

エチルアミン

Ethylamine

IUPAC 名：アミノエタン

Aminoethane

別名：モノエチルアミン

Monoethylamine

ジエチルアミン

Diethylamine

別名：N-エチルエタンアミン

N-Ethylethaneamine

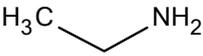
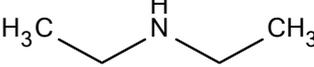
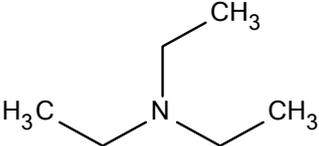
トリエチルアミン

Triethylamine

別名：N,N-ジエチルエタンアミン

N,N-Diethylethaneamine

【対象物質の構造】

物質名	エチルアミン	ジエチルアミン	トリエチルアミン
構造式			
CAS 番号	75-04-7	109-89-7	121-44-8
分子式	C ₂ H ₇ N	C ₄ H ₁₁ N	C ₆ H ₁₅ N

【物理化学的性状】

物質名	エチルアミン	ジエチルアミン	トリエチルアミン
[平均分子量]	45.08	73.14	101.19
[モライトビツク質量]	45.0578	73.0891	101.1204
[融点] °C ¹⁾	-80.5	-50.0	-115
[沸点] °C ²⁾	16.6	55.5	90.0
[密度] g/cm ³ ²⁾	0.689	0.7074	0.7255
[蒸気圧] mmHg (25°C) ³⁾	1050	237	68.5
[溶解性] g/L ⁴⁾	水 : 1000	水 : 1000	水 : 55
[log P _{ow}] (計算値) ¹⁾	-0.13	0.58	1.45
[pKa] ⁴⁾	10.63	11.09	10.78

【毒性、用途】

	エチルアミン	ジエチルアミン	トリエチルアミン
[実験動物に対する急性毒性情報] ラット(経口) LD ₅₀ ²⁾	400 mg/kg	540 mg/kg	460 mg/kg
[用途] ⁵⁾	医薬・染料中間体, ゴム薬品原料, 農薬 原料	医薬・染料中間体	医薬・染料・農薬・ 塗料原料

出典

- 1) Lide, D.R.,(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 84th Edition
- 2) Budavari, S.,(Ed), The Merck Index Ver.12:2
- 3) Carl L..Yaws: Handbook of Chemical Compound Data for Process Safty, Gulf Publishing Company
- 4) Philip H. Howard, William M. Meylan, Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals
- 5) 独立行政法人製品評価技術基盤機構ホームページ：化学物質総合情報提供システム(CHRIP)

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料にサロゲート内標準物質を添加した後、水酸化ナトリウムで塩基性にする。インピンジャーを用いたパージ&トラップ装置を用いて、加温及び窒素ガスを流すことにより、対象物質を揮発させ、20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液 (pH3.2) / アセトニトリル(1:9) 中に捕集し、その溶液を LC/MS-SIM(ESI+) で定量する。なお、対象物質としてエチルアミンの他、ジエチルアミン及びトリエチルアミンについても同時分析可能である。

(2) 試薬・器具

【試薬】

エチルアミン塩酸塩	: 東京化成工業(株)製 特級 (純度 98.0%)
エチル- <i>d</i> ₅ -アミン塩酸塩	: CDN Isotope 製 (純度 99.5%)
ジエチルアミン塩酸塩	: 和光純薬工業製 特級 (純度 97.0%)
トリエチルアミン塩酸塩	: 和光純薬工業製 一級 (純度 97.0%)
アセトニトリル	: 和光純薬工業製 LCMS 用
メタノール	: 和光純薬工業製 LCMS 用
精製水	: Milli-Q 水
ぎ酸	: 和光純薬工業製 LCMS 用
水酸化ナトリウム	: 和光純薬工業製 特級
1 mol/L ぎ酸アンモニウム溶液	: 和光純薬工業製 HPLC 用
25%アンモニア水	: 和光純薬工業製 特級

【試薬の調製】

〔100 mmol/L ぎ酸溶液〕

ぎ酸 4.6 g を分取し、精製水を加えて 1000 mL にする。

〔100 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液〕

1 mol/L ぎ酸アンモニウム溶液 100 mL を分取し、精製水を加えて 1000 mL にする。

〔100 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)〕

100 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液 200 mL に 100 mmol/L ぎ酸溶液 500 mL を加えた後、pH を測定する。pH3.2 でない場合は、pH3.2 になるようにそのどちらかの溶液を加える。

[20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)]

100 mmol/L ぎ酸アンモニウム(pH3.2) 200 mL に精製水を加えて 1000 mL にする。

[20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)/アセトニトリル(1:9)]

20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2) 100 mL にアセトニトリル 900 mL を加える。

【標準液の調製】

[標準液]

エチルアミン塩酸塩 90.4 mg を正確に量り取り、アセトニトリル/精製水(9:1) 50 mL に溶解し、エチルアミン 1000 µg/mL の標準原液とする。

ジエチルアミン塩酸塩 74.9 mg を正確に量り取り、アセトニトリル/精製水(9:1) 50 mL に溶解し、ジエチルアミン 1000 µg/mL の標準原液とする。

トリエチルアミン塩酸塩 68.0 mg を正確に量り取り、アセトニトリル/精製水(9:1) 50 mL に溶解し、トリエチルアミン 1000 µg/mL の標準原液とする。

[サロゲート内標準液]

エチル-*d*₅-アミン塩酸塩 86.4 mg を正確に量り取り、アセトニトリル/精製水(9:1) 50 mL に溶解し、エチル-*d*₅-アミン 1000 µg/mL のサロゲート内標準原液とする。1000 µg/mL のサロゲート内標準原液を 20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)/アセトニトリル(1:9)で希釈して 1.00 µg/mL のサロゲート内標準液とする。

[検量線用標準液]

エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンの 1000 µg/mL 標準原液をそれぞれ 10 : 8 : 2 の割合で分取し、20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)/アセトニトリル(1:9)で希釈して、エチルアミンについては 1.00 ~100 ng/mL、ジエチルアミンについては 0.800 ~80.0 ng/mL、トリエチルアミンについては 0.200 ~20.0 ng/mL の標準液を作成する。各濃度の標準液にはサロゲート内標準液を 10.0 ng/mL の濃度になるように加える。

【器具】

- インピンジャー・テフロン製(60 mL) : サンプラテック製
流量調節器 : 0.5 L/min を制御できるもの
インピンジャーを用いたパージ&トラップ装置 : 図 1 に示す。
メスフラスコ(50 mL)、マイクロピペット(10-100 µL)、(100-1000 µL)、共栓目

盛付遠心管（PP 製、15 mL）、LC オートサンプラー用バイアル瓶（PP 製）、テフロンチューブ

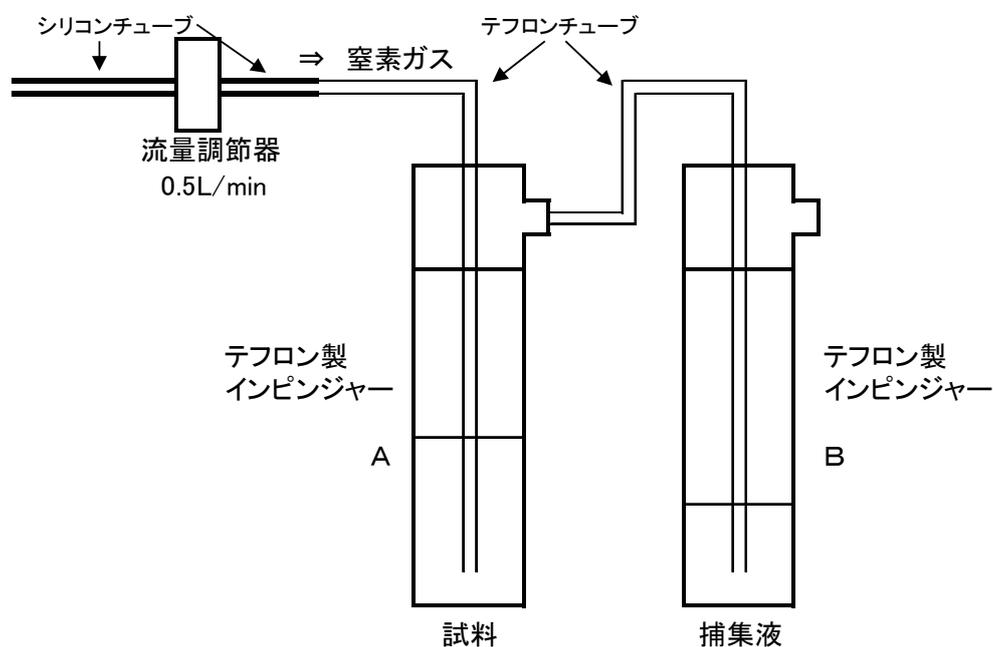


図1 インピンジャーを用いたパージ&トラップ装置

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】（注1）

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成28年3月）に従う。試料はポリプロピレン(PP)製容器に採取後、速やかに試験操作を行う。速やかに行えない場合は、冷暗所に保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料 25 mL をインピンジャーA に分取し、サロゲート（注2）としてエチル- d_5 -アミン 1.00 $\mu\text{g/mL}$ サロゲート内標準液を 0.100 mL 添加した後、塩化ナトリウム 7 g（海水の場合は 6.3 g）及び水酸化ナトリウムを 1 粒(0.3-0.5 g)加える（注3）。インピンジャーB には 20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)／アセトニトリル(1:9)10 mL を入れる。図1 に示したように接続し、あらかじめ、75-80°C に加温させておいたウォーターバスにインピンジャーA を浸し、インピンジャーB は室温のまま、窒素ガス（注4）を 0.5 L/min の流量で 40 分間通気する。その後、インピンジャーB 内の溶液を、PP 製のチップを付けたマイクロピペットを用いて、共栓目盛付遠心管(PP 製、15 mL)に移し、20 mmol/L ぎ酸アンモニウ

ム溶液(pH3.2)/アセトニトリル(1:9)を用いてインピンジャーB の内面を洗い込みながら、10 mL に定容したものを試験液とする。

【空試験液の調製】

試料水の代わりに精製水を用いて、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【測定】

〔LC/MS 測定条件〕 (注 5)

LC/MS 機器	: Waters 2695/ Quattro micro API
<u>LC</u>	
LC 機種	: Waters 2695
カラム	: Waters 製 XBridge Amide 2.1 mm × 150 mm, 3.5 μm
移動相	: 20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2) /アセトニトリル(1:9)
流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40°C
注入量	: 2 μL
シール洗浄液	: メタノール/精製水(1:1)
シリンジ洗浄液	: 0.1%ぎ酸含有メタノール/精製水(9:1) (注 6)

MS

MS 機種	: Waters Quattro micro API
キャピラリー電圧	: 3.0 kV
ソース温度	: 100°C
デゾルベーション温度	: 300°C
コーンガス量	: 50 L/Hr
デゾルベーション流量	: 350 L/Hr
イオン化法	: ESI-Positive
測定モード	: SIM (注 7)
モニターイオン	: エチルアミン (定量) m/z 46.0、(確認) m/z 47.3 : エチル- d_5 -アミン (定量) m/z 51.0 : ジエチルアミン (定量) m/z 74.0、(確認) m/z 75.3 : トリエチルアミン (定量) m/z 102.0、(確認) m/z 103.3
コーン電圧	: エチルアミン 20 V : エチル- d_5 -アミン 20 V

: ジエチルアミン 20 V
: トリエチルアミン 25 V

〔検量線〕

検量線用標準液 2 μL を LC/MS に注入し、エチルアミンについては、標準物質とサロゲート内標準の濃度比及び得られたピーク面積の比から検量線を作成する。また、ジエチルアミンとトリエチルアミンについては、標準物質の濃度と得られた面積との関係から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 2 μL を LC/MS に注入し、エチルアミンについては、対象物質とサロゲート内標準の面積比から、エチルアミンの検出量を求める。また、ジエチルアミンとトリエチルアミンについては、得られた対象物質の面積から検出量を求める。

〔濃度の算出〕

エチルアミンの試料水中濃度 C (μg/L) は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q / V$$

R : 検量線から求めたサロゲート内標準物質濃度に対する対象物質濃度の比

Q : 試料中に添加したサロゲート内標準物質の量(μg)

(= 添加するサロゲート内標準液の濃度 (μg/μL) × 添加するサロゲート内標準液の容量 (μL))

V : 試料の分取量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 0.1(\mu\text{g})$$

(= 添加サロゲート内標準液の濃度 (0.001 μg/μL) × 添加サロゲート内標準液の容量 (100 μL))

$$V = 0.025 (\text{L})$$

即ち、

$$C = R \times 0.1 / 0.025 (\mu\text{g/L})$$

$$= R / 0.25 (\mu\text{g/L})$$

である。

ジエチルアミン及びトリメチルアミンの試料水中濃度 C ($\mu\text{g/L}$)は次式により算出する。

$$C = A \cdot B / V / 1000$$

A : 検出濃度 (ng/mL)

B : 最終液量 (mL)

V : 試料の分取量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$B = 10 \text{ (mL)}$$

$$V = 0.025 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = A / 2.5 \text{ (}\mu\text{g/L)}$$

である。

〔装置検出下限値(IDL)〕

本分析に用いた LC/MS の IDL を表 1 に示す (注 8)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料水	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 ($\mu\text{g/L}$)
エチルアミン	0.44	海水	0.0250	10.0	0.18
ジエチルアミン	0.36 0.33	海水	0.0250	10.0	0.13
トリエチルアミン	0.063 0.060	海水	0.0250	10.0	0.024

(2023/10/26訂正)

〔測定方法における検出下限値 (MDL)及び定量下限値 (MQL)〕

本測定方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す (注 9)。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料水	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)
エチルアミン	海水	0.0250	10.0	0.30	0.78
ジエチルアミン	海水	0.0250	10.0	0.20	0.51
トリエチルアミン	海水	0.0250	10.0	0.068	0.18

注 解

- (注1) ガラス製の器具・容器にはエチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンが吸着する可能性があるため、ポリプロピレン製またはポリエチレン製などの容器に採水する。
- (注2) サロゲートとして、エチル-*d*₅-アミン、ジエチル-*d*₁₀-アミン及びトリエチル-*d*₁₅-アミンを用いることができないかについて検討を行ったところ、ジエチル-*d*₁₀-アミン及びトリエチル-*d*₁₅-アミンからそれぞれ native のジエチルアミン及びトリエチルアミンのピークが生じることがわかった。エチル-*d*₅-アミンについても高濃度では対象物質エチルアミンのピークが生じたので、比較的低濃度(最終溶液中で 10 ng/mL)とした。なお、LC/MS の機種、状態によっては濃度を変える必要がある。
- (注3) 水酸化ナトリウム濃度は 0.5 mol/L 程度となる。窒素通気中に配管につまりが生じるなど万一圧力が上がり、インピンジャーが外れ、液が飛び散ることの危険性も考えられる。従って窒素ガス通気中にはつまりが生じていないかなど、慎重に確認すると共に、万一のことを考えて、保護眼鏡を使用するなどの注意が必要である。
- (注4) 窒素ガスによる BL 値上昇が見られる可能性がある場合には、窒素ガスのラインに Waters 製 Oasis WCX Plus などの固相を接続し、精製することができる。純度 99.9995%高純度窒素を用いた場合には通例、BL 値の上昇は見られない。
- (注5) LC/MS の条件は、本測定に使用した機種 (Waters 製 Quattro micro API) 特有のものである。
- (注6) 20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)/アセトニトリル(1:9)を注入した場合でも、前に注入した溶液の影響を受け、S/N3 以上のトリエチルアミンのピークが生じる場合があった。シリンジに吸着している可能性が高いと考え、シリンジ洗浄液について検討した。シリンジ洗浄液をメタノール/精製水 (1:1) やメタノールとした場合にはその現象 (S/N3 以上のトリエチルアミンのピークが生じる) が続いたが、種々検討し 0.1% ぎ酸含有メタノール / 精製水(9:1) にすることにより、大幅に減少したので、その溶媒をシリンジ洗浄液として用いることとした。
- (注7) エチルアミンは SRM では良好な測定イオンを見出すことができないので、SIM で測定する。
- (注8) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って、表 3 のとおり算出した。また、図 2 に IDL 測定時のクロマトグラムを示す。

表3 IDLの算出結果

物質名	エチルアミン	ジエチル アミン	トリエチル アミン
試料量 (L)	0.0250	0.0250	0.0250
最終液量 (mL)	10.0	10.0	10.0
注入液濃度 (ng/mL)	1.50	1.20	0.300
装置注入量 (μL)	2.00	2.00	2.00
結果 1 (ng/mL)	1.53	0.994	0.421
結果 2 (ng/mL)	1.61	0.993	0.402
結果 3 (ng/mL)	1.39	1.101	0.384
結果 4 (ng/mL)	1.57	0.991	0.383
結果 5 (ng/mL)	1.28	1.049	0.375
結果 6 (ng/mL)	1.50	0.826	0.384
結果 7 (ng/mL)	1.43	1.000	0.389
平均値 (ng/mL)	1.473	0.9934	0.3911
標準偏差 (ng/mL)	0.114	0.0844	0.0155
IDL(ng/mL)*	0.44	0.33	0.060
IDL 試料換算値(μg/L)	0.18	0.13	0.024
S/N 比	6.9	9.2	8.8
CV(%)	7.7	8.5	4.0

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

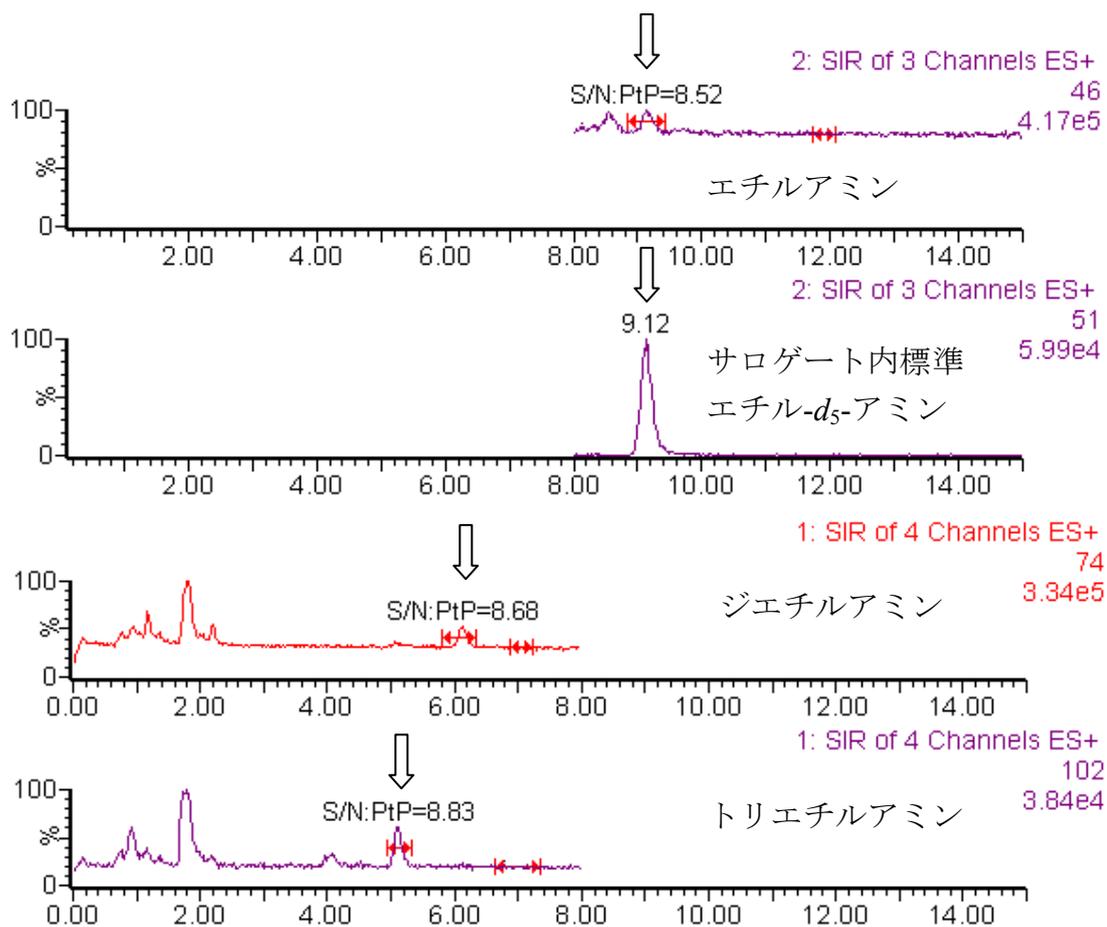


図2 IDL 測定時のクロマトグラム
 (エチルアミン 1.50 ng/mL、エチル-d₅-アミン 10.0 ng/mL、
 ジエチルアミン 1.20 ng/mL、トリエチルアミン 0.300 ng/mL)

(注9) MDL及びMQLは、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成28年3月)に従って、表4-1、表4-2のとおり算出した。また、図3にMDL測定時のクロマトグラムを示す。

表4-1 エチルアミンのMDL及びMQLの算出結果(海水)

物質名	エチルアミン	サロゲート 回収率(%)
試料	海水	-
試料量(L)	0.0250	-
標準添加量(μg)	0.0250	-
試料換算濃度(μg/L)	1.00	-
最終液量(mL)	10.0	-
注入液濃度(ng/mL)	2.50	-
装置注入量(μL)	2.00	-
操作ブランク(μg/L) ^{*1}	SN3未満 ^{*5}	(87) ^{*6}
無添加(μg/L) ^{*2}	SN3未満	(94)
結果1(μg/L)	0.784	(88)
結果2(μg/L)	0.760	(90)
結果3(μg/L)	0.828	(87)
結果4(μg/L)	0.999	(87)
結果5(μg/L)	0.823	(88)
結果6(μg/L)	0.807	(87)
結果7(μg/L)	0.815	(85)
平均値(μg/L)	0.8309	(87)
標準偏差(μg/L)	0.0779	
MDL(μg/L) ^{*3}	0.30	
MQL(μg/L) ^{*4}	0.78	
S/N比	7.1	
CV(%)	9.4	

*1 操作ブランク平均：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(n=2)

*2 無添加平均：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(n=3)

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

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

*5 結果の濃度はサロゲート補正後の値

*6 括弧内の数値はサロゲートの回収率

表 4-2 ジエチルアミン及びトリエチルアミンの MDL 及び MQL の算出結果 (海水)

物質名	ジエチルアミン	トリエチルアミン
試料	海水	海水
試料量(相当量) (L)	0.0250	0.0250
標準添加量 (μg)	0.0200	0.00500
試料換算濃度 (μg/L)	0.800	0.200
最終液量 (mL)	10.0	10.0
注入液濃度 (ng/mL)	2.00	0.500
装置注入量 (μL)	2.00	2.00
操作ブランク (μg/L) ^{*1}	SN3 未満	SN3 未満
無添加 (μg/L) ^{*2}	SN3 未満	SN3 未満
結果 1 (μg/L)	0.804 (100) ^{*5}	0.180 (90) ^{*5}
結果 2 (μg/L)	0.724 (91)	0.177 (89)
結果 3 (μg/L)	0.744 (93)	0.212 (106)
結果 4 (μg/L)	0.705 (88)	0.167 (84)
結果 5 (μg/L)	0.792 (99)	0.194 (97)
結果 6 (μg/L)	0.762 (95)	0.212 (106)
結果 7 (μg/L)	0.657 (82)	0.182 (91)
平均値 (μg/L)	0.7401 (92.5)	0.1891 (94.6)
標準偏差 (μg/L)	0.0511	0.0175
MDL(μg/L) ^{*3}	0.20	0.068
MQL(μg/L) ^{*4}	0.51	0.18
S/N 比	11	15
CV(%)	6.9	9.3

*1 操作ブランク平均: 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 (n=2)

*2 無添加平均: 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(n=3)

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

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

*5 括弧内の数値は対象物質の回収率(%)

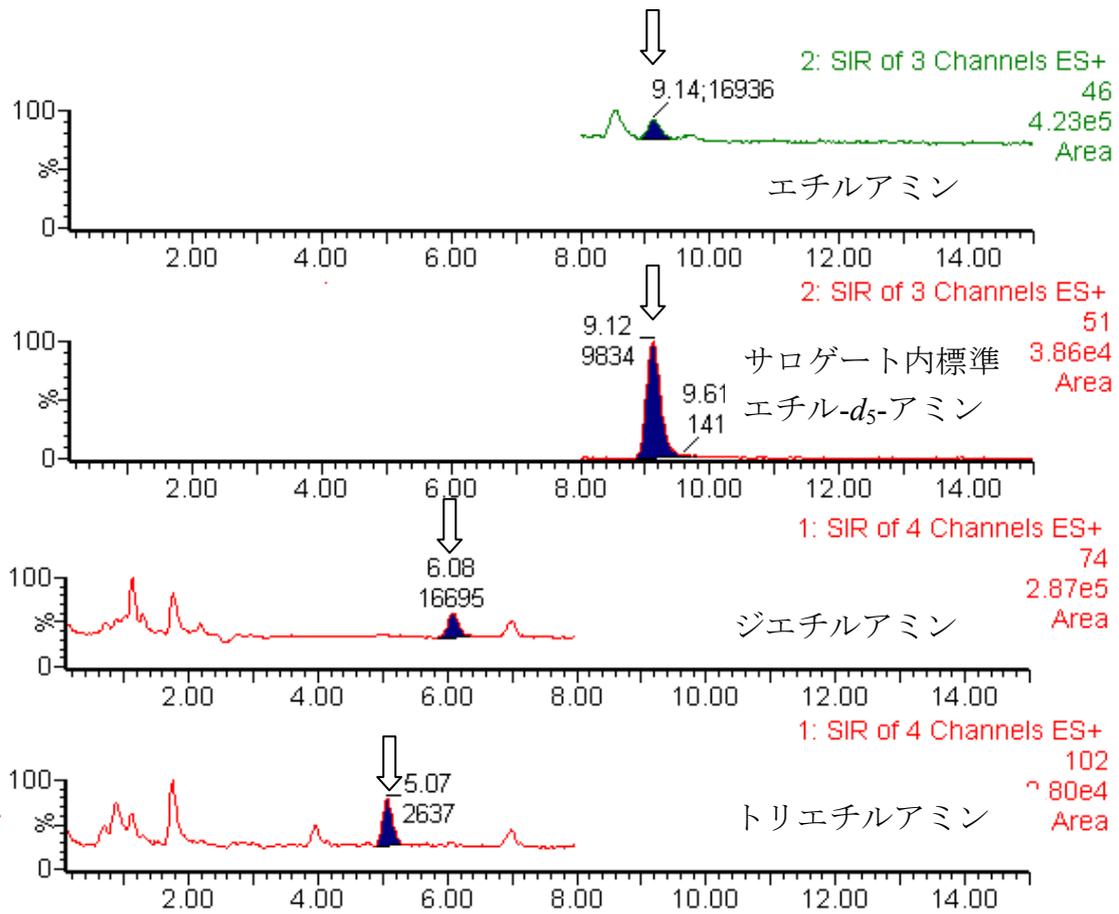


図3 MDL 測定時のクロマトグラム (海水)

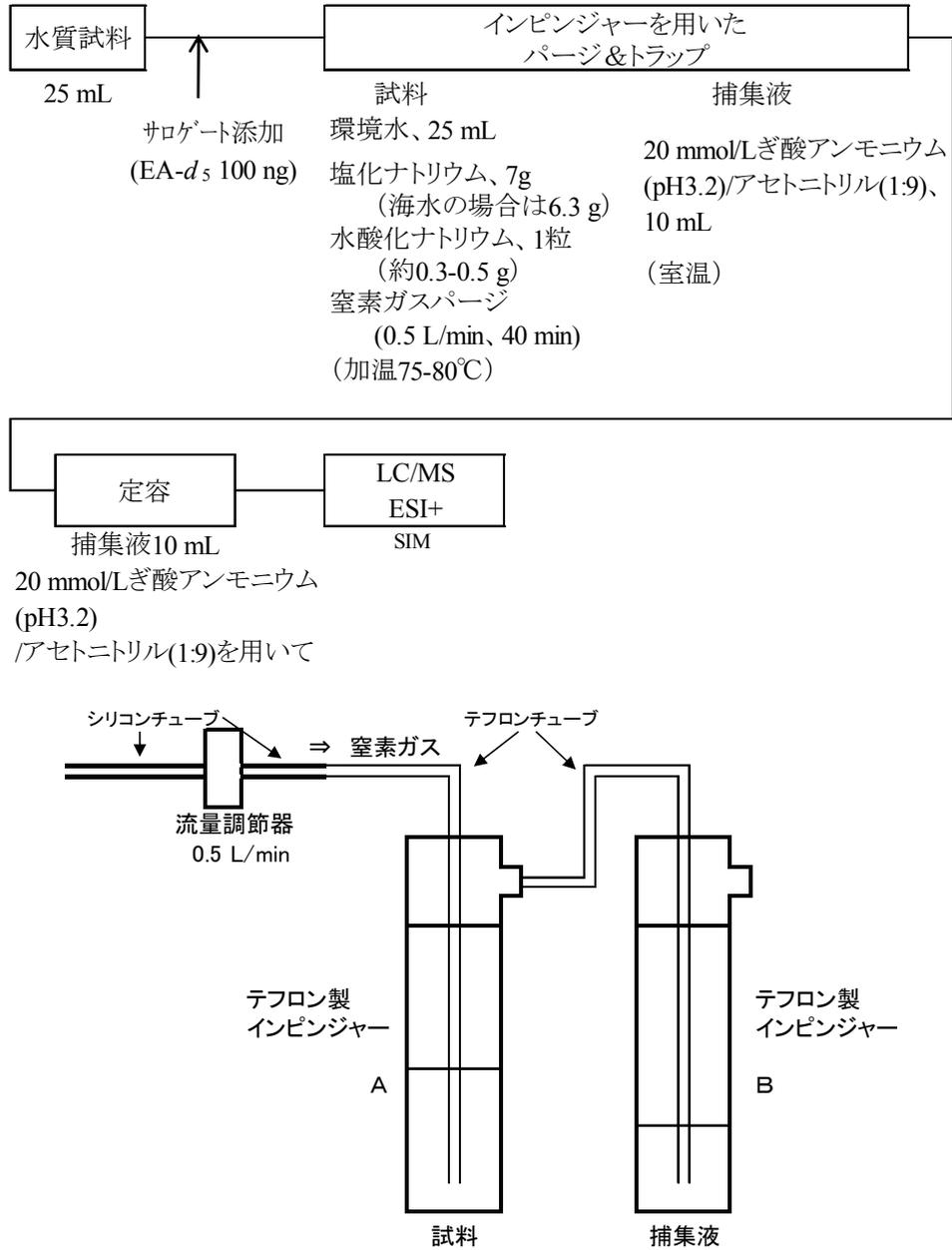
(試料換算濃度 : エチルアミン 1.00 $\mu\text{g/L}$ 、エチル-d₅-アミン 4.00 $\mu\text{g/L}$ 、
ジエチルアミン 0.800 $\mu\text{g/L}$ 、トリエチルアミン 0.200 $\mu\text{g/L}$)

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図4に示す。



インピンジャーを用いたパージ&トラップ装置 (テフロン製)

図4 分析法のフローチャート

〔検量線〕

エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン 1000 µg/mL 標準原液をそれぞれ 10 : 8 : 2 の割合で分取し、20 mmol/L ぎ酸アンモニウム溶液(pH3.2)/アセトニトリル(1:9)で希釈して、エチルアミンについては 1.00 ~100 ng/mL、ジエチルアミンについては 0.800 ~80.0 ng/mL、トリエチルアミンについては 0.200 ~20.0 ng/mL の標準液を作成する。各濃度の標準液にはサロゲート内標準物質として、エチル-*d*₅-アミン・サロゲート内標準液を 10 ng/mL の濃度になるように加える。検量線用標準液 2 µL を LC/MS に注入し、エチルアミンについては、標準物質とサロゲート内標準の濃度比及び得られたピーク面積の比から検量線を作成する。また、ジエチルアミンとトリエチルアミンについては、標準物質の濃度と得られた面積との関係から検量線を作成する。検量線作成用データを表 5-1、表 5-2 に、検量線を図 5-1、図 5-2 に示す。

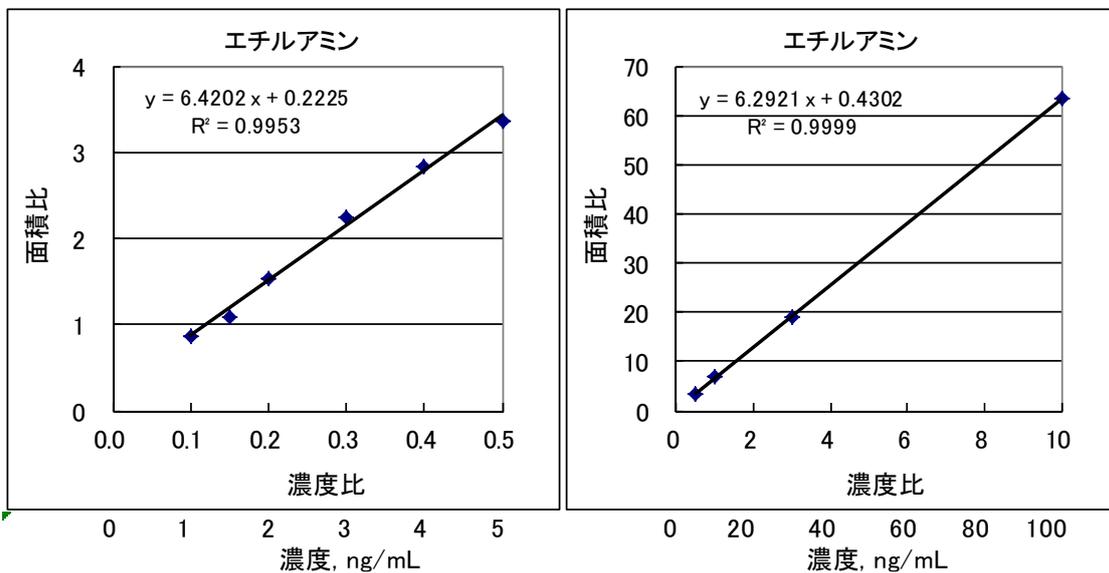
表 5-1 検量線作成用データ (エチルアミン)

濃度比	標準液濃度(Cs) (ng/mL)	応答値		応答比 (As/Ais)
		エチルアミン (As)	エチル- <i>d</i> ₅ - アミン(Ais)	
		<i>m/z</i> 46.0	<i>m/z</i> 51.0*	
0.000	0.00	0	11132	0.000
0.100	1.00	9528	10939	0.871
0.150	1.50	11601	10649	1.09
0.200	2.00	16278	10557	1.54
0.300	3.00	25521	11421	2.23
0.400	4.00	31546	11173	2.82
0.500	5.00	36303	10778	3.37
1.00	10.0	76383	10832	7.05
3.00	30.0	199072	10387	19.2
10.0	100	669894	10571	63.4

* : サロゲート内標準物質濃度 : 10.0 ng/mL

表 5-2 検量線作成用データ(ジエチルアミン及びトリエチルアミン)

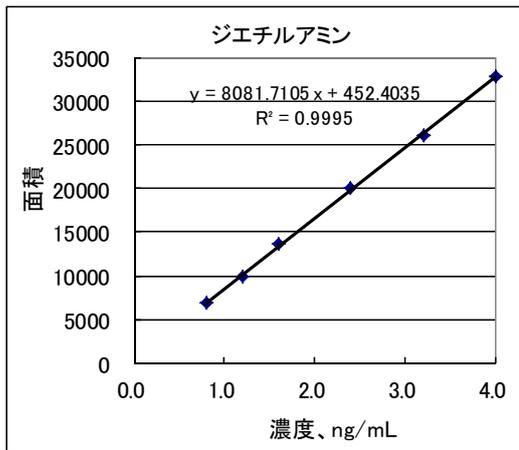
標準液濃度(Cs) (ng/mL)	応答値		標準液濃度(Cs) (ng/mL)	応答値	
	ジエチルアミン			トリエチルアミン	
	(As)	m/z 74.0		(As)	m/z 102.0
0.000	0		0.000	568	
0.800	6851		0.200	1533	
1.20	9958		0.300	2116	
1.60	13715		0.400	2304	
2.40	19955		0.600	3312	
3.20	26046		0.800	4116	
4.00	32868		1.00	4964	
8.00	71494		2.00	10190	
24.0	205510		6.00	26572	
80.0	890357		20.0	101446	



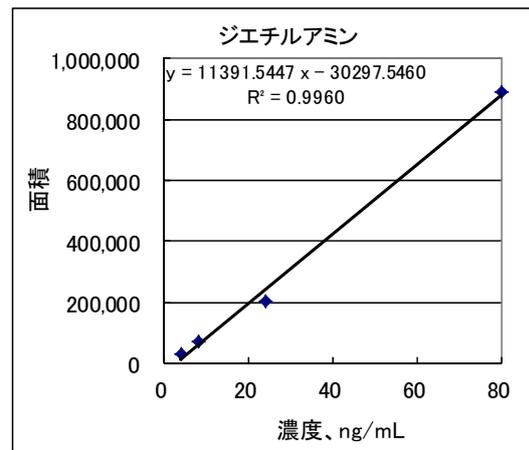
検量線(低濃度)
 サロゲート物質濃度: 10.0 ng/mL
 対象物質濃度範囲: 1.00~5.00 ng/mL

検量線(高濃度)
 サロゲート物質濃度: 10.0 ng/mL
 対象物質濃度範囲: 5.00~100 ng/mL

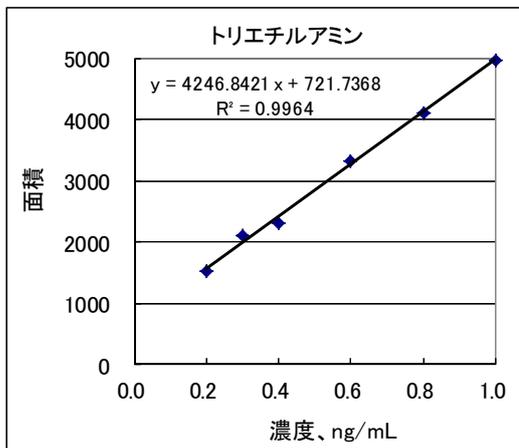
図 5-1 エチルアミンの検量線



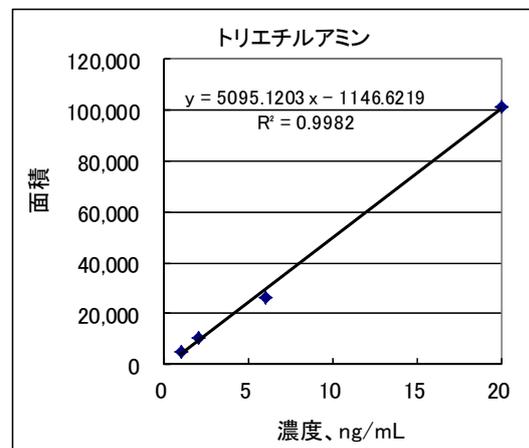
検量線(低濃度)
 対象物質濃度範囲:0.800~4.00 ng/mL



検量線(高濃度)
 対象物質濃度範囲:4.00~80.0 ng/mL



検量線(低濃度)
 対象物質濃度範囲:0.200~1.00 ng/mL



検量線(高濃度)
 対象物質濃度範囲:1.00~20.0 ng/mL

図 5-2 ジエチルアミン及びトリエチルアミンの検量線

[クロマトグラム]

エチルアミン、エチル- d_5 -アミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンの標準液(10.0、10.0、8.00、2.00 ng/mL)のクロマトグラムを図6に示す。

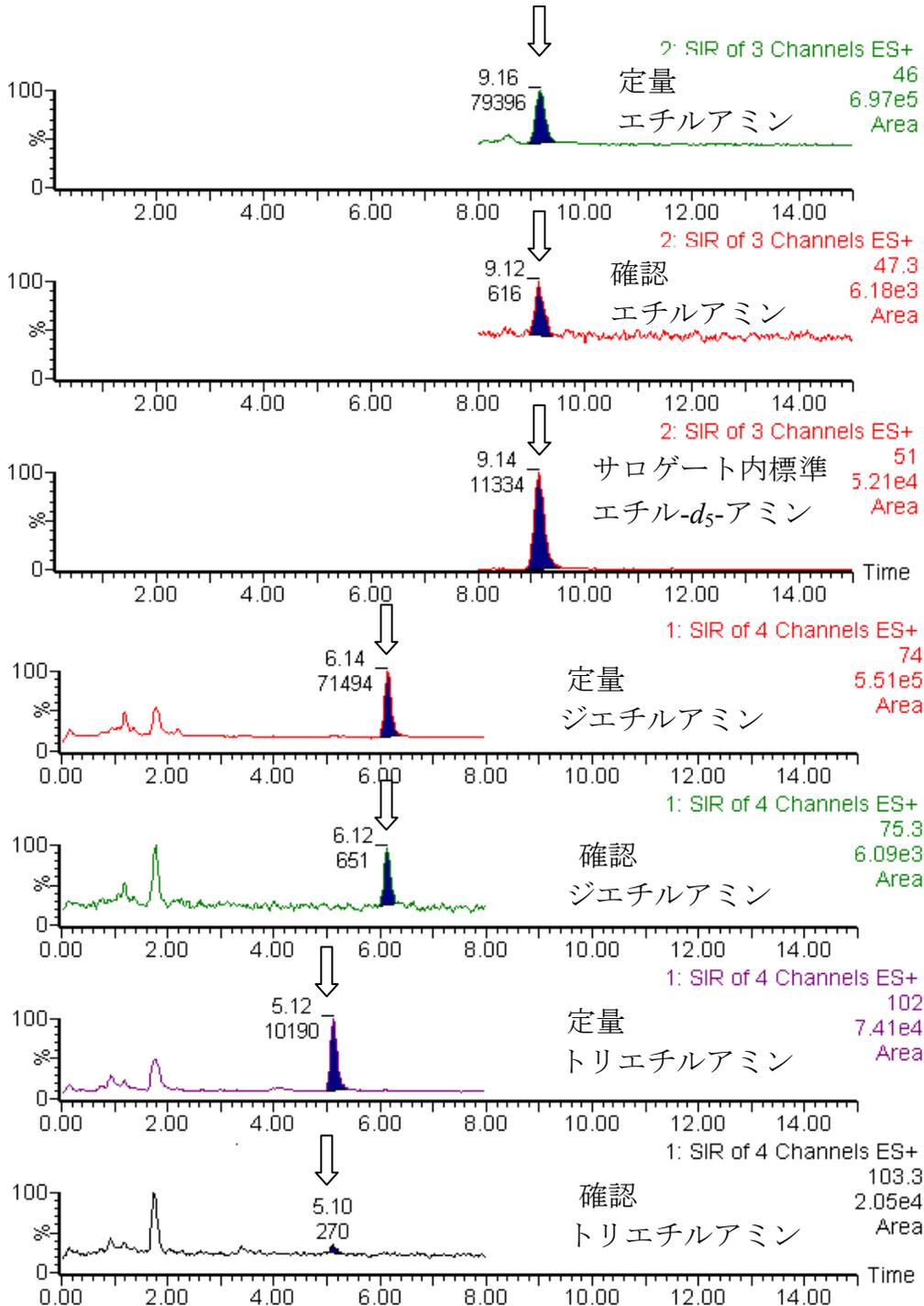


図6 エチルアミン、エチル- d_5 -アミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンの標準液(10.0、10.0、8.00、2.00 ng/mL)のクロマトグラム

[マススペクトル]

エチルアミン、エチル- d_5 -アミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンのマススペクトルを図7に示す。

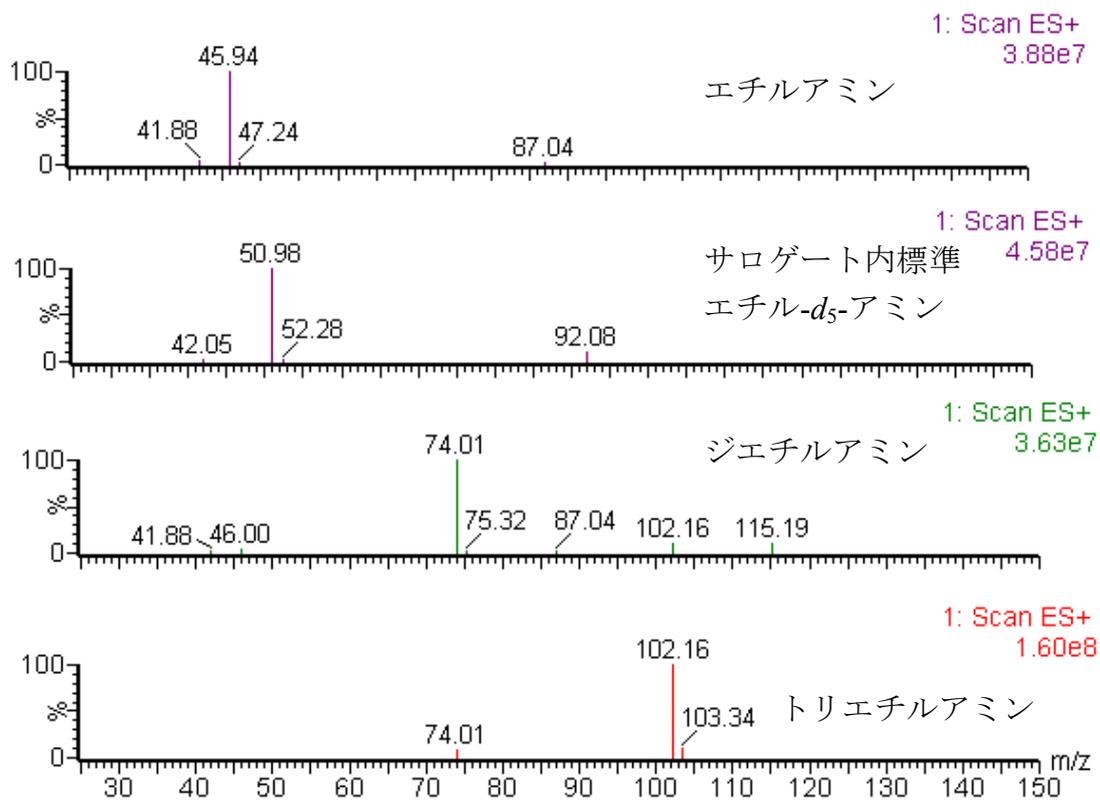


図7 エチルアミン、エチル- d_5 -アミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンのマススペクトル

[操作ブランク試験]

操作ブランク試験結果を表 6 に、クロマトグラムを図 8 に示す。

表 6 操作ブランクの試験結果

物質名	試験数	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)
エチルアミン	3	<0.30
ジエチルアミン	3	<0.20
トリエチルアミン	3	<0.068

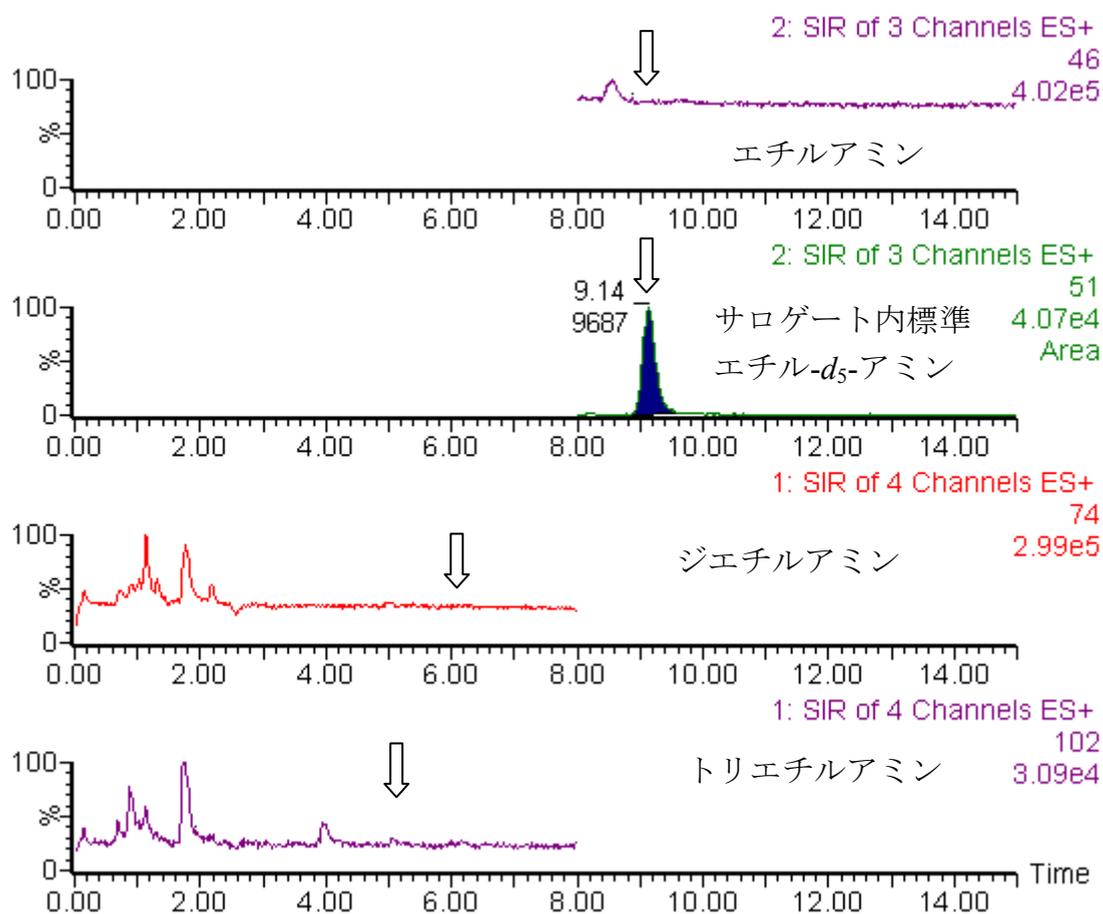


図 8 操作ブランク (精製水 : 試料量 25 mL) のクロマトグラム

〔添加回収試験〕

海水（神戸港中央）への標準物質添加回収試験結果を表7に、クロマトグラムを図9-1～9-2に示す。

表7 添加回収試験結果

物質名	試料	試料量 (相当量) (L)	添加量 (μg)	最終 液量 (mL)	試 験 数	検出 濃度*1 ($\mu\text{g/L}$)	回収 率*1 (%)	変動 係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
エチル アミン	海水	0.025	無添加	10.0	3	<0.30	-	-	94
		0.025	0.0250	10.0	7	0.831	83	9.4	87
		0.025	0.250	10.0	5	9.55	96	4.2	88
アミン	河 川 水	0.025	無添加	10.0	3	<0.30	-	-	103
		0.025	0.0250	10.0	7	1.08	108	5.3	103
		0.025	0.250	10.0	5	9.64	96	1.4	101
ジエチ ルアミン	海水	0.025	無添加	10.0	3	<0.20	-	-	-
		0.025	0.0200	10.0	7	0.741	93	6.9	-
		0.025	0.200	10.0	5	7.72	97	5.9	-
ルアミン	河 川 水	0.025	無添加	10.0	3	<0.20	-	-	-
		0.025	0.0200	10.0	7	0.828	103	3.8	-
		0.025	0.200	10.0	5	7.75	97	5.1	-
トリエチ ルアミン	海水	0.025	無添加	10.0	3	<0.068	-	-	-
		0.025	0.00500	10.0	7	0.189	95	9.3	-
		0.025	0.0500	10.0	5	1.97	99	9.7	-
ルアミン	河 川 水	0.025	無添加	10.0	3	<0.068	-	-	-
		0.025	0.00500	10.0	7	0.227	114	4.7	-
		0.025	0.0500	10.0	5	1.81	91	5.1	-

*1 エチルアミンの検出濃度及回収率はサロゲート補正後の値

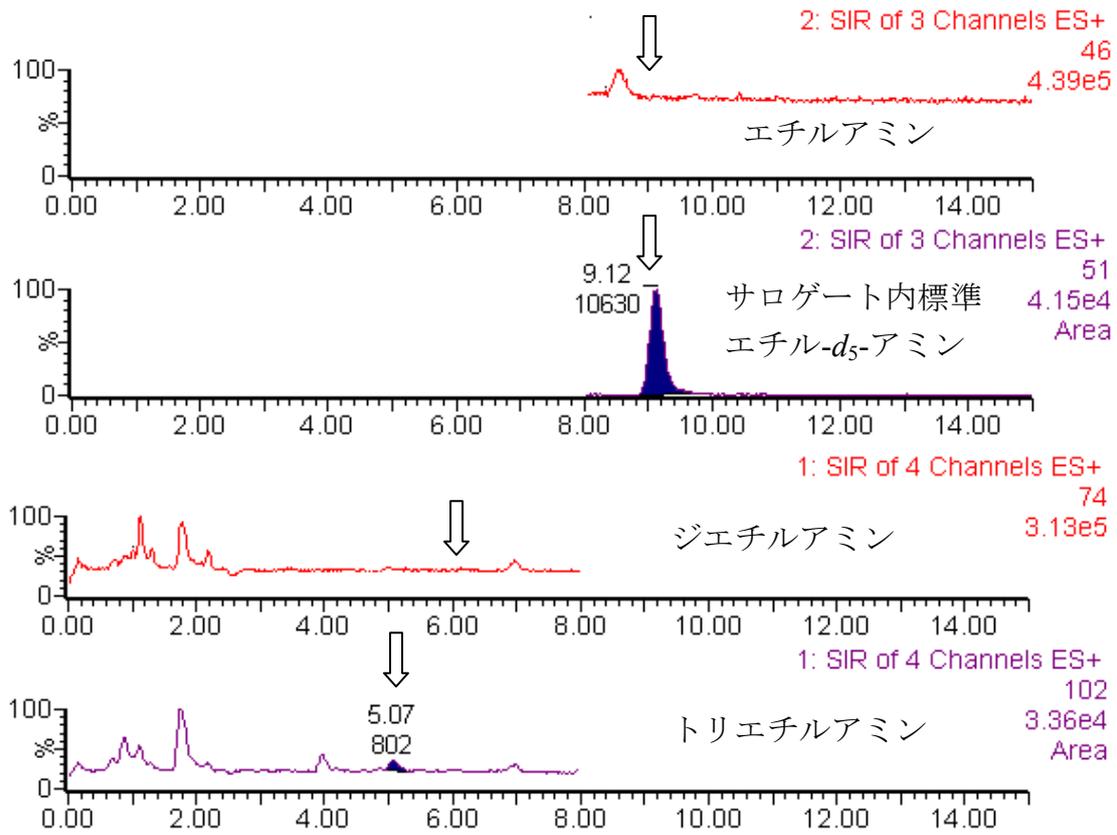


図 9-1 添加回収試験（海水：試料量 25 mL）のクロマトグラム
（無添加試料）

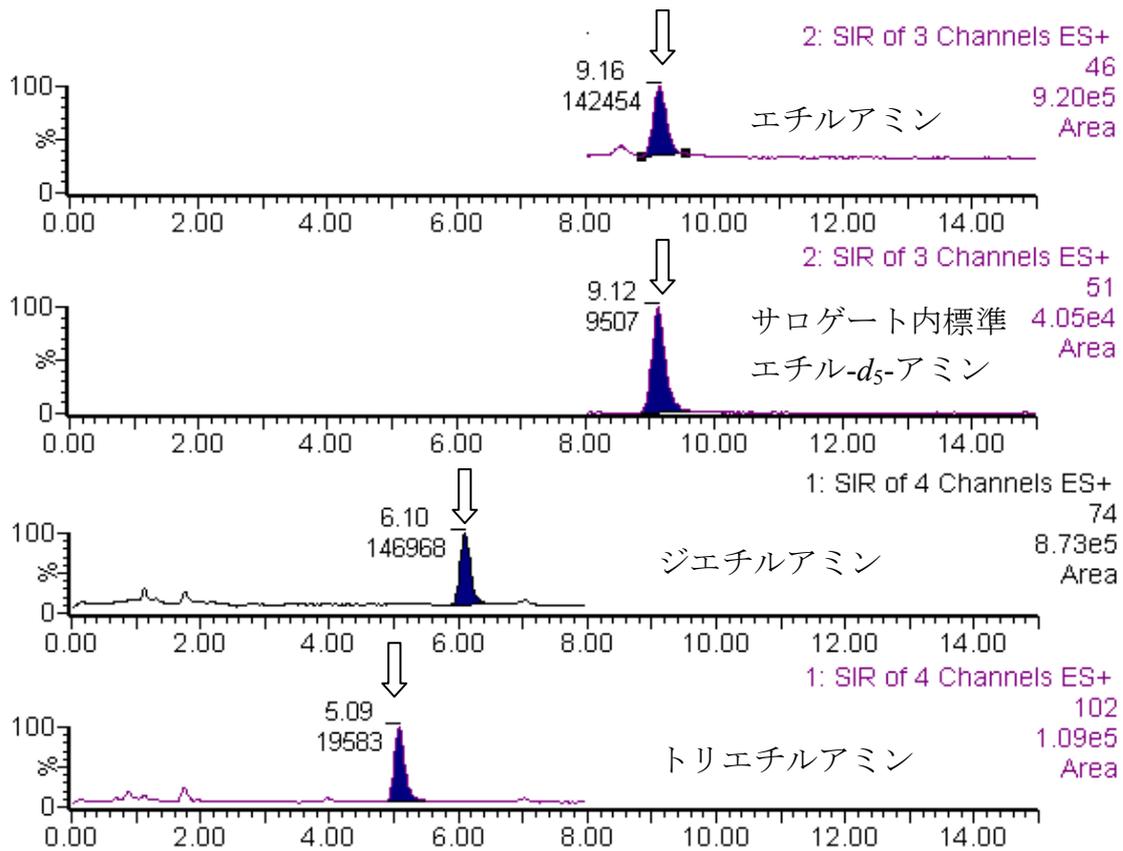


図 9-2 添加回収試験 (海水：試料量 25 mL) のクロマトグラム
(添加試料)

(エチルアミン 0.250 μg 、ジエチルアミン 0.200 μg 及び
トリエチルアミン 0.0500 μg 添加)

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験の結果を表 8 に示す。

表 8 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	試験数	調製濃度 (ng/mL)	検出濃度(ng/mL)(残存率(%)*)		
				1 時間放置後	7 日間放置後	
					暗所	明所
エチルア ミン	5	2	30	32(107)	29(97)	-
	7	2	30	29(97)	32(107)	31(103)
	9	2	30	31(103)	31(103)	-
ジエチル アミン	5	2	24	20(83)	19(79)	-
	7	2	24	21(88)	20(83)	21(88)
	9	2	24	23(96)	22(92)	-
トリエチ ルアミン	5	2	6.0	5.2(87)	4.1(68)	-
	7	2	6.0	4.6(77)	4.5(75)	4.3(72)
	9	2	6.0	5.4(90)	4.9(82)	-

* 残存率(%): 調製濃度に対する残存率

〔保存性試験〕

試料、試験液及び標準液の保存性試験結果を表 9 に示す。

試料については【試料の採取及び保存】に示したように、エチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンを添加した水質試料を、冷蔵保存した後、7 日後に測定した。試験液については、添加回収試験から得られた試験液を冷蔵保存し、14 日後に測定した。標準液については検量線用標準液をポリプロピレン製バイアルに入れて冷蔵保存し、1 ヶ月後に測定した。

表 9 保存性試験結果

物質名	試料名	調製濃度 (ng/mL)	検出濃度(ng/mL) (残存率(%)*)		
			7日間	14日間	1ヶ月
エチル アミン	海水 試料	3.0	2.8(93)	-	-
	海水 試験液	25	-	25(100)	-
	標準 MDL の 10 倍程度	3.0	-	-	2.9(97)
	液 検量線の最高濃度	100	-	-	110(110)
ジエチ ルアミ ン	海水 試料	2.4	2.1(88)	-	-
	海水 試験液	20	-	16(80)	-
	標準 MDL の 10 倍程度	2.4	-	-	2.6(108)
	液 検量線の最高濃度	80	-	-	92(115)
トリエ チルア ミン	海水 試料	0.60	0.55(92)	-	-
	海水 試験液	5.0	-	4.3(86)	-
	標準 MDL の 10 倍程度	0.60	-	-	0.64(107)
	液 検量線の最高濃度	20	-	-	22(110)

* 残存率(%): 調製濃度に対する残存率

〔インピンジャーを用いたパージ&トラップでの時間-回収率曲線〕

精製水 25 mL にエチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミン各 250 µg を加え、【試料の前処理及び試験液の調製】に従い、インピンジャーを用いたパージ&トラップ操作を行い、30 分までは 5 分毎に、30～60 分においては 10 分ごとに分取して定量することにより得られた、時間-回収率曲線を図 10 に示す。この結果により、通気時間は 40 分とした。

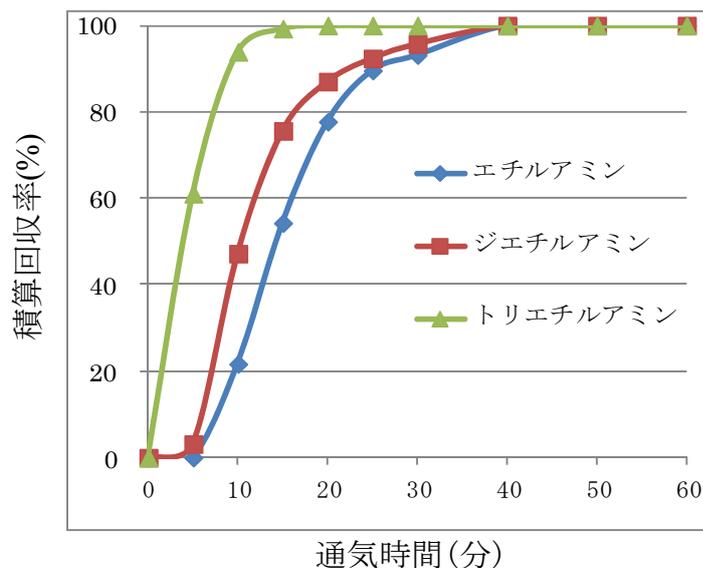


図 10 インピンジャーを用いたパージ&トラップでの時間-回収率曲線

〔環境試料の分析〕

本法を用いて神戸市内の海水（神戸港）及び河川水（都賀川）を測定した結果、エチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンはいずれも MDL 未満であった（前述の図 9-1）。

【評価】

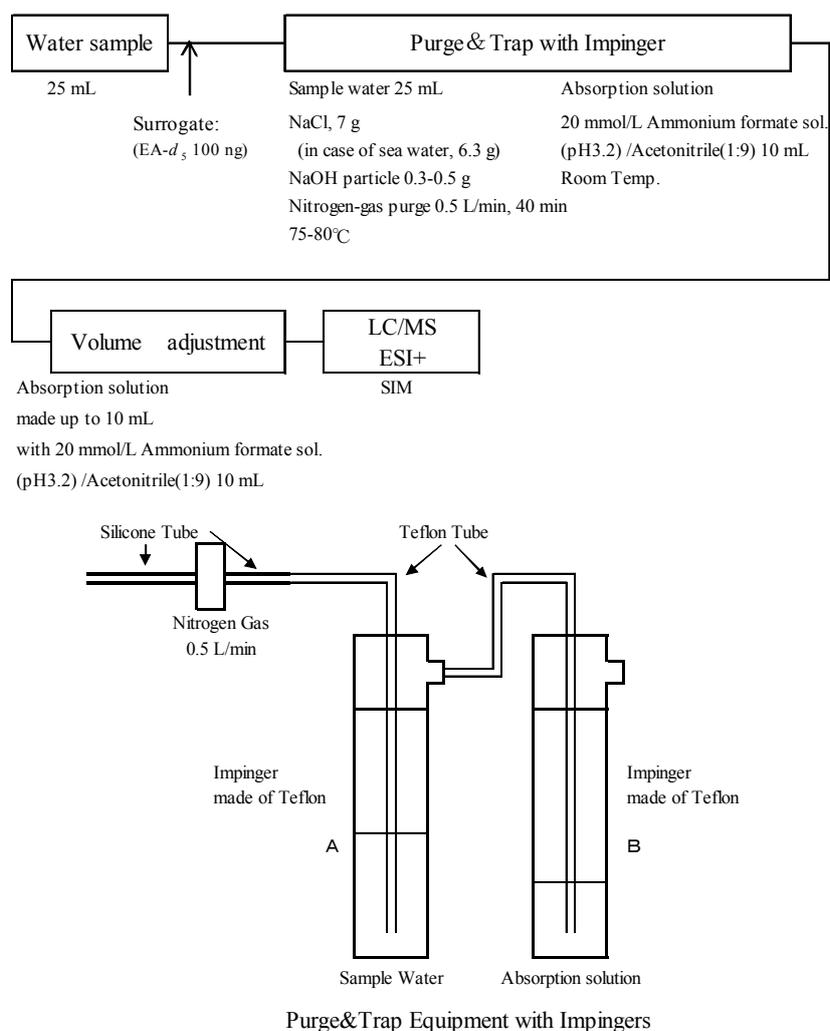
本分析法で用いた LC/MS でのエチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンの IDL は 0.44、0.33 及び 0.060 ng/mL（試料換算濃度は 0.18、0.13 及び 0.024 µg/L）であり、1.00～100、0.800～80.0 及び 0.200～20.0 ng/mL の範囲で検量線の直線性が確認された。インピンジャーを用いたパーティジ&トラップ法による前処理を行う本分析法の MDL 及び MQL はエチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンの順に MDL 0.30、0.20 及び 0.068、MQL 0.78、0.51 及び 0.18 µg/L であった。海水及び河川水 25 mL にエチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンをそれぞれ 0.0250～0.250、0.0200～0.200 及び 0.00500～0.0500 µg 添加した時の回収率は 83～108、93～103 及び 91～114%、変動係数は 1.4～9.4、3.8～6.9 及び 4.7～9.7%、サロゲートの回収率は 87～103%であった。本法で神戸市内の海水及び河川水を測定したところ、エチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンすべて MDL 未満であった。以上の結果から、本法は水質試料中に含まれるエチルアミン、ジエチルアミン及びトリエチルアミンを 0.1 µg/L オーダーの検出に適用できるものと判断される。

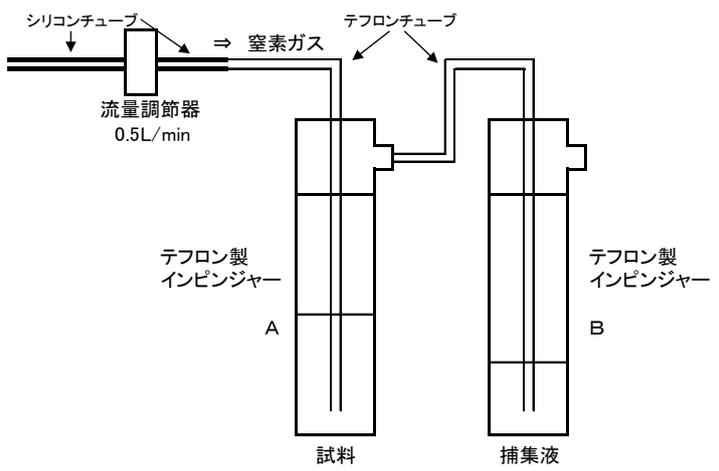
【担当者連絡先】

所属先名称 : 神戸市環境保健研究所
所属先住所 : 〒650-0046 神戸市中央区港島中町 4-6-5
TEL : 078-302-6302、FAX : 078-302-0894
担当者名 : 八木 正博
E-mail : masahiro_yagi@office.city.kobe.lg.jp

Ethylamine, Diethylamine, Triethylamine

This method has developed for the determination of ethylamine, diethylamine and triethylamine in water samples by liquid chromatography mass spectrometry (LC/MS). After 100 μL of ethyl- d_5 -amine (surrogate, 1 $\text{ng}/\mu\text{L}$) is spiked into 25 mL of water sample, the sample is purified using purge & trap equipment with impingers. And the trap solution is analyzed by LC/MS-SIM (ESI positive). Method detection limits (MDL) of ethylamine, diethylamine and triethylamine in water samples are 0.30, 0.20 and 0.068 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectively. The average percent recoveries (and percent relative standard deviations) of ethylamine, diethylamine and triethylamine in sea water spiked with 25~250, 20~200 and 5~50 ng of ethylamine, diethylamine and triethylamine were and river water 83 ~ 108(1.4 ~ 9.4), 93 ~ 103(3.8 ~ 6.9) and 91 ~ 114(4.7 ~ 9.7)%, respectively. Ethylamine, diethylamine and triethylamine were not detected in sea water and river water(Kobe) by the method.



物質名	分析法フローチャート	備考						
[1] エチルアミン [2] ジエチルアミン [3] トリエチルアミン	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 10px;"> <p style="text-align: center;">インピンジャーを用いた パージ&トラップ</p> <table border="0" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 20%; border: 1px solid black; padding: 2px;">水試料 25 mL</td> <td style="width: 40%; border: 1px solid black; padding: 2px;">試料</td> <td style="width: 40%; border: 1px solid black; padding: 2px;">捕集液</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">サロゲート添加 (EA-d₅ 100 ng)</td> <td style="padding: 2px;">環境水、25 mL 塩化ナトリウム、7g (海水の場合は6.3 g) 水酸化ナトリウム、1粒 (約0.3-0.5 g) 窒素ガスパージ (0.5 L/min、40 min) (加温75-80°C)</td> <td style="padding: 2px;">20 mM ぎ酸アンモニウム (pH3.2)/アセトニトリル(1/9)、 10 mL (室温)</td> </tr> </table> </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> <p>定容 → LC/MS ESI+ SIM</p> <p>捕集液10 mLメスアップ</p> <p>20 mM ぎ酸アンモニウム(pH3.2) /アセトニトリル(1/9)を用いて</p> </div>  <p style="text-align: center;">インピンジャーを用いたパージ&トラップ装置(テフロン製)</p>	水試料 25 mL	試料	捕集液	サロゲート添加 (EA-d ₅ 100 ng)	環境水、25 mL 塩化ナトリウム、7g (海水の場合は6.3 g) 水酸化ナトリウム、1粒 (約0.3-0.5 g) 窒素ガスパージ (0.5 L/min、40 min) (加温75-80°C)	20 mM ぎ酸アンモニウム (pH3.2)/アセトニトリル(1/9)、 10 mL (室温)	<p>分析原理: LC/MS-SIM ESI-ポジティブ</p> <p>検出下限値: 【水質】(μg/L) [1] 0.30 [2] 0.20 [3] 0.068</p> <p>分析条件: 機器 LC: waters 2695 MS: waters Quattro micro API カラム XBridge Amide 2.1 mm × 150 mm, 3.5 μm</p>
水試料 25 mL	試料	捕集液						
サロゲート添加 (EA-d ₅ 100 ng)	環境水、25 mL 塩化ナトリウム、7g (海水の場合は6.3 g) 水酸化ナトリウム、1粒 (約0.3-0.5 g) 窒素ガスパージ (0.5 L/min、40 min) (加温75-80°C)	20 mM ぎ酸アンモニウム (pH3.2)/アセトニトリル(1/9)、 10 mL (室温)						