

2－アミノエタノールの測定手法検討結果報告書

平成 23 年 3 月 8 日

測定手法検討分科会

目 次

1. はじめに

2. 予備試験

2-1. 2-アミノエタノール（モノエタノールアミン，MEA）の測定方法の文献調査

2-2. サンプルング・デザインの決定

2-3. 検出方法の選択

2-3-1. FMOC を用いた HPLC 法

2-3-2. BSTFA を用いた GC-MS 法

2-3-3. HFBA を用いた GC-MS 法

2-3-3-1. アセトニトリルによる硫酸含浸フィルターからの抽出

2-3-3-2. アシル化における NaOH 抽出液の前処理法の検討

2-3-3-3. NaOH 溶液による硫酸含浸フィルターからの抽出

2-3-4. 検出方法のまとめ

2-4. L Serbin らの分析方法の改良

2-4-1. 前処理

2-4-2. HPLC 分析条件

2-4-3. 測定波長

3. 本試験

3-1. 捕集及び分析条件

3-2. 添加回収率

3-3. 捕集後のサンプラーの保存安定性

3-4. 検量線（直線性）

3-5. 検出下限及び定量下限

3-6. まとめ

4. 検討機関

5. 参考文献

1. はじめに

2-アミノエタノール（モノエタノールアミン，MEA）の主な用途は、合成洗剤（中和剤としてまた起泡安定剤原料として），乳化剤，化粧品（クリーム類），靴墨・つや出し・ワックス，農薬・防虫添加剤，有機合成（医薬品・農薬・ゴム薬・界面活性剤など），切削油・潤滑油などの添加剤，繊維の柔軟剤原，ガス精製（アンモニア・メタノールなどの合成原料ガスより炭酸ガス・硫化水素の除去），有機溶剤，pH 調節剤・中和剤などである。その他の情報は、下記の通りである¹⁾。

CAS 番号： 141-43-5

形状、色など： 無色の液体

pH： 9.4（25%水溶液）

融点： 10℃

沸点： 171℃

溶解度： 易溶（水），エタノール，エタノール，クロロホルム，グリセリンと混和

許容濃度： 3 ppm（日本産業衛生学会），3 ppm（ACGIH，TLV-TWA）

2. 予備試験

2-1. 文献調査

作業環境中および大気中 MEA の測定方法に関する文献をまとめた²⁻¹²⁾（表 1）。

表 1 作業環境中および大気中 MEA の測定方法の報告

No.	Sampler	Analytical method	Derivatization	Tested sampling volume	Reference (Published year)
1	Alumina collection tubes	GC-FID	Heptafluorobutyl imidazole	36-L (100 ml/min, 6-h)	Anal Chem: 52, 669 (1980)
2	XAD-2 (80/40 mg) coated with 10% 1-naphthylisothiocyanate (NITC)	HPLC-UV	NITC	10-L (100 ml/min, 100 min)	OSHA Method No. PV2111 (1988)
3	XAD-4 (100/50 mg) coated with cyclohexanone	GC-Thermionic Specific Detector (TSD)	cyclohexanone	24-L (200 ml/min, 2-h)	Fresenius J Anal Chem: 342, 591 (1992)
4	Silica gel (300/150 mg)	GC-FID	-	24-L (200 ml/min, 2-h)	NIOSH Method 2007 (1994)
5	Impinger	IC	-	300-L (1 l/min, 5-h)	NIOSH Method 3509 (1994)
6	Silica gel (300/150 mg) or Midget impinger (0.1 N HCl)	HPLC-FL	9-fluorenyl methyl chloroformate	-	Am Ind Hyg Assoc J: 56 (1), 66 (1995)
7	Chemisorbent (2 M HCl/methanol, 3 ml)	GC-Thermionic detector	Acetic anhydride	2-L (500 ml/min, 4 min)	Journal of Analytical Chemistry: 55 (2), 150 (2000)
8	Review	-	-	-	Journal of AOAC International: 85 (1), 154 (2002)
9	XAD-2 (80/40 mg) coated with 10% 1-naphthylisothiocyanate (NITC)	LC-MS/MS	NITC	-	Anal Bioanal Chem: 378, 932 (2004)
10	Sulphuric acid-treated filter	IC-LC-MS	-	240-L (2 l/min, 2-h)	Ann Occup Hyg: 51 (2), 153 (2007)
11	Sulphuric acid-treated filter	LC-MS	Dansyl chloride	15-L (1 l/min, 15 min)	J Environ Monit: 10, 379 (2008)

2-2. サンプリング・デザインの決定

文献調査から、誘導体化剤を含浸させたサンプラーを用いる捕集方法がいくつか報告されている^{3,4,10)}。しかしながら、現在のところ OSHA Method No. PV2111 のサンプラー (XAD-2 (80/40 mg) coated with 10% 1-naphthylisothiocyanate (NITC)) は市販されているものの、誘導体の標準品は市販されておらず (Method には作製方法が記載されている)、また XAD-4 (100/50 mg) coated with cyclohexanone は、サンプラーおよび標準品ともに市販されていない。

一方、NIOSH Method 2007 は、サンプラー中の保存安定性の問題から、サンプリング終了後直ちに濃塩酸をサンプラーに注入しなければならず、実用的ではない⁵⁾。

したがって、最も実用的で、最近の報告で用いられている硫酸含浸ガラスファイバーフィルター (硫酸含浸フィルター) を採用することとした^{11,12)}。

以上のことから、サンプリング・デザインを下記の通り決定した。

測定範囲：3-6000 ppb (0.001-2×TLV-TWA (3 ppm, 産衛および ACGIH))

フィルターに捕集される MEA は、1.8-3600 µg と設定される。

サンプリング流量：1 L/min

サンプリング時間：最大 4 時間

採気量：最大 240 L

2-3. 検出方法の選択

文献調査から、MEA の検出方法として以下の 3 つのプロトコルを検討した。

- ① 蛍光ラベル化剤 (9-fluorenylmethyl chloroformate, FMOC) を用いた HPLC 法
- ② シリル化剤 (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, BSTFA) を用いた GC-MS 法
- ③ アシル化剤 (Heptafluorobutyric anhydride, HFBA) を用いた GC-MS 法

2-3-1. FMOC を用いた HPLC 法

FMOC による MEA の誘導体化反応について、下記に示した (図 1)。

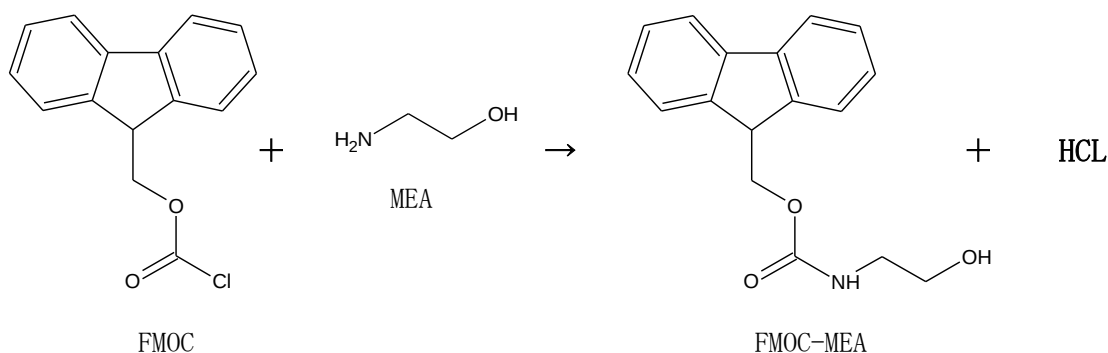
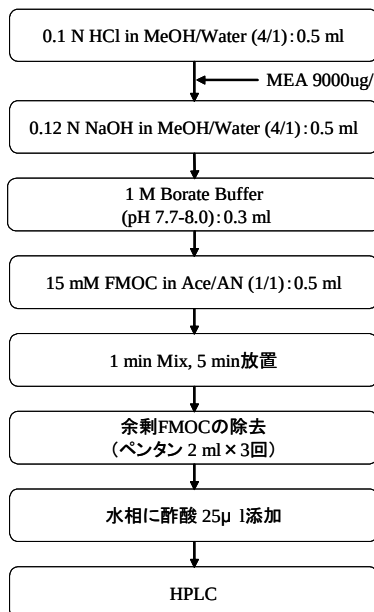


図 1 FMOC と MEA の反応

L Serbin らは、クロマトグラムにおいて、MEA とジイソプロパノールアミン (DIPA) のピークが重なったと報告している⁷⁾。これは、実際の作業場で MEA と共に DIPA が使用されていた場合、DIPA は MEA の妨害物質となる可能性を示唆している。そこでまず、彼らの方法をトレースし、クロマトグラムを確認した。前処理手順およびクロマトグラムを下記に示す (図 2, 3)。

今回用いた条件において、L Serbin らの報告と同様に、FMOC-MEA と FMOC-DIPA の 1 つのピークが非常に近接しており、MEA の定量を妨げる可能性が示唆された。しかしながら、適切な移動相やカラムを選択することにより、この問題は回避できると考えられ、また前処理の簡便性からも今回の検討に適した検出方法であると判断した。

L Serbin らの前処理手順



HPLC条件

システム: D-7000 (日立)

カラム: Inertsil ODS (5 mm, 150 × 4.6 mm)
(GLサイエンス)

流量: 1.0 mL/min

カラム温度: 35 °C

検出: 励起波長 249 nm, 蛍光波長 370 nm

注入量: 10 (or 5) ml

溶離液:

A) 0.3% 酢酸水溶液 (pH 4.2)

B) アセトニトリル

Time (min)	%A	%B
0	75	25
2	75	25
30	25	75

図2 L Serbin らの前処理手順および HPLC 条件

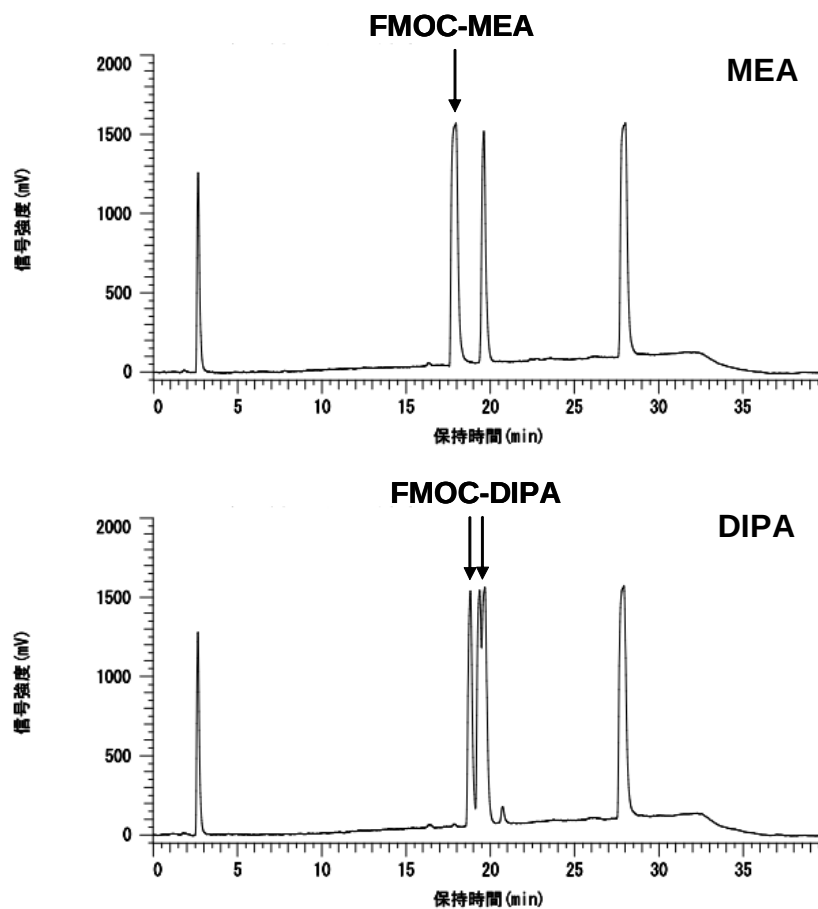


図3 L Serbin らの分析方法による MEA および DIPA のクロマトグラム

2-3-2. BSTFA を用いた GC-MS 法

BSTFA による MEA の誘導体化反応について、下記に示した (図 4)。

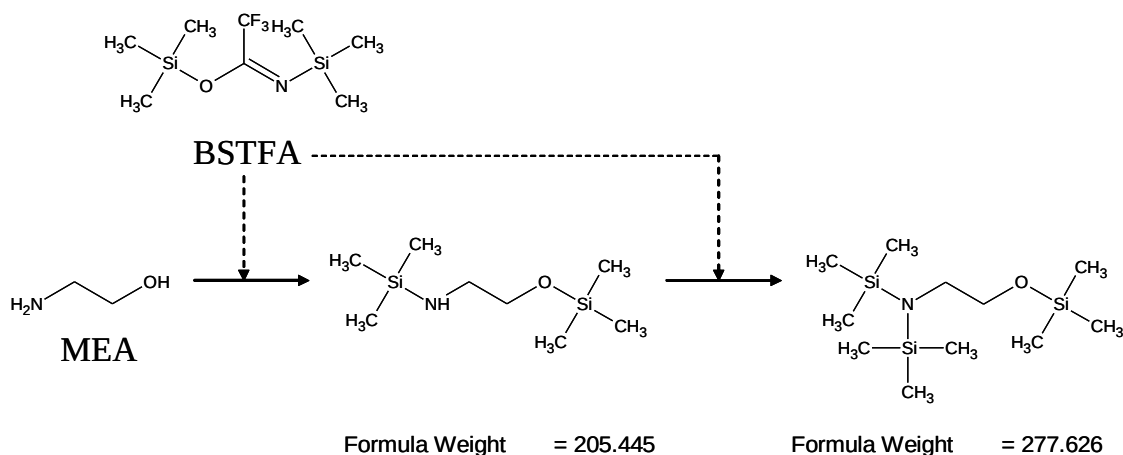


図 4 BSTFA と MEA の反応

一般的に 1 級アミンのシリル化は、Mono-TMS 体と Bis-TMS 体の両方が生成すると言われている。それら両方が生成する場合、定量が複雑となったり正確性を欠いたりすることが考えられる。そのため、下記前処理および GC-MS 条件を用いて分析し、生成物に関する同定を行った (図 5)。

今回、MEA を BSTFA で反応させた場合も、Mono-TMS 体と Bis-TMS 体が確認された (図 6, 7, 8)。したがって、BSTFA を用いた GC-MS 法は不採用とした。

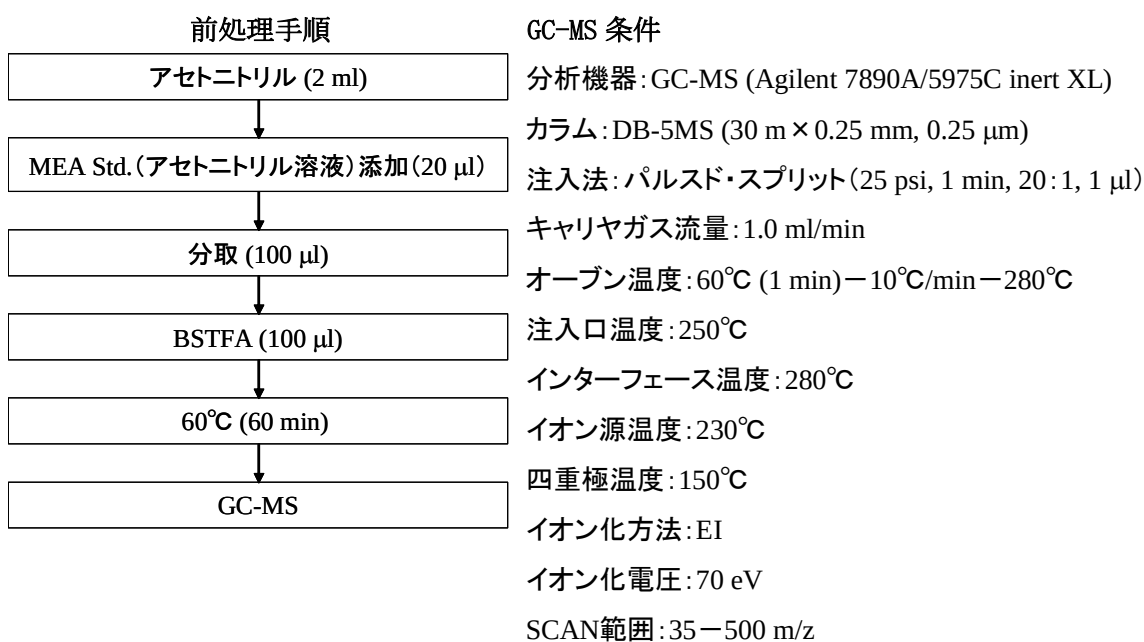


図 5 BSTFA を用いる誘導体化の前処理手順および GC-MS 条件

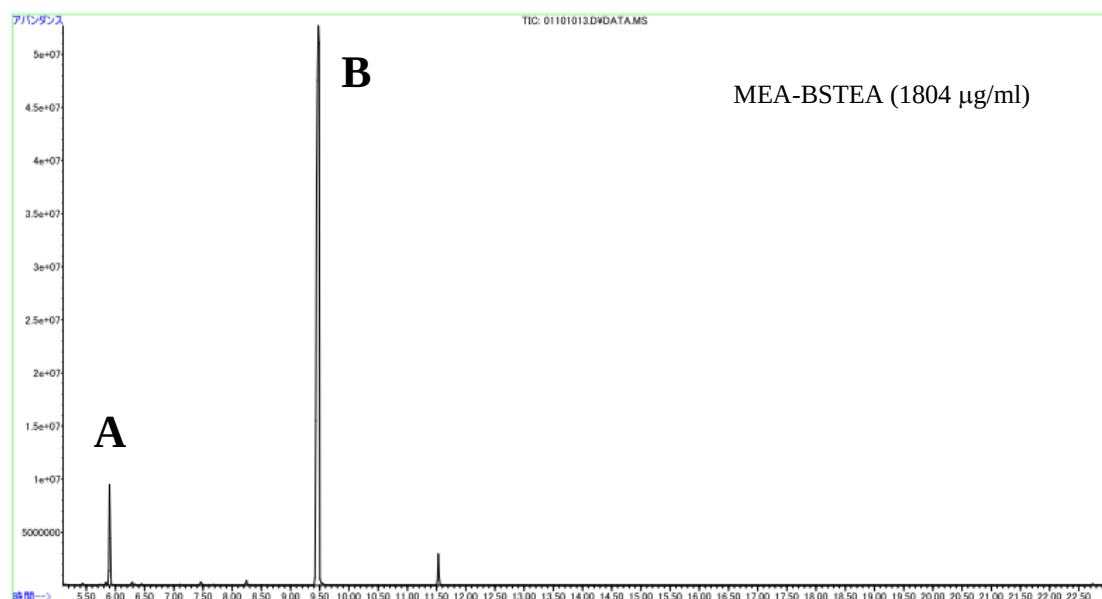


図 6 MEA-BSTFA のクロマトグラム

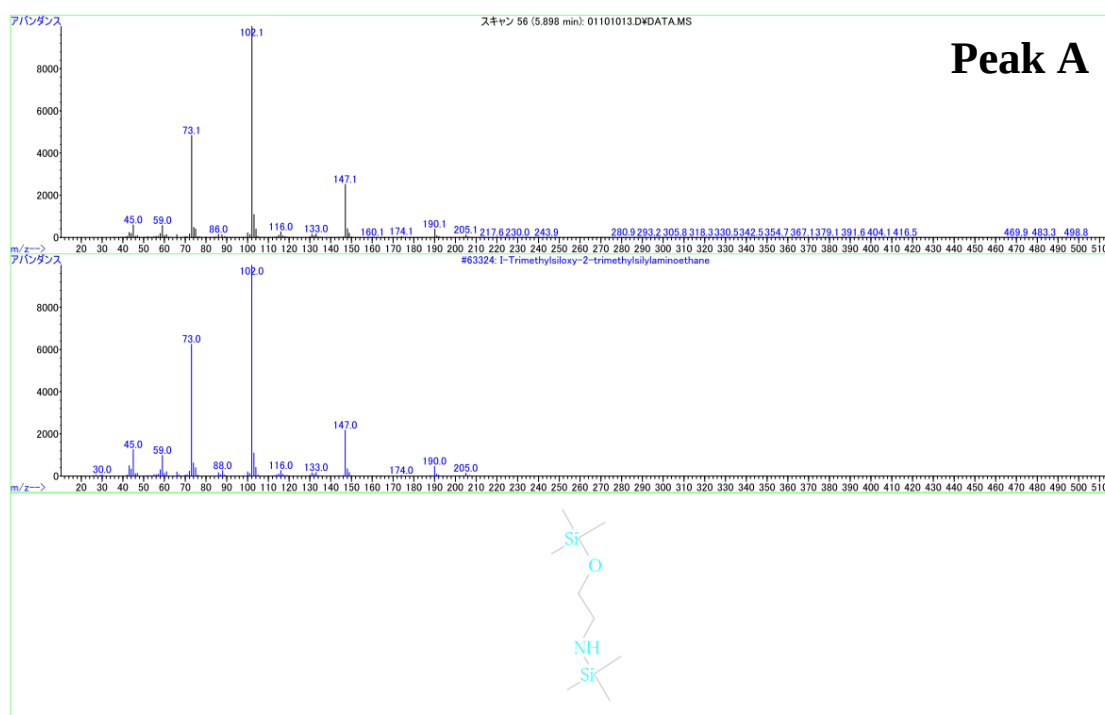


図 7 Peak A のマススペクトル

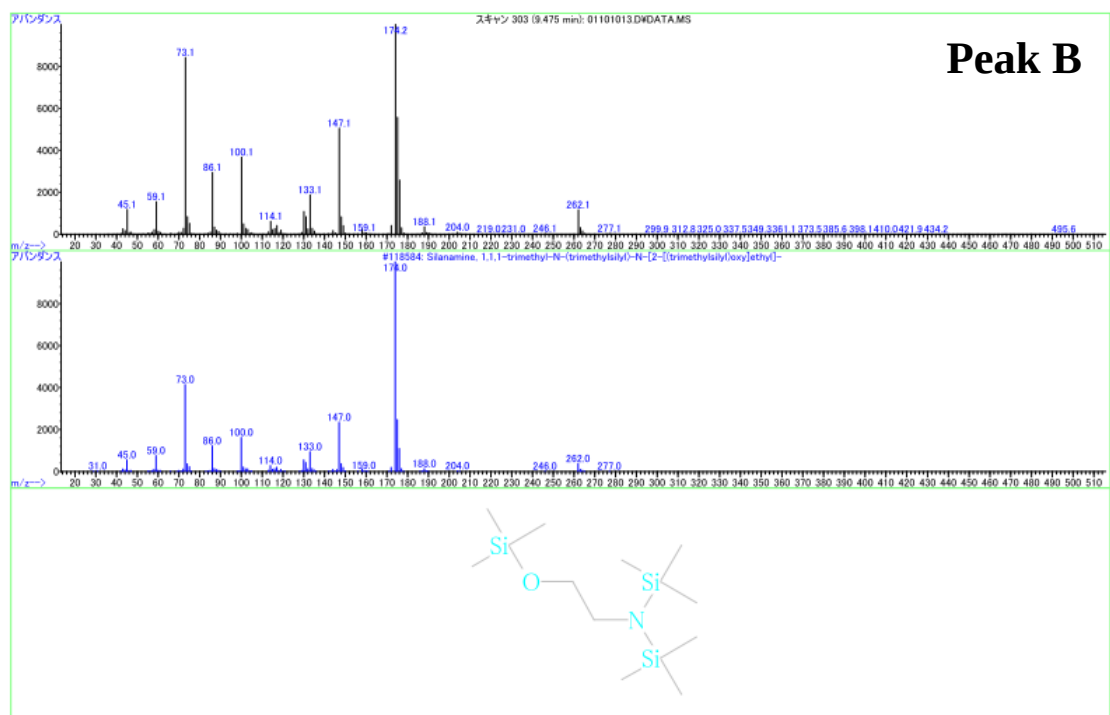


図 8 Peak B のマススペクトル

2-3-3. HFBA を用いた GC-MS 法

HFBA による MEA の誘導体化反応について、下記に示した (図 9)。

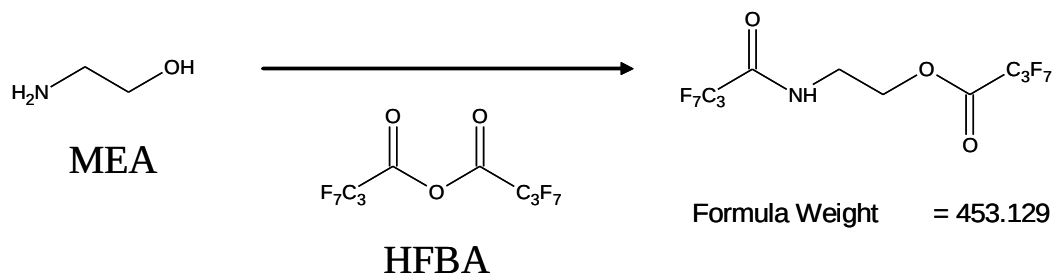


図 9 HFBA と MEA の反応

下記前処理および GC-MS 条件を用いて分析し、生成物の同定を行った (図 10)。MEA と HFBA との反応生成物はクロマトグラム上で 1 つのピークとして検出され、MS スペクトルを解析した結果、MEA-HFBA と推定された (図 11)。

したがって、GC-MS 法での分析には、アシル化を採用することとした。

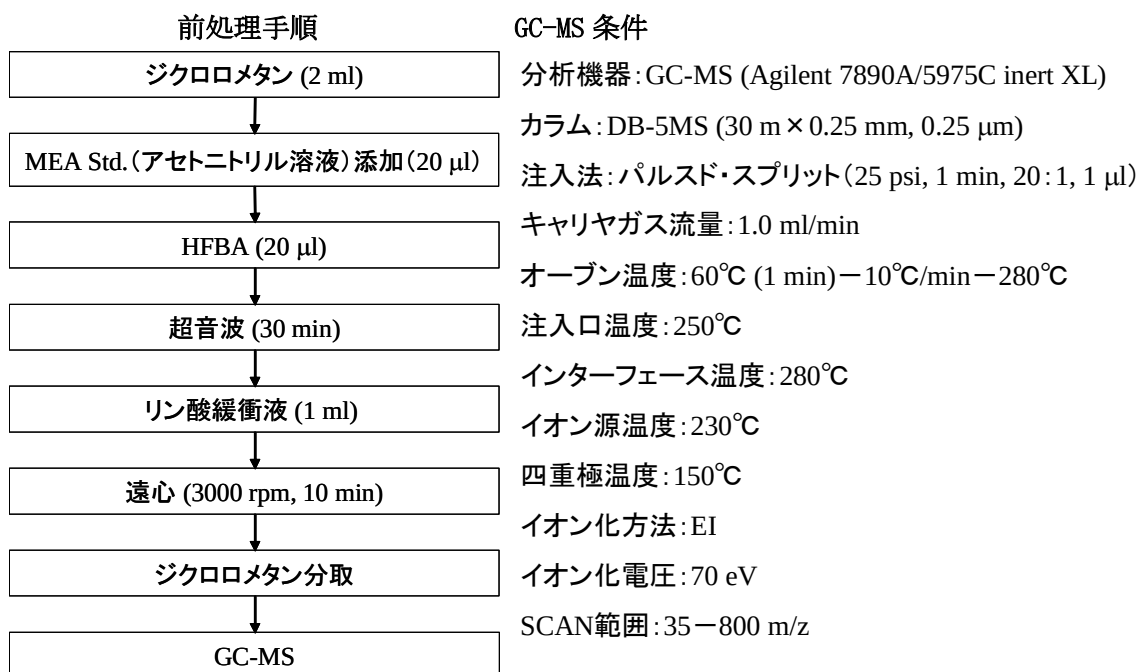


図 10 HFBA を用いる誘導体化の前処理手順および GC-MS 条件

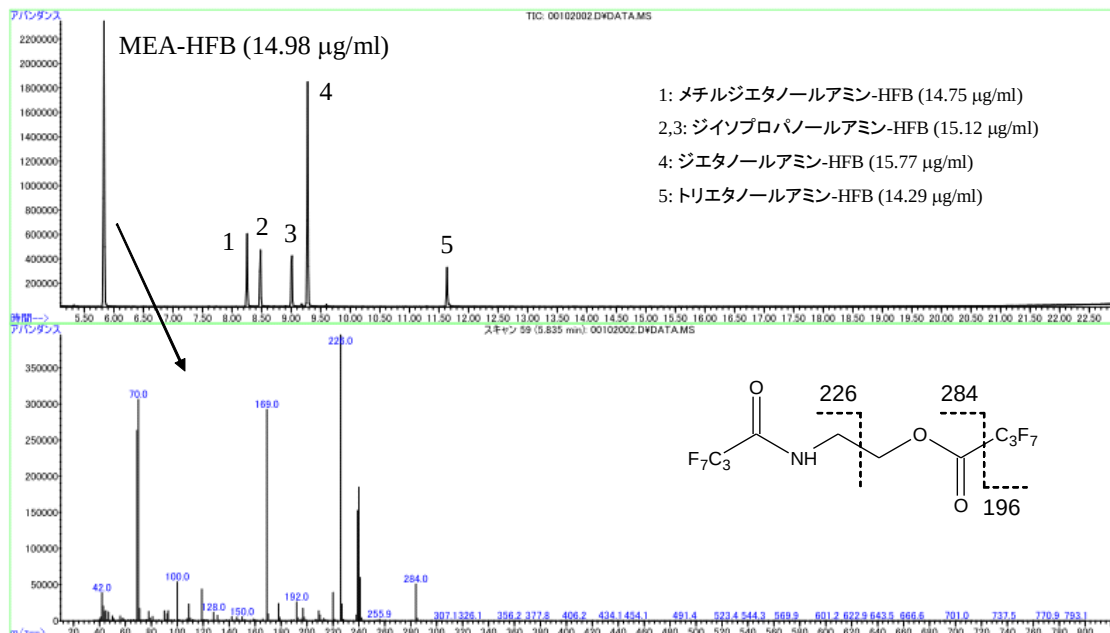


図 11 MEA-HFB のクロマトグラムと MS スペクトル

2-3-3-1. アセトニトリルによる硫酸含浸フィルターからの抽出

硫酸含浸フィルターからの MEA の抽出は、過去の報告ではメタノール (5 mL) ¹¹⁾、または誘導体化試薬含有 (Dansyl chLoride) アセトニトリル/水 (4 mL) (90 : 1) ¹²⁾ が用いられている。また、アルカリ水溶液も抽出に用いることが出来ると推察される。そこで、アセトニトリルと NaOH 水溶液を抽出液の候補とし、まずアセトニトリルでの抽出を試みた。

硫酸含浸フィルターに MEA を添加 (約 3600 μg) し、室内空気を吸引 (1 時間) 後、アセトニトリル (5 mL) で抽出した。抽出液をアセトニトリルで 10 倍希釈し、HFBI を添加 (20 μL) し、アシル化を行った。回収率は低値を示し、アセトニトリルでの抽出は不可能と判断した (図 12)。

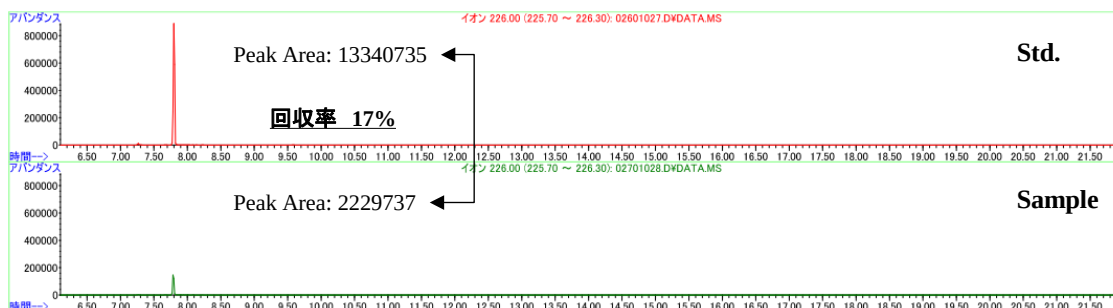


図 12 アセトニトリルによる抽出 (m/z 226)

2-3-3-2. アシル化における NaOH 抽出液の前処理法の検討

2-3-3-1 の実験結果から、NaOH 水溶液を用いた硫酸含浸フィルターからの MEA の抽出について検討を行うこととした。しかしながら、アシル化において HFBA はサンプル中の水により分解されるため、誘導体化操作はドライな溶媒中で行わなければならない。また、MEA は水溶性が高いため、疎水性の有機溶媒による液-液抽出は難しいと考えられた。そこで、脱水剤として 2,2-Dimethoxypropane (DMP) を用い、乾固操作を行なうこととした。

DMP は、酸（今回は塩酸）触媒下で水と反応し、メタノールとアセトンを生じる。すなわち、蒸発乾固させ易いサンプルマトリックスとなる（図 13）。一方、MEA は塩酸と反応し、MEA 塩酸塩の状態となる。すなわち、蒸発乾固させても損失を抑えられる。

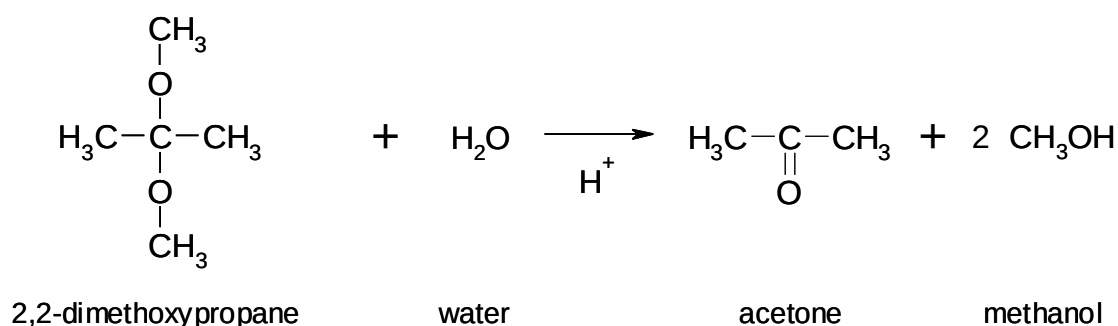


図 13 DMP と水の反応

下記の通りサンプルを作成し、HFBA による誘導体化操作において、この DMP 法が適応可能か否かを確認した（図 14）。トータルイオンクロマトグラムでは、MEA-HFB のピークに不明ピークが重なっていた（図 15）。これは BLank サンプルにも確認されたため、NaOH 溶液、塩酸または DMP 由来のピークと考えられた。しかしながら、MEA-HFB のベースピークイオンの m/z 226 を用いたマスキングクロマトグラムで確認すると、不明ピークの影響は確認されなかった（図 16）。また、各サンプルの Peak area から MEA の損失は確認されなかったため、DMP 法は適用可能と判断した。

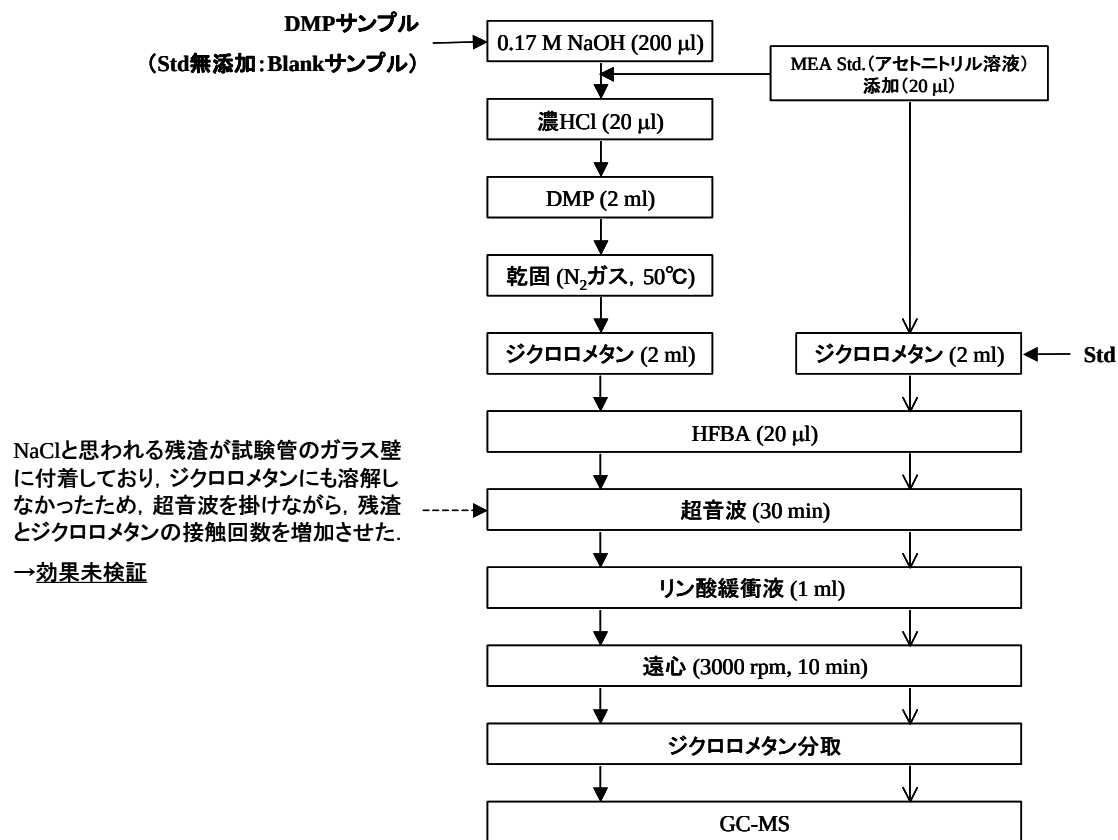


図 14 DMP 法前処理の予備試験

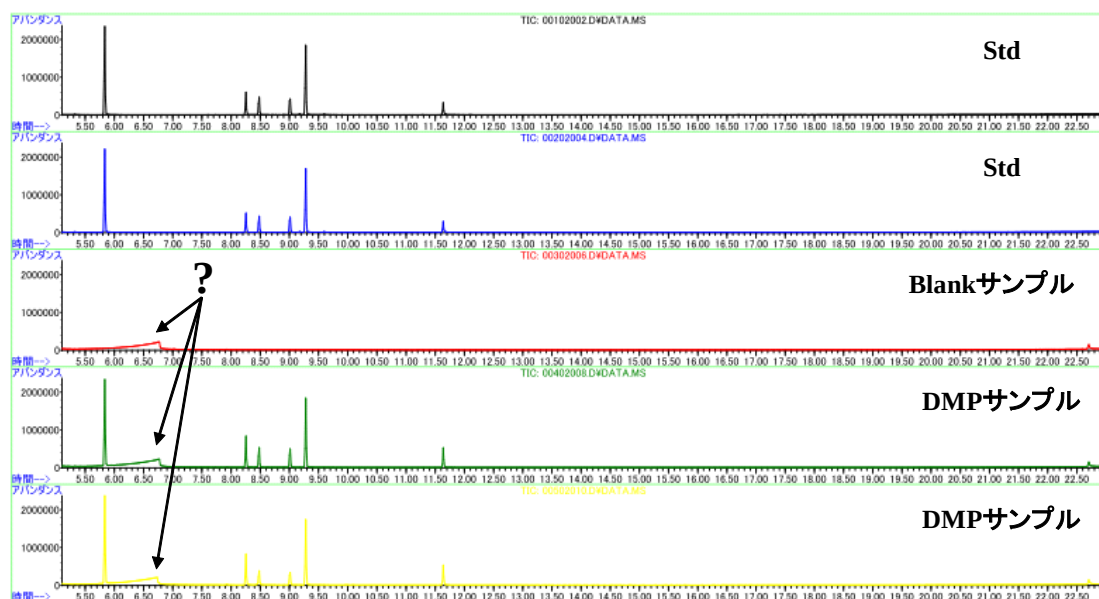


図 15 DMP 法の予備試験結果 (トータルイオンクロマトグラム)



図 16 DMP 法の予備試験結果（マスイオンクロマトグラム：m/z 226）

2-3-3-3. NaOH 溶液による硫酸含浸フィルターからの抽出

NaOH 溶液を用いて、硫酸含浸フィルターからの MEA の抽出について検討を行った。硫酸含浸フィルターに MEA を添加（約 3600 μg ）し、室内空気を吸引（1 時間）後、0.05 M, 0.15 M, 1.15 M NaOH 水溶液（5 mL）で抽出した。抽出液を図 14 の操作に従い、DMP-HFBA で処理し、分析を行った。

どの濃度の NaOH 溶液を用いた場合も、概ね良好な回収率が得られたため（図 17）、NaOH 溶液を抽出液とした。

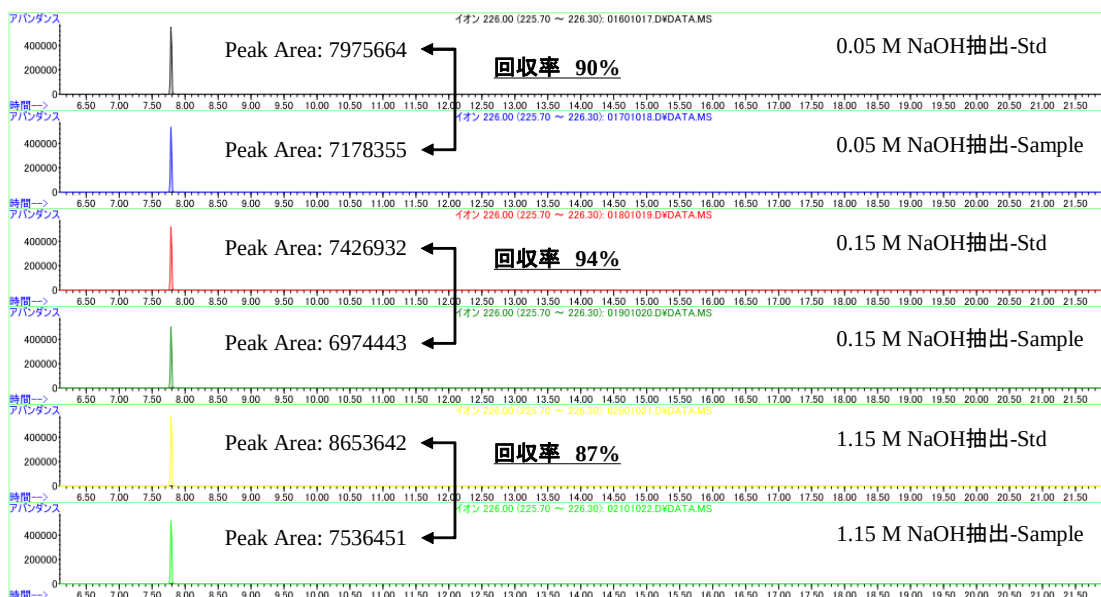


図 17 NaOH 溶液による硫酸含浸フィルターからの回収率

2-3-4. 検出方法のまとめ

MEA の検出方法として、FMOC-HPLC 法、BSTFA-GC-MS 法および HFBA-GC-MS 法の 3 つの検出方法を検討した結果、FMOC-HPLC 法および HFBA-GC-MS 法が適応可能であると考えられた。

特に、HFBA-GC-MS 法はアミノ基および水酸基を持つ化合物の検出に用いることができ、またそのマススペクトルから同定を行うことが可能なため、様々な化合物の同時分析が可能と考えられる。

しかしながら、HFBA-GC-MS 法は、前処理操作が非常に複雑であり、時間および手間が掛かる。実際の本ばく露調査では、1 事業場当たり数十検体の分析を行うことが多いため、今回は前処理の簡便性を考え、L Serbin らの報告した FMOC-HPLC 法を改良して用いることとした。

2-4. L Serbin らの分析方法の改良

L Serbin らの方法は、NIOSH Method 2007 の捕集方法を採用しており（すなわち、SiLica geL (300/150 mg)）、抽出液は 0.1 N HCL in メタノール (MeOH) /Water (4/1)である⁷⁾。今回採用したサンプラーは硫酸含浸フィルターであり、抽出液が異なるため前処理方法を改良した。また、クロマトグラムにおいて、MEA と DIPA のピークが重なったと報告している。そこで、それらのピークを分離させるために、最適な HPLC 条件を検討した。

2-4-1. 前処理

前処理方法の改良点について、下記に示した（図 18）。

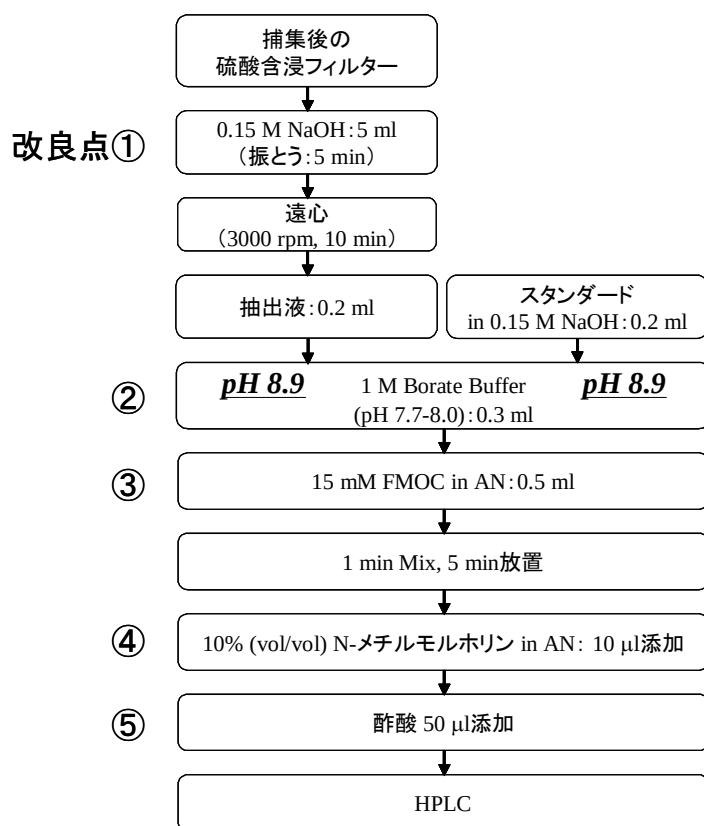


図 18 L Serbin らの前処理方法を改良した点

改良点①

MEA の解離定数 (pKa) が 9.4 であるため¹⁾、試料液の pH を pKa より 2 以上高くすれば（すなわち >11.4）、MEA は 99.5%以上が非解離状態となり、良好に抽出できると考えた。0.15 M NaOH の pH を実測した結果、13 であった。

改良点②

L Serbin らの方法において、ホウ酸緩衝液の濃度は 1 M と高濃度であるため、若干 pH は高くなるものの、HCL による中和操作を行わなくても抽出液とスタンダードの pH を一致させることができた。なお、pH 8.9 では MEA の OH 基に FMOC を導入することは出来ないため、反応生成物は Mono-FMOC 体のみである。なお、1 M のホウ酸緩衝液は、L Serbin らの方法に従い調製した。すなわち、ホウ酸 6.18 g を水 100 mL に溶解し、6 M NaOH 溶液で pH 7.7－8.0 に調製した。

改良点③

L Serbin らの方法では、FMOC をアセトン/アセトニトリル (ACE/AN) (1/1) に溶解しているが、AN のみに溶解させても FMOC-MEA の生成量に差はなかった。さらに、AN のみの方が不明ピークが減少し、きれいなクロマトグラムであったため、AN のみを採用した。

試料中の FMOC 量は、7.5 μmol であり、2 $\times$ TWA に相当する MEA 量は約 2.4 μmol である。MEA と FMOC は等モルで反応するため、FMOC は MEA の約 3 倍過剰に存在している。しかし FMOC は、1 級および 2 級アミンと反応するため、これらの物質が現場に大量に共存し、捕集および抽出された場合、FMOC が消費され、MEA の正確な値が得られない。FMOC が共存アミンによって消費されたかどうかは、FMOC-OH のピークを確認することによって判別できる。すなわち、本条件下ではアミンは水よりも速く FMOC と反応するため、FMOC-OH のピークが小さければ共存アミンによって FMOC が消費された可能性が高いと考えられる（もちろんクロマトグラム上に現れるピークからも判断できる）。このような場合は、抽出液を希釈し、再分析を行うこととする。

改良点④

余剰 FMOC を除去しない場合、FMOC がクロマトグラム上で長時間ブロードピークとして検出される。そのため L Serbin らの方法では、ペンタン（2 mL $\times$ 3 回）を用いて、余剰 FMOC の除去を行っている。しかし、この操作は、手間が掛かり、かつ FMOC-MEA の損失を生じる可能性がある。そこで今回、NMM を触媒として添加し、余剰 FMOC を全て水と反応させることにより除去した（生成物は FMOC-OH）（図 19）。添加量は FMOC の 1.2 倍のモル量とした。

改良点⑤

FMOC 誘導体は一般的に酸性溶液中で安定と考えられている。そのため L Serbin らの方法でも、最終試料液に酢酸を 25 μL 添加している。しかしながら、今回の方法は彼らの方法と比べて、pH が若干高くなっているため、酢酸添加量を 50 μL とした。なお、pH 試験紙（ユニバーサル）でおおよその pH を測定した結果、50 μL 添加時の pH は 4 であった。

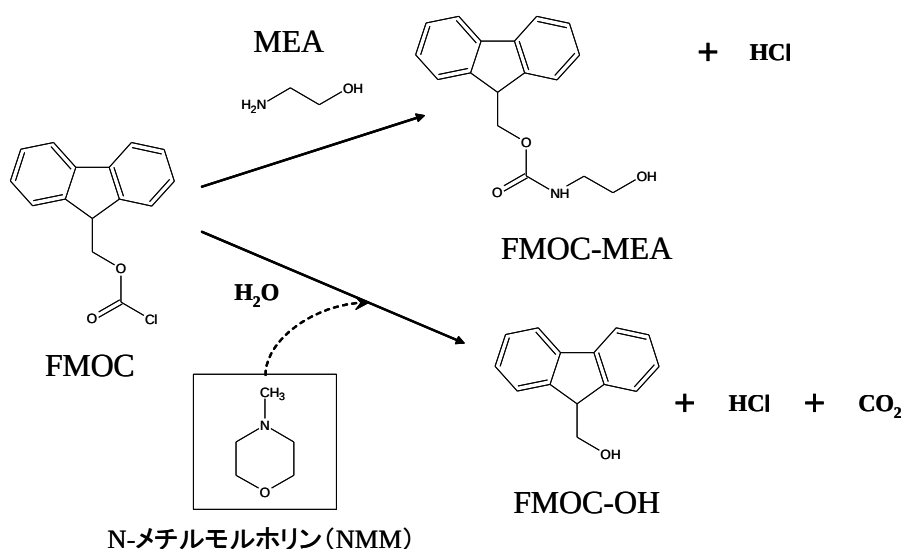


図 19 Fmoc と MEA および NMM の反応について

2-4-2. HPLC 分析条件

決定した HPLC 分析条件を下記に示す (表 2)。L Serbin らの指摘した、MEA と DIPa の分離の問題は、カラムの種類およびカラム温度を変更することにより、解決した (図 20)。

しかしながら、Fmoc-OH 以降に若干の不明ピークが検出されるため、アイソクラティック条件では分析に時間が掛かる。そこで、カラムのクリーニングを目的に、グラジエント条件を加えた。その結果、分析時間は 20 分となった。

表 2 決定した HPLC 分析条件

装置	Prominence UFLC(島津製作所社製)
カラム	Ascentis RP-Amide (3 μm , 150 x 4.6 mm I.D.) (Supelco社製)
カラム温度	50 $^{\circ}\text{C}$
移動相	A: 水, B: アセトニトリル
グラジエント条件	45% B (0-8 min) $\rightarrow$ 90% B (8.01-10) $\rightarrow$ 45% B (10.01-20)
流速	1.0 ml/min
検出器	フォトダイオードアレイ検出器 (PDA) (検出波長: 190 nm-400 nm, 定量波長: 265 nm) 蛍光検出器 (FL) (励起波長 (Ex) 272 nm, 蛍光波長 (Em) 311 nm)
注入量	5 μl

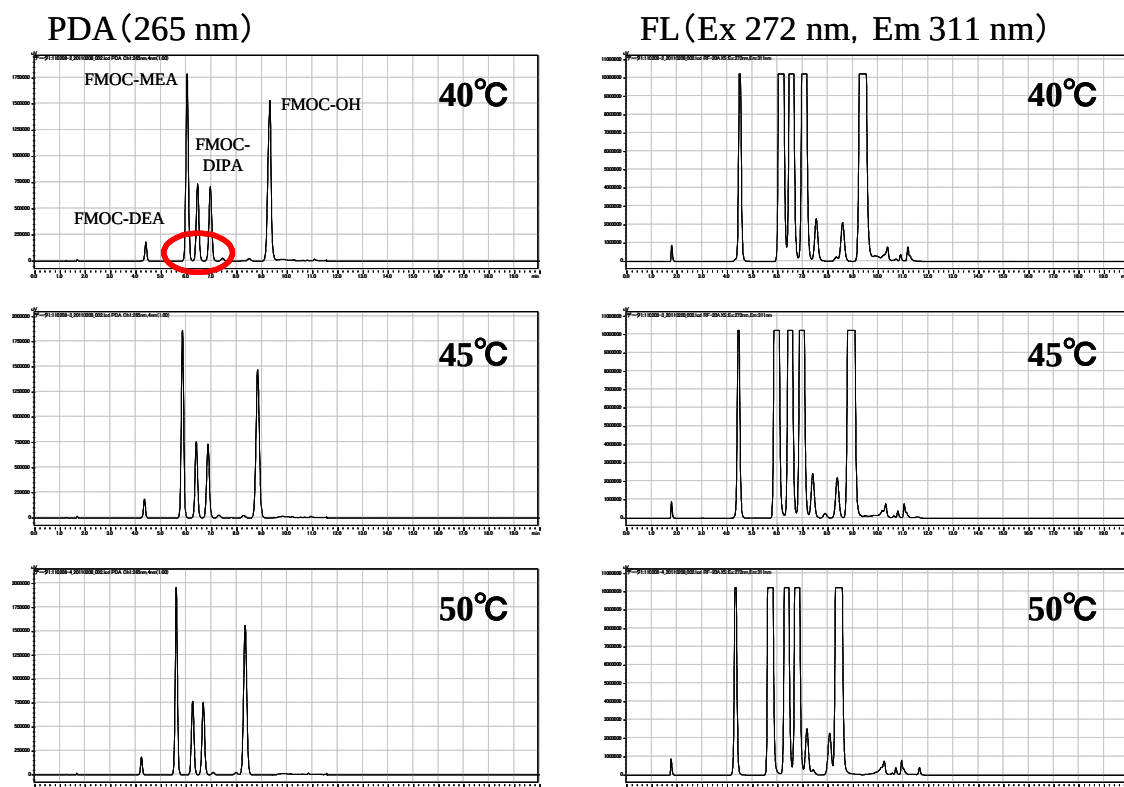


図 20 カラムオープン温度の影響 (MEA : 718 $\mu\text{g/mL}$, DIPA : 1600 $\mu\text{g/mL}$)

2-4-3. 測定波長

PDA 検出器での測定波長を決定するために、190–400 nm の UV 吸収スペクトルを測定した結果、極大吸収波長は、205, 265, 300 nm 付近であった (図 21)。したがって、定量波長は、共存物質の影響を考慮して、265 nm に決定した。

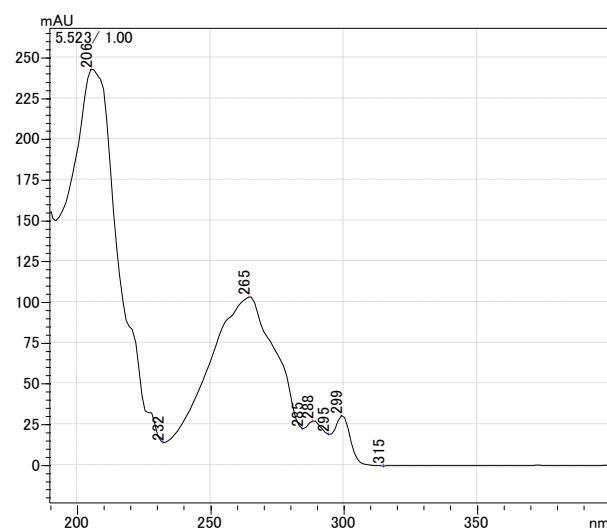
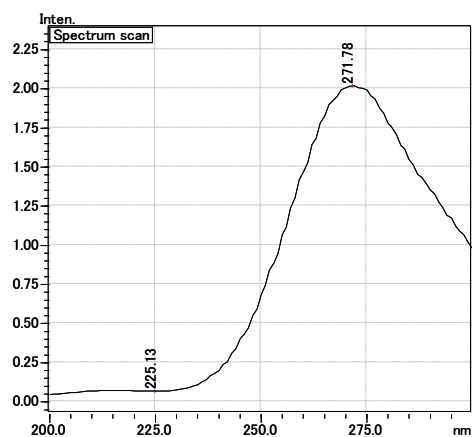
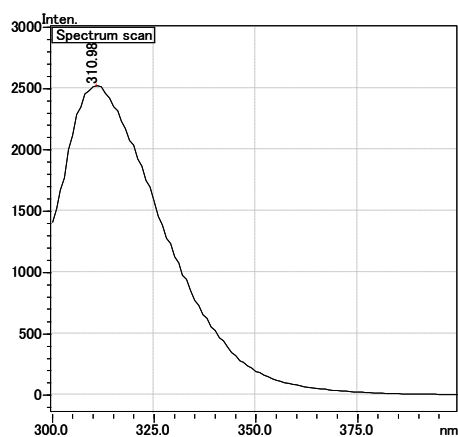


図 21 Fmoc-MEA 紫外 (UV) 吸収スペクトル (極大吸収波長 (λ_{max}) : 205, 265, 300 nm)

L Serbin らは蛍光検出器の測定波長を、励起波長 (Ex) : 249 nm, 蛍光波長 (Em) : 370 nm と報告している。しかしながら、前処理方法や HPLC 条件を変更したため、改めて本条件下での励起および蛍光スペクトルを測定した。その結果、測定波長は Ex : 272 nm, Em : 311 nm に決定した (図 22)。



FMOC-MEA励起スペクトル
(Em: 311 nm)



FMOC-MEA蛍光スペクトル
(Ex: 272 nm)

図 22 FMOC-MEA 蛍光 (FL) スペクトル

3. 本試験

3-1. 捕集及び分析条件

予備検討の結果から決定した、捕集および HPLC 分析条件および前処理操作を示した（表 3，図 23）。

表 3 捕集および HPLC 分析条件

捕集条件	
サンプラー	硫酸含浸ガラスファイバーフィルター303(ガステック社製)
捕集流量および時間	1 l/min, 4時間
HPLC分析条件	
装置	Prominence UFLC(島津製作所社製)
カラム	Ascentis RP-Amide(3 μ m, 150 x 4.6 mm I.D.) (Supelco社製)
カラム温度	50 $^{\circ}$ C
移動相	A: 水, B: アセトニトリル
グラジエント条件	45% B (0-8 min)→90% B (8.01-10)→45% B (10.01-20)
流速	1.0 ml/min
検出器	フォトダイオードアレイ検出器(PDA) (検出波長:190 nm-400 nm, 定量波長:265 nm) 蛍光検出器(FL)(励起波長(Ex) 272 nm, 蛍光波長(Em) 311 nm)
注入量	5 μ l

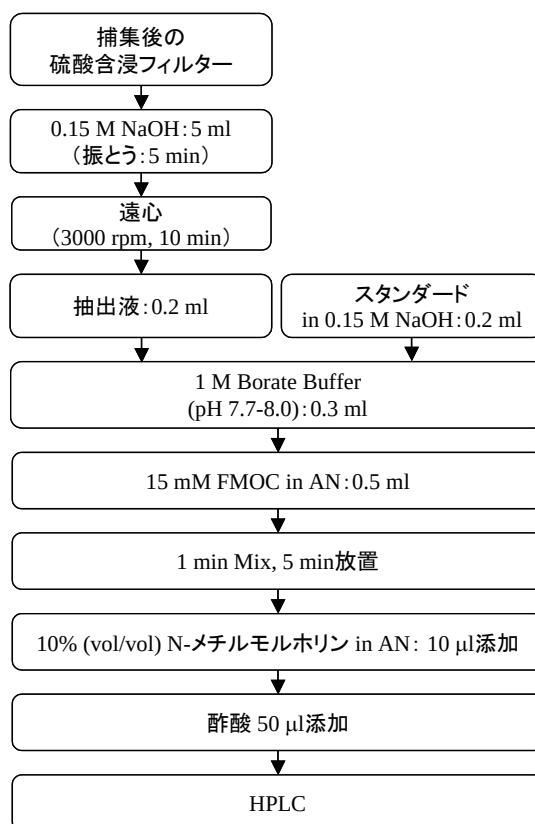


図 23 前処理操作

3-2. 添加回収率

硫酸含浸フィルターに MEA 標準液 (2.75 M 硫酸ベース : 9.05–181000 $\mu\text{g/mL}$) を添加 (20 μL) し、室内空気 (20.6–24.9°C 21–25%) を流速 1.0 L/min で 4 時間吸引した後、抽出・誘導体化及び分析を行った。0.747 μg 以上の添加量において、添加回収率は 86–99% と良好であった (表 4)。また 0.179 μg 添加時の回収率が 80% 以下であったため、本法の定量下限を 0.750 $\mu\text{g/sample}$ とした。硫酸含浸フィルターに MEA (179 μg) を添加したサンプルのクロマトグラムを以下に示した (図 24)。なお、今回の検討に用いたサンプラーからは、Blank が検出された ($n = 10$, FL 検出器 : 0.111 ± 0.009 ($\mu\text{g/sample}$), PDA 検出器 : 0.089 ± 0.026 ($\mu\text{g/sample}$))。

表 4 添加回収率

添加量 (μg)	回収率 (%)		RSD (%)
	Mean	SD	
0.179	47 $\pm$ 2.2	4.7	
0.747	86 $\pm$ 1.4	1.6	
1.79	89 $\pm$ 0.7	0.8	
17.9	97 $\pm$ 0.6	0.6	
179	98 $\pm$ 0.3	0.3	
1790*	98 $\pm$ 0.8	0.8	
3580*	99 $\pm$ 0.9	0.9	

* PDA (265 nm) で測定

$n = 5$

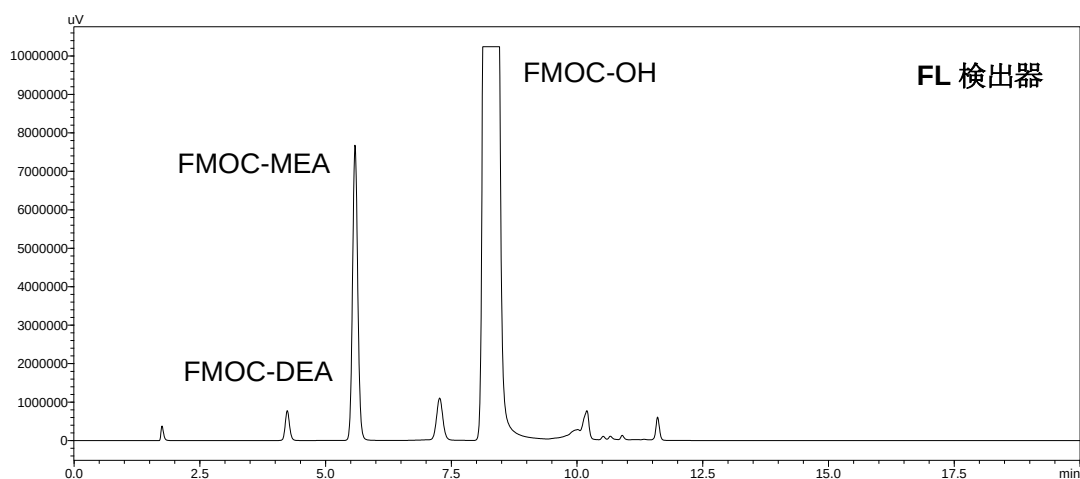


図 24 硫酸含浸フィルターに MEA (179 μg) を添加したサンプルのクロマトグラム

3-3. 捕集後のサンプラーの保存安定性

硫酸含浸フィルターに、MEA 標準液（2.75 M 硫酸ベース：90.5, 905, 90500 $\mu\text{g/mL}$ ）を添加（20 μL ）し、室内空気（23.3–25.1 $^{\circ}\text{C}$ 21–24%）を流速 1.0 L/min で 4 時間吸引した後、速やかに両端にキャップをし、冷蔵保存した。そして、捕集直後を基準として、1, 3, 5 日目の保存安定性を確認した。その結果、全ての添加量において少なくとも 5 日目まで保存可能であることが確認された（表 5）。

表 5 保存安定性

添加量 (μg)	保存日数	回収率 (%)			RSD (%)
		Mean	SD		
1.79	0	100 $\pm$ 1.7			1.7
	1	97 $\pm$ 0.2			0.2
	3	98 $\pm$ 0.2			0.2
	5	99 $\pm$ 2.5			2.5
17.9	0	100 $\pm$ 0.7			0.7
	1	100 $\pm$ 1.2			1.2
	3	102 $\pm$ 1.2			1.1
	5	97 $\pm$ 0.8			0.8
1790*	0	100 $\pm$ 0.6			0.6
	1	99 $\pm$ 0.3			0.3
	3	98 $\pm$ 0.2			0.2
	5	100 $\pm$ 1.0			1.0

*PDA (265 nm)で測定

n = 3

3-4. 検量線（直線性）

MEA 標準原液（アセトニトリルベース）を 0.15 M NaOH 溶液を用いて希釈し、0.0359–35.9 $\mu\text{g/mL}$ （FL 検出器），0.0359–718 $\mu\text{g/mL}$ （PDA 検出器）の範囲で標準系列を調製し、誘導体化操作を行い、検量線の直線性について確認を行った。その結果、FL 検出器および PDA 検出器ともに、実験の範囲で直線性を示した（図 25, 26, 表 6）。

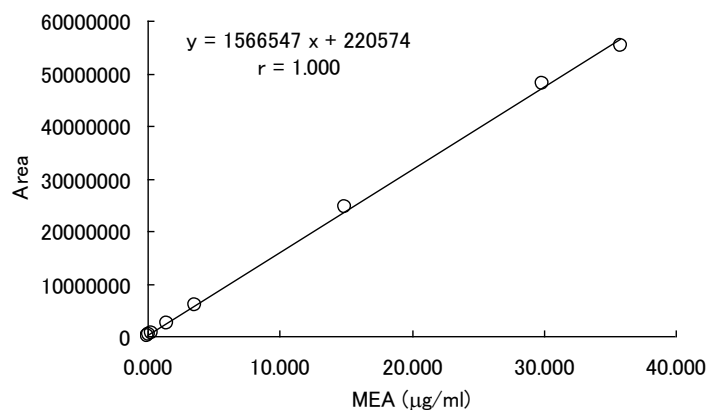


図 25 MEA 検量線（FL 検出器：0.0359–35.9 $\mu\text{g/mL}$ ）

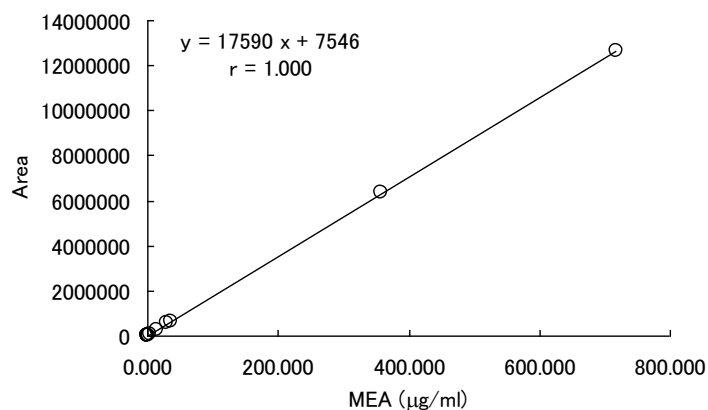


図 26 MEA 検量線 (PDA 検出器 : 0.0359—718 μg/mL)

3-5. 検出下限及び定量下限

検量線として調製した MEA 標準液の BLank (FL 検出器) と最低濃度 (0.0359 μg/mL) (PDA 検出器) を 5 サンプル分析し、ピーク面積値の標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より分析装置の検出下限 (LOD) 及び定量下限 (LOQ) を求めた (表 6)。

$$\text{LOD } (\mu\text{g/sample}) = 3 \text{ SD/a} \quad \text{LOQ } (\mu\text{g/sample}) = 10 \text{ SD/a}$$

※ a は検量線の傾き

表 6 検出・定量下限

	FL検出器	PDA検出器
直線範囲 (μg/ml)	0.0359—35.9	0.0359—718
相関係数	1.000	1.000
LOD (μg/sample)	0.00733	0.0423
LOQ (μg/sample)	0.0244	0.141

また、添加回収試験の結果から、本法の定量下限は 0.750 μg/sample であったため、個人ばく露測定 (240 L 採気) および作業環境測定 (10 L 採気) の定量下限値は、それぞれ 1 ppb と 30 ppb となった (表 7)。

表 7 測定法の定量下限 (FL 検出器)

	測定法のLOQ
MEA量 (μg/sample)	0.750
240 l採取時の気中濃度 (ppb)	1
10 l採取時の気中濃度 (ppb)	30

3-6. まとめ

本法が、個人ばく露測定法（4 時間サンプリング）および作業環境測定法（10 分間サンプリング）として、それぞれ TLV-TWA（3 ppm）の $1/3000-2$ 倍および $1/100-48$ 倍の範囲は測定可能であることを確認した。

4. 検討機関

中央労働災害防止協会 大阪労働衛生総合センター

5. 参考文献

- 1) 安全衛生情報センター. 製品安全データシート (2-アミノエタノール) . 2006
- 2) Langvardt PW, MeLcher RG. Determination of ethanoL-and isopropanoLamines in air at parts-per-biLLion LeveLs. AnaLytical Chemistry 1980; 52: 669-671
- 3) U.S. Department of Labor, OccupationaL Safety and HeaLth Administration (OSHA). Method No. PV2111, EthanoLamine. In: SampLing and anaLytical methods. SaLt Lake City (UT): OSHA; 1988.
- 4) GaiNd VS, Jedrzejczak K, Chai F, GuLdner B. Gas-chromatographic determination of airborne monoethanoLamine using reagent-coated adsorbent tubes. Fresenius' JournaL of AnaLytical Chemistry 1992; 342: 591-596
- 5) NationaL Institute for OccupationaL Safety and HeaLth (NIOSH). Method No. 2007, AminoethanoL compounds I. In: NIOSH manuaL of anaLytical methods, fourth edition. Cincinnati (OH): NIOSH; 1994.
- 6) NationaL Institute for OccupationaL Safety and HeaLth (NIOSH). Method No. 3509, AminoethanoL compounds II. In: NIOSH manuaL of anaLytical methods, fourth edition. Cincinnati (OH): NIOSH; 1994.
- 7) Serbin L, BirkhoLz D. A sensitive anaLytical procedure for the determination of primary and secondary aLkanoLamines in air. American IndustriaL Hygiene Association journaL 1995; 56: 66-69
- 8) Stan'kov IN, Sergeeva AA, Tarasov SN. Gas-chromatographic determination of trace amino aLcohoLs in water, air, and bitumen-saLt masses forming in the detoxication of chemical warfare agents. JournaL of AnaLytical Chemistry 2000; 55: 150-154
- 9) HeadLey JV, Fedorak PM, Dickson LC. A review of anaLytical methods for the determination of suLfoLane and aLkanoLamines in environmentaL studies. JournaL of AOAC InternationaL 2002; 85: 154-162
- 10) CLaeson AS, stin A, Sunesson AL. DeveLopment of a LC-MS/MS method for the anaLysis of voLatiLe primary and secondary amines as NIT (naphthyLisothiocyante) derivatives. AnaLytical and bioanaLytical chemistry 2004; 378: 932-939
- 11) Henriks-Eckerman ML, Suuronen K, JoLanki R, RiaLa R, Tuomi T. Determination of occupationaL exposure to aLkanoLamines in metaL-working fLuids. AnnaLs of OccupationaL Hygiene 2007; 51: 153
- 12) Fournier M, Lesage J, Ostiguy C, Van Tra H. SampLing and anaLytical methodoLogy deveLopment for the determination of primary and secondary Low moLecuLar weight amines in ambient air. J. Environ. Monit. 2008; 10: 379-386

2-アミノエタノールの測定分析法

化学式: C ₂ H ₇ NO		分子量: 61.08	CAS No: 141-43-5
許容濃度等: 産業衛生学会		3 ppm	物性等: 比重: 1.018 BP: 171℃
ACGIH		3 ppm	MP: 10℃ VP: 53 Pa (20℃)
別名: モノエタノールアミン			
サンプリング		分析	
サンプラー: 硫酸含浸ガラスファイバーフィルター 303 (株式会社ガステック) サンプリング流量: 1.0 L/min 保存性: 冷蔵で、少なくとも 5 日間は変化がないことを確認 (添加量 1.79, 17.9, 1790 µg) ブランク: 0.100 µg/sample 程度検出される		分析方法: 高速液体クロマトグラフ分析法 抽出: 0.15 M NaOH 5 mL 誘導体化試薬: 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC) 装置: Prominence UFLC (島津製作所社製) カラム: Ascentis RP-Amide (3 µm, 150 x 4.6 mm I.D.) (Supelco 社製) カラム温度: 50℃ 移動相: A (水), B (アセトニトリル) グラジエント条件: 45% B (0–8 min)→90% B (8.01–10) →45% B (10.01–20) 流速: 1.0 mL/min 検出器: フォトダイオードアレイ検出器 (PDA) (検出波長: 190 nm–400 nm, 定量波長: 265 nm) 蛍光検出器 (FL) (励起波長 (Ex) 272 nm, 蛍光波長 (Em) 311 nm) 注入量: 5 µL 検量線: 0.0359–35.9 µg/ mL (FL 検出器) 0.0359–718 µg/ mL (PDA 検出器) 定量法: 絶対検量線法	
精度			
回収率: 86–99% (0.747–3580 µg) (4 h 捕集時) 装置の検出下限 (LOD) と定量下限 (LOQ) FL 検出器: LOD (0.00733 µg/sample), LOQ (0.0244 µg/sample) PDA 検出器: LOD (0.0423 µg/sample), LOQ (0.141 µg/sample) 測定法の定量下限(LOQ) 0.750 µg/sample 個人ばく露測定 1 ppb (4 h 捕集時) 作業環境測定 30 ppb (10 min 捕集時)			
適用: 個人ばく露測定および作業環境測定			
妨害: 1 級および 2 級アミン化合物			
参考文献: 2-アミノエタノールの測定・分析法に関する検討結果 報告書			

作成日 2011/03/03