

ix. 2,4-ジアミノトルエンの分析法

1 対象物質

2,4-ジアミノトルエン

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
2,4-ジアミノトルエン	0.02	0.06	1.0

3 分析法の概要

水質試料は、酸性下でジクロロメタン洗浄後、EDTA 存在下アルカリ性としジクロロメタン抽出を行い、脱水し、無水ヘptaフルオロ酪酸で HFB 誘導体化を行い、過剰の誘導体化試薬を除いた後、脱水・濃縮し、内標準を添加後、GC/MS (SIM) で定量する。

底質試料は、EDTA 存在下アルカリ性でジクロロメタン抽出を行い、HCl による逆抽出によりクリンアップを行ったのち、アルカリ性下ジクロロメタンで抽出、脱水した後、以下 HFB 誘導体化から水質と同様に操作する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・2,4-ジアミノトルエン：市販品
- ・フェナンスレン-d₁₀ (内標準)：市販標準品
- ・内標準溶液：10.0 µg/mL ジクロロメタン溶液を調製する。
- ・アセトン、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：蒸留水又は市販ミネラルウォーター
- ・塩酸：市販精密分析用
- ・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA)：市販特級品
- ・無水ヘptaフルオロ酪酸：市販ガスクロ分析用

(2) 器具及び装置

- ・KD 濃縮装置又はロータリーエバポレーター：試料液の濃縮に用いる。
- ・吸引ろ過器（桐山ロート、吸引鐘）：底質試料のろ過に用いる。
- ・遠沈管（共栓付き）：底質試料の遠心分離に用いる。

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たガラスビン（注1）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（注2）。（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 を 1 L 容分液ロートにとり、0.4M-塩酸 4 mL を加えて酸性とし（pH 2 以下）、ジクロロメタン 50 mL を加えて 5 分間振とう洗浄する。静置後、水層を分取し、10% EDTA 含有 1M-水酸化ナトリウム溶液 20 mL を加えアルカリ性（pH 10 以上）とする（注3）。これに塩化ナトリウム 40 g 及びジクロロメタン 100 mL を加え、5 分間振とうする。静置後、ジクロロメタン層を分取し、水層にはジクロロメタン 100 mL を加え振とうする。ジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水し（注4）、これを試料前処理液とする。

(イ) 底質試料

試料 10 g にジクロロメタン 50 mL、精製水 20 mL 及び 10% EDTA 含有 1M-水酸化ナトリ

ウム溶液を 10 mL (pH 10 以上) を加え、10 分間振とう抽出する。3000 rpm で 10 分間遠心分離後、上澄液をガラス繊維濾紙を用いて吸引ろ過する。残さにジクロロメタン 50 mL、精製水 20 mL 及び 10% EDTA 含有 1M-水酸化ナトリウム溶液を 10 mL を加え、同様の操作を繰り返す。ろ過液を合わせ、塩化ナトリウム 10 g を加え、5 分間振とうする。静置後、ジクロロメタン層を分取し、水層にはジクロロメタン 100 mL を加えて 5 分間振とう抽出する。ジクロロメタン抽出液を合わせ、精製水 20 mL 及び 0.4M-塩酸 5 mL (pH 2 以下) を加え、5 分間振とうする。静置後、水層を分取し、ジクロロメタン層には精製水 20 mL 及び 0.4M-塩酸 5 mL を加え、同様の操作を繰り返す。水槽を合わせ、10% EDTA 含有 1M-水酸化ナトリウム溶液を 20 mL (pH 10 以上)、塩化ナトリウム 20 g 及びジクロロメタン 100 mL を加え、を加え 5 分間振とう抽出する。ジクロロメタン層を分取し、水層にはさらにジクロロメタン 100 mL を加え、同様な操作を繰り返す。ジクロロメタン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水し (注 4)、試料の前処理液とする。

(2) 試料液の調製

(ア) 水質試料

試料前処理液に無水ヘptaフルオロ酪酸 25 μ L を加え、室温で 5 分間以上放置した後、1%炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL を加え (注 5)、30 秒間振とうする。ジクロロメタン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーター (40°C 以下) を用いて、約 3 mL になるまで濃縮し、さらに窒素気流下で 1 mL まで濃縮し、内標準物質として、フェナンスレン- d_{10} を 500 ng 添加 (10 μ g/mL 溶液を 50 μ L 添加) し (注 6)、これを試料液とする。

(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 を用いて、以下水質試料の前処理及び試料液の調製に従って操作をして得られたものを空試料液とする。

(イ) 底質試料

精製水（またはミネラルウォーター）10 mL を用いて、以下底質試料の前処理及び試料液の調製に従って操作をして得られたものを空試料液とする。

(4) 添加回収試験液の調製

水質試量 500 mL、底質試料 10 g に対象物質を検出限界の 5~10 倍量をアセトン溶液で添加し、充分混合した後、「前処理法」及び「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

2,4-ジアミノトルエンの 1.0 µg/mL ジクロロメタン溶液を調製する。添加回収実験用標準液は同濃度のアセトン溶液を調製する。

内標準溶液（フェナンスレン-d₁₀）は 10 µg/mL ジクロロメタン溶液を調製する。

(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（30 m×0.25 mm 0.25 µm film thickness）
- ・液相：5% フェニルメチルシリコン
- ・カラム温度：90°C（1分）→ 15°C/分 → 240°C（5分）
- ・注入口温度：250°C
- ・注入法：スプリットレス法（1分後ページ、1 µL 注入）
- ・キャリアーガス：He カラムヘッド圧 1.0 Kg/cm² （線速度 45 cm/秒）
- ・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

対象物質及び内標準物質の測定イオンを表 1 に示す。

(イ) 検量線

標準液 (1.0 µg/mL ジクロロメタン溶液) を 0~1.0 mL の範囲で段階的に採り (注 7)、ジクロロメタンで 10 mL にする。無水ヘプタフルオロ酪酸 10 µL を加えて、よく振り混ぜた後 5 分間以上放置して誘導体化し、1%炭酸水素ナトリウム水溶液 5 mL を用いてジクロロメタン層を洗浄する。ジクロロメタン層 1.0 mL を分取し、フェナンスレン-d₁₀ 500 ng (10 µg/mL ジクロロメタン溶液 50 µL) を添加し (注 6)、少量の無水硫酸ナトリウムを加えて検量線作成用標準溶液とする。これの 1 µL を GC/MS に注入し、対象物質のピーク面積と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
2,4-ジアミノトルエン	345	514
p-フェナンスレン-d ₁₀	188	

(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 ±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 ±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

得られた対象物質と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) 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2) やむを得ず保存する場合は弱アルカリ性 (pH 8 程度) にし、冷蔵庫内に保存し、1 週間以内に分析に供すること。
- (注3) 海水試料の場合、アルカリ性になると沈殿が生じ回収率が低下するが、EDTA を加えることにより改善される。
- (注4) 脱水が不十分だと誘導體化の反応が完全に進行しないので、時々振り混ぜながら 30 分間程度をかけて脱水する。無水硫酸ナトリウムへの吸着は認められない。
- (注5) 過剰の無水ヘプタフルオロ酪酸を分解するために加える。
- (注6) 内標準物質の添加量は、使用する GC/MS の感度に応じて適宜変更してもよい。
- (注7) 検量線の濃度範囲は、使用する GC/MS の感度に応じて適宜変更してもよい。

(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

るものとして掲げたが、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

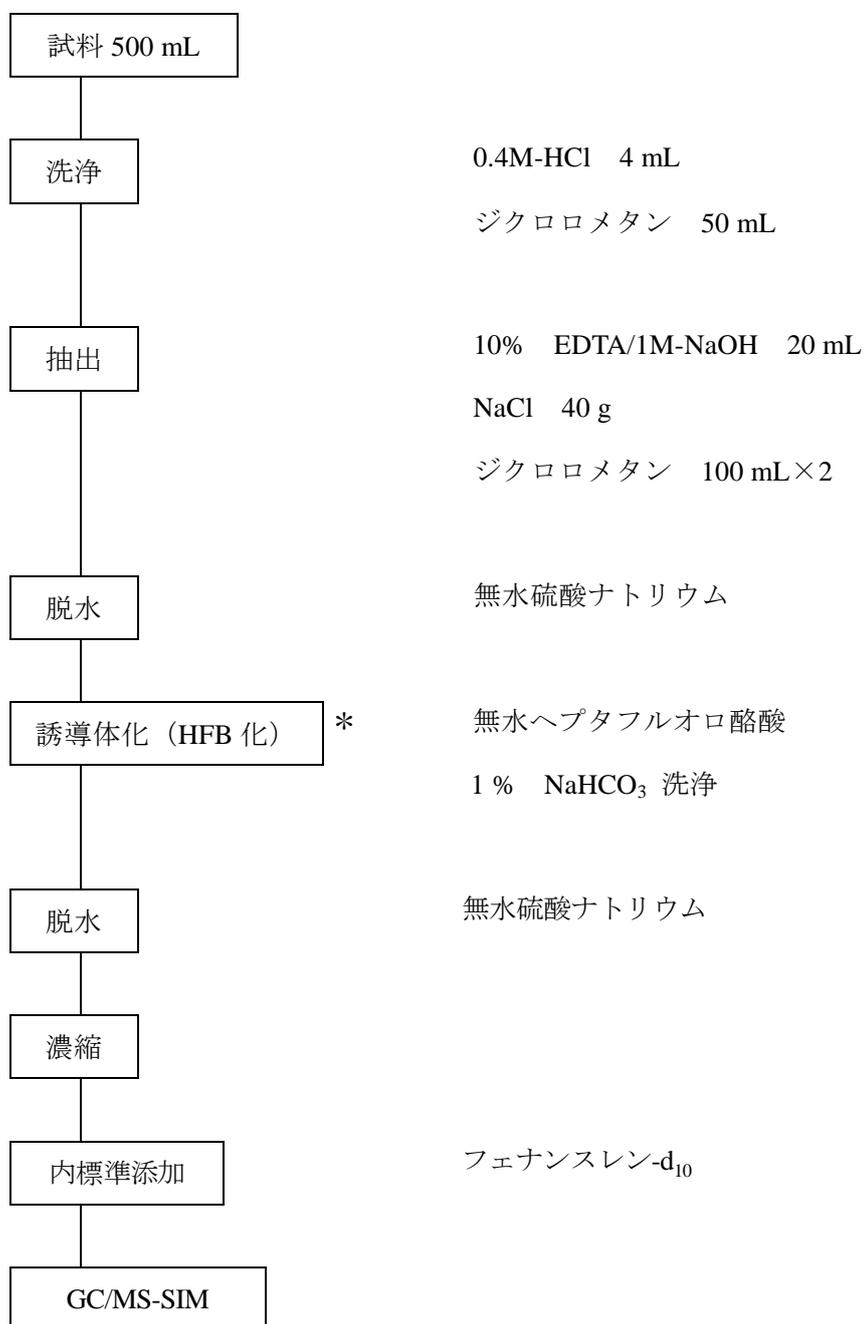
- 1) 環境庁環境保健部保健調査室：「平成4年度化学物質分析法開発報告書」、pp148-160
(平成5年6月)

(追記)

本法ではサロゲートを使用しなかったが、サロゲート物質 (2,4-ジアミノトルエン-d₃) が国内試薬メーカーから入手できることがわかったので、サロゲートを使用することによりさらに精度の向上が期待出来る。

分析法フローチャート

水質試料



底質試料

