



# Agilent 5977A シリーズ GC/MSD システムを使用した 飲料水中のニトロソアミンの分析

## アプリケーションノート

### 著者

Yean-Woong You  
Agilent Technologies, Inc.  
Seoul  
Korea

### 要約

EPA メソッド 521 の規定レベルを大きく下回る検出下限 (LOD) で水中のサブ ppt レベルの N-ニトロソアミンを検出するメソッドを、Agilent 5977A シリーズ GC/MSD システムで開発しました。

### はじめに

クロラミン処理は、膀胱癌のリスク上昇との関連が確認されているトリハロメタンを削減するために水処理施設で使用されています。ただし、N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) などのニトロソアミンは、クロラミン処理による排水処理の偶発的な副産物です。NDMA 自体は、国内および国際規制機関によって発癌性の可能性がある物質として分類されており、実験動物を使用した数多くの実験で NDMA への曝露と各種の癌との関連性が示されています。

NDMA は優先汚染物質と見なされていますが、特に環境および飲料水中の NDMA の濃度については規制で指定される上限はほとんどありません。ただし、多くの国際、国内、および自治体機関では、飲料水中のニトロソアミンについて規制ガイドラインやアセスメントレベルを制定しています。カリフォルニア州では 10 ng/L (ppt) の通知レベルを設定しています。国際的には、2008 年に世界保健機関が飲料水の品質に関するガイドラインに NDMA を加えました。2010 年 3 月には、カナダ保健省が、飲料水中の NDMA の最大許容濃度を 0.04 µg/L と提案しました。



Agilent Technologies

US EPA (Environmental Protection Agency) は 2009 年 10 月時点で、NDMA を含む 5 種類のニトロソアミンを汚染物質候補リストに入れています。このリストは飲料水の優先汚染物質のリストであり、EPA はこれらについて規制が必要かどうか検討する予定です。EPA は、固相抽出と、大量注入および化学イオン化タンデム質量分析装置 (MS/MS) を使用したキャピラリカラムガスクロマトグラフィによって飲料水中のニトロソアミンを測定するためのメソッド 521 を確立しました。このアプリケーションノートでは、大量注入や MS/MS を使用せずに、メソッド 521 で規定された LOD をほぼ 1 桁上回る 5977A シリーズ GC/MSD システムの分析について説明します。

## 実験方法

### 標準および試薬

標準および溶媒は市販のものを購入し、Agilent 7696A サンプル前処理ワークベンチを使用して塩化メチレンで作業用標準を前処理し、検量線を作成しました。

### 装置

このメソッドは、マルチモード注入口 (MMI) を使用し、ポジティブ化学イオン化 (PCI) モードの 5977A シリーズ GC/MS および Agilent 7890B ガスクロマトグラフで開発しました。表 1 に機器の条件を示します。

### サンプル前処理

0.5 L の水サンプルを、EPA メソッド 521 に記載された手順と類似した固相抽出 (SPE) 手順を使用して抽出しました。サンプル前処理の前に NDMA-d6 をサロゲートとしてサンプルに追加し、抽出効率を確認しました。対象化合物を塩化メチレン中で SPE カラムから溶出し、室温における穏やかな窒素ガスを使用して 1 mL まで体積を減少させました。最終的な濃度係数は 500 倍でした。次に、NDPA-d14 を内部標準として加えました。

### 取り込みパラメータ

使用した取り込みパラメータを表 2 に示します。

表 1. Agilent 7890B/ 5977A GC/MSD の条件

GC 分析条件	
分析カラム	VF-624ms 20 m × 0.15 mm、 0.84 μm (p/n CP9100)
注入口温度	250 °C
注入モード	スプリットレス
注入量	2 μL
ライナ	低圧力損失、ウルトライナートライナ、 ガラスウール入り (p/n 5190-2295)
流量	定流量、1 mL/min
オープンプログラム	35 °C で 4 分間 10 °C/min で 35~195 °C 15 °C/min で 195~240 °C 240 °C で 2 分間保持
キャリアガス	He
トランスファーライン温度	280 °C
PCI MS 条件	
溶媒待ち時間	8.5 分
取り込みモード	フルスキャンモード、 <i>m/z</i> 40~200、 シングルイオンモニタリング (SIM)
ゲイン係数	1
CI ガス流量	メタン 20 %
エクストラクタイオン源温度	300 °C
四重極温度	150 °C

表 2. Agilent 5977A シリーズ GC/MSD システムの取り込みパラメータ

ニトロソアミン	RT (分)	対象イオン	クオリファイイオン
N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)	9.97	75	115
重水素化 N-ニトロソジメチルアミン (NDMA-d6)	9.95	81	121
N-ニトロソメチルエチルアミン (NMEA)	11.68	89	129
N-ニトロソジエチルアミン (NDEA)	13.02	103	131
N-ニトロソピロリジン (NPYR)	16.06	131	159
N-ニトロソジ-n-プロピルアミン (NDPA)	16.43	101	141
重水素化 N-ニトロソジ-n-プロピルアミン (NDMA-d14)	15.94	145	173
N-ニトロソピベリジン (NPIP)	16.97	115	143
N-ニトロソジ-n-ブチルアミン (NDBA)	19.03	159	187

## 結果と考察

### メソッドの実行

塩化メチレン中の標準を使用して 0.5~50 ppb の範囲で作成した検量線は高い直線性を示し、0.9985 以上の相関係数 ( $R^2$ ) が得られました。6 種類のすべてのニトロソアミンの平均  $R^2$  値は 0.9992 となりました (図 1)。Agilent 7696A サンプル前処理ワークベンチなどの自動化を使用して標準を前処理することにより、再現性の高い  $R^2$  値が得られます。

0.5 ppb における標準偏差の 3.3 倍と定義される LOD を、7 回の繰り返しを使用して塩化メチレン中の標準について測定しました。この値は 0.018~0.166 ppb となりました。EPA により LOD の 10 倍と定義される定量下限 (LOQ) は 0.187~1.662 ppb でした (表 3)。

これらの LOD 値をメソッド 521 にリストされた値と比較しました。いずれも測定時の濃度は 500 倍濃縮後で、元のサンプルと等価の濃度です。メソッド 521 に必要な 20  $\mu$ L ではなく 2  $\mu$ L の注入を使用したにもかかわらず、5977A シリーズ GC/MSD システムで測定された LOD は 1.9~11 倍小さくなりました (表 4)。この結果、

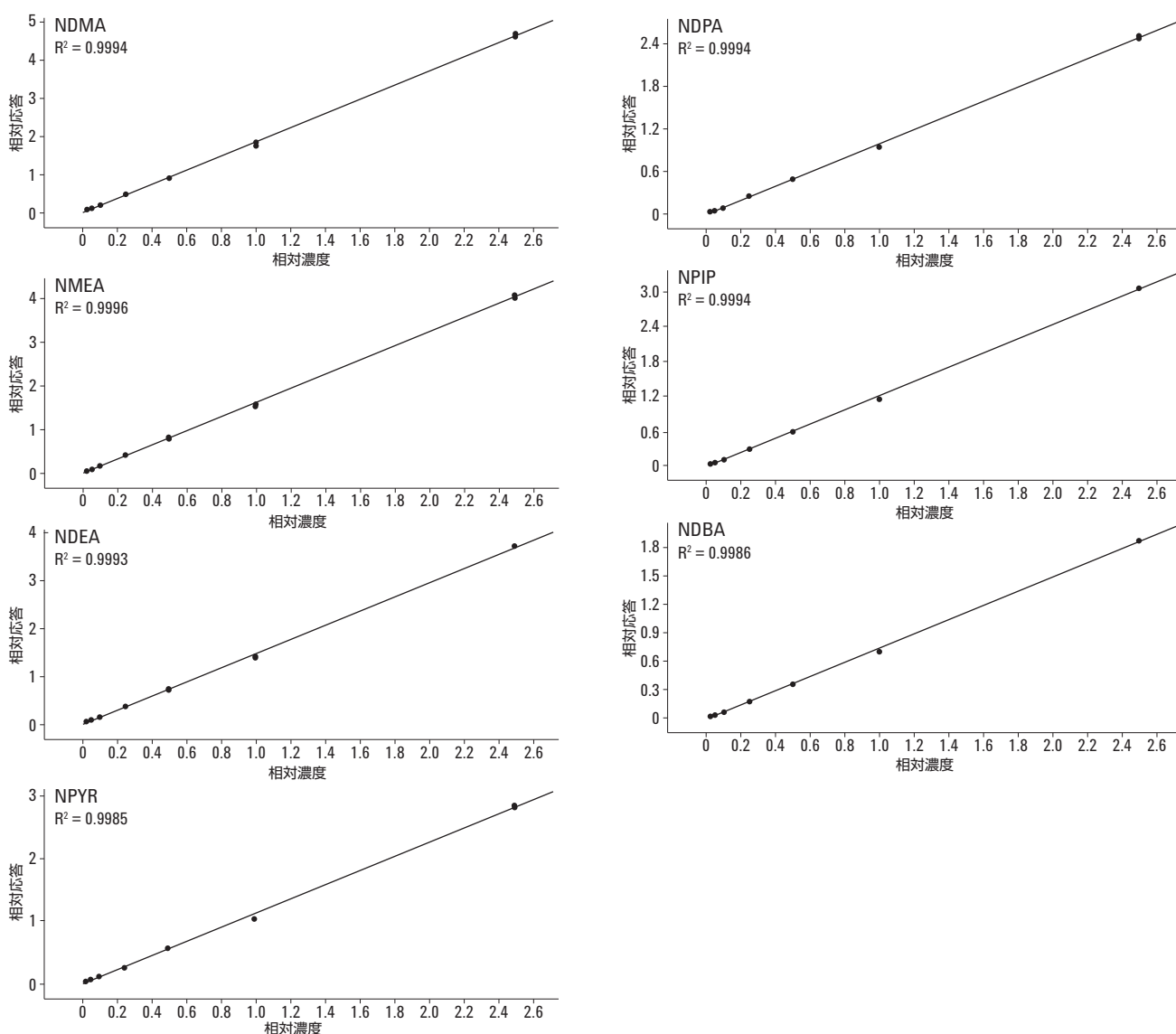


図 1. 塩化メチレン中のニトロソアミン標準の検量線: 0.5、1、2、5、10、および 50 ppb

表 3. 塩化メチレン中のニトロソアミン標準の LOD および LOQ (ppb) :

	繰り返し数							SD	LOD (SD*3.3)	LOQ (LOD*10)
	1	2	3	4	5	6	7			
NDMA*	0.789	0.788	0.794	0.800	0.784	0.786	0.784	0.006	0.019	0.187
NMEA	0.736	0.733	0.717	0.727	0.719	0.739	0.726	0.008	0.028	0.275
NDEA	0.793	0.804	0.793	0.798	0.805	0.791	0.798	0.006	0.018	0.182
NPYR	0.774	0.802	0.780	0.729	0.798	0.856	0.805	0.038	0.133	1.330
NDPA	0.890	0.826	0.833	0.800	0.953	0.868	0.861	0.050	0.166	1.662
NPIP	0.846	0.814	0.857	0.846	0.860	0.824	0.846	0.017	0.057	0.572
NDBA	0.998	1.026	0.969	1.002	1.023	0.978	1.084	0.038	0.126	1.263

\* 対象化合物の濃度 0.5 ppb

SD : 標準偏差

LOD : 検出下限

LOQ : 定量下限

メソッド 521 で使用するタンデム質量分析装置 (MS/MS) と比較して、シングル四重極およびシングルイオンモニタリングでは感度が向上しました。

## 結論

わずか 2 µL の注入とメタンを使用した PCI で、Agilent 5977A シリーズ GC/MSD システムは、EPA メソッド 521 で規定された LOD を下回る LOD で ppt 未満の水中ニトロソアミンを検出するために必要な感度、再現性、信頼性を提供します。

## 詳細

これらのデータは一般的な結果を示したものです。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

表 4. メソッド 521 との LOD の比較

	EPA 521 メソッド		Agilent 5977A シリーズ GC/MSD システム	
	500 倍濃縮後 (ppb)	等価のサンプル濃度 (ppt)	500 倍濃縮後 (ppb)	等価のサンプル濃度 (ppt)
NDMA	0.14	0.28	0.019	0.038
NMEA	0.14	0.28	0.028	0.050
NDPA	0.16	0.32	0.166	0.332
NDEA	0.13	0.26	0.018	0.036
NPYR	0.175	0.35	0.133	0.260
NPIP	0.33	0.66	0.057	0.114
NDBA	0.18	0.36	0.126	0.252

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Printed in Japan

February 12, 2013

5991-1970JAJP



Agilent Technologies