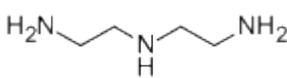


ジエチレントリアミンの測定手法検討結果報告書

1. はじめに

表1にジエチレントリアミンの物理化学的性状について示した。

表1. ジエチレントリアミンの物理化学的性状

CAS.No.	111-40-0	
別名	ビス (2-アミノエチル) アミン ジ (2-アミノエチル) アミン 1,5-ジアミノ-3-アザペンタン	
構造式		
分子式	C ₄ H ₁₃ N ₃ / NH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	
分子量	103.17	
物性	比重 (液体)	0.947 ~ 0.960 g/cm ³
	沸点	204 °C
	融点	-35 °C
	蒸気圧	37 Pa (20°C)
許容濃度等	OSHA	-
	NIOSH	TWA 1ppm
	ACGIH	TLV-TWA 1 ppm
	MAK	-

ジエチレントリアミンはエポキシ樹脂硬化剤、紙力増強剤、キレート剤、潤滑油添加剤、アスファルト添加剤、界面活性剤など多様な用途に使用されている。極めて反応性豊かな第1級及び第2級アミノ基を持ち、多くの化合物と反応する。人への危険有害性に関しては眼への重篤な刺激、経口摂取及び経皮吸収により人体に有害な影響を与える。また吸入によりアレルギー、ぜんそく、呼吸困難などを起こす恐れがあり、生殖毒性も報告されている。許容濃度は1 ppm (ACGIH TLV-TWA 2006) に設定されており、これを二次評価値として検討を実施した。

2. 文献調査

表2にジエチレントリアミンに関する各国の分析手法をまとめた。

表2.ジエチレントリアミンの分析手法

EPA	NIOSH	OSHA	BS (EN)
-	No.2540 (HPLC-UV)	Method 60 (HPLC-UV)	-

ジエチレントリアミン(以下 DETA)の分析方法としてOSHA Method 60, 及び NIOSH 2540が挙げられる。アミノ基が1 - ナフチルイソチオシアネイト (以下 NITC) と反応し、誘導体を生成, HPLC-UVを用いて波長254 nmにて定量を行う測定方法である。労働環境での個人ばく露測定を行うためXAD-2にNITCを含浸させた捕集管が市販されている。

図1にはエチレンジアミンとNITCの反応式を示すが, 本検討対象のジエチレントリアミンに関しても同様に誘導体化すると考え, 同方法を採用することとした。

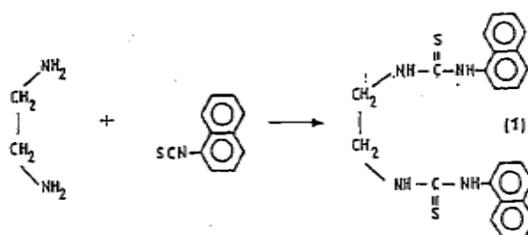


図 1. NIOSH 2540 エチレンジアミンと NITC の反応

3. 固体捕集方法および分析条件

3-1. 固体捕集方法

試料を捕集および添加した後, NITC含浸捕集管から吸着剤を5.0 mL試験管に取り出し, 脱着溶媒2.0 mLを添加した。これを時々おだやかに攪拌しながら冷暗所で1時間放置した。これには吸着剤やその微粉末が含まれており, 分析装置の流路が詰まる現象が確認されたため, ろ過操作を行ったものを最終試料液とした。

ジエチレントリアミン用捕集管は輸入品であり納期が2ヶ月程度, 価格は50本で41,400円(828円/本)であり納期が長く高価であることから, 国産品での供給を考え捕集剤を作成して, 併行して検討を行った。芳香族系合成吸着NITC8%(v/v)含浸捕集管の作成方法は, OSHA Method 60に倣い, NITCを有機溶剤に溶かしてスチレン系合成吸着剤に加え真空乾燥させ, ガラス管(内径3.6 mm, 全長100 m)に前層100 mgと後層50 mgを充填した。捕集剤のパッキン材はガラスシートを用いた。

3-2. 標準系列の作成

DETA誘導体標準溶液は, 50 mLのメスフラスコにNITCを0.2 gとジエチレントリアミン26 μ Lを加えてN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMF)で定容し少なくとも1時間室温に放置した。また, すべての操作において褐色のガラス容器を用いた。作成した標準原液(24L捕集で10ppm相当)をDMFで希釈して標準系列を作成した。誘導体生成に必要なDETA 1 molに対して3 molが必要となり, 作成した標準原液には過剰量のNITCが含まれている。標準原液を作成してから少なくと

も3時間は生成された誘導体のピーク面積の変動係数は3%以内であり安定していることが確認できた。調製した標準系列の5 μLをHPLCに導入して得られたピーク面積と濃度との関係から検量線を作成した。

3-3. 分析条件

ジエチレントリアミンの分析方法を表3に示した。最終試料液5 μLを高速液体クロマトグラフに導入し得られたピーク面積から検量線よりジエチレントリアミンの濃度を算出した。環境空气中的ジエチレントリアミンの濃度は下記のように算出した。

$$C = c \times 1.0 \times \frac{24.47}{103.17} \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon} = c \times 0.237 \times \frac{1}{Q} \times \frac{1}{\varepsilon}$$

C : 環境中のジエチレントリアミン濃度 (ppm)

c : 最終試料液中のジエチレントリアミン濃度(μg / 2mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

ε : 着率

表3.ジエチレントリアミン分析条件 (高速液体クロマトグラフ分析法)

装置	LC-2010A HT (島津製作所製)
カラム	GL Science Inertsil® HPLC COLUMN CN-3 5μm 4.6×150 mm
カラム温度	40℃
検出器	吸光度検出器
測定波長	254 nm
注入量	5 μL
流量	1.0 mL/min(He)
移動相	イソオクタン/プロパノール = 50/50
フィルター	TORAST™ Disc (疎水性PTFE 孔径0.45 μm) P/N: GLCTD-PTFE (島津ジーエルシー社製)
捕集方法	
サンプラー	①XAD-2 (80 mg/40mg) Treaded NITC Cat.No.226-30-18 (SKC社製) ②芳香族系合成吸着 NITC含浸捕集管263S (100 mg/50 mg) (ガステック社製)
脱着溶媒	N,N-ジメチルホルムアミド 2 mL
サンプリングポンプ	GSP-300FT-2 (ガステック社製) 捕集スピード 100 mL/min
捕集時間	240 min

3-4. 試薬

本調査に使用した試薬を以下に示した。

イソオクタン： HPLC用 純正化学(株)

2-プロパノール： HPLC用 和光純薬工業(株)

1-ナフチルイソチオシアネイト： 東京化成工業(株)

ジエチレントリアミン： 和光一級 95.0% 和光純薬工業(株)

*N,N*ジメチルホルムアミド： HPLC用 和光純薬工業(株)

4. ブランク試験

NITC含浸吸着剤を試験管に取り出し、脱着溶媒2.0 mLを加えて1時間冷暗所に放置した試料をHPLCに導入して分析操作を行った結果、DETA誘導体のリテンションタイムに他のピークは検出されなかった。

5. クロマトグラム

図2に上記の分析条件で得られたクロマトグラムを示した。DMFのリテンションタイムは2.1分、NITCのリテンションタイムは3.9分、DETA誘導体のリテンションタイムは6.3分であった。

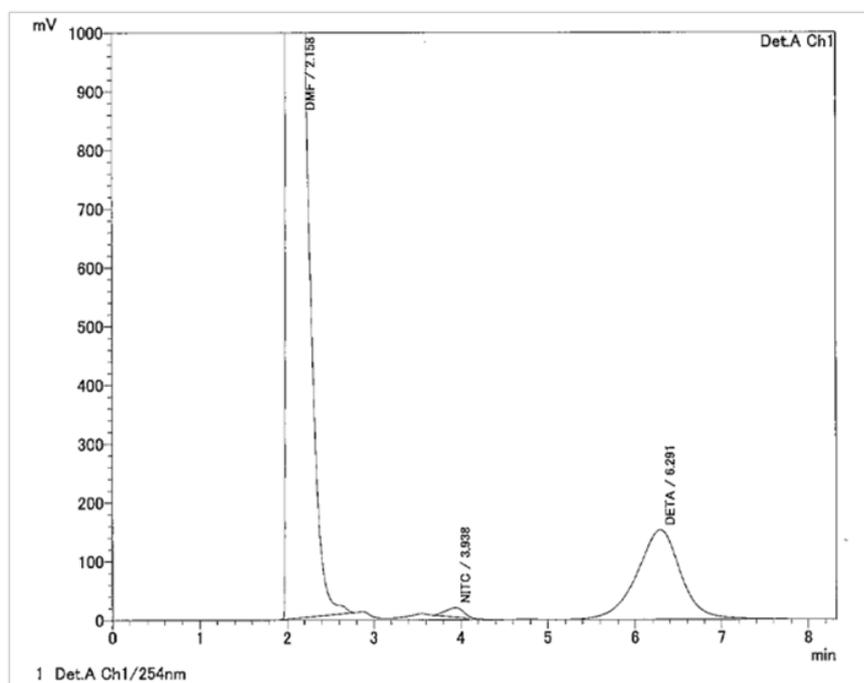


図 2. DETA 誘導体クロマトグ

6. 検量線

ジエチレントリアミン標準液0.1432~286.4 $\mu\text{g}/2\text{ mL}$ (0.001~2 ppm ; 24 L 捕集の時) の範囲で検量線を作成した。検量線は図3に示すように良好な直線性が得られた。

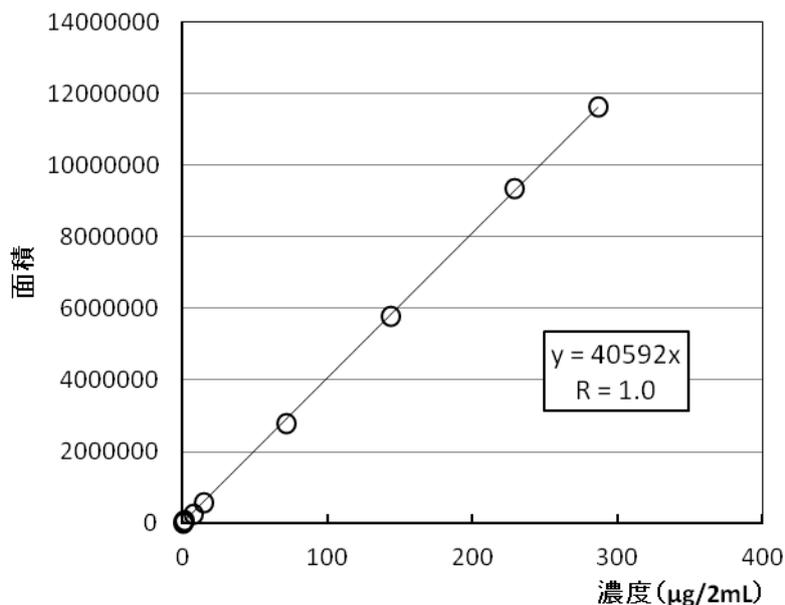


図 3.DETA 誘導

7. 脱着率試験

脱着率試験は、二次評価値の2倍濃度 (2 ppm) とその1/100濃度 (0.01 ppm) と目標濃度 (0.001 ppm) について試験を行った。試料空気を24 L捕集したときの捕集されるジエチレントリアミン量 (0.1464~207.0 μg) を想定して標準液を調製した。その標準液の2 μL もしくは4 μL を捕集剤に直接添加した後、25 $^{\circ}\text{C}$ 、R.H.50%の清浄空気を100 mL/minで5 min通気し、冷蔵庫で一晩安定させた後、分析操作を行った。その結果、SKC社とガステック社製の捕集管の両方において、どの濃度域においても脱着率は90%以上であることが確認できた。

表 4-1.DETA 脱着率試験結果(SKC 社製)

	濃度 (ppm)	添加量 ($\mu\text{g}/4\mu\text{L}$)	脱着率 (%)	
			Mean \pm SD	RSD
0.001E	0.001	0.1464	93.8 \pm 1.9	2.1
0.01E	0.01	1.464	106.9 \pm 5.0	4.7
2E	1.986	201.14	103.4 \pm 1.6	1.6

n = 5

表 4-2.DETA 脱着率試験結果(ガステック社製)

	濃度(ppm)	添加量 ($\mu\text{g}/4\mu\text{L}$)	脱着率 (%)	
			Mean \pm SD	RSD
0.001E	0.001	0.1549	93.4 \pm 2.6	2.8
0.01E	0.01	1.552	96.7 \pm 2.5	2.6
2E	2.044	207.0	93.1 \pm 4.3	4.6

n = 5

8. 添加回収率試験

回収率試験は、二次評価値の2倍濃度 (2 ppm) とその1/100濃度 (0.01 ppm) と目標濃度 (0.001 ppm) について試験を行った。試料空気を24 L捕集したときの捕集されるジエチレントリアミン量 (0.1464~207.0 μg) を想定して標準液を調製した。その標準液2 μL もしくは4 μL を捕集剤に直接添加した後、25 $^{\circ}\text{C}$ 、R.H.50%の清浄空気を100 mL/minで240 min通気し、冷蔵庫で一晩安定させた後、分析操作を行った。その結果、ジエチレントリアミンの回収率は各濃度において90%以上であった(表5)。またSKC社製とガステック社製の両方の捕集管において、後層のジエチレントリアミンの検出量が前層の検出量に対して0.2%以下であった。

表 5-1. ジエチレントリアミン回収率試験結果 (SKC 社製)

	濃度(ppm)	添加量 ($\mu\text{g}/4\mu\text{L}$)	回収率 (%)	
			Mean \pm SD	RSD
0.001E	0.001	0.1464	96.6 \pm 9.1	10.1
0.01E	0.01	1.464	110.6 \pm 9.6	8.1
2E	1.986	201.14	109.3 \pm 8.8	7.7

n=5

表 5-2.ジエチレントリアミン回収率試験結果 (ガステック社製)

	濃度(ppm)	添加量 ($\mu\text{g}/4\mu\text{L}$)	回収率 (%)	
			Mean \pm SD	RSD
0.001E	0.001	0.1549	95.2 \pm 7.2	8.2
0.01E	0.01	1.552	104.0 \pm 3.6	3.5
2E	2.044	207.0	103.3 \pm 3.6	3.7

n=5

9. 検出下限および定量下限

検量線の最低濃度 (0.1432 $\mu\text{g}/2\text{ mL TLV-TWA}$; 1 ppmの1/1000) の標準液を5回繰り返し測定し得られた測定値の標準偏差を求め、その3倍を検出下限値

(LOD) 及び10倍を定量下限値 (LOQ) として算出した。表6に示した結果より、個人ばく露測定を想定した24 L捕集での定量下限値は0.0001 ppm (TLV-TWA 1 ppmの1/10000) となり、100 mL/min, 10分を想定した作業環境測定での定量下限値は0.003 ppm (TLV-TWA 1 ppmの1/330) であった。検量線から求めた定量下限値は表6に示したとおりであるが、装置感度等を考慮して定量下限値を決めた場合、個人ばく露測定では0.00 1ppm, 作業環境測定では0.03 ppmとなった。

表 6. ジエチレントリアミン検出下限値と定量下限値

検量線	直線範囲 (µg/2 mL)	0.1432~286.4
	相関係数	1.0
	LOD(µg/sample)	0.004
	LOQ(µg/sample)	0.013
個人ばく露測定 24 L捕集	LOQ(ppm)	0.001
作業環境測定 1 L捕集	LOQ(ppm)	0.03

10. 保存安定性

最終試料液濃度が目標濃度 (0.001 ppm) と二次評価値の2倍濃度 (2 ppm) となるよう標準液を調製し、その2 µLもしくは4 µLを活性炭に直接添加した後100 mL/minで5 min清浄空気 (25°C R.H.50%) を通気させて冷蔵庫で一晩安定させた。

翌日を0日目とし、冷蔵庫 (4°C) と冷暗所 (25°C) にそれぞれ1, 3, 5 (6, 7)日保存し、保存期間が終了した日に分析を行った。その結果、SKC社製捕集管では少なくとも冷蔵庫保管で3日まで90%以上の保存率が得られた。二次評価値の2倍濃度において冷蔵庫・冷暗所保管ともに保存率が悪い傾向が確認されたため、二次評価値とその1/10の濃度レベルでの保存率を確認した。その結果、冷蔵庫・冷暗所保管ともに6日まで90%以上の保存率が得られた。一方、ガステック社製の捕集管では冷蔵庫保管で6日まで90%以上の保存率が得られた。

表 7-1. ジェチレントリアミン捕集管試料の保存安定性試験結果
(冷蔵庫保管)

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率 (%)			
		Mean	SD	RSD(%)	
208.0 (2E)	0	100.0	\pm 14.8	14.8	
	1	97.7	\pm 14.7	15.1	
	3	92.5	\pm 1.5	1.6	
	7	54.0	\pm 2.9	5.4	
155.2 (1E)	0	100.0	\pm 4.4	4.4	
	1	104.4	\pm 2.5	2.4	
	3	101.5	\pm 12.1	11.9	
	6	100.4	\pm 8.1	8.0	
15.49 (0.1E)	0	100.0	\pm 6.8	6.8	
	1	105.0	\pm 1.2	1.2	
	3	99.3	\pm 0.6	0.6	
	6	102.1	\pm 5.8	5.7	
0.208 (0.001E)	0	100.0	\pm 16.2	16.2	
	1	108.8	\pm 8.6	7.9	
	3	108.9	\pm 5.9	5.4	
	5	90.0	\pm 5.2	5.8	

n=3

表 7-2. ジェチレントリアミン捕集管試料保存安定性試験結果 (冷暗所保管)
(SKC 社製)

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率 (%)			
		Mean	SD	RSD(%)	
208.0 (2E)	0	100.0	\pm 14.8	14.8	
	1	86.1	\pm 3.0	3.5	
	3	77.4	\pm 8.3	10.7	
	7	22.7	\pm 1.6	6.8	
155.2 (1E)	0	100.0	\pm 4.4	4.4	
	1	98.4	\pm 10.8	10.9	
	3	91.0	\pm 2.8	3.1	
	6	92.7	\pm 3.9	4.2	
15.49 (0.1E)	0	100.0	\pm 6.8	6.8	
	1	95.1	\pm 2.8	3.0	
	3	98.3	\pm 2.6	2.6	
	6	100.8	\pm 7.5	7.5	
0.208 (0.001E)	0	100.0	\pm 16.2	16.2	
	1	101.6	\pm 1.1	1.1	
	3	102.2	\pm 1.2	1.1	
	5	97.2	\pm 1.8	1.8	

n=3

表 7-3. ジエチレントリアミン捕集管試料保存安定性試験結果（冷蔵庫保管）
（ガステック社製）

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率 (%)			
		Mean	SD	RSD(%)	
207.0 (2E)	0	100.0	± 3.1	3.1	
	1	101.6	± 5.1	5.1	
	2	101.8	± 1.4	1.4	
	6	100.2	± 5.7	5.7	
0.1549 (0.001E)	0	100.0	± 6.1	6.1	
	1	102.7	± 2.4	2.4	
	2	95.1	± 5.9	6.2	
	6	94.6	± 6.6	7.0	

n=3

表 7-4. ジエチレントリアミン捕集管試料保存安定性試験結果（冷暗所保管）
（ガステック社製）

添加量 (μg)	保存日数 (日)	保存率 (%)			
		Mean	SD	RSD(%)	
207.0 (2E)	0	100.0	± 3.1	3.1	
	1	90.7	± 4.2	4.7	
	2	88.3	± 0.8	0.9	
	6	64.9	± 4.4	4.4	
0.1549 (0.001E)	0	100.0	± 6.1	6.1	
	1	93.0	± 5.6	6.0	
	2	92.4	± 12.3	13.3	
	6	91.0	± 2.6	2.8	

n=3

11. まとめ

今回の検討の結果、本法はACGIHのTLV-TWA ; 1 ppmに対して、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1/1000- 2倍（0.001-2 ppm）および1/33-67 倍（0.03-67 ppm）の範囲を測定することが可能であると考えられる。ジエチレントリアミンの標準測定法の検討結果を別紙にまとめた。

1 2. 参考文献

- 1) Carl J. ELSKAMP and GERALD R. SCHULTZ, A solid sorbent sampling and analytical procedure for Methyl-, Dimethyl, Ethyl, and Diethylamine Am.Ind.Hyg,Assoc. J. 47(1) 41-49(1986)
- 2) Kurt Andersson, Ochrister Hallgren, Determination of Ethlenediamine in Air using reagent-coated adsorbent tubes and High-Performance liquid chromatography on the 1-Naphthylurea derivative Am.Ind.Hyg,Assoc. J. 46(4) 225-229(1985)
- 3) GHSモデルMSDS情報 中央労働災害防止協会 安全衛生情報センター HP <http://www.jaish.gr.jp/anzen/gmsds/0084.html>

(別紙)

ジエチレントリアミン標準測定法 (ガステック捕集管)

化学式: $C_4H_{13}N_3$	分子量: 103.17	CASNo: 111-40-0
許容濃度等 OSHA - NIOSH REL (TLV-TWA) 1 ppm(skin) ACGIH (TLV-TWA) 1 ppm(skin)	物性等 沸点: 204 °C 融点: -35°C 形状: 無色液体	
別名: ビス(2-アミノエチル)アミン, ジ(2-アミノエチル)アミン, 1,5-ジアミノ-3-アザペンタン		
サンプリング	分析	
サンプラー: Cat.No.263S 芳香族系合成吸着 NITC 含浸捕集管 (100 mg/50 mg, ガステック社製) サンプリング流量: 0.1 L/min サンプリング時間: 4時間 (24 L) 保存性: 添加量が207.0 µg, 0.1549 µgでは冷蔵庫保管で少なくとも6日間まで保存率が90%以上であることを確認した。	分析方法: 高速液体クロマトグラフ分析法 脱着: <i>N,N</i> -ジメチルホルムアミド 2 mL 移動相: イソオクタン/2-プロパノール= 50/50 機器: LC-2010A HT (島津製作所) カラム: GL Science Inertsil® CN-3 (シアノ基結合カラム)	
精度	粒子径5 µm 内径4.6 mm×長さ150 mm カラム温度: 40°C 流速: 1.0 mL/min 試料液導入量: 5 µL (リテンションタイム6.5 min) 検出器: 吸光光度検出器 測定波長: 254 nm 検量線: 0.1432~286.4 µg/2 mLの範囲で直線性 検量線用 標準試料の調製	
脱着率: 添加量(µg) 207.0 93% 1.552 97% 0.155 93%	既知量のジエチレントリアミンと過剰量の1-ナフチルイソチオシアネイトを添加して調製し、誘導体化したものを標準試料とした。	
回収率: 添加量(µg) 207.0 103% 1.552 104% 0.155 95%	定量法: 絶対検量線法 備考: 分析試料中の微量な吸着剤粉末がHPLCの流路に詰まる現象が確認されたため、ろ過することを推奨する。	
定量下限 (10σ) 0.013 µg/sample 0.001 ppm (24 L捕集 装置感度を考慮) 0.03 ppm (1 L捕集 装置感度を考慮) 検出下限 (3σ) 0.004 µg/sample 0.00004 ppm (24 L捕集)		
適応: 作業環境測定, 個人ばく露濃度測定		
妨害: アルコール類と水により, 誘導体化が妨げられる可能性がある。		
参考文献: Carl J. ELSKAMP and GERALD R. SCHULTZ, A solid sorbent sampling and analytical procedure for Methyl-, Dimethyl, Ethyl, and Diethylamine Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 47(1) 41-49(1986) Kurt Andersson, Ohrister Hallgren, Determination of Ethlenediamine in Air using reagent-coated adsorbent tubes and High-Performance liquid chromatography on the 1-Naphthylurea derivative Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 46(4) 225-229(1985)		

(別紙)

ジエチレントリアミン標準測定法 (SKC捕集管)

化学式 : C ₄ H ₁₃ N ₃	分子量 : 103.17	CASNo : 111-40-0												
許容濃度等 OSHA - NIOSH REL (TLV-TWA) 1 ppm (skin) ACGIH (TLV-TWA) 1 ppm (skin)	物性等 沸点 : 204 °C 融点 : - 35°C 形状 : 無色液体													
別名 : ビス (2-アミノエチル) アミン, ジ (2-アミノエチル) アミン, 1,5-ジアミノ-3-アザペンタン														
サンプリング	分析													
<p>サンプラー : Cat.No.226-30-18 XAD-2 (80 mg/40 mg) Treaded NITC (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 (24 L) 保存性 : 添加量が155.2 µg, 0.2075 µgでは冷蔵庫保管で少なくとも5日間まで保存率が90%以上であることを確認した。</p>	<p>分析方法 : 高速液体クロマトグラフ分析法 脱着 : N,N-ジメチルホルムアミド 2 mL 移動相 : イソオクタン/2-プロパノール = 50/50 機器 : LC-2010A HT (島津製作所) カラム : GL Science Inertsil® CN-3 (シアノ基結合カラム) 粒子径5 µm 内径4.6 mm×長さ150 mm カラム温度 : 40°C 流速 : 1.0 mL/min 試料液導入量 : 5 µL (リテンションタイム 6.5 min) 検出器 : 吸光光度検出器 測定波長 : 254 nm 検量線 : 0.1432~286.4 µg/2 mLの範囲で直線性 検量線用 標準試料の調製 既知量のジエチレントリアミンと過剰量の1-ナフチルイソチオシアネイトを添加して調製し, 誘導体化したものを標準試料とした。 定量法 : 絶対検量線法 備考 : 分析試料中の微量な吸着剤粉末がHPLCの流路に詰まる現象が確認されたため, ろ過することを推奨する。</p>													
精度														
<p>脱着率 : 添加量(µg)</p> <table border="1"> <tr><td>201.1</td><td>103%</td></tr> <tr><td>1.464</td><td>107%</td></tr> <tr><td>0.146</td><td>94%</td></tr> </table> <p>回収率 : 添加量(µg)</p> <table border="1"> <tr><td>201.1</td><td>109%</td></tr> <tr><td>1.464</td><td>111%</td></tr> <tr><td>0.146</td><td>97%</td></tr> </table>	201.1	103%	1.464	107%	0.146	94%	201.1	109%	1.464	111%	0.146	97%		
201.1	103%													
1.464	107%													
0.146	94%													
201.1	109%													
1.464	111%													
0.146	97%													
<p>定量下限 (10σ) 0.013 µg/sample 0.001 ppm (24 L捕集 装置感度を考慮) 0.03 ppm (1 L捕集 装置感度を考慮)</p> <p>検出下限 (3σ) 0.004 µg/sample 0.00004 ppm (24 L捕集)</p>														
適応 : 作業環境測定, 個人ばく露濃度測定														
妨害 : アルコール類と水により, 誘導体化が妨げられる可能性がある。														
参考文献 :														
Carl J. ELSKAMP and GERALD R. SCHULTZ, A solid sorbent sampling and analytical procedure for Methyl-, Dimethyl, Ethyl, and Diethylamine Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 47(1) 41-49(1986)														
Kurt Andersson, Ohrister Hallgren, Determination of Ethlenediamine in Air using reagent-coated adsorbent tubes and High-Performance liquid chromatography on the 1-Naphthylurea derivative Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 46(4) 225-229(1985)														