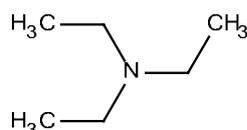


トリエチルアミン

Triethylamine

【対象物質の構造】



CAS 番号：121-44-8

分子式：C₆H₁₅N【物理化学的性状】¹⁾

	分子量	融点 ()	沸点 ()	蒸気圧 (kPa)	水溶解度 (g/100 mL)	log P _{ow}
トリエチル アミン	101.2	-115	89	7.2 (20)	17	1.45

出典：1) 国際化学物質安全性カード

【毒性、用途等】

毒性情報²⁾

動物種	経路		致死量
ラット	経口	LD ₅₀	460 mg/kg
マウス	経口	LD ₅₀	546 mg/kg
ラット	吸入	LC _{Lo}	1000ppm [4140 mg/m ³] (4 hr)
マウス	吸入	LC ₅₀	6000 mg/m ³
モルモット	吸入	LC _{Lo}	1000ppm [4140 mg/m ³] (4 hr)
ウサギ	経皮	LD ₅₀	570 μL/kg

用途³⁾： 輸出、中間物、洗剤等、殺虫剤殺菌剤等、接着剤、希釈剤、その他添加剤、樹脂用添加剤、電池、蓄電池、その他電子材料等製品

出典：2) US National Institute for Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) Database.

3) 国立環境研究所化学物質データベース(<http://db-out.nies.go.jp/kis-plus/>)

§1 分析法

(1) 分析法の概要

固相カートリッジ (Sep-Pak Plus C8) に大気試料を 0.7 L/min で 24 時間通気して、対象物質を捕集する。高純度窒素ガスを通して乾燥した後、メタノール-酢酸エチル (1:1) で大気捕集の逆方向から溶出 (Backflush) し、最初の 2 mL を採る。得られた試験液に内標準物質を添加して GC/MS で分析する。なお、本分析法ではトリエチルアミンのほか、その塩の一部 (塩酸塩等) がトリエチルアミンとして定量される。

(2) 試薬・器具

【試薬】

トリエチルアミン：東京化成製試薬特級

トリエチルアミン- d_{15} ：CDN Isotopes 社製 98%以上

メタノール：関東化学工業製残留農薬試験用

酢酸エチル：関東化学工業製残留農薬試験用

炭酸ナトリウム：和光純薬工業製試薬特級 (注 1)

【器具】

固相カートリッジ：Waters 社製 Sep-Pak Plus C8 (400 mg)

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

固相カートリッジ (Sep-Pak Plus C8) をメタノール 5 mL で洗浄した後、高純度窒素ガスを流して乾燥させる。これをポンプに取り付け、0.7 L/min 程度の流量 (注 2) で大気を 24 時間捕集する。捕集後は密栓して持ち帰り、高純度窒素ガスを 30 分通気して乾燥し、再び密栓して分析時まで冷暗所で保管する (注 3)。

【試験液の調製】

試料採取した固相カートリッジのポンプ接続側に注射筒をつけ、メタノール - 酢酸エチル (1:1) で大気捕集の逆方向から溶出 (Backflush) し、最初の溶出液 2 mL を採る。内標準液 (トリエチルアミン- d_{15} 10.0 $\mu\text{g/mL}$) 10 μL を添加し GC/MS 用試験液とする。

【空試験液の調製】

試料を採取していない固相カートリッジについて、【試験液の調製】と同様の操作をしたものを空試験液とする。

【標準液の調製】

トリエチルアミンの 1000 mg 程度を正確に秤り取り、メタノールに溶かし 100 mL メスフラスコで定容してトリエチルアミン標準原液(10000 µg/mL)とする。この溶液をメタノールで希釈して 1.00 ~ 10.0 µg/mL 程度の標準液を調製する。

トリエチルアミン-*d*₁₅ の 100 mg を秤り取りメタノールに溶かして 1000 µg/mL の内標準原液を調製し、これを希釈して 10.0 µg/mL 内標準液を調製する。

メタノール-酢酸エチル (1 : 1) (注 4) 1 mL にトリエチルアミン標準液を添加して 5.00 ~ 200 ng/mL に調製し (5.00 ng/mL の場合 1.00 µg/mL 標準液を 5 µL 添加する等)、10.0 µg/mL 内標準液を 5 µL 添加して、検量線用標準液とする。

分析カラムを「炭酸ナトリウム処理した DB-1」としているが、トリエチルアミンのように極性の大きい物質への適用には問題がある。H25調査において、複数の分析機関が DB-1 では測定が安定せずアミン用カラム (CP-Sil8 CB for amines (Agilent)) を採用し良好な結果を得ている。(2014年度精査等検討会コメント)

【測定】

〔GC/MS 条件〕

装置	: GC; Agilent 社製 HP6890	MS; Agilent 社製 HP5973MSD
分析カラム	: DB-1 (0.32 mm×30 m×3.0 µm) (注 5) に炭酸ナトリウム飽和メタノールを注入して昇温したもの (注 6)	
カラム温度	: 40 (1 分) → 10 /分 → 100 → 30 /分 → 280 (1 分) (注 7)	
注入口温度	: 150	
キャリアーガス	: ヘリウム (2 mL/分)	
注入量	: 1 µL	
注入方法	: スプリットレス (1 分)	
インターフェイス温度	: 230	
イオン源温度	: 230	
イオン化法	: EI	
測定モード	: SIM	
モニターイオン	: トリエチルアミン	101 (定量)、86 (確認)
	: トリエチルアミン- <i>d</i> ₁₅	116 (内標準)

〔検量線〕

検量線用標準液 1 µL を GC/MS に注入して分析し、得られたピーク面積からトリエチルアミンと内標準物質 (トリエチルアミン-*d*₁₅) のピーク面積比を求める。この面積比を標準液の濃度比に対してプロットし、検量線を作成する。

〔定量〕

調製した試験液 1 μL を GC/MS に注入して分析する。得られたピーク面積比から検量線に照らして対象物質と内標準物質の濃度比を求め、内標準物質の添加量を乗算して、固相カートリッジに含まれる対象物質の量を求める。

〔濃度の算出〕

固相カートリッジに含まれる対象物質の量 (K) は次式によって算出する。

$$K = R \times Q$$

R : 検量線から求めた対象物質濃度を内標準物質濃度で割った比

Q : 試験液に添加した内標準物質の量 (ng)

大気中の測定対象物質の濃度 (ng/m^3) は次式を用いて算出する。

$$C = ((K_s - K_b)/V) \times ((273+t)/(273+20)) \times (101.3/P)$$

K_s : 固相カートリッジから回収された対象物質の量

K_b : 固相カートリッジのブランク値

V : 試料量 (m^3)

t : 捕集時の平均気温 ()

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa)

〔装置検出下限 (IDL)〕(注 8)

本分析に用いた GC/MS の IDL を表 1 に示す。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (m^3)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/m^3)
トリエチルアミン	2.3	1	2	4.5

(n=7)

〔測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL)〕(注 9)

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す。

表2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (ng/m ³)	MQL (ng/m ³)
トリエチルアミン	1	2	8.0	21

(n=7)

注 解

- (注1) トリエチルアミンは GC キャピラリーカラムの活性点に非常に吸着しやすく、特に新品のカラムでは十分な感度が得られない場合があるため、カラムの処理剤として使用するもの((注5、6)参照)。
- (注2) 2L/分程度まで流量を増やしても問題なく捕集できた。
- (注3) 固相カートリッジの両端を密栓してアルミホイルで包み、チャック付きビニール袋に入れる。
- (注4) 溶媒によってピーク形状及び感度が大幅に異なることがあるため、標準液はメタノール-酢酸エチル(1:1)で調製し、固相カートリッジからの溶出もメタノール-酢酸エチル(1:1)とする。
- (注5) トリエチルアミンは GC カラムへの吸着性が非常に高く、膜厚の薄いものでは著しくテーリングするため、3 μm 以上のものを用いる。また、膜厚 3 μm のカラムでも、新しいカラムでは低濃度(50 ng/mL 程度以下)が検出されない場合や、実試料で(マトリクスの影響により)トリエチルアミン及び内標準ともにピークが出ない場合がある。そのため(注6)によりカラムの処理を行う。
- (注6) カラムを GC に取り付けた後、炭酸ナトリウム飽和メタノール(メタノールに炭酸ナトリウムを適量加えよく振とう混和した後、一晚放置した上澄液)1 μL を注入し分析時と同様の昇温を行う。この操作は1回行えばよく、MS への影響は大きくないと考えられるが、可能であれば MS につながずに処理することが望ましい。また、炭酸ナトリウム処理したカラムは他の物質の分析には使用できない可能性が高いため、使用後は他のカラムと区別しておく。
- (注7) 実試料ではマトリクスがカラムに残って、次の試験液のピーク形状が悪くなることもあるため、高温(280 程度)まで昇温する。
- (注8) 本分析法による IDL を環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って算出した。算出結果を表 3 に、測定時のクロマトグラムを図 1 に示す。

表 3 IDL の算出結果

物質名	トリエチルアミン
試料量 (m ³)	1
最終液量 (mL)	2.0
注入液濃度 (ng/mL)	10.0
装置注入量 (μL)	1.0
結果 1 (ng/mL)	7.97
結果 2 (ng/mL)	9.42
結果 3 (ng/mL)	9.01
結果 4 (ng/mL)	8.53
結果 5 (ng/mL)	9.39
結果 6 (ng/mL)	9.64
結果 7 (ng/mL)	9.04
平均値	8.999
標準偏差	0.580
IDL (ng/mL)	2.3
IDL 試料換算値 (ng/m ³)	4.5
S/N 比	14
CV (%)	6.5

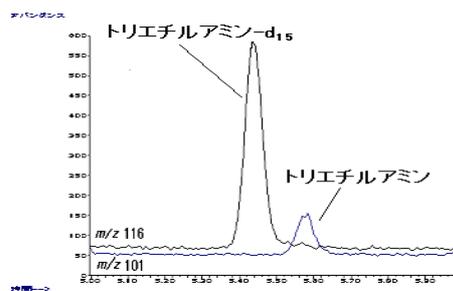


図 1 IDL 測定時のクロマトグラム
トリエチルアミン 10 ng/mL トリエチルアミン-d₁₅ 50 ng/mL

(注 9) 本分析法による MDL 及び MQL を「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って算出した。固相カートリッジを 7 つ用意し、それぞれに対象物質を添加して大気捕集し、上述の方法に沿って測定した。算出結果を表 4 に、測定時のクロマトグラムを図 2 に示す。

表4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	トリエチルアミン
試料量 (m ³)	1
標準添加量 (ng)	20
試料換算濃度 (ng/m ³)	20
最終液量 (mL)	2
注入液濃度 (ng/mL)	10
装置注入量 (μL)	1
操作ブランク (ng/m ³) * ¹	ND
無添加試験 (ng/m ³) * ²	ND
結果 1 (ng/m ³)	19.0
結果 2 (ng/m ³)	16.6
結果 3 (ng/m ³)	19.4
結果 4 (ng/m ³)	21.6
結果 5 (ng/m ³)	16.7
結果 6 (ng/m ³)	21.1
結果 7 (ng/m ³)	17.1
平均値	18.79
標準偏差	2.07
MDL (ng/m ³) * ³	8.0
MQL (ng/m ³) * ⁴	21
S/N 比	12
CV (%)	11.0

*1: 試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値 (n=3)

*2: MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n=2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

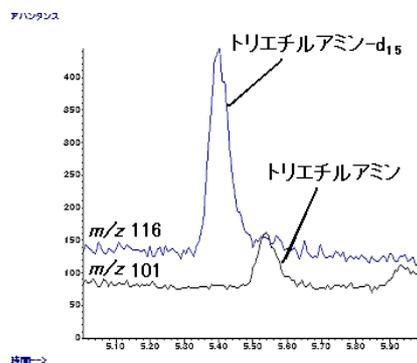


図2 MDL 測定時のクロマトグラム

トリエチルアミン 10 ng/mL トリエチルアミン-d₁₅ 50 ng/mL

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

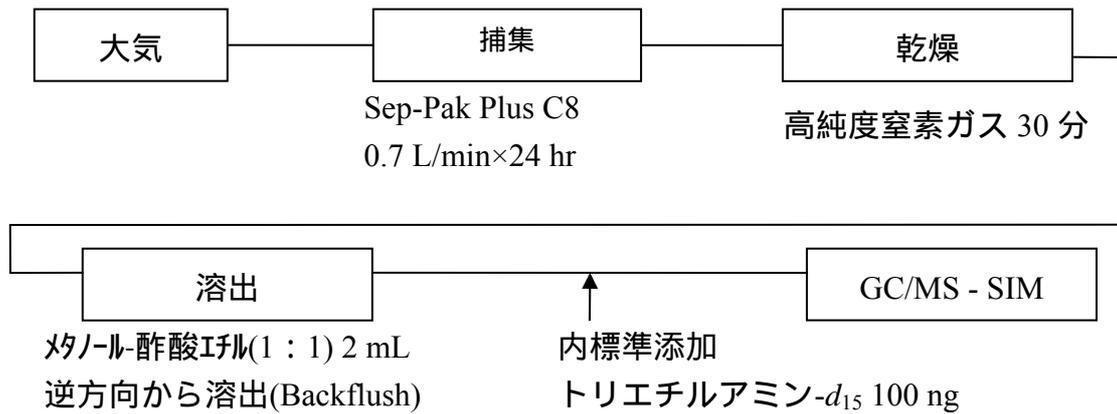


図3 分析法フローチャート

〔マススペクトル〕

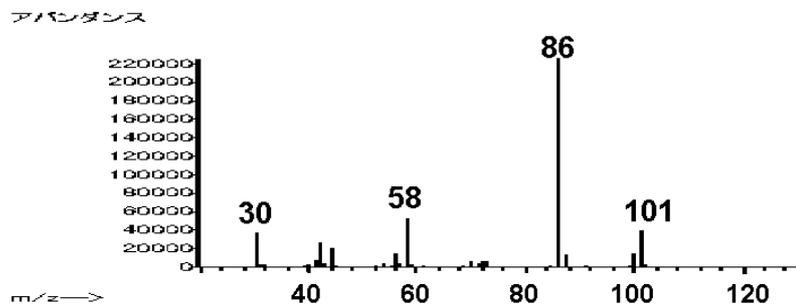


図4 トリエチルアミンのマススペクトル

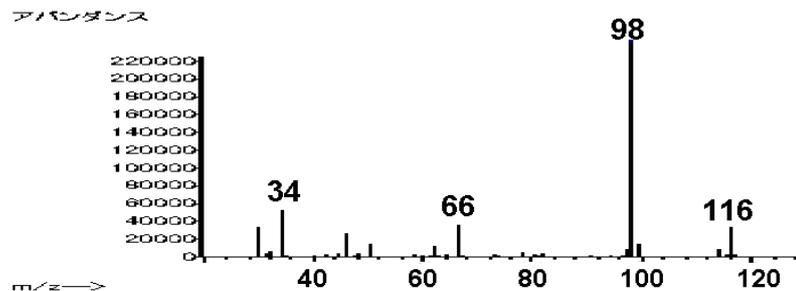


図5 トリエチルアミン-d₁₅のマススペクトル

〔検量線及びクロマトグラム〕

トリエチルアミン 0.005 - 0.20 ng の範囲で良好な検量線が得られた。検量線を図 6 に、検量線最低濃度のクロマトグラムを図 7 に示す。

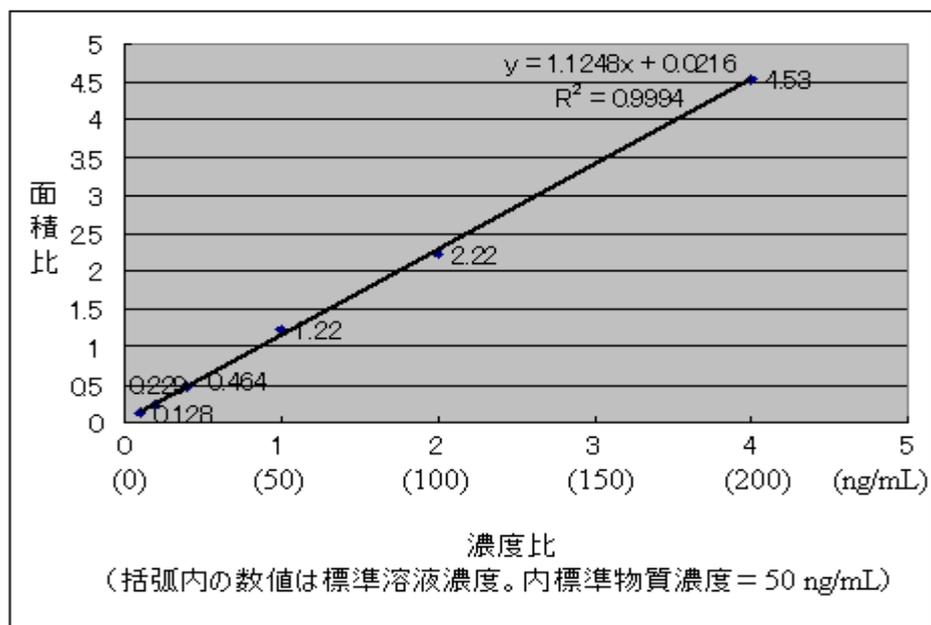


図 6 検量線 (濃度範囲 : 5 ng/mL ~ 200 ng/mL)

表 5 検量線作成用データ一覧

濃度比	応答値		応答比 (As/Ais)
	調査物質 (As) トリエチルアミン (m/z 101)	内標準物質 (Ais) トリエチルアミン-d ₁₅ (m/z 116)	
0.1	2989	23417	0.128
0.2	5193	22702	0.229
0.4	10000	21532	0.464
1.0	26516	21749	1.22
2.0	49371	22266	2.27
4.0	96642	21349	4.53

内標準物質濃度 : 50 ng/mL

確認イオンとした m/z 86は妨害ピークの出現が分析法に示唆され、複数の機関から妨害ピークありと報告があり、 m/z 100を確認イオンに追加した報告もあった。(2014年度精査等検討会コメント)

アバンドンス

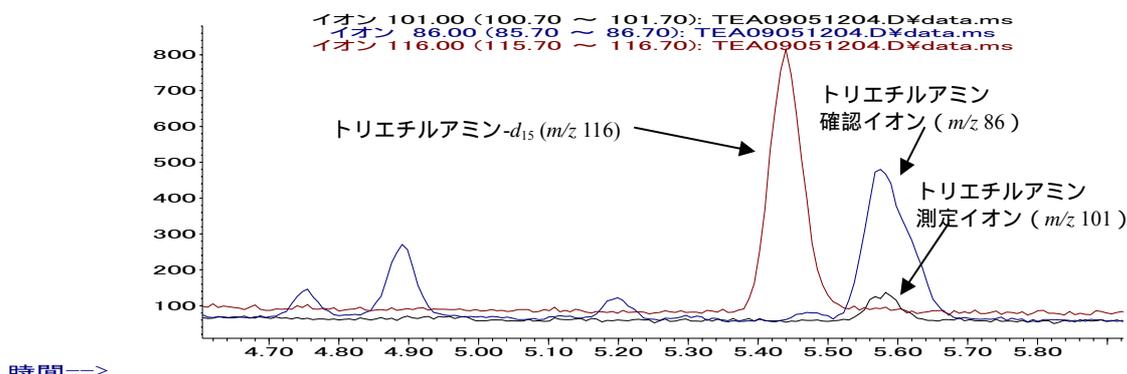


図7 検量線最低濃度 (0.005 ng) のクロマトグラム
(内標準物質濃度 (トリエチルアミン- d_{15}): 0.05 ng)

〔操作ブランク試験〕

Sep-Pak Plus C8 をメタノール 5 mL で洗浄し、高純度窒素ガスで乾燥したものをメタノール-酢酸エチル (1:1) で逆方向から溶出 (Backflush) し、最初の 2 mL を採り、内標準物質 100 ng を添加したものを操作ブランクとした。クロマトグラムを図 8 に示す。確認イオンである m/z 86 に溶媒由来の妨害ピークが認められたが、検出下限値と比較して十分小さいものであった (面積 1/10 程度)。

アバンドンス

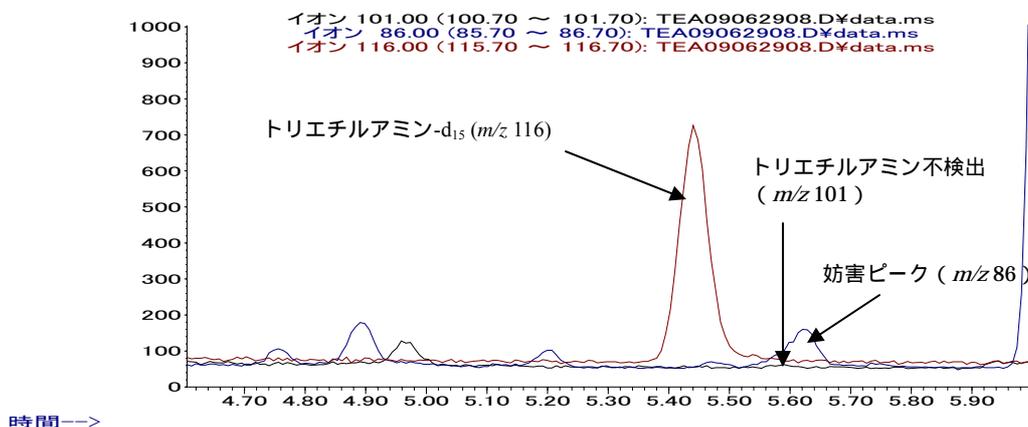


図8 操作ブランクのクロマトグラム

〔添加回収試験〕

【試料捕集方法】により処理をした固相カートリッジを用い、標準物質を添加したものと無添加のものについてそれぞれ【試料捕集方法】に従って環境大気を採取して、本分析法による測定を行い、その定量値の差から添加回収率を求めた。平均回収率は 89.1% と良好で、オゾン高濃度時や高温多湿時の回収率低

下も認められなかった。添加回収試験結果を表 6 に、クロマトグラムを図 9 に示す。

表 6 添加回収試験結果

試料	試料量 (m ³)	添加量 (ng)	検出量 (ng)	回収率 (%)
大気 (H21.6.1-2 戸畑観測局)	1.00	100	93.2	93.2
天気：晴、気温：18.4 - 27.8 、 平均湿度：50%、Ox 濃度：10-98ppb	1.00	100	95.1	95.1
	1.00	100	87.1	87.1
大気 (H21.6.12-13 戸畑観測局)	1.00	100	89.6	89.6
天気：晴、気温：23.1 - 29.9 、 平均湿度：67%、Ox 濃度：56-79ppb	1.00	100	95.4	95.4
大気 (H21.8.13-14 戸畑観測局)	1.00	100	76.1	76.1
天気：曇一時雨、気温：25.2 - 32.1 、 平均湿度：92%、Ox 濃度：16-46ppb	1.00	100	89.7	89.7
大気 (H21.12.22-23 西本町測定局)	1.00	100	95.5	95.5
天気：晴、気温：7.9 - 11.5 平均湿度：66%	1.00	100	80.4	80.4
平均回収率 (%)				89.1
相対標準偏差 (%)				7.8

無添加試料は全て不検出であった。

Ox 濃度は戸畑観測局、気温・湿度は北九州観測局のデータ

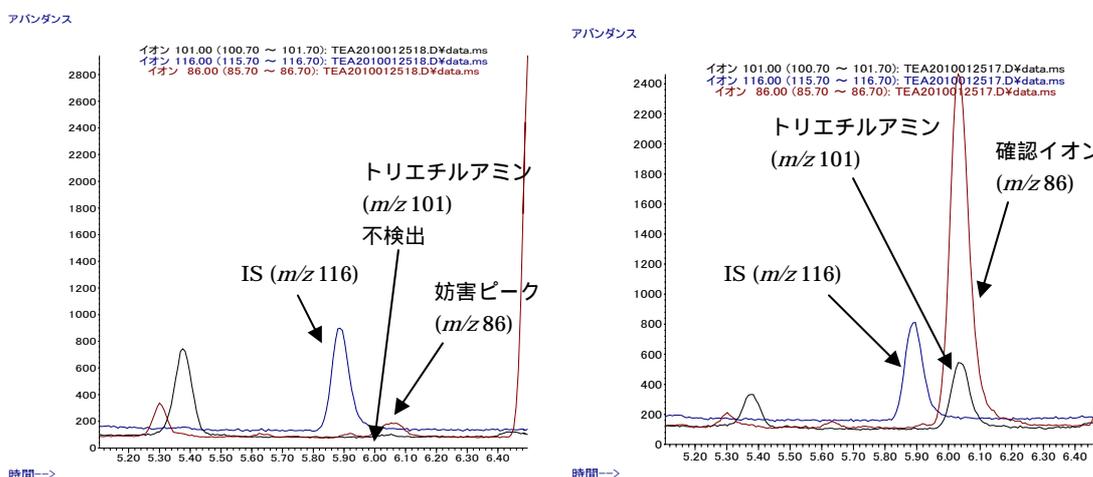


図 9 添加回収試験試料のクロマトグラム

(左) トリエチルアミン無添加、(右) トリエチルアミン 100 ng 添加

〔抽出液の保存性〕

【試料捕集方法】により処理をした固相カートリッジにトリエチルアミン 100 ng を添加し、【試料捕集方法】に従って大気捕集・乾燥した後、メタノール-酢

酸エチル（1：1）で逆方向から溶出した試験液を常温及び冷蔵保存し、当日～5週間後の濃度を測定した。結果は表 7 に示すとおり、冷蔵保存ではほとんど濃度の低下は認められなかった。

表 7 抽出液保存性試験結果

	当日分析	1週間後	2週間後	5週間後
常温	100	102	96.0	90.3
冷蔵	100	94.6	98.7	95.1

トリエチルアミン添加量は 100 ng。当日分析値を 100 として表示。

〔固相カートリッジでの保存性〕

【試料捕集方法】により処理をした固相カートリッジにトリエチルアミン 100 ng を添加し、【試料捕集方法】に従って大気捕集・乾燥した後、固相カートリッジを常温及び冷蔵保存し、当日～2ヶ月後の濃度を測定した。結果は表 8 に示すとおり、常温でも1ヶ月程度ではほとんど濃度の低下は認められなかった。

表 8 固相カートリッジ保存性試験結果

	当日分析	1週間後	2週間後	1ヶ月後	2ヶ月後
常温	100	99.3	100	88.4	78.4
冷蔵	100	-	-	-	88.3

トリエチルアミン添加量は 100 ng。当日分析値を 100 として表示。

〔GC キャピラリーカラムの検討〕

トリエチルアミンは、分析法検討のために十分使い込んだカラムと新品のカラム（いずれも DB-1（30 m×0.32 mm×3.0 μm））でピーク形状及び感度が大きく異なり、新品カラムでは、実際試料の測定ができない（シリンジスパイクのトリエチルアミン-*d*₁₅のピークも出なくなる）場合があることが分かった。そのため、新品のカラムでも本分析法の検出下限値がクリアできるように、カラムの前処理を検討したところ、炭酸ナトリウム飽和メタノール 1 μL を注入して通常の GC/MS 分析の昇温を行うことが非常に効果的であることがわかった。なお、高濃度トリエチルアミンの注入はほとんど効果がなかった。アンモニア・メタノール溶液（2 mol/L）100 μL を試験液に溶解して分析するとある程度改善されたが、炭酸ナトリウム飽和メタノールに比べるとピーク幅が広く若干のテーリングが残っていた。

図 10 及び 11 に炭酸ナトリウム飽和メタノール処理前と後のカラムで測定したトリエチルアミン標準品と大気試料のクロマトグラムを示す。

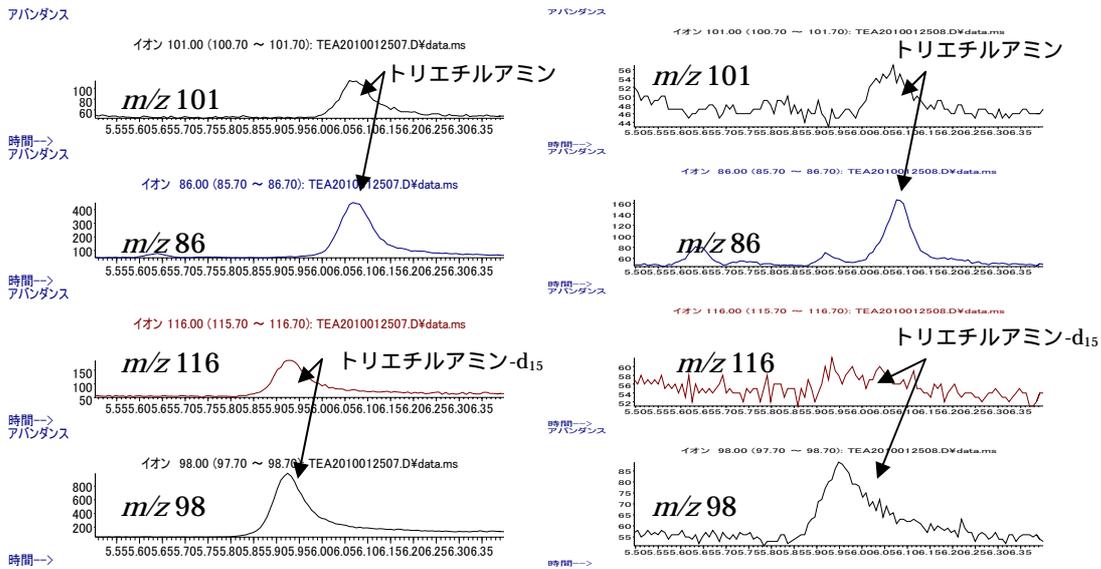


図 10 無処理カラムによる測定例

(左) トリエチルアミン標準液 (20 ng/mL、内標準 50 ng/mL)

(右) 大気試料 (西本町測定局) に標準添加 (100 ng) したものの (試験液に内標準 100 ng 添加)

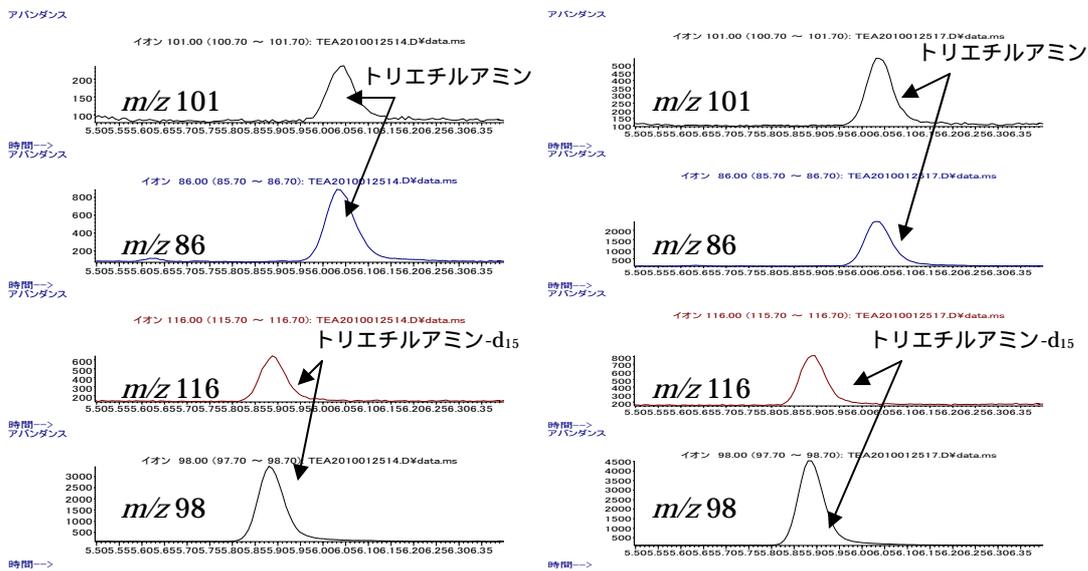


図 11 炭酸ナトリウム処理カラムによる測定例

(左) トリエチルアミン標準液 (20 ng/mL、内標準 50 ng/mL)

(右) 大気試料 (西本町測定局) に標準添加 (100 ng) したものの (試験液に内標準 100 ng 添加)

〔Sep-Pak C8 からの溶出試験〕

Sep-Pak C8 による溶出パターンを、メタノール-酢酸エチル(1:1)を用いて順方向及び逆方向(Backflush)で検討した結果、図 12 及び 13 のとおり、Backflush 抽出のほうが少量で溶出することが分かった。本分析法では 2 ml で Backflush による溶出とした。

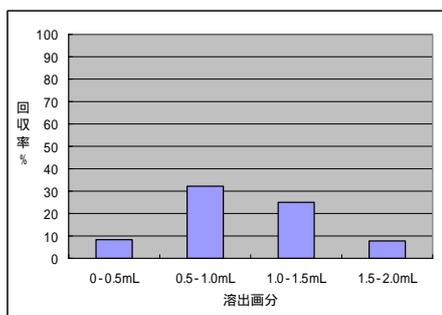


図 12 通常方向からの溶出

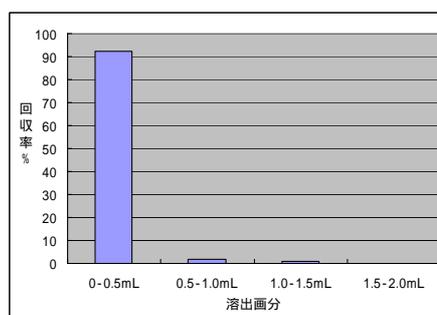


図 13 逆方向からの溶出(Backflush)

〔トリエチルアミン塩酸塩の影響〕

トリエチルアミンは大気中で塩酸塩等の形で存在している可能性があることから、市販のトリエチルアミン塩酸塩についてメタノール-酢酸エチル溶液を作製して GC/MS 分析を行ったところ、トリエチルアミンの保持時間にピークが確認され、トリエチルアミンとして検出されることが分かった。クロマトグラムを図 14 に示す。

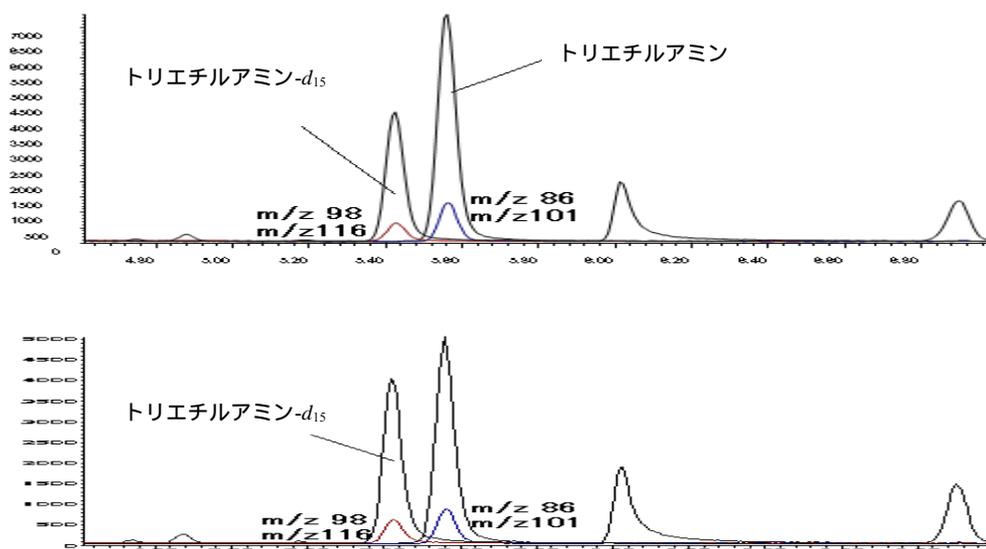


図 14 トリエチルアミン塩酸塩の GC/MS 測定結果

(上) トリエチルアミン : 0.1 ng (トリエチルアミン- d_{15} : 0.05 ng)

(下) トリエチルアミン塩酸塩 : 0.1 ng (トリエチルアミン- d_{15} : 0.05 ng)

また、トリエチルアミン塩酸塩を用いた添加回収試験を次のとおり行った。【試料捕集方法】により処理をした固相カートリッジにトリエチルアミン塩酸塩 100 ng を添加し、【試料捕集方法】に従って大気捕集・乾燥した後、【試験液の調製】の操作を行い、トリエチルアミンを測定した。その結果、表 9 に示すとおり、トリエチルアミン同様に良好な回収率が得られた。したがって、本分析法ではトリエチルアミン及びその塩類の一部（塩酸塩以外の塩については入手できなかったため回収率は不明）がトリエチルアミンとして定量されるものと考えられる。

表 9 トリエチルアミン塩酸塩 (TEA・HCl) 添加回収試験結果

	1 回目	2 回目
TEA・HCl 添加量 (ng)	100	100
回収率 (%)	89.9	101

〔環境試料の分析〕

北九州市内の一般大気観測局（戸畑観測局）及び自動車排ガス測定局（西本町測定局）において大気試料を採取し本分析法により測定したところ、戸畑で ND（8 ng/m³ 未満）～27 ng/m³（24 回のうち 3 回検出）、西本町で ND～35 ng/m³（4 回のうち 1 回検出）のトリエチルアミンが検出された。図 15 に測定例を示す。

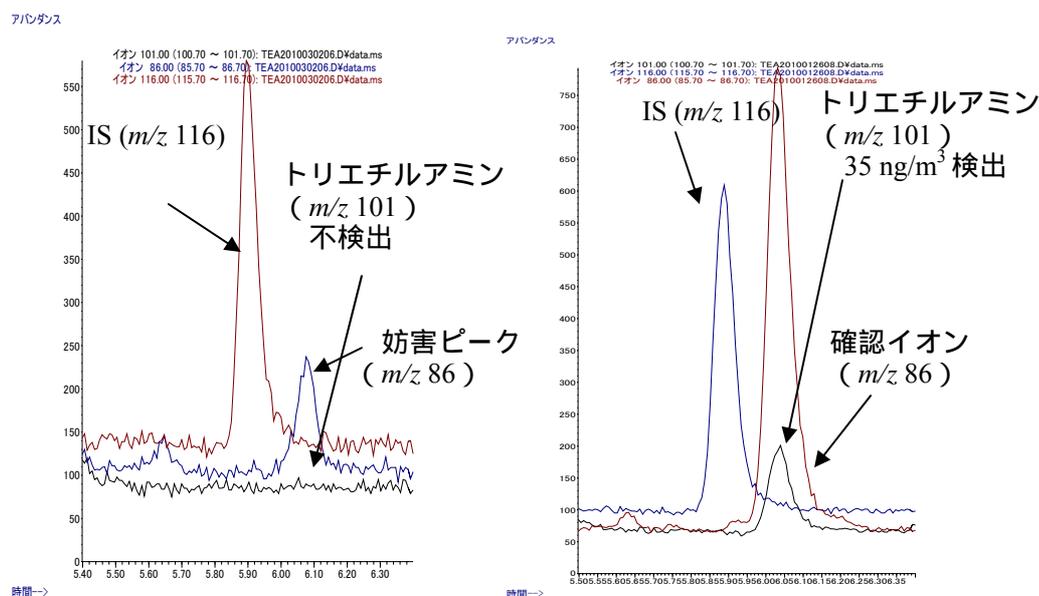


図 15 大気試料測定例

(左) 戸畑観測局 H22.2.9-10 採取、(右) 西本町測定局 H21.12.24-25 採取

【評価】

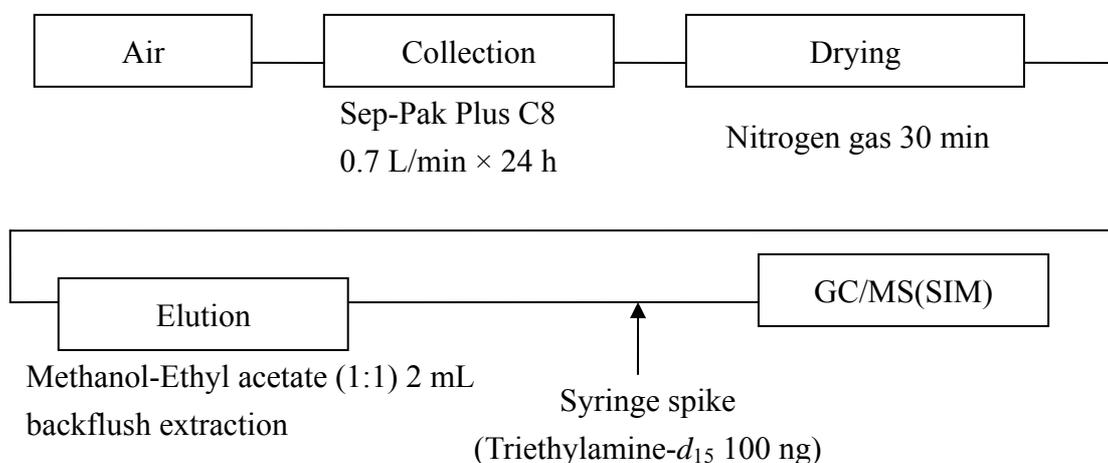
本分析法により、大気中のトリエチルアミンを定量下限 21 ng/ m³ で定量することが可能である。ただし、定量値には一部の塩（トリエチルアミン塩酸塩等）が含まれる。

【担当者連絡先】

所属先名称 : 北九州市環境科学研究所
所属先住所 : 〒804-0082 北九州市戸畑区新池 1-2-1
TEL : 093-882-0333 FAX : 093-871-2535
担当者名 : 寺師 朗子
E-mail : akiko_terashi01@city.kitakyuhu.lg.jp

Triethylamine

This method provides procedures for determination of triethylamine in air samples by gas chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM). An air sample is passed through a Sep-Pak Plus C8 cartridge column at a flow rate of 0.7 L/min for 24 hr. Adsorbed triethylamine is eluted with 2 mL of methanol-ethyl acetate (1:1), to which triethylamine- d_{15} is added as an internal standard. The eluate is determined by GC/MS-SIM, where GC/MS conditions are as follows; column: DB-1 (30 m \times 0.32 mm, 3 μ m), which may need pre-treatment by injecting 1 μ L of sodium carbonate saturated methanol in order to control adhesive nature of triethylamine, injection mode: splitless, monitor ions: m/z 101, 86 for triethylamine and 116 for IS (triethylamine- d_{15}). The method detection limit (MDL), the method quantification limit (MQL), the average of recoveries and RSD (n=9) were 8.0 ng/m³, 21 ng/m³, 89.1 %, and 7.8 %, respectively. Several tests using this method show that triethylamine concentrations in Kitakyushu ranges from ND (less than 8.0 ng/m³) to 35 ng/m³.



物質名	分析法フローチャート	備考
トリエチルアミン	<p>【大気】</p> <pre> graph LR A[大気] --> B[捕集 Sep-Pak Plus C8 0.7 L/min×24 h] B --> C[乾燥 高純度窒素ガス 30 分] C --> D[溶出 MeOH-AcOEt (1:1) 2mL] D --> E[GC/MS-SIM 測定] F[シリンジスパイク添加 (トリエチルアミン-d15 100 ng)] --> E </pre>	<p>分析原理： GC/MS-SIM</p> <p>検出下限値： 【大気】(ng/m³) 8.0</p> <p>分析条件： 機器 GCMS Agilent 6890/5973</p> <p>カラム DB-1 30 m×0.32 mm, 3.0 μm (必要に応じて炭酸トリウム飽和メタノールを注入する等、カラムの前処理を行う。)</p>