

．モノエタノールアミンの分析法

1 対象物質

モノエタノールアミン（エタノールアミン）

表1 対象物質及びその物理化学的性質

物質名	分子式	分子量	融点	沸点	水溶解度	Log Pow	用途
エタノールアミン	C ₂ H ₇ NO	61.08	10.5	171.0 (101.3 kPa)	246 g/L	- 1.31	吸収剤、乳化剤、中和剤、界面活性剤、可塑剤等

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2に示す（注1）。

表2 目標検出下限値及び目標定量下限値

	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	目標定量下限値
エタノールアミン	0.17	0.56	7.1	-

3 分析法の概要

水質試料は、ジクロロメタン洗浄後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ベンゼンスルホニルクロリド（BSC）によりスルホンアミド誘導体にし、pH調整して、ジクロロメタンで抽出を行い、脱水、濃縮後、GC/MS（SIM）で定量する。

底質試料は、銅粉を加えて水で抽出し、遠心分離を行い、ジクロロメタンで洗浄した後、水質試料と同様に操作する。

4 試薬、器具及び装置

（1）試薬

- ・エタノールアミン標準品：市販標準品
- ・ジクロロメタン：残留農薬試験用（1,000以上）

- ・アセトン：残留農薬試験用（1,000 以上）
- ・塩酸：有害金属測定用
- ・水酸化ナトリウム：試薬特級
- ・無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用を 600 で一夜加熱処理したもの。
- ・塩化ナトリウム：試薬特級を 600 で一夜加熱処理したもの。
- ・ベンゼンスルホニルクロリド（BSC）：試薬 1 級
- ・フェナンスレン-d₁₀：市販標準品
- ・ポリエチレングリコール溶液：試薬 1 級のポリエチレングリコール 200 及び 300 をそれぞれジクロロメタンに溶解し、各 100 µg/mL の混合溶液とした。
- ・精製水：（注 2）

（ 2 ） 器具及び装置

- ・ロータリーエバポレーター、ウォーターバス
- ・振とう機
- ・遠心分離機
- ・pH メーター
- ・分液ロート：200 mL、500 mL、1 L
- ・フラスコ：300 mL、1 L
- ・共栓付三角フラスコ：300 mL
- ・ビーカー：200 mL
- ・遠沈管：250 mL
- ・桐山ロート：SU-40
- ・濃縮受器：2 mL

（これらのガラス器具は、アセトンで十分洗浄し、乾燥後使用する。）

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、満水にして密栓し、直ちに試験を行う。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。

(2) 底質試料

水質試料と同様の方法で洗浄した摺り合せの広口ガラス瓶に入れ密栓し、-20℃以下で保存する。

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「[4. 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 500 mL を 1 L 分液ロートに取り、ジクロロメタン 50 mL で 2 回、各 5 分間振とう洗浄した後、水溶液を 1 L フラスコに移し、60℃のウォーターバス中でロータリーエバポレーターにより 80 mL 程度まで濃縮し（注 3）、精製水でフラスコ内を洗い、100 mL に定容する。河川水では、この濃縮液を 200 mL 分液ロートに移し、水酸化ナトリウム 3 g、BSC 7 mL を加え、30 分間激しく振とうして誘導体化を行う（注 4）。海水では、100 mL に定容した濃縮液を 200 mL ビーカーに移し、水酸化ナトリウム 5 g を加え、マグネティックスターラーで 5 分間攪拌した後（注 5）250 mL 遠沈管に移し、3,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い上澄液を分取する。残渣に精製水 25 mL を加え、よく攪拌して再度遠心分離を行い、上澄液を合わせる。上澄液は 5A ろ紙でろ過し、精製水で 100 mL に定容した後 200 mL 分液ロートに移し、BSC 7 mL を加え、30 分間激しく振とうして誘導体化を行う。誘導体化した水溶液に水酸化ナトリウム 3 g を加え、さらに 10 分間激しく振とうした後（注 6）5A ろ紙でろ過し、500 mL 分液ロートに移してジクロロメタン 100 mL で 2 回、各 5 分間振とう洗浄する。水溶液を 200 mL ビーカーに移し、pH メーターを使用して、6N 塩酸で pH を 5 に調整し（注 7）、500 mL 分液ロートに移して、塩化ナトリウム 15 g を加え（注 8）、ジクロロメタン 100 mL で 2 回、50 mL で 1 回、各 5 分間振とう抽出を行う。抽出液を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、300 mL フラスコに受け、試料前処理液とする。

(イ) 底質試料

試料 20 g を 300 mL 共栓付三角フラスコに取り、銅粉 5 g、精製水 100 mL を加え、10 分間振とう抽出した後 250 mL 遠沈管に移し、3,000 rpm で 20 分間遠心分離を行い抽出液を

分取する。残渣に精製水 100 mL を加え、再度同様の操作を行い、抽出液を合わせる。抽出液をろ過助剤のハイフロースーパーセル 5 g で吸引ろ過し（注 9）、ろ液を 500 mL 分液ロートに移した後、ジクロロメタン洗浄、濃縮、以下「(ア) 水質試料」の河川水と同様の操作を行い、試料前処理液とする。

(2) 試料液の調製

各試料の前処理液をロータリーエバポレーター（ウォーターバス 40 ）で 5 mL 程度まで濃縮後、2 mL 濃縮受器に移し、内標準液 500 μ L を加え、窒素気流で 1 mL とし、測定用試料液とする。

(3) 空試験液の調製

試料と同じ量の精製水を用い、「(1) 試料の前処理」及び「(2) 試料液の調製」と同様に操作して得られたものを空試験液とする（注 10）。

(4) 添加回収試験液の調製

任意の試料水 500 mL、底質試料 20 g 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水溶液を加え、十分に混合した後、「(1) 試料の前処理」及び「(2) 試料液の調製」に従って操作を行い、得られた試料液を添加回収試験液とする。

(5) 標準液の調製

エタノールアミン 100 mg を精秤し、精製水に溶解させて正確に 100 mL とし、1,000 μ g/mL の標準原液とする。標準原液を精製水で希釈し 1 μ g/mL の標準溶液を調製する。この標準溶液の 0.05～1 mL を段階的に取り、精製水で 100 mL に定容し、200 mL 分液ロートに移して、水酸化ナトリウム 3 g、BSC 7 mL を加え、30 分間激しく振とうして誘導体化を行う。誘導体化した水溶液に水酸化ナトリウム 3 g を加え、さらに 10 分間激しく振とうする。以下、「(1)(ア) 水試料」及び「(2) 試料液の調製」と同様の操作を行い、各標準液とする。

(6) 測定

(ア) GC/MS 測定条件の例

(a) ガスクロマトグラフ部

- ・ GC : (注 11)
- ・ カラム : DB-17 0.25 mm × 15 m 膜厚 0.25 μm (注 12)
- ・ カラム温度 : 80 (1 min) - 15 / min - 280 (2 min)
- ・ 注入口温度 : 250
- ・ 注入量 : 1 μL
- ・ 注入方法 : スプリットレス (1 分間パージオフ)
- ・ キャリアーガス : He 1 mL/ min

(b) 質量分析部

- ・ MS : (注 13)
- ・ イオン化法 : EI
- ・ イオン化電圧 : 70V
- ・ インターフェイス温度 : 280
- ・ イオン源温度 : 230

(c) 測定イオン

- ・ m/z 170 (定量用) 141 (確認用)
- ・ m/z 188 (内標準物質 : フェナンスレン-d₁₀)

(イ) 検量線

標準液 1 μL を取り、さらに、ポリエチレングリコール溶液 1 μL を取り (注 14、注 15) GC/MS に注入し、標準物質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

(1) 同定

GC/MS の測定結果から、定量用及び確認用モニターイオンのピークが予想保持時間の ± 5 秒以内に出現し、定量用及び確認用モニターイオンのピーク強度比が予想値と ± 20% 以内で一致した場合、物質が存在していると見なす。

(2) 定量及び計算

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エタノール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。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

$$\text{計算値} (\mu\text{g/L}, \mu\text{g/kg}) = \text{検出量} (\mu\text{g}) / \text{試料量} (\text{L}, \text{kg})$$

8 分析精度管理

本マニュアルの「 . 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) 検出下限値及び定量下限値は、本マニュアルの「 . 分析精度管理」に従って算出する。

(注2) Milli-Q SP 超純水装置(ミリポア社製)による精製水と同等以上のもの(備考1)。

(注3) 予め、ロータリーエバポレーターの廃液容器に 420 mL の位置に印をつけておく。

(注4) 30 分間振とうすると発熱するので、十分注意して脱気する。また、振とう後そのまま放置しておくとう分液ロートの栓が抜けなくなることがあるので、振とう後直ちに脱気し、分液ロートの栓を抜くこと。

(注5) 海水には、カルシウム塩やマグネシウム塩等が多量に入っているため、誘導体化時の水酸化ナトリウムの添加で水に不溶な物質が生成し、溶液全体がゲル状になり、回収率が悪くなる。このため、誘導体化の前に水酸化ナトリウムで強アルカリ性にし、遠心分離を行い、カルシウム塩やマグネシウム塩等を除去する。

(注6) 過剰の水酸化ナトリウムを加えて振とうし、未反応の BSC を分解する。

(注7) pH 調整で、pH が 5 以下の酸性になったときは、0.1 ~ 3N 水酸化ナトリウム溶液

で pH5 に調整する。

- (注 8) 海水では、塩化ナトリウム 5 g を加える。
- (注 9) 桐山ロート (SU-40) に 5A のろ紙を敷き、ハイフロースーパーセル 5 g をのせ、アセトン 20 mL、精製水 20 mL で洗浄した後、吸引ろ過する。
- (注 10) 0.1 ng 程度ブランク値が検出されたので、使用するガラス器具は全てアセトンで十分洗浄して乾燥後使用し、塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは加熱処理して使用するなど、ブランク値を極力下げよう努力する。
- (注 11) 例 ヒューレット・パッカード社製 6890 (備考 1)。
- (注 12) カラムは、劣化したものや汚染したものを使用するとピークがテーリングして定量値に誤差を与えるので、カラムは新しいものを使用する。
- (注 13) 例 ヒューレット・パッカード社製 5973 (備考 1)。
- (注 14) エタノールアミンのスルホンアミド誘導体 (EA-SA) を GC/MS に注入すると、感度が徐々に高くなっていき、同じ濃度の標準品を数回注入しないと安定しない。また、標準品を添加した底質試料の方がマトリックス成分の影響により標準品よりピークがシャープになることから、標準品とポリエチレングリコールを同時に注入することで標準品のピークがシャープになり、感度の安定性も良くなった。検量線の直線性は、0.1 ~ 1.0 ng を注入したときの相関係数で 0.995 以上であった。
- (注 15) EA-SA は注入口に吸着するので、標準品や濃度の高いサンプルを注入した後はジクロロメタンのみを注入し、EA-SA のピークが出現しないことを確認してから次のサンプルを注入する。また、注入口ライナーは汚染していないものを使用する。
- (備考 1) ここに示す商品は、この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例示したが、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。

10 参考

- (1) 分析試料の送付方法
- (ア) 試料の前処理を行わない場合
- (a) 水質試料

アセトンで十分洗浄し、乾燥させたガラス瓶に、ヘッドスペースが残らないように試料を採取し、梱包して送付する。

(b) 底質試料

アセトンで十分洗浄し、乾燥させたガラス瓶に試料を入れ、ドライアイスで冷却した状態で、梱包して送付する。

(イ) 試料の前処理を行う場合

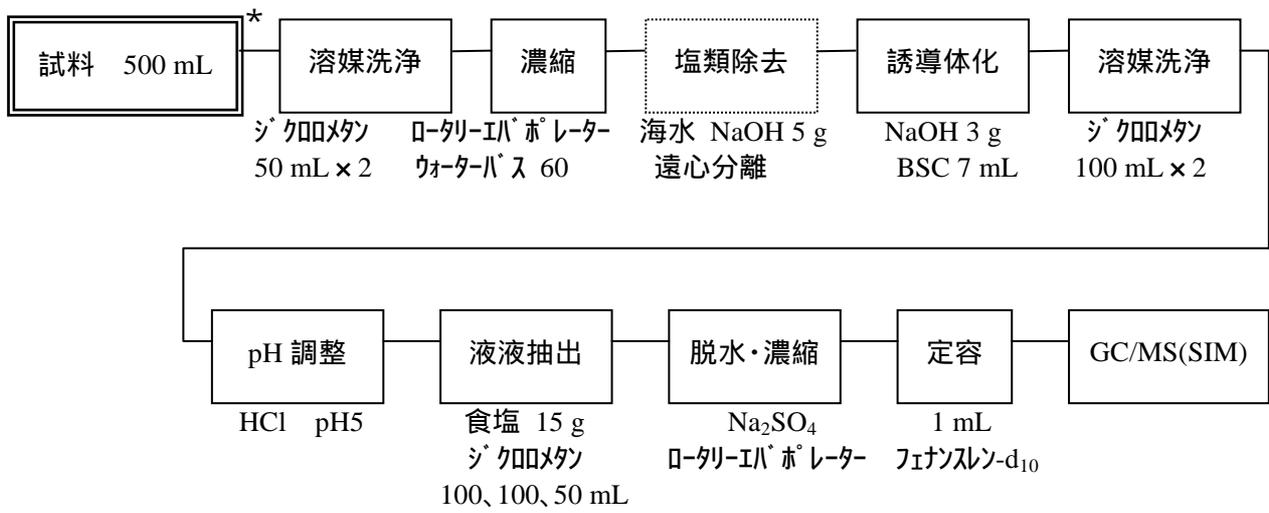
分析法に示した「6(1) 試料の前処理」及び「(2) 試料液の調製」の要領に従って得られた約 5 mL 程度のジクロロメタン溶液を、アンプルまたはバイアル瓶に密封して送付する。

参考文献

- 1) 柞木ルミ子, 貴戸 東: エチルアミン, アリルアミン, *n*-ブチルアミン, *tert*-ブチルアミン, pp687-691, 「化学物質分析法開発調査報告書総覧(下巻)」, 環境庁環境保健部保健調査室, 東京(1991)
- 2) 貴戸 東, 柞木ルミ子, 篠原亮太: *iso*-プロピルアミン, *n*-プロピルアミン, *iso*-プロパノールアミン, *n*-プロパノールアミン, モノエタノールアミン, pp954-958, 「化学物質分析法開発調査報告書総覧(下巻)」, 環境庁環境保健部保健調査室, 東京(1991)
- 3) Terashi, A., Hanada, Y., Kido, A., and Shinohara, R.: Determination of primary and secondary aliphatic amines in the environment as sulphonamide derivatives by gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, **503**, 369-375 (1990)
- 4) Price, N. P. J., Firmin, J. L., and Gray, D. O.: Screening for amines by dansylation and automated high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.*, **598**, 51-57 (1992)
- 5) 西野茂幸, 小田達也: エタノールアミン, pp181-191, 「平成5年度化学物質分析法開発調査報告書」, 環境庁環境保健部保健調査室, 東京(1994)

分析法フローチャート

水質試料



底質試料

