

令和4年度 厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究報告書

室内空気汚染化学物質の標準試験法の開発・規格化および国際規制状況に関する研究

室内空気中揮発性有機化合物（VOC）・準揮発性有機化合物（SVOC）の  
標準試験法の評価

研究分担者 田原 麻衣子（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官）

**研究要旨**

現在、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」が示す室内空気中化学物質の採取方法と測定方法は2001年に通知された方法であり、サンプリング・分析機器等の技術進展に応じたリバイスが必要である。このことから、今年度は室内濃度指針値策定物質であるフタル酸エステル類の標準試験法における3つの項目について検討した。①これまでに標準試験法を確立した固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法について、厚生労働省が示している「室内空気中化学物質の測定マニュアル（暫定案）」の改訂文案を作成した。②固相吸着-溶媒抽出法において、VOC用カーボン系捕集管の適用性を検討し、2 L/minで24時間捕集、二硫化炭素2 mLで抽出する方法によりフタル酸エステル類測定にも適用できることを明らかにした。③分析機関の機器の状況に応じて分析方法の選択肢を増やせるよう、室内空気中フタル酸エステル類を測定するための標準試験法として、液体クロマトグラフィー/エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いた分析法を構築した。

研究協力者

千葉 真弘 北海道立衛生研究所 生活科学部生活衛生グループ主査

大泉 詩織 北海道立衛生研究所 生活科学部生活衛生グループ研究職員

大貫 文 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部主任研究員

角田 徳子 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部主任

田中 礼子 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課医務職員

村木 沙織 横浜市衛生研究所 理化学検査研究課技術職員

西 以和貴 神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員

吉富 太一 神奈川県衛生研究所 理化学部主任研究員

大嶋 直浩 国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部研究員

**A. 研究目的**

現在、「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会（以下、シックハウス検討会）」が示す室内空気中化学物質の採取方法と測定方法は、2001年に通知（医薬発第828号 平成13年7月25日付 厚生労働省医薬局長通知）された方法であり、サンプリング・分析機器等の技術進展に応じた測定方法のリ

バイスが必要である。このような背景から、本分担研究では、実務を担当されている地方衛生研究所の先生方とともに室内濃度指針値の策定物質および候補物質における標準試験法のリバイス箇所を討議し、その改良方法を確立すること、それら確立した試験法は測定マニュアルに反映していくことを目的としている。

今年度は、準揮発性有機化合物 (SVOC) であるフタル酸エステル類において、①これまでに確立した固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (TD-GC/MS) について、シックハウス検討会が示している「室内空气中化学物質の測定マニュアル (以下、測定マニュアル)」の改訂文案の作成、②固相吸着-溶媒抽出法 (SE-GC/MS) におけるカーボン系捕集管の適用の検討、③新規測定方法として、液体クロマトグラフィー/質量分析法 (LC/MS) を用いた分析法の構築、の3項目について検討したので報告する。

### ① フタル酸エステル類のTD-GC/MSの測定マニュアルの改訂

現行の測定マニュアルは、2001年に作成されたものであり、フタル酸ジ-*n*-ブチル (DnBP) の測定方法については「暫定案」のままである<sup>2)</sup>。また、その後策定されたフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) の測定はシックハウス検討会の中間報告書を引用した各通知による追補での提示となっている<sup>3,4)</sup>。このような背景から、2020年に妥当性評価がされたフタル酸エステル類のTD-GC/MSの測定マニュアル文案を作成した。添付1に示す。

作成した文案は、シックハウス検討会における配布資料<sup>3,5)</sup>や局長通知<sup>4,6)</sup>等に点在している測定方法を統合しただけでなく、2020年に分析方法を確立する際に得られた知見を盛り込んで改訂したため、暫定案であったフタル酸エステル類の測定方法を標準試験法として測定マニュアルに掲載することができる。

また、本マニュアルは分担研究者の香川 (田中) 聡子先生を中心に、日本薬学会編 衛生試験法・注解2020 追補2024における国内規格化に向けて準備が進められた。詳細は本研究班香川 (田中) 聡子先生の分担研究報告書「室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化」の項を参照いただきたい。

### ② フタル酸エステル類のSE-GC/MS におけるカーボン系捕集管の適用の検討

フタル酸エステル類のSE-GC/MSにおける標準試験法に提案されている捕集剤については、カーボン系吸着剤、オクタデシルシリル化シリカゲル (ODS) またはスチレンジビニルベンゼン共重合体 (SDB) を用いるとされている<sup>1,7,8)</sup>。一方で、近年はODSやSDBの捕集剤が主流であり、カーボン系吸着剤については、使用事例が少ない。カーボン系吸着剤を用いた捕集管について、フタル酸エステル類専用の製品が少ないことが要因の一つと考えられるが、揮発性有機化合物 (VOC) を測定対象とした有機ガス用の製品は市販されており、これらで代替できるのではないかと推察された。そこで、本報告では、VOC測定用として市販されているカーボン系捕集管を用い、フタル酸エステル類の測定に適用できるかについて検討した。

## B. 研究方法

### B.1 測定対象物質

室内濃度指針値<sup>9)</sup>が設定されているDnBPおよびDEHPに、フタル酸ジエチル (DEP)、フタル酸ジ-*n*-プロピル (DnPrP)、フタル酸ジイソブチル (DiBP)、フタル酸ジペンチル (DPP)、フタル酸ジ-*n*-ヘキシル (DnHP)、フタル酸ブチルベンジル (BBP) およびフタル酸ジシクロヘキシル (DCHP) を加えた9物質を測定対象とした。

## B.2 試薬

抽出溶媒は、富士フィルム和光純薬株式会社製の二硫化炭素（作業環境測定用）、ジクロロメタン、ヘキサン5000およびアセトン5000を用いた。標準物質は関東化学株式会社製のフタル酸エステル類9種混合標準液（環境分析用）を、内部標準物質は関東化学株式会社製フタル酸エステル類5種混合内部標準液（水質試験用）を用いた。また、通気の添加回収試験における内部標準物質は、一部にCDN Isotopes製のフルオランテン- $d_{10}$ を用いた。

## B.3 器具

カーボン系捕集剤は球状活性炭充填捕集管（柴田化学株式会社製（以下、捕集管 A）および株式会社ガステック製（以下、捕集管 B））を、並行測定用の捕集剤は、AERO カートリッジ SDB400HF（ジーエルサイエンス株式会社製、以下、SDB サンプラー）を用いた。捕集管 A および B は球状活性炭が二層に計 150 mg 充填されており、上流を石英ウール（捕集管 A）またはグラスウール（捕集管 B）、下流をウレタンで押さえてガラス管で封入した構造の製品である。

使用するガラス器具およびセプタムは、使用直前にアセトンで超音波洗浄、乾燥させたものを用いた。

## B.4 装置および分析条件

試料採取用ポンプはミニポンプ MP- $\Sigma$ シリーズおよび SP-32L（柴田科学株式会社製）、積算流量計は DC-2A（品川精機株式会社製）、ガスクロマトグラフ-質量分析計（GC-MS）は GC2030-QP2020NX（株式会社島津製作所製）を用いた。GC-MS の測定条件は以下の通りである。混合標準液のクロマトグラム ( $m/z$  149) を Fig. 1 に示す。

## GC-MS 条件

カラム：DB-5 (20 m×0.18 mm、膜厚 0.40  $\mu\text{m}$ 、アジレントテクノロジー製)

オープン温度：70°C (1 min)–20°C/min–300°C (8 min)

注入口温度：250°C

キャリアガス：窒素（圧力一定 8 psi）

注入量：1  $\mu\text{L}$ （スプリットレス）

イオン源温度：250°C

インタフェース温度：280°C

測定モード：選択イオン検出法 (Selected Ion Monitoring, SIM)

内部標準物質：DnBP- $d_4$  (DEHP 以外の定量に使用)、DEHP- $d_4$  (DEHP の定量に使用) および BBP- $d_4$  (nBBP の定量に使用)、フルオランテン- $d_{10}$

測定イオン (定量イオン、確認イオン)：DEP ( $m/z$  149, 177)、DnPrP (149, 191)、DiBP (149, 223)、DnBP (149, 223)、DPP (149, 237)、DnHP (149, 251)、BBP (149, 206)、DEHP (149, 167)、DCHP (149, 167)、DnBP- $d_4$  (153)、DEHP- $d_4$  (153)、DEP- $d_4$  (153)、BBP- $d_4$  (153)、フルオランテン- $d_{10}$  (212)

## B.5 無通気の添加回収試験における抽出溶媒の検討

捕集管 A および B の抽出溶媒として、二硫化炭素、ジクロロメタン、アセトンおよびヘキサンについて検討した。すなわち、捕集管内の球状活性炭に標準物質をそれぞれ 300～400 ng 添加した後、活性炭と上層の石英ウールまたはグラスウールを合わせて遠沈管に移した。これに各溶媒を 2 mL 加え、超音波で 10 分抽出し、室温で約 2 時間放置した。遠心分離後の上清をバイアルに移した後、内部標準物質を添加し、1 回試行について GC-MS で分析した。

さらに、二硫化炭素およびジクロロメタンについては、内部標準物質を添加するタイミ

ングを変え、遠心分離後の上清をバイアルに移した後に添加する方法と、溶媒抽出前の吸着剤に添加する方法での添加回収率を3回試行で比較した。回収率の許容範囲は大気測定調査報告書を参考に70~120%とした<sup>10)</sup>。

## B.6 通気の添加回収試験

捕集管 A に標準物質をそれぞれ 400 ng 添加し、2~3 L/min で 24 時間、室内空気を通気した。その後、活性炭および上層の石英ウールを合わせて遠沈管に移し、内部標準混合物質 (DnBP-*d*<sub>4</sub>、DEHP-*d*<sub>4</sub>、DEP-*d*<sub>4</sub> および BBP-*d*<sub>4</sub>) を添加した。二硫化炭素を 2 mL 加え、超音波で 10 分間抽出後、室温で約 2 時間放置し、遠心分離後の上清を GC-MS で分析した。これを 3 回試行した。

また、通気した空気から検出された DEP、DnBP および DEHP については、空气中濃度が回収率に正誤差を与えるため、標準物質の代わりに重水素化フタル酸エステル類 (内部標準混合溶液) を添加した。通気後の捕集管については、活性炭および上層の石英ウールを合わせて遠沈管に移し、二硫化炭素を 2 mL 加え、超音波で 10 分間抽出後、室温で約 2 時間放置した。遠心分離後の上清をバイアルに移し、内部標準物質としてフルオランテン-*d*<sub>10</sub> を添加した後、GC-MS で分析した。これを 3 回試行した。

## B.7 並行測定

捕集管 A は 2 L/min で、SDB サンプラーは 3 L/min で対象空気を 24 時間捕集した後、各捕集剤を遠沈管に移し、内部標準物質を添加した。捕集管 A は二硫化炭素 2 mL、SDB サンプラーはアセトン 5 mL で超音波抽出後、室温で約 2 時間放置し、遠心分離後の上清を GC-MS で分析した。算出した定量値については、各測定回における全ての定量値の平均値を 100% として各捕集剤での濃度割合を算出し、測定マニュアルにおける 2 重測定試験の定量

値の扱いを参考に、100±15% (85~115%) の範囲内を良好と評価した<sup>1)</sup>。

## B.8 石英ウールへの吸着

捕集管 A は充填された球状活性炭を石英ウールで押さえる構造のため、空气中フタル酸エステル類を捕集した際には、上流に位置する石英ウールにフタル酸エステル類が吸着する可能性が考えられる。そこで、捕集管 A を用い、2 L/min で対象空気を 24 時間捕集した後、活性炭と石英ウールを別の遠沈管に移して抽出し、それぞれの濃度を算出した。これを 2 回試行した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 4種溶媒の添加回収試験結果

VOC 測定用として市販されているカーボン系捕集管を用い、フタル酸エステル類の測定への適用を検討した。VOC 測定用のカーボン系捕集剤については、ヤシガラ活性炭が充填された製品も市販されているが、二硫化炭素およびジクロロメタンによるフタル酸エステル類の回収率が低いことが報告されているため検討対象から除外した<sup>11)</sup>。また、抽出溶媒については、二硫化炭素、ジクロロメタン、アセトンおよびヘキサンの 4 種について検討した。トルエンによる回収率が良好であることが報告されているが<sup>11)</sup>、実験室内への汚染や毒性を考慮し、今回は検討対象から除外した。

4 種の溶媒による添加回収率を Table 1 に示す。二硫化炭素およびジクロロメタンの回収率はそれぞれ 79~140% および 51~140% と、アセトンの 0.61~49% やヘキサンの 0.40~7.9% と比較すると概ね良好であり、捕集管 A および B の差は見られなかった。

そこで、捕集管 A を用い、二硫化炭素およびジクロロメタンについて、内部標準物質の添加のタイミングを変えて添加回収試験を実施した。遠心分離後の上清をバイアルに移

した後に添加する方法を「バイアル」、溶媒抽出前の吸着剤に添加する方法を「抽出前」とした。その結果、二硫化炭素については内部標準物質の添加のタイミングに関わらず回収率は77～120%であり、概ね許容範囲内であった (Table 2)。ジクロロメタンについては、BBPの回収率が43～49%と低かったが、抽出前に内部標準物質を添加し、BBP-*d*<sub>4</sub>に対する面積比を算出することで110%に改善した。また、変動係数についてはいずれも0.56～18%と20%未満であり、特に抽出前に内部標準物質を添加し、二硫化炭素で抽出する方法でのばらつきが0.77～10%と小さかった。(Table 2)

したがって、以降の実験については、抽出溶媒を二硫化炭素とし、内部標準物質は抽出前の活性炭に添加する方法を用いることとした。

## C.2 通気時の添加回収試験結果

室内空気を通気した時の添加回収試験結果をTable 3に示す。室内の平均温度は約25℃、相対湿度は約48%であった。3 L/minで通気した結果、BBP、DCHPおよびDEHP-*d*<sub>4</sub>の回収率がそれぞれ60%、61%、60%といずれも約60%と低かった。2 L/minで通気した結果では、BBPの回収率が55%と低かったが、BBP-*d*<sub>4</sub>に対する面積比を用いることで76%に改善した。これにより2 L/minでの回収率はいずれも70～110%と許容範囲内になり、変動係数も2.3～11%の20%未満と良好であった。各物質の重水素化体はフタル酸エステル類と同様の挙動を示すと想定し、DEP、DnBPおよびDEHPを含むフタル酸エステル類9種については、2 L/minで24時間採取する方法を適用できると判断した。

例えばSDBサンプラーは3 L/minで捕集し5 mLの溶媒で抽出するが、今回検討した方法では2 L/minで捕集し2 mLで抽出する。この場合、検出感度については抽出溶液中の濃度

が約1.6倍高くなるため、本法では検出感度の向上も期待される。

## C.3 並行測定結果

捕集管Aと汎用されているSDBサンプラーとの並行測定を3回実施した結果をTable 4に示す。各測定回における室内の平均温度は約23～25℃、相対湿度は約41～45%であった。室内空気からはDEP、DnBPおよびDEHPが検出された。1回目については、捕集管Aでの定量値(濃度割合)は113～184 ng/m<sup>3</sup>(73～90%)とSDBサンプラーの139～224 ng/m<sup>3</sup>(100～110%)と比較してやや低めであったが、他の測定回については、2種の捕集剤による濃度割合はすべて90～110%と100±15%(85～115%)の範囲内となった。

## C.4 石英ウールへの吸着

活性炭上流に位置する石英ウールへの吸着を確認するため、活性炭および石英ウールからそれぞれフタル酸エステル類を抽出し、空气中濃度を算出した (Fig. 2)。石英ウールから検出されたのはDnBPおよびDEHPで、特にDEHPの吸着割合が高かった。

石英ウールなどの充填量が多くなると、さらに吸着割合が高くなることもあるため (data not shown)、抽出時には活性炭だけでなく石英ウールも抽出する必要があることが明らかとなった。

## D. ②のまとめ

フタル酸エステル類のSE-GC/MSに用いる捕集剤については、ODSやSDBが主流でありカーボン系吸着剤の使用事例は少ないが、VOC測定用として市販されているカーボン系捕集管を代替できると考えられた。そこで、VOC測定用のカーボン充填捕集管を用い、フタル酸エステル類の添加回収試験を実施した結果、2 L/minで24時間捕集し、二硫化炭素2 mLで抽出する方法が適用でき

ることが明らかとなった。この方法を用いたSDB サンプラーとの並行測定を実施したところ、2法による結果は概ね一致し、VOC用捕集管でもフタル酸エステル類測定が可能であることが分かった。

VOC用捕集管をフタル酸エステル類測定に使用する注意すべき点は、フタル酸エステル類測定用ではないことや抽出方法が考えられる。VOCを測定対象とする捕集管では捕集管由来のフタル酸エステル類量が把握されていない可能性が考えられる。今回用いた捕集管のブランク値については、測定に影響を与えるレベルではなかったが、捕集管によってはフタル酸エステル類濃度が高いことやばらつきが大きいことも考えられ、測定前には適用可能か確認する必要がある。また、フタル酸エステル類が石英ウールに吸着することが確認されたが、捕集管の取扱説明書には石英ウールの抽出について記載されていないため、注意が必要である。一方、利点としては、検出感度の向上やホルダーなどの機材を必要としない点が考えられる。SDBサンプラーやODSなどのフィルターを用いる場合、それらを固定するための専用ホルダーが必要となるが、VOC用捕集管は、両端のガラスをカットした後、そのままポンプに繋いで吸引することができる。これらのことから、カーボン系捕集管はフタル酸エステル類の捕集に有用である。

### ③ フタル酸エステル類のLC/MSを用いた分析法の構築

室内空气中フタル酸エステル類を測定するための標準試験法として、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) を用いた2法が示されている。GC/MSを用いた測定の標準キャリアガスにはヘリウムが汎用されているが、昨今の世界的なヘリウムガス供給不足により、ヘリウムガスを使用しない代替試験法の開発が求められている。このような背景か

ら、分析機関の状況に応じて分析方法の選択肢が増やせるよう、本研究では、フタル酸エステル類のLC/MSによる分析方法を確立することを目的とし、分離、検量線の妥当性、検出下限値および定量下限値等の定量性等について検討した。

## B. 研究方法

### B.1 測定対象物質

②の実験と同様、室内濃度指針値が設定されているDnBPおよびDEHPに、DEP、DnPrP、DiBP、BBP、DPP、DCHPおよびDnHPを加えた9物質とした。

### B.2 試薬および試料

フタル酸エステル類は、関東化学株式会社製の9種混合標準液(環境分析用、各100 mg/L アセトン溶液)、DnBP および DEHP 標準品(環境分析用)並びに東京化成工業株式会社製のDEP、BBP および DnHP を用いた。内部標準物質は、関東化学株式会社製の5種混合内部標準液(水質試験用、DnBP-*d*<sub>4</sub>、DEHP-*d*<sub>4</sub>、DEP-*d*<sub>4</sub>、BBP-*d*<sub>4</sub> およびアジピン酸ジ-2-エチルヘキシル-*d*<sub>8</sub> 各100 mg/L ヘキサン溶液) および富士フィルム和光純薬株式会社製のDiBP-*d*<sub>4</sub> 標準品(環境分析用)を用いた。5種混合内部標準液1 mLにDiBP-*d*<sub>4</sub> 溶液(5,000 mg/L アセトン溶液) 20 μLを加えて混合内部標準液(各100 mg/L)とした。

メタノール(LC/MS用)は富士フィルム和光純薬株式会社製または関東化学株式会社製、アセトニトリル(LC/MS用)は富士フィルム和光純薬株式会社製またはHoneywell-Riedel-de Haen社製、アセトンは関東化学株式会社製(残留農薬・PCB測定用5,000倍濃縮検定品)、ギ酸アンモニウムは東京化成工業株式会社製を用いた。

### B.3 LC/MS 分析条件の検討

LC/MSはACQUITY UPLC H-Class / SQ

Detector (日本ウォーターズ株式会社製) を用いた。既報を参考に<sup>12,13)</sup>、長さ50 mmまたは100 mmのACQUITY UPLC BEH C18カラム (内径: 2.1 mm、粒子径: 1.7  $\mu\text{m}$ ) を用い、メタノールまたはアセトニトリルおよび10 mMギ酸アンモニウム溶液の移動相により、エレクトロスプレーイオン化 (electrospray ionization, ESI) を用いて条件を検討した。

#### B.4 検量線

検量線溶液は9種混合標準液および混合内部標準液から、各測定対象物質濃度が0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、5  $\mu\text{g/mL}$ 、各内部標準物質濃度が0.2  $\mu\text{g/mL}$ となるよう、アセトニトリルで調製し、検量線の濃度範囲および補正に用いる内部標準物質を検討した。絶対検量線および内部標準物質との強度比で補正した検量線 (内部標準検量線) を作成し、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン<sup>14)</sup> に従ってキャリーオーバー並びに検量線の真度および精度を確認して、検量線の評価を行った。

#### B.5 検出下限値および定量下限値

ブランク試料および下限値付近 (0.05  $\mu\text{g/mL}$ ) に調製した検量線溶液を5回測定し、検出下限値 (Limit of Detection, LOD) は標準偏差の3倍、定量下限値 (Limit of quantification, LOQ) は10倍として算出した<sup>1)</sup>。各分析条件におけるLODは、ブランク試料または0.05  $\mu\text{g/mL}$ 溶液から得られた最大値とした。LOQは、ブランク試料または0.05  $\mu\text{g/mL}$ 溶液から得られた最大値もしくは検量線の下限值相当量 (0.02  $\mu\text{g/mL}$ ) のいずれか大きい値とした。

### C. 研究結果および考察

#### C.1 分析条件の検討

##### C.1.1 分析条件1

##### (50 mmカラム、メタノール系移動相)

稲葉らは、ダストのフタル酸エステル類7種 (DnBP、DiBP、BBP、DEHP、フタル酸ジ-*n*-オクチル (DnOP)、フタル酸ジイソノニル (DiNP) およびフタル酸ジイソデシル (DiDP)) について、長さ50 mmのBEH C18カラムを用いたメタノール/10 mMギ酸アンモニウム溶液移動相によるLC/MS/MS分析を報告している<sup>12)</sup>。この報告をもとに測定対象物質のLC/MSによる分析条件をTable 5およびTable 6のとおり設定し、9種混合標準液および各単物質標準液 (各1  $\mu\text{g/mL}$ アセトニトリル溶液) を測定して分離を確認した。また、測定対象物質のSIM条件をもとに重水素標識化合物 ( $d_4$ 体) のSIM条件を設定し、混合内部標準液 (各1  $\mu\text{g/mL}$ アセトニトリル溶液) を測定して分離を確認した。その結果、9種混合標準液の $m/z$  149におけるクロマトグラムでは、5つのピークが分離し、4つのピークが分離しなかった (Fig. 3)。各単物質標準液 ( $m/z$  149) や、9種混合標準液 (各物質のプロトン付加分子の $m/z$ ) のクロマトグラムとの比較から、重なった3つのピークはDiBP、BBPおよびDnBP (溶出順) であることが分かった。グラジエントの初期条件として設定したメタノール/10 mMギ酸アンモニウム溶液 (60/40, v/v) でイソクラティック分析を行ってもBBPとDnBPは分離しなかった (Fig. 4)。メタノール比率を下げることで分離する可能性はあるが、分析時間が長くなることが想定されるため、LC条件は既報に従い、定量イオンの変更による分離を検討することとした。

DiBP、BBPおよびDnBPの分離は $m/z$  149ではなく、 $m/z$  279を選択すると、 $m/z$  279のクロマトグラムにBBPのピークは認めら

れず、DiBPとDnBPは分離度1.47で分離した (Fig. 5)<sup>15)</sup>。DnBPについては、BBPと分離する条件は $m/z$  279以外に確認できず、その安定同位体由来する $m/z$  280を定性イオンとした。このSIM条件において、混合内部標準液に各 $d_4$ 体由来とみられるピークは確認されなかった。よって、混合内部標準液をサンプルに加えても問題なく測定対象物質を分析できると考えられた。 $d_4$ 体のSIM条件については、9種混合標準液の $m/z$  181におけるクロマトグラムにDEPが同濃度のDEP- $d_4$ の5%程度の面積値で確認されたため、DEP- $d_4$ の定量イオンを $m/z$  227、定性イオンをフタル酸エステル類の $d_4$ 体に特徴的な $m/z$  153とした (Fig. 6)。BBP- $d_4$ は $m/z$  243に比べ $m/z$  317で感度良く分析することができたが、9種混合標準液 ( $m/z$  317) においてDiBPおよびDnBPが同濃度のBBP- $d_4$ の0.5%程度の面積値で確認された (Fig. 7)。DiBPおよびDnBPとBBP- $d_4$ は保持時間の差が小さいため、定量に影響を及ぼさないよう $m/z$  243を定量イオン、 $m/z$  317を定性イオンとした。

### C.1.2 分析条件2

#### (50 mmカラム、アセトニトリル系移動相)

佐藤らは、エアゾール式芳香剤・消臭剤に含まれるフタル酸エステル類7種(フタル酸ジメチル (DMP)、DEP、BBP、DiBP、DnBP、DEHPおよびDnOP) について、長さ100 mmのBEH C18カラムを用いたアセトニトリル/水移動相によるHPLC-UV分析を報告している<sup>12)</sup>。この報告を参考に、長さ50 mmのBEH C18カラムでのアセトニトリル/10 mMギ酸アンモニウム溶液移動相によるグラジエント条件を設定した (Table 5)。分析条件1のSIM条件で9種混合標準液を測定し、分離を確認した。その結果、9種混合標準液において、DiBP、BBPおよびDnBPは分析条件1と異なりBBP、DiBP、DnBPの順で溶出された (Fig. 8)。BBPとDnBPは分離度1.87 ( $m/z$  205) で分離

したが<sup>15)</sup>、新たにDiBPとDnBPのピークが重なった。既報と同じ粒子径のカラムを使用しているため、カラムの長さが短くなったことで十分な分離が得られなくなったと考えられた。よって、DiBPとDnBPの分離はLC条件を検討する必要があるが、カラムを変えずグラジエントを緩やかにすることで分離の改善を図ると、既報の分析時間以上になる可能性がある。よって、長さ100 mmカラムを用いた分析条件の検討を優先することとした。

### C.1.3 分析条件3

#### (100 mmカラム、アセトニトリル系移動相)

佐藤らの報告を参考に長さ 100 mm のBEH C18 カラムでのアセトニトリル/10 mM ギ酸アンモニウム溶液移動相によるグラジエント条件を設定し (Table 5)、分析条件1のSIM条件で9種混合標準液を測定した。その結果、9つのピークが分離した (Fig. 9)。BBP、DiBPおよびDnBPは順に分離度1.63、1.41 ( $m/z$  205) で分離したため (Fig. 10)<sup>15)</sup>、分析条件1で設定した $m/z$  280に代わり $m/z$  205をDnBPの定性イオンとした。分析条件1で保持時間が一致していたDPPとDCHPは分析条件3でピークトップが分離したため、モニターイオンの検討により完全に分離することが確認された (Fig. 11)。

$d_4$ 体の分析については、BBP- $d_4$ はDiBPおよびDnBPと分離し、 $m/z$  317においてDiBPおよびDnBPの干渉を考慮する必要がないため、 $m/z$  317を定量イオンとした (Fig. 10)。また、BBP、DiBPおよびDnBPと同様、各々の $d_4$ 体も分離したため、 $m/z$  209をDnBP- $d_4$ の定性イオンとした。その他の条件については、分析条件1と同じ条件とした。これらの検討により、9種のフタル酸エステル類および4種内部標準物質は良好に分離した。

以下の実験は、分析条件1と分析条件3の2つの条件を用いて比較した。



## C.2 検量線

### C.2.1 検量線の濃度範囲および補正に用いる内部標準物質の検討

5 µg/mL 溶液において、分析条件 1 では保持時間の長い DPP、DCHP、DnHP および DEHP で、分析条件 3 では保持時間の短い DEP および DnPrP で面積値の低下がみられた (Fig. 12)。測定対象物質の濃度が高くなったことで、イオン化の飽和が生じたと考えられた。よって、1 または 2 µg/mL を最高濃度として検量線を作成することとした。

0.02-2 µg/mL の検量線溶液において、各内部標準物質の面積値の変動幅は 0.02 µg/mL 溶液の 0.79~1.10 倍と概ね±0.2 の範囲内であった (Fig. 13)。検量線溶液の濃度が高くなるにつれ面積値が小さくなる内部標準物質もあり、室内空気を測定した際、マトリックスの影響により挙動に差がでる可能性があるため、各々の  $d_4$  体を内部標準物質として内部標準検量線を作成することとした。相当する  $d_4$  体のない測定対象物質については、DnPrP は DEP と、DPP、DCHP および DnHP は DEHP と保持時間が近く、また Fig. 12 より挙動も近いと考えられるため、DnPrP については DEP- $d_4$  を、DPP、DCHP および DnHP については DEHP- $d_4$  を内部標準物質とした。

この条件で直線回帰モデルを用い、濃度の逆数で重みづけを行って検量線を作成した。一例として、分析条件 1 および 3 の内部標準検量線 (検量点 : 0.02-1 µg/mL) を Fig. 14 および Fig. 15 に示した。

### C.2.2 検量線の評価

検量線の決定係数  $R^2$ 、真度および精度の範囲を Table 7 および Table 8 に示した。キャリアオーバーは全ての検量線において検量線の濃度範囲の下限値である 0.02 µg/mL を下回った。検量線 (検量点 : 0.02-1 µg/mL) については、全ての測定対象物質についてガ

イドラインの示す真度および精度の目標値 (それぞれ 80-120% および 20% 以下) に適合した。検量線 (検量点 : 0.02-2 µg/mL) については、分析条件 1 では DPP、DnHP および DEHP の絶対検量線並びに DnBP および DPP の内部標準検量線が、0.02 µg/mL の検量点で真度の目標値を満たさなかった。分析条件 3 では DnPrP の絶対検量線および内部標準検量線が 0.02 µg/mL の検量点で精度の目標値を満たさなかった。

分析条件 1 は分析条件 3 に比べ測定対象物質の面積値が物質により 1.5~3 倍大きかったことから (Fig. 16)、イオン化の飽和が生じやすいと考えられた。検量線は濃度の逆数で重みづけを行ったが、2 µg/mL 溶液での面積値の低下が 0.02 µg/mL の検量点の真度に影響を与え、目標値を満たさない測定対象物質が多くなったと考えられた。注入量を減らすことで検量線に改善がみられる可能性もある。しかし、詳細は C.4 で述べるが、今回使用した移動相からのフタル酸エステル類の混入が疑われることから、注入量を減らすことで相対的にコンタミネーションの影響が大きくなることが想定された。また、分析条件 3 において、0.02 µg/mL 溶液で DiBP および BBP の定性イオンのシグナル/ノイズ (S/N) 比が 3 を下回ったことから、注入量を減らすと定性イオンの感度が不足する可能性が考えられた。DiBP および BBP は、2 物質とも設定した定性イオンより  $m/z$  205 の方が感度良く分析することができるため、BBP、DiBP および DnBP が良好に分離する分析条件 3 においては、定性イオンを  $m/z$  205 に変更することで感度不足に対応することが可能であった (C.1.3 および Fig. 10)。しかし、この 3 物質は分析条件 1 でピークが重なるため、3 物質ともピークが得られる  $m/z$  205 へ変更することは難しい (C.1.1 および Fig. 5)。よって、分析条件 1 において注入量を変更することで検量線のダイナミックレ

レンジを広げることは難しいと考えられた。

### C.3 LODおよびLOQの比較

試験溶液5 mL、積算捕集量4,320 L (流量3 L/minで24時間) の条件での算出結果を Table 9に示した。この条件において、検量線の濃度範囲の下限値 (0.02  $\mu\text{g/mL}$ ) 相当量は0.023  $\mu\text{g/m}^3$ である。9種フタル酸エステル類の各条件における最大値を示すと、分析条件1においては、絶対検量線を用いた場合のLODは0.0047  $\mu\text{g/m}^3$ 、LOQは0.023  $\mu\text{g/m}^3$ 、内部標準検量線を用いた場合のLODは0.0077  $\mu\text{g/m}^3$ 、LOQは0.026  $\mu\text{g/m}^3$ であった。分析条件3においては、絶対検量線を用いた場合のLODは0.0076  $\mu\text{g/m}^3$ 、LOQは0.025  $\mu\text{g/m}^3$ 、内部標準検量線を用いた場合のLODは0.0050  $\mu\text{g/m}^3$ 、LOQは0.023  $\mu\text{g/m}^3$ であった。DnBPとDEHPの室内濃度指針値は、各々17  $\mu\text{g/m}^3$ 、100  $\mu\text{g/m}^3$ と設定されている。今回設定したサンプリング条件において、分析条件1および分析条件3はともに室内濃度指針値の1/100以下まで測定できると考えられた。

### C.4 コンタミネーション

#### C.4.1 スリット入り PTFE/シリコンセプタム付キャップからのコンタミネーション

アセトニトリルをサンプルとして測定したところ、DnBPが0.003  $\mu\text{g/mL}$ 程度検出された (Fig. 17)。セプタム付キャップをせずにアセトニトリルを測定したところ、DnBPは検出されなかったため、DnBPはセプタム付キャップから混入したと考えられた。また、わずかにずれた位置からスリットヘニードルが押し込まれたとみられるサンプルにおいて、DEPが0.03  $\mu\text{g/mL}$ 程度、DnBPが0.4  $\mu\text{g/mL}$ 程度とLOQ以上で検出された。今回設定した検量線の濃度範囲よりさらに低濃度のフタル酸エステル類を測定する場合には、キャップを変更する等の対応が必要

になると考えられた。

#### C.4.2 移動相からのコンタミネーション

分析条件1において、空バイアルから注入量を0  $\mu\text{L}$ に設定して測定したところ、DEHPおよびDEHPよりも保持時間の長いフタル酸エステル類と推定される化合物(化合物A)が  $m/z$  149 のクロマトグラムに検出された (Fig. 18)。メタノールを3 L単位で購入し、ねじ口瓶に移して使用した場合にはDEHPが0.1  $\mu\text{g/mL}$ 程度検出されたが、1L単位で購入し、直接使用した場合には0.02~0.03  $\mu\text{g/mL}$ 程度とLOQ以上であり、化合物Aについても面積値が減少した。分析条件3においても同様に、アセトニトリルをねじ口瓶に移した場合にはDEHPが0.1  $\mu\text{g/mL}$ 程度検出されたが、直接使用した場合には0.005  $\mu\text{g/mL}$ 程度とLOQ未満であった。

以上より、移動相の有機溶媒にDEHPおよび化合物Aの混入があったと考えられた。購入した有機溶媒を直接使用した場合にも、分析条件1と分析条件3で検出されたDEHP濃度に差があったことから、使用する有機溶媒の種類や規格、ロットによりブランク値が変わる可能性が考えられた。

### D. ③のまとめ

フタル酸エステル類において、LC/MS法を用いた分析方法を検討した結果、2つの分析条件で十分な分離が得られた。検量線は0.02-1  $\mu\text{g/mL}$ の濃度範囲で良好な妥当性が確認され、DnBPおよびDEHPについて、室内濃度指針値の1/100以下のLOQが確認された。これらの結果から、室内空气中フタル酸エステル類のLC/MSを用いた試験法について基礎的な分析条件を確立することができた。引き続き、本法が室内濃度指針値策定物質である殺虫剤3種に適用できるか検討し、SVOCの標準試験法に提案できるよう、進める。

## E. 結論

室内濃度指針値策定物質の標準試験法におけるサンプリング・分析機器等の技術進展に応じたリバイスとして、今年度は3つの項目について検討した。その結果、①これまでに標準試験法を確立した固相吸着-加熱脱離-ガスクロマトグラフィー/質量分析法について、厚生労働省が示している「室内空气中化学物質の測定マニュアル（暫定案）」の改訂文案を作成した。②固相吸着-溶媒抽出法において、VOC用カーボン系捕集管の適用性を検討し、2 L/minで24時間捕集、二硫化炭素2 mLで抽出する方法によりフタル酸エステル類測定にも適用できることを明らかにした。③分析機関の機器の状況に応じて分析方法の選択肢が増やせるよう、室内空气中フタル酸エステル類を測定するための標準試験法として、液体クロマトグラフィー/エレクトロスプレーイオン化質量分析法を用いた分析法を構築した。引き続き、室内空气中化学物質の採取方法と測定方法の拡充に努める。

## F. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬局審査管理課 化学物質安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書—第6回及び第7回のまとめ(2001年7月5日), 別添3 室内空气中化学物質の測定マニュアル  
<https://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1c.html>, cited March 1st, 2023.
- 2) 厚生労働省医薬局審査管理課 化学物質安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書—第6回及び第7回のまとめ(2001年7月5日), 別添3-4 フタル酸ジ-n-ブチルの測定方法(暫定案)  
<https://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1c4.html>, cited March 1st, 2023.
- 3) 厚生労働省医薬局審査管理課 化学物質

安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書—第6回及び第7回のまとめ(2001年7月5日),  
<https://www.mhlw.go.jp/houdou/0107/h0724-1.html>, cited March 1st, 2023.

- 4) 室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法等について(2001年7月25日), 医薬発第828号厚生労働省医薬局長通知
- 5) 厚生省生活衛生局企画課 生活化学安全対策室: シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会 中間報告書—第4回及び第5回のまとめ(2000年12月15日)  
[https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1\\_13.html](https://www.mhlw.go.jp/www1/houdou/1212/h1222-1_13.html), cited March 1st, 2023.
- 6) 室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び総揮発性有機化合物の室内濃度暫定目標値等について(2000年12月22日), 生衛発第1852号厚生省生活衛生局長通知
- 7) 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究(H30-化学-指定-002)「室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の策定およびリスク低減化に関する研究」研究代表者 酒井信夫, 平成30年度分担研究報告書, 室内空気環境汚染化学物質の標準試験法の国内規格化(研究分担者 香川(田中)聡子)  
[https://mhlw-grants.niph.go.jp/system/files/2018/183051/201825017A\\_upload/201825017A0007.pdf](https://mhlw-grants.niph.go.jp/system/files/2018/183051/201825017A_upload/201825017A0007.pdf), cited March 1st, 2023.
- 8) Toshiko Tanaka-Kagawa, Ikue Saito, Aya Onuki, Maiko Tahara, Tsuyoshi Kawakami, Shinobu Sakai, Yoshiaki Ikarashi, Shiori Oizumi, Masahiro Chiba, Hitoshi Uemura, Nobuhiko Miura, Ikuo Kawamura, Nobumitsu Hanioka, Hideto Jinno: Method validation for the determination of phthalates in indoor air by GC-MS with

solid-phase adsorption/solvent extraction using octadecyl silica filter and styrene-divinylbenzene copolymer cartridges. BPB Reports, 2, 86-90 (2019).

9) 厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課 化学物質安全対策室：室内濃度指針値一覧。

<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html>, cited March 1st, 2023.

10) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き令和2年度版、令和3年3月。  
<https://www.env.go.jp/chemi/mat%20tebikir02.pdf>, cited March 1st, 2023.

11) 日野隆信, 中山和好: 活性炭充填捕集管-溶媒抽出法による室内空気中のフタル酸エステル類の分析. 千葉県衛生研究所研究報告, 25, 1-7 (2001).

12) 厚生労働省科学研究費補助金 健康安全・危機管理対策総合研究事業「半揮発性有機化合物をはじめとした種々の化学物質曝露によるシックハウス症候群への影響に関する検討」研究代表者 樺田尚樹, 平成28年度総括研究報告書(研究分担者 稲葉洋平)

13) 佐藤芳樹, 菅谷なえ子, 中川友夫, 森田昌敏: エアゾール式芳香剤・消臭剤に含まれるフタル酸エステル類の分析とその曝露評価. 薬学雑誌, 135(4), 631-642 (2015).

14) 厚生労働省健康局水道課: 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン, 平成24年9月6日付健水発0906第1号別添(最終改正: 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課, 平成29年10月18日付薬生水発1018第1号)

[https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujuhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618\\_2.pdf](https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujuhou-10900000-Kenkoukyoku/0000181618_2.pdf), cited March 1st, 2023.

15) 第十八改正日本薬局方第一追補, 一般試験法 2.00 クロマトグラフィー総論

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

1) Tahara M, Kawakami T, Sakai S, Ikarashi Y: Survey of phthalates, glycols, and other volatile organic compounds in domestic hand-pump spray products and evaluation of their effect on indoor air quality. Journal of Environmental Chemistry, 32, 84-94, 2022.

### 2. 学会発表

1) 千葉真弘, 兼俊明夫, 大泉詩織, 田原麻衣子, 大嶋直浩, 酒井信夫: 室内空気中の揮発性有機化合物(VOCs)分析における除湿管の影響. 2022年度室内環境学会学術大会(2022.12)

2) 吉富太一, 西以和貴, 田原麻衣子, 仲野富美, 室内空気におけるフェノール系内分泌かく乱物質の一斉分析法について. 日本薬学会第143年会(2023.3)

## H. 知的所有権の出願・登録状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

Table 1 4種の溶媒による添加回収率の比較

	Recovery (%)							
	Carbon bisulfide		Dichloromethane		Acetone		Hexane	
	A	B	A	B	A	B	A	B
DEP	79	88	97	120	43	49	3.5	4.8
DnPrP	83	99	100	120	30	35	3.1	2.7
DIBP	85	100	110	120	27	34	7.9	6.8
DnBP	94	100	99	110	14	13	4.0	4.9
DPP	93	100	99	110	1.6	2.9	0.40	1.7
DnHP	100	120	82	87	1.7	1.1	1.6	2.0
BBP	82	110	51	56	0.61	2.6	2.3	2.5
DCHP	110	130	99	110	11	7.0	2.3	4.6
DEHP	140	140	98	140	2.2	1.1	3.1	6.9

Table 2 内部標準物質の添加タイミングによる添加回収率の比較

	Average addition recovery (% , n=3)				Variation coefficient (%)			
	Carbon bisulfide		Dichloromethane		Carbon bisulfide		Dichloromethane	
	pre-ext.	vial	pre-ext.	vial	pre-ext.	vial	pre-ext.	vial
DEP	87	89	100	99	4.5	10	0.80	9.1
DnPrP	88	92	100	100	2.7	10	0.56	10
DIBP	91	94	110	100	0.77	9.3	1.9	8.1
DnBP	95	98	99	96	3.4	6.1	1.6	10
DPP	99	100	90	93	2.7	11	4.0	11
DnHP	110	110	83	85	2.3	11	18	11
BBP	93	90	43	49	7.9	15	15	4.0
DCHP	120	120	100	100	4.1	14	16	11
DEHP	97	120	110	92	4.4	14	7.9	17
BBP/BBP- $d_4$	91	77	110	46	10	18	3.5	1.7

Table 3 通気の添加回収試験結果

	3 L/min×24 hr		2 L/min×24 hr	
	Average addition recovery (%)	Variation coefficient (%)	Average addition recovery (%)	Variation coefficient (%)
DEP- <i>d</i> <sub>4</sub>	90	5.9	100	4.6
DnPrP	94	5.7	92	2.3
DIBP	110	5.5	89	4.8
DBP- <i>d</i> <sub>4</sub>	98	7.8	110	2.8
DPP	78	15	79	7.2
DnHP	75	21	78	6.3
BBP	60	22	55	10
DCHP	61	28	70	7.4
DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub>	60	15	97	11
BBP/BBP- <i>d</i> <sub>4</sub>	78	19	76	6.0

Table 4 捕集管AおよびSDBサンプラーを用いた室内空気濃度の並行測定結果

		Concentration (ng/m <sup>3</sup> )			Ratio (%)			
		Tube A	SDB sampler	Average	Tube A	SDB sampler		
1st	DEP	113	139	150	134	84	100	110
	DnBP	184	205	224	204	90	100	110
	DEHP	137	215	215	189	73	110	110
2nd	DEP	80.2	86.1	83.1	83.1	96	100	
	DnBP	134	159	147	147	91	110	
	DEHP	197	212	205	205	96	100	
3rd	DEP	79.3	73.5	93.3	82.0	97	90	110
	DnBP	110	105	127	114	97	92	110
	DEHP	108	100	111	106	100	94	100

Table 5 LC/MS分析条件

		Analytical condition 1	Analytical condition 2	Analytical condition 3		
LC conditions						
Column	ACQUITY UPLC BEH C18 (Waters)					
I.D.×Length, Particle Size	2.1 mm×50 mm, 1.7 μm			2.1 mm×100 mm, 1.7 μm		
Column oven	40°C					
Injection volume	2.5 μL					
Flow rate	0.35 mL/min		0.30 mL/min			
Analysis time	20.0 min		21.5 min	31.0 min		
Gradient condition	A: Methanol B: 10mM ammonium pseudoacid solution		A: Acetonitrile B: 10mM ammonium pseudoacid solution		A: Acetonitrile B: 10mM ammonium pseudoacid solution	
	Time (min)	A (%)	B (%)	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	60	40	0.0	40	60
	0.5	60	40	9.0	95	5
	7.5	95	5	13.0	95	5
	11.5	95	5	15.0	40	60
	13.5	60	40			
MS conditions						
Ionization	ESI, positive					
Capillary voltage	2 kV					
Ion source temperature	150°C					
Desolvent temperature	400°C					
Cone gas flow rate	50 L/hr					
Desolvent gas flow rate	800 L/hr					

Table 6 測定対象物質および内部標準物質のMS条件

Abbr.	Retention time (min)			Quantitative ion ( <i>m/z</i> )	Cone Voltage (V)	Qualitative ion ( <i>m/z</i> )	Cone Voltage (V)
	Analytical condition	Analytical condition	Analytical condition				
	1	2	3				
Target compound							
DEP	0.9	2.2	4.0	223	14	177	28
DnPrP	2.1	3.9	7.0	251	12	191	27
BBP	3.9	5.4	9.7	313	20	239	26
DiBP	3.8	5.5	9.9	279	16	223	14
DnBP <sup>*1</sup>	4.0	5.6	10.1	279	16	205	26
DPP	5.5	7.1	13.0	307	18	219	28
DCHP	5.5	7.1	13.1	331	20	249	27
DnHP	6.7	8.4	15.6	335	20	233	28
DEHP	8.2	10.2	19.3	391	22	261	28
Internal standard							
DEP- <i>d</i> <sub>4</sub>	0.9	-	3.9	227	14	153	50
BBP- <i>d</i> <sub>4</sub> <sup>*2</sup>	3.9	-	9.7	317	20	243	26
DiBP- <i>d</i> <sub>4</sub>	3.7	-	9.9	283	16	227	14
DnBP- <i>d</i> <sub>4</sub> <sup>*3</sup>	3.9	-	10.0	283	16	209	26
DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub>	8.1	-	19.3	395	22	283	32

<sup>\*1</sup> : Analytical condition 1 and 2 were *m/z* 280 (cone voltage: 16 V) as the qualitative ion.

<sup>\*2</sup> : Analytical condition 1 was set as *m/z* 243 for quantitative ions and *m/z* 317 for qualitative ions.

<sup>\*3</sup> : Analytical condition 1 was *m/z* 284 (cone voltage: 16 V) as the qualitative ion.



Table 7 分析条件1における検量線の決定係数、真度および精度

	0.02-1 µg/mL			0.02-2 µg/mL		
	Coefficient of determination	Accuracy	Precision	Coefficient of determination	Accuracy	Precision
	R <sup>2</sup>	(%)	(RSD, %)	R <sup>2</sup>	(%)	(RSD, %)
Absolute calibration method						
DnBP	0.998	93-112	1.6- 3.3	0.999	92-114	0.5- 3.1
DEHP	0.999	94-104	0.8- 6.2	0.994	<u>77</u> -112	0.3- 7.4
DEP	0.999	94-106	0.4- 6.1	1.000	93-110	0.6- 8.2
DnPrP	1.000	96-103	0.5- 6.3	1.000	96-103	0.2- 8.0
DiBP	0.999	92-112	1.3- 4.4	0.999	91-114	0.5- 5.2
BBP	0.999	93-108	0.9- 6.1	1.000	94-106	0.2- 6.3
DPP	0.997	86-106	0.6- 6.5	0.991	<u>64</u> -115	0.2- 10
DCHP	1.000	99-103	1.1- 5.6	0.997	87-109	0.1- 6.0
DnHP	0.999	89-105	0.4- 7.4	0.995	<u>73</u> -111	0.5- 8.1
Internal standard method						
DnBP (DnBP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.997	89-118	0.3- 3.5	0.997	86- <u>126</u>	0.4- 2.6
DEHP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	97-103	0.6- 8.4	0.999	92-107	0.2- 8.9
DEP (DEP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	94-104	0.3- 6.9	1.000	94-105	0.1- 7.0
DnPrP (DEP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	1.000	97-102	0.4- 7.2	1.000	97-104	0.3- 7.4
DiBP (DiBP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.998	91-112	0.8- 5.2	0.999	90-117	0.3- 5.2
BBP (BBP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	95-102	0.5- 10	0.998	91-107	0.8- 16
DPP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	92-105	0.4- 9.3	0.996	<u>79</u> -111	0.1- 11
DCHP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	95-105	0.2- 6.7	0.999	96-104	0.4- 6.2
DnHP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	95-104	0.2- 9.9	0.999	88-107	0.8- 9.2

RSD: Relative standard deviation (%)

Undeline (   ): Nonconformance with guideline target

Table 8 分析条件3における検量線の決定係数、真度および精度

	0.02-1 µg/mL			0.02-2 µg/mL		
	Coefficient of determination	Accuracy	Precision	Coefficient of determination	Accuracy	Precision
	R <sup>2</sup>	(%)	(RSD, %)	R <sup>2</sup>	(%)	(RSD, %)
Absolute calibration method						
DnBP	0.998	91-111	0.3- 6.9	0.999	90-112	0.8- 9.4
DEHP	0.998	89-113	0.2- 8.4	0.999	88-115	0.2- 12
DEP	0.999	96-105	0.6- 8.7	0.999	87-107	0.3- 13
DnPrP	1.000	92-106	0.4- 15	0.999	82-108	2.2- <u>27</u>
DiBP	0.998	92-109	0.7- 9.8	0.998	91-112	1.3- 14
BBP	1.000	97-105	0.6- 10	1.000	94-105	2.0- 17
DPP	0.999	93-104	0.7- 9.4	1.000	94-104	1.1- 14
DCHP	0.999	92-107	0.9- 9.9	0.999	92-108	0.7- 14
DnHP	0.999	93-107	0.3- 8.3	0.999	92-108	0.6- 11
Internal standard method						
DnBP (DnBP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	91-113	0.7- 4.0	0.999	90-117	0.6- 3.5
DEHP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	93-107	0.8- 7.7	0.999	93-106	0.7- 8.6
DEP (DEP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	1.000	96-103	1.0- 8.2	0.999	94-105	0.3- 8.2
DnPrP (DEP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	1.000	96-104	2.4- 16	0.999	89-106	1.0- <u>20</u>
DiBP (DiBP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.998	91-112	0.3- 6.5	0.999	89-117	0.4- 7.0
BBP (BBP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	95-103	1.5- 7.8	1.000	95-104	0.3- 7.4
DPP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	0.999	97-105	0.9- 8.8	0.999	91-108	0.8- 8.5
DCHP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	1.000	96-103	0.8- 9.7	1.000	96-104	0.6- 9.3
DnHP (DEHP- <i>d</i> <sub>4</sub> )	1.000	97-103	0.4- 6.4	1.000	97-104	0.3- 6.1

RSD: Relative standard deviation (%)

Undeline (   ): Nonconformance with guideline target

Table 9 (a) 分析条件1および (b) 分析条件3における検出下限値および定量下限値

(a)

	Sample	DEP	DnPrP	DiBP	BBP	DnBP	DPP	DCHP	DnHP	DEHP	
Absolute calibration method	Blank	0.00038	-	-	-	-	-	-	-	-	
	LOD	0.05	0.0024	0.0023	0.0030	0.0026	0.0037	0.0027	0.0026	0.0013	<u>0.0047</u>
		μg/mL									
	LOQ	Blank	0.0013	-	-	-	-	-	-	-	-
0.05 μg/mL		0.0081	0.0076	0.0099	0.0086	0.012	0.0089	0.0088	0.0042	<u>0.016</u>	
Internal standard method	blank	0.00036	-	-	-	-	-	-	-	-	
	LOD	0.05	0.0017	0.0044	0.00082	<u>0.0077</u>	0.0017	0.00086	0.0010	0.0015	0.0042
		μg/mL									
	LOQ	blank	0.0012	-	-	-	-	-	-	-	-
0.05 μg/mL		0.0057	0.015	0.0027	<u>0.026</u>	0.0058	0.0029	0.0033	0.0049	0.014	

LOD: limit of detection, LOQ: limit of quantification (μg/m<sup>3</sup>)

Undeline ( ): Maximum value

(b)

	Sample	DEP	DnPrP	DiBP	BBP	DnBP	DPP	DCHP	DnHP	DEHP	
Absolute calibration method	Blank	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00059	
	LOD	0.05	0.0062	0.0049	0.0070	0.0072	<u>0.0076</u>	0.0070	0.0054	0.0056	0.0055
		μg/mL									
	LOQ	Blank	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0020
0.05 μg/mL		0.021	0.016	0.023	0.024	<u>0.025</u>	0.023	0.018	0.019	0.018	
Internal standard method	blank	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	LOD	0.05	0.0014	0.0019	0.0041	0.0018	<u>0.0050</u>	0.0016	0.0023	0.0020	0.0019
		μg/mL									
	LOQ	blank	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.05 μg/mL		0.0047	0.0065	0.014	0.0059	<u>0.017</u>	0.0052	0.0076	0.0067	0.0064	

LOD: limit of detection, LOQ: limit of quantification (μg/m<sup>3</sup>)

Undeline ( ): Maximum value

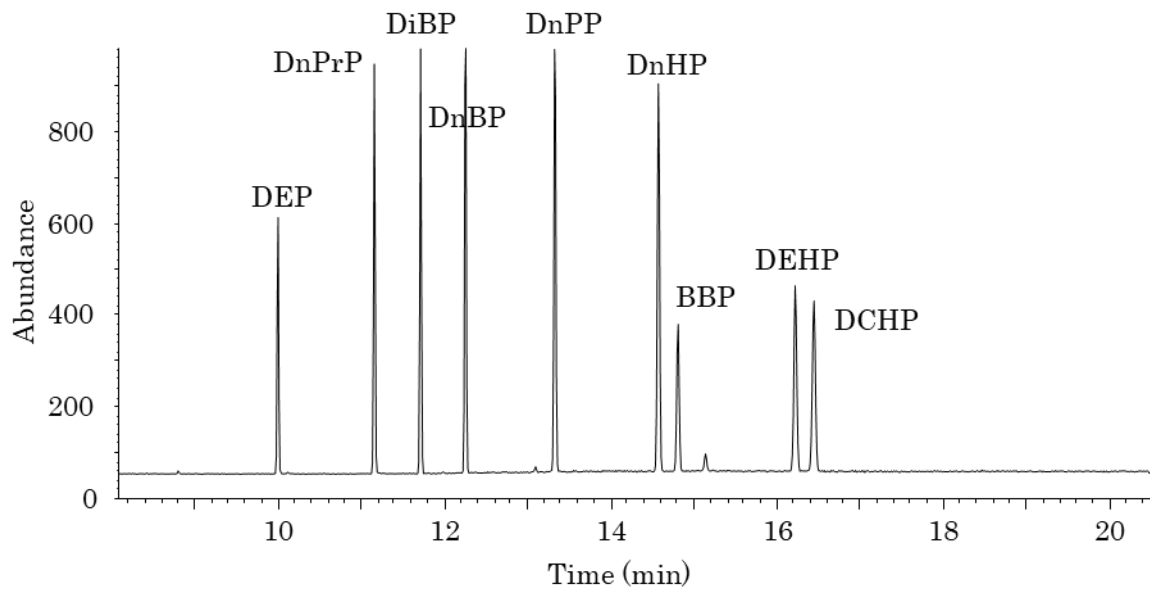


Fig. 1 フタル酸エステル類9種の  $m/z$  149におけるクロマトグラム

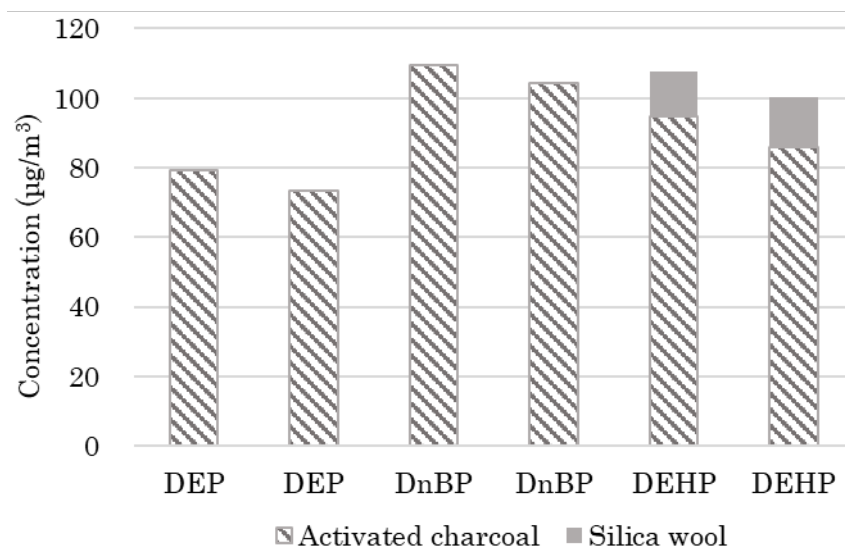


Fig. 2 捕集管Aの活性炭および石英ウールから抽出されたフタル酸エステル類の濃度

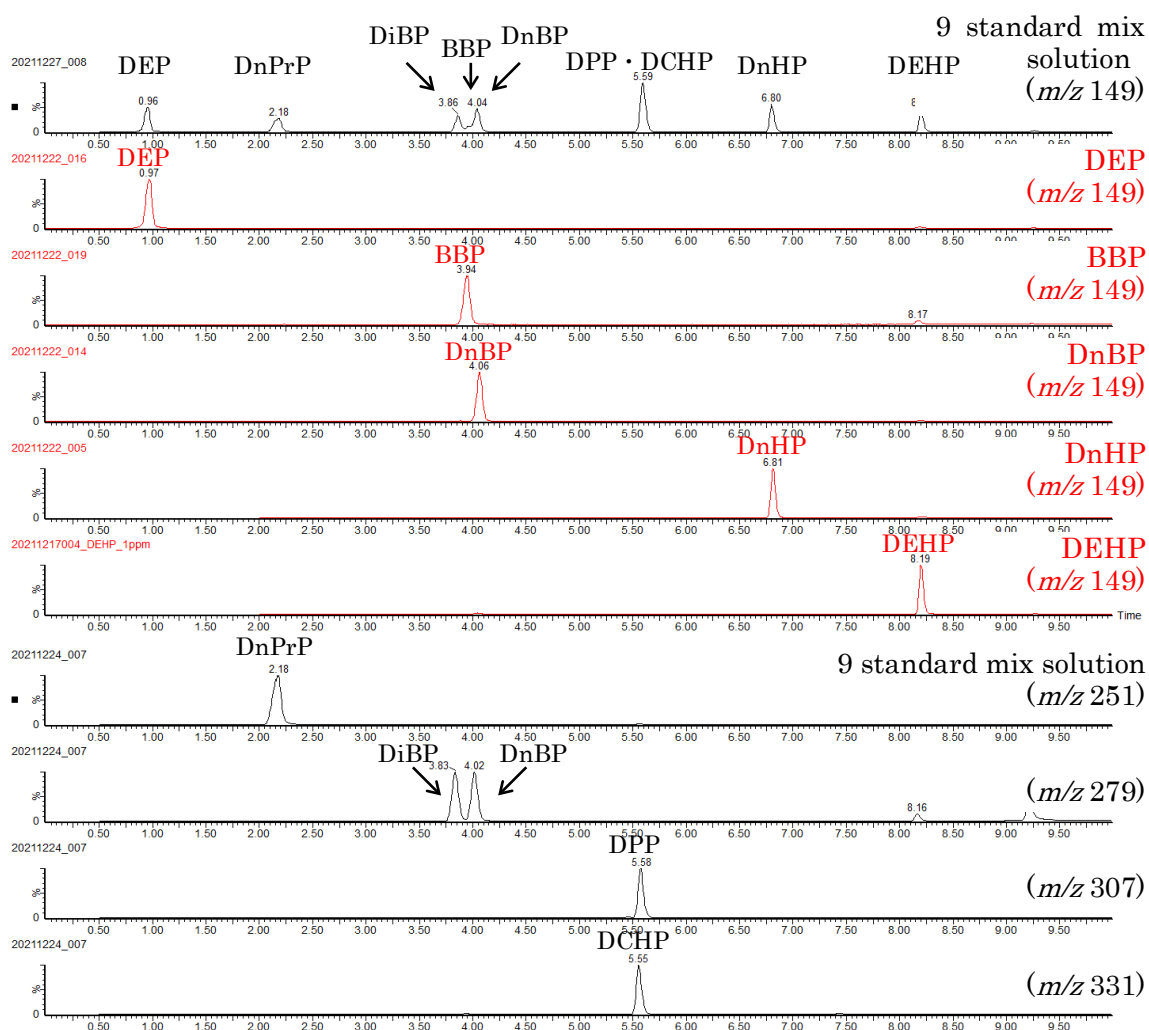


Fig. 3 分析条件1におけるフタル酸エステル類9種の分離

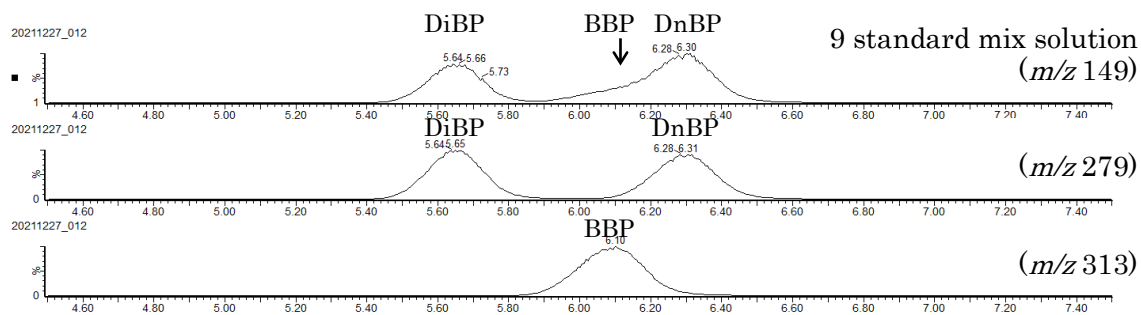


Fig. 4 長さ50 mmカラム、MeOH/10mMギ酸アンモニウム溶液 (60/40, v/v) 移動相でのイソクラティック分析におけるDiBP、BBPおよびDnBP の分離

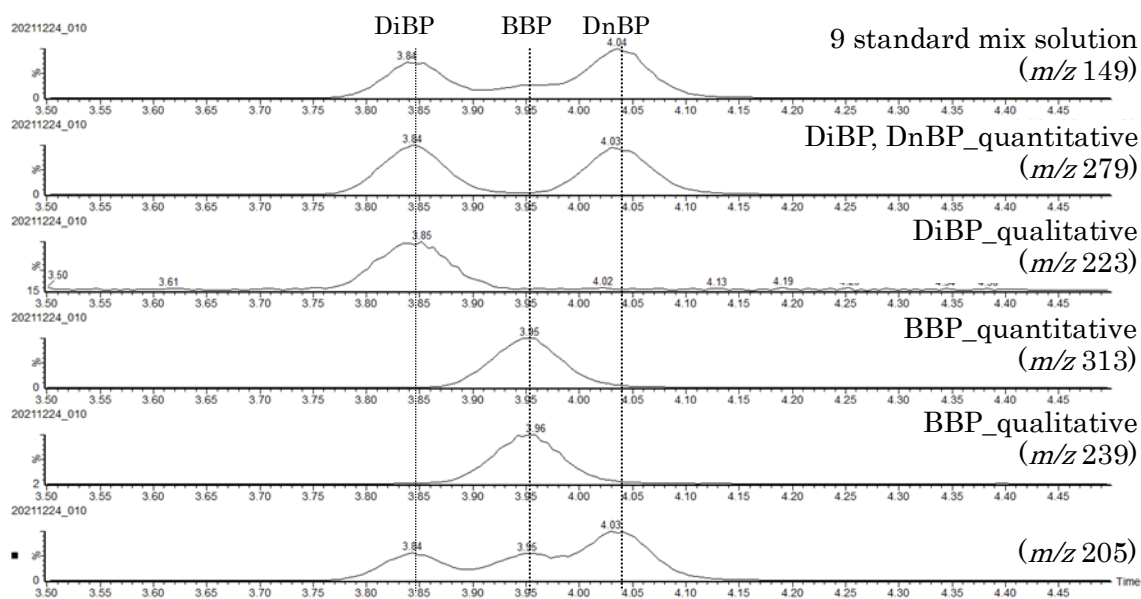


Fig. 5 分析条件1におけるDiBP、BBPおよびDnBPの各モニターイオンにおけるクロマトグラム

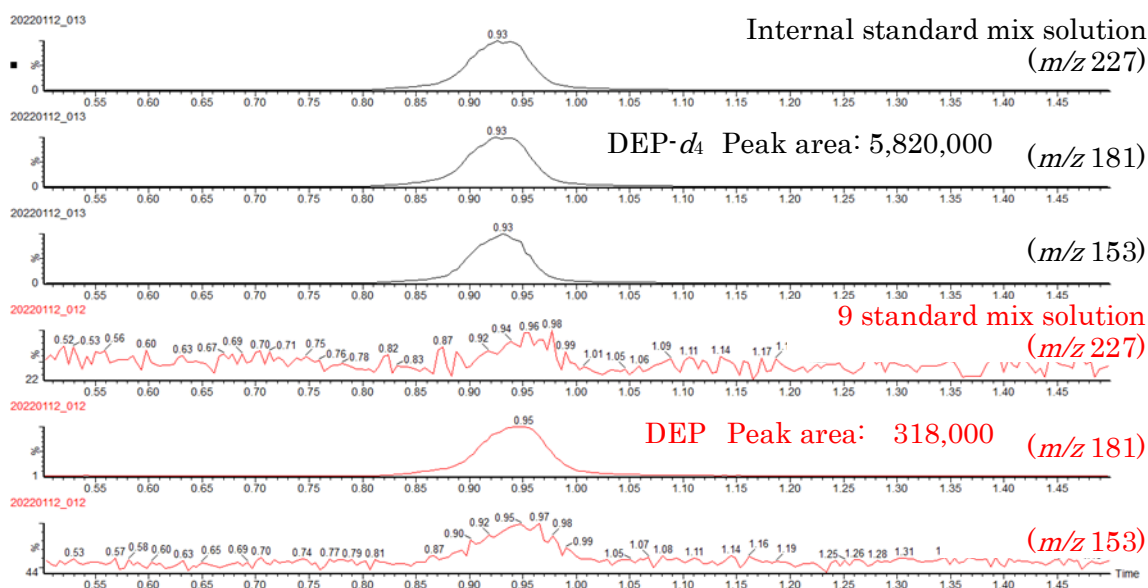


Fig. 6 分析条件1におけるDEP-*d*<sub>4</sub>およびDEPの各モニターイオンにおけるクロマトグラムおよび面積値の比較

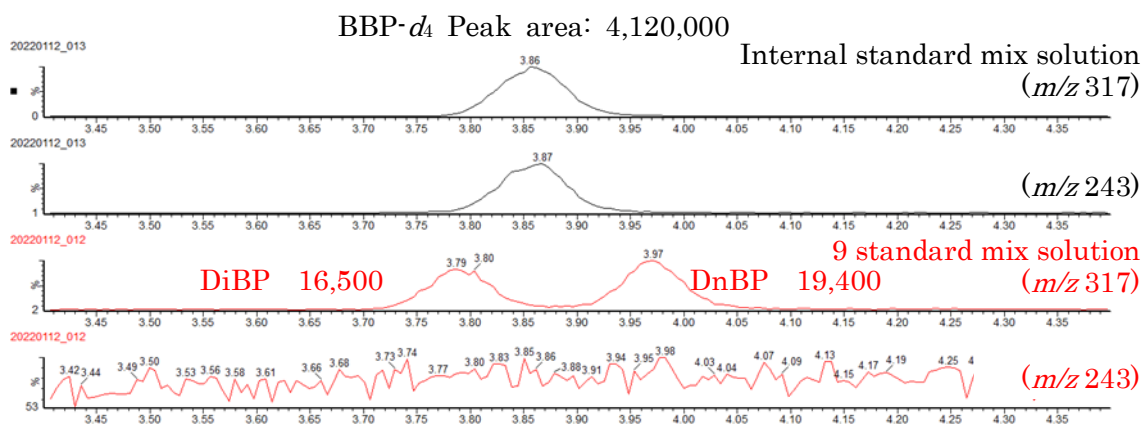


Fig. 7 分析条件1におけるBBP-*d*<sub>4</sub>、DiBPおよびDnBPの各モニターイオンにおけるクロマトグラムおよび面積値の比較

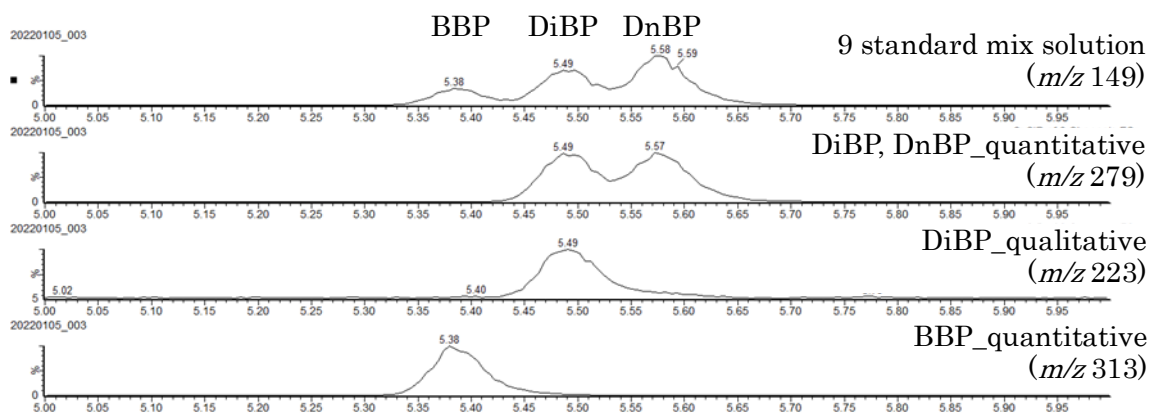


Fig. 8 分析条件2におけるDiBP、BBPおよびDnBPの分離

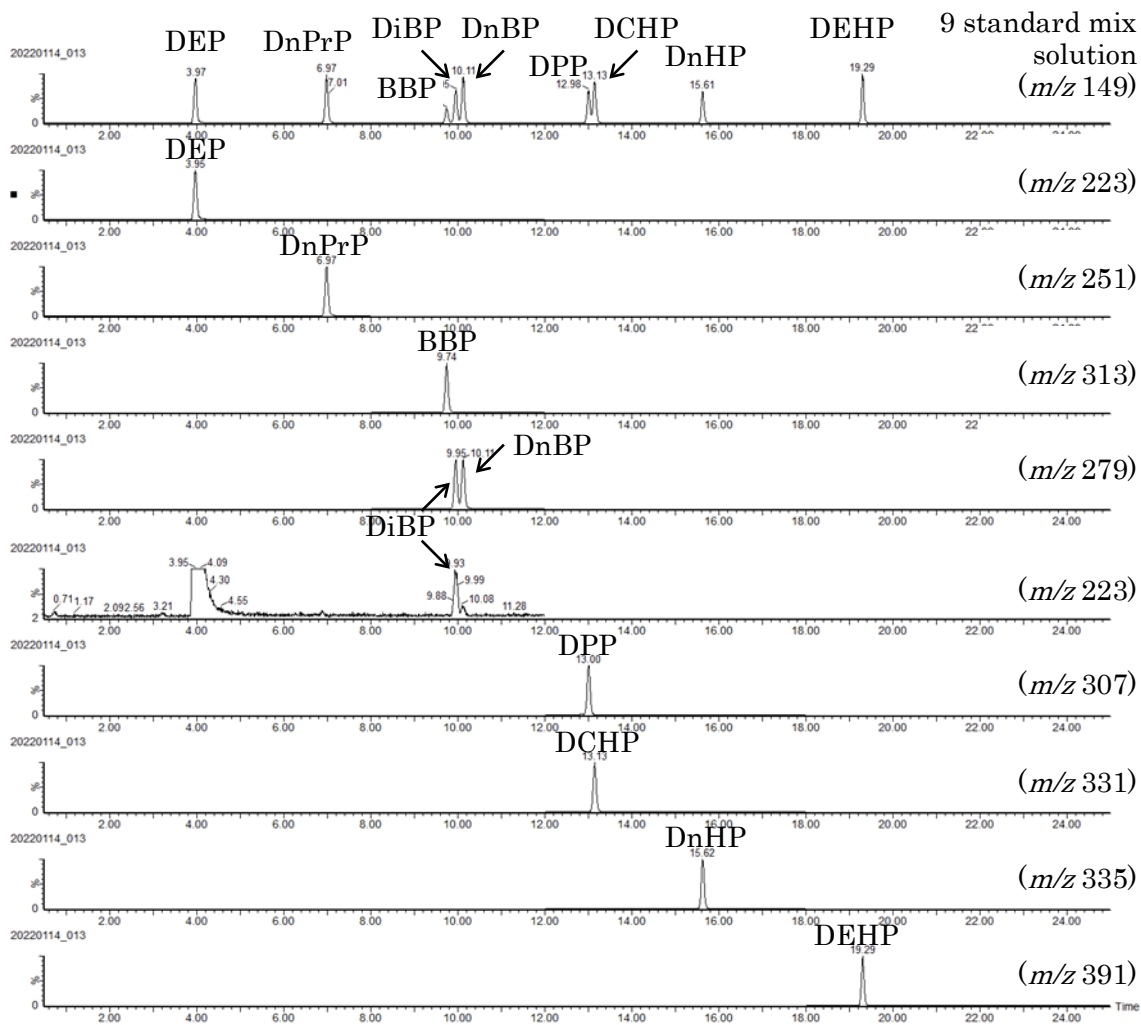


Fig. 9 分析条件3におけるフタル酸エステル類9種の分離



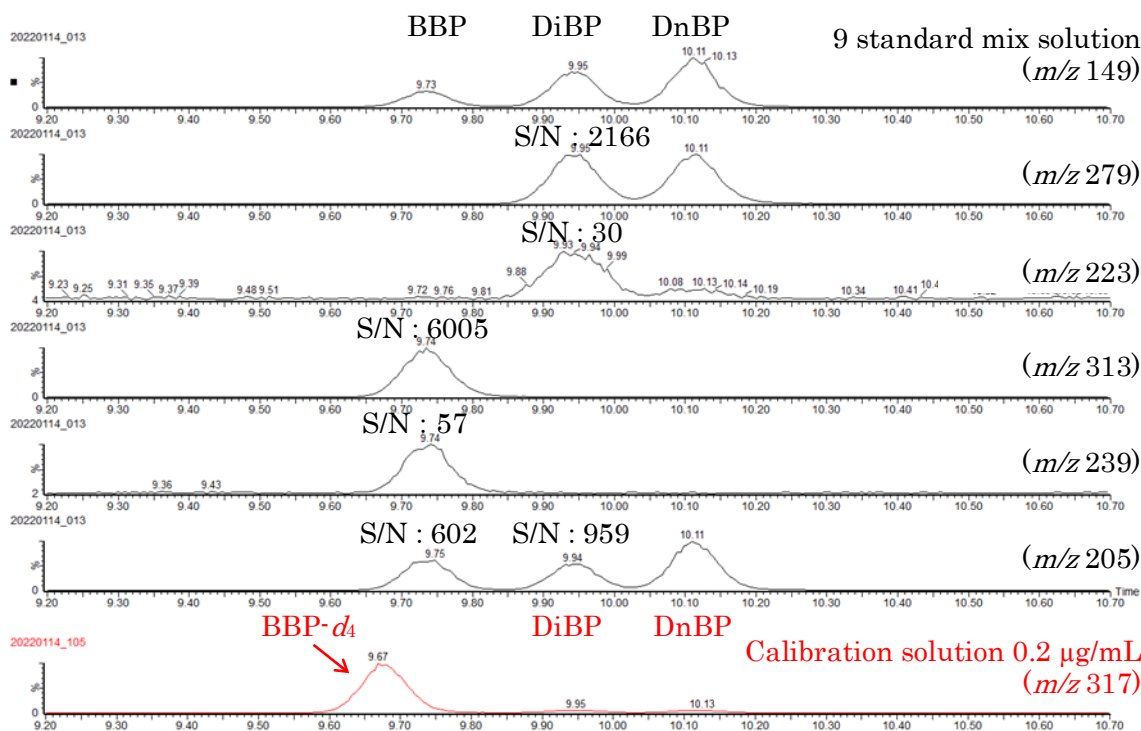


Fig. 10 分析条件3におけるDiBP、BBP、DnBPおよびBBP-*d*<sub>4</sub>の各モニターイオンにおけるクロマトグラムおよびS/N比の比較

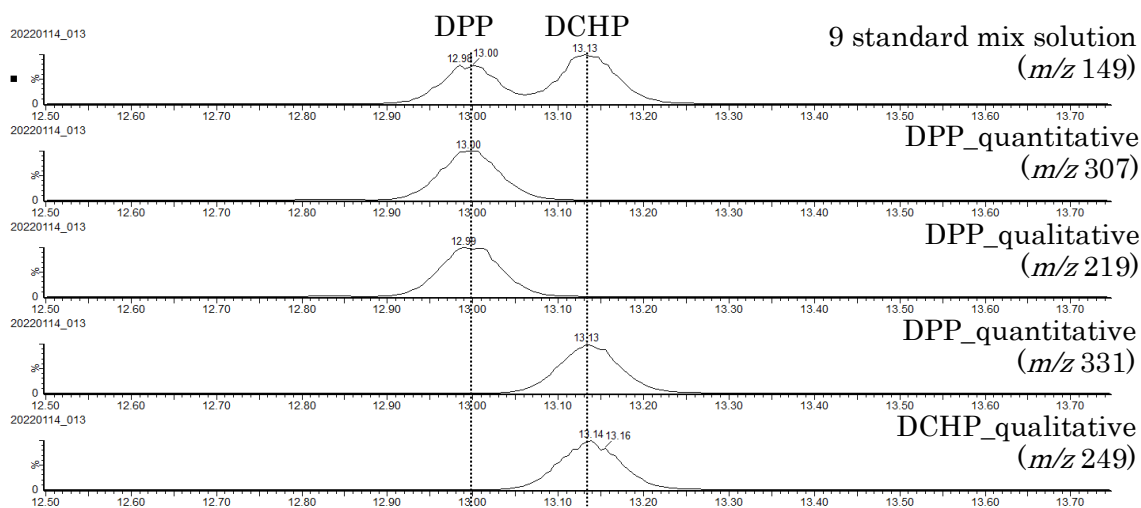


Fig. 11 分析条件3におけるDPPおよびDEHPの各モニターイオンにおけるクロマトグラム

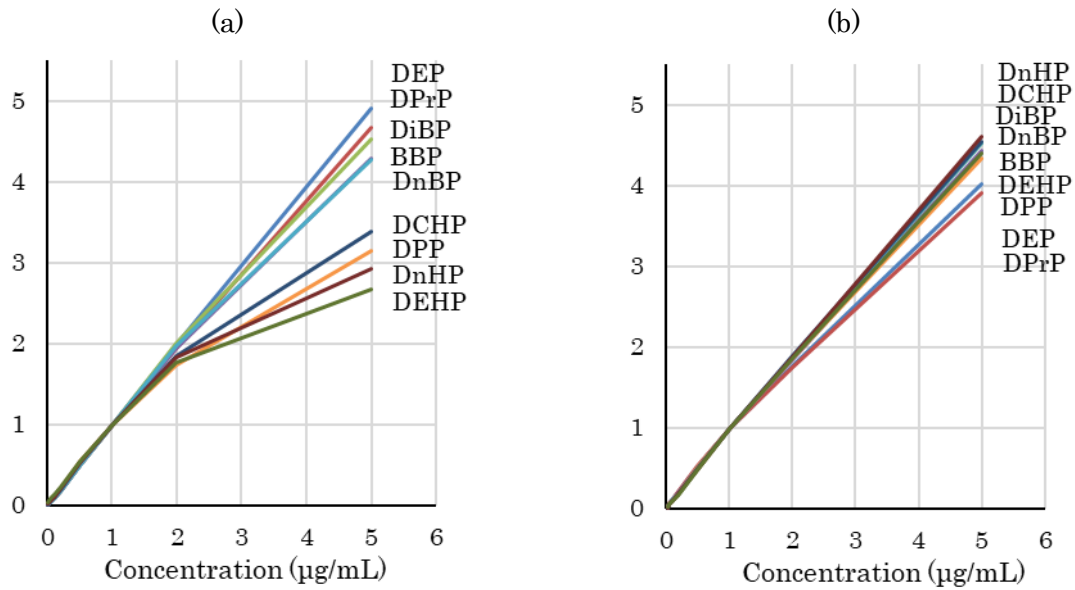


Fig. 12 検量線溶液 (0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2および5  $\mu\text{g/mL}$ ) の各測定対象物質の面積値 (縦軸: 1  $\mu\text{g/mL}$ 溶液の各測定対象物質の面積値を1として指数化)  
(a) 分析条件1、(b) 分析条件3

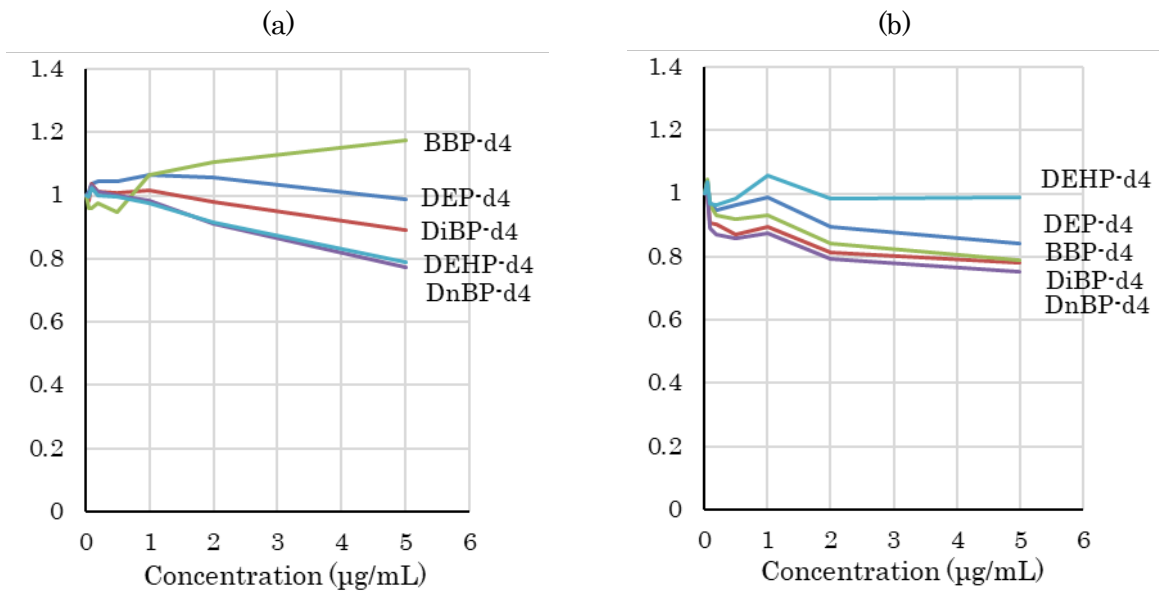
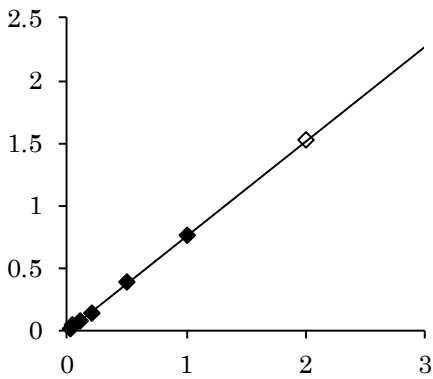


Fig. 13 検量線溶液 (0.02、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2および5  $\mu\text{g/mL}$ ) の各内部標準物質の面積値変動 (縦軸: 0.02  $\mu\text{g/mL}$ 溶液の各内部標準物質の面積値を1として指数化)  
(a) 分析条件1、(b) 分析条件3

**DEP**

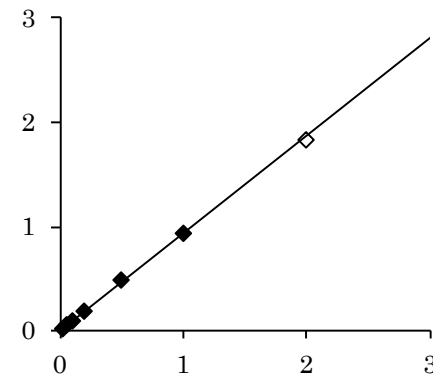
$$y = 0.7574x + 0.0004$$

$$R^2 = 0.9991$$

**DPrP**

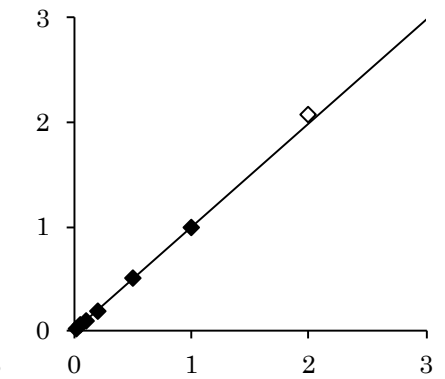
$$y = 0.9365x + 0.0015$$

$$R^2 = 0.9991$$

**DiBP**

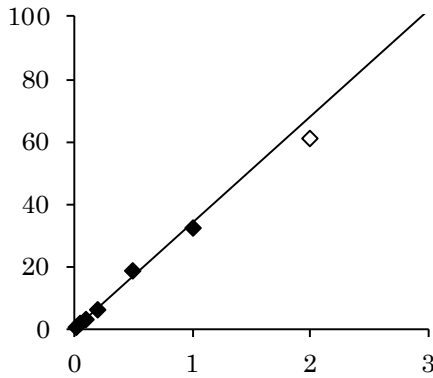
$$y = 0.9956x - 0.0021$$

$$R^2 = 0.9983$$

**BBP**

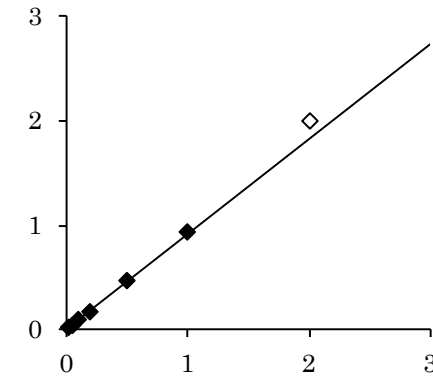
$$y = 33.9007x + 0.0228$$

$$R^2 = 0.9945$$

**DnBP**

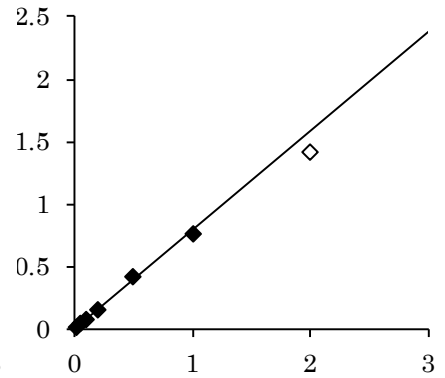
$$y = 0.9130x + 0.0018$$

$$R^2 = 0.9975$$

**DPP**

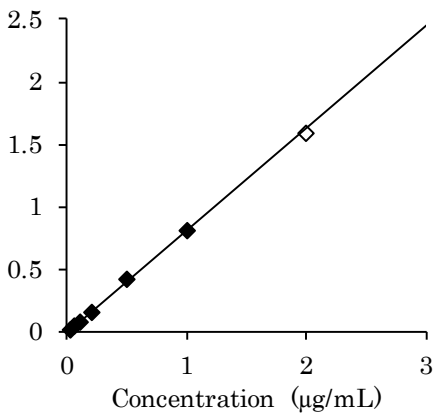
$$y = 0.7898x + 0.004$$

$$R^2 = 0.9976$$

**DCHP**

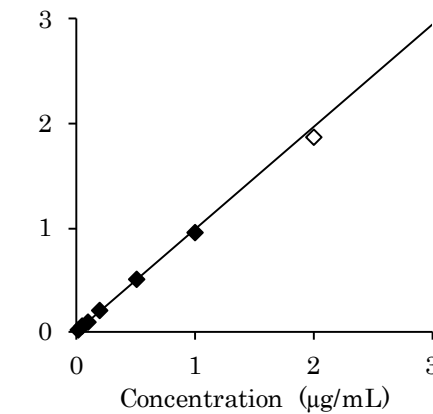
$$y = 0.8167x - 0.0006$$

$$R^2 = 0.9989$$

**DnHP**

$$y = 0.9794x + 0.0041$$

$$R^2 = 0.9986$$

**DEHP**

$$y = 0.9959x + 0.0291$$

$$R^2 = 0.9989$$

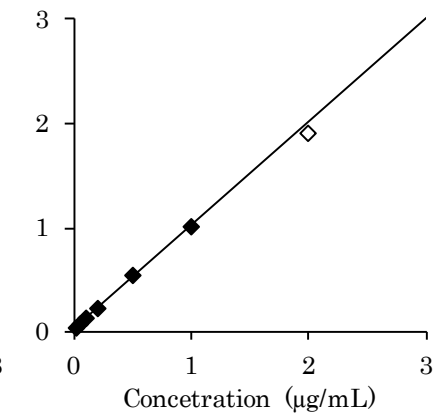
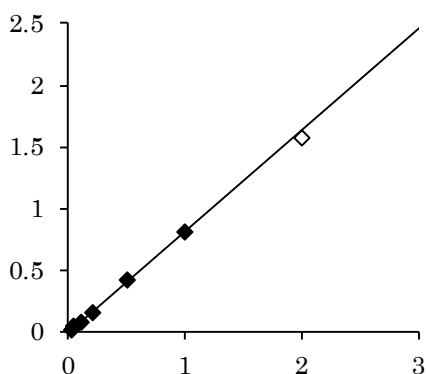
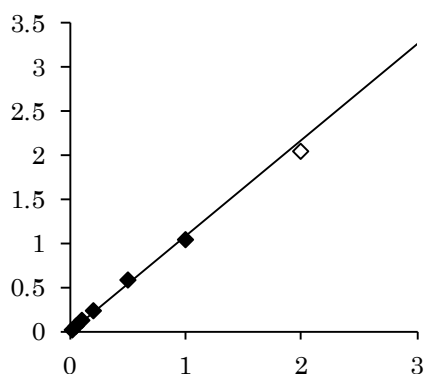


Fig. 14 分析条件1における内部標準検量線 (範囲: 0.02-1 µg/mL, 重み付け: 1/x, 縦軸: ISとのピーク面積比, 横軸: 濃度, ◆: 包含, ◇: 除外)

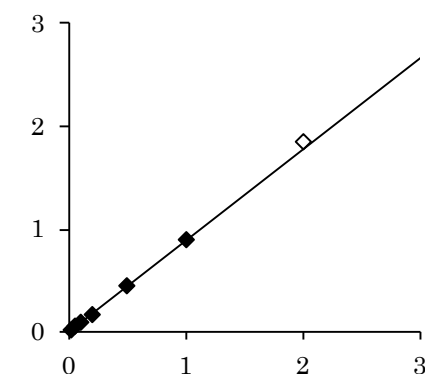
**DEP**  
 $y = 0.8199x + 0.0027$   
 $R^2 = 0.9989$



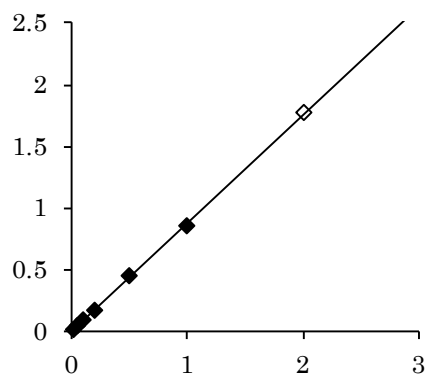
**DPrP**  
 $y = 1.0877x + 0.0097$   
 $R^2 = 0.9965$



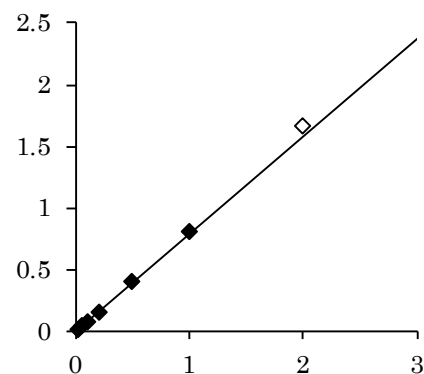
**DiBP**  
 $y = 0.8888x + 0.0008$   
 $R^2 = 0.9982$



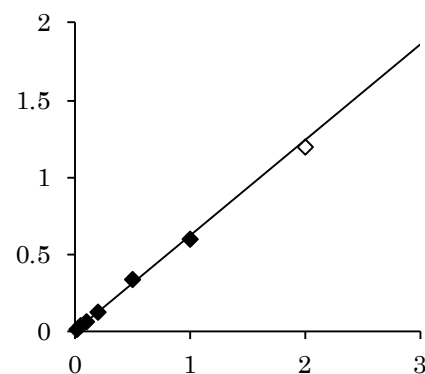
**BBP**  
 $y = 0.8760x + 0.0022$   
 $R^2 = 0.9987$



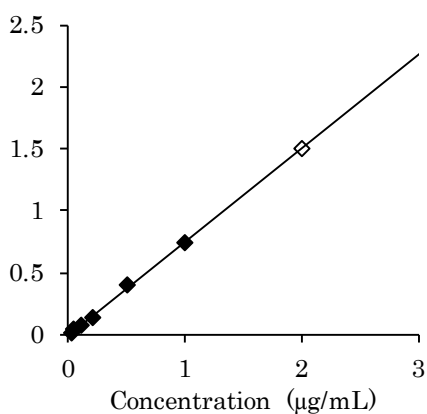
**DnBP**  
 $y = 0.7915x + 0.0063$   
 $R^2 = 0.9987$



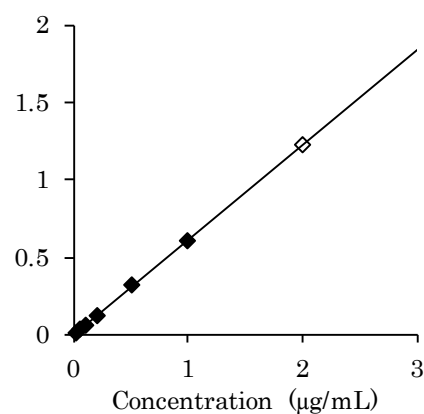
**DPP**  
 $y = 0.6177x + 0.0023$   
 $R^2 = 0.9971$



**DCHP**  
 $y = 0.7545x + 0.0016$   
 $R^2 = 0.9981$



**DnHP**  
 $y = 0.6134x + 0.0009$   
 $R^2 = 0.9988$



**DEHP**  
 $y = 1.0176x + 0.0048$   
 $R^2 = 0.9982$

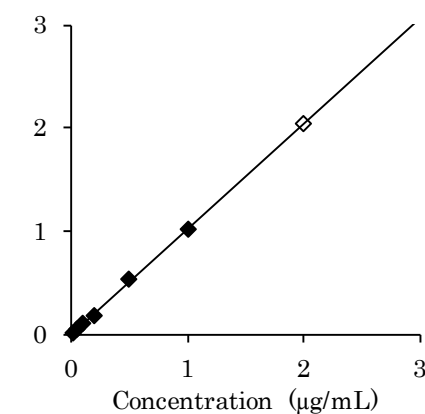


Fig. 15 分析条件3における内部標準検量線 (範囲: 0.02-1 µg/mL, 重み付け: 1/x, 縦軸: ISとのピーク面積比, 横軸: 濃度, ◆: 包含, ◇: 除外)

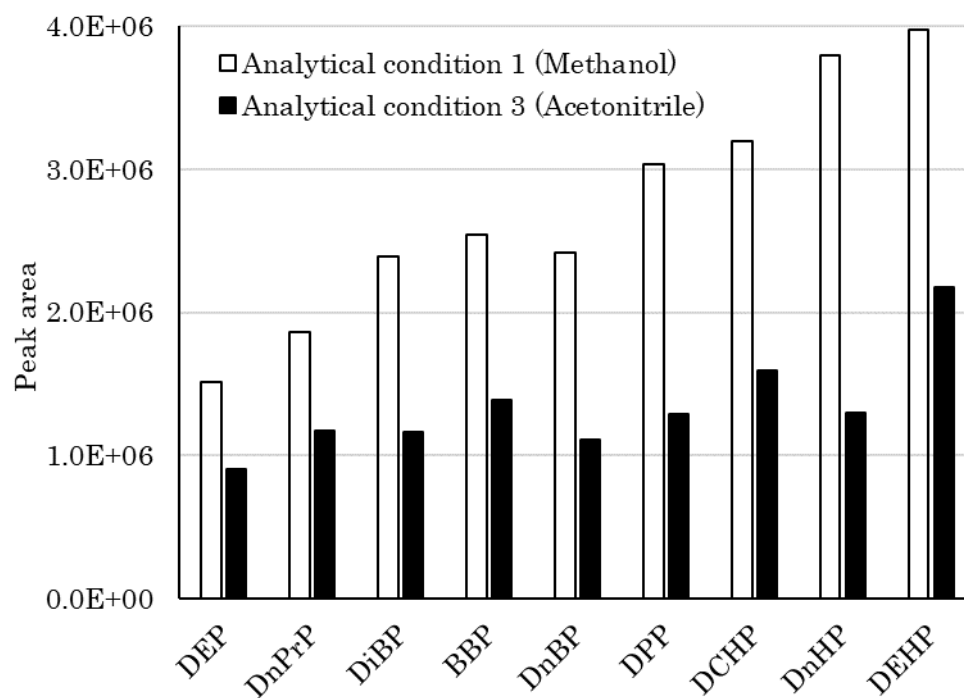


Fig. 16 移動相の相違による定量イオンの面積値の比較 (試料濃度各1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

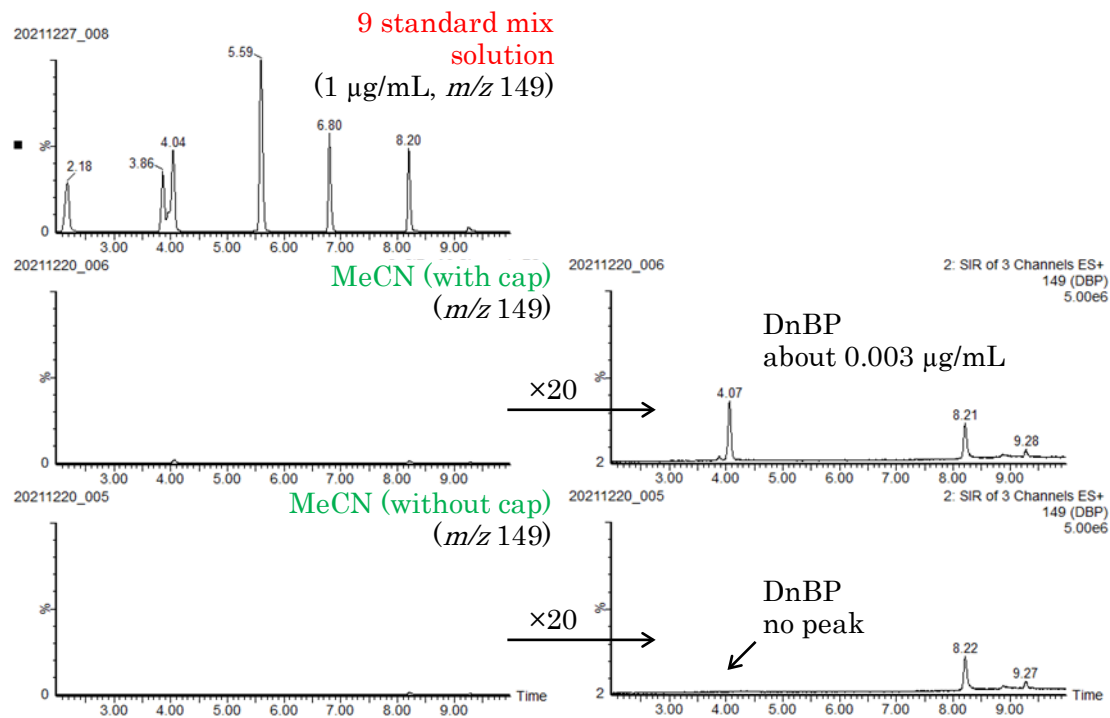


Fig. 17 セプトム付キャップからのコンタミネーション

(a)

(b)

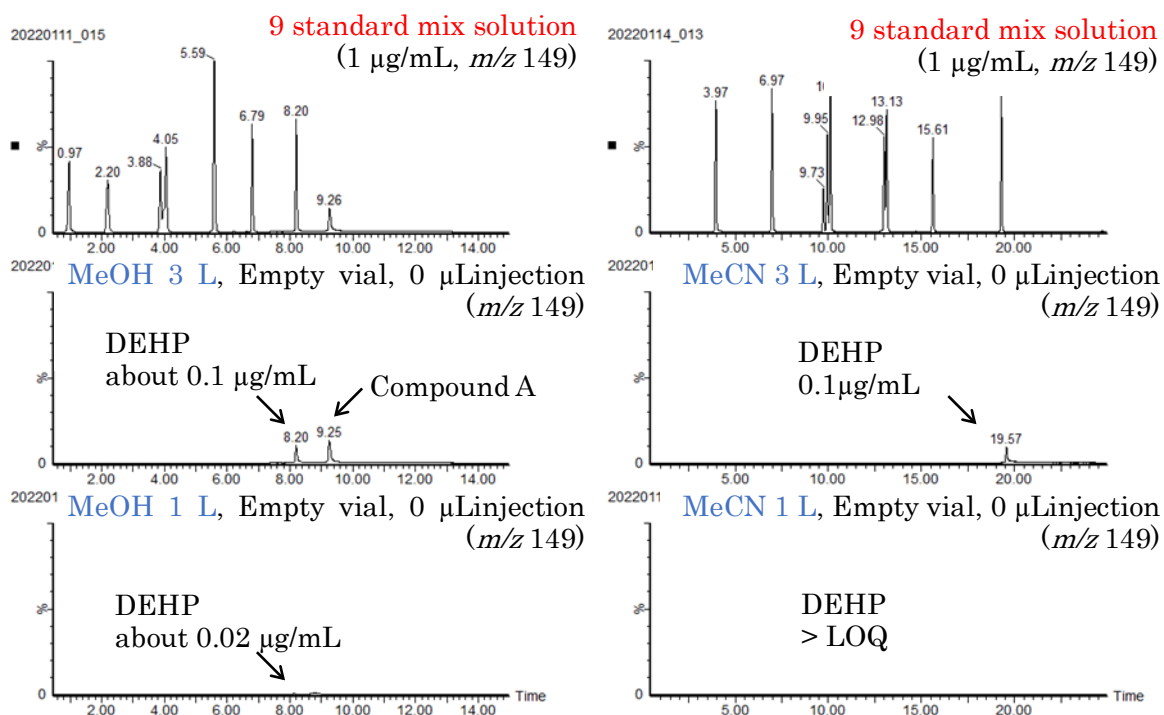


Fig. 18 移動相からのコンタミネーション (a) 分析条件1、(b)分析条件3

### 3. 2 第2法 固相吸着ー加熱脱離ーガスクロマトグラフィー／質量分析法

#### 3. 2. 1 測定方法の概要

吸着剤を充填した捕集管に室内空気および外気を一定流量で吸引し、測定対象物質を捕集する。捕集管を試料導入装置に装着し、加熱により脱離した測定対象物質をキャピラリーカラムに導入してガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS) により分離、定量することを基本とする。(注1)

#### 3. 2. 2 試薬

##### (1) アセトン

残留農薬測定用、フタル酸エステル試験用などの高純度のもの。GC-MS に導入しても、測定対象物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。コンタミネーションを防ぐため、フタル酸エステル類測定専用を用意することが望ましい。

##### (2) 標準物質

フタル酸エステル試験用として市販されているもの、または同等以上の純度を持つもの。

##### (3) 標準原液 (1000 µg/mL)

各メスフラスコ 100 mL に標準物質 100 mg を精秤し、アセトンを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL は各々の標準物質 1000 µg を含む。(注2) (注3)

##### (4) 混合標準溶液 (100 µg/mL)

各標準原液のそれぞれの一定量 (1 mL) をメスフラスコ (10 mL) にとり、アセトンを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は各々の標準物質 100 µg を含む。(注2) (注3)

##### (5) 内標準物質 (フタル酸ジ-*n*-ブチル-*d*<sub>4</sub>、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-*d*<sub>4</sub>)

内標準物質は純度 98%以上の JIS 規格試薬特級、またはこれと同等以上のもの。測定対象物質と同じ物質の重水素化体を用いることで、検量線の直線性および決定係数が改善することがある。

##### (6) 内標準原液 (1000 µg/mL)

各メスフラスコ (100 mL) に内標準物質 100 mg を精秤し、アセトンを加えて 100 mL とする。この溶液 1 mL は各々の内標準物質 1000 µg を含む。(注2) (注3)

##### (7) 混合内標準溶液 (100 µg/mL)

各内標準原液のそれぞれの一定量 (1 mL) をメスフラスコ (10 mL) にとり、アセトンを用いて 10 倍に希釈する。この溶液 1 mL は各々の内標準物質 100 µg を含む。(注2) (注3)

##### (8) 高純度窒素ガス

測定対象物質および内標準物質のクロマトグラムに妨害を生じないもの。捕集管の加熱洗浄および調製に使用する。精製空気を使用してもよい。

#### 3. 2. 3 器具および装置

##### (1) マイクロシリンジ

容量 1~10 µL が計りとれるもの。(注2)

## (2) 試料採取装置

試料採取装置は、捕集管、流量調節装置、ポンプおよびガスメーターを連結したものからなる。接続例を図1に示す。試料採取にあたり装置を組み立てた後、漏れのないことを確認する。(注4)

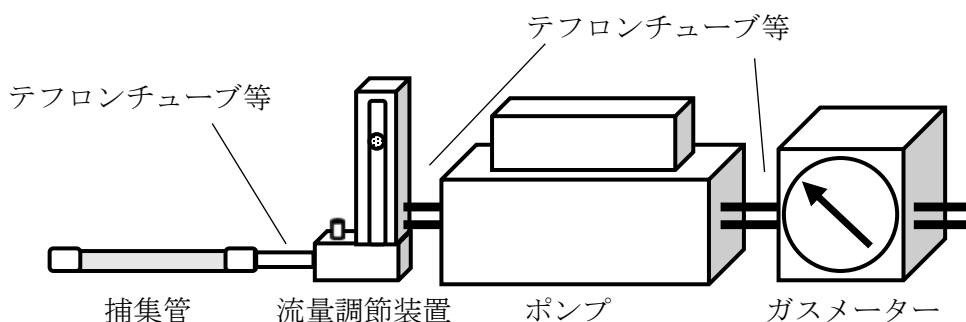


図1 試料採取装置の接続例

### 1) 捕集管

- a) 捕集管：内径3~4 mm程度のガラス管やステンレス管に測定対象物質を吸着・保持し、且つ加熱による脱離を十分に行うことができる吸着剤を充填し、両端を石英ウール等で押さえたもの、または測定対象物質に対して十分な捕集能力を有するもの。吸着剤としては Tenax TA や Tenax GR 等が利用できる。
- b) 加熱洗浄：加熱炉に捕集管を装着し、高純度窒素ガス等を50~100 mL/min程度に流して捕集管内の空気を十分置換した後、高純度窒素ガス等を流したまま300°C程度で2時間以上加熱洗浄し冷却後、両端を密栓する。なるべく使用直前に加熱洗浄し、密閉できるガラスまたは金属製容器等に保存する。(注5)

- 2) 流量調節装置：設定する捕集流量(10~200 mL/min)を制御でき、設定流量に対して±10%以内の制御精度を有するもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。
- 3) ポンプ：ダイヤフラム型等の密閉式のポンプで、捕集管をつけた状態で設定する捕集流量(10~200 mL/min)が確保できるもの。または、これと同等以上の性能を有するもの。
- 4) ガスメーター：湿式型またはこれと同等以上の性能を有するもので、積算測定が可能であり、流量調節装置の流量制御範囲で精度よく作動する性能を有するもの。

## (3) 試料導入装置

捕集管の加熱部と、トラップ管およびクライオフォーカスの再捕集部の冷却・加熱部、またはそのどちらかが組み込まれたもので、その例は図2のようである。(注6)

捕集管が試料導入装置に装着されると流路と接続され、捕集管を加熱して、脱離する測定対象物質を再捕集部に濃縮した後、再捕集部を加熱して濃縮した対象物質をGC-MSに直結して導入できる装置である。キャピラリーカラムの前段に内径0.5 mm程度の中空細管、または内径2 mm以下の細管に適切な吸着剤等を充填したものを取り付け、この部分を液体窒素等で-10°C以下に温度制御でき、かつ80°C以上に急速加熱できるもの、または、これと同等以上の性能を有するもの。さらに、捕集管および、または再捕集部の後にスプリットができる装置を備えたもの。(注7)

### 1) トラップ部：トラップ管とその加熱部からなるもの。

- a) トラップ管：捕集管と連結され、捕集管から脱離してきた測定対象物質をトラップ(一次捕集)するもので、常温から-10~-50°C程度に冷却できるもの。(注8)
- b) 加熱部：80°C/min程度で加熱でき、かつ脱離流速が30~50 mL/min確保できるもの。



- 2) クライオフォーカス部：クライオフォーカスとその加熱部からなるもの。  
 a) クライオフォーカス装置：キャピラリーカラムの直前で冷却して測定対象物質をクライオフォーカスできるもの。  
 b) 加熱部：250°C/min 程度で加熱でき、スプリットが可能な流速を確保できること。
- 3) キャリアガス：ヘリウム等（純度 99.999 vol%以上）。流量 1 mL/min 程度。（注9）
- 4) 試料導入装置の分析条件の設定  
 試料導入装置の分析条件の一例を以下に示す。

捕集管加熱温度	: 280°C
パージ流量（時間）	: 30 mL/min（20分）
キャリアガス	: 窒素
トラップ温度	: 5°C
トラップ加熱温度（時間）	: 280°C（10分）
ライン温度	: 290°C
バルブ温度	: 250°C
導入率	: 5.8%

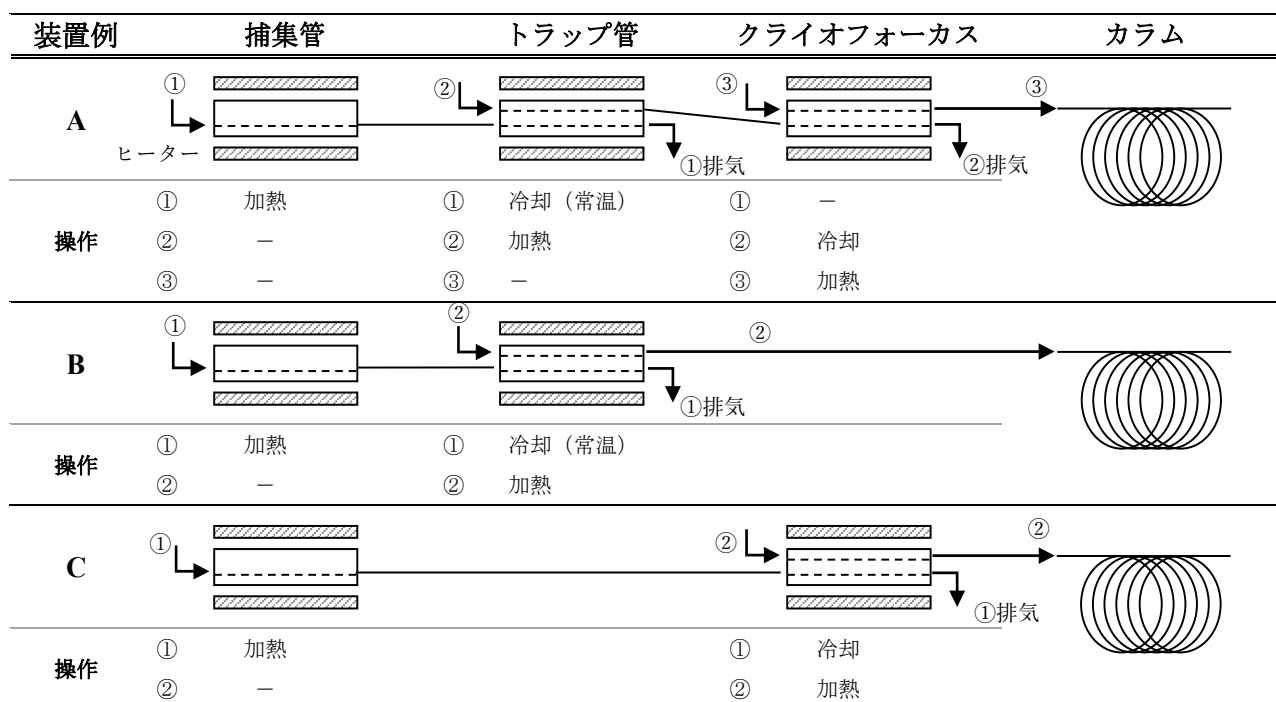


図2 試料導入装置の例

(4) ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) (注10)

1) GC-MS 装置

- a) 試料注入口：試料導入装置と接続ができるもの。  
 b) カラム恒温槽：恒温槽の温度を 35~300°C の範囲で制御できるもの。また、測定対象物質を最適に分離出来る昇温プログラムが作成可能なもの。  
 c) カラム：内径 0.2~0.32 mm、長さ 15~60 m の熔融シリカ製のものであって、内面にジメチルポリシロキサンまたは 5%フェニル-ジメチルポリシロキサンを 0.1~1.5 μm の膜厚で被覆したキャピラリーカラム、またはこれと同等の分離性能を有するもの。  
 d) インターフェース部：温度を 200~300°C 程度に保つことができるもの。

- e) イオン源：温度を 160～300°C に保つことができ、イオン化電圧は 70 eV 程度のもの。  
 f) 検出器 (MS)：電子 (衝撃) イオン化法 (EI 法) が可能で、選択イオン検出 (SIM) もしくは全イオン検出 (Scan) モードが可能なもの。  
 g) キャリアガス：試料導入装置に依存する。  
 h) 測定質量数：各測定対象物質の測定質量数の一例は表 1 の通り。

表 1 各測定対象物質の測定質量数 (一例)

測定対象物質	質量数 ( $m/z$ )
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル	149, 205, 223
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	149, 167, 279
フタル酸ジ- <i>n</i> -ブチル- $d_4$	153, 209, 227
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル- $d_4$	153, 171, 283

## 2) GC-MS の分析条件の設定と機器の調整

GC-MS の分析条件およびクロマトグラムの一例を以下に示す。(図 3)

- キャリアガス：窒素  
 カラム：5%フェニル-メチルポリシロキサン  
 (長さ 20 m、内径 0.18 mm、膜厚 0.40  $\mu\text{m}$ )  
 カラム温度：80°C (2 分保持) -25°C/分-300°C (5 分保持)  
 インターフェース温度：250°C  
 イオン源温度：250°C

\*MS に質量校正用標準物質 (パーフルオロトリブチルアミン (PFTBA) またはパーフルオロケロセン (PFK)) を導入し、マスパターンおよび分解能 (質量数 ( $m/z$ ) = 18~300 程度の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上) 等を測定目的に応じて所定の値に校正する。質量校正結果は測定結果と共に保存する。(注 11)

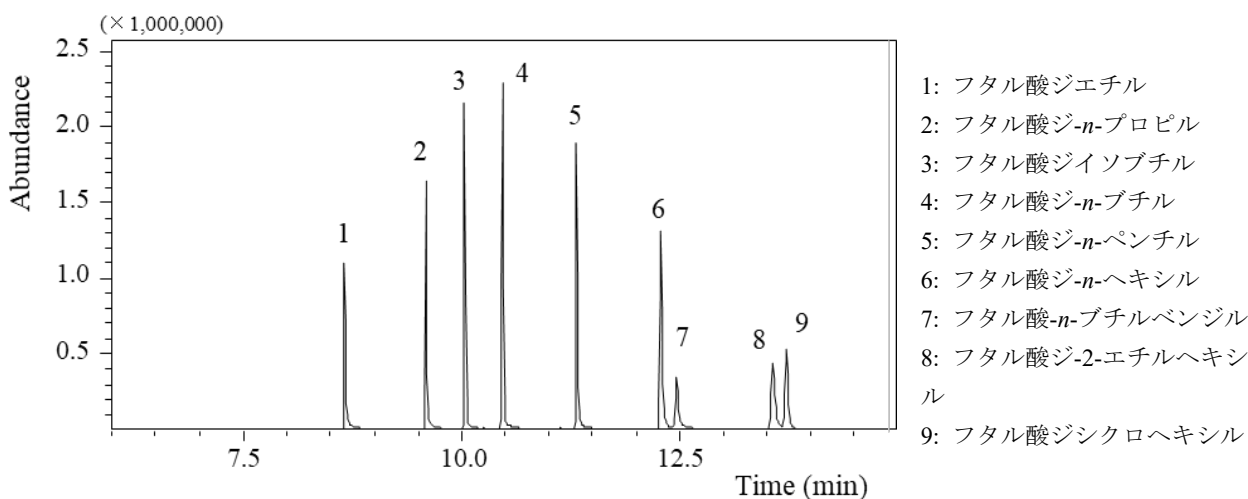


図 3  $m/z$  149 におけるクロマトグラムの一例

## 3. 2. 4 試料採取および試験用捕集管の調製

### (1) 試料採取

空気試料の採取は、室内では居間および寝室の 2 カ所ならびに室外 1 カ所の計 3 カ所について、それぞれ 2 回ずつ採取する。試料採取に際しては、トラベルブランクとして捕集管を密封したままの状態ですべて試料採取と同様に持ち運ぶ。捕集管はアルミ箔等で遮光し、試料採取後、捕集管の両端を密栓し、密閉できる容器に入れて分析時まで保存する。また、捕集管のポンプ吸引側

および空気取り入れ側は明確にしておく。

### 1) 室内空気の採取

- a) 新築住宅における試料の採取（概ね 30 分間採取）：試料採取装置を用いて、概ね 30 分間、100～200 mL/min 程度の流量で採取する。
- b) 居住住宅等における試料の採取（24 時間採取）：試料採取装置を用いて、24 時間、10～100 mL/min 程度の流量で採取する。

2) **トラベルブランク**：トラベルブランク試験用として未使用の密栓した捕集管を用い、試料採取操作を除いて、室内空気の試料採取用の捕集管と同様に持ち運び、取り扱う。溶封した捕集管では試料の採取時に開封後、密栓して分析時まで同様に保存する。この操作は、1 住宅の室内試料採取において 1 試料以上もしくは一連の試料採取において試料数の 10% 程度の頻度で実施する。（注 12）

3) **2 重測定**：試料は、室内の 2 カ所および室外 1 カ所でそれぞれ 2 回ずつ（2 併行で）採取し、2 重測定（n=2）の意味を持たせる。

### (2) 検量線用捕集管の調製

3. 2. 2 (4) の混合標準溶液および 3. 2. 2 (7) の混合内標準溶液を用い、図 4 の例に示すように、検量線作成用 T 字管に高純度窒素ガスおよび捕集管を連結し、高純度窒素ガスを 10～100 mL/min の流速で流しながら、標準溶液および内標準溶液をマイクロシリンジで注入して捕集管に吸着させる。同様の操作を複数本について行い、混合標準濃度系列の検量線用捕集管を調製する。（注 13）

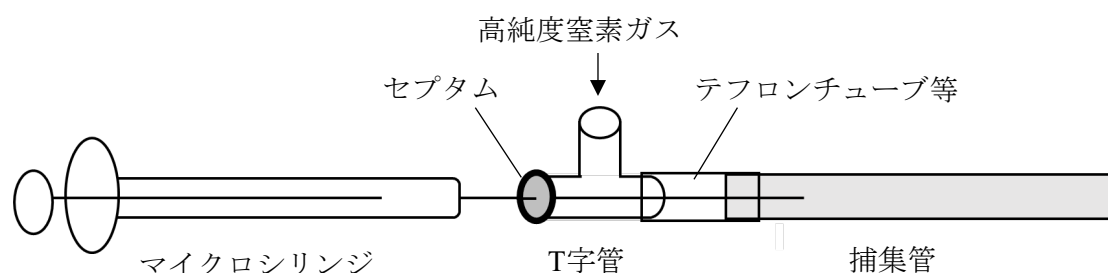


図 4 検量線作成用 T 字管の接続例（注 13）

### (3) 試験用捕集管の調製

- 1) **空気試料用捕集管の調製**：3. 2. 2 (7) の混合内標準溶液を用い、図 4 の例に示すように、検量線作成用 T 字管に高純度窒素ガスおよび 3. 2. 4 (1) 1) にて空気試料を採取した捕集管を連結し、高純度窒素ガスを 10～100 mL/min の流速で流しながら、内標準溶液をマイクロシリンジで注入して捕集管に吸着させ、空気試料用捕集管を調製する。
- 2) **操作ブランク試験用捕集管の調製**：空気試料用捕集管と同じ仕様の未使用捕集管について 3. 2. 4 (3) 1) と同様の操作を一連の操作の中で 1 回以上行い、操作ブランク試験用捕集管を調製する。
- 3) **トラベルブランク試験用捕集管の調製**：3. 2. 4 (1) 2) のトラベルブランク試験用捕集管について 3. 2. 4 (3) 1) と同様の操作を行い、トラベルブランク試験用捕集管を調製する。（注 14）
- 4) **2 重測定用捕集管の調製**：3. 2. 4 (1) 3) の 2 重測定用の捕集管について 3. 2. 4 (3) 1) と同様の操作を行い、2 重測定用捕集管を調製する。

### 3. 2. 5 試験操作

#### (1) 検量線用捕集管の試験

- 1) 測定：3. 2. 4 (2) で調製した検量線用捕集管を試料導入装置に装着し、GC-MS による測定を行う。3. 2. 3 (4) 1) h) で設定した各測定対象物質の測定質量数毎のクロマトグラムを記録する。
- 2) 測定対象物質の保持時間の確認：3. 2. 4 (2) で調製した検量線用捕集管の中から、各測定対象物質の中間程度における濃度のクロマトグラムをもとに測定対象物質の保持時間を確認する。
- 3) 測定対象物質の質量数の決定：3. 2. 3 (4) 1) h) で設定した各測定対象物質の測定質量数から検量線作成に用いる定量用質量数と確認用質量数を決定する。
- 4) 検量線の作成：各測定対象物質および内標準物質の定量用質量数について、ピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、その強度比と各測定対象物質の濃度とによる検量線を作成する。
- 5) 定量用質量数と確認用質量数の比の決定：各測定対象物質の定量用質量数と確認用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を算出する。

#### (2) 空気試料試験の測定と定量

- 1) 測定：3. 2. 4 (3) 1) で調製した空気試料用捕集管を試料導入装置に装着し、GC-MS による測定を行う。
- 2) 測定対象物質の確認：3. 2. 5 (1) 3) で決定した定量用質量数および確認用質量数によるクロマトグラムからピーク面積またはピーク高さの強度比を算出し、3. 2. 5 (1) 5) で算出した強度比と大きくかけはなれていないことを確認する。(注 15)
- 3) 定量：検出された各測定対象物質の定量用質量数と内標準物質の定量用質量数のピーク面積またはピーク高さの強度比を求め、3. 2. 5 (1) 4) により作成した検量線を用いて、測定した空気試料用捕集管における各測定対象物質の重量 ( $A_s$ : ng) を求める。(注 16)

#### (3) 操作ブランク試験の測定と定量

3. 2. 4 (3) 2) で調製した操作ブランク試験用捕集管について、3. 2. 5 (2) の操作を行って各測定対象物質の操作ブランク値を求める。(注 17)

#### (4) トラベルブランク試験の測定と定量

3. 2. 4 (3) 3) で調製したトラベルブランク試験用捕集管について、3. 2. 5 (2) の操作を行って各測定対象物質のトラベルブランク値を求める。本試験は1試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 ( $A_t$ : ng) とする。

測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等(等しいか小さい)とみなせる場合には、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。(注 18)

#### (5) 2重測定試験の測定と定量

3. 2. 4 (3) 4) で調製した2重測定用捕集管について、3. 2. 5 (2) の操作を行って、各測定対象物質の重量を測定する。定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、測定値平均とそれぞれの測定値の間に $\pm 15\%$ 以上の開きがある場合は、原則欠測扱いとして、その原因をチェックし、再度試料採取を行う。

### (6) GC-MS 装置の感度試験

混合標準捕集管系列の中から中間程度の濃度のものを選び、3. 2. 5 (1) 5) の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は1日に1回以上行い、内標準物質との相対感度が検量線作成時の相対感度に対して±20%以内の変動であることを確認する。(注 19)

### 3. 2. 6 濃度の算出

3. 2. 5 で得られた結果から、次式を用いて空気中の各測定対象物質の濃度を算出し、結果には個々の値をそれぞれ記載する。

$$C = \frac{(A_s - A_t)}{V \times 298 / (273 + t) \times P / 1013}$$

- C : 25°Cにおける空気中の各測定対象物質の濃度 (µg/m<sup>3</sup>)  
A<sub>s</sub> : 捕集管中の各測定対象物質の重量 (ng)  
A<sub>t</sub> : 各測定対象物質のトラベルブランク値 (ng)  
操作ブランク値と同等と見なせる場合は操作ブランク値を用いる。  
V : 空気捕集量 (L) (注 20)  
t : 試料採取時の平均の気温 (°C)。湿式型ガスメーターを使用しているときには、ガスメーターの平均水温 (°C)  
P : 試料採取時の平均大気圧 (hPa)。湿式型ガスメーターの場合には (P-P<sub>w</sub>) を用いる。ここで、P<sub>w</sub> は試料採取時の平均気温 t (°C) での飽和水蒸気圧 (hPa)

### 3. 2. 7 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の混合標準捕集管について、3. 2. 5 (2) の操作を行って測定値(A : ng)を求め、(A<sub>s</sub>-A<sub>t</sub>)にAを代入して、3. 2. 6の濃度の算出式より空気濃度を算出する(但し、V=3~6 L(新築)または14~144 L(居住)、t=25°C、P=1013 hPaとする)。5試料以上を測定して求めた標準偏差(s)から次式により、各測定対象物質の検出下限値および定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、混合標準捕集管と操作ブランク値のうち、大きい方の標準偏差を用いて計算する。(注 21)

この測定は機器の分析条件を設定した場合等、必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\begin{aligned} \text{検出下限値} &= 3s \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)} \\ \text{定量下限値} &= 10s \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)} \end{aligned}$$

目標定量下限値は指針値の1/10とする。

注1 : 当方法は採取試料の前処理に溶媒を用いないため、前処理操作における溶媒や雰囲気等からの汚染を受けにくいという利点がある。一方、測定対象のフタル酸エステル類は高沸点で吸着を起こしやすい性質を持つため、試料導入装置内への吸着やクロスコンタミネーションに留意する必要がある。装置内吸着については、分析での待機時間が長くなると空気中フタル酸エステル類の吸着が増加するため、試料の測定前には空の捕集管を複数本測定しブランクを低減させるとよい。クロスコンタミネーション防止のためには、高濃度の標準物質および試料を測定した後は、空の捕集管を測定するとよい。

注2 : 器具類は、残留農薬分析用のアセトン等で超音波洗浄し、金属製のかごやアルミホイル等の上で乾燥させる、もしくは高温で加熱し清浄にする。使用直前までアルミホイルで覆うなどして、雰囲気からの汚染を防ぐ。清浄後は、試験溶液が触れる部分には手を触れず、ピンセット等を用いる。

注3 : 試料採取量、濃縮操作およびGC-MSの条件等によって測定感度は異なるので、ここに示した濃度を目安に適宜変えてもよい。また、市販の標準溶液(混合標準溶液)を用いてもよい。ただし、精度保証されているものが望ましい。

- 注 4 : 流量調節装置やガスメーターを内蔵したポンプも市販されている。
- 注 5 : 新しく充填または購入した捕集管は、充填された吸着剤の耐用温度にて十分に加熱洗浄した後、同一の洗浄ロットから少なくとも 10%以上の割合でブランク値の測定を行い、目的定量下限値よりも十分低い値であることを確認する。
- 注 6 : 試料導入装置には複数のタイプがあり、それぞれに最適条件を設定する。第 1 は、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱脱離してトラップ管にいったん再捕集後、さらにトラップ管を加熱してクライオフォーカスに捕集し、さらに加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である (図 2 A)。第 2 には、捕集管が試料導入装置に装着されると流路が確保され、加熱・脱離してトラップ管またはクライオフォーカスに再捕集した後、いずれかを加熱してキャピラリーカラムに導入する方式である (図 2 BC)。
- 注 7 : ガラス製または溶融シリカ製の中空管または吸着剤を充填したトラップ管では冷却を要しない装置もある。また、トラップ管の冷却、加熱条件等は導入装置毎に決定する必要がある。市販の装置ではこれらの条件は提示されている場合が多い。
- 注 8 : トラップ管には石英等の不活性物質を詰めることもあるが、吸着剤を充填する場合もある。充填剤により、低温 (-20°C程度) まで冷却を行っても破過を起こすことがあるので注意する必要がある。
- 注 9 : 水素や窒素を用いてもよい。純度については 99.999%以上のものが望ましいが 99.999%未満のものを使用する場合は妨害がないことを予め確認する。市販のガス精製管を使用してもよい。
- 注 10 : 対象成分が十分に分離出来れば、カラムの種類および温度条件等は任意に設定してよい。ただし、設定した条件において、測定対象物質のピークが分離し、定量が可能であることをあらかじめ確認する。特に、同時に採取されるフタル酸エステル類の多くは  $m/z=149$  のベースピークを持つため条件確定時には十分留意する。
- 注 11 : 機器に付属の質量校正用プログラムやチューニングメソッドを使用することが望ましい。
- 注 12 : 室内より室外での測定対象物質濃度が高いと考えられる場合は、室内の他に室外におけるトラベルブランクも併せて採取することが望ましい。
- 注 13 : 混合標準溶液等を添加する場合は、シリンジの針先を捕集管内の吸着剤付近まで差し込むことが望ましい。市販の検量線作成ツール用装置を用いてもよい。
- 注 14 : 空気試料の測定における一連の過程 (準備—機器の運搬—試料採取—持ち帰り—調製—測定) において、捕集管が測定対象物質で汚染された空気に曝露される可能性があるため、試料採取時の記録を参考にして試験の頻度を考慮する。
- 注 15 : 測定対象物質のピークに対する他の物質からの影響を判断するために行う操作である。測定した空気試料における定量用質量数と確認用質量数の強度比が、**3. 2. 5 (1) 5)** で算出した強度比と大きくかけはなれている場合は、再度、標準物質用捕集管を調製、測定し、定量用質量数と確認用質量数の強度比を算出する。再度測定した標準物質用捕集管の強度比が検量線作成時の 90~110%の範囲内だった場合 (標準物質に問題がない場合)、空気試料における測定対象物質のピークが何らかの影響を受けている可能性があることから、クロマトグラムのベースライン分離条件等の再検討や、他の分析カラムによる定量を検討する。
- 注 16 : 室内空气中の測定対象物質の濃度は、その範囲が広いことが予想されるため、定量上限を明確に把握しておくことが必要である。空気試料の測定値が作成した検量線の範囲を超える場合は、諸条件を検討した上で検量線を再度作成し、定量する。
- 注 17 : 操作ブランク測定は試料測定に先立って行い、操作ブランク値を室内空気濃度に換算した値が目標定量下限値を超える場合には、再洗浄や機器の調整を行う。その後、再度測定し、操作ブランク値が十分に低減していることを確認してから試料を測定する。
- 注 18 : 移送中の汚染がある場合には、3 試料以上のトラベルブランク値を測定し、標準偏差 (s) から定量下限値 (10s: 室内空気濃度への換算値) を算出する。その定量下限値が①目標定量下限値以下の場合、②目標定量下限値より大きくても、試料の測定値より小さい場合、の①および②では、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。定量下限値が③目標定量下限値および試料の測定値よりも大きい場合は、原則として欠測

扱いとし、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取から行う。

- 注 19 :  $\pm 20\%$ を越えて感度の変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料を再測定する。さらに、保持時間については、比較的短い間に変動（通常、1日に保持時間が $\pm 5\%$ 以上、内標準物質との相対保持比が $\pm 2\%$ 以上）する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行う。
- 注 20 : 流量調節装置がマスフローセンサー（質量流量センサー）である場合や、積算値が設定の温度で補正されて表示される場合など、試料採取装置によっては空気捕集量（V）の補正が不要な場合がある。
- 注 21 : 測定対象物質のいずれかの定量下限値が目標下限値より大きい場合には、試薬、器具、機器の汚染等を確認して、目標下限値以下となるようにする。