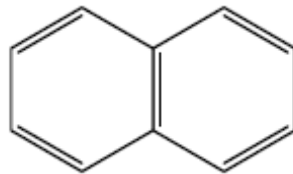


ナフタレン

Naphthalene

【対象物質の構造】



CAS 番号：91-20-3

分子式：C₁₀H₈

【物理化学的性状】

[分子量 (平均分子量)]	128.17
[分子量 (モノアイソトピック質量)]	128.0624
[比重]	1.162 g/cm ³ (20/4°C) ¹⁾
[沸点]	217.9°C ¹⁾
[融点]	80.2°C ¹⁾
[密度]	1.162 g/cm ³ ¹⁾
[蒸気圧]	11 Pa (25°C) ²⁾
[水溶解度]	19 mg/L (10°C) ³⁾
[log P _{ow}]	3.34 ³⁾

【毒性、用途】

〔毒性〕

〔有害性情報〕

急性毒性⁴⁾ 経口：LD₅₀：490 mg/kg(ラット)、580 mg/kg (マウス)

目に対する重篤な損傷⁵⁾ ごく軽度から中程度の刺激性を有するが、眼洗浄により刺激性が軽減する。

呼吸器毒性⁵⁾ マウスを10 ppmに6 時間/日×5 日間/週×104 週間暴露した実験で、嗅上皮の慢性炎症及び化生、呼吸上皮の過形成、肺の慢性病変の増加がみられている。

発がん性⁶⁾ ヒトに対して発がん性を示す可能性がある。

[環境影響情報]

分解性⁵⁾ 好氣的生分解（化審法）：難分解性と判定
嫌氣的生分解：脱窒条件下で45 日間で分解されたとの報告がある
一方、汚泥を用いた実験室内リアクターでは11 週間で分解されな
かった報告がある。

[適用令]

化審法 優先評価化学物質
化管法 第一種指定化学物質

[用途]

染料中間体原料、防虫剤、無水フタル酸原料⁵⁾

出典

- 1) Maryadele J. O'Neil(Ed), The Merck Index 14th Edition
- 2) International Chemical Safety Cards ICSC0667
- 3) Lide, D.R,(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition
- 4) 神奈川県化学物質安全情報提供システム(kis-net)
- 5) 一般財団法人化学物質評価研究機構 化学物質安全性（ハザード）評価シート「ナフタレン」
- 6) 独立行政法人製品評価技術基盤機構ホームページ「化学物質総合情報提供システム(CHRIP)」

§1 分 析 法

(1) 分析法の概要

水質試料にサロゲート内標準物質を添加し、ヘキサンを用いてマグネティックスターラーで攪拌抽出する。手で振とうし、静置後、ヘキサン層を分取し、シリンジスパイク内標準物質を添加した後に GC/HRMS-SIM 法で定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

ナフタレン	: AccuStandard 製 (50 µg/mL、純度 99.8%、トルエン溶液)
ナフタレン- ¹³ C ₆	: CIL 製 (100 µg/mL、純度 98.7%、ノナン溶液)
ナフタレン- <i>d</i> ₈ (注 1)	: AccuStandard 製 (4000 µg/mL、純度 100%、ジクロロメタン溶液)
ヘキサン	: 関東化学製 (ダイオキシン用)
アセトン	: 関東化学製 (ダイオキシン用)
精製水	: Milli-Q 水

【器具】

1 L ねじ口ガラス瓶	: 試料水の採取に用いる (注 2)
1 L メスフラスコ	: 試料水の抽出に用いる
マグネティックスターラー	: 試料水の抽出に用いる (注 3)
攪拌子	: スターラー抽出に用いる (注 4)
パスツールピペット	: ヘキサン層を分取する
超音波洗浄器	: エマルジョンが生成した場合に使用する (注 5)

〔標準液の調製〕

市販の 50 µg/mL (トルエン溶液) の標準原液 (ナフタレン) をアセトンで希釈して 1.00 µg/mL の標準液を調製する。

〔サロゲート内標準液の調製〕

市販の 100 µg/mL (ノナン溶液) のサロゲート内標準原液 (ナフタレン-¹³C₆) をアセトンで希釈して 100 ng/mL のサロゲート内標準液を調製する。

〔シリンジスパイク内標準液の調製〕

市販の 4000 µg/mL (ジクロロメタン溶液) のシリンジスパイク内標準原液 (ナフタレン-*d*₈) をヘキサンで希釈して 1.00 µg/mL のシリンジスパイク内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

標準液をヘキサンで希釈して、対象物質の濃度が 0.300～ 100 ng/mL になるように検量線用標準液を作製する。

各濃度の検量線用標準液にはサロゲート内標準液を 2.00 ng/mL 及びシリンジスパイク内標準液を 20.0 ng/mL の濃度になるように添加する。

(3) 分析法

【試料の捕集及び保存等】

あらかじめアセトンで洗浄し（注 6）、風乾させた 1 L ねじ口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 28 年 3 月）に従う。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い。

【試料の前処理及び試験液の調製】

採取した水質試料を 1 L メスフラスコに注ぐ。攪拌子を入れ、サロゲート内標準液 (100 ng/mL) を 40 μ L 添加し、ヘキサンを 2 mL 加え、スターラーで 30 分間攪拌抽出する。メスフラスコを逆さに持ち、1 分間手で振とう抽出し（注 7）、静置後、ヘキサン層をマイクロピペット等で 0.5 mL 分取し（注 8）、測定用バイアル瓶に移し、シリンジスパイク内標準液 (1000 ng/mL) 10 μ L を添加して試験液とする。なお、エマルジョンが生成した場合は、超音波洗浄器で超音波を照射すると分離する（注 9）¹⁾。GC/HRMS-SIM 法で測定する。

【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】

〔GC/MS 測定条件〕 スプリット分析

GC/MS 機器	: GC:Agilent 製 7890, MS: 日本電子製 JMS-800D
使用カラム	: Agilent 製 Select PAH (30 m \times 0.25 mm, 0.15 μ m)
カラム温度	: 60°C (2 min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 180°C \rightarrow 30°C/min \rightarrow 320°C (5 min)
注入口温度	: 280°C
注入方法	: スプリット (1:1)
注入量	: 3 μ L
キャリアーガス	: ヘリウム 1.2 mL/min (定流量)
インターフェース温度	: 280°C
イオン源温度	: 280°C
イオン化電圧	: 38 eV
検出器電圧	: 0.300 kV
検出モード	: SIM

モニターイオン : ナフタレン m/z 128.0626(定量)、129.0660 (確認)
 : ナフタレン- $^{13}C_6$ m/z 134.0827
 : ナフタレン- d_8 m/z 136.1128(定量)、137.1128 (確認)

〔検量線〕

検量線用標準液 3 μ L を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート物質の濃度比及び得られたピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 3 μ L を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート物質の濃度及び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〕

試料中の対象物質濃度 C (μ g/L) は、次式により算出する。

$$C (\mu\text{g/L}) = R \times Q / V$$

R : 検量線から求めたサロゲート物質に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加したサロゲート標準の量 (μ g)

(添加するサロゲート内標準の濃度 (ng/ μ L) \times 添加するサロゲート内標準の容量 (μ L)) /1000)

V : 試料量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 0.00400 \mu\text{g}$$

$$V = 1.00 \text{ L}$$

すなわち、

$$C = R \times 0.004 (\mu\text{g/L})$$

である。

〔装置検出下限値(IDL)〕

本分析装置での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 (mL)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (μ g/L)
ナフタレン	0.097	1000	2.0	0.00019

〔測定法の検出下限値(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 (mL)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
ナフタレン	1000	2.0	0.00026	0.00068

注 解

- (注 1) 低分解能（分解能 1000 程度）で分析を行うと、ナフタレン- $^{13}\text{C}_6$ のピークにナフタレン- d_8 由来のピークが重なってくるので注意する。
- (注 2) 搬送中の破損のおそれがないければ、1 L メスフラスコに直接採水してもかまわない。
- (注 3) MG600 (yamato 製) を使用した。9 段階あるうちの最大のスピードで攪拌させた。
- (注 4) 攪拌子が長すぎると回転はしても混合がうまくいかない。Cherry 製、Miyahara 製とアズワン製フラスコにおいては回転子(30 mm× ϕ 8)でうまく混合したが、事前にうまくヘキサンと水が混合するか確認しておくこと（図 11 参照）。
- (注 5) US-5 (アズワン製) を使用したが、特に推奨するものでもない。
- (注 6) ブランク値の濃度が上がるので、ヘキサンによる洗浄は行わないことにした。
- (注 7) スターラー抽出 30 分で十分良好な回収率が得られるが、抽出の確実性をあげるため、スターラー抽出後にメスフラスコを逆さにして 1 分間、手で振とう抽出操作を加えた。事前調査で十分良好な回収率が得られると判断した場合は省略してもよい。
- (注 8) 吐出誤差が 2%以下であることをあらかじめ確認しておくことが望ましい。
- (注 9) 中央部はヘキサン層が分離していることが多いが、分取が困難な場合は超音波洗浄器で超音波を照射する。アルカリ条件下で行うと白濁し、超音波を照射しても分離が悪かったため、上層をアセトンで洗った遠沈管にとり、1500 rpm で 10 分遠心分離した。
- (注 10) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 28 年 3 月）に従って算出した。算出結果を表 3 に、測定時のクロマトグラムを図 1 に示す。

表3 IDLの算出結果

対象物質名	ナフタレン
試料量 (mL)	1000
最終液量 (mL)	2.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.300
装置注入量 (μL)	3.00
結果 1 (ng/mL)	0.287
結果 2 (ng/mL)	0.300
結果 3 (ng/mL)	0.333
結果 4 (ng/mL)	0.263
結果 5 (ng/mL)	0.289
結果 6 (ng/mL)	0.269
結果 7 (ng/mL)	0.264
平均値 (ng/mL)	0.2864
標準偏差 (ng/mL)	0.0249
IDL (ng/mL)*	0.097
IDL 試料換算値 (μg/L)	0.00019
S/N 比	14
CV (%)	8.6

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

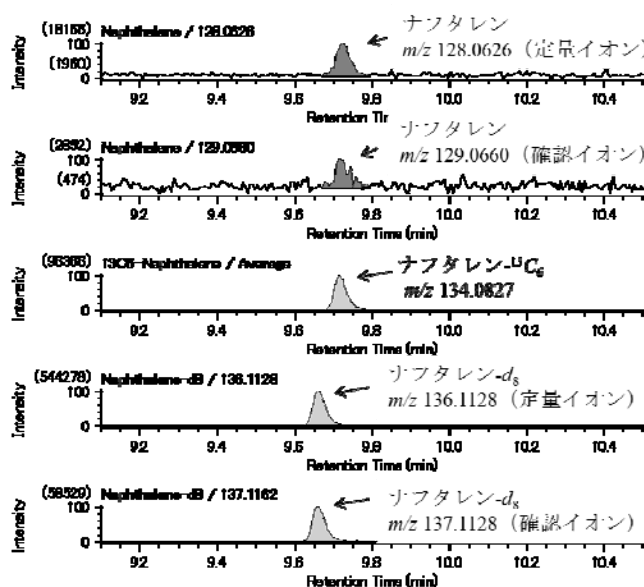


図1 IDL測定時のクロマトグラム
(ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-d₈ (20.0 ng/mL))

(注 11) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 4 に、測定時のクロマトグラムを図 2 に示す。

表 4 MDL 及び MQL の算出

対象物質名	ナフタレン
試料	河川水 60 mL + 精製水 940 mL
試料量 (mL)	1000
標準添加量 (ng)	-
試料換算濃度 (µg/L)	-
最終液量 (mL)	2.0
注入液濃度 (ng/mL)	-
装置注入量 (µL)	3.0
操作ブランク平均 (µg/L) *1	ND (82) *5, *6
無添加平均 (µg/L) *2	0.00087 (73)
結果 1 (µg/L)	0.000899 (80)
結果 2 (µg/L)	0.000953 (65)
結果 3 (µg/L)	0.000889 (59)
結果 4 (µg/L)	0.000776 (89)
結果 5 (µg/L)	0.000918 (80)
結果 6 (µg/L)	0.000787 (62)
結果 7 (µg/L)	0.000832 (74)
平均値 (µg/L)	0.0008649
標準偏差 (µg/L)	0.0000676
MDL (µg/L) *3	0.00026
MQL (µg/L) *4	0.00068
S/N 比	13
CV (%)	7.8

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

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

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

*5 結果の濃度はサロゲート補正後の値

*6 括弧内の数値はサロゲート回収率

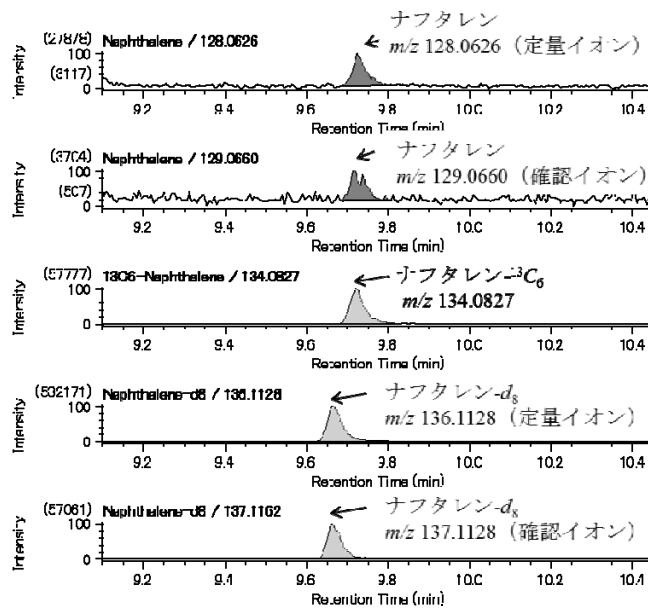


図2 MDL測定時のクロマトグラム
(ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-d₈ (20.0 ng/mL))

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図3に示す。

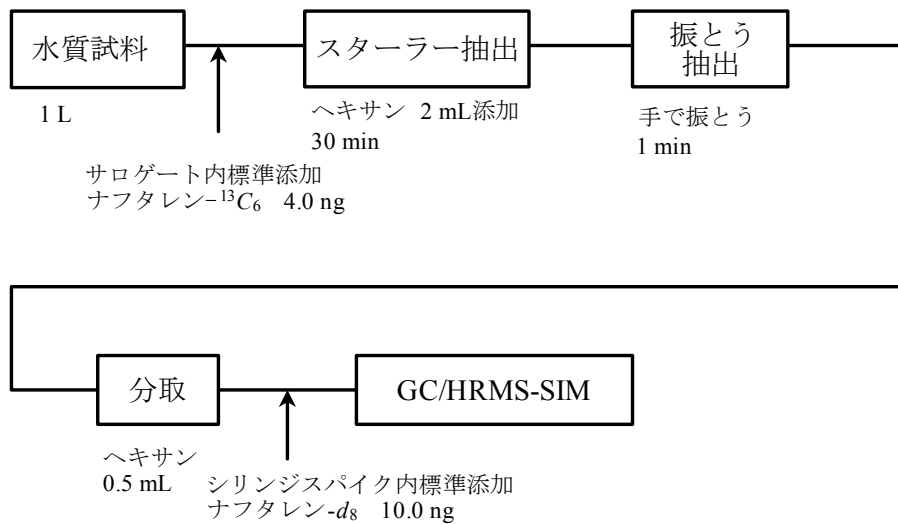
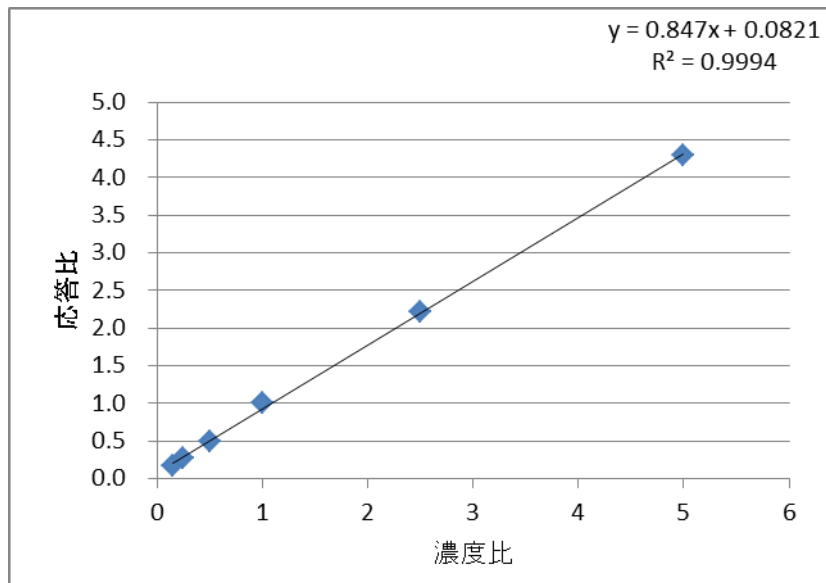


図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

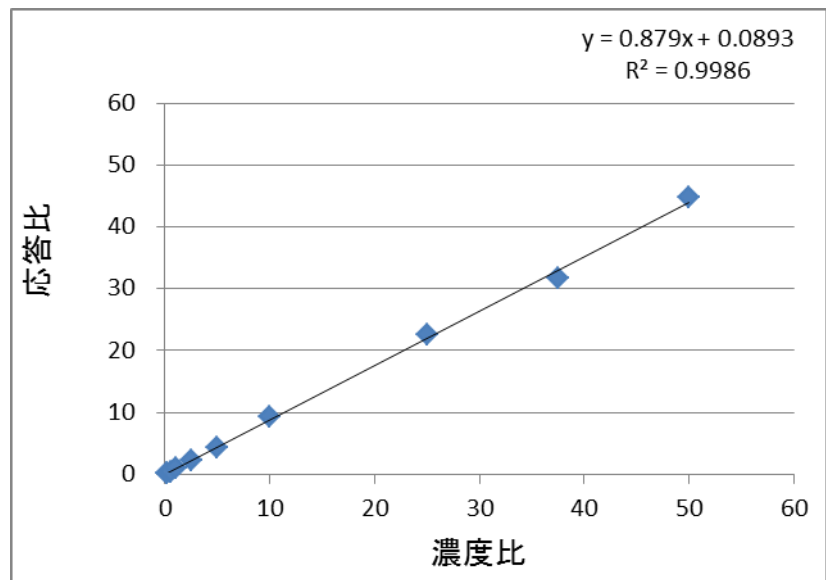
検量線を図 4 に、検量線作成用データを表 5 に示す。



濃度(ng/mL)→ (2) (4) (10)

図 4-1 検量線

(サロゲート物質 : 2.00 ng/mL 対象物質濃度範囲 0.300~10.0 ng/mL)



濃度(ng/mL)→ (20) (50) (75) (100)

図 4-2 検量線

(サロゲート物質 : 2.00 ng/mL 対象物質濃度範囲 0.300~100 ng/mL)

表 5 検量線作成用データ

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) ナフタレン (m/z 128.0626)	サロゲート物質 (A _{is}) ナフタレン- ¹³ C ₆ (m/z 134.0827)	
0.300	566.8	3231.6	0.1754
0.500	853.3	3109.4	0.2744
1.00	1651.8	3363.6	0.4911
2.00	3416.1	3409.1	1.0021
5.00	7411.0	3350.6	2.2118
10.0	14914.0	3468.3	4.3001
20.0	28697.8	3070.1	9.3475
50.0	79798.6	3521.3	22.6617
75.0	117249.4	3704.6	31.6497
100	152132.3	3401.6	44.7237

サロゲート物質濃度: 2.00 ng/mL (C_{is})

[クロマトグラム]

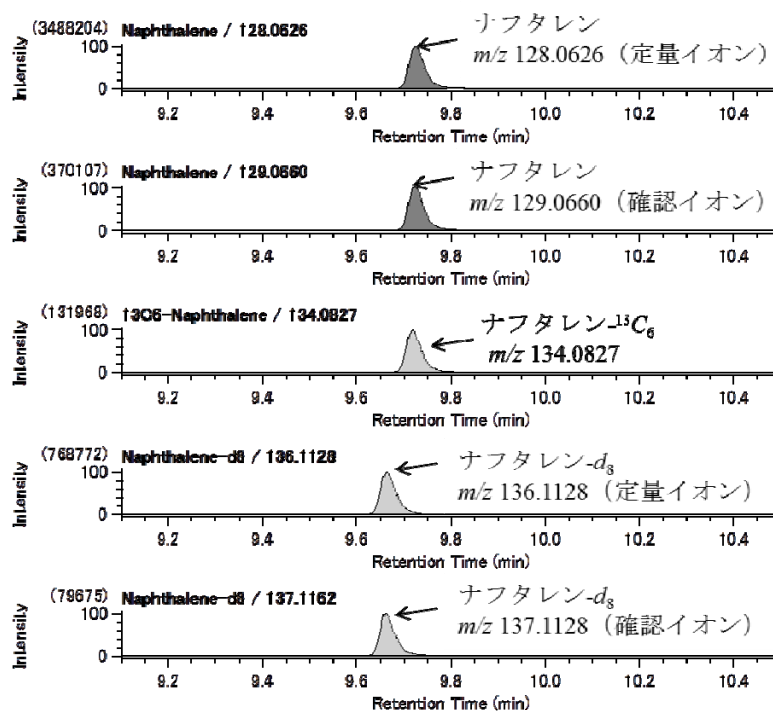


図 5 標準液のクロマトグラム
(ナフタレン (50.0 ng/mL)、ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、
ナフタレン-*d*₈ (20.0 ng/mL))

[マススペクトル]

標準物質のマススペクトルをそれぞれ図 6-1～図 6-3 に示す。

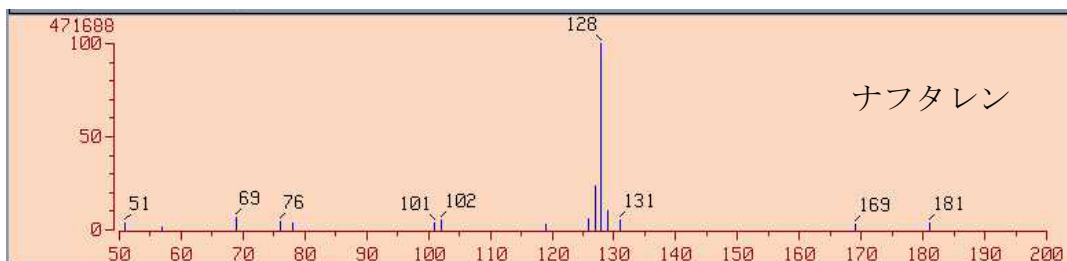


図 6-1 ナフタレンのマススペクトル

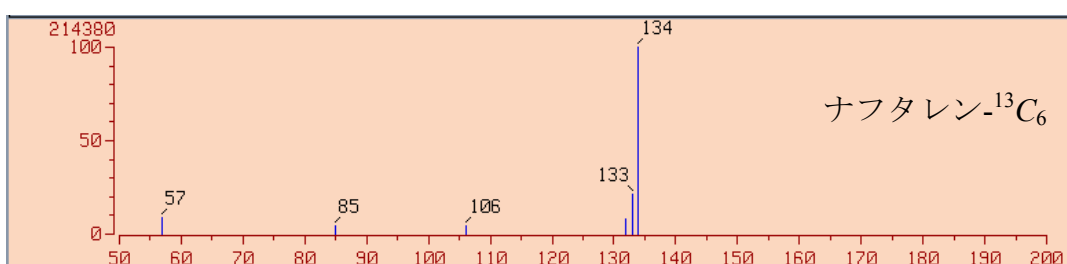


図 6-2 ナフタレン-¹³C₆のマススペクトル



図 6-3 ナフタレン-d₈のマススペクトル

[操作ブランク]

操作ブランク試験のクロマトグラムを図7に示す。MDL未満であった。

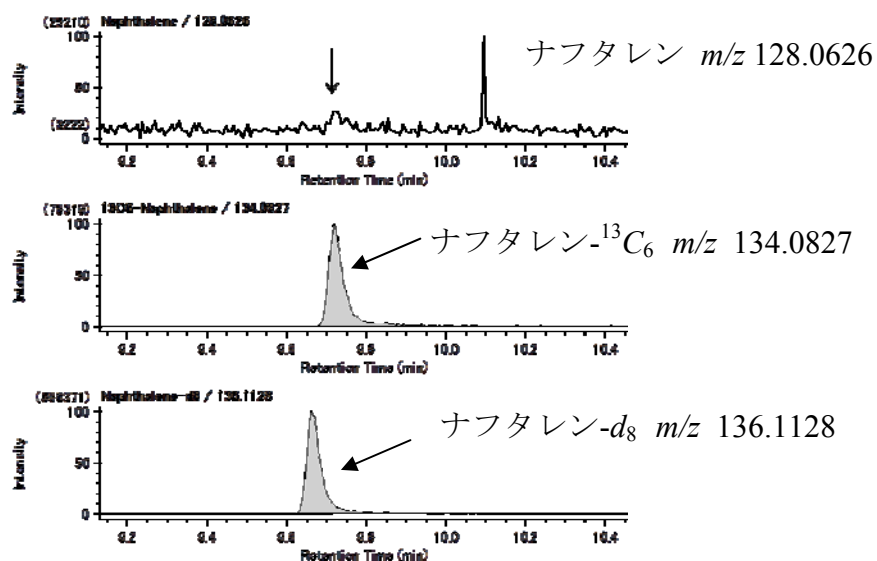


図7 操作ブランクのクロマトグラム
(ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-d₈ (20.0 ng/mL))

[添加回収試験]

添加回収試験の結果を表6に、クロマトグラムを図8-1～図8-4に示す河川水は妙法寺川、海水は垂水港の水質試料を使用した。

表6 添加回収試験結果

物質名	試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度* (μg/L)	回収率 (%)	CV (%)	サロゲート回収率 (%)
ナフタレン	河川水	1000	0	2	0.015	-		71
		1000	40.0	5	0.058	108	2.9	79
	海水	1000	0	2	0.014	-		86
		1000	40.0	5	0.054	100	9.4	84

*：検出濃度はサロゲート補正後の値である。

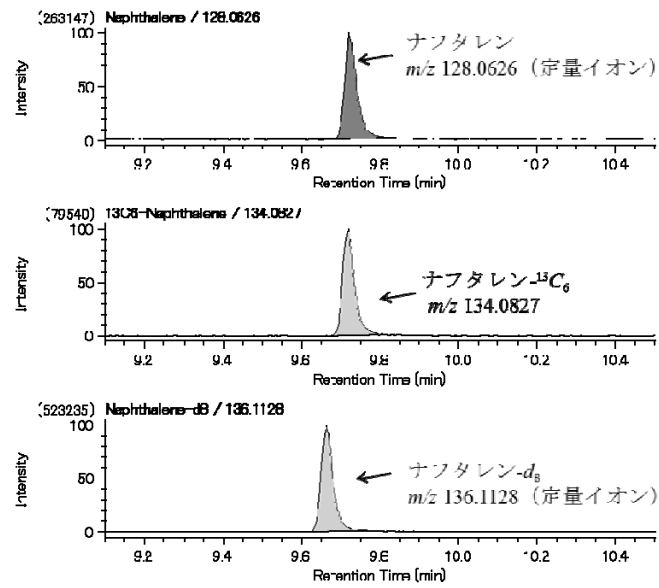


図 8-1 添加回収試験試料（河川水、無添加）のクロマトグラム
 （ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-d₈ (20.0 ng/mL)）

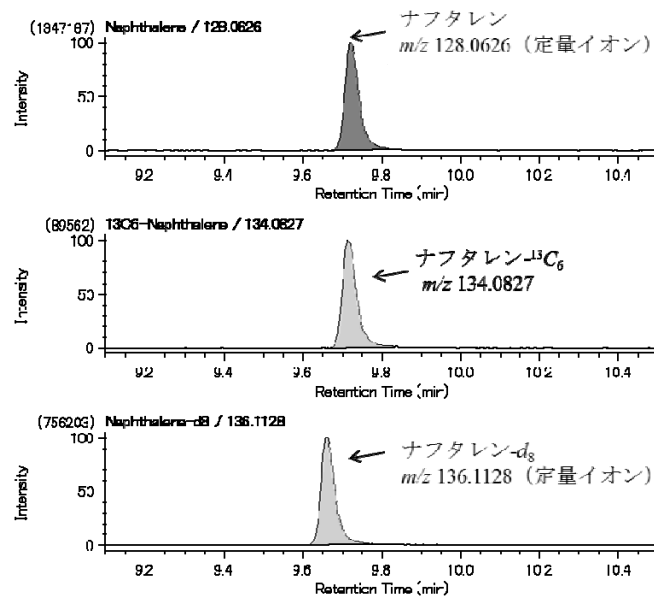


図 8-2 添加回収試験試料（河川水、添加）のクロマトグラム
 （ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-d₈ (20.0 ng/mL)）

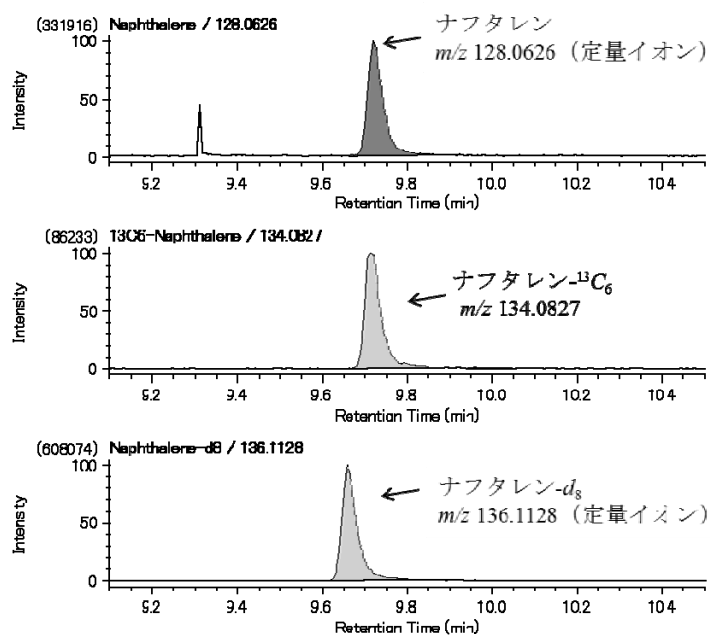


図 8-3 添加回収試験試料 (海水、無添加) のクロマトグラム (ナフタレン- $^{13}\text{C}_6$ (2.00 ng/mL)、ナフタレン- d_8 (20.0 ng/mL))

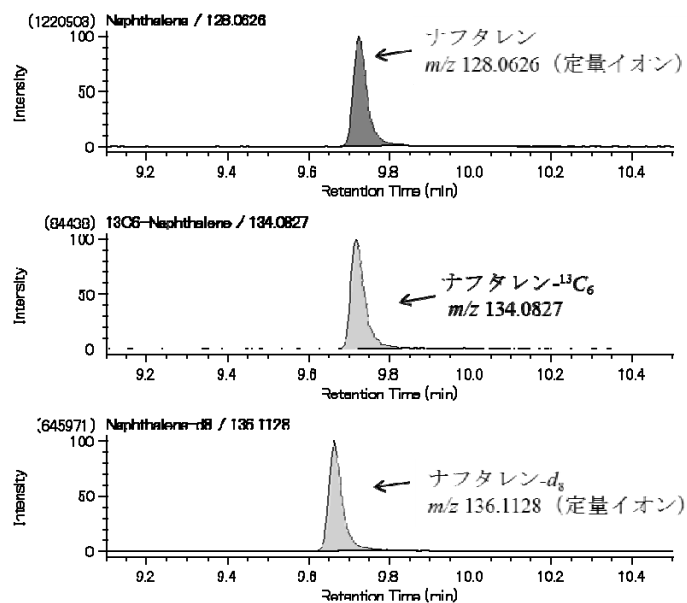


図 8-4 添加回収試験試料 (海水、添加) のクロマトグラム (ナフタレン- $^{13}\text{C}_6$ (2.00 ng/mL)、ナフタレン- d_8 (20.0 ng/mL))

〔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結果

物質名	pH	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検出濃度($\mu\text{g/L}$) (残存率(%))*		
				1時間放置後	7日間放置後	
					暗所	明所
ナフタ レン	5	2	0.0400	0.038(95)	0.034(86)	
	7	2	0.0400	0.040(101)	0.040(99)	0.042(106)
	9	2	0.0400	0.038(96)	0.044(109)	

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔保存性試験〕

保存性試験の結果を表8に示す。14日以上保存すると、濃度が増加する傾向にあった。既報³⁾にもあるが、実験室からのコンタミが想定されるため、採取後はなるべく早く分析するのが望ましい。

表8 保存性試験結果

物質名	試料	試験数	調製濃度 ($\mu\text{g/L}$)	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$) (残存率(%))*		
				7日間	14日間	1ヵ月
ナフタ レン	河川水	2	0.0400	0.039 (98)	-	-
	海水	2	0.0400	0.041(102)	-	-
	粗抽出液	2	0.0400	-	0.050(125)	-
	標準液	2	0.0200	0.020(98)	0.017(87)	0.024(121)
	標準液	2	0.200	0.20(99)	0.19(94)	0.049(123)

*残存率(%): 調製濃度に対する検出濃度の割合

〔メスフラスコ洗浄溶媒の検討〕

水道水→洗剤→水道水の順で洗浄したあとにアセトン洗浄のみを実施したものと、アセトン洗浄→ヘキサン洗浄を行った操作ブランク試験を比較した結果を表9に示す。アセトン洗浄→ヘキサン洗浄の場合はアセトン洗浄のみと比べてブランクが高くなったため、アセトン洗浄のみを行った。

表9 溶媒洗浄後操作ブランク試験の結果（ナフタレン、n=2）

洗浄溶媒	検出濃度(μg/L)	サロゲート回収率(%)
アセトン溶媒+ヘキサン溶媒	0.00121	62
アセトン溶媒	0.00073	76

〔ブランク水の検討〕

純水（イオン交換水）、超純水（Milli-Q水）、ヘキサンで洗浄した超純水（Milli-Q水）を使って操作ブランク試験を行った。結果を表10に示す。超純水（Milli-Q水）を用いることで操作ブランクが低減することがわかった。

表10 ブランク水のナフタレン濃度(n=2)

ブランク水	検出濃度(μg/L)	サロゲート回収率(%)
純水	0.0024	73
超純水（Milli-Q水）	0.00056	84
ヘキサン洗浄超純水（Milli-Q水）	0.0079	84

〔手振りによるヘキサン抽出の検討〕

1. 1L ガラス保存瓶

1L ガラス保存瓶に採取した河川水1Lに標準原液とサロゲート標準液を添加し、ヘキサンを2mL加え、手で1分間振とうさせ、以降の操作は他の前処理条件と同様に行った。結果を表11に示す。サロゲート回収率は10～20%の範囲であった。

表 11 手振りでヘキサン抽出した場合 (1 L ガラス保存瓶)

振とう時間	添加量 (ng)	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	サロゲート 回収率(%)
1 分間	0	0.011	-	11
1 分間	0	0.012	-	17
1 分間	40.0	0.076	162	11
1 分間	40.0	0.057	140	16
(10 分間) *	40.0	0.055	99	64
(10 分間) *	40.0	0.060	112	57

* : 振とう機を用いた

2. 1 L メスフラスコ

- ① 河川水を 1 L メスフラスコに移し、標準原液とサロゲート標準液を添加し、ヘキサンを 2 mL 加え、メスフラスコを逆さに持ち、手で 1 分間振とうさせ、以降の操作は他の前処理条件と同様に行った。結果を表 12 に示す。

表 12 手振りでヘキサン抽出した場合 (1 L メスフラスコ)

振とう時間	添加量 (ng)	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	サロゲート 回収率(%)
1 分間	0	0.0095	-	19
1 分間	0	0.0088	-	26
1 分間	40.0	0.052	93	31
1 分間	40.0	0.054	97	26

- ② Milli-Q 水を 1 L メスフラスコに移し、標準原液とサロゲート標準液を添加し、ヘキサンを 2 mL 加え、メスフラスコを逆さに持ち、手で 3 分間もしくは 5 分間攪拌させ、以降の操作は他の前処理条件と同様に行った。結果を表 13 に示す。手で 3 分間振とうさせるだけでもかなり抽出されることがわかった。

表 13 手振りでヘキサン抽出した場合 (1 L メスフラスコ)

振とう時間	添加量 (ng)	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	サロゲート 回収率(%)
3 分間	40.0	0.045	110	66
3 分間	40.0	0.043	107	68
5 分間	40.0	0.042	106	75
5 分間	40.0	0.042	104	79

〔Equity-5 カラムの検討〕

大気中のナフタレンの分析法開発で採用していた Equity-5 カラムを使用し²⁾、ヘキサンと標準試料を分析したときのクロマトグラムを図 9 に示す。ピーク形状は良かったが、ヘキサン溶媒だけでもナフタレンが検出されたので採用しなかった。一方 Select-PAH カラムはノイズがあらわれることがあるが、ヘキサン溶媒でほとんどピークが検出されなかったため採用した。ノイズがナフタレンのピークを妨害する場合は同じバイアルで再度分析する。

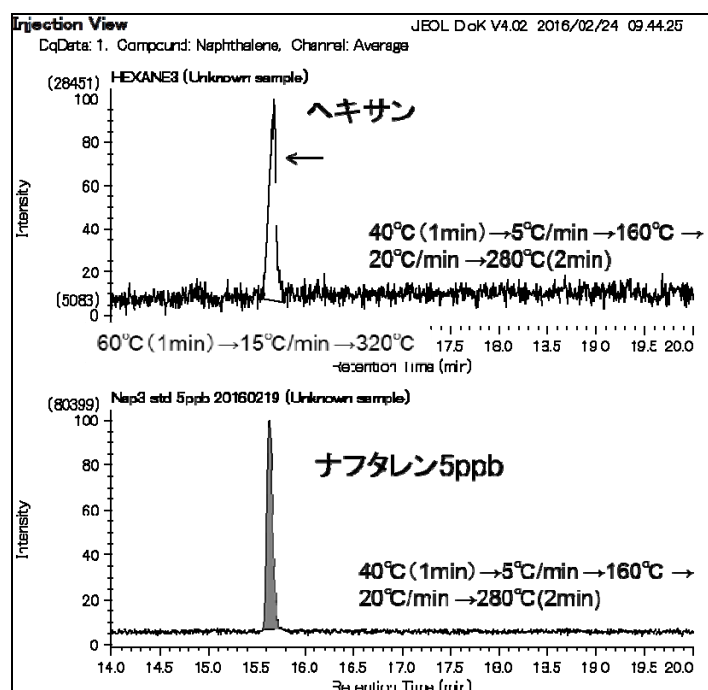


図 9 Equity-5 カラムの検討 (上 : ヘキサン、下 : ナフタレン 5 ng/mL)

〔スターラー抽出について〕

図 10 の左は攪拌子が長いためにヘキサンがうまく混和しなかった。右のフラスコのようにヘキサンが底まで渦をまき、フラスコ全体が白濁しないと回収率が低くなることがあった (サロゲート回収率 左 : 46% 右 : 81%)。



図 10 スターラー抽出

〔環境試料の分析〕

河川水（妙法寺川、2016年2月19日採水）を測定したところ、0.015 $\mu\text{g/L}$ 検出された。

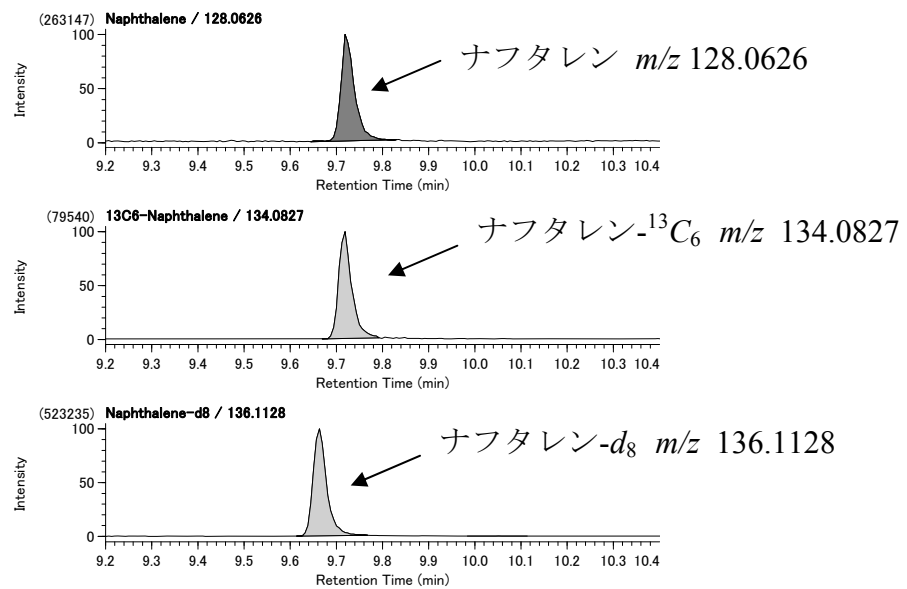


図 11 環境水のクロマトグラム
(ナフタレン- $^{13}\text{C}_6$ (2.00 ng/mL)、ナフタレン- d_8 (20.0 ng/mL))

【参考資料】

ピークはテーリングするが、スプリットレス注入でも定量は可能である。

〔GC/MS 測定条件〕

GC/MS 機器	: GC: Agilent7890, MS: JMS-800D
使用カラム	: Select PAH (30 m × 0.25 mm, 0.15 μm)
カラム温度	: 60°C (2 min) → 10°C/min → 180°C → 30°C/min → 320°C (5 min)
注入口温度	: 280°C
注入方法	: スプリットレス
注入量	: 1 μL
キャリアーガス	: ヘリウム 1.2 mL/min (定流量)
インターフェース温度	: 280°C
イオン源温度	: 280°C
イオン化電圧	: 38 eV
検出器電圧	: 0.300 kV
検出モード	: SIM
モニターイオン	: ナフタレン m/z 128.0626 (定量)、129.0660 (確認) : ナフタレン- ¹³ C ₆ m/z 134.0827 : ナフタレン- <i>d</i> ₈ m/z 136.1128 (定量)、137.1128 (確認)

〔検量線〕

検量線用標準液 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート物質の濃度比及び得られたピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 1 μL を GC/MS に注入し、対象物質とサロゲート物質の濃度及びピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔検量線用標準液〕

標準液をヘキサンで希釈して、対象物質の濃度が 0.500~100 ng/mL になるように検量線用標準液を作製する。各濃度の検量線用標準液にはサロゲート内標準液を 2.00 ng/mL 及びシリンジスパイク内標準液を 20.0 ng/mL の濃度になるように添加する。

〔装置検出下限値(IDL)〕

本分析装置での IDL を表 14 に示す (注 12)。

表 14 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 ($\mu\text{g/L}$)
ナフタレン	0.13	1000	2.0	0.00026

〔測定法の検出下限値(MDL)及び定量下限値(MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 15 に示す (注 13)。

表 15 MDL 及び MQL 算出の結果

物質名	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
ナフタレン	1000	2.0	0.00084	0.0022

注解

(注 12) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 16 に、測定時のクロマトグラムを図 12 に示す。

表 16 IDL の算出結果

対象物質名	ナフタレン
試料量 (mL)	1000
最終液量 (mL)	2.0
注入液濃度 (ng/mL)	0.500
装置注入量 (μL)	1.00
結果 1 (ng/mL)	0.433
結果 2 (ng/mL)	0.416
結果 3 (ng/mL)	0.408
結果 4 (ng/mL)	0.457
結果 5 (ng/mL)	0.508
結果 6 (ng/mL)	0.457
結果 7 (ng/mL)	0.464
平均値 (ng/mL)	0.4490
標準偏差 (ng/mL)	0.0338
IDL (ng/mL)*	0.13
IDL 試料換算値 (μg/L)	0.00026
S/N 比	11
CV (%)	7.5

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

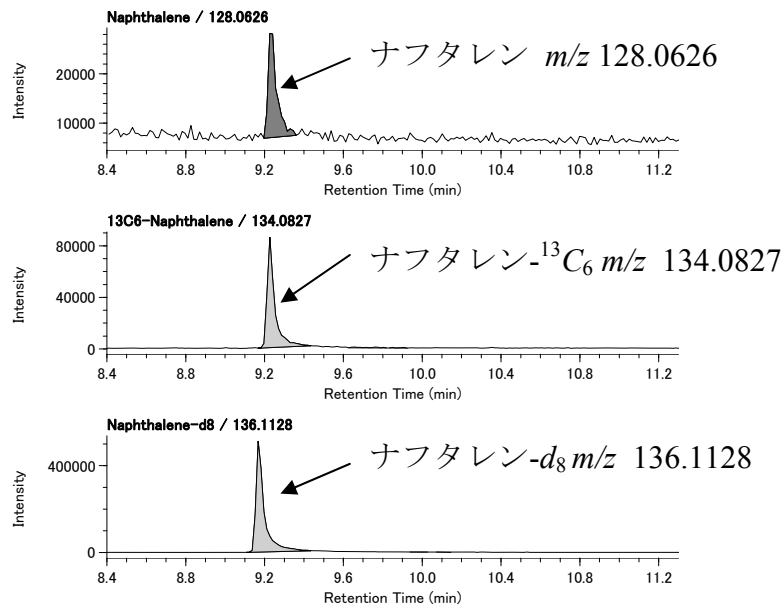


図 12 IDL 測定時のクロマトグラム (ナフタレン 0.500 ng/mL、ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-*d*₈ (20.0 ng/mL))

(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 28 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 17 に、測定時のクロマトグラムを図 13 に示す。

表 17 MDL 及び MQL の算出

対象物質名	ナフタレン
試料	河川水 200 mL + 精製水 800 mL
試料量 (mL)	1000
標準添加量 (ng)	-
試料換算濃度 (µg/L)	-
最終液量 (mL)	2.0
注入液濃度 (ng/mL)	-
装置注入量 (µL)	1.0
操作ブランク平均 (µg/L) *1	ND (84) *5, *6
無添加平均 (µg/L) *2	0.0027 (75)
結果 1 (µg/L)	0.00296 (82)
結果 2 (µg/L)	0.00259 (71)
結果 3 (µg/L)	0.00298 (78)
結果 4 (µg/L)	0.00257 (73)
結果 5 (µg/L)	0.00253 (77)
結果 6 (µg/L)	0.00293 (56)
結果 7 (µg/L)	0.00254 (89)
平均値 (µg/L)	0.0027
標準偏差 (µg/L)	0.000215
MDL (µg/L) *3	0.00084
MQL (µg/L) *4	0.0022
S/N 比	7.5
CV (%)	7.9

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

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

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

*5 結果の濃度はサロゲート補正後の値

*6 括弧内の数値はサロゲート回収率

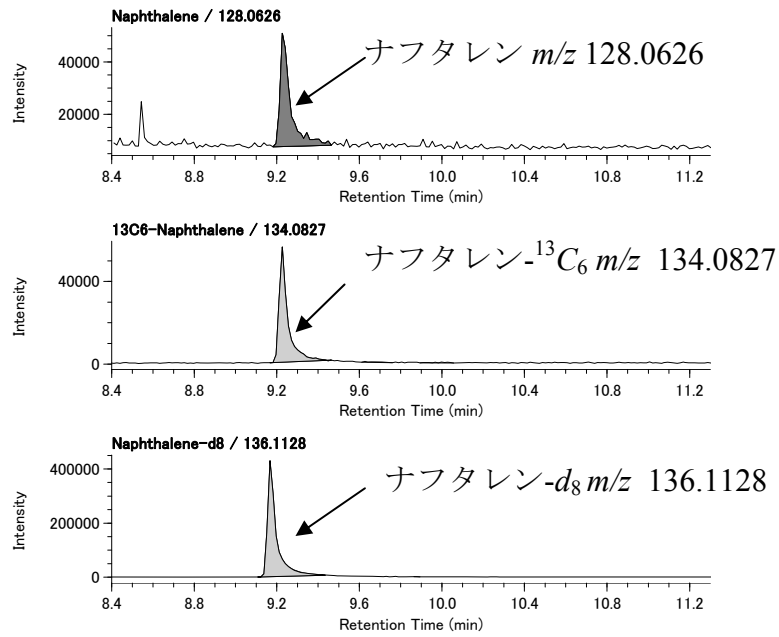
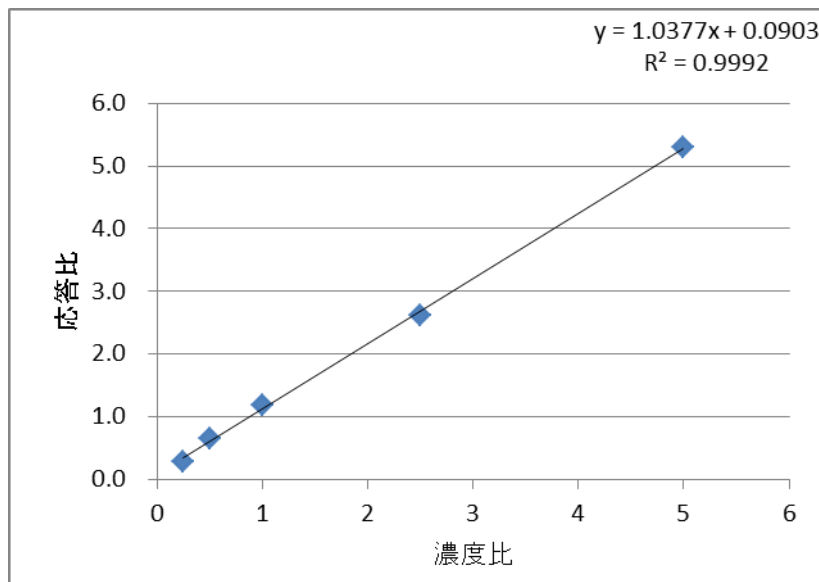


図 13 MDL 測定時のクロマトグラム
(ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-d₈ (20.0 ng/mL))

〔検量線〕

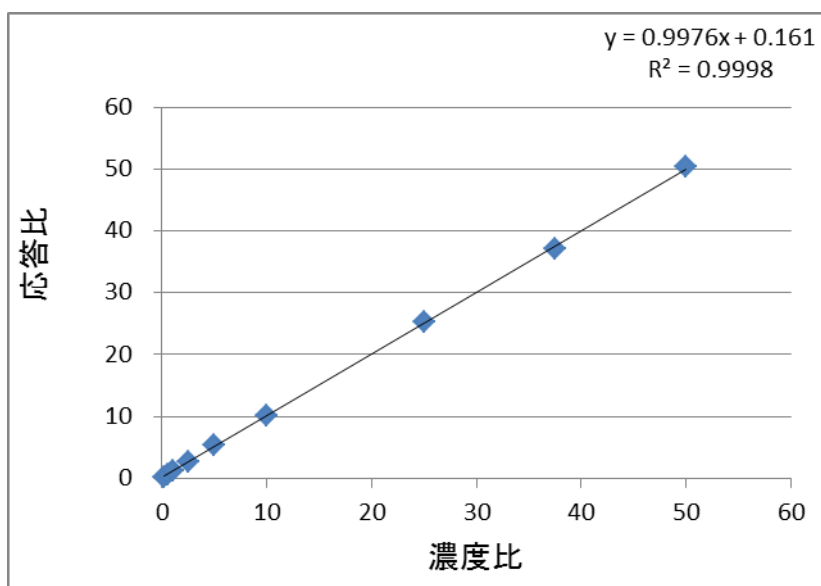
検量線を図 14、検量線作成用データを表 18 に示す。50.0 ng/ mL クロマトグラムを図 15 に示す。



濃度(ng/mL)→ (2) (5) (10)

図 14-1 検量線

(サロゲート物質：2.00 ng/ mL 対象物質濃度範囲 0.500 ~ 10.0 ng/mL)



濃度(ng/mL)→ (20) (50) (75) (100)

図 14-2 検量線

(サロゲート物質 : 2.00 ng/ mL 対象物質濃度範囲 0.500 ~ 100 ng/mL)

表 18 検量線作成用データ

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) ナフタレン (m/z 128.0626)	サロゲート 物質 (A_{is}) ナフタレン- $^{13}C_6$ (m/z 134.0827)	
0.500	1080.1	3776.7	0.2860
1.00	2276.8	3449.6	0.6600
2.00	4471.7	3773.0	1.1852
5.00	8996.1	3429.8	2.6229
10.0	18658.5	3522.8	5.2965
20.0	39691.0	3918.4	10.1294
50.0	110000.4	4336.9	25.3638
75.0	173993.0	4695.9	37.0521
100	240406.3	4780.6	50.2879

サロゲート物質濃度: 2.00 ng/mL (C_{is})

[クロマトグラム]

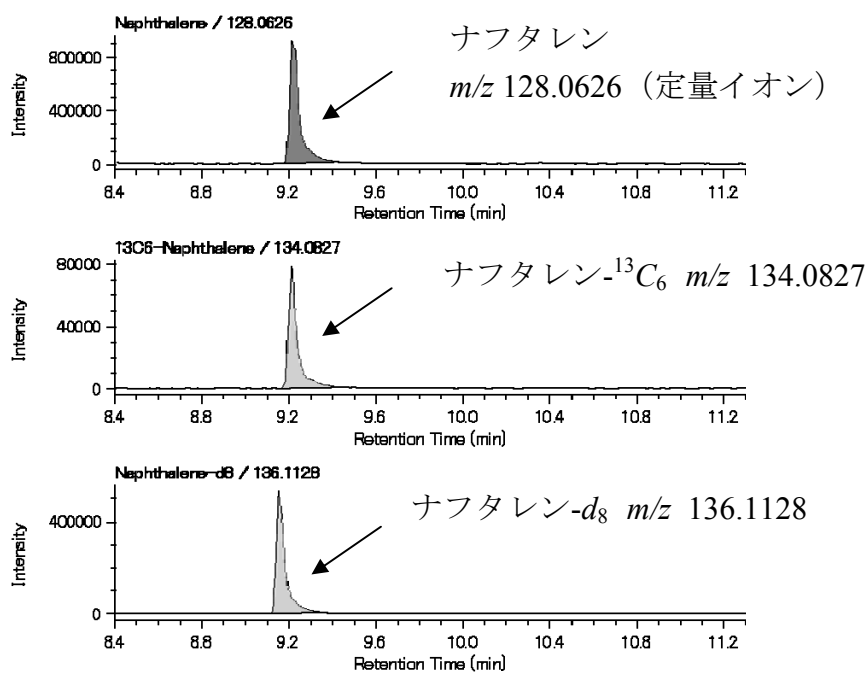


図 15 標準液のクロマトグラム (ナフタレン(50.0 ng/mL)、
ナフタレン- $^{13}C_6$ (2.00 ng/mL)、ナフタレン- d_8 (20.0 ng/mL))

[操作ブランク]

操作ブランク試験のクロマトグラムを図 16 に示す。MDL 未満であった。

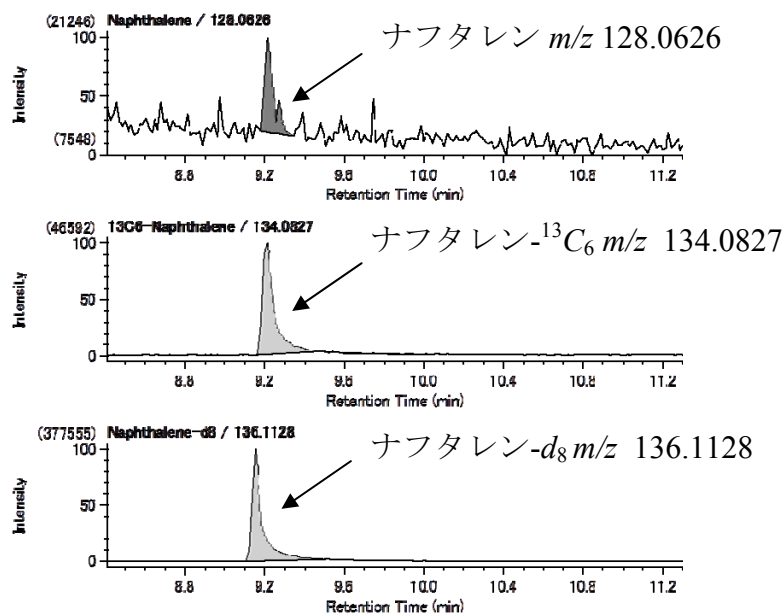


図 16 操作ブランクのクロマトグラム
(ナフタレン- $^{13}C_6$ (2.00 ng/mL)、ナフタレン- d_8 (20.0 ng/mL))

〔添加回収試験〕

添加回収試験の結果を表 19 に、クロマトグラムを図 17 に示す。添加回収試験には、河川水は妙法寺川、海水は神戸港の水質試料を使用した。回収率は無添加試料の濃度を差し引いて計算した。

表 19 添加回収試験 (ナフタレン)

物質名	試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	試験数	検出濃度* (μg/L)	回収率* (%)	変動係数 (%)	サロゲート回収率 (%)
ナフタレン	河川水	1000	0	2	0.011	-	-	69
		1000	40.0	5	0.055	109	9.1	79
ナフタレン	海水	1000	0	2	0.0059	-	-	73
		1000	40.0	5	0.044	96	14	80

* 検出濃度及び回収率はサロゲート補正後の値

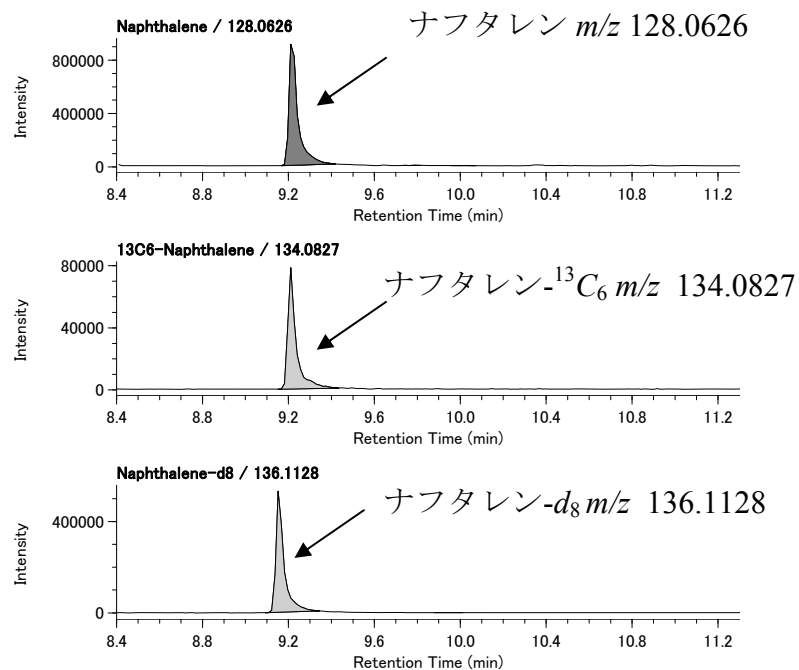


図 17 添加回収試験試料 (河川水) のクロマトグラム (40.0 ng 添加)
(ナフタレン-¹³C₆ (2.00 ng/mL)、ナフタレン-d₈ (20.0 ng/mL)のクロマトグラム)

〔環境試料の分析〕

河川水（妙法寺川、2015年11月26日採水）を測定したところ、0.011 $\mu\text{g/L}$ 検出された。

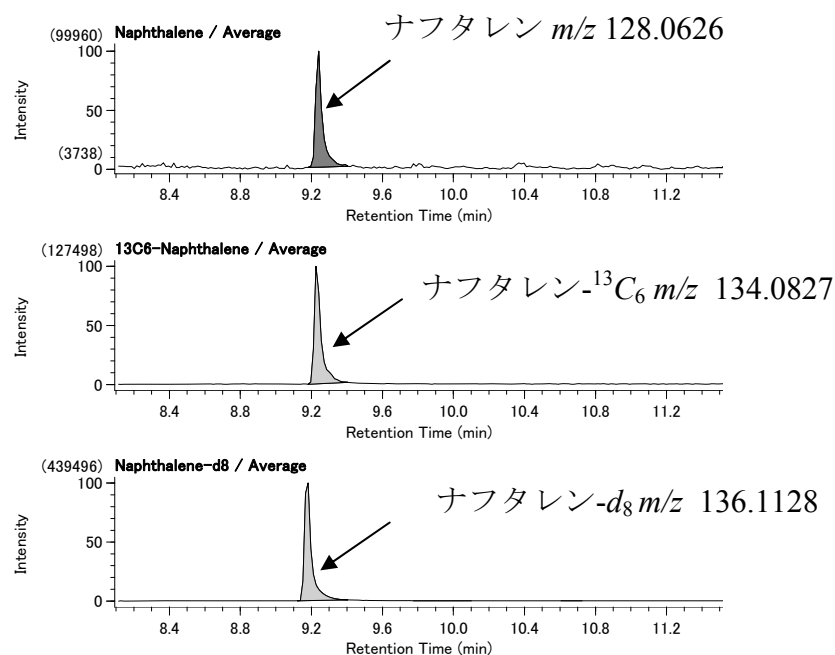


図 18 環境水のクロマトグラム（河川水）
（ナフタレン- $^{13}\text{C}_6$ (2.00 ng/mL)、ナフタレン- d_8 (20.0 ng/mL)）

【評価】

ナフタレンの検量線は、0.300~100 ng/mL 濃度範囲で $R^2 > 0.995$ であり、良好な直線性が得られた。また、本法による MDL は 0.00026 $\mu\text{g/L}$ 、MQL は 0.00068 $\mu\text{g/L}$ であった。河川水及び海水を用いた添加回収試験（添加量 40.0 ng）の回収率はそれぞれ 108%（サロゲート回収率 79%、変動係数 2.9%）、及び 100%（サロゲート回収率 84%、変動係数 9.4%）であった。環境水からは 0.011~0.015 $\mu\text{g/L}$ 検出された。

以上より、水質試料中に 0.001 $\mu\text{g/L}$ レベルで存在するナフタレンの検出が可能である。長期間保存するとナフタレンの濃度が上昇する傾向があり、試料採取後は速やかに分析することが望ましい。

【参考文献】

- 1) 環境省環境安全課：平成 23 年度化学物質分析法開発調査報告書, 274-305 (2012)（フタル酸ノルマル-ブチル=ベンジル、岡山県環境保健センター）
- 2) 環境省環境安全課：平成 18 年度化学物質分析法開発調査報告書, 556-573 (2007)（ナフタレン、川崎市公害研究所）

- 3) 吉岡敏行、藤原博一、山辺真一、浦山豊弘：岡山県環境保健センター年報、
35, 35-42 (2011)

【担当者連絡先】

所属先名称：(公財) ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター

所属先住所：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-18

TEL：078-735-6913、FAX：078-735-7817

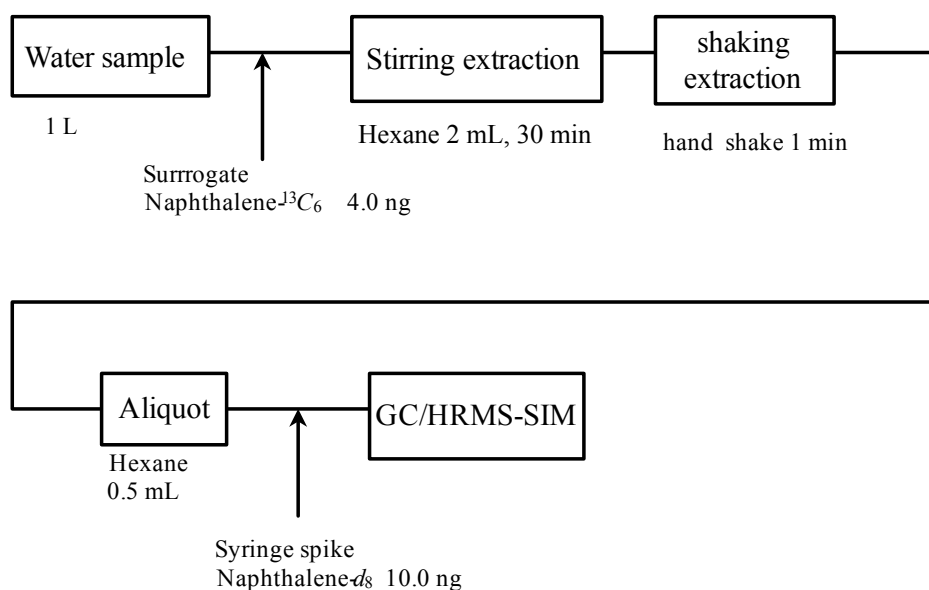
担当者名：羽賀雄紀、松村千里

E-mail：haga-y@hies-hyogo.jp
matsumura-c@hies-hyogo.jp

Naphthalene

The method has been developed for the determination of naphthalene in water samples by gas chromatograph / mass spectrometry (GC/MS).

A 1 L of water sample in a measuring volumetric flask is added with 4.00 ng of naphthalene - $^{13}\text{C}_6$ as a surrogate compound and a stirring bar, and extracted with 2 mL of hexane using a magnetic stirrer for 30 min. The measuring flask is shaken by hand for 1 min. An extract is isolated 0.5 mL and put it in a vial bottle for measurement and is spiked with 10.0 ng of naphthalene- d_8 as an internal standard. The analyte is determined by GC/HRMS-SIM. The instrument detection limit (IDL) of naphthalene is 0.00019 $\mu\text{g/L}$. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) of naphthalene are 0.00026 $\mu\text{g/L}$ and 0.00068 $\mu\text{g/L}$, respectively. An average recovery of 40.0 ng of naphthalene added to river water was 108%. An average recovery of 40.0 ng of naphthalene added to sea water was 100%. Using this method, naphthalene was detected in the range of 0.011~0.015 $\mu\text{g/L}$ in river water and sea water in Hyogo prefecture.



物質名	分析法フローチャート	備考
ナフタレン	<p>【水質】</p> <pre> graph TD A["水質試料 1L サロゲート内標準添加 ナフタレン-13C6 4.0 ng"] --> B["スターラー抽出 ヘキサン 2 mL 添加 30 min"] B --> C["振とう抽出 手で振とう 1 min"] C --> D["分取 ヘキサン 0.5 mL シリンジスパイク内標準添加 ナフタレン-d8 10.0 ng"] D --> E["GC/HRMS-SIM"] </pre>	<p>分析原理： GC/HRMS-SIM</p> <p>検出下限値： 【水質】(μg/L) 0.00026</p> <p>分析条件： 機器 GC:Agilent 製 6890N MS:日本電子製 JMS-800D</p> <p>カラム Select PAH(30 m ×0.25 mm × 0.15 μm) (Agilent 製)</p>