

水素化テルフェニル

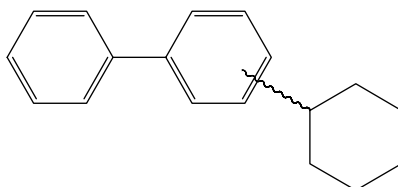
Hydrogenated terphenyl

別名：水素化ターフェニル、水素化トリフェニル

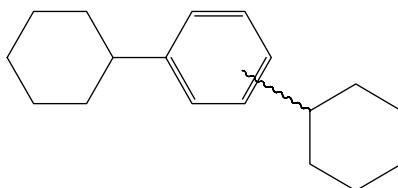
【対象物質の構造】

分子式： $C_{18}H_n$ ($n=16 \sim 30$ の偶数)

CAS 番号：61788-32-7 (水素化ターフェニルとして)



シクロヘキシルビフェニル：分子式； $C_{18}H_{20}$ 、分子量；236



ジシクロヘキシルベンゼン：分子式； $C_{18}H_{26}$ 、分子量；242)

上記は、工業製品に多く含まれる構造である。上記構造式以外の化合物も存在する可能性がある。

【物理化学的性状】¹⁾

分子量 (モノアイソビック質量)	沸点 (°C)	融点 (°C)	比重	蒸気圧 (mmHg)	水溶解度 (mg/L)	log P_{ow}
232.32 ~ 246.43 (232.1252 ~ 246.2348)	340 (760 mmHg)	-28	1.11	2 (150°C)	0.08 (20°C)	6.1 (20°C)

【毒性、用途等】

〔毒性〕²⁾

マウス（経口）LD₅₀：16 g/kg

ウサギ（経口）LD₅₀：20 g/kg

ラット（経口）LD₅₀：17500 mg/kg

〔用途〕¹⁾

熱媒体

出典：

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報提供システム (CHRIP)
- 2) 神奈川県化学物質安全情報提供システム(kis-net)

§1 分析法

(1) 分析法の概要

スチレンジビニルベンゼン共重合体捕集管に大気試料を捕集する。捕集した水素化テルフェニルをアセトン/ヘキサン(1:4)で溶出し、濃縮後、ヘキサンに転溶し、シリンジスパイク内標準（以下「内標準」という）を加えて GC/MS-SIM で定量する。

なお、本物質は水素化されたテルフェニルの混合物であり、それらの異性体毎の標準物質は市販されていない。そのため、標準物質として工業原体を用いて定量する方法とした。

(2) 試薬・器具

【試薬】

水素化テルフェニル	： ソルーシア・ジャパン株式会社より入手 （製品名サーミノール 66） 純度 水素化テルフェニル及びテルフェニル （3～8%）を合計して 99%以上（製品 MSDS より）
<i>p</i> -テルフェニル- <i>d</i> ₁₄	： 純度 98%、AccuStandard 製、 ジクロロメタン溶液、500 µg/mL
アセトン	： 関東化学製、残留農薬・PCB 試験用
ヘキサン	： 関東化学製、残留農薬・PCB 試験用

【標準液の調製】

〔標準液〕

水素化テルフェニル工業原体（注 1）を標準物質として使用する。100 mg を正確に秤量し、ヘキサンに溶解して 100 mL に定容し、工業原体として 1000 µg/mL の標準原液を調製する。

〔内標準液〕

p-テルフェニル-*d*₁₄ は市販の 500 µg/mL 標準液を内標準原液とする。500 µg/mL の内標準原液 40 µL を 10 mL 容量のメスフラスコに取り、ヘキサンで希釈して 10 mL として 2000 ng/mL シリンジスパイク内標準液を調製する。

【検量線標準液】

1000 µg/mL の標準原液をヘキサンで順次希釈し、工業原体として 20 ~ 1000 ng/mL の検量線用標準液を調製する。各検量線用標準液には、2000 ng/mL の内標準液をそれぞれ 40 ng/mL になるように添加する。

【捕集管の調製】

捕集管はアセトン 10 mL 及びヘキサン 10 mL で順次洗浄し、1 分間程度高純度窒素を通気した後に、両端を密栓し、アルミホイルで包んで冷暗所に保存する。

【器具】

ポンプ	: 0.1 L/min 単位で流速の制御ができるもの
捕集管	: Waters 製、Sep-pak Plus PS Air
遠沈管	: 共栓付き 10 mL
マイクロシリンジ	: 10 ~ 500 µL
バイアル	: GC 用 2.0 mL バイアル

(3) 分析法

【試料の捕集方法及び保存】

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

大気試料を 0.10 L/min の流速で 24 時間 (0.144 m³) 捕集する。捕集後の捕集管は密封し、アルミホイルで遮光して冷暗所に保管する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

大気試料を捕集した捕集管を、アセトン/ヘキサン(1:4) 10 mL で溶出する。溶出液を窒素気流下で 100 µL まで濃縮し(注 2)、5 mL のメスフラスコにヘキサンで定容する。これに 2000 ng/mL の内標準液 100 µL を添加したものを試験液とする。

【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、大気試料の捕集をせずに、【試料の前処理及び試験液の調製】に従い調製したものを空試験液(操作ブランク)とする。

【測定】

〔GC/MS 条件〕

使用機種	: GC /MS : QP2010 (島津製作所製)
使用カラム	: DB-5MS (Agilent 製) 30 m×0.25 mm, 0.25 μm
試料導入方法	: スプリットレス
カラム温度	: 80°C (1 min) → 15°C/min → 150°C(0 min) → 5°C/min → 250°C(0 min) → 20°C /min → 300°C (10 min)
注入口温度	: 250°C
試料注入量	: 1 μL
キャリアーガス流量	: 1.0 mL/min (ヘリウム)
インターフェース温度	: 300°C
イオン源温度	: 230°C
イオン化電圧	: 70 eV
モニターイオン(m/z)*	
HT236a	: 236 (定量) 179 (確認)
HT236b	: 236 (定量) 104 (確認)
HT236c	: 236 (定量) 145 (確認)
HT236d	: 236 (定量) 193 (確認)
HT236e	: 236 (定量) 193 (確認)
HT242a	: 159 (定量) 117 (確認)
HT242b	: 242 (定量) 117 (確認)
HT242c	: 242 (定量) 117 (確認)
HT242d	: 159 (定量) 117 (確認)
p-テルフェニル-d ₁₄	: 244 (定量)
*HT236 : 組成式がC ₁₈ H ₂₀ の物質 (分子量236)	
HT242 : 組成式がC ₁₈ H ₂₆ の物質 (分子量242)	

本試験に使用した水素化テルフェニル工業原体の組成と含有量について GC-FID 測定とGC/MSスキャン測定により確認した結果 (図1-1 ~ 1-3)、工業原体は、C₁₈H₂₆ とC₁₈H₂₀ を主成分とする混合物であった (詳細は後述の「§2 解説」に記載)。確認された各異性体のマスキロマトグラムを図1に示す。

本分析法では、図1のマスキロマトグラム上に印をつけた各異性体について定量し、それらの総量を水素化テルフェニル濃度として求めることとした。定量及び確認用質量数(m/z)を上記に記載した。

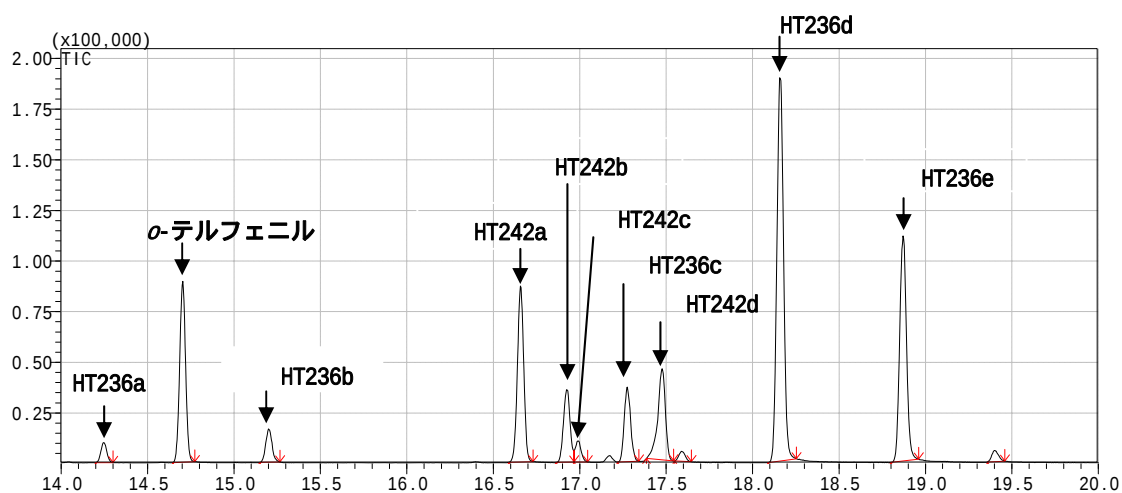


図1-1 水素化テルフェニル工業原体のTIC

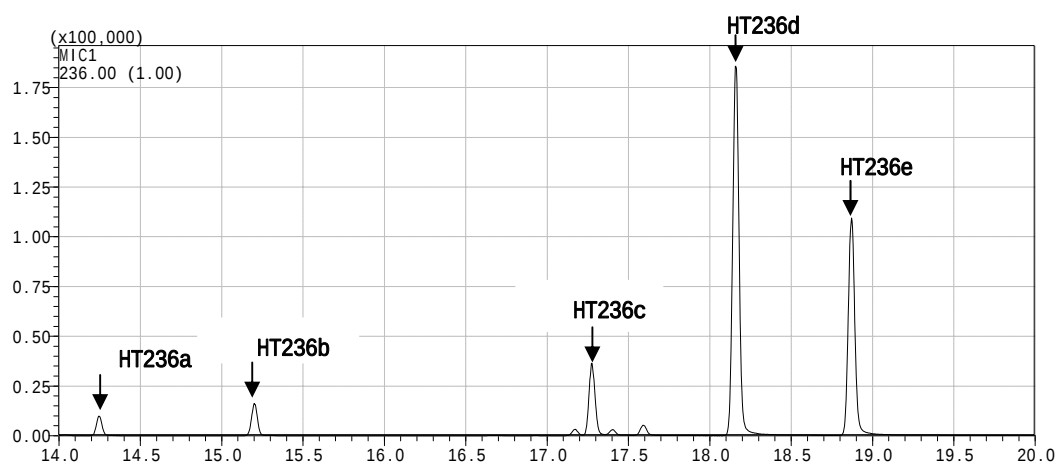


図 1-2 水素化テルフェニル工業原体のマスキロマトグラム(m/z 236)

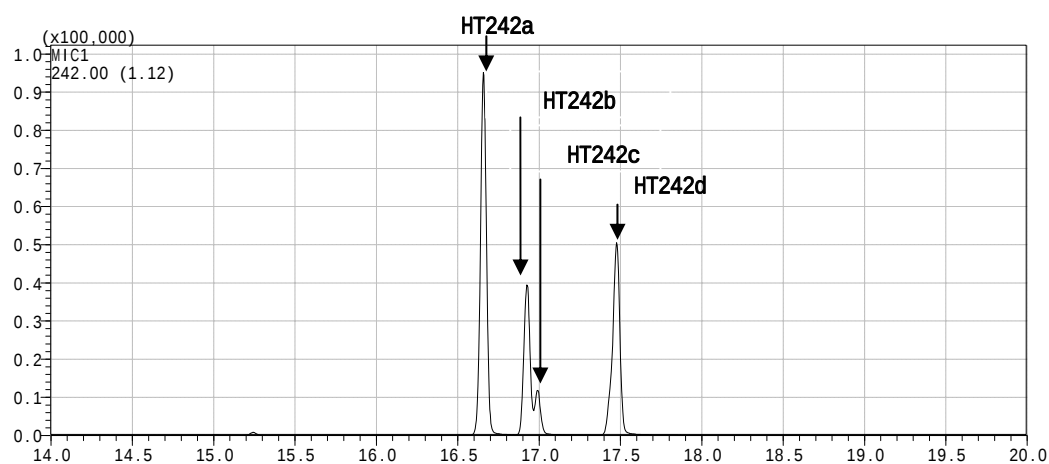


図 1-3 水素化テルフェニル工業原体のマスキロマトグラム(m/z 242)

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた対象物質と内標準物質の濃度比及びピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1 μL を GC/MS に注入して分析する。得られた対象物質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〕

以下の式により各異性体の濃度を算出し、全異性体の濃度 (C_n , $n=1 \sim 7$) を合算して大気中の物質濃度 C (ng/m^3) とする。

$$C = \sum C_n \quad (n=1 \sim 7)$$

$$C_n = (R \cdot Q / V) \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P)$$

C_n : 各異性体濃度 ($n=1 \sim 7$)

R : 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物質の量 (ng)

(= 添加内標準物質の濃度 (ng/mL) $\times$ 添加内標準物質の容量 (mL))

V : 試料量 (m^3)

t : 捕集時の平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)

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。

$$Q = 200 \text{ ng}$$

(= 内標準物質の濃度 (2000 ng/mL) $\times$ 添加内標準物質の容量 (0.10 mL))

即ち、

$$C_n = R \times 200 / 0.144 \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P) \quad (\text{ng}/\text{m}^3)$$

$$C = \sum C_n \quad (n=1 \sim 7)$$

である。

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す (注 3)。

表 1 IDL の算出結果				
物質名	IDL (ng/mL)	大気試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/m ³)
HT236a	0.22			7.7
HT236b	0.25			8.5
HT236c	0.32			11
HT236d	0.52			18
HT236e	0.23	0.144	5.0	8.1
HT242a	0.16			5.5
HT242b	0.18			6.3
HT242c	0.46			16
HT242d	0.42			15

〔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 4)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果				
物質名	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
HT236a			15	40
HT236b			28	71
HT236c			36	93
HT236d			34	86
HT236e	0.144	5.0	11	28
HT242a			29	74
HT242b			39	100
HT242c			31	79
HT242d			34	87

注 解

(注1) 水素化テルフェニル工業原体はシクロヘキシルビフェニルとシクロヘキシルビフェニルの異性体の混合物である。各異性体の成分濃度は「工業原体中の各成分含有量」に従って算出する。

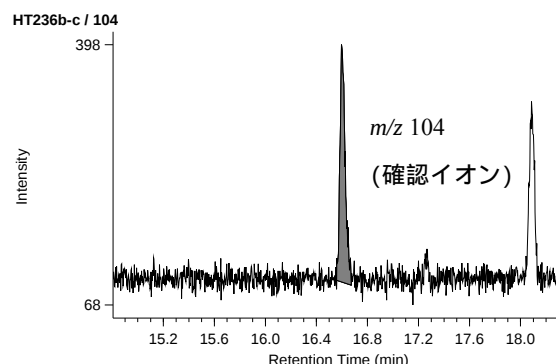
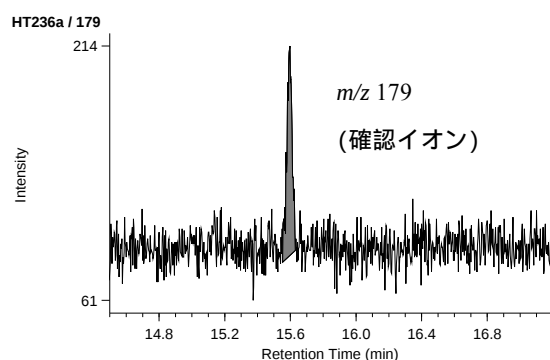
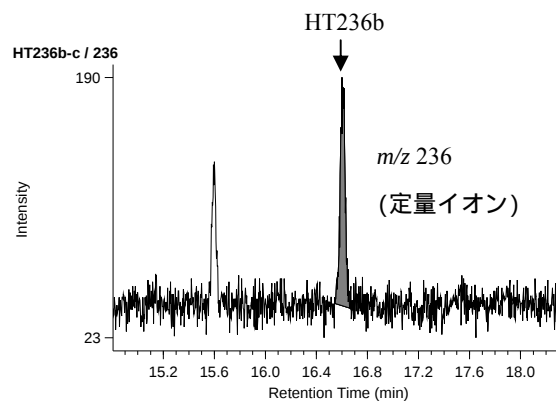
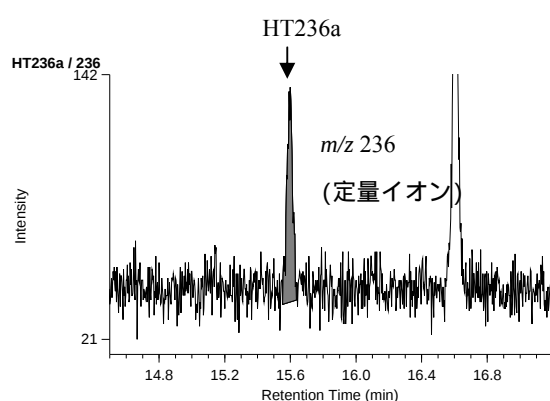
(注2) 乾固しないように注意する。

(注3) 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。算出結果を表3に、IDL 測定時のクロマトグラムを図2-1～2-2に示す。

表3 IDL の算出結果

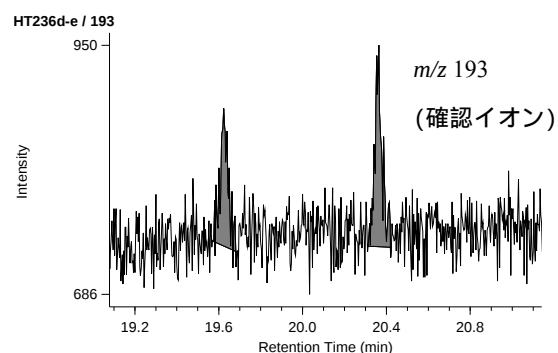
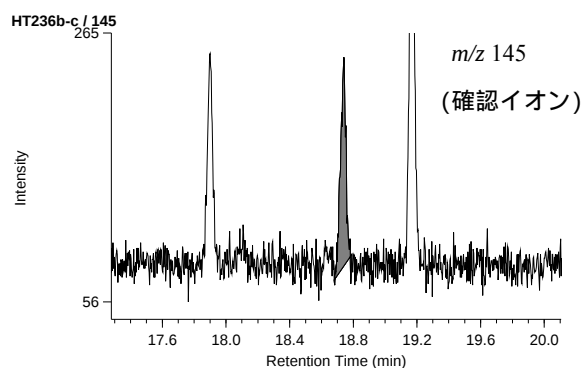
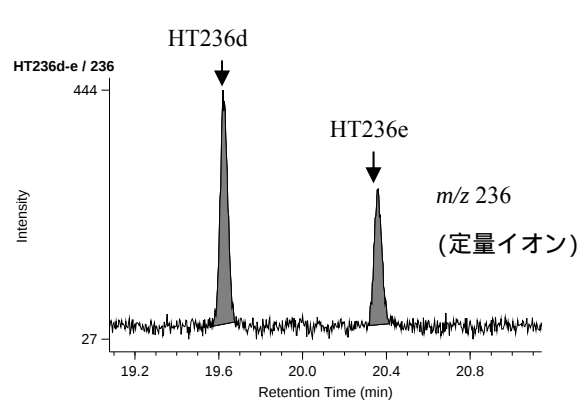
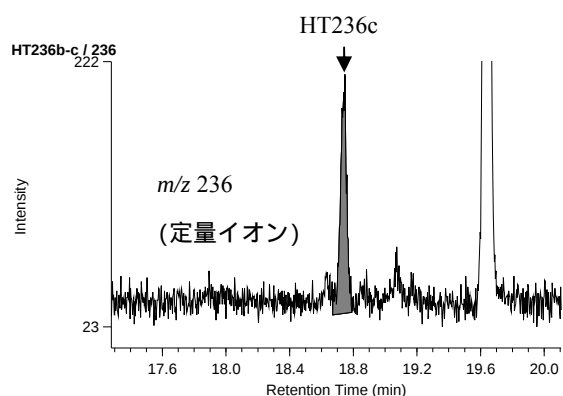
物質名	HT236a	HT236b	HT236c	HT236d	HT236e	HT242a	HT242b	HT242c	HT242d
試料量(m ³)	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144
最終液量(mL)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
注入濃度(ng/mL) (工業原体として)	40.0	40.0	20.0	10.0	10.0	10.0	20.0	40.0	20.0
注入濃度(ng/mL) (異性体)	0.560	1.52	1.52	2.45	1.41	1.87	1.50	1.28	2.14
注入量(μL)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
結果 1(ng/mL)	0.633	1.77	1.32	3.04	1.53	2.11	1.61	1.37	1.79
結果 2(ng/mL)	0.583	1.81	1.22	2.89	1.55	2.15	1.59	1.33	1.76
結果 3(ng/mL)	0.495	1.88	1.35	2.73	1.65	2.19	1.49	1.13	1.84
結果 4(ng/mL)	0.665	1.80	1.38	2.73	1.65	2.19	1.61	1.12	1.79
結果 5(ng/mL)	0.579	1.68	1.32	3.06	1.64	2.09	1.53	1.28	2.01
結果 6(ng/mL)	0.583	1.81	1.45	2.85	1.54	2.10	1.53	1.11	2.03
結果 7(ng/mL)	0.645	1.84	1.45	2.88	1.52	2.15	1.55	1.36	1.84
平均値(ng/mL)	0.5976	1.798	1.355	2.884	1.583	2.138	1.560	1.242	1.867
標準偏差(ng/mL)	0.0568	0.0633	0.083	0.1326	0.0601	0.041	0.0464	0.119	0.108
IDL(ng/mL)	0.22	0.25	0.32	0.52	0.23	0.16	0.18	0.46	0.42
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	7.7	8.5	11	18	8.1	5.5	6.3	16	15
S/N 比	7.5	11	14	23	13	14	13	7.3	16
CV(%)	6.6	5.3	8.2	2.4	3.2	5.3	7.1	11.2	6.8

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



HT236a (0.560 ng/mL)

HT236b (1.52 ng/mL)

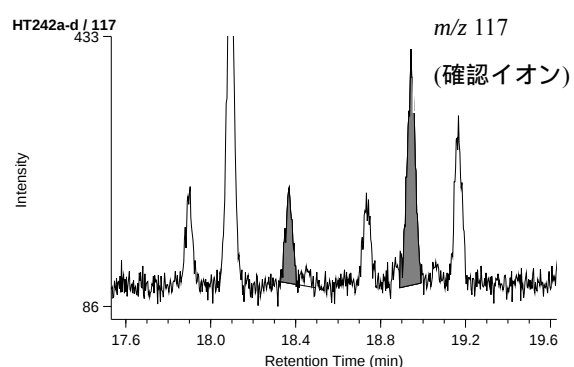
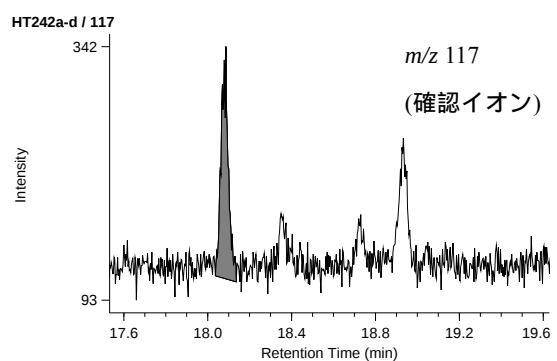
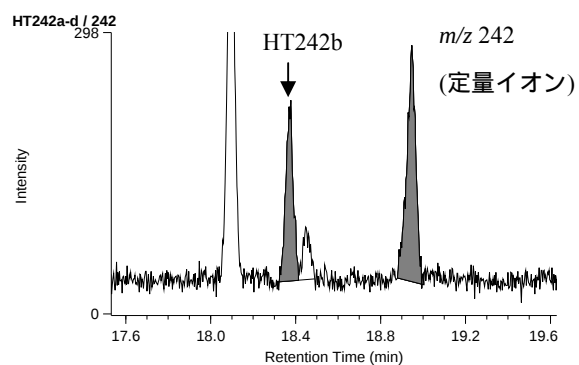
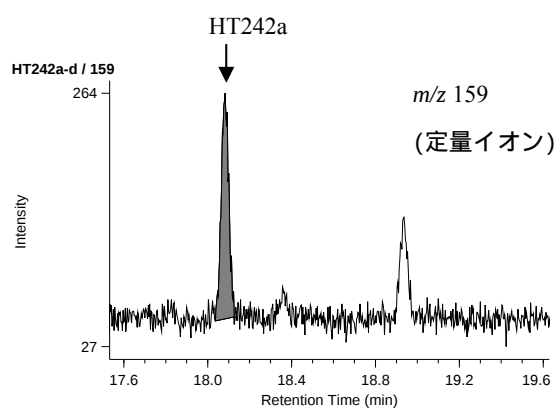


HT236c (1.52 ng/mL)

HT236d (2.45 ng/mL)

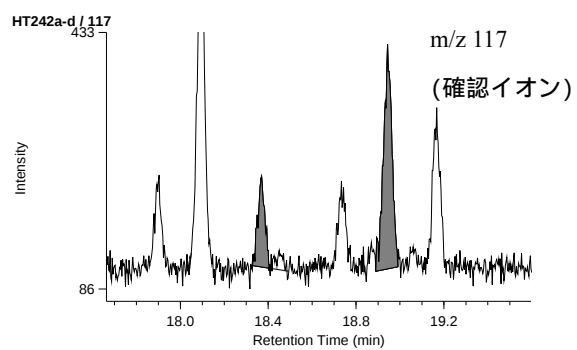
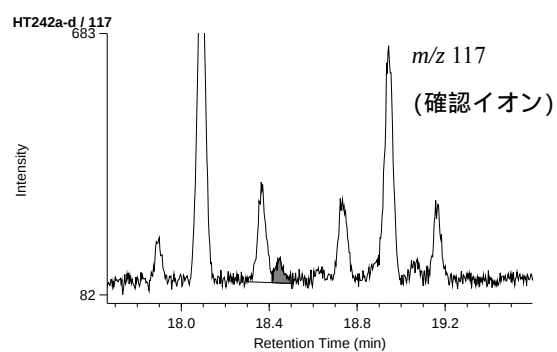
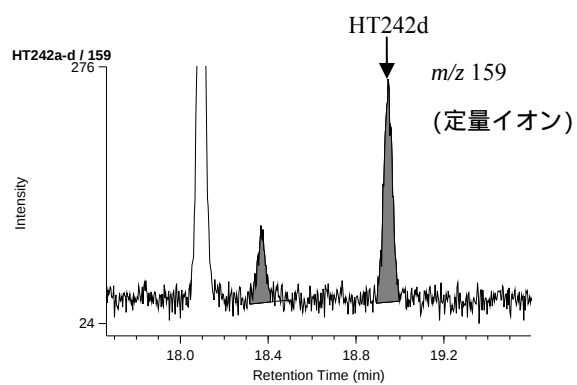
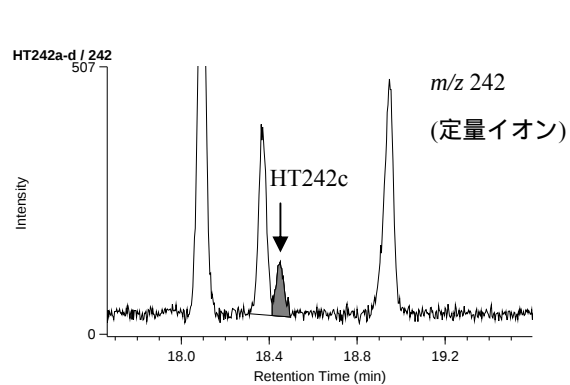
HT236e (1.41 ng/mL)

図 2-1 IDL 測定時のクロマトグラム



HT242a (1.87 ng/mL)

HT242b (1.50 ng/mL)



HT242c (1.28 ng/mL)

HT242d (2.14 ng/mL)

図 2-2 IDL 測定時のクロマトグラム

(注 4) MDL 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。算出結果を表 4 に、MDL 測定時のクロマトグラムを図 3-1～3-2 に示す。

(注 5) 後述の〔添加回収試験〕結果に示すように、ガラスウールに工業原体を添加すると回収率が低下したため、工業原体を直接 PS Air に添加して試験を行った。

表 4 MDL の算出結果

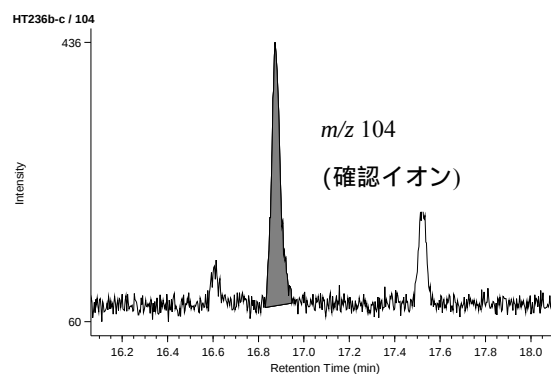
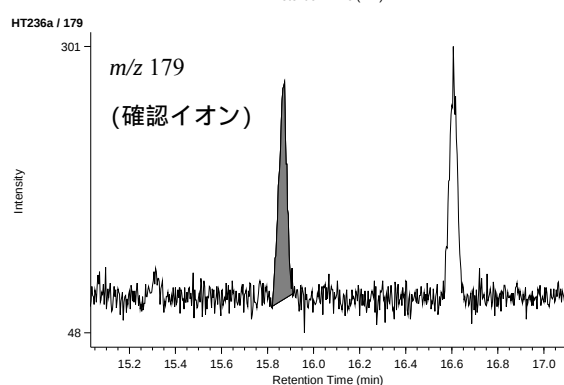
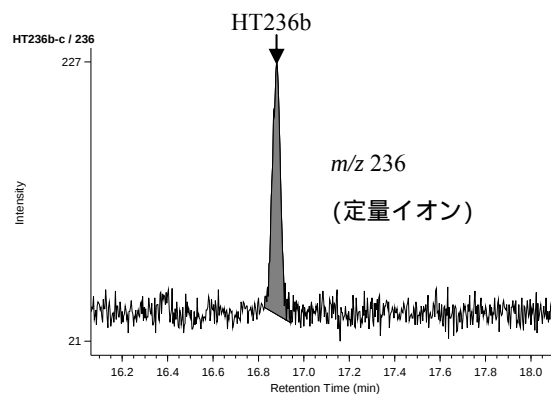
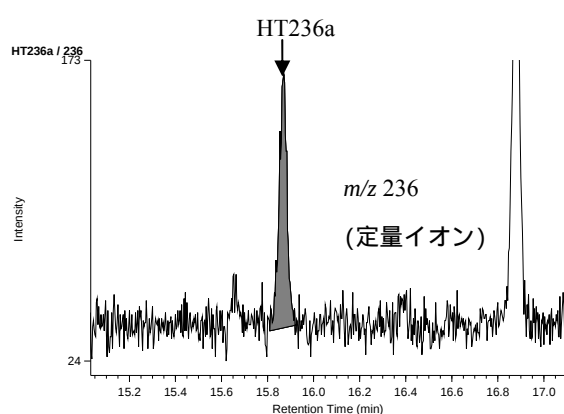
物質名	HT236a	HT236b	HT236c	HT236d	HT236e	HT242a	HT242b	HT242c	HT242d
試料量(m ³)	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144
標準添加量 (ng)									
(工業原体として)	500	500	500	200	200	200	500	500	500
標準添加量 (ng)									
(ピーク成分)	7.00	19.0	38.0	49.0	28.2	37.4	37.5	16.0	53.5
試料換算濃度 (ng/m ³)	48.6	132	264	340	196	260	260	111	372
最終液量(mL)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
注入濃度(ng/mL)									
(異性体)	1.40	3.80	7.60	9.80	5.64	7.48	7.50	3.20	10.7
注入量(μL)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
操作フランク平均 (ng/m ³)* ¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0
無添加平均 (ng/m ³)* ²	0	0	0	0	0	0	0	0	0
結果 1(ng/m ³)	41.3	113	197	241	140	201	214	78.0	288
結果 2(ng/m ³)	43.3	100	202	248	143	185	212	98.0	284
結果 3(ng/m ³)	41.9	108	208	244	138	188	188	80.9	284
結果 4(ng/m ³)	51.2	116	214	237	136	186	218	89.2	279
結果 5(ng/m ³)	45.2	102	192	251	137	190	200	77.9	272
結果 6(ng/m ³)	42.7	119	188	263	138	203	206	86.2	267
結果 7(ng/m ³)	38.6	113	193	242	143	193	211	94.3	267
平均値(ng/m ³)	43.46	110.1	199.3	246.7	139.5	192.5	207.0	86.33	277.2
標準偏差(ng/m ³)	3.974	7.079	9.332	8.64	2.84	7.37	10.03	7.947	8.743
MDL(ng/m ³)* ³	15	28	36	34	11	29	39	31	34
MQL(ng/m ³)* ⁴	40	71	93	86	28	74	100	79	87
S/N 比	9.1	15	31	49	31	54	45	14	40
CV(%)	9.1	6.4	4.7	3.5	2.0	3.8	4.8	9.2	3.2

*1: 試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n=2)

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

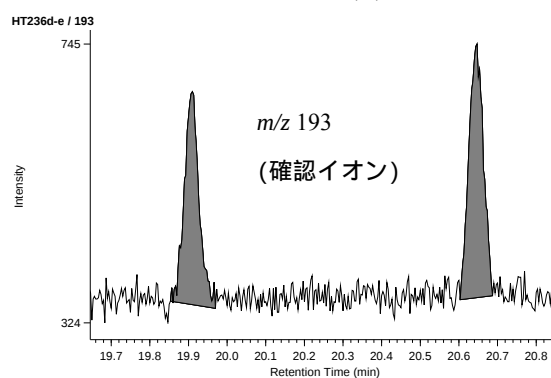
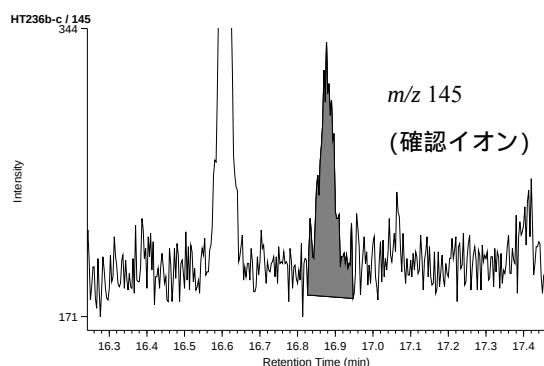
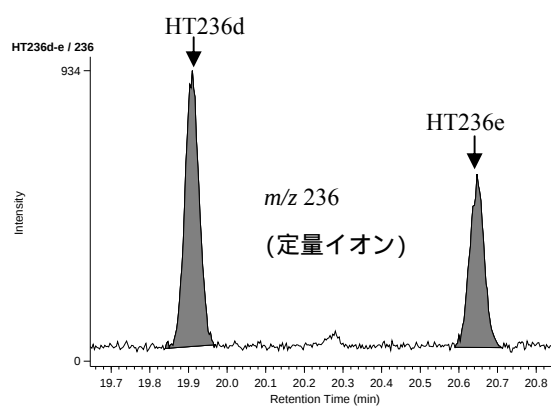
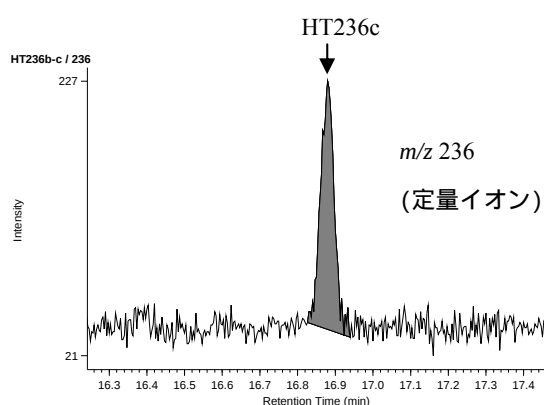
*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

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



HT236a (48.6 ng/m³)

HT236b (132 ng/m³)

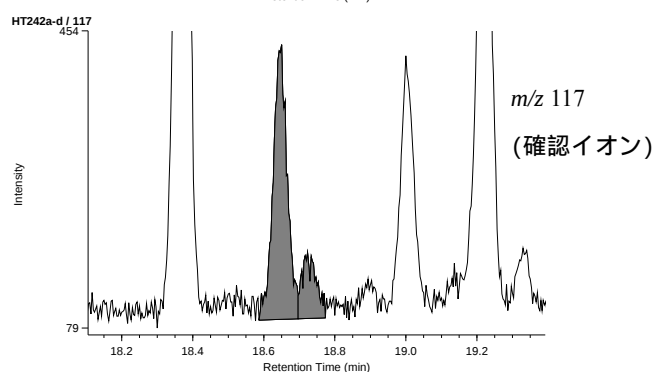
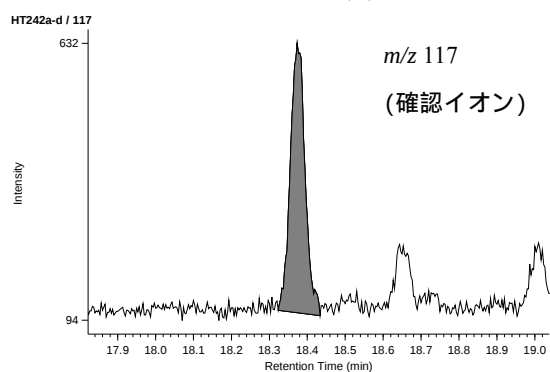
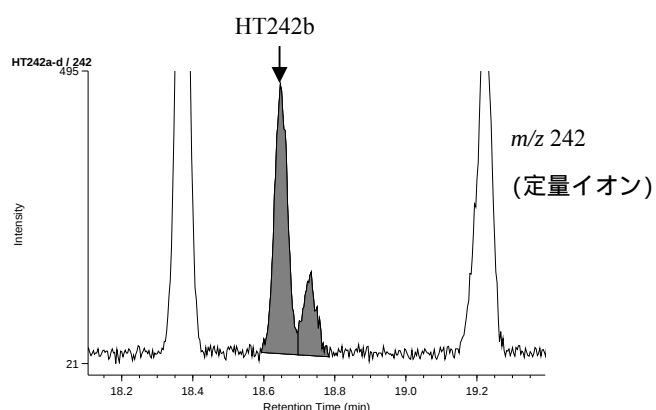
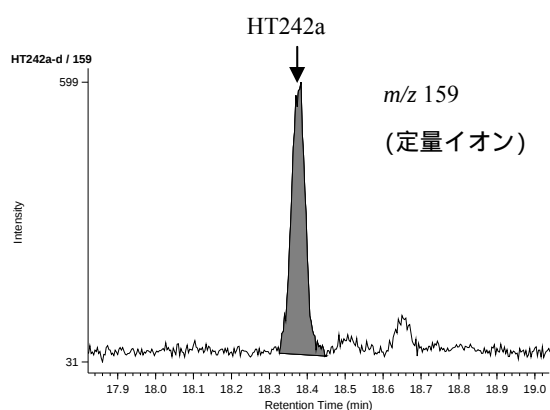


HT236c (264 ng/m³)

HT236d (340 ng/m³)

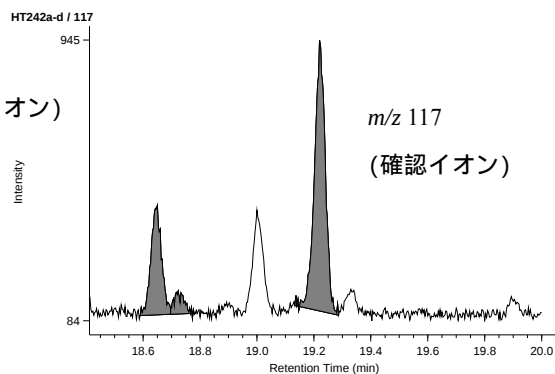
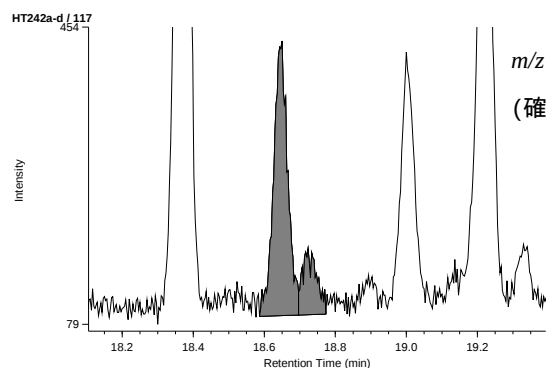
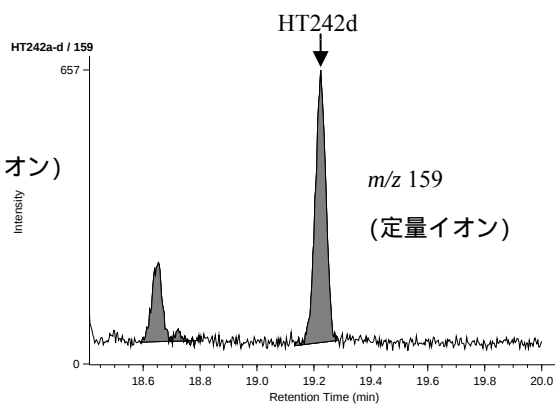
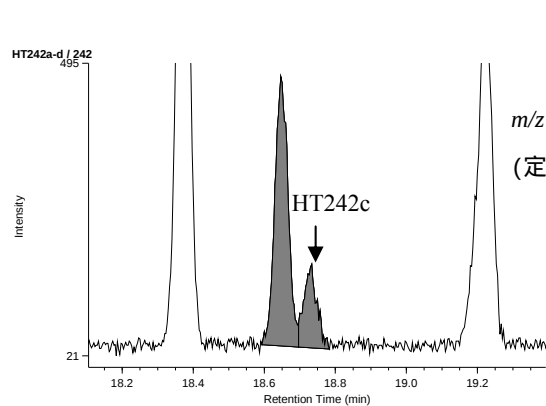
HT236e (196 ng/m³)

図 3-1 MDL 測定時のクロマトグラム



HT242a (260 ng/m³)

HT242b (260 ng/m³)



HT242c (111 ng/m³)

HT242d (372 ng/m³)

図 3-2 MDL 測定時のクロマトグラム

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法案のフローチャートを図4に示す。

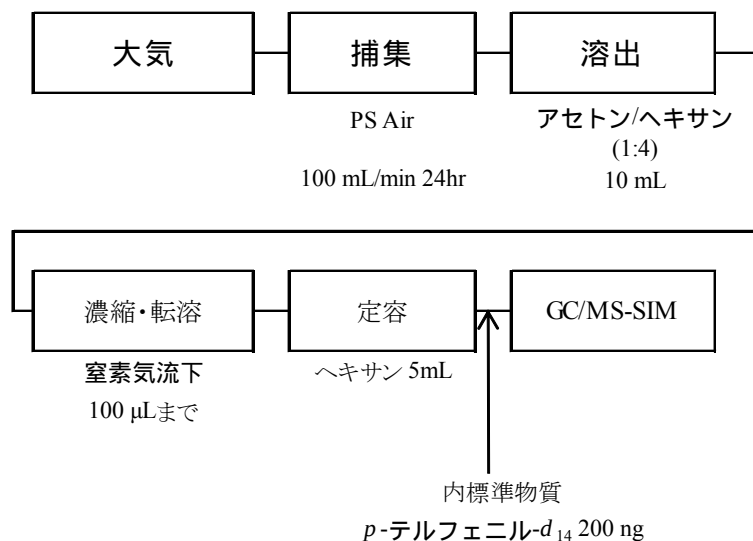
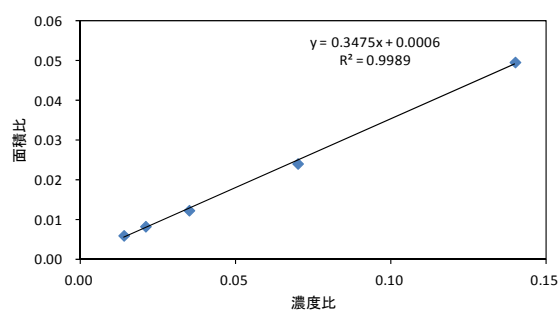


図4 分析法のフローチャート

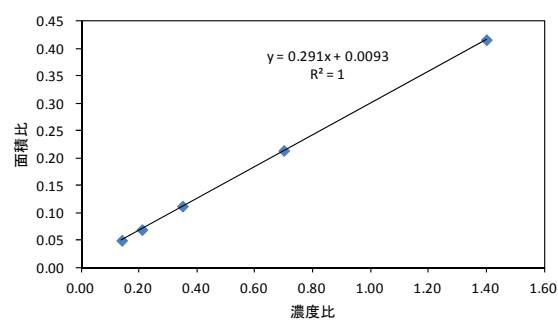
〔検量線〕

検量線を図5-1～5-3、検量線作成用データを表5-1～5-9に示す。

HT236a



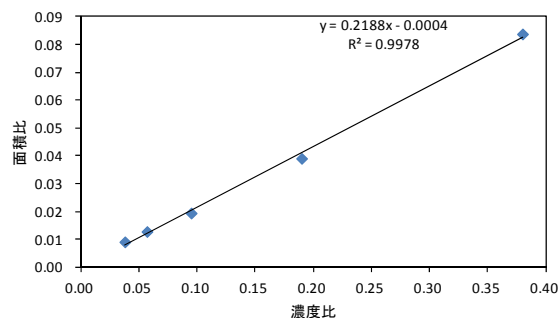
低濃度領域 (0.560 ~ 5.60 ng/mL)



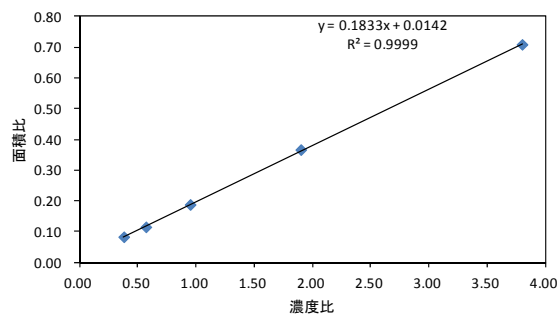
高濃度領域 (5.60 ~ 56.0 ng/mL)

図5-1 検量線(HT236a)

HT236b

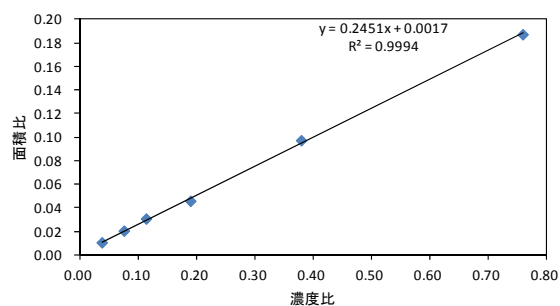


低濃度領域(1.52 ~ 15.2 ng /mL)

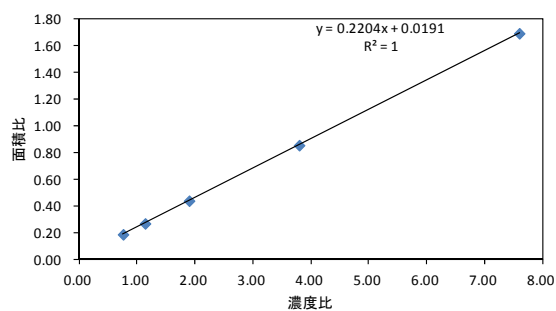


高濃度領域(15.2 ~ 152 ng /mL)

HT236c

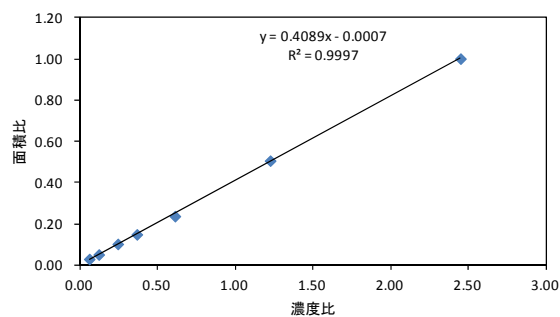


低濃度領域(1.52 ~ 30.4 ng /mL)

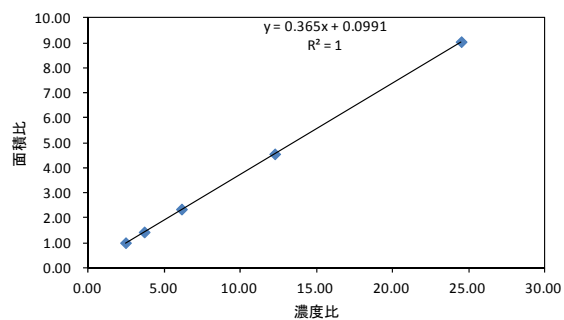


高濃度領域(30.4 ~ 304 ng /mL)

HT236d

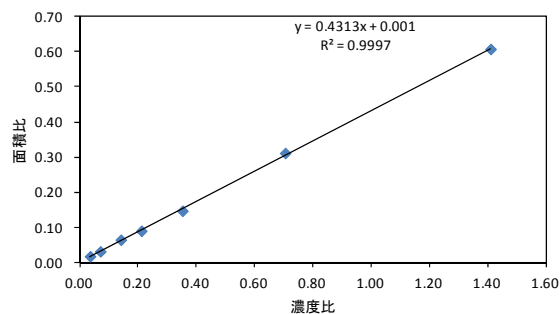


低濃度領域(2.45 ~ 98.0 ng /mL)

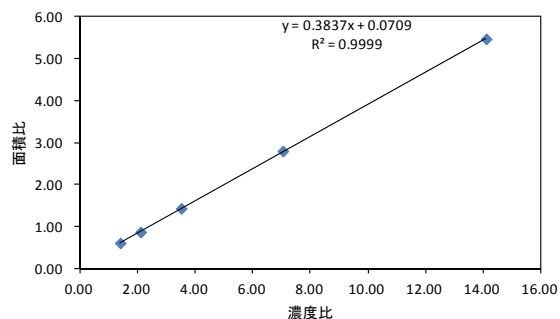


高濃度領域(98.0 ~ 980 ng /mL)

HT236e



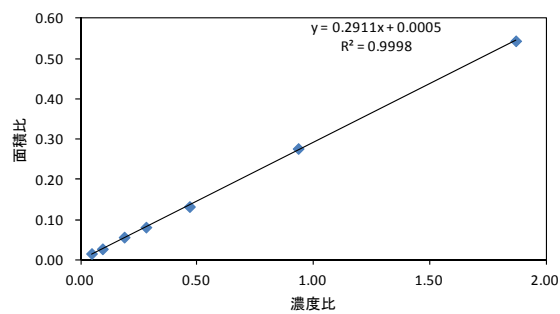
低濃度領域(1.41 ~ 56.4 ng /mL)



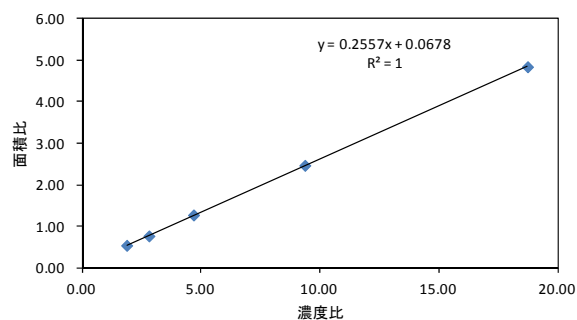
高濃度領域(56.4 ~ 564 ng /mL)

図 5-2 検量線(HT236b~HT236e)

HT242a

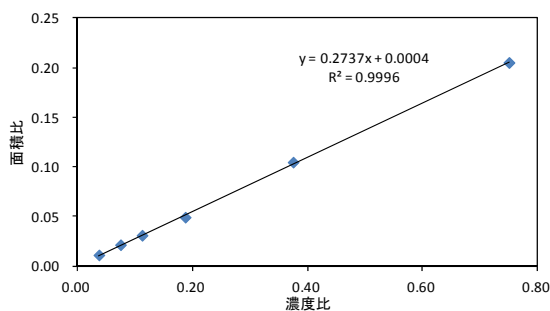


低濃度領域(1.87 ~ 74.8 ng/mL)

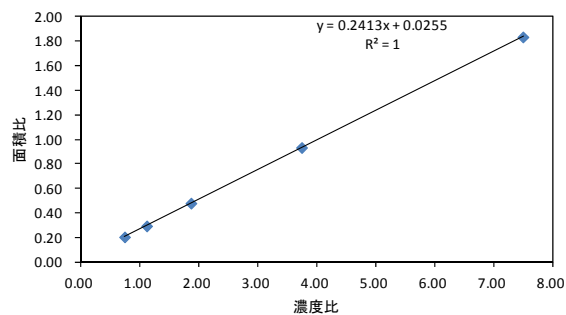


高濃度領域(74.8 ~ 748 ng/mL)

HT242b

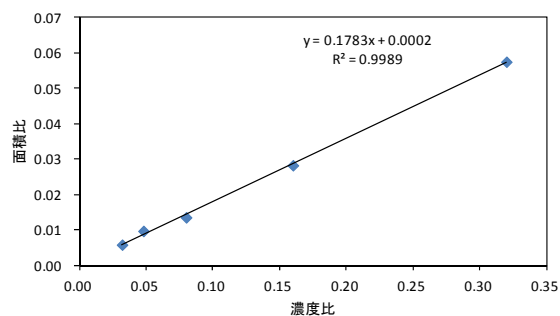


低濃度領域(1.50 ~ 30.0 ng/mL)

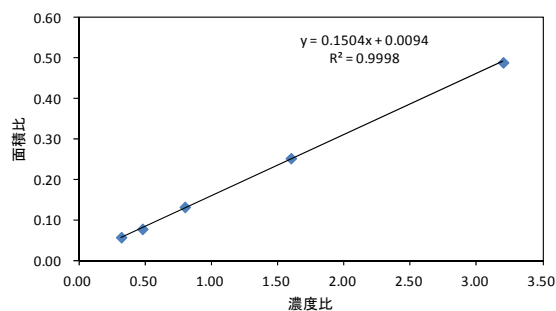


高濃度領域(30.0 ~ 300 ng/mL)

HT242c

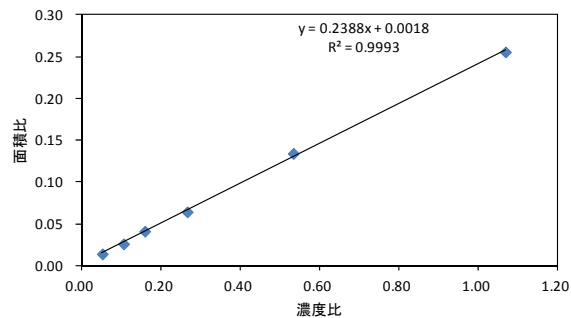


低濃度領域(1.28 ~ 12.8 ng/mL)

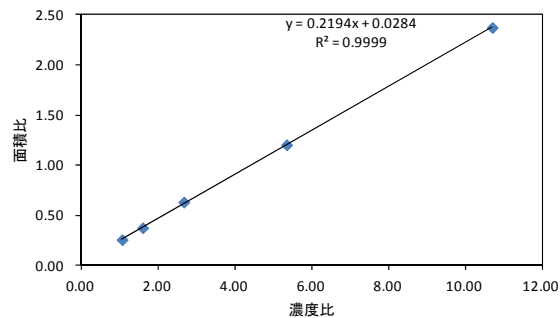


高濃度領域(12.8 ~ 128 ng/mL)

HT242d



低濃度領域(2.14 ~ 42.8 ng/mL)



高濃度領域(42.8 ~ 428 ng/mL)

図 5-3 検量線(HT242a~HT242d)

表 5-1 検量線作成用データ (HT236a)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT236a (A_s) (m/z 236)	<i>p</i> -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
0.560	238	43837	0.005429
0.840	342	41287	0.008283
1.40	522	42370	0.012320
2.80	986	40892	0.024112
5.60	2268	45643	0.049690
8.40	3083	44420	0.069406
14.0	4983	44406	0.112215
28.0	9725	45465	0.213901
56.0	19270	46294	0.416253

*：内標準物質濃度：40.0 ng/mL (C_{is})

表 5-2 検量線作成用データ (HT236b)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT236b (A_s) (m/z 236)	<i>p</i> -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
1.52	373	43837	0.008509
2.28	528	41287	0.012789
3.80	823	42370	0.019424
7.60	1597	40892	0.039054
15.2	3822	45643	0.083737
22.8	5145	44420	0.115826
38.0	8383	44406	0.188781
76.0	16682	45465	0.366920
152	32820	46294	0.708947

*：内標準物質濃度：40.0 ng/mL (C_{is})

表 5-3 検量線作成用データ (HT236c)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT236c (A_s) (m/z 236)	<i>p</i> -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
1.52	479	45272	0.010580
3.04	898	43837	0.020485
4.56	1271	41287	0.030785
7.60	1940	42370	0.045787
15.2	3978	40892	0.097281
30.4	8545	45643	0.187214
45.6	11945	44420	0.268910
76.0	19505	44406	0.439242
152	38898	45465	0.855559
304	78425	46294	1.694064

*：内標準物質濃度：40.0 ng/mL (C_{is})

表 5-4 検量線作成用データ (HT236d)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT236d (A_s) (m/z 236)	<i>p</i> -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
2.45	1136	39607	0.028682
4.90	2302	45272	0.050848
9.80	4474	43837	0.102060
14.7	6119	41287	0.148206
24.5	10033	42370	0.236795
49.0	20691	40892	0.505991
98.0	45696	45643	1.001161
147	63510	44420	1.429761
245	104188	44406	2.346260
490	207164	45465	4.556560
980	418771	46294	9.045902

* : 内標準物質濃度 : 40.0 ng/mL (C_{is})

表 5-5 検量線作成用データ (HT236e)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT236e (A_s) (m/z 236)	<i>p</i> -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
1.41	686	39607	0.017320
2.82	1418	45272	0.031322
5.64	2824	43837	0.064420
8.46	3710	41287	0.089859
14.1	6228	42370	0.146991
28.2	12729	40892	0.311283
56.4	27732	45643	0.607585
84.6	38535	44420	0.867515
141	63526	44406	1.430572
282	127201	45465	2.797779
564	253243	46294	5.470320

* : 内標準物質濃度 : 40.0 ng/mL (C_{is})

表 5-6 検量線作成用データ (HT242a)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT242a (A_s) (m/z 159)	<i>p</i> -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
1.87	622	39607	0.015704
3.74	1236	45272	0.027302
7.48	2469	43837	0.056322
11.2	3349	41287	0.081115
18.7	5605	42370	0.132287
37.4	11305	40892	0.276460
74.8	24832	45643	0.544048
112	34223	44420	0.770441
187	56609	44406	1.274805
374	112226	45465	2.468404
748	224206	46294	4.843090

* : 内標準物質濃度 : 40.0 ng/mL (C_{is})

表 5-7 検量線作成用データ (HT242b)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT242b (A_s) (m/z 242)	p -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
1.50	504	45272	0.011133
3.00	941	43837	0.021466
4.50	1282	41287	0.031051
7.50	2088	42370	0.049280
15.0	4284	40892	0.104764
30.0	9370	45643	0.205289
45.0	13085	44420	0.294575
75.0	21323	44406	0.480183
150	42436	45465	0.933377
300	84902	46294	1.833974

* : 内標準物質濃度 : 40.0 ng/mL (C_{is})

表 5-8 検量線作成用データ (HT242c)

標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT242c (A_s) (m/z 242)	p -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
1.28	257	43837	0.005863
1.92	402	41287	0.009737
3.20	575	42370	0.013571
6.40	1156	40892	0.028270
12.8	2624	45643	0.057490
19.2	3463	44420	0.077960
32.0	5871	44406	0.132212
64.0	11487	45465	0.252656
128	22652	46294	0.489307

* : 内標準物質濃度 : 40.0 ng/mL (C_{is})

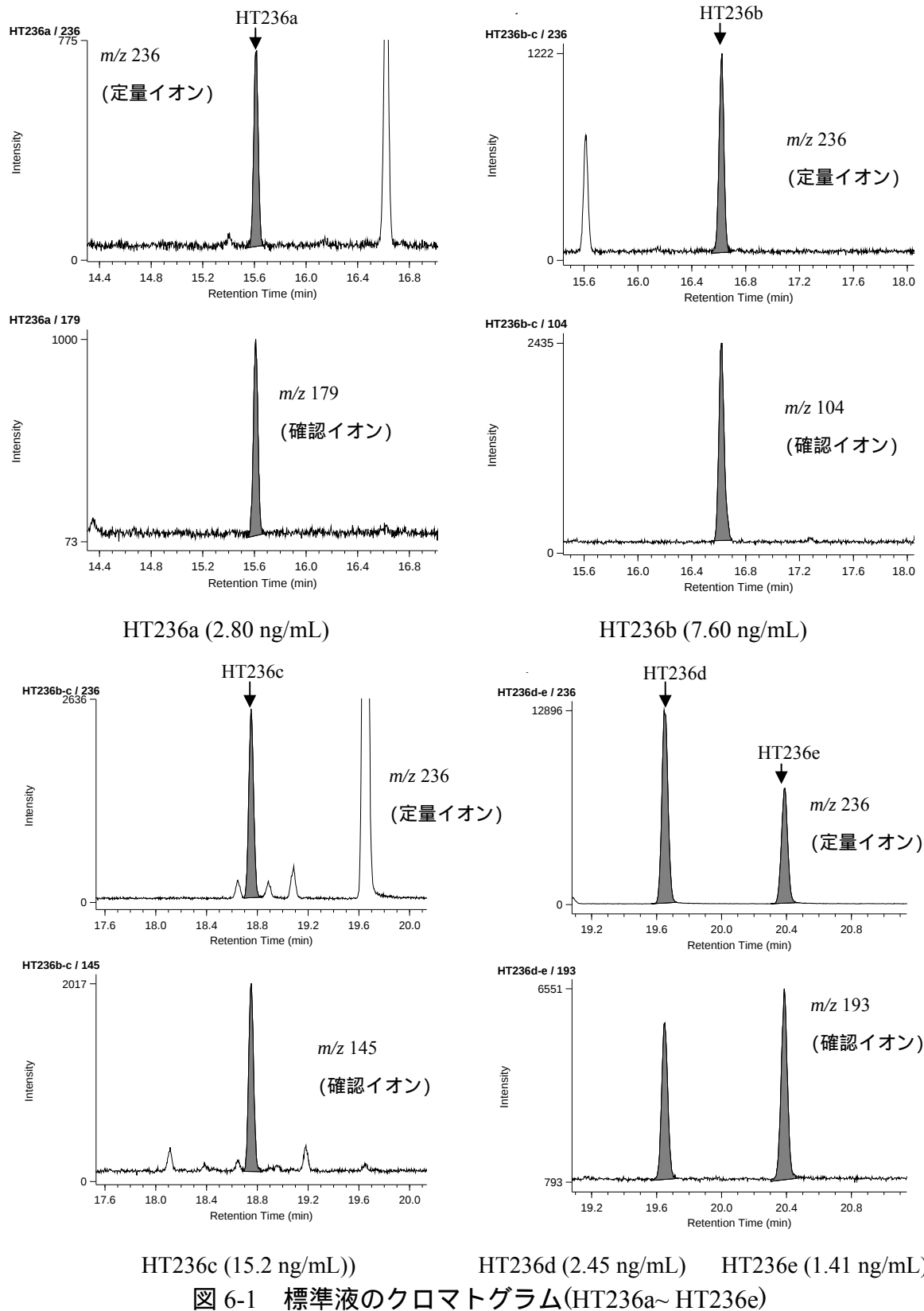
表 5-9 検量線作成用データ (HT242d)

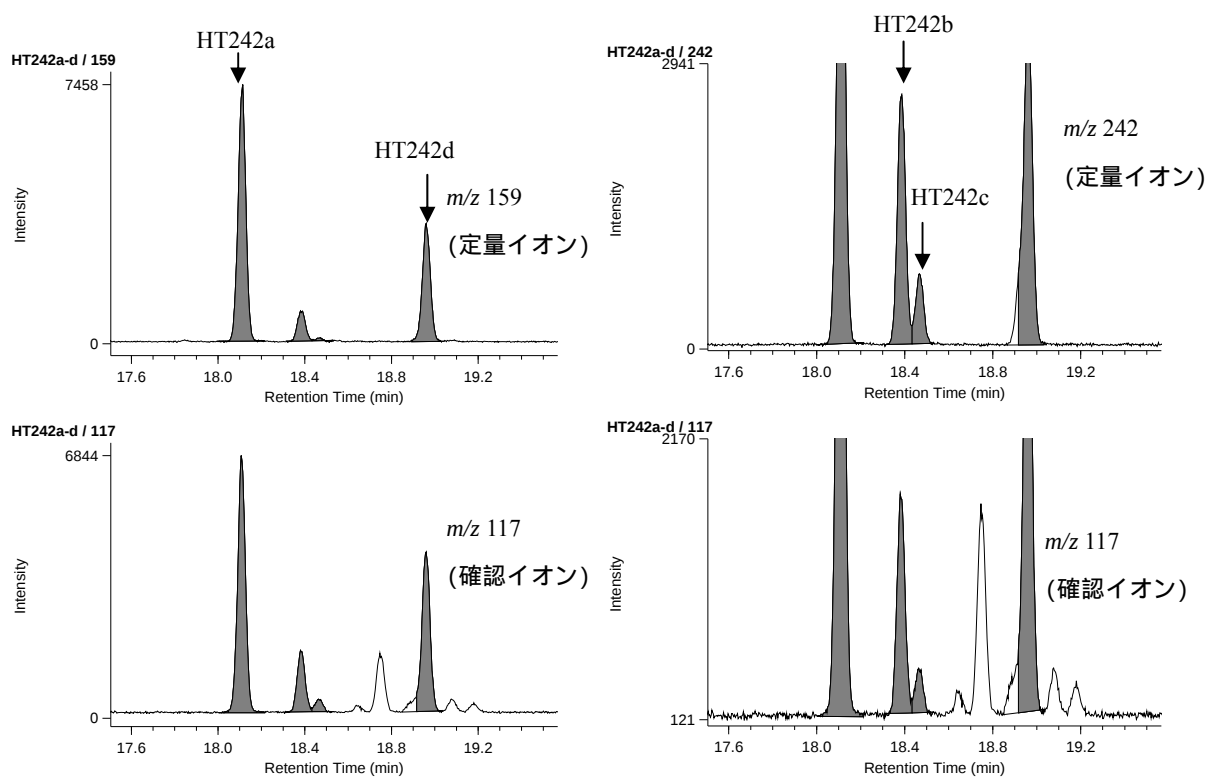
標準液濃度 (ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	HT242d (A_s) (m/z 159)	p -テルフェニル- d_{14} (A_{is}) (m/z 244)*	
2.14	630	45272	0.013916
4.28	1137	43837	0.025937
6.42	1699	41287	0.041151
10.7	2721	42370	0.064220
21.4	5484	40892	0.134109
42.8	11662	45643	0.255505
64.2	16636	44420	0.374516
107	28015	44406	0.630883
214	54671	45465	1.202485
428	109867	46294	2.373245

* : 内標準物質濃度 : 40.0 ng/mL (C_{is})

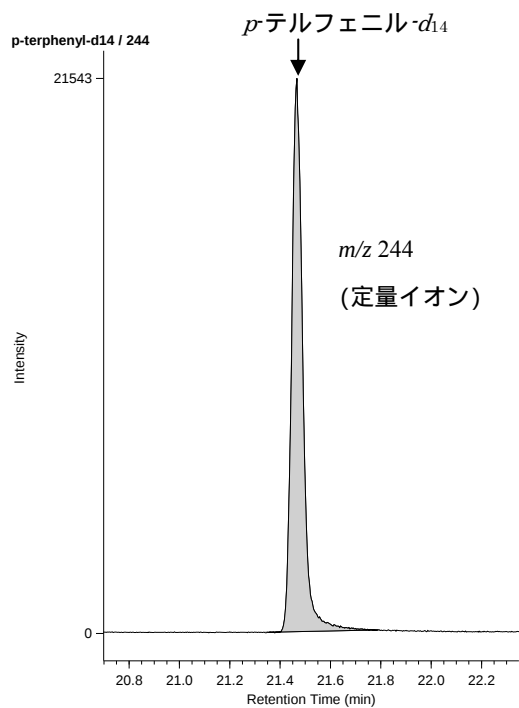
〔クロマトグラム〕

標準液のクロマトグラムを図 6-1 ~ 6-2 に示す。





HT242a (37.4 ng/mL) HT242d (21.4 ng/mL) HT242b (15.0 ng/mL) HT242c (6.40 ng/mL)



p -テルフェニル- d_{14} (40.0 ng/mL)

図 6-2 標準液のクロマトグラム (HT242a~ HT242d、 p -テルフェニル- d_{14})

〔マススペクトル〕

図1-1に記載した水素化テルフェニル工業原体のTICクロマトグラム(SCAN範囲: m/z 50 - 300) で検出された10種の異性体及び p -テルフェニル- d_{14} のマススペクトルを図7-1～7-11に示す。

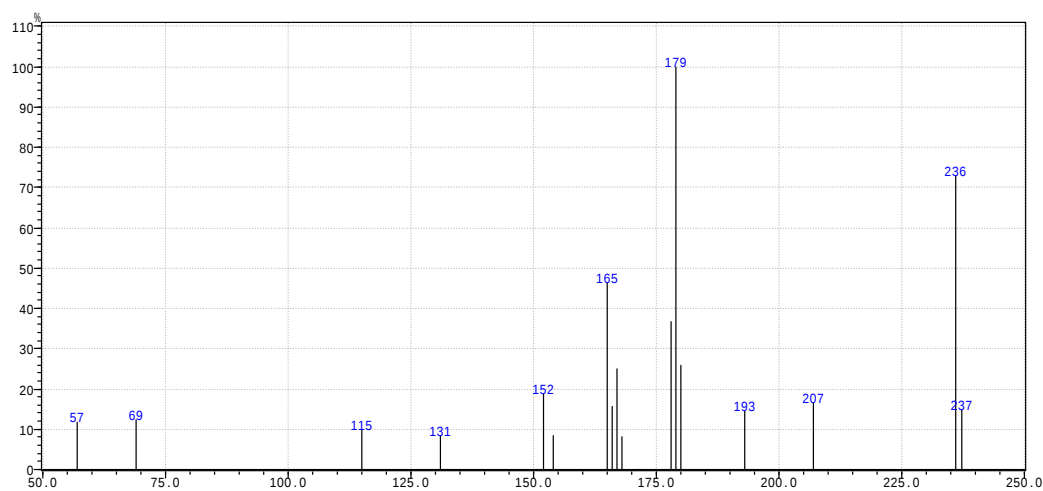


図7-1 HT236aのマススペクトル

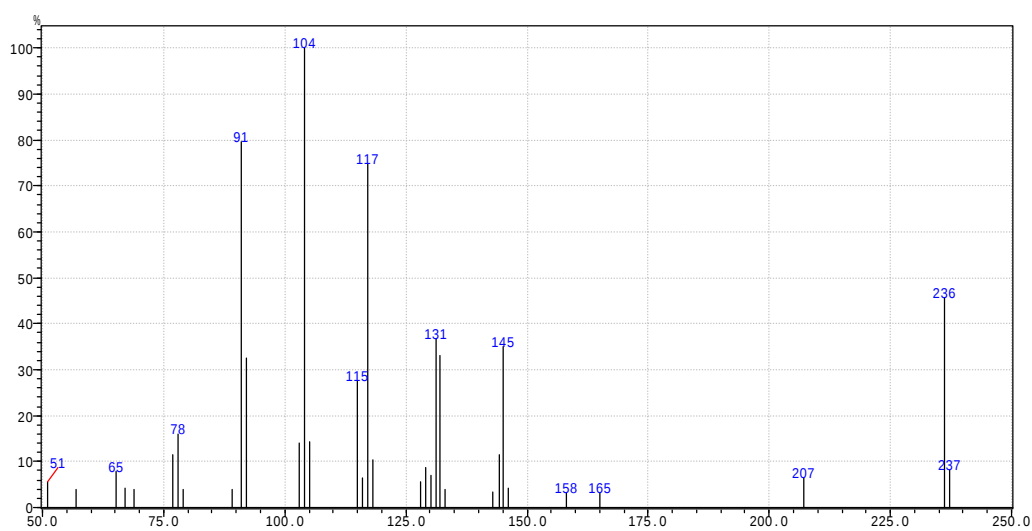


図7-2 HT236bのマススペクトル

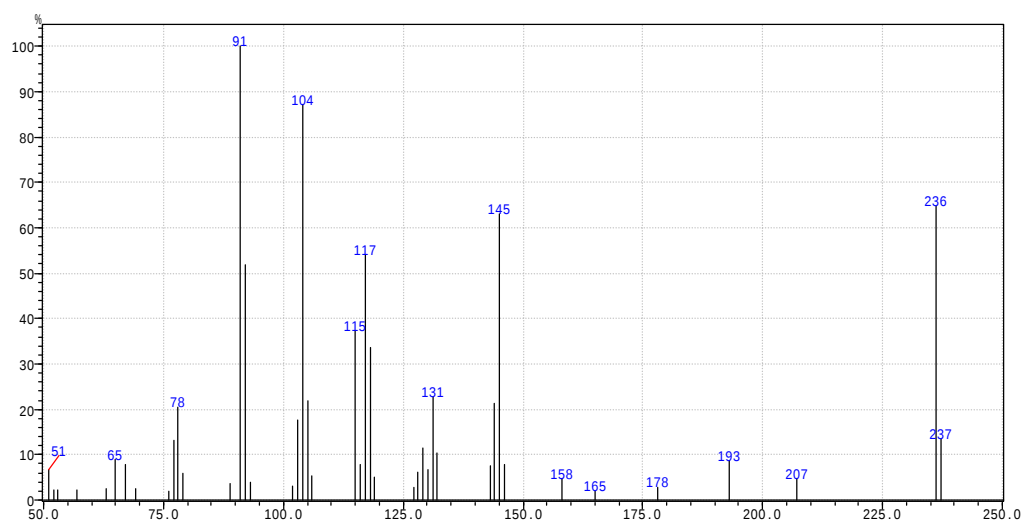


図7-3 HT236cのマススペクトル

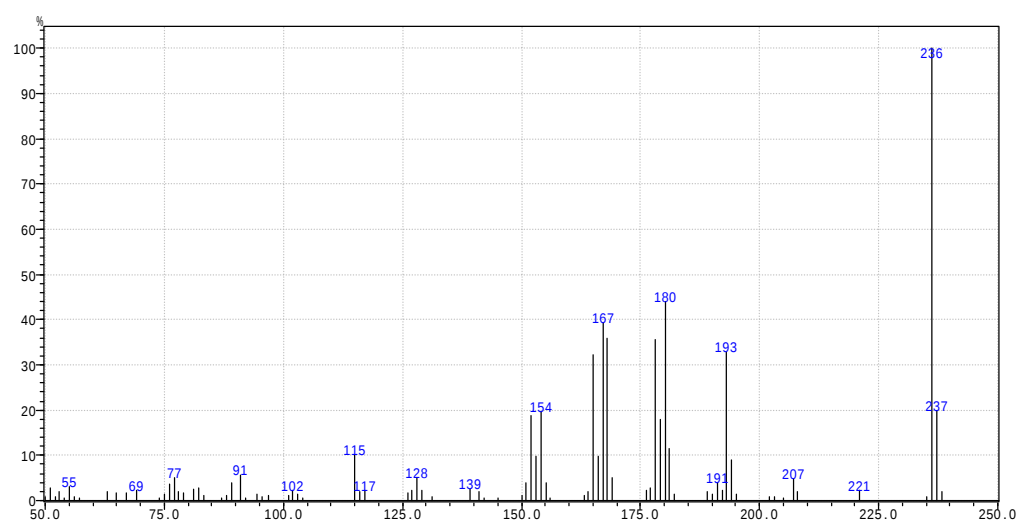


図7-4 HT236dのマススペクトル

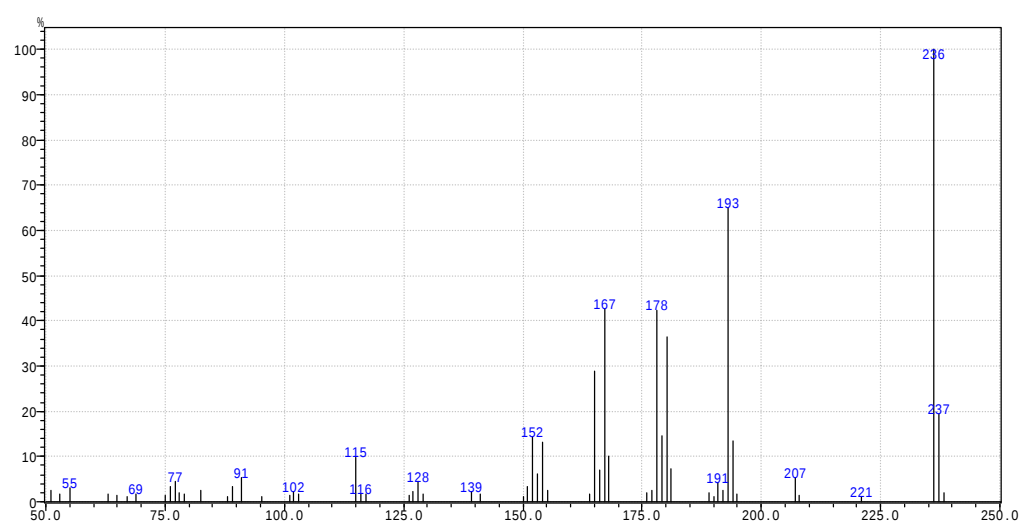


図7-5 HT236eのマススペクトル

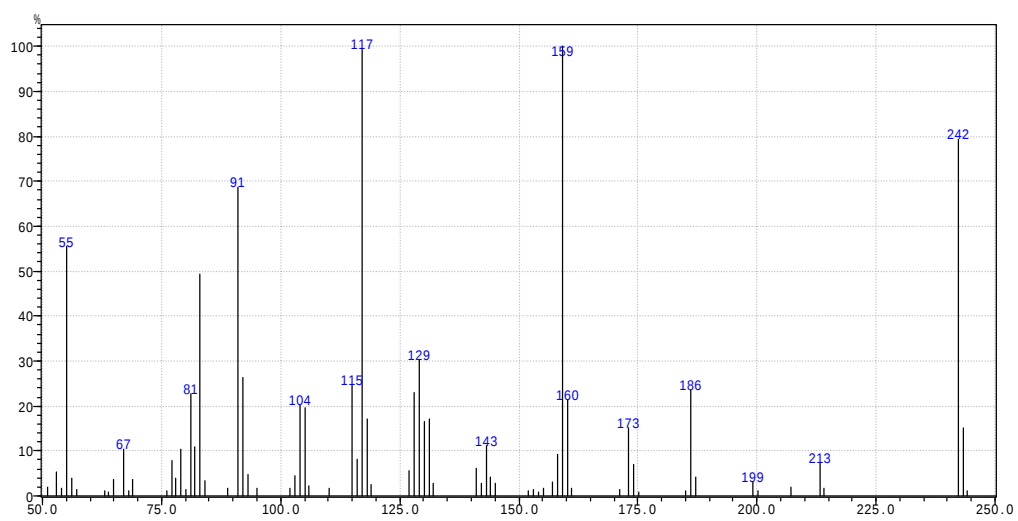


図7-6 HT242aのマススペクトル

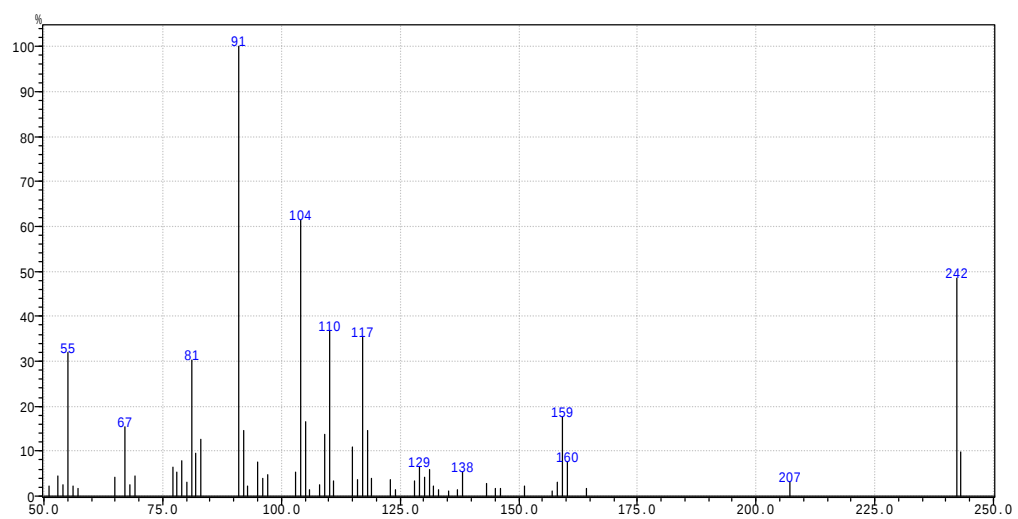


図7-7 HT242bのマススペクトル

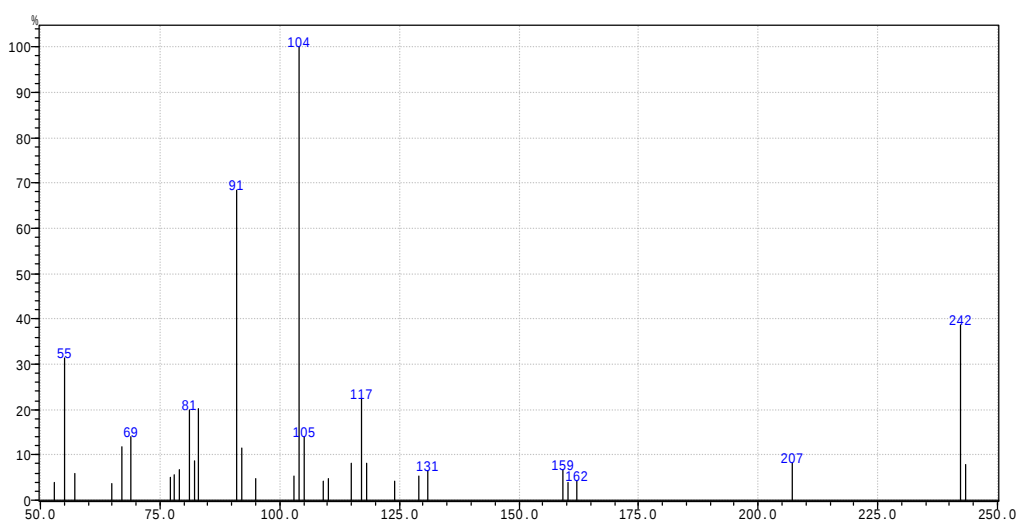


図7-8 HT242cのマススペクトル

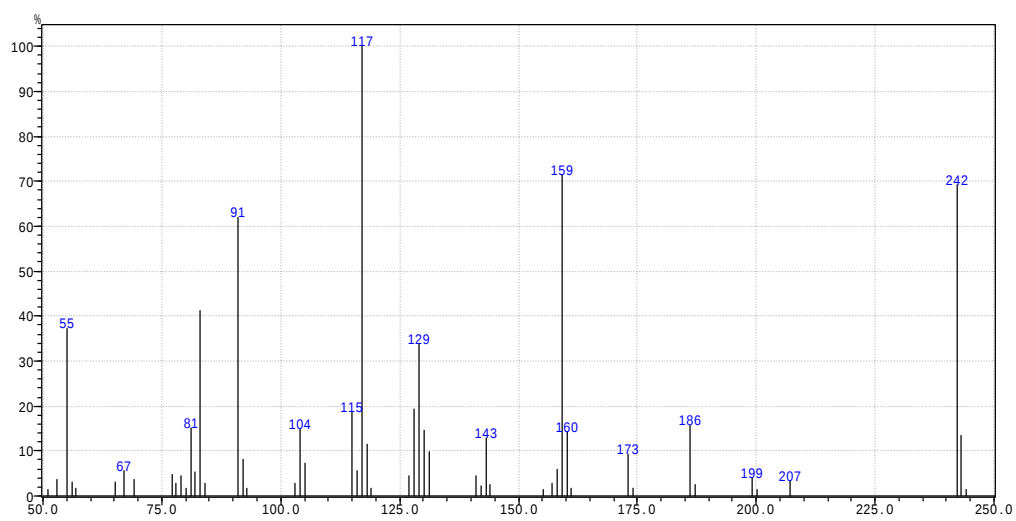


図7-9 HT242dのマススペクトル

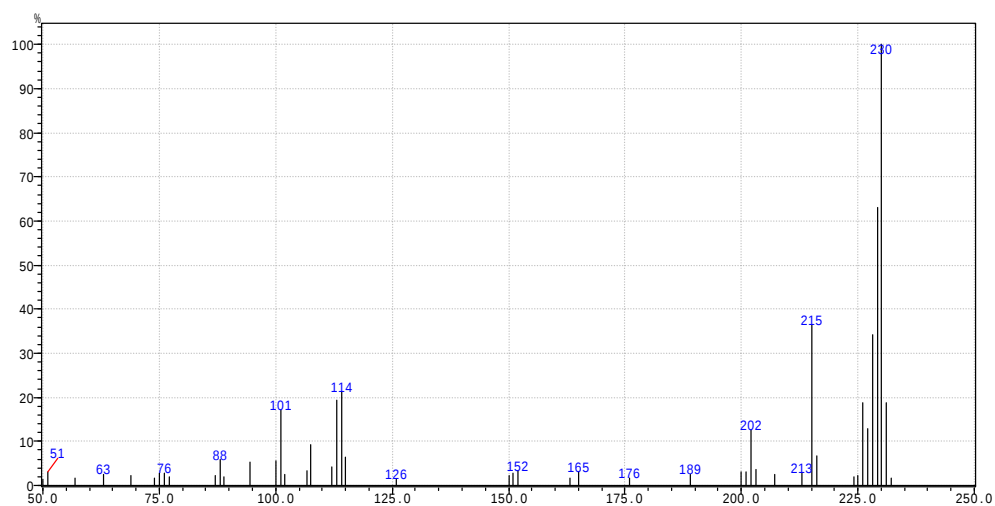


図7-10 *o*-テルフェニル（測定対象外）のマススペクトル

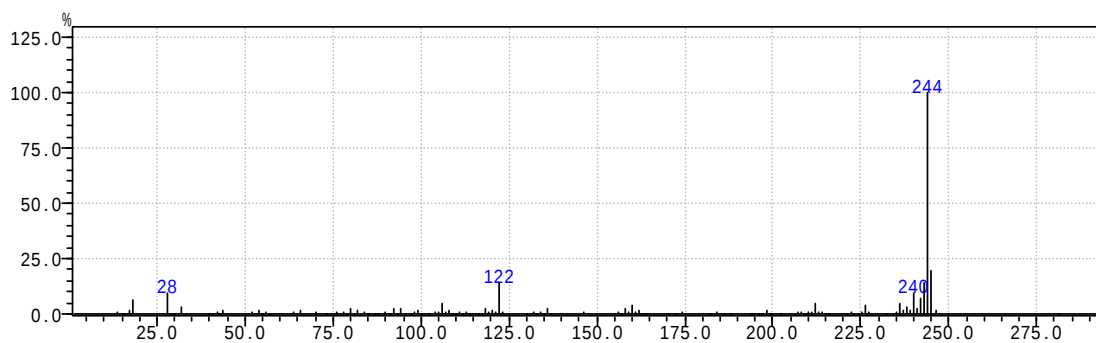


図7-11 *p*-テルフェニル- d_{14} （内標準）のマススペクトル

〔工業原体中の各成分含有量〕

工業原体をGC/MSで測定したクロマトグラム（図1-1）及び、各ピークのマススペクトル（図7-1～10）から、工業原体はシクロヘキシルビフェニルとジシクロヘキシルベンゼンの異性体を主成分とする混合物であった。

本分析法で定量対象とした成分は以下のとおりである。

- ・ *o*-テルフェニル（ ）
- ・ テルフェニルに水素が6 個付加したシクロヘキシルビフェニル
分子イオン m/z 236（ 、 、 、 、 ）
- ・ テルフェニルに水素が12 個付加したジシクロヘキシルベンゼン
分子イオン m/z 242（ 、 、 、 ）

テルフェニル及び含有成分の割合が大きいピークを測定対象とし、GC-FID を用いてこれらのピーク成分の含有割合（%）を求めた。

図8にクロマトグラム、表6 に測定結果を示す。定量計算の際には、この含有割合を工業原体の量に乗じて各ピーク成分の量を算出し、異性体濃度とした。但し、シクロヘキシルビフェニル体、ジシクロヘキシルベンゼン体及びテルフェニル体各々のFID感度は同じものとした。

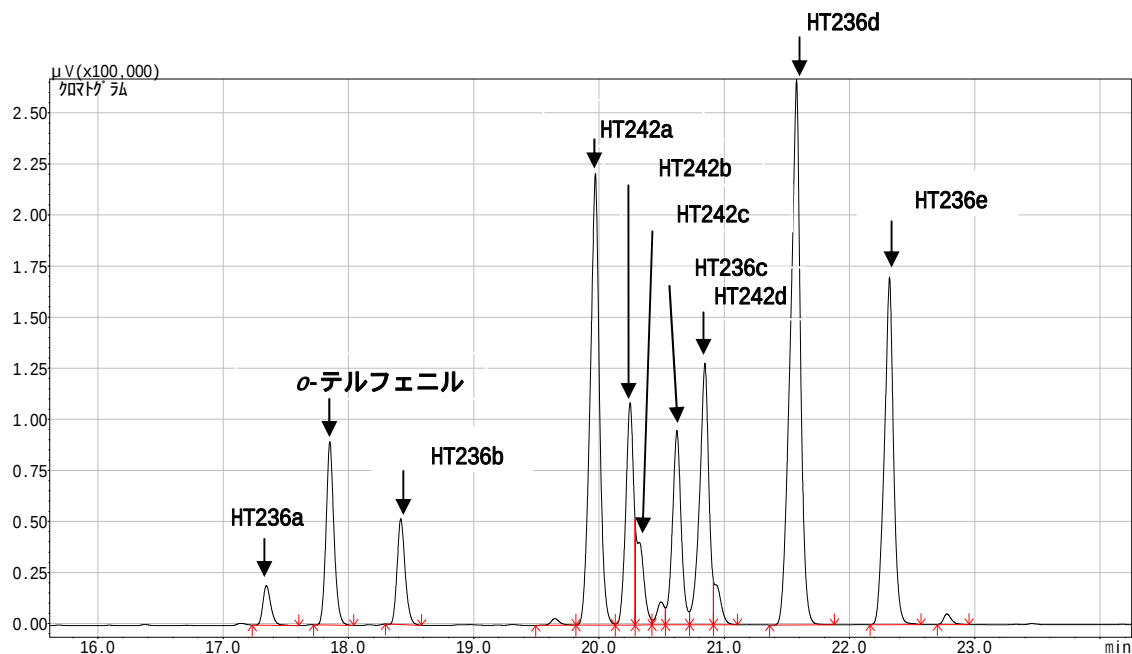


図 8 FID のクロマトグラム

表 6 水素化テルフェニル工業原体の GC-FID 測定結果

物質名	保持時間	ピーク強度	ピーク組成比(%)
HT236a	17.345	86259	1.4
o-テルフェニル	17.851	394255	6.4
HT236b	18.418	231761	3.8
HT242a	19.971	1145325	18.7
HT242b	20.248	458059	7.5
HT242c	20.293	196270	3.2
-	20.495	48234	0.8
HT236c	20.622	465825	7.6
HT242d	20.845	658719	10.7
-	20.918	82019	1.3
HT236d	21.577	1506194	24.5
HT236e	22.319	862650	14.1
ピーク強度積算値	-	6135570	100

〔操作ブランク試験〕

操作ブランク試験結果を表 7 に示す。

表 7 操作ブランク試験結果 (捕集量 0.144 m³)

物質名	試験数	検出濃度(ng/m ³)
HT236a	2	0
HT236b	2	0
HT236c	2	0
HT236d	2	0
HT236e	2	0
HT242a	2	0
HT242b	2	0
HT242c	2	0
HT242d	2	0

〔添加回収試験〕

[1] 工業原体をグラスウールに添加し、環境大気を通気した場合

対象物質が気化しやすい状態で添加回収試験を行うため、PS Air の大気側に設置したグラスウールに工業原体 2.00 μg (20 μL) を添加し、大気捕集用ポンプに取付けて捕集流量 100 mL/min で、24 時間大気捕集を行った結果を表 8 に示す。

対象物質をグラスウールに添加した場合の回収率は 23～45%となり低下した。

表8 工業原体をグラスウールへ添加し、環境大気を通気した場合の回収率
(試験数 n=2) (川崎市大気、平均気温5.8℃、平均湿度37%、試料量 0.144m³)

物質名	標準 添加量 (ng)	操作ブラ ンク(n=2) (ng/m ³)	無添加 (n=2) (ng/m ³)	検出量 (ng)	検出 濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
HT236a	28.0	0	0	12.2	84.6	44
HT236b	76.0	0	0	33.9	235	45
HT236c	152	0	0	40.5	281	27
HT236d	490	0	0	117	813	24
HT236e	282	0	0	65.2	453	23
HT242a	374	0	0	126	876	34
HT242b	150	0	0	46.9	326	31
HT242c	64.0	0	0	20.3	141	32
HT242d	214	0	0	64.4	448	30

[2] 工業原体をグラスウールに添加し、高純度窒素ガスを通気した場合

上記の [1] の回収率低下が大気通気によるものであるかを確認するため、PS Airを二本連結し、PS Airの大気側に設置したグラスウールに工業原体2.00 μg (20 μL) を添加し、高純度窒素ガスボンベに接続して捕集流量100 mL/minで、遮光して24時間通気を行った結果を表9に示す。回収率は73～91%で良好であった。

気化する際に酸化が起こらない状態であれば、ガス化した対象物質は HT236d、HT236e の回収率がやや低いことを除けば、ほぼ PS Air に捕集されると考えられた。

表9 工業原体をグラスウールへ添加し、高純度窒素ガスを通気した場合
の回収率（試験数 n=1）（高純度窒素ガス、試料量 0.144m³）

物質名	標準 添加量 (ng)	操作ブラ ンク (n=2) (ng/m ³)	1 段目(n=1)			2 段目(n=1)		
			検出量 (ng)	検出 濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	検出量 (ng)	検出 濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
HT236a	28.0	0	25.4	176	91	0	0	0
HT236b	76.0	0	69.4	482	91	0	0	0
HT236c	152	0	130	901	85	0	0	0
HT236d	490	0	372	2587	76	0	0	0
HT236e	282	0	205	1420	73	0	0	0
HT242a	374	0	332	2308	89	0	0	0
HT242b	150	0	131	912	88	0	0	0
HT242c	64.0	0	52.5	364	82	0	0	0
HT242d	214	0	186	1290	87	0	0	0

[3] 工業原体を直接 PS Air に添加し、環境大気を通気した場合

[1]の試験結果よりグラスウールに工業原体を添加すると回収率が低下したため、工業原体 2.00 µg(20 µL) を直接 PS Air に添加し、100 mL/min の捕集流量で、24 時間及び 48 時間大気捕集を行った結果を表 10 及び表 11 に示す。PS Air による各異性体の回収率は 24 時間捕集で 80%程度であり、48 時間捕集でも 65～75% の回収率であった。

また、24 時間大気捕集した試料のクロマトグラムを図 9-1～9-2 及び図 10-1～10-2 に示す。

表10 工業原体を直接PS Airに添加し、環境大気を24時間通気した場合の回収率
(試験数 n=5) (川崎市大気、平均気温8.3℃、平均湿度67%、試料量 0.144m³)

物質名	標準 添加量 (ng)	操作ブラ ンク(n=2) (ng/m ³)	無添加 (n=2) (ng/m ³)	検出量 (ng)	検出 濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	CV (%)
HT236a	28.0	0	0	23.6	164	84	5.7
HT236b	76.0	0	0	63.9	444	84	6.1
HT236c	152	0	0	123	858	81	6.4
HT236d	490	0	0	398	2764	81	7.5
HT236e	282	0	0	232	1613	82	8.5
HT242a	374	0	0	318	2211	85	4.2
HT242b	150	0	0	129	894	86	5.5
HT242c	64.0	0	0	54.6	379	85	4.5
HT242d	214	0	0	183	1272	86	3.5

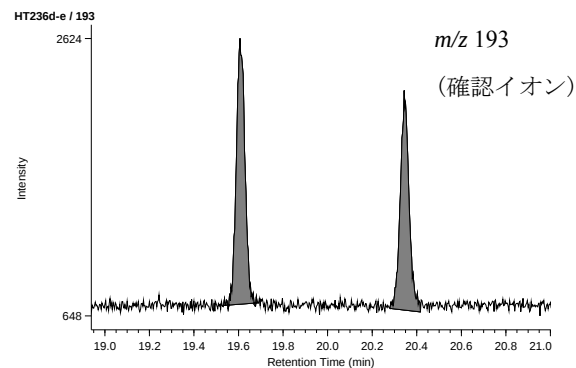
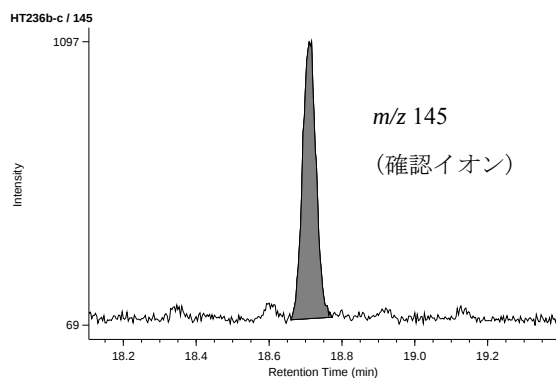
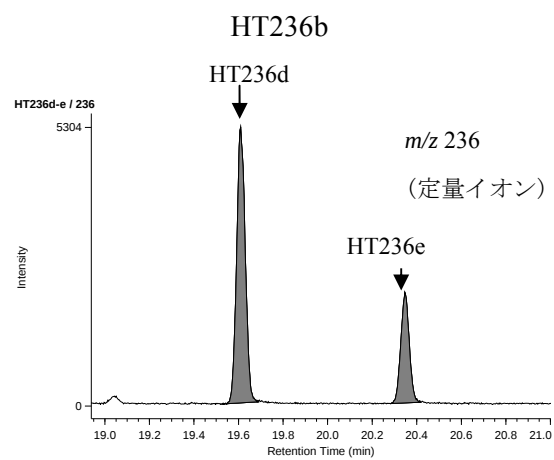
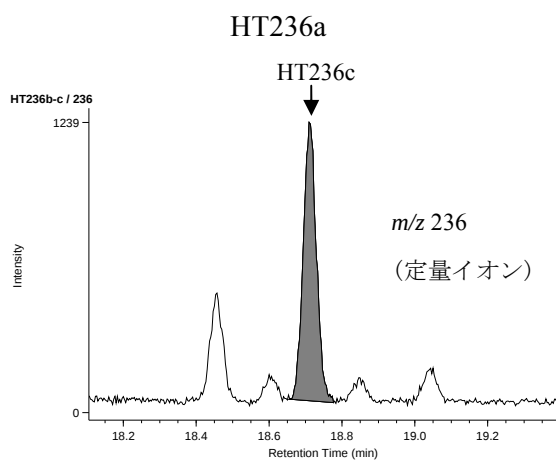
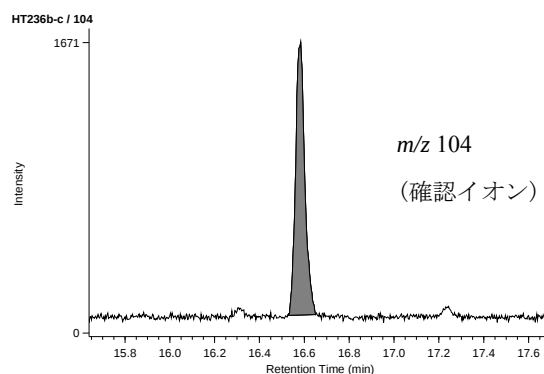
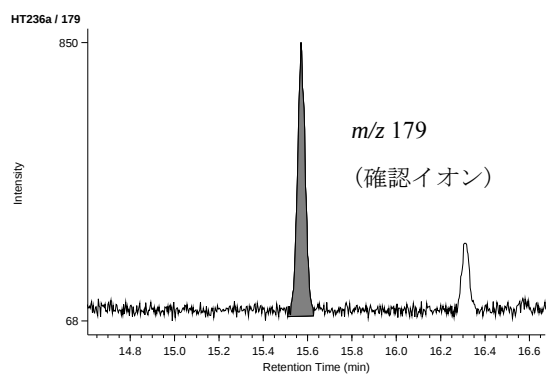
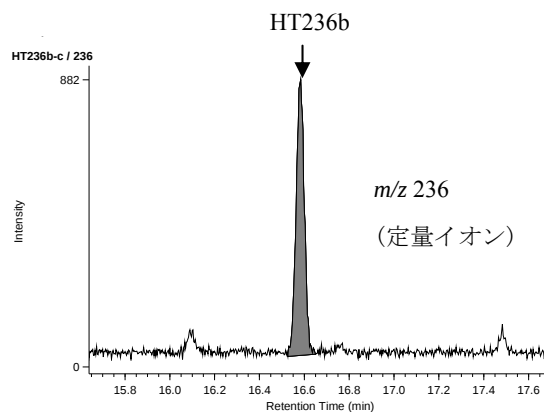
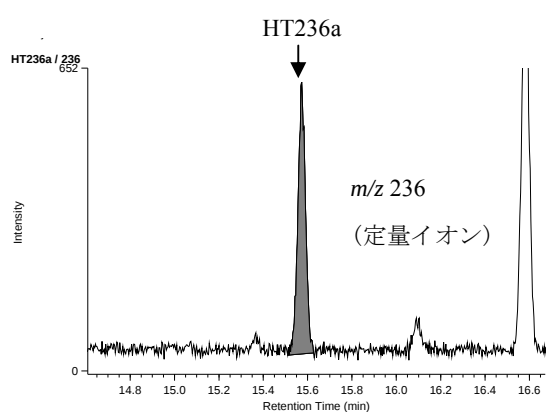
表 11 工業原体を直接 PS Air に添加し、環境大気を 48 時間通気した場合の回収率 (試験数 n=2) (川崎市大気、平均気温 7.4℃、平均湿度 87%、試料量 0.288m³)

物質名	標準 添加量 (ng)	操作ブラ ンク(n=2) (ng/m ³)	無添加 (n=2) (ng/m ³)	検出量 (ng)	検出 濃度 (n=2) (ng/m ³)	回収率 (%)
HT236a	28.0	0	0	21.1	73.3	75
HT236b	76.0	0	0	53.0	184	70
HT236c	152	0	0	107	372	71
HT236d	490	0	0	318	1103	65
HT236e	282	0	0	185	644	66
HT242a	374	0	0	273	946	73
HT242b	150	0	0	108	375	72
HT242c	64.0	0	0	42.4	147	66
HT242d	214	0	0	158	548	74

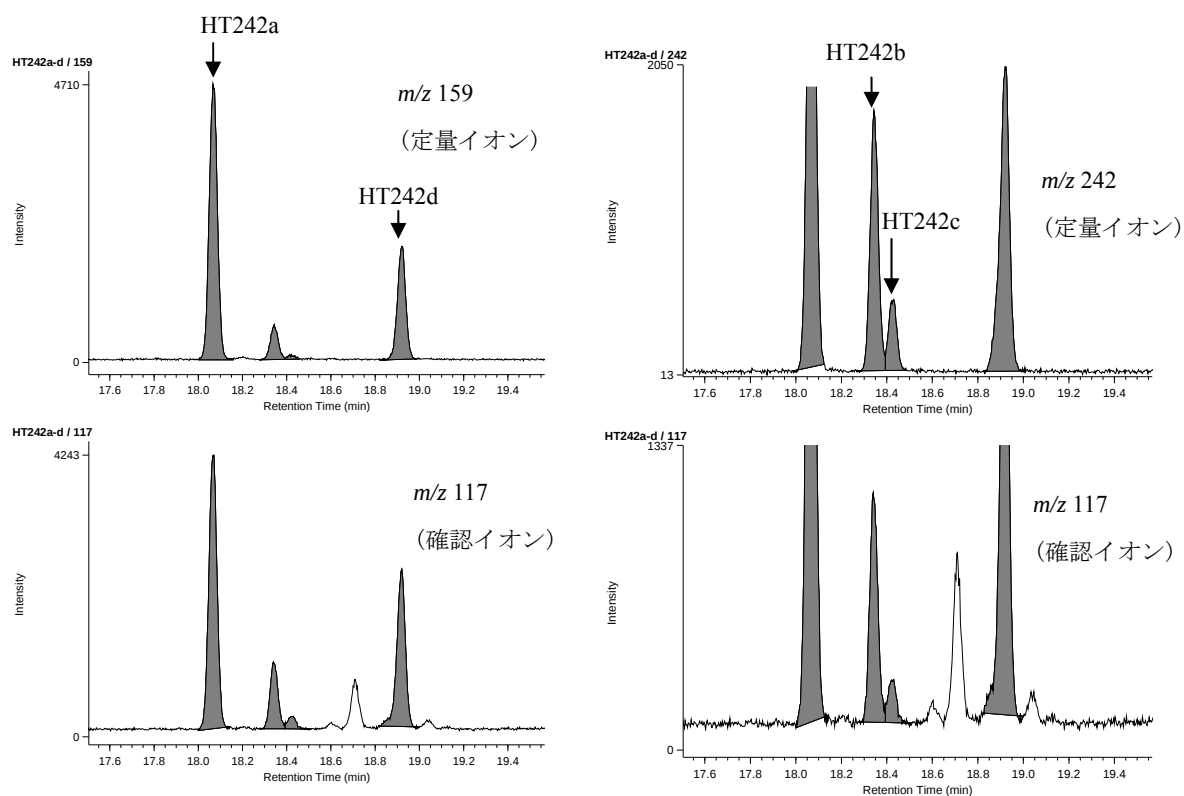
[1]～[3]の結果より、対象物質をグラスウールに添加して大気捕集を行うと、回収率が低下した。一方、同様の条件で、窒素通気した場合は、回収率の低下がなく破過もないことを確認した。なお、別途グラスウールのみを溶媒で抽出したところ対象物質は検出されなかったことから、グラスウールへの残存はな

いと考えられた。これらのことから、グラスウールに添加した対象物質は、大気通気により酸化分解して回収率が低下したことが示唆される。

また、PS Air に直接添加後、大気通気した際の回収率は良好であり、通気時間に伴う回収率の低下は認められたものの、24 時間通気と 48 時間通気で顕著な差が認められなかったことから、ガス状の対象物質は PS Air で捕集された後は比較的安定であると推察される。



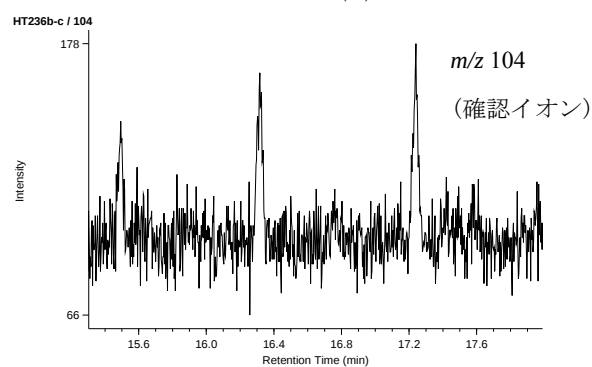
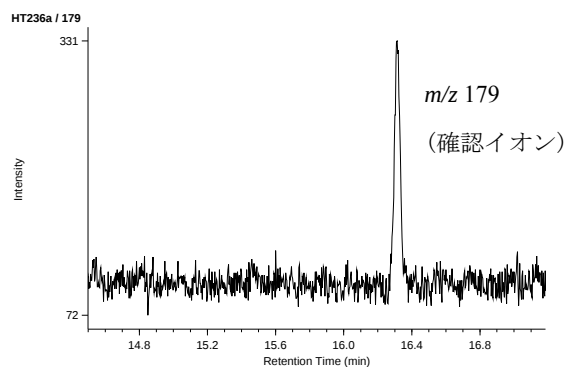
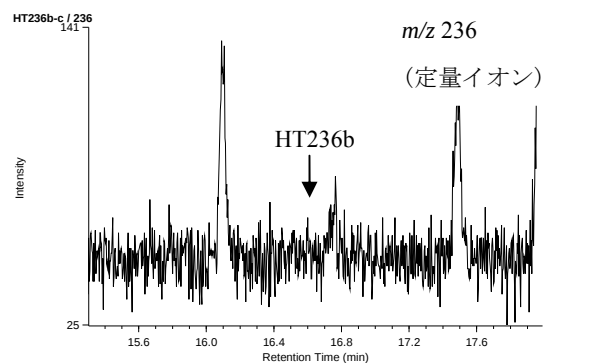
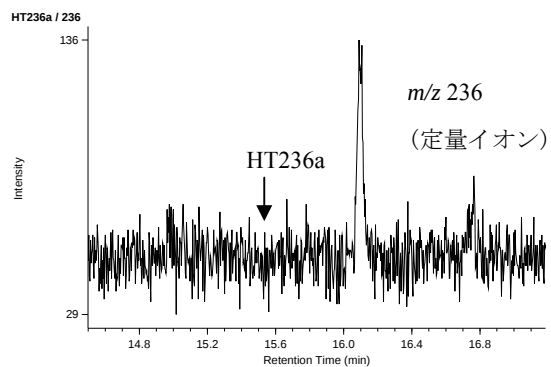
HT236c HT236d HT236e
図 9-1 添加回収試験のクロマトグラム (添加試料)



HT242a HT242d

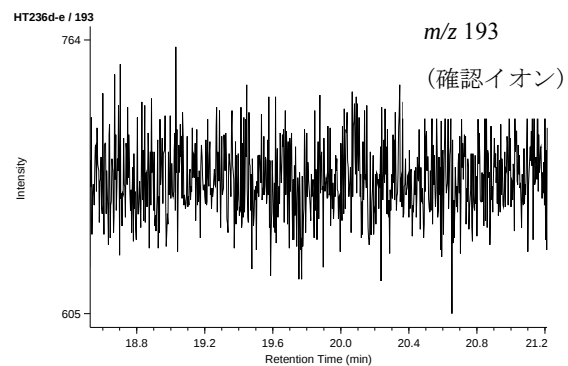
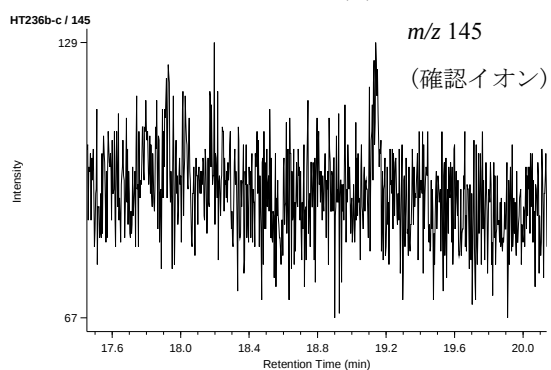
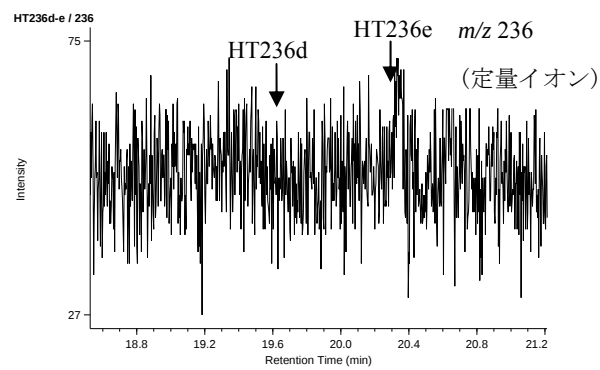
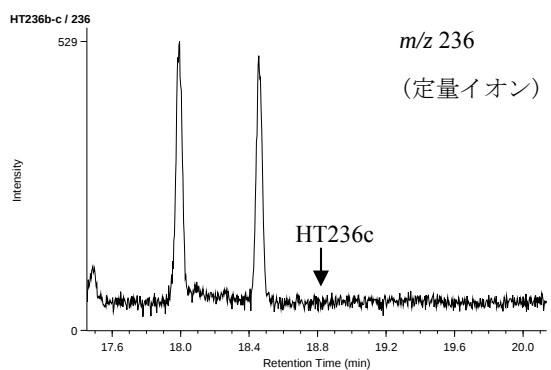
HT242b HT242c

図 9-2 添加回収試験のクロマトグラム (添加試料)



HT236a

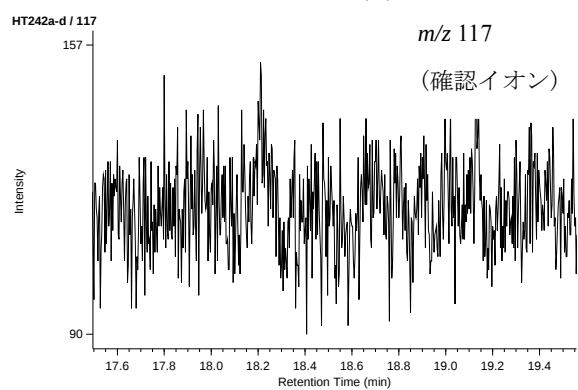
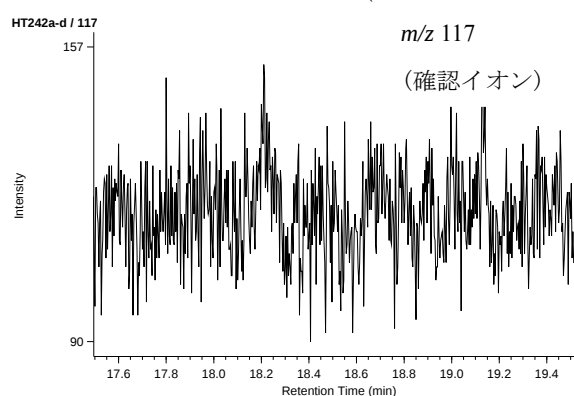
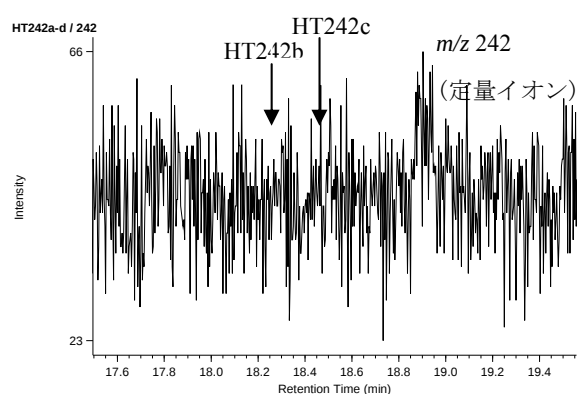
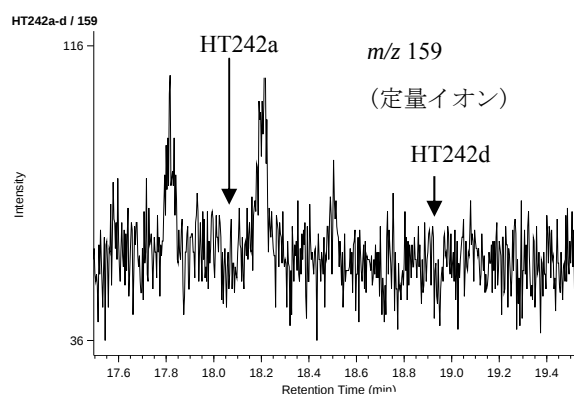
HT236b



HT236c

HT236d HT236e

図 10-1 添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）



HT242a HT242d

HT242b HT242c

図 10-2 添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）

〔高温高湿度条件の添加回収試験〕

工業原体 2.00 µg (20 µL) を PS Air に直接添加し、高温高湿度条件下(気温 38°C、湿度 80%)、100 mL/min の捕集流量で 24 時間室内空気捕集を行った。結果を表 12 に示す。PS Air による回収率は 67-86%であり、高温高湿度の条件下では、一部の異性体 (HT236a) を除き、回収率の低下が見られた。

表12 高温高湿度条件の添加回収試験結果
(試験数 n=3) (室内空気、気温38°C、湿度80%、試料量0.144m³)

物質名	標準 添加量 (ng)	操作ブラ ンク(n=2) (ng/m ³)	無添加 (n=2) (ng/m ³)	検出量 (ng)	検出 濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	CV (%)
HT236a	28.0	0	0	24.0	166	86	3.0
HT236b	76.0	0	0	56.6	393	74	2.5
HT236c	152	0	0	117	813	77	3.1
HT236d	490	0	0	353	2454	72	4.4
HT236e	282	0	0	188	1308	67	5.4
HT242a	374	0	0	280	1943	75	3.8
HT242b	150	0	0	116	805	77	1.6
HT242c	64.0	0	0	47.3	329	74	1.5
HT242d	214	0	0	147	1024	69	4.6

〔保存性試験〕

〔1〕標準液の保存性試験

標準液（工業原体として 200 ng/mL）を 4℃ で 1 ヶ月間冷蔵保存し、保存性について確認した。結果を表 13 に示す。測定した全ての物質において、1 ヶ月後の濃度はほとんど変化しなかった。

表 13 保存性試験結果（標準液）（褐色バイアル中、4℃ 冷蔵保存）

物質名	試料濃度 (ng/mL)	試験数	残存率(%)	
			当日	1 ヶ月後
HT236a	2.8	1	100	100
HT236b	7.6	1	100	99
HT236c	15.2	1	100	100
HT236d	49.0	1	100	100
HT236e	28.2	1	100	101
HT242a	37.4	1	100	102
HT242b	15.0	1	100	100
HT242c	6.4	1	100	99
HT242d	21.4	1	100	101

〔2〕抽出液の保存性試験

工業原体 2.00 µg を PS Air 添加し、100 mL/min の捕集流量で、24 時間大気捕集を行った PS Air の抽出液について、4℃ で 7 日間及び 14 日間冷蔵保存し、保存性について確認した。結果を表 14 に示す。測定した全ての物質において、14 日後の濃度はほとんど変化しなかった。

表 14 保存性試験結果（粗抽出液）（試験管中、4℃ 冷蔵保存）

物質名	試験数	当日の 検出濃度(ng/m ³)	残存率(%)		
			当日	7 日後	14 日
HT236a	2	163	100	105	100
HT236b	2	445	100	103	96
HT236c	2	865	100	103	96
HT236d	2	2618	100	107	95
HT236e	2	1527	100	107	93
HT242a	2	2196	100	107	97
HT242b	2	857	100	107	98
HT242c	2	367	100	103	100
HT242d	2	1286	100	105	96

[3] 捕集管の保存性試験

工業原体 2.00 µg を添加し、100 mL/min の捕集流量で、24 時間大気捕集を行った PS Air について、4°C で 7 日間冷蔵保存した。結果を表 15 に示す。捕集管で保存した場合には、7 日後に約 1 割前後の濃度減少が見られた。

表 15 保存性試験結果（捕集管）（4°C 冷蔵保存）

物質名	試験数	当日の 検出濃度 (ng/m ³)	残存率(%)	
			当日	7 日後
HT236a	2	168	100	98
HT236b	2	408	100	86
HT236c	2	821	100	90
HT236d	2	2480	100	91
HT236e	2	1386	100	88
HT242a	2	1941	100	91
HT242b	2	812	100	91
HT242c	2	333	100	94
HT242d	2	1054	100	91

〔PS Air溶出条件の検討〕

PS Airに工業原体を2.00 µg添加し、溶媒を除去した後、アセトン/ヘキサン(1:4) 15 mLで溶出し、各画分に溶出する異性体濃度を測定した結果を表16に示す。同様にヘキサン15 mLで溶出した結果を表17に示す。

各異性体成分は、ヘキサン10 mLでは90%、また、アセトン/ヘキサン(1:4) 10 mLではほぼ100%溶出することが分かった。

表16 アセトン/ヘキサン(1:4)溶出によるPS Airの分画試験結果

物質名	添加	検出濃度 (ng/mL)						合計
	濃度 (ng/mL)	1 画分 (5 mL)	2 画分 (1 mL)	3 画分 (1 mL)	4 画分 (1 mL)	5 画分 (1 mL)	6 画分 (1 mL)	
HT236a	5.60	5.00	1.00	0.25	0	0	0	6.25
HT236b	15.2	12.1	2.50	0.42	0	0	0	15.0
HT236c	30.4	25.7	5.27	0.92	0.40	0	0	32.3
HT236d	98.0	81.3	16.8	3.32	1.27	0.96	0	104
HT236e	56.4	46.8	9.64	1.82	0.74	0.63	0	59.7
HT242a	74.8	66.6	13.7	2.20	0.97	0.66	0.32	84.4
HT242b	30.0	25.9	5.27	0.83	0.36	0.27	0	32.6
HT242c	12.8	10.1	1.85	0.47	0	0	0	12.4
HT242d	42.8	37.0	7.38	1.15	0.53	0	0	46.1

表17 ヘキサン溶出によるPS Airの分画試験結果

物質名	添加	検出濃度 (ng/mL)						合計 (10 mL)
	濃度 (ng/mL)	1 画分 (5 mL)	2 画分 (1 mL)	3 画分 (1 mL)	4 画分 (1 mL)	5 画分 (1 mL)	6 画分 (1 mL)	
HT236a	5.60	4.63	0.24	0	0	0	0	4.87
HT236b	15.2	12.1	0.59	0.35	0	0	0	13.0
HT236c	30.4	23.3	1.61	0.85	0.58	0.33	0	26.6
HT236d	98.0	76.1	4.41	2.94	1.96	1.18	0.98	87.6
HT236e	56.4	44.5	2.65	1.75	1.13	0.68	0.56	51.3
HT242a	74.8	68.1	2.47	1.42	0.90	0.52	0.37	73.8
HT242b	30.0	27.1	1.02	0.57	0.33	0.18	0.18	29.4
HT242c	12.8	11.9	0.49	0	0	0	0	12.4
HT242d	42.8	38.6	1.33	0.81	0.51	0	0	41.3

〔捕集条件の検討〕

PS Air を捕集管として二本連結し、大気側の PS Air に工業原体 2.00 μg (20 μL) を直接添加し、100 mL/min の捕集流量で、24 時間大気捕集を行った。結果を表 18 に示す。PS Air による捕集では破過は見られず、回収率は 85-89% で良好であった。

表18 PS Air 捕集における破過試験結果

物質名	添加濃度 (ng/m ³)	操作ブラ ンク (n=2)	無添加試 料(n=2)	PS Air 1 段目 (n=2)		PS Air 2 段目 (n=2)	
		検出濃度 (ng/m ³)	検出濃度 (ng/m ³)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)	検出濃度 (ng/m ³)	回収率 (%)
HT236a	194	0	0	170	87	0	0
HT236b	528	0	0	462	87	0	0
HT236c	1056	0	0	903	86	0	0
HT236d	3403	0	0	2924	85	0	0
HT236e	1958	0	0	1727	86	0	0
HT242a	2597	0	0	2254	87	0	0
HT242b	1042	0	0	932	89	0	0
HT242c	444	0	0	394	89	0	0
HT242d	1486	0	0	1292	87	0	0

〔環境試料の分析例〕

川崎市の環境大気（気温 8.3°C、湿度 67%）を分析した結果、水素化テルフェニルは検出されなかった。クロマトグラムを図 10 に示した。

【評価】

本法における水素化テルフェニルのIDLは、各異性体濃度として0.16～0.52 ng/mLであり、MDLは11～39 ng/m³、MQLは28～100 ng/m³であった。捕集剤に標準を直接添加して川崎市の環境大気を通気した添加回収試験での回収率は81～86%であった。他方、捕集材の直前に設置したガラスウールに標準品を添加して川崎市の環境大気を通気した添加回収試験では、回収率は23～45%であったことから、粒子に吸着した水素化テルフェニルの一部は捕集時に分解する可能性が考えられる。川崎市の環境大気試料から水素化テルフェニルは検出されなかった。

以上の結果より、本法において環境大気中に含まれる水素化テルフェニルは異性体として100 ng/m³レベルで定量が可能であると判断される。

【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17年度化学物質分析法開発調査報告書（水素化テルフェニル（生物）；いであ株式会社），I386-185 (2006)
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成18年度化学物質分析法開発調査報告書（ジエチルジフェニル、水素化テルフェニル、ジベンジルトルエン（水、食品、底質）；株式会社島津テクノリサーチ），291-359 (2007)
- 3) Yu S, Chai J, Ruan Z, Zhu H, Zhang X : Study of sample collection and analysis methods for the hydrogenated terphenyl in workplace air, Wei Sheng Yan Jiu, 39(6), 770-3 (2010.11)
- 4) 新エネルギー・産業技術総合開発機構：水素化テルフェニル（被験物質番号 K-448）の微生物による分解度試験；財団法人化学物質評価研究機構 久留米事業所），2003

【担当者連絡先】

所属先名称：一般財団法人 日本環境衛生センター

所属先住所：神奈川県川崎市川崎区四谷上町 10-6

TEL : (044)288-4905 FAX : (044)288-5232

担当者名 : 梶 史生

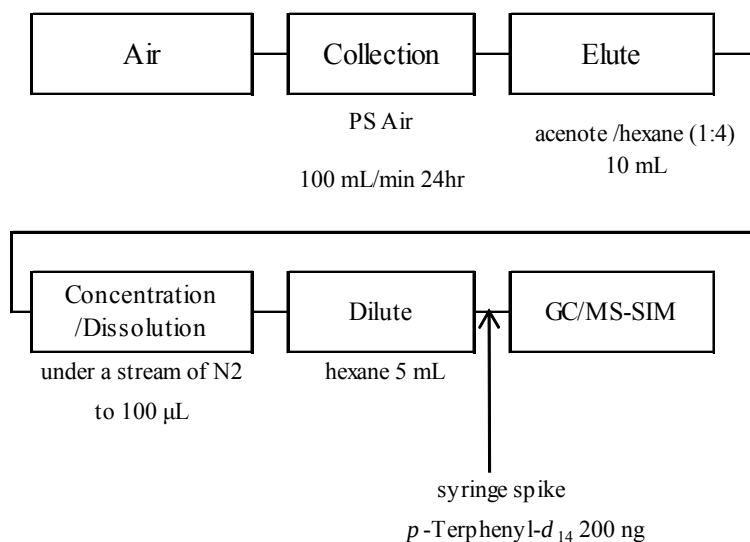
E-mail : fumio_kaji@jesc.or.jp

Hydrogenated terphenyl

An analytical method was developed for the determination of hydrogenated terphenyl in ambient air by gas-chromatography/mass spectrometry (GC/MS).

Prior to air sampling, Sep-Pak Plus PS Air cartridge was cleaned up with a 10 mL of acetone and then a 10 mL of hexane. After, drying with pure N₂ gas (99.999%) for 1 minutes, the target compounds were collected on the cartridge by passing the ambient air through it at a flow rate of 0.1 L/min for 24 hours (total volume: 144 L). The collected target compounds were eluted with a 10 mL of acetone/hexane (1:4). The elute is concentrated to 100 µL volume under a stream of N₂, and diluted to a 5 mL volume with hexane. After adding 200 ng of *p*-terphenyl-*d*₁₄ as a syringe spike (internal standard) to the hexane solution, the final extract is measured by GC/MS-SIM.

The instrument detection limits (IDL) for each isomers of hydrogenated terphenyl are 0.16 - 0.52 ng/mL, and their method detection limits (MDL) were 11 - 39 ng/m³. The average recoveries (n=5) for each isomers of hydrogenated terphenyl from air samples were 81 - 86%. Using this method, hydrogenated terphenyls in ambient air was not detected in Kawasaki city.



物質名	分析法フローチャート	備考
水素化テルフェニル Hydrogenated terphenyl	【大気】 <pre> graph LR A[大気] --> B[捕集 PS Air 100 mL/min 24hr] B --> C[溶出 アセトン/ヘキサン (1:4) 10 mL] C --> D[濃縮・転溶 窒素気流下 100 μLまで] D --> E[定容 ヘキサン 5mL] F[内標準物質 p-テルフェニル-d14 200 ng] --> E E --> G[GC/MS-SIM] G --> C </pre>	分析原理： GC/MS-SIM 検出下限値： 【大気】(ng /m ³) 11～39 カラム： DB-5MS (30 m×0.25 mm,0.25 μm)