

## viii. アニリン類の分析法

### 1 対象物質

アニリン、*N*-メチルアニリン、*o*-クロロアニリン、*m*-クロロアニリン、*p*-クロロアニリン、ジフェニルアミン

### 2 目標検出下限値及び定量下限値

	水質 (µg/L)		底質 (µg/kg)
	目標検出下限値	目標定量下限値	目標検出下限値
アニリン	0.02	0.06	1.0
<i>N</i> -メチルアニリン	0.02	0.06	1.0
<i>o</i> -クロロアニリン	0.02	0.06	1.0
<i>m</i> -クロロアニリン	0.02	0.06	1.0
<i>p</i> -クロロアニリン	0.02	0.06	1.0
ジフェニルアミン	0.02	0.06	1.0

### 3 分析法の概要

水質試料は、水酸化ナトリウムで液性をアルカリ性とした後、サロゲート物質を添加し、固相抽出を行う。酢酸メチルで溶出し、窒素気流で濃縮し、内標準のヘキサン溶液を加え、無水硫酸ナトリウムで脱水後、GC/MS-SIM で定量する。

底質試料は、水酸化ナトリウムで液性をアルカリ性とした後、サロゲート物質を添加し、水蒸気蒸留を行う。流出液に水酸化ナトリウムを加え固相抽出を行い、以下水質試料と同じ操作を行う。

### 4 試薬、器具及び装置

#### (1) 試薬

- ・アニリン、*N*-メチルアニリン、*o*-クロロアニリン、*m*-クロロアニリン、*p*-クロロアニリン、ジフェニルアミン：市販特級品
- ・サロゲート物質 (アニリン-*d*<sub>5</sub>)：市販標準品
- ・内標準物質 (ナフタレン-*d*<sub>8</sub>、アセナフテン-*d*<sub>10</sub>、フェナンスレン-*d*<sub>10</sub>)：市販標準品

- ・酢酸メチル：試薬 1 級
- ・ヘキサン、アセトン、メタノール、ジクロロメタン：市販残留農薬試験用
- ・無水硫酸ナトリウム：市販残留農薬試験用
- ・水酸化ナトリウム：市販特級品
- ・水：市販ミネラルウォーター（注 1）
- ・固相カートリッジ：（注 2）
- ・標準混合溶液：各 10 µg/mL 酢酸メチル溶液を調製する。
- ・内標準混合溶液：ナフタレン-d<sub>8</sub>、アセナフテン-d<sub>10</sub>、フェナンスレン-d<sub>10</sub> の各 0.5 µg/mL ヘキサン溶液を調製する。
- ・サロゲート溶液：アニリン-d<sub>5</sub> の 100 µg/mL 酢酸メチル溶液を調製する。

## （2）器具及び装置

- ・カートリッジ通水装置：（注 3）
- ・水蒸気蒸留装置：全ガラス製（底質試料の水蒸気蒸留に用いる。）

## 5 試料の採取・運搬

### （1）水質試料

洗剤、水、アセトンの順で洗浄し、最後は蒸留水で 5 回程度すすいだ 1 L の共栓付きガラスビン（注 4）に試料水を採取し、冷暗所（4℃以下）で保存し、氷冷輸送すること。搬入されたサンプルは出来るだけすみやかに抽出すること。（保存の目的で塩酸を絶対に添加してはならない。）

### （2）底質試料

底質は、湿重量約 100 g の底質を採取し、夾雑物を除去した後、遠心分離して水分を出来るだけ除いたのち、冷凍保存する。

なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、本マニュアルの「Ⅲ．試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

## 6 試験操作

## (1) 前処理

### (ア) 水質試料

試料 500 mL (注 5) にサロゲート溶液 (100 µg/mL 酢酸メチル溶液) 5 µL (注 6) 及び水酸化ナトリウム 1 g を添加し、よく攪拌して溶解させる (注 7)。あらかじめ洗浄とコンディショニング (注 8) をしたセップパックプラス PS-2 に 20 mL/min の流速で通水する (注 9)。通水終了後、シリンジで約 10 mL の空気を送り間隙水を除去し (注 10)、酢酸メチル 4 mL で溶出し、10 mL 容 KD 濃縮管に受ける (注 11)。次いで窒素ガスを吹き付けて 1 mL の標線まで濃縮する (注 12)。

### (イ) 底質試料

試料 20 g を約 40 mL の水を用いて 1 L 容水蒸気蒸留用丸底フラスコに入れ、サロゲート溶液 (100 µg/mL 酢酸メチル溶液) 5 µL 及び水酸化ナトリウム 1 g を添加する (注 13)。水蒸気蒸留を行い、留出液 500 mL を採取する (注 14)。留出液に水酸化ナトリウム 1 g を加え、固相カートリッジに通水し、以下水質試料と同様にする。

## (2) 試料液の調製

### (ア) 水質試料

濃縮液に内標準溶液 1 mL (注 15) を加え、栓をして激しく振り混ぜる。無水硫酸ナトリウム 3 g を加えて脱水したものを試料液とする。

### (イ) 底質試料

水質試料に同じ。

## (3) 空試験液の調製

### (ア) 水質試料

精製水 (またはミネラルウォーター) 500 mL に水酸化ナトリウム 1 g 及びサロゲート物質を添加し、以下水質試料の前処理及び試料液の調製に従って操作する (注 16)。

### (イ) 底質試料

精製水 (又はミネラルウォーター) 40 mL に水酸化ナトリウム 1 g 及びサロゲート物質を

添加しよく混和し（注 1 7）、以下底質試料の前処理及び試料液の調製に従って操作する。

#### （4）添加回収試験液の調製

水質試料 500 mL、底質試料 20 g に各対象物質を検出限界の 5～10 倍量を酢酸メチル溶液で添加し、充分混合した後、「（1）前処理」及び「（2）試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試験液を添加回収試験液とする。

#### （5）標準液の調製（注 1 8）

各対象物質の 10 µg/mL 酢酸メチル溶液を調製する（注 1 8）。

#### （6）測定

##### （ア）GC/MS 測定条件

##### （a）ガスクロマトグラフ部

- ・カラム：溶融シリカキャピラリーカラム（25 m×0.2 mm 0.1µm film thickness）
- ・液相：ポリエチレングリコール（注 1 9）
- ・カラム温度：60°C（1分）→ 5°C/分 → 240°C（10分）
- ・注入口温度：250°C
- ・注入法：スプリットレス法（1分後パージ、2 µL 注入）
- ・キャリアーガス：He カラムヘッド圧 7.5 psi
- ・インターフェース温度：250°C

##### （b）質量分析部

- ・イオン化法：EI
- ・イオン化エネルギー：70 eV
- ・イオン源温度：250°C
- ・イオン化電流：300 µA
- ・検出モード：SIM

##### （c）測定イオン

対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定イオンを表 1 に示す。

##### （イ）検量線

混合標準液を 0～100  $\mu\text{L}$  の範囲で段階的に採り（注 2 0）、サロゲート溶液 5  $\mu\text{L}$  及び内標準溶液 1 mL を加え、窒素気流で 1 mL にする。この 2  $\mu\text{L}$  を GC/MS に注入し、対象物質のピーク面積と、サロゲート物質又は内標準物質とのピーク面積比から検量線を作成する。

表 1 対象物質、サロゲート物質及び内標準物質の測定イオン

化合物名	測定イオン	
	定量用	確認用
アニリン	93	66
<i>N</i> -メチルアニリン	106	107
<i>o</i> -クロロアニリン	127	129
<i>m</i> -クロロアニリン	127	129
<i>p</i> -クロロアニリン	127	129
ジフェニルアミン	169	167
アニリン- $\text{d}_5$	98	
ナフタレン- $\text{d}_8$	136	
アセナフテン- $\text{d}_{10}$	164	
フェナンスレン- $\text{d}_{10}$	188	

アニリンはアニリン- $\text{d}_5$  を、*N*-メチルアニリンと *o*-、*m*-及び *p*-クロロアニリンはアセナフテン- $\text{d}_{10}$  を、ジフェニルアミンはフェナンスレン- $\text{d}_{10}$  を内標準として定量する（注 2 1）。

#### （ウ） 試料液の測定

検量線作成後、空試験液、測定用試験液及び添加回収試験液を注入して測定を行う。一定時間毎に検量線用の中間濃度の試料液を注入し、期待値の 20% 以内の変動であることを確認する。もし、20% を越えていれば GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して測定を再開する。

## 7 同定、定量及び計算

### （1） 同定

対象物質の定量イオン及び確認イオンのピークが予想保持時間と  $\pm 5$  秒以内に出現し、確認イオンと定量イオンのピーク強度比が予想値と  $\pm 20\%$  以内の差で合っておれば、物質

が存在しているを見なす。

## (2) 定量及び計算

得られた各対象物質とサロゲート又は内標準とのピーク面積比から検量線により検出量を求める。次に検出量、分析した試料量等から、次式により試料中の濃度を計算する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

$$\text{水質試料濃度 (}\mu\text{g/L)} = \text{検出量 (}\mu\text{g)} \times \frac{1}{\text{試料量 (L)}}$$

$$\text{底質試料濃度 (}\mu\text{g/kg)} = \text{検出量 (}\mu\text{g)} \times \frac{1}{\text{試料量 (kg)}}$$

(ここでの検出量とは試料液中に存在する対象物質の全量である。)

## 8 分析精度管理

本調査マニュアルの「Ⅱ. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

## 9 注意事項

(注1) ここでは南アルプスの天然水(サントリー社製)を用いた(備考1)。

(注2) ここではセップパックプラス PS-2(ウォーターズ社製)を用いた(備考1)。

(注3) ここではセップパックコンセントレーター(ウォーターズ社製)を用いた(備考1)。

(注4) 蒸留水でよく濯ぐこと。水道水で濡れた容器を使用してはならない。

(注5) 試料水に SS があってもろ過操作を行ってはいけない。吸引ろ過により試料水が減圧状態に置かれることにより対象物質(特にアニリン、*N*-メチルアニリン)が揮散し、回収率が低下する。

(注6) 本分析法ではアニリンは定量的に回収されないのでサロゲート物質(アニリン-*d*<sub>5</sub>)は必ず添加する。また、*o*-、*m*-、*p*-クロロアニリン及びジフェニルアミンはサロ

ゲート（重水素置換体）が市販されているので、これらを添加することにより精度を高めることが出来るが、無くても十分な精度で分析は出来る。

また、サロゲート物質の添加量は、使用する GC/MS の感度に応じて適宜変更してもかまわない。

(注7) 試料によっては水酸化ナトリウムを溶解させたとき、モロモロ様の物質が生成することがある。30分～1時間程度静置して沈降させる。

アニリン以外の対象物質は中性でも PS-2 により定量的に捕集されるが、アニリンは破過する。液性をアルカリ性にするによりアニリンの捕集効率が向上する。(破過は起きるが。)

(注8) 使用直前にメタノール 5 mL で洗浄し、次いで水 10 mL を通水して使用する。

(注9) コンセントレーターの吸水口を試料容器の底部から 2～3 cm の位置にセットし、試料液の 90%程度まで通水する間に出来るだけ SS 分を吸引しないようにする。最後には SS 分を吸入してもよいが、吸引されずに容器に残っても差し支え無い。沈降した SS 部での対象物質の量は無視出来る程度である。

(注10) アスピレータによる通気脱水は絶対にしてはいけない。著しい回収率の低下の原因となる。ここでは完全に脱水しなくても間隙水を除く程度でよい。

(注11) 溶出液の底部に約 0.3 mL の水層が出来るが、差し支えない。

(注12) 約 0.7 mL の酢酸メチルが残る様にすること。酢酸メチルが無くなると、内標準のヘキサン溶液 1 mL と 3 g の無水硫酸ナトリウムを添加して脱水したときに対象物質が定量的に有機溶媒層に移行しない。

(注13) 液性が中性でも対象物質は水蒸気蒸留されるが、水酸化ナトリウムを添加することにより酸性物質の留出が抑制されることと硫黄が留出してこないという長所がある。

(注14) 受器（500 mL 容 三角フラスコ）に少量（20 mL 程度）の水を入れておき、留出口の先端をこの水面下にセットし、受器を氷水で冷却しておく。

(注15) ここでは 0.5 µg/mL ヘキサン溶液を用いたが、使用する GC/MS の感度により濃度は適宜変更してもかまわない。

(注16) 水質試料の空試験は、本来なら洗浄とコンディショニングをした PS-2 を酢酸メチル 4 mL で溶出するところから行えばよい。精製水（ミネラルウォーター）500 mL を通水すれば、精製水を分析していることになるからである。しかし、ここでは

通水することとした。理由は、コンセントレータの汚染をチェック出来るからである。この方法で空試験を行えば、ジフェニルアミンのピークが認められる場合がある。これは前回に添加回収実験に使用したコンセントレータの経路にジフェニルアミンが僅かながら残留しているためである。コンセントレータの経路をアセトンで十分洗浄すればジフェニルアミンのピークは認められなくなった。従って、添加回収実験、底質分析に使用した場合はアセトン 200 mL、次いで水 200 mL で経路を洗浄すること。他の対象物質は経路への残留は認められなかった。

(注 1 7) 静置しておく必要は無い。

(注 1 8) 標準液の調製用溶媒にアセトンを使用しないこと。アミン類のアセトン溶液を GC に注入すると、注入口の温度のためアセトンとの縮合反応が起こり Siff 塩基を生成するものがある。

(注 19) ここでは HP-20M を使用した (備考 1)。

(注 2 0) 検量線の濃度レベルは使用する GC/MS の感度により変更してもよい。

(注 2 1) ナフタレン- $d_8$  はアニリンの真の回収率を求めるために使用する。

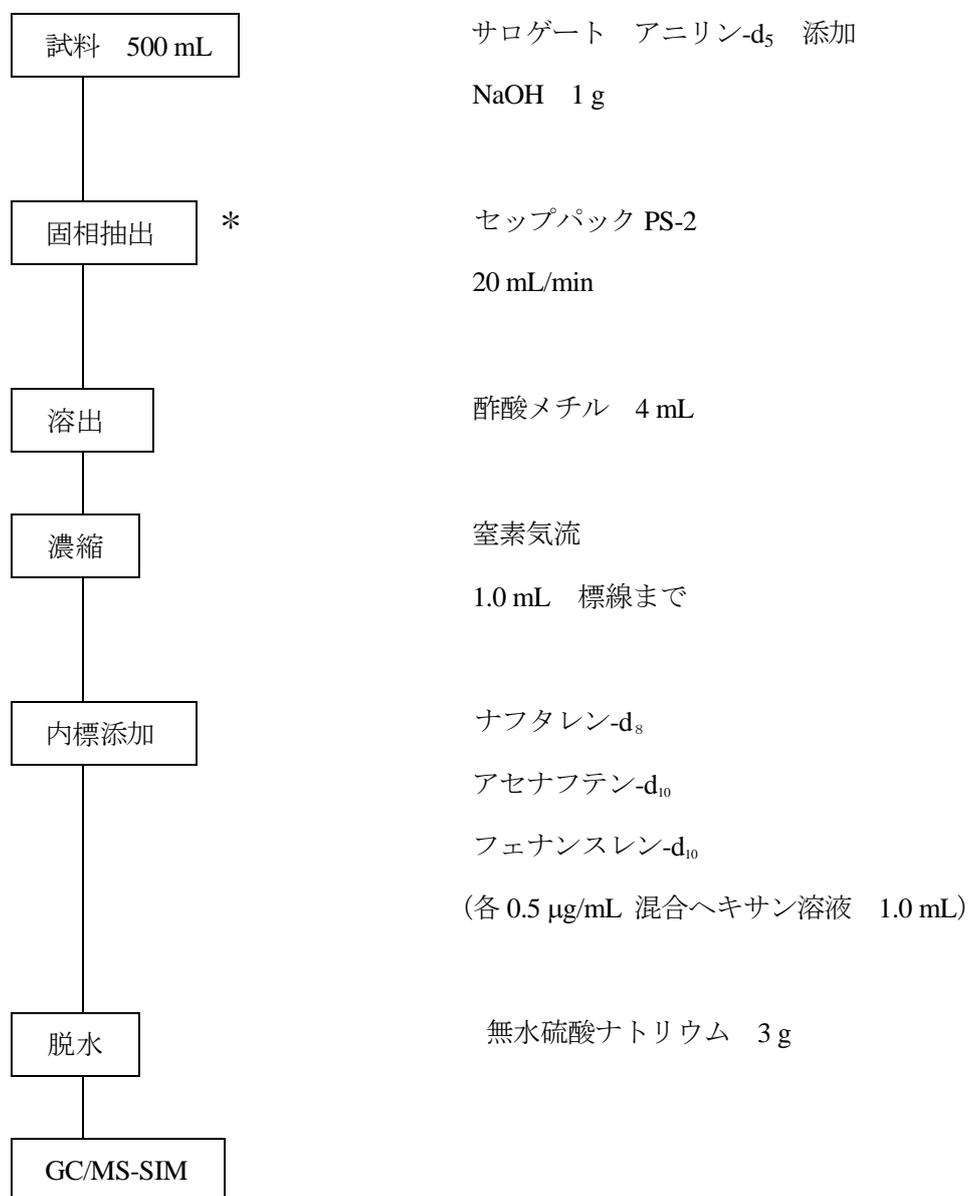
(備考 1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして揚げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

## 参考文献

- 1) 環境庁環境保健部環境安全課：「平成 9 年度化学物質分析法開発報告書」、pp.34-77 (平成 10 年 7 月)

## 分析法フローチャート

### 水質試料



## 底質試料

