

x v. ニトロソアミン類の分析法

1 対象物質

N-ニトロソジフェニルアミン、*N*-ニトロソジ-*n*-プロピルアミン、*N*-ニトロソジメチルアミン、*N*-ニトロソモルホリン

2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表 1 に示す。

表 1 目標検出限界値及び目標定量下限値

	水 質 (µg/L)	
	目標検出下限値	目標定量下限値
<i>N</i> -ニトロソジフェニルアミン	0.02	0.06
<i>N</i> -ニトロソジ- <i>n</i> -プロピルアミン	0.01	0.03
<i>N</i> -ニトロソジメチルアミン	0.02	0.06
<i>N</i> -ニトロソモルホリン	0.01	0.03

3 分析法の概要

水質試料 1 L をジクロロメタンを用いて液々抽出し、抽出液は塩酸で洗浄し、アミン類を除去する（注 1）。抽出液を脱水濃縮後、GC/MS で測定する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・*N*-ニトロソジフェニルアミン：市販標準品
- ・*N*-ニトロソジ-*n*-プロピルアミン：市販標準品
- ・*N*-ニトロソジメチルアミン：市販標準品
- ・*N*-ニトロソモルホリン：市販標準品
- ・内標準物質（ナフタレン-*d*₈）：市販標準品
- ・ジクロロメタン：残留農薬試験用試薬（1000 以上）
- ・塩酸：有害金属測定用試薬
- ・無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用試薬
- ・その他の試薬：特級試薬を用いる
- ・精製水：（注 2）

(2) 器具及び装置

- ・ガラス器具：試薬瓶、分液ロート、共栓付試験管、濃縮フラスコ、メスシリンダー、メスフラスコ、ホールピペット、駒込ピペット、パスツールピペットなど。使用に先立ち、精製水や有機溶媒で十分に洗浄する。
- ・振とう機
- ・濃縮器
- ・ロータリーエバポレーター（恒温槽付き）
- ・ガスクロマトグラフ／質量分析計（GC/MS）：GC はキャピラリーカラム対応のもの。MS は二重収束型のもの。
- ・マイクロシリンジ：内部標準液の添加あるいは GC/MS の注入に用いる。

5 試料の採取・運搬

(1) 水質試料

洗剤、水、アセトンで洗浄したねじ口瓶を試料水で2～3回共洗いした後、試料水を泡立てないように採水し、満水にして直ちに密栓し、直ちに試験を行う。ニトロソアミン類は光分解性が知られているので、褐色瓶を用いるか遮光する。直ちに試験できないときは、冷暗所（4℃）に保存し、速やかに試験を行う。

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

試料水 1 L を 2 L 容分液ロートに入れ、0.18%のアスコルビン酸を含む 1M-リン酸溶液を 10 mL 加える。これに 100 g の塩化ナトリウムを加えて溶解後、ジクロロメタン 100 mL を加えて約 3 分間振とうする。約 10 分間放置した後、ジクロロメタン層を分取する。さらに 100 mL のジクロロメタンで振とう抽出を 2 回繰り返す。分取したジクロロメタン層を合わせ、0.1N-塩酸 50 mL で洗浄する（注1）。ジクロロメタン層を分取し無水硫酸ナトリウムで脱水し、試料前処理液とする。

(2) 試料液の調製

(ア) 水質試料

試料前処理液を 35℃の湯浴中でロータリーエバポレーターを用いて約 5 mL 程度まで濃縮する。これを濃縮用受器に移し、20 µg/mL の内標準溶液（ナフタレン-d₈ のヘキサン溶液）を正確に 5 µL 添加した後、窒素ガスを吹きつけ 1 mL の定容とし試料液とする。

(3) 空試験液の調製

(ア) 水質試料

1 L の精製水を用い、「前処理」及び「試料液の調製」と同様に操作して得られる液を空試験液とする。

(4) 添加回収試験液の調製

任意の試料水 1 L に検出下限値の 5～10 倍になるように検量線作成用標準液のメタノール溶液を加え、十分に混合した後、「前処理」及び「試料液の調製」に従って操作を行ない、得られた試料液を添加回収試験液とする（注 3）。

(5) 標準液の調製

標準原液は市販されている標準物質あるいは濃度が保証された標準物質溶液から調製することが可能である。各ニトロソアミンの標準品 10 mg を正確にメスフラスコ（100 mL）に秤り取り、メタノールを加えて全量を 100 mL とし、標準品原液（100 µg/mL）を調製する。標準原液の容器は遮光する。

標準品原液をメタノールで希釈して検出下限値付近と予想される検出濃度レベルを含む範囲で 5 段階以上個別に調製する。

内標準物質（ナフタレン-d₈）10 mg をメスフラスコ（100 mL）に正確に秤り取り、ヘキサンを加えて 100 mL とし、内標準原液とする。内標準原液をヘキサンで希釈し、20 µg/mL の内標準溶液を調製する。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件の例（注 4）

- ・カラム：溶融シリカキャピラリーカラム（内径 0.25 mm、長さ 30 m）
- ・液相：ポリエチレングリコール、膜厚は 0.5 μm
- ・カラム温度：40°C（3分）→10°C/分 → 280°C（3分）
- ・注入口温度：200°C
- ・注入法：スプリットレス（1分後パーズ），1 μL 注入
- ・キャリアガス：ヘリウム（1 mL/分）
- ・MS インターフェース温度：260°C
- ・イオン化法：EI
- ・イオン化電圧：70 eV
- ・イオン源温度：240°C
- ・イオン化電流：300 μA
- ・検出モード：SIM
- ・測定イオン
 - ・*N*-ニトロソジフェニルアミン：GC の注入口で完全に分解（注1）し、生成したジフェニルアミンを定量する。：m/z 169、168
 - ・*N*-ニトロソジ-*n*-プロピルアミン：m/z 70、130
 - ・*N*-ニトロソジメチルアミン：m/z 74、42
 - ・*N*-ニトロソモルホリン：m/z 56、116、86
- ・内標準（ナフタレン- d_8 ）：m/z 136

（イ） 検量線

各標準液（内標準濃度：100 ng/mL）1 μL を GC/MS に注入し、標準品誘導体と内標準物質のピーク面積比から検量線を作成する。

（ウ） 試料液の測定

検量線作成後、空試験液、測定用試料液、及び添加回収試験液の各 1 μL を GC/MS に注入して測定を行う。一定時間ごとに、検量線の間中濃度の標準液を測定し、期待値の 20% 以内の変動であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、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

GC/MS の測定結果から、定量用及び確認用モニターイオンが予想保持時間に観察されたものについて、定量と計算を行う。誘導体と内標準物質のピーク面積比を求め、上記の検量線に照らして各ニトロソアミンの検出量を求める。次に、検出量と分析試料量から次式により試料中の濃度を計算する。

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

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) *N*-ニトロソジフェニルアミンは通常の GC 注入口温度である 200°C~250°C で完全に分解しジフェニルアミンになることから、MS の検出はジフェニルアミンで行なう。そのため、あらかじめアミン類を除去する必要がある。
- (注2) Milli-Q SP.TOC.超純水製造装置（ミリポア社製）による精製水と同等以上の精製水（備考1）。
- (注3) 添加回収試験は、試料と同じあるいは類似の試料に対象物質であるニトロソアミン類標準液を検出限界の 5~10 倍量添加して行なう。但し、対象物質が添加回収用試料に添加量と比べて無視できない量含まれている場合は、同程度の濃度になるよう対象物質の添加量を増やして試験を行なう。
- (注4) 参考までに 5%フェニルメチルシリコン溶融シリカキャピラリーカラムの GC 条件を示す。本文中に記載したポリエチレングリコール溶融シリカキャピラリーカラムの GC 条件の方が *N*-ニトロソジメチルアミンの分離が良い。
- ・カラム：溶融シリカキャピラリーカラム（内径 0.25 mm、長さ 30 m）
 - ・液相：5%フェニルメチルシリコン、膜厚は 0.25 μm
 - ・カラム温度：40°C（3分）→15°C/分 → 300°C（8分）
 - ・注入口温度：250°C
 - ・注入法：スプリットレス（1分後ページ）、1 μL 注入

- ・キャリアガス：ヘリウム（1 mL/分）
 - ・MS インターフェース温度：280℃
 - ・イオン化法：EI
 - ・イオン化電圧：70 eV
 - ・イオン源温度：260℃
 - ・イオン化電流：300 μA
 - ・検出モード：SIM
- （この条件での内標準物質はフェナンスレン-d₁₀が良好である）

（備考1）ここに示す商品は、本マニュアル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) EPA: Method 607, Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Waste Water- Nitrosoamines, U.S.EPA (revised as of July 1st, 1995)

分析法フローチャート

水質試料

