

ジメチルアミンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

## 目 次

1. はじめに .....	- 3 -
2. 目的 .....	- 4 -
3. 捕集および分析方法 (OSHA Method no. 34 改良) .....	- 4 -
4. ブランク .....	- 4 -
5. 破過 .....	- 5 -
6. 脱着率 .....	- 5 -
7. クロマトグラム .....	- 5 -
8. 検量線 .....	- 5 -
8-1. OSHA Method no. 34 に準拠した場合の検量線の検討 .....	- 6 -
9. 検出下限および定量下限 .....	- 7 -
10. 添加回収率(通気試験) .....	- 7 -
11. 保存性 .....	- 8 -
12. まとめ .....	- 8 -
13. 参考文献 .....	- 8 -

## 1. はじめに

ジメチルアミンの物理化学的性状を示した。

### ジメチルアミン

#### Dimethylamine

CAS 番号:124-40-3

分子式:C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N



#### [物理化学的性状]

項目	値	測定条件	備考	出典
分子量	45.08~45.1			1
モノアイソトピック質量	45.0578			
比重	0.66~0.68	20~0°C		1
沸点	7.0°C	-		2
融点	-96°C	-		2
蒸気圧	2030 hPa	25°C		4
水溶解度	3.54×10 <sup>6</sup> mg/L	-		12
log P <sub>ow</sub>	-0.38	-		1
ヘンリー定数	1.77×10 <sup>-5</sup> atm·m <sup>3</sup> /mol	25°C		5
引火点	-18°C	-		1
発火点	400°C	-		5
燃焼範囲	2.8~14.4 vol%	-		5

#### [実験動物に対する急性毒性情報]<sup>1)</sup>

動物種	経路	致死量、中毒量等	
マウス	経口	LD <sub>50</sub>	318 mg/kg
ウサギ	経口	LD <sub>50</sub>	240 mg/kg
モルモット	経口	LD <sub>50</sub>	240 mg/kg
ラット	経口	LD <sub>50</sub>	698 mg/kg

#### [用途]

DMF、ゴム薬品、農薬、医薬原料、酸性ガス吸収剤<sup>6)</sup>

#### 出典

- 1) 神奈川県化学物質安全情報提供システム (kis-net)
- 2) Budavari, S.,(Ed), The Merck Index Ver.12:2
- 3) 国立医薬品食品衛生研究所 国際化学物質安全性カード(ICSC)
- 4) International Chemical Safety Cards ICSC0260
- 5) Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine
- 6) Maryadele J. O'Neil(Ed), The Merck Index 14th Edition

## 対象物質の許容濃度

名称	許容濃度		測定方法
ジメチルアミン	10 ppm	18 mg/m <sup>3</sup>	LC/FL(蛍光検出器)

## 2. 目的

ジメチルアミン、ジエチルアミンの分析法として、誘導体化試薬 4-クロロ-7-ニトロベンゾフラザン (NBD-Chloride) を用いた誘導体化-固体捕集法が報告されている (OSHA Method no. 34, 41)。本検討では、OSHA の方法に準拠して、誘導体化法によるジメチルアミンの分析法の確立を目指した。

## 3. 捕集および分析方法 (OSHA Method no. 34 改良)

NBD-Chloride がコーティングされた XAD-7 充填ガラスチューブ (SKC 社製) に大気試料を 0.1 L/min の流速で 24 L 捕集する。捕集した XAD-7 をバイアルに移し、テトラヒドロフラン 2 mL と炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 100 $\mu$ l を添加して密封し、2 時間振とうする。これを HPLC/FL (蛍光検出器) で測定する。

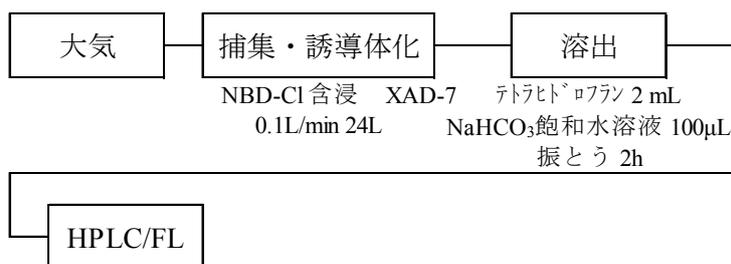


図 1 分析法のフローチャート

### [HPLC/FL 分析条件]

使用機種	: 島津製作所製 LC-10ADvp
使用カラム	: Spelco sil LC 18 25 cm×4.6 mm
カラム温度	: 35°C
溶離液	: アセトニトリル/H <sub>2</sub> O (30/70)
流量	: 0.8 ml/min
検出	: 励起波長 460 nm : 蛍光波長 535 nm
注入量	: 10 $\mu$ l

## 4. ブランク

脱着溶媒およびカートリッジのブランクの確認を行ったところ、ジメチルアミンの定量に妨害を与えるピークは検出されなかった。

## 5. 破過

NBD-Chloride がコーティングされた XAD-7 充填ガラスチューブにジメチルアミンを 400  $\mu\text{g}$  (許容濃度相当) 添加し、後段にバックアップ用カートリッジを装着して室内空気を流速 0.1 L/min で 24 L 吸引して破過の検討を行なった。その結果、前段のカートリッジの回収率はジメチルアミン 98%であり、両物質共に後段からは検出されなかった。

## 6. 脱着率

NBD-Chloride がコーティングされた XAD-7 充填ガラスチューブにジメチルアミンを添加後、室内空気を流速 0.1 L/min で 0.5 L 捕集し一晩保存し、脱着率の検討を行なった (表 1)。脱着率は 90~98%、変動係数が 1.7~5.6%と良好な結果が得られた。

表 1 ジメチルアミンの脱着率検討結果 (n=5)

添加量 ( $\mu\text{g}$ )	相当濃度	脱着率 (%) (n=5)		変動係数 (%)
		平均	標準偏差	
0.4	目標濃度	97	1.69	1.7
400	許容濃度	90	5.03	5.6
800	許容濃度 $\times$ 2	98	4.39	4.5

## 7. クロマトグラム

検量線標準液のクロマトグラムを図 2 に示す。

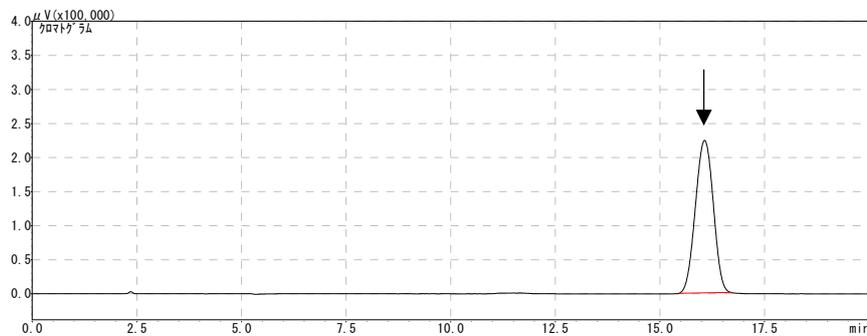
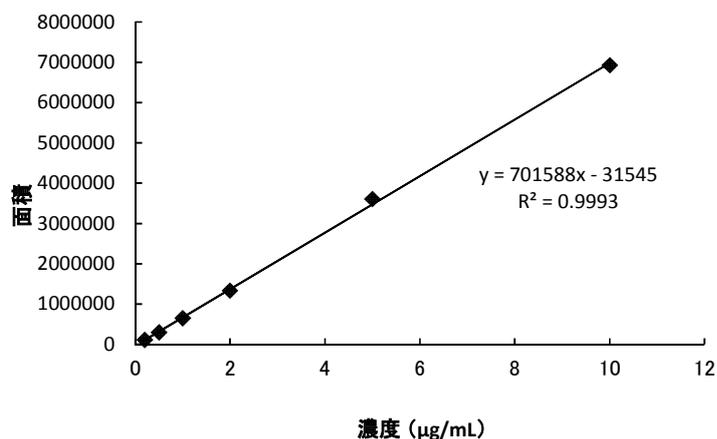


図 2 ジメチルアミンのクロマトグラム (50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

## 8. 検量線

標準液を 4 g/L NBD-Chloride THF 溶液 1 mL に添加後、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 50  $\mu\text{L}$  を加えて 2 時間振とうを行う。この操作を各検量線濃度毎に行い検量線標準液を調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた (図 3)。



濃度 (µg/mL)	応答値	応答値/濃度
0.2	111529	557645
0.5	295738	591476
1	652209	652209
2	1332797	666396
5	3609891	721978
10	6928252	692825
平均		61955
標準偏差		1624

図3 ジメチルアミンの検量線及び検量線作成用データ

### 8-1. OSHA Method no. 34 に準拠した場合の検量線の検討 誘導体化時間の検討 (ジメチルアミン)

OSHA Method no. 34 に準拠し、ジメチルアミンの検量線溶液を作製した。4 g/L NBD-Cl THF 溶液 2 mL をバイアルに移し、そこへジメチルアミン標準液を 10 µl 添加し、炭酸水素ナトリウムを 25 mg 加えて密封する。これを一定時間振とうして誘導体化を行う。OSHA Method 34 準拠によるジメチルアミンの検量線を図 4 に示す。振とうを 5 時間行っても、検量線の直線性が低く ( $R^2=0.9306$ )、誘導体化の反応速度が極めて低い可能性が示唆された。そこで、炭酸水素ナトリウムを超純水に溶解し、飽和水溶液として 100 µl 添加して測定を行った。結果を図 5 に示す。本検討法では  $R^2=0.9999$  と検量線の直線性の向上が認められた。また、振とう 1 時間と 3 時間を比較すると、ほとんど変化が見られないことより、振とう 1 時間で誘導体化が十分に行われたことが確認された。

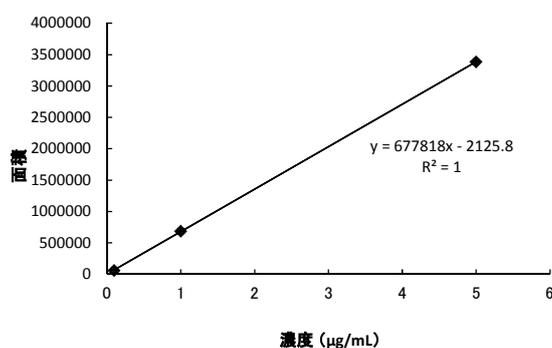


図4 OSHA Method 34 準拠によるジメチルアミンの検量線 (振とう 5 時間)

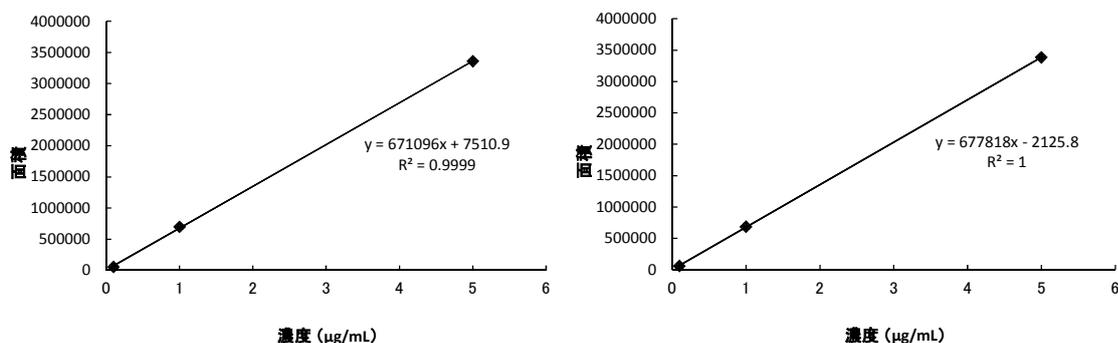


図5 本検討法によるジメチルアミンの検量線（左図：振とう1時間 右図：振とう3時間）

### 9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の最低濃度 0.2 µg/mL を 5 サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 (}\mu\text{g/mL)} = 3\text{SD} \qquad \text{定量下限 (}\mu\text{g/mL)} = 10\text{SD}$$

その結果、検出下限および定量下限は表 2 に示すとおりとなった。

表 2 ジメチルアミンの検出下限及び定量下限

直線範囲 (µg/mL)	3SD	10SD
溶液濃度 (µg/mL)	0.0167	0.0555
24 採気時の気中濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	0.00139	0.00463

### 10. 添加回収率(通気試験)

NBD-Chloride がコーティングされた XAD-7 充填ガラスチューブに測定物質を添加後、室内空気を流速 0.1 L/min で 24 L 捕集し添加回収試験を行なった(表 3)。回収率は 91~102%、変動係数が 1.7~7.3% と良好な結果が得られた。

表 3 ジメチルアミンの添加回収試験結果 (n=5)

添加量 (µg)	試料換算濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	相当濃度	回収率 (%) (n=5)		変動係数 (%)
			平均	標準偏差	
0.40	0.0167	目標濃度	91	3.32	3.6
400	16.7	許容濃度	102	3.51	1.7
800	33.4	許容濃度×2	95	6.98	7.3

環境空气中濃度  $C$  (mg/m<sup>3</sup>) は次式により算出した。

$$C = c \cdot 2 / Q$$

$c$ : 最終試料中の測定物質濃度 (µg/mL)

$Q$ : 吸引試料空気量 (L)

### 1.1. 保存性

NBD-Chloride がコーティングされた XAD-7 充填ガラスチューブにジメチルアミンを添加後、室内空気を流速 0.1 L/min で 24 L 捕集し、保存性試験を行なった (表 4)。回収率は 89~108% と良好な結果が得られた。また、回収率の変動係数が 1.6~11% と良好な結果が得られた。

表 4 ジメチルアミンの保存性試験結果 (n=3)

添加量 (µg)	試料換算濃度 (mg/m <sup>3</sup> )	相当濃度	保存日数	回収率 (%) (n=3)		変動係数 (%)
				平均	標準偏差	
0.2	0.0167	目標濃度	0	89	1.45	1.6
			1	101	4.11	4.1
			3	103	2.92	2.8
			5	108	2.23	2.1
400	33.4	許容濃度 ×2	0	95	7.31	7.7
			1	104	5.67	5.5
			3	100	11.8	11
			5	103	7.81	7.6

### 1.2. まとめ

作業環境中のジメチルアミンの分析法開発を検討した。その結果、添加回収率、保存性試験共に良好な結果を示したことから、本方法は作業環境中のジメチルアミンの分析に有効であることが示唆された。以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

### 1.3. 参考文献

OSHA Method no. 34, 41

(別紙)

ジメチルアミン標準測定分析法

化学式: C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	分子量: 45.08~45.1	CASNo: 124-40-3
許容濃度等 : 10 ppm 18mg/m <sup>3</sup>	物性等 沸点 : 7.0℃ 融点 : -96℃ 蒸気圧 : 2030hPa(25℃)	
別名		
サンプリング	分析	
サンプラー : NBD-Chloride コーティング XAD-7 ガラスチューブ (SKC 社製) サンプリング流量 : 0.1 L/min サンプリング時間 : 4 時間 (24L) 保存性 : 冷蔵で少なくとも 5 日間までは変化がないことを確認	分析方法 : HPLC/FL 機器 : 島津製作所 LC-10ADvp 分析条件 : 使用カラム : Spelco sil LC 18 25 cm×4.6 mm カラム温度 : 35℃ 溶離液 : アセトニトリル/ H <sub>2</sub> O (30/70) 流量 : 0.8 ml/min 検出 :	
精度	励起波長 : 460 nm 蛍光波長 : 535 nm 注入量 : 10 µL 検量線 : 0.2-10 µg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法 : 絶対検量線法	
回収率 ; 添加量 0.4µg の場合 (採気量 ; 24L) 0.18µg/mL (0.0150 mg/m <sup>3</sup> ) 91%		
定量下限 (10σ) 0.0555 µg/mL 0.00463mg/m <sup>3</sup> (採気量 ; 24L)		
検出下限 (3σ) 0.0167 µg/mL 0.00139mg/m <sup>3</sup> (採気量 ; 24L)		
適用 : 個人ばく露濃度測定、作業環境測定		
参考文献 : OSHA Method no. 34, 41		
妨害 :		

作成日 ; 平成 27 年 12 月 1 日

