

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）

R4 年度終了報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

ヘリウム不足に対応した有害物質試験法に関する研究

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）

研究協力者 河上 強志（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長）

要旨

近年、世界的なヘリウムガスの供給不足により、ヘリウムをキャリアガスに用いるガスクロマトグラフィー（GC）では、代替キャリアガスを用いた分析法開発が求められている。本研究では、家庭用品規制法において分析法に GC を採用しているヘキサクロルエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン（ディルドリン）および 4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール（DTTB）を対象とし、ヘリウム代替キャリアガスを用いた分析法を開発するため、代替キャリアガスとして水素および窒素の適用性について検討した。その結果、キャリアガスを変更しても、カラム、オープン昇温条件等は変更することなく、水素ガス使用時に流量のみを変更することで、繊維製品中の対象化合物が測定できる分析条件を構築できた。そして、いずれのキャリアガスを用いても現行基準値（30 µg/g）を下回る濃度での定量が可能であり、対象製品の基準値の適合判定は可能であった。ただし、両化合物とも窒素使用時の感度が低く、ピーク面積はヘリウム使用時と比べて 1/200 未満であった。これらのことから、窒素ガス使用時の感度低下には注意が必要であるが、ディルドリンおよび DTTB の GC 分析に、ヘリウム代替キャリアガスとして水素もしくは窒素が利用可能であることが明らかになった。

A. 研究目的

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（以下、家庭用品規制法）<sup>1)</sup>において基準が策定されている有害物質21物質群のうち、15物質群（採用予定を含む）で試験法にガスクロマトグラフィー（GC）を採用している。GCはキャリアガ

スとしてヘリウムが汎用されているが、近年、ヘリウムの生産施設トラブルや需要の急増に伴う世界的な供給不安定化が深刻化しており、今後も安定的な入手が困難な状況になる可能性がある<sup>2,3)</sup>。そのため、家庭用品規制法においても、ヘリウム代替キャリアガスを用いた試験法の開

発が求められている。このような背景から、本分担研究では家庭用品規制法において分析法にGCを採用している有害物質について、ヘリウム代替キャリアガスを用いた分析法の開発を目的としている。

今年度は、繊維製品に防虫剤として用いられていた有害物質である、ヘキサクロエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン (CAS No. 60-57-1、 $C_{12}H_8Cl_6O$ 、別名：ディルドリン、以下ディルドリンと示す) および 4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール (CAS No. 63405-99-2、 $C_{14}H_4Cl_5F_3N_2O$ 、略称：DTTB、以下 DTTB と示す) を対象とした。ディルドリンおよび DTTB の試験法については、制定当時から約 40 年間改正されていなかったが、現在の分析技術水準から乖離して有害な試薬が使用されていることおよび充填カラムを使用しており分離能 (精度) が低いことから、薬生薬審発 0328 第 5 号 (令和 4 年 3 月 28 日) において、安全で効率的な前処理方法並びにキャピラリーカラムを用いた GC/MS 法 (改正試験法) に改正された<sup>4)6)</sup>。この方法におけるヘリウム代替キャリアガスの検討については、西らが改正試験法と性質は同じだがサイズ (長さ、内径および膜厚) の異なるキャピラリーカラムを用いて、水素キャリアガスにおける感度の確認等を行っている<sup>7)</sup>。そこで本研究では、改正試験法と性質もサイズも同じカラムを用い、ヘリウム代替キャリアガスとして水素および窒素を用いた GC-MS 試験法について検討した。

## B. 研究方法

### B1. 試薬および試料

ディルドリンは Dr. Ehrenstorfer GmbH 社製を、DTTB は和光純薬工業株式会社製家庭用品試験用を、内部標準物質 (Internal Standard, IS) には関東化学株式会社製環境分析用のフルオランテン- $d_{10}$  およびクリセン- $d_{12}$  を用いた。標準物質の溶解、希釈には、関東化学株式会社製残留農薬試験・PCB 試験用 300 倍濃縮検定品の酢酸エチルおよび Sigma-Aldrich 社製残留農薬・PCB 分析用 300 倍濃縮検定品のメタノールを使用した。試料溶液の調製には、和光純薬工業株式会社製有害金属測定用の塩酸、関東化学株式会社製フタル酸エステル試験用の塩化ナトリウム、関東化学株式会社製残留農薬試験・PCB 試験用 300 倍濃縮検定品のヘキサンおよびアセトン、ジーエルサイエンス株式会社製トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキッド溶液 (Phenyltrimethylammonium Hydroxide, PTAH) の 0.2 mol メタノール溶液を用い、試料前処理カラムのプロピルスルホンシルリル化シリカゲルミニカラムはアジレント・テクノロジー株式会社製の Bond Elut PRS (充填剤量 1 g) を使用した。

### B2. 試料調製

#### B21. 標準液の調製

DTTB およびディルドリンを正確に 10 mg 量り採り、酢酸エチルを加えて正確に 10 mL とする。ここから 1 mL を採り、酢酸エチルで正確に 10 mL とする。ここから 1 mL を採り、酢酸エチルで正確に 10 mL としたものを標準液とした。

IS のフルオランテン- $d_{10}$  およびクリセン- $d_{12}$  を正確に 10 mg 量り採り、酢酸エチルを加えて正確に 10 mL とする。これを酢酸エチルにより 1000 倍希釈し、1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  を内部標準液とした。

### B22. 試験溶液の調製

繊維製品計 4 製品 (試料 A-D) について、現行の試験法<sup>4)</sup>に基づき、下記の方法で抽出した。

基布を含めて細断した試料 0.5 g にメタノール 50 mL および濃塩酸 100  $\mu\text{L}$  を加えた後、還流抽出器を付けマントルヒーターを使用し、30 分間煮沸還流を行った。この液をガラスろ過器でろ過し、ろ液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、これを 10 mL にメタノールで定容し、その 2 mL を 50 mL の遠沈管に正確に量り採った。次いで、10%塩化ナトリウム水溶液 10 mL およびヘキサン 4 mL を加え、10 分間激しく振り混ぜた後、3000 rpm で 10 分間遠心分離を行った。ヘキサン層 1 mL を正確に分取し、あらかじめアセトン 5 mL およびヘキサン 10 mL で調製したミニカラムに流し込み、ヘキサン 4 mL で洗浄した。その後、ミニカラムに 10 分間通気してカラム内に残存するヘキサンを除去し、酢酸エチル/メタノール溶液 (1/1 v/v) 5 mL で溶出した。溶出液を酢酸エチル/メタノール溶液 (1/1 v/v) で 5 mL に正確に定容したものを試料溶液とした。

### B23. 分析試料の調製

標準液および試料溶液をそれぞれ正確に 1 mL 量り採り、内部標準液 50  $\mu\text{L}$  を

加え、PTAH 100  $\mu\text{L}$  を加えない試料と加えた試料をそれぞれ調製し、そこから 1~2  $\mu\text{L}$  を採り、分析を行った。

### B3. 装置

マントルヒーターは大科電器株式会社 AFR-5、ロータリーエバポレーターは BUCHI Rotavapor R-210 等、振とう機は TAITEC Recipro shaker SR-1 を用いた。

GC-MS はアジレント・テクノロジー株式会社製 8890 および 5977B を使用した。代替キャリアガスには AIR TECH 製超高純度水素ガス発生装置 NM plus を用いて発生させた水素ガス並びに窒素ガス (純度 99.9995%以上) を用いた。水素ガス発生装置にはミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 で製造した精製水を使用した。

### B4. 分析条件および定量方法

ヘリウム使用時の分析条件を Table 1 に示す。測定は SCAN モードおよび SIM モードで実施した。

改正試験法では、PTAH を加えない試料をディルドリン分析用、加えた試料を DTTB 分析用とし、DTTB の N-メチル化体として生成する 2 つのピーク (Me-DTTB-1 および Me-DTTB-2) は保持時間の早い方の Me-DTTB-1 で定量している。本研究では、ディルドリンは PTAH を加えない試料と加えた試料の両方で、DTTB は Me-DTTB-1 および Me-DTTB-2 の両ピークでそれぞれ定量し、比較した。得られたクロマトグラム上のディルドリンのピーク面積はフルオランテン- $d_{10}$  に対する比を、DTTB の N-メチル化体のピーク

面積はクリセン- $d_{12}$  に対する比を算出する内部標準法で定量した。

#### B5. 検量線、相対標準偏差および装置定量下限値の算出

ヘリウムおよび水素使用時の検量線は、1.5、3、7.5、15、30、75、150、300 ng/mL (製品濃度換算で 0.3、0.6、1.5、3、6、15、30、60  $\mu\text{g/g}$ ) となるよう、標準液を希釈し、調製した。窒素使用時は 30、75、150、300、750 ng/mL (製品濃度換算で 6、15、30、60、150  $\mu\text{g/g}$ ) とした。

検量線最下点付近の濃度 (ヘリウムおよび水素は 1.5 ng/mL、窒素は 150 ng/mL) の 5 回繰り返し測定における IS との面積比の相対標準偏差 (Relative standard deviation, RSD) を併行精度とし、5 回の面積値の標準偏差 ( $\sigma$ ) より  $10\sigma$  を装置定量下限値 (Instrument Quantification Limit, IQL) として、各キャリアガスで比較した。

#### B6. 製品の分析

試料は、過去に実際の市場に流通し、ディルドリンまたは DTTB が検出された製品である。毛布 1 製品およびカーペット 3 製品の繊維製品計 4 製品 (試料 A-D) について、2 または 3 試行で試験に供した。製品濃度はそれらの平均値で算出した。

#### B7. 添加回収試験

添加回収用の試料は、毛布 (試料 A) およびカーペット (試料 C) を用い、ディルドリンおよび DTTB の最終製品濃度が 3  $\mu\text{g/g}$  になるよう、それぞれに 15  $\mu\text{g/mL}$  の

メタノール溶液を 100  $\mu\text{L}$  添加した。それぞれ 5 試料調製して、キャリアガスとしてヘリウムおよび水素を用いて定量し、その RSD を併行精度として算出した。

#### C. 結果及び考察

##### C1. キャリアガスの違いによる GC/MS 分析条件の検討

ディルドリンおよび DTTB の改正試験法におけるヘリウムガス使用時の測定条件 (Table 1) を用いて、キャリアガスを水素に変更して測定したところ、ガス流量 0.6 mL/min では注入口圧力が保てなかった。よって、水素使用時はガス流量を 1.0 mL/min (線速度 55.365 cm/sec) に変更した。その結果、ベースラインの上昇等、クロマトグラム上に測定の妨害となるような現象やテーリング等ピークの形状変化は確認されなかった。また、マススペクトルについて、化合物によってはヘリウムと水素でスペクトルパターンが異なることがある。ディルドリン、Me-DTTB および IS のすべての化合物において、多少の強度比の大小はあるものの、フラグメンテーションパターンおよび基準ピークはどちらのキャリアガスを用いても同じであった。よって、定量イオンおよび定性イオンを変更する必要はなかった (Fig. 1)。

ヘリウムおよび水素における注入方法はスプリットレスおよび 1  $\mu\text{L}$  注入でも十分に感度よく分析が可能であったが、窒素に変更して測定した結果、感度低下が著しく、基準値付近の試料濃度でもノイズレベルだったピークもあった。そのため、パルスドスプリットレスを検討した。

窒素では 70 kPa (0.5 および 1 min)、170 kPa (1 および 2 min)、350 kPa (1 および 2 min) と加圧注入した結果、ディルドリンおよび Me-DTTB-1 は 170 kPa (1 min) での測定が最もピーク面積が大きく、70 kPa (0.5 min) と比較して、それぞれ 6.7 倍および 2.5 倍感度が上昇した (Fig. 2)。一方で、Me-DTTB-2 および IS については 170 kPa (1 min) より加圧しても同等のピーク面積であった。そのため、窒素使用時は 170 kPa (1 min) のパルスドスプリットレスで測定し、さらに感度を上げるため、注入量は 2  $\mu$ L とした。一方、ヘリウムおよび水素では、加圧に伴って感度が上昇し、350 kPa (1 および 2 min) は同程度であった (Fig. 3)。そこで、350 kPa (1 min) を採用したところ、ディルドリンおよび Me-DTTB-1 について、ヘリウムで 4.9 倍および 3.7 倍、水素で 6.5 倍および 4.2 倍となった。

窒素では、上記の注入方法の検討を行ってもヘリウムと比較してディルドリン、Me-DTTB および IS の各化合物のピーク面積が約 1/400~1/200 となり、感度不足から Scan モードでの測定では明瞭なクロマトグラムおよびマススペクトルが得られなかった。よって、ヘリウムおよび水素と同じ条件の SIM モードでの測定により各化合物を検出した。窒素の最適条件としては、ガス流量をなるべく少なくする方が感度は良くなると考えられるが、本研究ではヘリウムと同じカラムサイズおよびガス流量 (0.6 mL/min、線速度 30.129 cm/sec) で測定した。

これらの検討より、キャリアガスを変更しても、カラム、オープン昇温条件等は

変更することなく、水素使用時にガス流量のみを変更することで対象化合物が測定できる分析条件を構築できた。本法における対象化合物の定量イオン・定性イオンおよび保持時間は Table 2 に、得られたクロマトグラムを Fig. 4 に示す。

## C2. 検量線および IQL

ヘリウムおよび水素は 1.5~300 ng/mL、窒素は 30~750 ng/mL の範囲で、ディルドリン (PTAH の共存有無)、Me-DTTB-1 および Me-DTTB-2 の検量線を作成した。その結果、相関係数はヘリウムで 0.996~1.000 (Fig. 5)、水素で 0.9999~1.000 (Fig. 6)、窒素で 0.9952~0.9999 (Fig. 7) といずれも 0.99 以上の良好な直線性が得られた。

検量線最下点付近の濃度 (ヘリウムおよび水素は 1.5 ng/mL、窒素は 150 ng/mL) における RSD を算出した。その結果、RSD は 3.0~16%といずれのキャリアガスにおいても 20%未満の良好な結果が得られた (Table 3)。また、IQL については、ヘリウムで 0.0065  $\mu$ g/g~0.015  $\mu$ g/g、水素で 0.0052  $\mu$ g/g~0.020  $\mu$ g/g、最も高い窒素で 0.34  $\mu$ g/g~0.73  $\mu$ g/g となり、窒素はヘリウムと比較して 38 倍~110 倍感度が悪かった (Table 3)。ただし、実際のクロマトグラムのシグナルノイズ比 (S/N 比) をみると、窒素においては 30 ng/mL (製品濃度換算 6  $\mu$ g/g) 付近が S/N = 10 の限界であり、正確に定量するため、製品測定の IQL はディルドリンを 15  $\mu$ g/g、DTTB を 6  $\mu$ g/g とした。しかし、いずれのキャリアガスでどのピークを選択しても、現行基準値 (30  $\mu$ g/g) を下回る濃度で

の定量が可能であった。

ディルドリンについて、既報<sup>5)</sup>のヘリウムを用いた測定では、PTAHの共存によりピーク面積値の低下が認められたため、PTAHを加えない試料をディルドリン分析用としたが、どの程度の低下が認められたのかの記載がない。一方、本研究では、ピーク面積値の低下は認められず、同程度であったため、標準溶液の測定ではPTAHが共存しても定量可能であることが示唆された。また、DTTBのN-メチル化体は、保持時間の早いMe-DTTB-1とMe-DTTB-2の二つのピークが認められるが、試験法では溶出時間の早い方を選択し、定量に用いることとなっている。既報<sup>5)</sup>においては、Me-DTTB-2よりMe-DTTB-1の方がピーク面積が大きく、RSDが小さかったため、低濃度まで定量精度よく分析できるMe-DTTB-1のみを用いている。一方、本研究では、いずれのキャリアガスにおいてもMe-DTTB-1よりMe-DTTB-2の方がピーク面積は大きかった。それらのRSDは、ヘリウムおよび水素ではMe-DTTB-2よりMe-DTTB-1の方が小さかった。一方、窒素ではピーク面積の小さいMe-DTTB-1の方が、Me-DTTB-2よりも感度低下の影響を受けるため、RSDはMe-DTTB-2の方が小さかった。そのため、窒素使用時に十分な感度が得られない場合には、Me-DTTB-2を定量に用いる必要があると示唆された。

### C3. 製品の定量

繊維製品4製品を抽出して定量した結果、毛布AおよびカーペットBからディルドリンが、カーペットCおよびDから

DTTBが検出された。毛布DおよびカーペットAのクロマトグラムをFig. 8に示す。また、試料A~Dの定量値は、いずれのキャリアガスを用いても同等の定量結果であった(Table 4)。さらに、基準値を超過した試料および化合物についても同様の結果が得られていることから、キャリアガスを変更しても、基準値の判定が可能であることが明らかになった。

### C4. 添加回収率

毛布AおよびカーペットCにそれぞれディルドリンおよびDTTBを基準値の1/10濃度(最終製品濃度3 µg/g)で添加し、抽出を行った。その結果、ディルドリンはPTAHを加えない試料において、ヘリウムで93.9%、水素で94.4%、DTTBはMe-DTTB-1においてはそれぞれ93.8%、106%、Me-DTTB-2においては98.4%、94.1%と良好な回収率が得られた(Table 5)。

既報<sup>5)</sup>のヘリウムを用いた測定において、試料マトリックス共存の有無によって、ディルドリンが影響を受けており、正確性への影響からディルドリン試料にはPTAHを加えない方法が採用された。Table 4における製品濃度およびTable 5における添加回収試験の結果においても、PTAHを加えた試料ではPTAHを加えない試料を100%として比較して83~97%程度と定量値の低下が認められた。このことから、ヘリウムと同様、水素および窒素使用時においても、試料マトリックスによって、ディルドリンが影響を受けるため、PTAHを加えない方法で定量することが必須であると考えられた。また、

Me-DTTB-1 および Me-DTTB-2 については、どちらのピークをも試料マトリックスによる影響は受けていないと考えられるため、どのキャリアガスを用いた場合でも定量に有用であることが明らかとなった。

#### D. まとめ

家庭用品規制法において有害物質に指定されているディルドリンおよび DTTB の改正試験法である GC/MS 分析について、ヘリウム代替キャリアガスとして、水素および窒素の適用性について検討した。その結果、キャリアガスを変更しても、カラム、オープン昇温条件等は変更することなく、水素使用時にガス流量のみを変更することで対象化合物が測定できることが明らかになった。ただし、窒素使用時は感度の低下が著しいため、それぞれ機器の状況に応じた条件設定には注意が必要であると考えられた。

ディルドリンについて、標準溶液における測定では PTAH の共存ありでもピーク面積値の低下は認められず、定量可能であることが示唆されたが、試料マトリックスによって影響を受けるため、試料における測定では PTAH を加えない方法で定量する方が正確に定量できると考えられた。また、Me-DTTB-1 および Me-DTTB-2 については、どのキャリアガスを用いた場合でも定量可能であり、本研究のように感度の低い窒素使用時に Me-DTTB-2 の方がピーク面積が大きい場合には、後者による定量が有効であると考えられた。

以上のことから、繊維製品中の防虫剤

であるディルドリンおよび DTTB の GC 分析においては、いずれのキャリアガスでも現行基準値 (30 µg/g) を下回る濃度での定量が可能であり、ヘリウム代替キャリアガスとして水素もしくは窒素が利用可能であることが明らかになった。

#### E. 研究発表

##### E1. 論文発表

なし

##### E2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明:  
家庭用品規制法におけるヘリウム不足に対応した繊維および革製品中のアゾ化合物の試験法に関する検討. 第 59 回全国衛生化学技術協議会年会 (2022.10)
- 2) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明:  
ヘリウム代替キャリアガスを用いたエアゾール製品中のメタノール、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの GC-MS 分析. 第 30 回環境化学討論会 (第 1 回環境化学物質 3 学会合同大会) (2022.6)

#### F. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得  
なし
2. 実用新案登録  
なし
3. その他  
なし

#### G. 引用文献

- 1) 昭和四十八年法律第百十二号: 有害物

- 質を含有する家庭用品の規制に関する法律
- 2) 大家泉: ヘリウム需要の見通し, 高圧力の科学と技術, 22, 185-190, 2012.
  - 3) 小泉善樹: ヘリウムの世界需給と日本の調達見通し, 2019年度ISSPワークショップ「ヘリウム危機の現状と今後の課題」, <https://yamashita.issp.u-tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/koizumipp.pdf>
  - 4) 厚生労働省医薬・生活衛生局 医薬品審査管理課: 家庭用品中の有害物質試験法について, 薬生薬審発 0328 第5号 (令和4年3月28日)
  - 5) 西以和貴, 佐藤学, 仲野富美, 辻清美, 上村仁, 河上強志: 繊維製品中のディルドリン及び DTTB 分析法の開発, YAKUGAKU ZASSHI, 140(6), 809-818, 2020.
  - 6) 西以和貴, 上村仁, 大嶋智子, 菅谷なえ子, 印南佳織, 田畑佳世, 河上強志: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (有害物質含有家庭用品規制法) における繊維製品中防虫加工剤試験法改定に係る検討. YAKUGAKU ZASSHI, 141(8), 1031-1040, 2021.
  - 7) 西以和貴, 上村仁, 河上強志: ヘリウムガス不足に対応した繊維製品中防虫加工剤の分析法. 神奈川県衛生研究所研究報告, 50, 15-20, 2020.



Table 1 ヘリウムガス使用時の分析条件

Instrument	8890 GC System, 5977B GC/MSD, Agilent
Column	DB-5MS UI, Agilent (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm)
Column temperature	100°C (1 min hold) → 10°C/min → 240°C → 5°C/min → 280°C (7 min hold)
Carrier gas	Helium, Constant flow 0.6 mL/min
Inlet temperature	240°C
MS transferline temperature	280°C
Ion source temperature	300°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV
Scan range ( <i>m/z</i> )	50-500
Quantitative mode	Selected ion monitoring (SIM)

Table 2 対象化合物の定量イオンおよび各キャリアガスにおける保持時間

Compounds	Quantitative ion ( <i>m/z</i> )	Qualitative ion ( <i>m/z</i> )	Retention time (min)		
			He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1 Dieldrin	263	277	17.17	14.63	17.04
2 Me-DTTB-1	392	464	21.50	18.42	21.39
3 Me-DTTB-2	429	414	21.95	18.79	21.83
IS-1 Fluoranthene- <i>d</i> <sub>10</sub>	212	106	15.90	13.50	15.78
IS-2 Chrysene- <i>d</i> <sub>12</sub>	240	236	20.30	17.20	20.18

Table 3 各キャリアガスにおける RSD および IQL の比較

Compounds	He		H <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>		
	RSD <sup>b)</sup> (%)	IQL <sup>c)</sup> (μg/g)	RSD (%)	IQL (μg/g)	Ratio <sup>d)</sup>	RSD (%)	IQL (μg/g)	Ratio
Dieldrin (PTAH -) <sup>a)</sup>	5.2	0.0091	3.1	0.0052	0.58	5.1	0.34	38
Dieldrin (PTAH +) <sup>a)</sup>	4.5	0.0065	3.0	0.0055	0.84	9.5	0.72	111
Me-DTTB-1	9.1	0.010	6.7	0.0075	0.71	9.4	0.44	42
Me-DTTB-2	14	0.015	16	0.020	1.3	6.0	0.73	48

<sup>a)</sup> PTAH - : PTAH no coexistence, PTAH + : PTAH coexistence

<sup>b)</sup> RSD: Relative standard deviation (% , n=5)

<sup>c)</sup> IQL: Instrument Quantification Limit (μg/g)

<sup>d)</sup> Ratio of He IQL to 1

Table 4 製品 A~D の製品濃度 (µg/g)

Sample	Gas	Dieldrin (PTAH-)*	Dieldrin (PTAH+)*	Me-DTTB-1	Me-DTTB-2
A Blanket	He	2.7	2.5	-**	-
	H <sub>2</sub>	3.4	3.4	-	-
	N <sub>2</sub>	-	-	-	-
B Carpet	He	200	195	-	-
	H <sub>2</sub>	186	170	-	-
	N <sub>2</sub>	190	169	-	-
C Carpet	He	-	-	39	37
	H <sub>2</sub>	-	-	39	40
	N <sub>2</sub>	-	-	37	48
D Carpet	He	-	-	59	57
	H <sub>2</sub>	-	-	61	57
	N <sub>2</sub>	-	-	66	63

Unit : µg/g

\* PTAH- : PTAH no coexistence, PTAH+ : PTAH coexistence

\*\* - : Less than IQL

Table 5 製品を用いた添加回収試験の結果

		C (Carpet)		A (Blanket)	
		Dieldrin (PTAH-) <sup>a)</sup>	Dieldrin (PTAH+) <sup>a)</sup>	Me-DTTB-1	Me-DTTB-2
He	Recovery <sup>b)</sup> (%)	93.9	77.6	93.8	98.4
	RSD <sup>c)</sup> (%)	9.9	6.2	10	9.6
H <sub>2</sub>	Recovery (%)	94.4	79.1	106	94.1
	RSD (%)	10	15	15	11

<sup>a)</sup> PTAH (-): PTAH no coexistence, PTAH (+): PTAH coexistence

<sup>b)</sup> Additive concentration: 3 µg/g

<sup>c)</sup> RSD: Relative standard deviation (% , n=5)

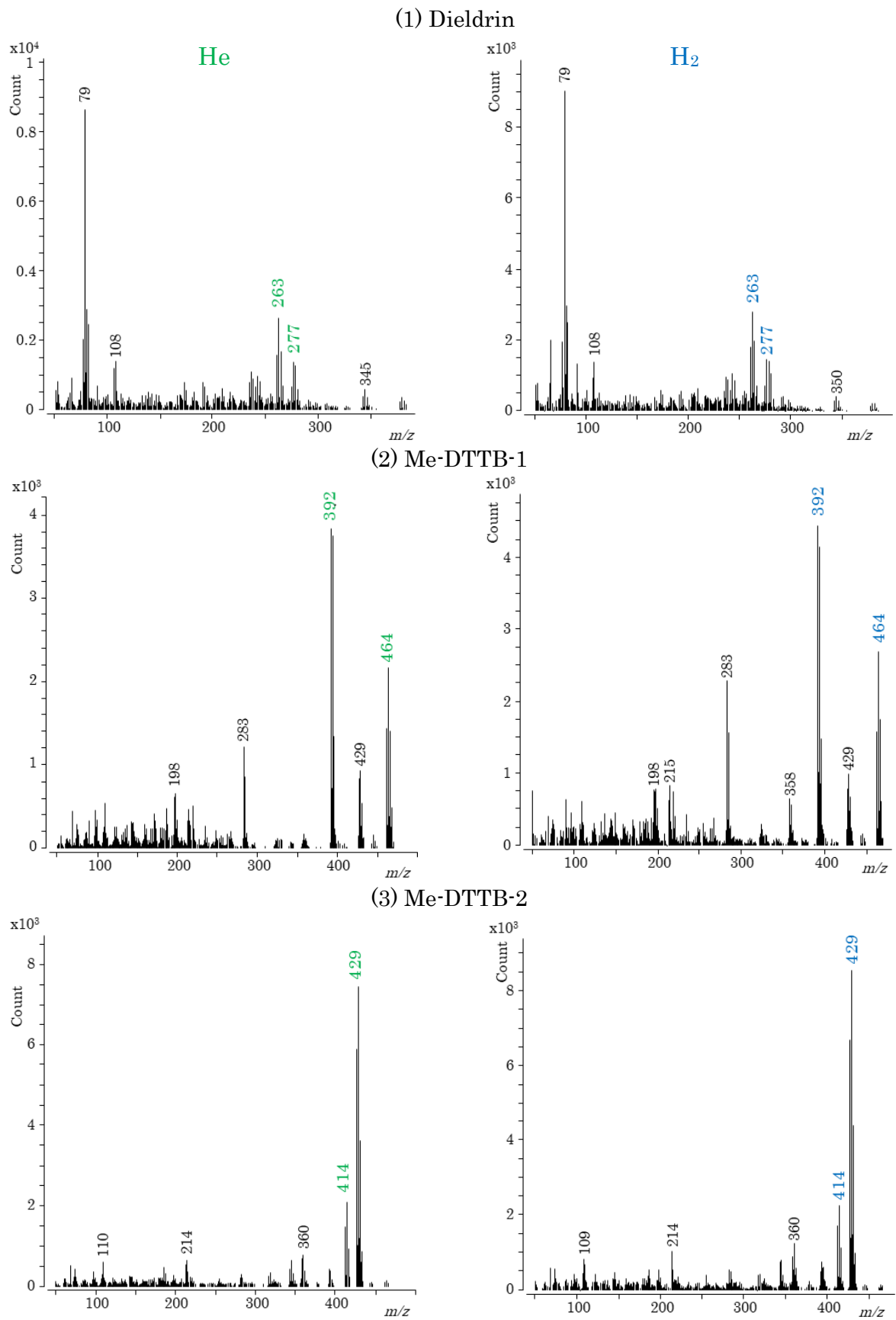
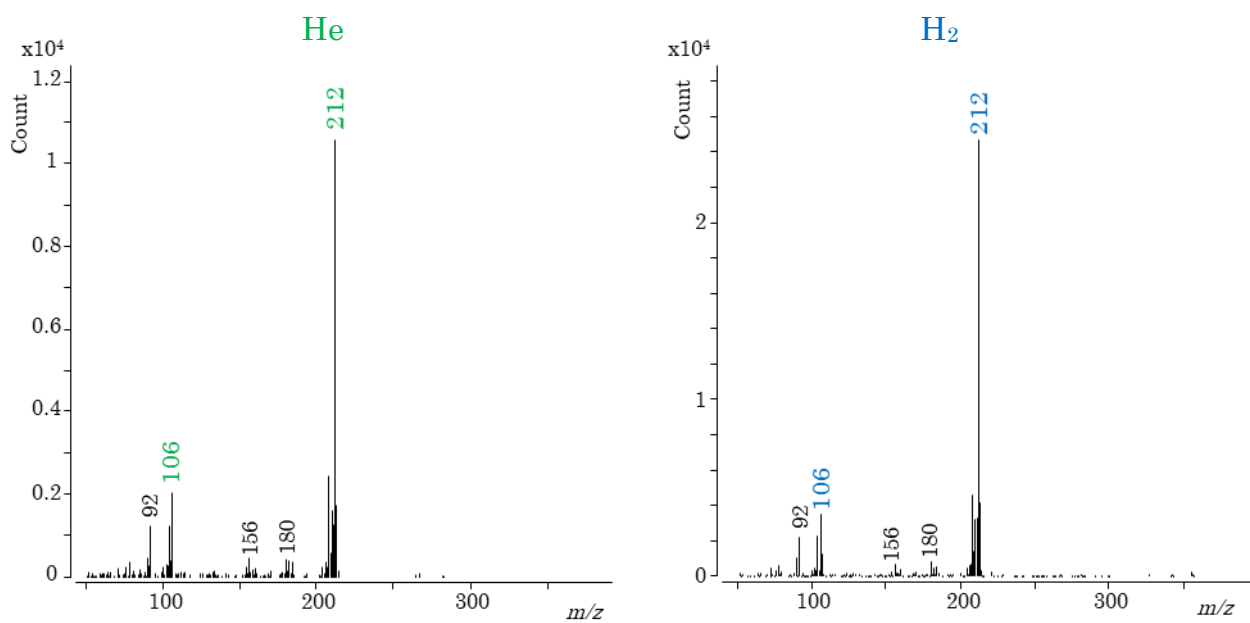


Fig. 1 ヘリウムおよび水素における測定対象化合物のマススペクトルの比較

(IS-1) Fluoranthene- $d_{10}$



(IS-2) Chrysene- $d_{12}$

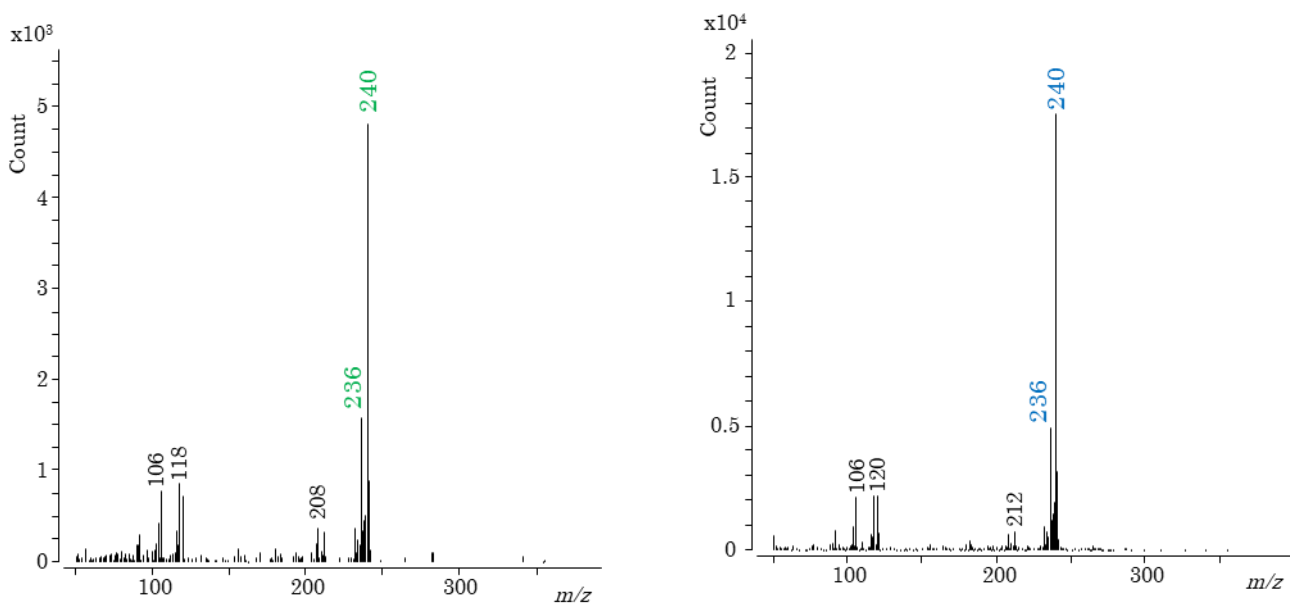


Fig. 1 (続き) ヘリウムおよび水素における測定対象化合物のマススペクトルの比較

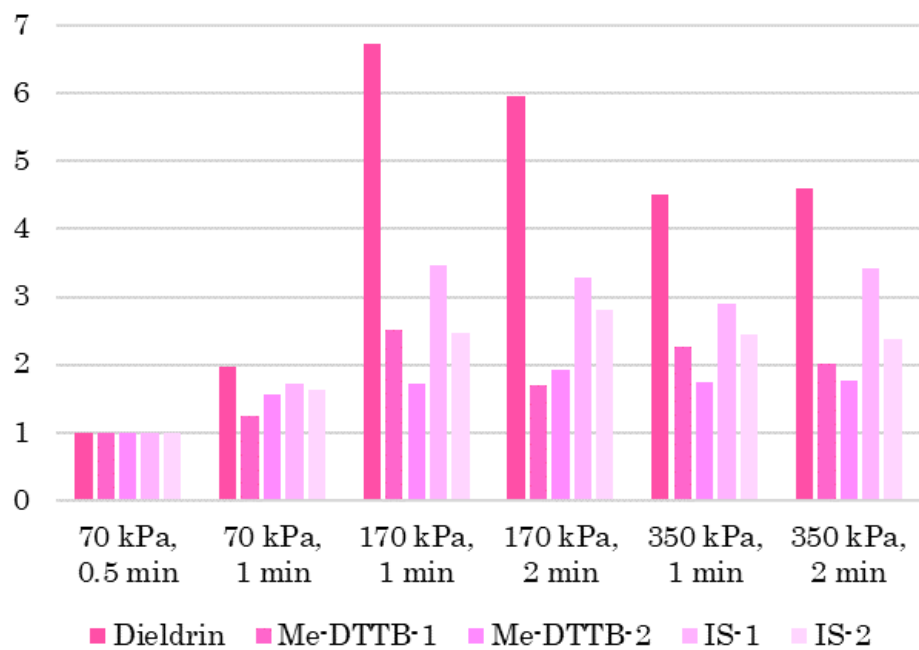


Fig. 2 窒素使用時のパルスドスプリットレスの圧力および加圧時間におけるピーク面積の比較（70 kPa 0.5 min 時を1として表記）

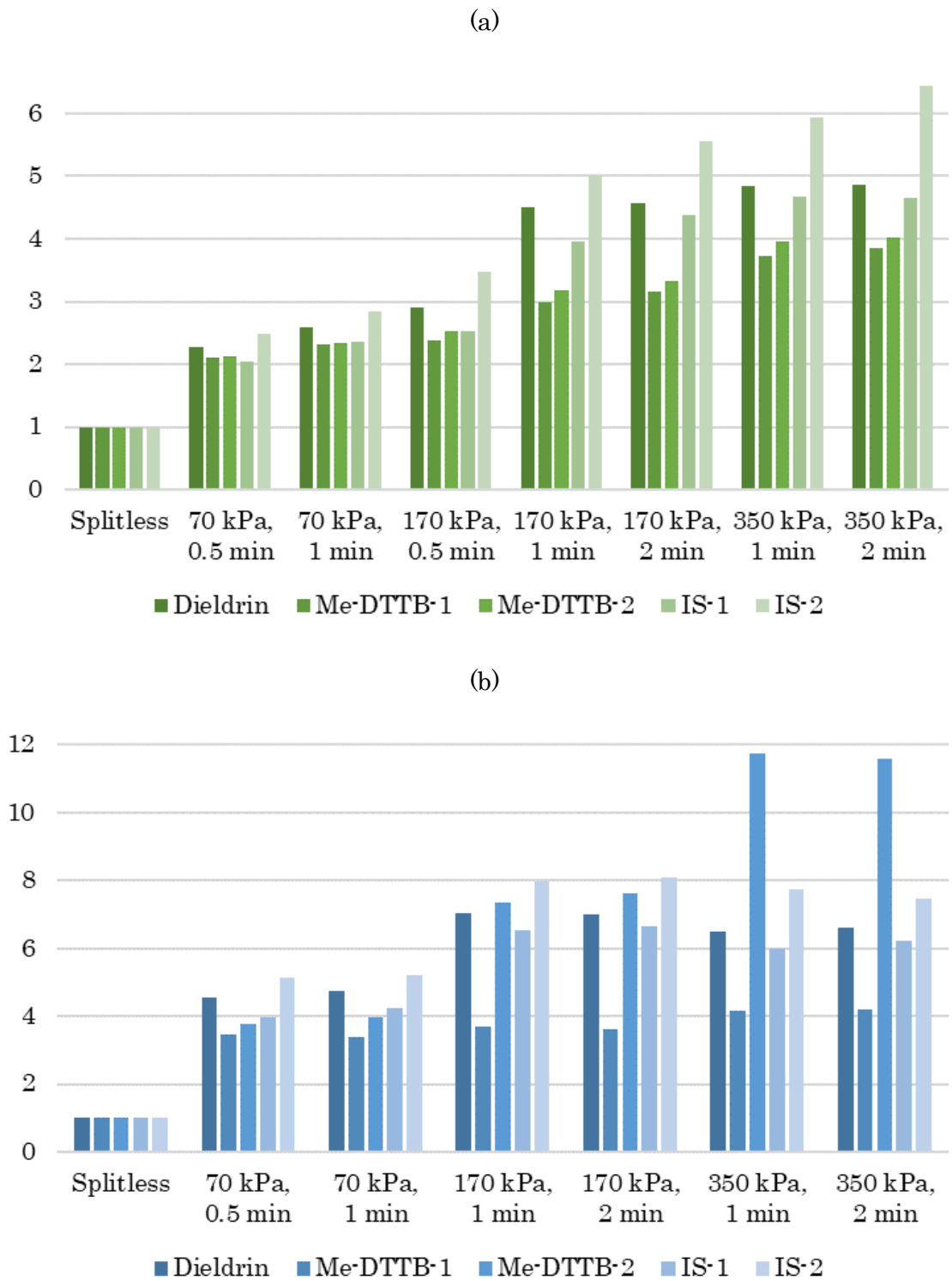


Fig. 3 (a) ヘリウムおよび (b) 水素使用時のパルスドスプリットレスの圧力および加圧時間におけるピーク面積の比較 (スプリットレス使用時を1として表記)



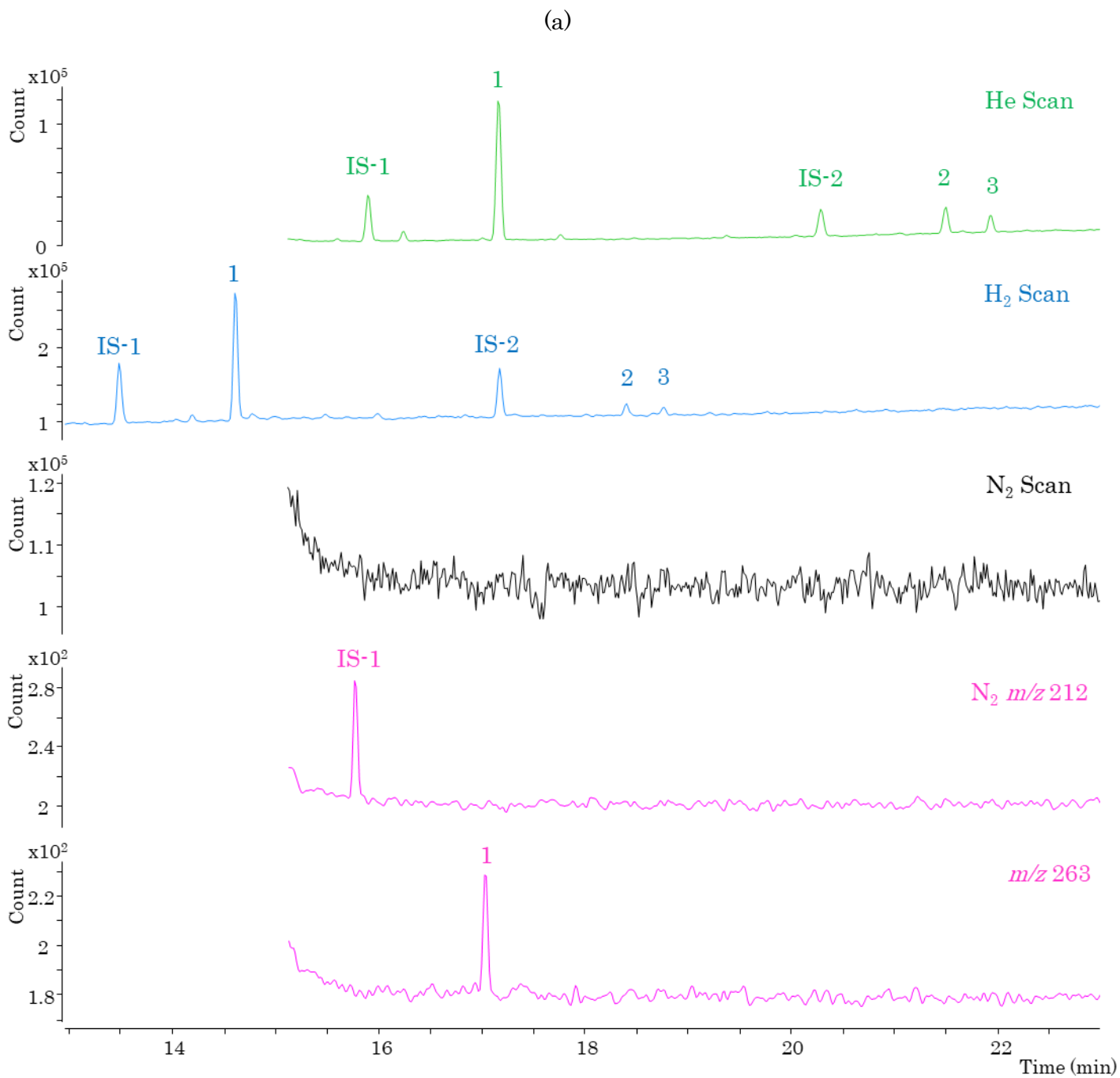


Fig. 4 各キャリアガスにおける (a) PTAH なしおよび (b) PTAH ありのクロマトグラム  
 上から順に、ヘリウム、水素および窒素のスキャンモード、窒素の SIM モードの  $m/z$  212、263  
 1: ディルドリン、2: Me-DTTB-1\*、3: Me-DTTB-2\*、IS-1: フルオランテン- $d_{10}$ 、IS-2: クリセン- $d_{12}$   
 (\*PTAH を添加した試料を繰り返し注入することによるメモリーの影響で、  
 PTAH を添加していなくても Me-DTTB が検出される場合がある)

(b)

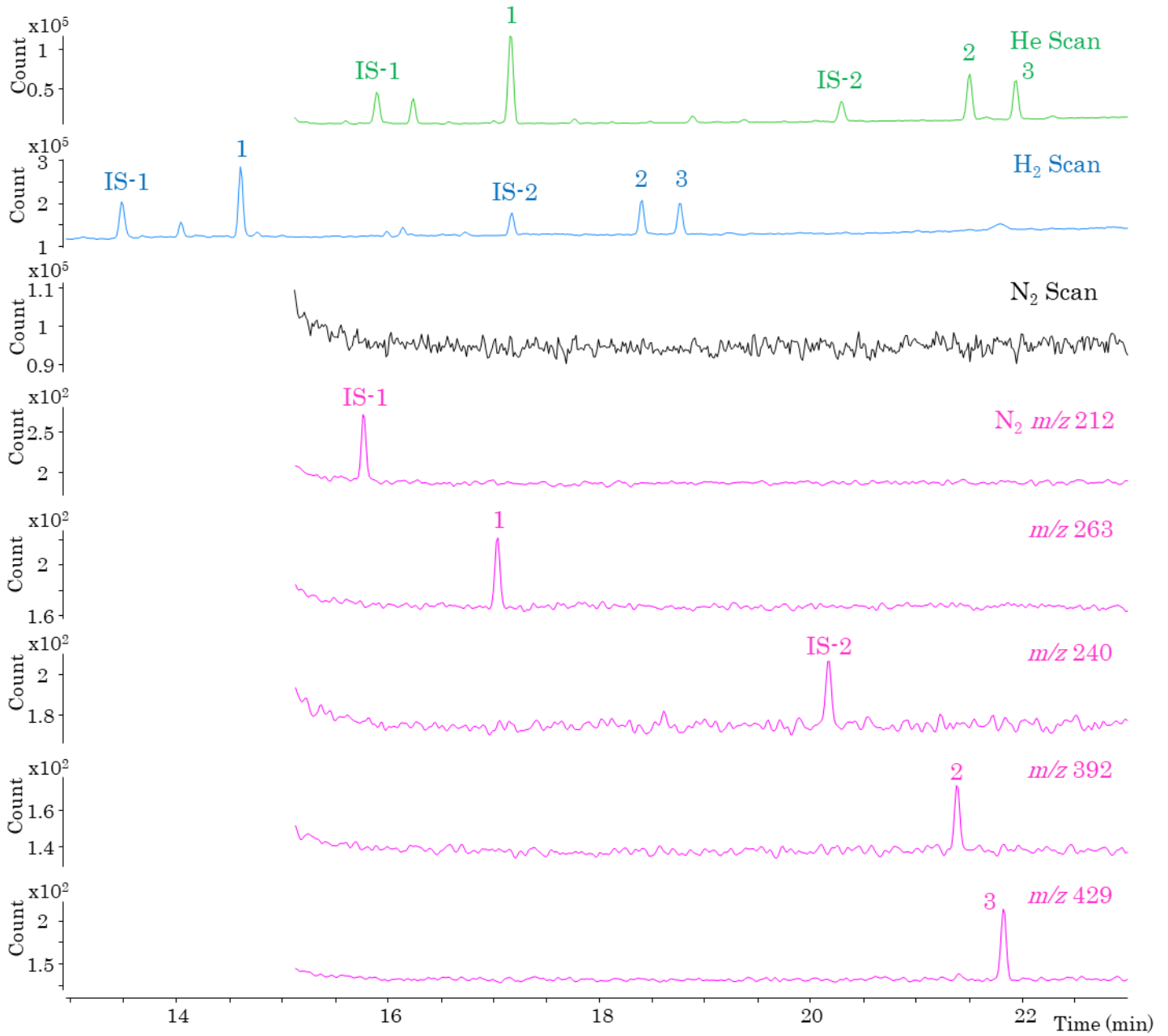


Fig. 4 (続き) 各キャリアガスにおける (a) PTAH なしおよび (b) PTAH ありのクロマトグラム  
上から順に、ヘリウム、水素および窒素のスキャンモード、窒素の SIM モードの各定量イオン  
1: ディルドリン、2: Me-DTTB-1、3: Me-DTTB-2、IS-1: フルオランテン- $d_{10}$ 、IS-2: クリセン- $d_{12}$

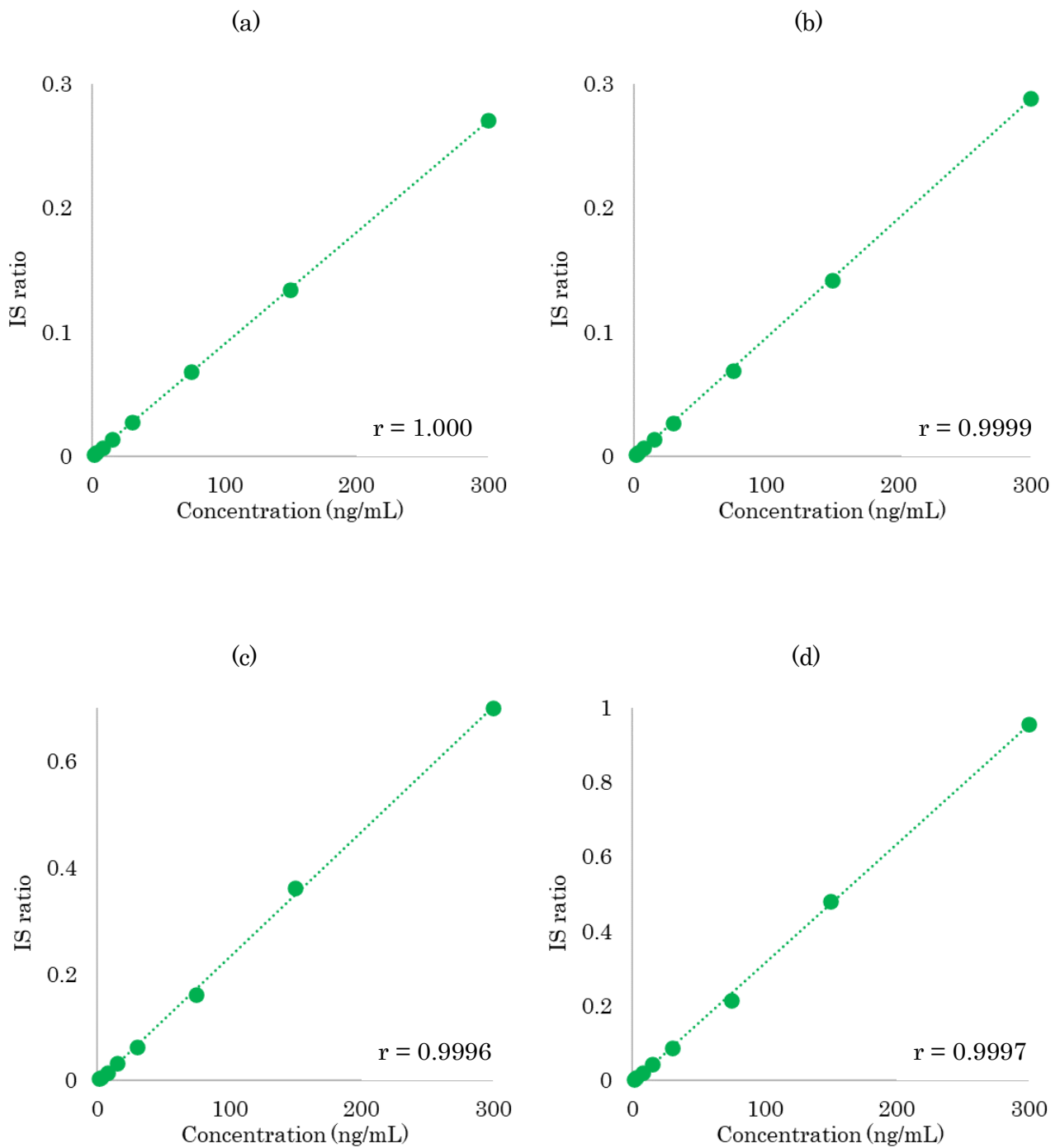


Fig. 5 ヘリウム使用時の測定対象化合物の検量線および相関係数（範囲: 1.5~300 ng/mL）  
 (a) ディルドリン（PTAH 添加なし）、(b) ディルドリン（PTAH 添加なし）、  
 (c) Me-DTTB-1、(d) Me-DTTB-2

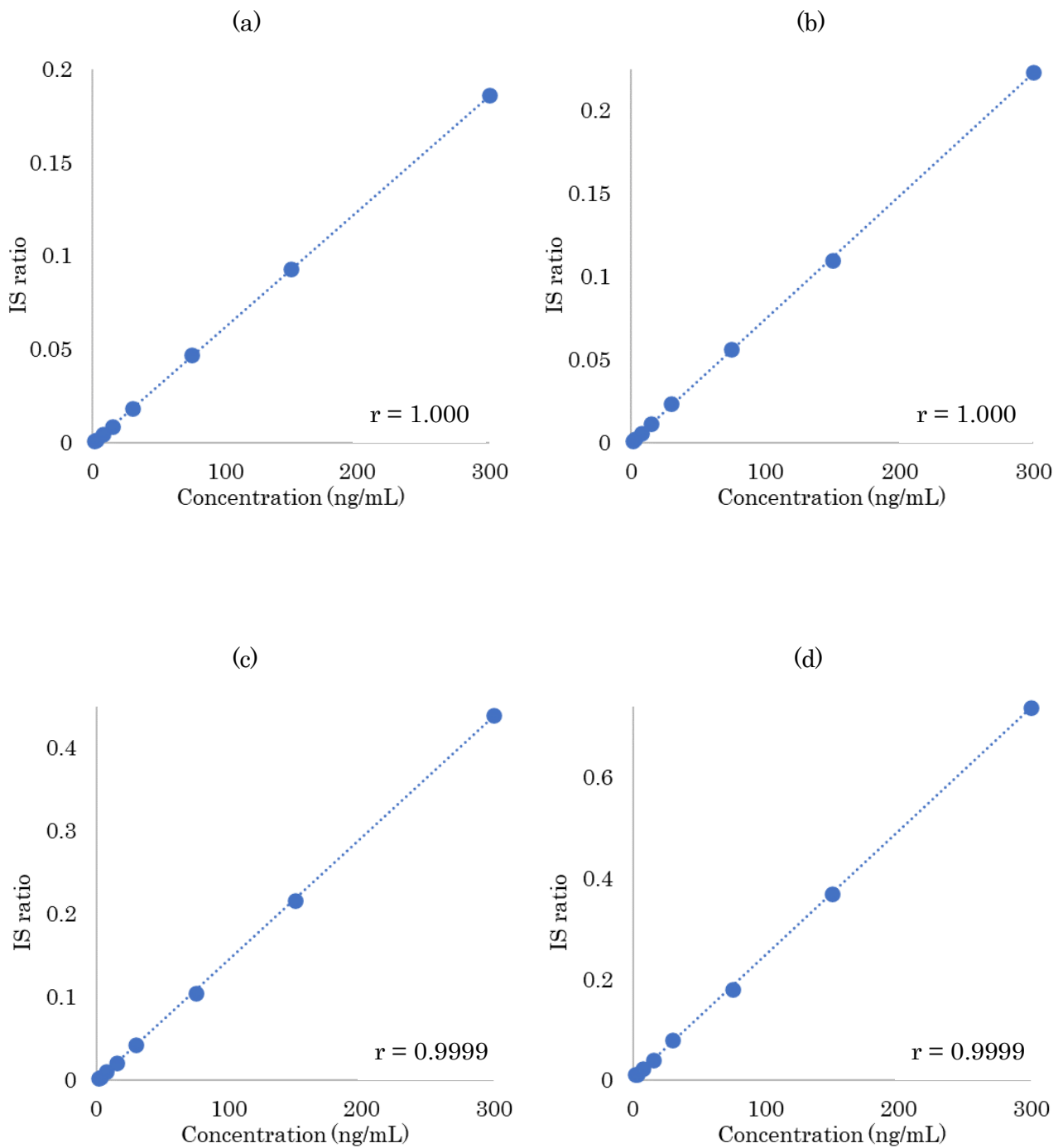


Fig. 6 水素使用時の測定対象化合物の検量線および相関係数 (範囲: 1.5~300 ng/mL)  
 (a) ディルドリン (PTAH 添加なし)、(b) ディルドリン (PTAH 添加なし)、  
 (c) Me-DTTB-1、(d) Me-DTTB-2

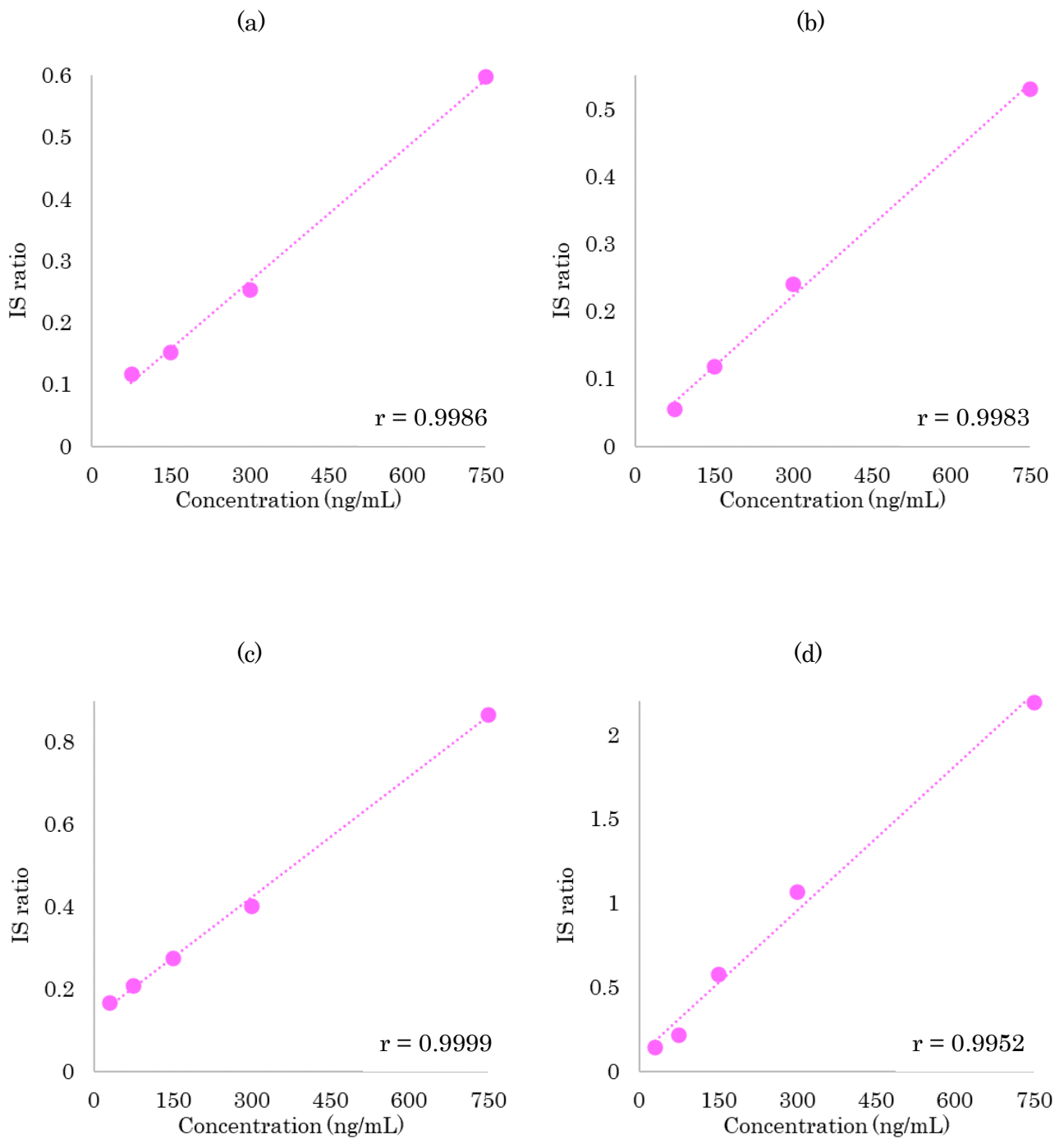


Fig. 7 窒素使用時の測定対象化合物の検量線および相関係数  
 (範囲: ディルドリン 75~750 ng/mL、Me-DTTB 30~750 ng/mL)  
 (a) ディルドリン (PTAH 添加なし)、(b) ディルドリン (PTAH 添加なし)、  
 (c) Me-DTTB-1、(d) Me-DTTB-2

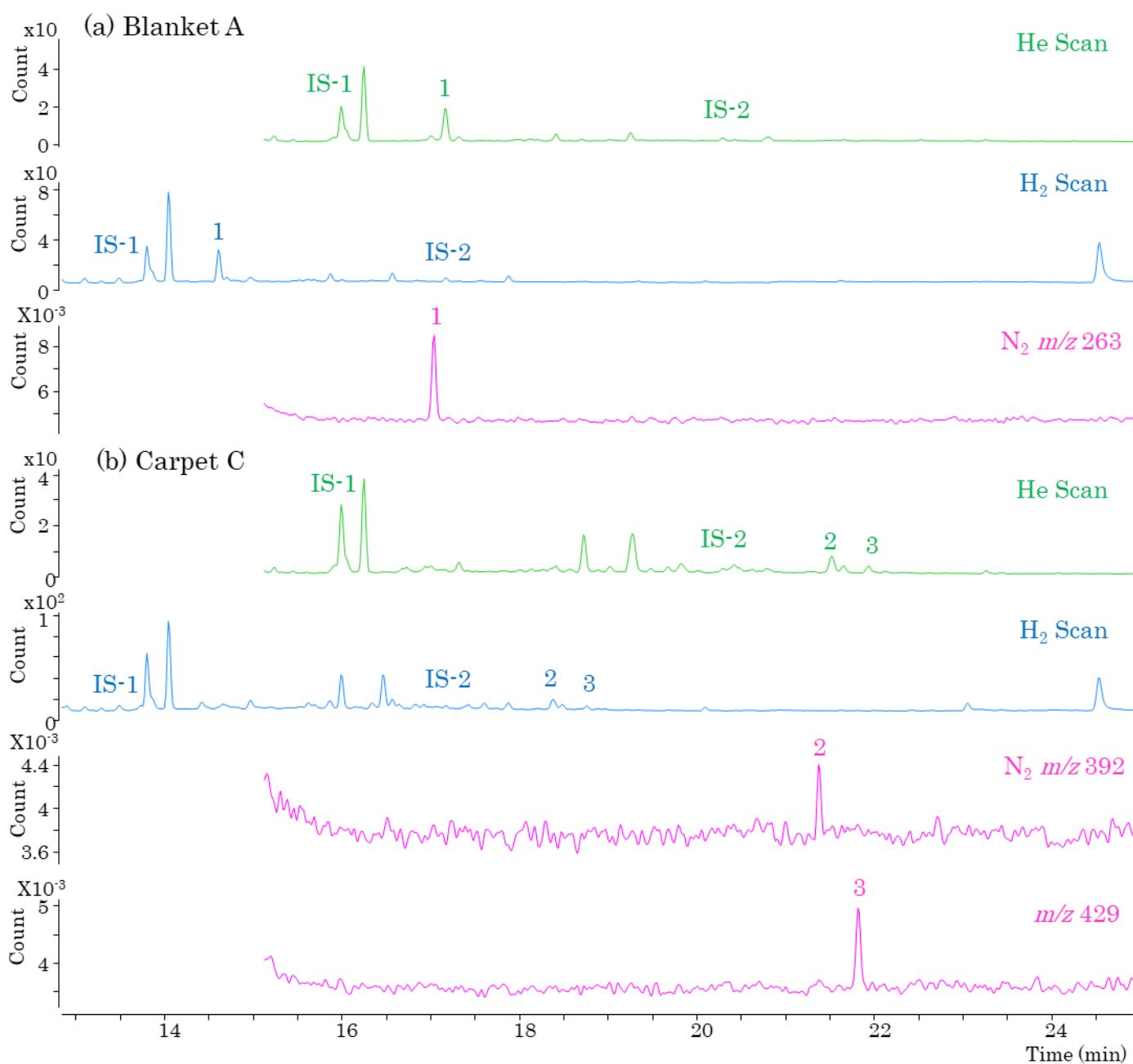


Fig. 8 各キャリアガスにおける (a) 毛布 A および (b) カーペット C のクロマトグラム  
 上から順に、ヘリウムおよび水素のスキャンモード、窒素の SIM モードの各定量イオン  
 1: デイルドリン、2: Me-DTTB-1、3: Me-DTTB-2、IS-1: フルオランテン-*d*<sub>10</sub>、IS-2: クリセン-*d*<sub>12</sub>