

x. 4,4'-メチレンジアニリンの分析法

1 対象物質

4,4'-メチレンジアニリン (4,4'-ジアミノジフェニルメタン)

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
4,4'-メチレンジアニリン	0.04	0.12	1.6

3 分析法の概要

水質試料は、ジクロロメタンで抽出後、脱水濃縮し *N*-メチルビストリフルオロアセトアミド (MBTFA) により TFA 化を行い、GC/MS (SIM) で定量する。

底質試料は、1M-KOH/エタノール溶液でアルカリ分解と抽出を行い、水を加えてジクロロメタンに転溶する。塩酸による逆抽出によりクリンアップを行い、再度アルカリ下でジクロロメタン抽出を行い、脱水濃縮後水質試料と同様に操作する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・ 4,4'-メチレンジアニリン (4,4'-ジアミノジフェニルメタン) : 市販特級品
- ・ *p*-ターフェニル- d_{14} (内標準) : 市販標準品
- ・ 内標準溶液 : 10 µL/mL ジクロロメタン溶液を調製する。
- ・ アセトン、エタノール、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、塩化ナトリウム : 市販残留農薬試験用
- ・ 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム : 市販特級品
- ・ 水 : 市販ミネラルウォーター (注1)
- ・ 塩酸 : 市販精密分析用
- ・ *N*-メチルビストリフルオロアセトアミド (MBTFA) : 市販ガスクロマト用

(2) 器具及び装置

- ・ KD 濃縮装置：試料液の濃縮に用いる。
- ・ 環流冷却器：底質試料のアルカリ分解に用いる。
- ・ 桐山ロート：底質のアルカリ分解物の吸引ろ過に用いる。
- ・ 湯浴：底質試料のアルカリ分解に用いる。

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2）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 1 L（注3）を分液ロートにとり、塩化ナトリウム 30 g（注4）及びジクロロメタン 100 mL を加え、5 分間振とう抽出する。静置後、ジクロロメタン層を分取し、水層には再度ジクロロメタン 50 mL を加え、同様の操作を行う。

ジクロロメタン層を合わせて、無水硫酸ナトリウムで脱水し、KD 濃縮器で 3~5 mL に濃縮し、窒素ガスを吹き付けて 2 mL とし試料前処理液とする。

(イ) 底質試料

試料 10 g を、1M-KOH/エタノール溶液 50 mL で解きほぐしながら 100 mL 容丸型フラス

コに入れる。環流冷却器にセットし1時間加熱環流を行う。室温に放冷後、桐山ロートで吸引ろ過し(注5)、容器中の残さはエタノール30 mLで洗浄し、ロート内に入れ(注6)、濾液を合わせる。濾液を500 mL容分液ロートに入れ、5%塩化ナトリウム水溶液200 mLとジクロロメタン50 mLを加え、5分間振とう抽出を行い、静置後ジクロロメタン層を分取し、水層には再度ジクロロメタン50 mLを加え、同様の操作をしてジクロロメタン層を合わせる。

ジクロロメタン層に2M-HCl 50 mLを加え5分間振とう抽出を行い、静置後水層を分取する。ジクロロメタン層は再度2M-HCl 50 mLで抽出し、水層を合わせる。水層に3M-NaOH 100 mLを加え、アルカリ性とし(注7)、ジクロロメタン 50 mLずつで2回振とう抽出を行い(注8)、ジクロロメタン層を合わせる。ジクロロメタン層を水50 mLで振とう洗浄を行い、無水硫酸ナトリウムで脱水濃縮し、KD濃縮器で3~5 mLに濃縮し、窒素ガスを吹き付けて乾固する(注9)。乾固した試料にジクロロメタン2 mLを加えたものを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MBTFA 100 µLを加え(注10)、すばやく栓をしてよく振り混ぜた後、室温で30分間放置させ、誘導体化を行う。ヘアードライヤーで加温しながら窒素ガスを吹き付け乾固し、内標準溶液20 µLを加え(注11)、ジクロロメタンで1 mLとしたものを試料処理液とする。

(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(又はミネラルウォーター)1 Lに塩化ナトリウム30 g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。

(イ) 底質試料

精製水（又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する。

（４）添加回収試験液の調製

水質試料 1 L、底質試料 10 g に各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、「（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

メチレンジアニリンの 10 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。

（６）測定

（ア）GC/MS 測定条件の例

（a）ガスクロマトグラフ部

- ・カラム：熔融シリカキャピラリーカラム（25 m×0.32 mm 0.52 µm film thickness）
- ・液相：5% フェニルメチルシリコン
- ・カラム温度：60℃（1分）→ 10℃/分 → 280℃（5分）
- ・注入口温度：260℃
- ・注入法：スプリットレス法（1分後パージ、1 µL 注入）
- ・キャリアーガス：He カラムヘッド圧 8.0 psi （線速度 31 cm/秒）
- ・インターフェース温度：250℃

（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℃
- ・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（ジクロロメタン溶液）を 0～50 μL の範囲（注 1 2）で段階的に採り、ジクロロメタンで 2 mL にする。以下「試料液の調製」の項に従って操作し得られた試料液 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（注 1 3）。

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

	測定イオン	
	定量用	確認用
4,4'-メチレンジアニリン	390	293
<i>p</i> -ターフェニル- d_{14}	244	

(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 $\pm 20\%$ 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) 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3) 試料水の pH が 5～8 の間にあることを確認すること。もしこの範囲外であれば、HCl 又は NaOH でこの範囲になるように調整する。pH が 5 以上であれば定量的に抽出されるが、あまり pH が大きくなると抽出時にエマルジョンを生成しやすいので 5～8 の範囲とした。
- (注4) 海水の場合は添加しなくてよい。
- (注5) ろ過に使用するガラス繊維濾紙はエタノールで洗浄して使用する。
- (注6) 洗浄液をロート内に入れる場合は、ロート内のエタノールがろ過されて無くなる直前に入れる。完全にろ過されて濾紙上の底質にひび割れが生じている状態では洗浄液による抽出効果が低い。
- (注7) 静かに加え、pH 試験紙でアルカリ性であることを確認する。
- (注8) 中和熱で発熱しているから、冷めるのを待ってから抽出を行う。
- (注9) 試料中にエタノールが残っていると誘導体化反応が阻害されるのでエタノールを完全に除去するために乾固する。
- (注10) 誘導体化試薬である MBTFA を取り扱う際は、ドラフト内でゴム手袋等をして

注意深く取り扱う。

(注1 1) 内標準の添加量は、使用する GC/MS の感度によって適宜変更してもよい。

(注1 2) 検量線の濃度範囲は、使用する GC/MS の感度によって適宜変更してもよい。

(注1 3) 本対象物質（誘導体）は、キャピラリーカラムの劣化状態にもよるが、カラムに吸着されることがある。このような場合、同一標準液を数回注入した時の対象物質のピーク面積と内標準のピーク面積の比の相対変動係数が 20%程度にもなることがあり、相対感度（RF 値）が大きくなっていく現象が観測される。また、検量線が曲線（低濃度側から注入した場合が特に著しい。）になる。対策としては、高濃度の試料液（10～20 µg/mL）を注入して吸着部位をブロックすると効果がある。高濃度注入後、ジクロロメタンを注入しても対象物質のピークが出ることは無い。

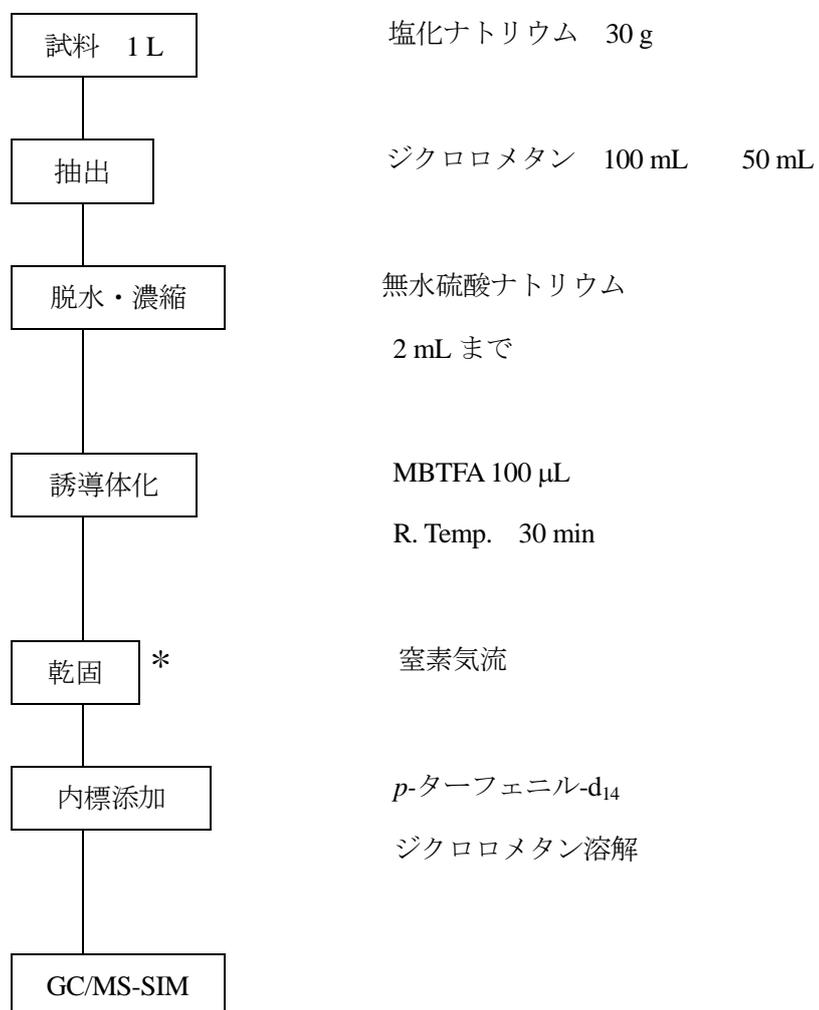
(備考1) ここに示す商品は、このマニュアルの使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして掲げたが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

参考文献

- 1) 環境庁環境保健部環境安全課：「平成 6 年度化学物質分析法開発報告書」、pp220-234（平成 7 年 6 月）

分析法フローチャート

水質試料



底質試料

