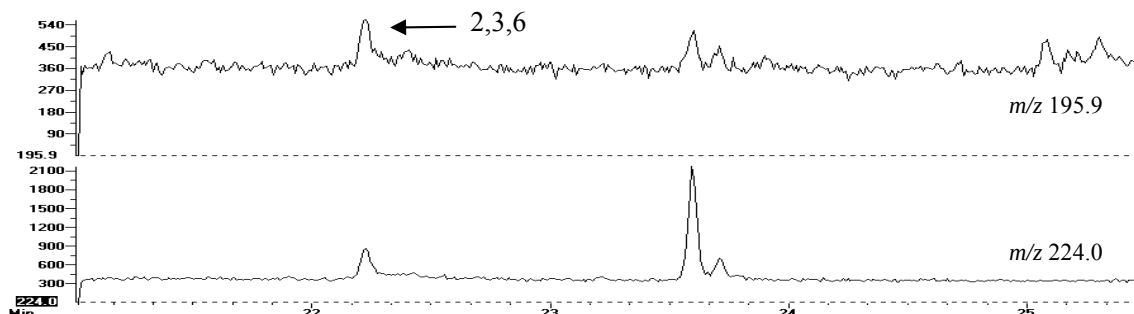


図21-2 環境試料のGC/MSクロマトグラム例1-2

(*m*-MCP、3,5-DCP、2,4-DCP及び2,3,6-TrCP観測時のTrCP類)

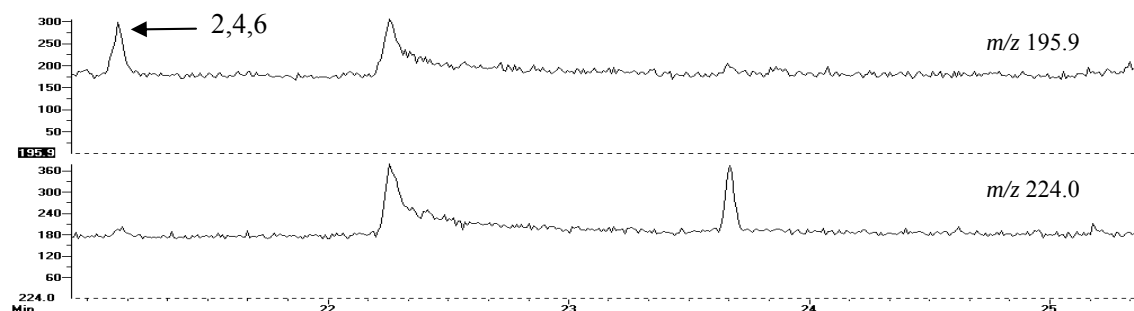


図22 環境試料のGC/MSクロマトグラム例2 (2,4,6-TrCP観測時のTrCP類)

(参考) LC/MS/MSでの分析について

2,4,6-トリクロロフェノールは、LC/MS/MSでも定量下限値がGC/MSの数倍程度で、誘導体化せずに分析を行える。しかし、トリクロロフェノール類の異性体6種の分離は行えなかった。ここでは、2,4,6-トリクロロフェノールのみの分析について記述する。

§1 分 析 法

(1) 分析法の概要

GC/MS法でのジクロロメタン抽出液を、窒素気流下で濃縮しながらアセトニトリルに転溶する。アセトニトリルで定容した後、LC/MS/MS(ESI-negative, SRM)で分析する。

(2) 試薬・器具

【試薬】 (LC/MS/MS法のみに必要なもの) (注2 (GC/MS法参照))

アセトニトリル : LC/MS用ハイパーグレード メルク製

精製水 : 蒸留水 LC/MS用 関東化学製

酢酸アンモニウム : 特級 和光純薬工業製

【標準液の調製】

〔標準液〕

GC/MS法の標準原液を使用する。

〔検量線用標準液〕

標準原液をアセトニトリルで順次希釈し、10～1000 ng/mLの検量線用標準液を調製する。

【器具】 (LC/MS/MS法のみに必要なもの)

スピッツ管 (10 mL)

(3) 分析法

【捕集管の調製】 【試料の捕集方法及び保存】

GC/MS法に準じて行う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

試料を採取した捕集管を、ジクロロメタン10 mLで通気方向と逆方向に通液し、スピッツ管に溶出する。その溶出液を窒素気流下で0.5 mLまで濃縮した後、アセトニトリル1 mLを加える。再び窒素気流下で0.5 mLまで濃縮した後、アセトニトリルを加え、正確に1 mLとし、これを試験液とする。

【空試験液の調製】

【捕集管の調製】 のとおり調製した捕集管を試験液と同様に処理し、空試験液（操作ブランク）として分析する。

【測定】

〔LC/MS条件〕

〔LC条件〕

使用機種 : Prominence20A 島津製作所製

カラム : Waters Atlantis T3 2.1×150 mm, 3 μm

溶離液 : A : 10 mmol/L酢酸アンモニウム水溶液 B : アセトニトリル

0 → 8 min A:70 → 10 B:30 → 90 linear gradient

8 → 14 min A:B = 10:90

14 → 15 min A:10 → 70 B:90 → 30 linear gradient

15 → 20 min A:B = 70:30

流量 : 0.2 mL/min

試料注入量 : 10 μL

カラム温度 : 40℃

〔MS条件〕（注11）

使用機種 : API3200 AB SCIEX製

イオン化法 : ESI(-)

定量イオン : 194.8>123.0

カーテングス (CUR) : 10.0 psi

イオンスプレー電圧 (IS) : -4000 V

プローブ温度 (TEM) : 400 °C

コリジョンガス (CAD) : 6 psi

イオンソースガス 1 : 80 psi

イオンソースガス2 : 80 psi

〔検量線〕

検量線用標準液10 μLをLC/MS/MSに注入して分析する。各濃度に対して得られたピーク面積から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液10 μLをLC/MS/MSに注入して分析する。得られた物質のピーク面積を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

大気試料中の2,4,6-トリクロロフェノール濃度 $C(\text{ng}/\text{m}^3)$ は、次式により算出する。

$$C = (W - W_b) \times v \times (101/P) \times (273 + t) / \{V \times (273 + 20)\}$$

C : 大気試料中2,4,6-TrCPの濃度 (ng/m^3)

W : 検量線から求めた試験液中の2,4,6-TrCP濃度 (ng/mL)

W_b : 検量線から求めた空試験液中の2,4,6-TrCP濃度 (ng/mL)

v : 最終液量 (mL) (この分析法の場合は、 $v=1$)

t : 捕集時の平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)

V : 試料量 (m^3)

P : 捕集時の平均気圧 (kPa)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$V = 0.144 (\text{m}^3)$$

$$v = 1.00 (\text{mL})$$

即ち、

$$C = (W - W_b) \times (101/P) \times (273 + t) / 42.19$$

である。

〔装置検出下限値(IDL)〕

本分析法に用いたLC/MS/MSのIDLを表17に示す(注12)。

表17 IDLの算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (m^3)	最終液量 (mL)	IDL試料換算値 (ng/m^3)
2,4,6-TrCP	4.8	0.144	1	33

〔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18に示す(注13)。

表18 MDL及びMQL算出の結果

物質名	媒体名	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
2,4,6-TrCP	大気	0.144	1	64	170

注 解

(注11) MS条件は本測定に使用した、AB SCIEX製API3200特有のものである。
また同機種でも、測定前に条件の最適化を行うこと。

(注12) 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（表19）。また、その時得られたクロマトグラムを図23に示す。

表19 IDLの算出

物質名	2,4,6-トリクロロフェノール
試料量 (m ³)	0.144
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	10.0
装置注入量 (μL)	10.0
結果 1 (ng/mL)	9.48
結果 2 (ng/mL)	10.7
結果 3 (ng/mL)	8.91
結果 4 (ng/mL)	12.2
結果 5 (ng/mL)	12.5
結果 6 (ng/mL)	10.4
結果 7 (ng/mL)	10.1
平均値 (ng/mL)	10.74
標準偏差 (ng/mL)	1.28
IDL (ng/mL) *	4.8
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	33
S/N 比	11
CV (%)	12

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

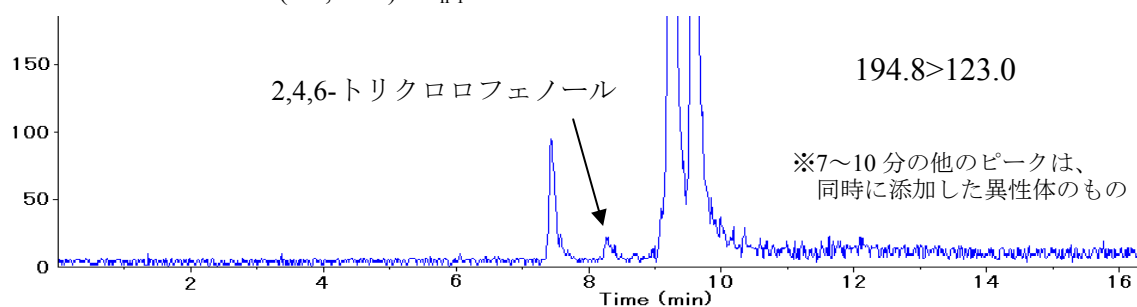


図23 IDL測定時 (10.0 ng/mL) のLC/MS/MSクロマトグラム

(注13) 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）をもとに算出した（表20）。また、その時得られたクロマトグラムを図24に示す。

表 20 MDL 及び MQL の算出

物質名	2,4,6-トリクロロフェノール
試料	大気
試料量 (m ³)	0.144
標準添加量 (ng)	25.0
試料換算濃度 (ng/m ³)	174
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	25.0
装置注入量 (μL)	10.0
操作ブランク平均 ^{*1}	N.D.
無添加平均 (ng/m ³) ^{*2}	N.D.
結果 1 (ng/m ³)	160
結果 2 (ng/m ³)	158
結果 3 (ng/m ³)	184
結果 4 (ng/m ³)	183
結果 5 (ng/m ³)	198
結果 6 (ng/m ³)	177
結果 7 (ng/m ³)	156
結果 8 (ng/m ³)	197
平均値 (ng/m ³)	176.6
標準偏差 (ng/m ³)	16.95
MDL (ng/m ³) ^{*3}	64
MQL (ng/m ³) ^{*4}	170
S/N 比	12
CV (%)	9.6

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

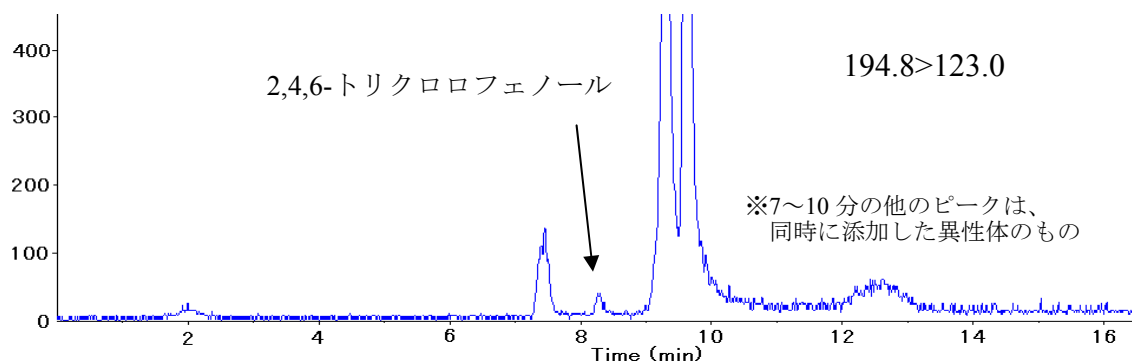


図24 MDL試験試料（大気）のLC/MS/MSクロマトグラム

§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25に示す。

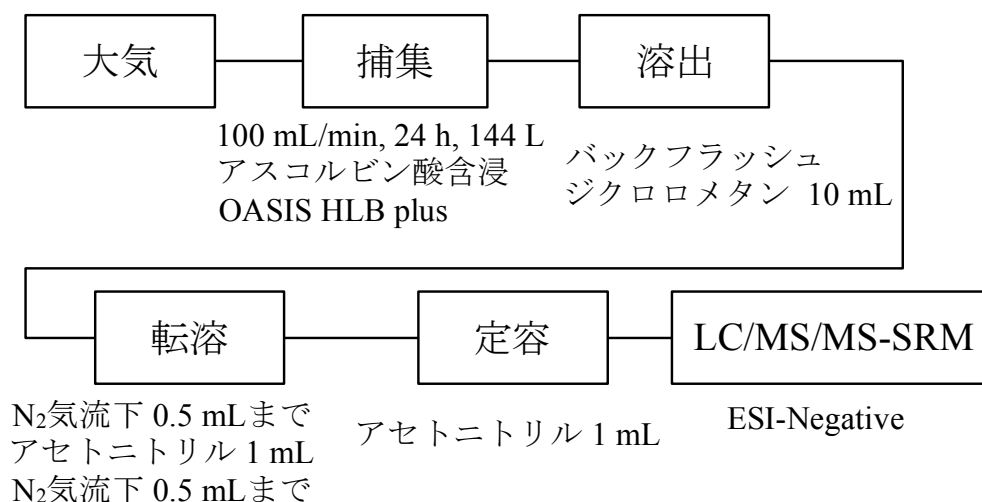


図25 分析法のフローチャート（上段はGC/MS法と同じ）

〔検量線〕

検量線を図26に、検量線作成用データを表21に示す。

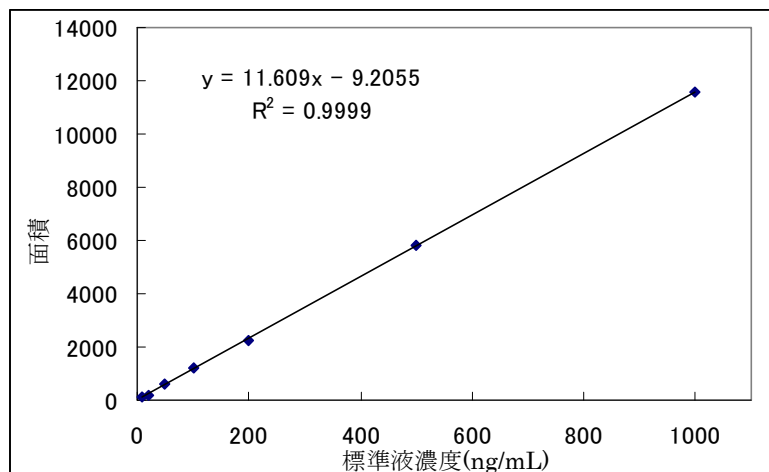


図26 検量線

表21 検量線作成用データ一覧

標準液濃度 (ng/mL)	応答値
10	130
20	209
50	582
100	1190
200	2230
500	5820
1000	11600

〔マススペクトル〕

検量線用標準液のマススペクトルを、図27-1～27-2に示す。

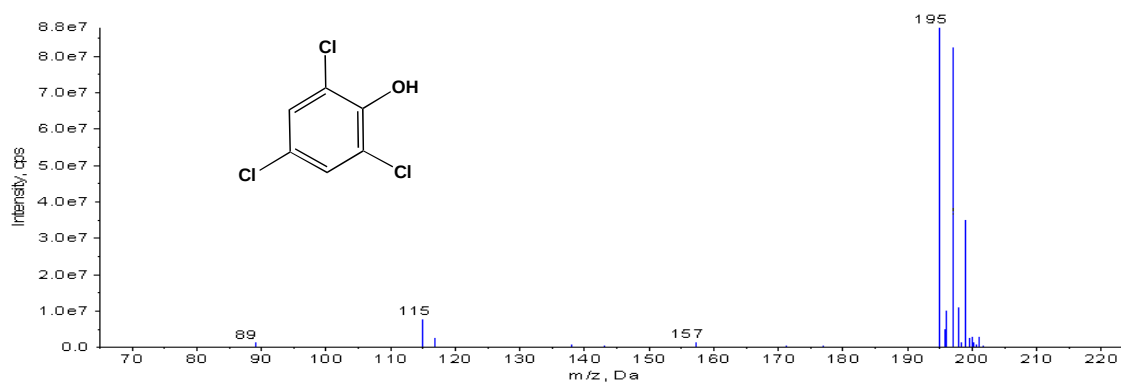


図27-1 2,4,6-トリクロロフェノールのLC/MSスペクトル

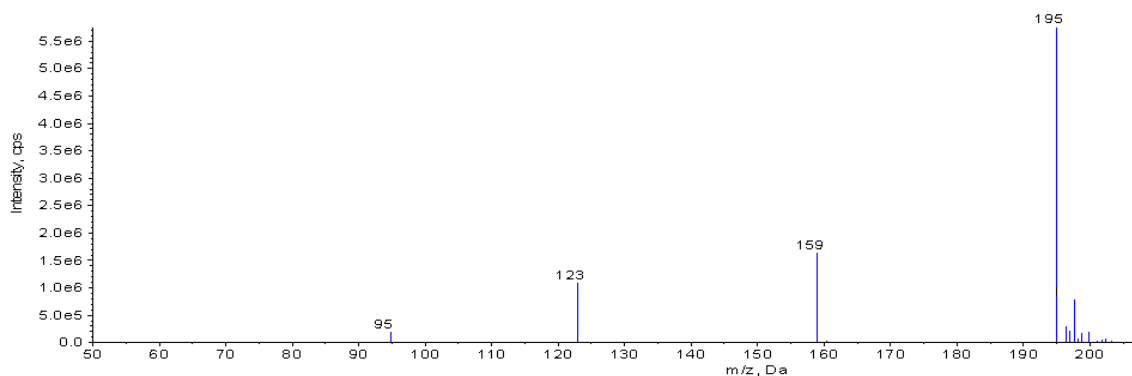


図27-2 2,4,6-トリクロロフェノールのLC/MS/MSスペクトル
(プレカーサーイオン m/z 194.8)

〔トリクロロフェノール類の分離〕

トリクロロフェノールの6異性体についての分離を確認した（図28）。

2,3,6、2,4,6、3,4,5の各異性体は分離できたが、その他3異性体の分離はできなかった。また、各異性体で感度の違いが大きく、2,4,6-トリクロロフェノールは最も感度が悪かった。

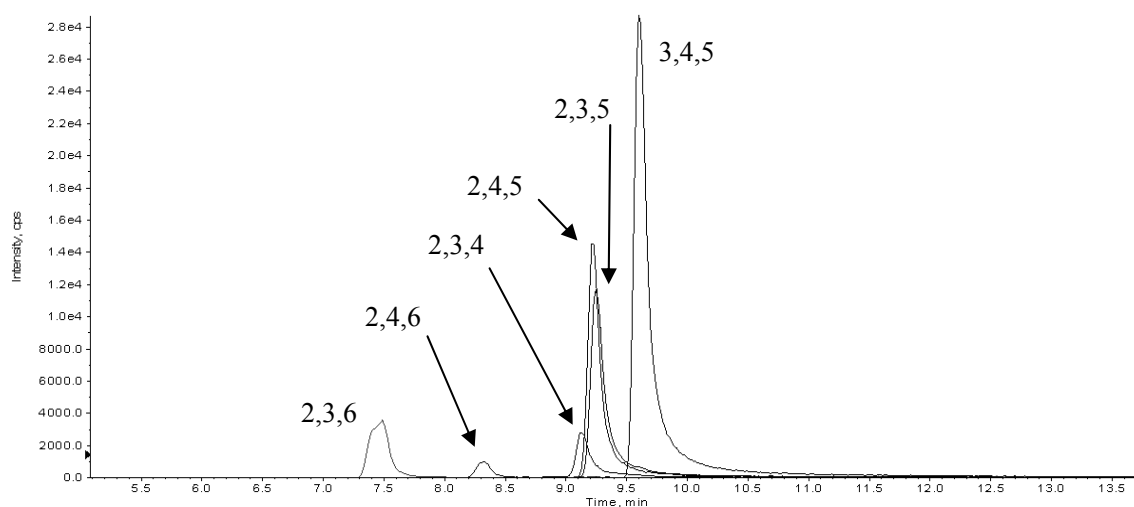


図28 トリクロロフェノール類の異性体分離（各1 $\mu\text{g/mL}$ ）

〔操作ブランク試験〕

操作ブランクは検出されなかった。

※平成22年度化学物質分析法開発調査報告書の2,4,6-トリクロロフェノールの分析法（生物）では、操作ブランクが検出されたと報告されていた。しかし、

その汚染源についての言及はされていなかった。

今回操作ブランクは検出されなかったが、測定の際には確認が必要である。

〔添加回収試験〕

標準物質を添加した捕集管と無添加の捕集管に同日同地点で環境大気等採取して測定し、その定量値の差から添加回収率を求めた結果を表22に示す。

添加量25 ng（MDL測定時）及び添加量80 ng（GC/MS法の添加回収実施量）では、回収率、変動係数ともに良好であった。添加量80 ngの時のクロマトグラムを図29に示す。

表22 添加回収試験結果

試料 気温・湿度	添加量 (ng)	検体 数	検出量 (ng)	回収率 (%)	変動係数 (%)
大気試料1 (MDL測定時)	無添加	1	0	-	-
15.6℃・62%	25	8	25.4	101	9.6
大気試料2	無添加	1	0	-	-
18.8℃・73%	80	7	80.8	101	4.8

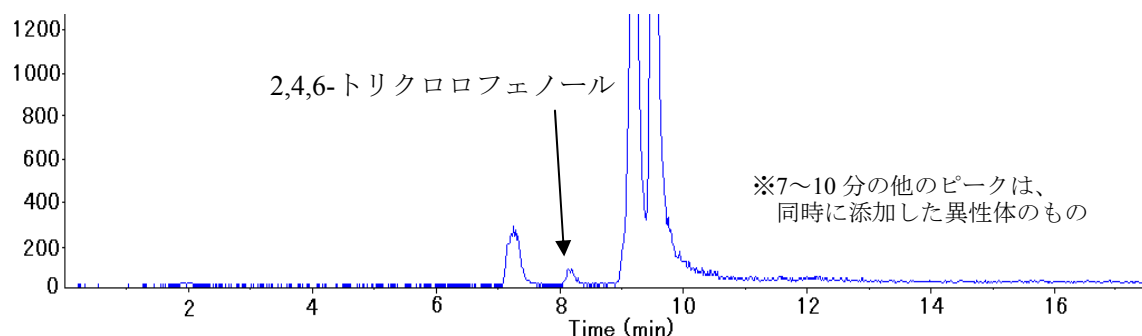


図29 添加回収試験（大気2、添加量80 ng）のLC/MS/MSクロマトグラム

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表23に示す。

捕集管に2,4,6-トリクロロフェノール 20 ng を添加し、大気試料を 24 時間捕集した捕集管及びその後処理した試験液を、それぞれ遮光し、冷蔵保存した。

捕集管での保存で、捕集当日の回収率を100%とした時の7日後の残存率が90%と良好であった。同様に試験液も80%と比較的良好ではあったが、後述の検量線用標準液の保存性を考慮すると、試験液は調製後速やかに測定するのが望ましいと考えられる。

検量線用標準液は、調製直後のものを100%とした時の残存率である。

1か月後の検量線用標準液の残存率は、高濃度のものが79～95%の範囲内の値

であったが、10～20 ng/mLのものは、1週間でもかなりの分解が確認された。そのため、測定毎に検量線用標準液を調製する必要がある。なお、IDL相当の濃度の5 ng/mLの標準液は、調製日にはピークが観測されるが、1週間以後は全くピークが観測されなかった。

表23 保存性試験結果

	初期濃度	回収率 (残存率) (%)		
		当日	7日	1か月
捕集管	20 ng	-	86 (90) ^{*1}	-
試験液	20 ng/mL	96	77 (80) ^{*1}	-
検量線用標準液	10～20 ng/mL	-	(34～75) ^{*2}	(44～89) ^{*2}
	50～1000 ng/mL	-	(84～100) ^{*2}	(79～95) ^{*2}

*1：捕集管及び試験液のカッコ内は当日の回収率を100%とした時の残存率

*2：検量線用標準液は、調製直後のものを100%とした時の残存率

〔環境試料の分析〕

本分析法により、川崎市公害研究所で大気を測定した結果は、すべて不検出であった。環境試料測定時のクロマトグラム例を図30に示す。

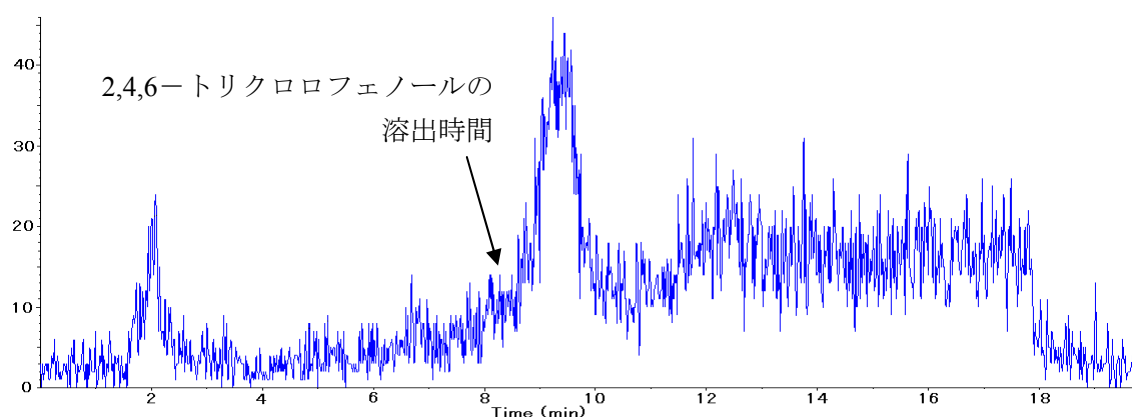


図30 環境試料のLC/MS/MSクロマトグラム例（MDL測定時）

【評価】

今回の操作ブランク試験では、2,4,6-トリクロロフェノールは検出されなかったが、平成22年度化学物質分析法開発調査報告書（参考文献2）では、操作ブランクがあると報告されているので、確認が必要である。またポリクロロフェノール類は、標準液でも誘導体化後の試験液の安定性が悪く、迅速な分析が必要であり、検量線用標準液も測定毎に調製することが望ましい。

これらのことを踏まえることにより、この方法で、検出下限11～28 ng/m³及び定量下限28～73 ng/m³とする、大気試料中のポリクロロフェノール類（1～5置換、全19異性体）の定量分析が可能である。

なおポリクロロフェノール類のうち、ペンタクロロフェノールのみを分析する場合は、LC/MS/MSを使用する分析法（参考文献6）が定量下限1.5 ng/m³と、本分析法よりも高感度に分析できる。

【参考文献】

- 1) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：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）；北九州市環境科学研究所），354－369 (2008)
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成22年度化学物質分析法開発調査報告書（2,4,6-トリクロロフェノール（生物）；日本環境衛生センター），111－147 (2011)
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成23年度化学物質分析法開発調査報告書（2,4,6-トリクロロフェノール（水質）；福岡県保健環境研究所），(2012)
- 4) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成7年度化学物質分析法開発調査報告書（ジクロロフェノール（6異性体）（大気）；北九州市環境科学研究所），240－250 (1996)
- 5) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成20年度化学物質分析法開発調査報告書（2,4-キシレノール（大気）；川崎市公害研究所），280－295 (2009)
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成14年度化学物質分析法開発調査報告書（アルキルフェノール類（大気）；川崎市公害研究所），321－327 (2003)
- 7) 第21回環境化学討論会（松山；2012年）：環境水中2,4-ジクロロフェノールのGC/MS及びLC/MS/MS法による比較検討（松本幸一郎ら；日本環境衛生センター）

【担当者連絡先】

所属先名称：川崎市環境局環境総合研究所環境リスク調査課

所属先住所：〒2100821 神奈川県川崎市川崎区殿町3-25-13

川崎生命科学・環境研究センター 3階

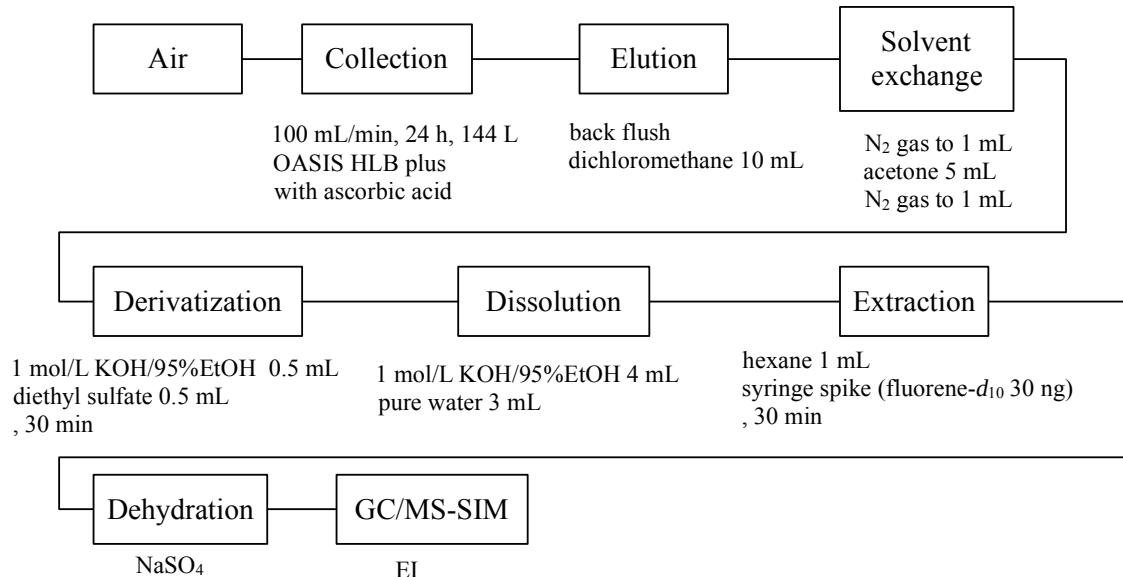
TEL：044-276-8649、FAX：044-288-3156

担当者名：江原 均

E-mail：30sokan@city.kawasaki.jp

2,4,6-Trichlorophenol (Polychlorophenols) (in ambient air, GC/MS)

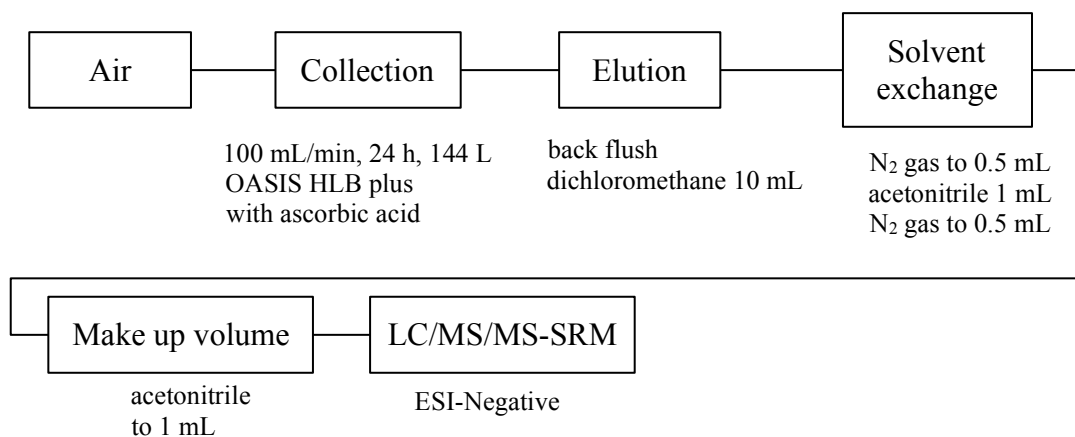
This method provides procedures for the determination of polychlorophenols in ambient air samples by gas chromatography / electroionization / mass spectrometry (GC/EI/MS). Polychlorophenols in ambient air are collected with OASIS HLB plus cartridge for 24 hours at constant rate of 100 mL/min. Prior to the air sampling, the cartridge is washed with 10 mL of dichloromethane, and dried with high purity nitrogen gas, and then ascorbic acid solution (1% in methanol) through this cartridge, and dried with high purity nitrogen gas. The collected air sample is eluted from the cartridge with 10 mL of dichloromethane to a graduated test tube. The eluate(a) is evaporated to reduce the volume to approximately 1 mL. Then 5 mL of acetone add and it is evaporated to reduce the volume to approximately 1 mL. After derivatization with diethyl sulfate, 30 μ L of syringe spike solution is added. The ethyl derivatives are extracted with hexane. One μ L of the hexane solution is injected into GC/MS and polychlorophenols are determined. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) of polychlorophenols are 11~28 ng/m³ and 28~73 ng/m³, respectively. The average of recoveries (n=5) from ambient air samples spiked 80 ng of polychlorophenols were 76~102% (22°C), and the relative standard deviations were 3.7~8.0%.



2,4,6-Trichlorophenol (in ambient air, LC/MS/MS)

This method provides procedures for the determination of 2,4,6-trichlorophenol in ambient air samples by liquid chromatography / electrospray / tandem mass spectrometry (LC/ESI/MS/MS) in negative mode.

The eluate of dichloromethane(a) is evaporated to reduce the volume to approximately 0.5 mL. Then 1 mL of acetonitrile into the eluate and it is evaporated to reduce the volume to approximately 0.5 mL, and it is made up to 1 mL with acetonitrile. Ten μL of the sample solution is injected into LC/MS/MS and 2,4,6-trichlorophenol is determined. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) are 64 ng/m^3 and 170 ng/m^3 , respectively. The average of recoveries ($n=5$) from ambient air samples spiked 80 ng of 2,4,6-trichlorophenol was 101% (19°C), and the relative standard deviation was 4.8%.



物質名	分析法フローチャート	備考
2,4,6-トリクロロフェノール GC/MS同時分析： クロロフェノール類（3異性体）、 ジクロロフェノール類（6異性体）、 トリクロロフェノール類（他5異性体）、 テトラクロロフェノール類（3異性体）、 ペンタクロロフェノール	【大気】 GC/MS <pre> graph LR A[大気] -- "100 mL/min, 24 h, 144 L アスコルビン酸含浸 OASIS HLB plus" --> B[捕集] B -- "バックフラッシュ ジクロロメタン 10 mL" --> C[溶出] C --> D[転溶] D -- "N2気流下 1 mLまで アセトン 5 mL N2気流下 1 mLまで" --> E[誘導体化] E -- "水酸化カリウム溶液 0.5 mL ジェチル硫酸 0.5 mL よく攪拌、30 min 静置" --> F[溶解] F -- "水酸化カリウム溶液 4 mL 精製水 3 mL よく攪拌" --> G[抽出] G -- "ヘキサン 1mL シリジスノイク (フルオレン-d10 30 ng) 30 min 静置" --> H[脱水] H -- "硫酸ナトリウム" --> I[GC/MS-SIM EI] </pre> LC/MS/MS <pre> graph LR A[大気] -- "100 mL/min, 24 h, 144 L アスコルビン酸含浸 OASIS HLB plus" --> B[捕集] B -- "バックフラッシュ ジクロロメタン 10 mL" --> C[溶出] C --> D[転溶] D -- "N2気流下 0.5 mLまで アセトニトリル 1 mL N2気流下 0.5 mLまで" --> E[定容] E -- "アセトニトリル 1 mL" --> F[LC/MS/MS-SRM ESI-Negative] </pre>	GC/MS-SIM EI 検出下限値 【大気】(ng/m³) 13 同時分析物質 11～28 分析条件： 機器 GC：Agilent社製 6890 MS：日本電子社製 GCmate II カラム Restek Rtx-5MS 30 m×0.25 mm, 0.25 μm LC/MS/MS ESI-Negative 検出下限値(MDL) 【大気】(ng/m³) 64 分析条件： 機器 LC：Shimadzu、 Prominence20A MS：ABSciex API3200 カラム Waters Atlantis T3、 2.1×150 mm, 3 μm