ガスクロマトグラフ質量分析法による 2,4-ジニトロフェニル アミン誘導体を用いた水中の微量脂肪族アミンの定量

古賀 実[®], 秋山 高*, 篠原 亮太**

(1981 年 5 月 9 日受理)

水中の微量 1 級及び 2 級脂肪族アミンを 1-フルオロ-2,4-ジニトロベンゼン(FDNB)を用いて 2,4-ジニトロフェニルアミン誘導体とした後, 抽出, 濃縮し, 多重イオン検出器付きガスクロマトグラフ質量分析計によって定量する方法を検討した. 脂肪族アミンは *n*-ブチルアミン, ジイソプロピルアミンを除き, 水溶液中で定量的に FDNB と反応することが分かった. 水中のアモニアと FDNB との反応で生成する 2,4-ジニトロフェニルアニリン, FDNB の加水分解によって生成するビス(2,4-ジニトロフェニル)エーテル, 及び未反応の FDNB は, アルミナを用いたカラムクロマトグラフィーによって抽出液から除去できた. 本法を下水処理水中の脂肪族アミンの定量に応用した.

1 緒 言

近年, アミン化合物は亜硝酸塩との反応によって, 突然変異性, 発がん性を示すニトロソアミンを生成することが明らかにされてきた. この生成反応は環境中で比較的容易に進むことから¹⁾, ニトロソアミンの前駆物質であるアミン化合物の環境中での存在量, その挙動についての知見が環境衛生学あるいは環境科学的立場から求められている²⁾.

1 級及び 2 級脂肪族アミンは生物体内での物質代謝過程で生成することが知られており, 脂肪族アミンは自然環境中に広く分布していると考えられる. 又, これらの脂肪族アミンは農薬, 医薬品, 染料などの化学工業原料として, あるいはゴムの加硫促進剤や石油製品への添加剤として使用されており, 環境中へ拡散・残留していることも考えられる.

低級脂肪族アミンの多くは水溶性及び揮発性が高く, その定量的抽出, 濃縮が困難である. このため, アミン化合物を水溶液のまま直接ガスクロマトグラフィー(GC)に注入し分析する方法が Corcia ら³⁾, 桑田ら⁴⁾によって報告されているが, これらの方法は検出下限が高くアミン化合物の微量分析には応用できない. 一方, 水溶液中のアミン化合物を疎水性の誘導体に変換後, 抽

出, 濃縮し, 高速液体クロマトグラフィー^{5)~7)}や電子捕獲型検出器付き GC⁸⁾ で分析する方法も報告されている. しかしながら, これらの方法を水中の微量アミンの分析に応用するには, 水溶液中での誘導体の生成反応条件, 抽出条件, 検出器の選択性あるいは検出限度などについて検討する必要がある. 貴戸ら⁹⁾は環境水中のアミン化合物をベンゼンスルホニルクロリド誘導体とした後, マスフラグメントグラフィーで定量する方法を報告している. しかし, ベンゼンスルホニルクロリドは 1 級アミンと定量的に反応するが, 2 級アミンに対する反応性が乏しいため, 1 級及び 2 級アミンの同時分析には使用できない.

そこで著者らは, 環境水中に ppb レベルで存在する低級脂肪族 1 級アミンと 2 級アミンを水溶液中で FDNB により疎水性の 2,4-ジニトロフェニルアミン誘導体(2,4-DNPA)とした後, 生成する 2,4-DNPA をガスクロマトグラフ質量分析計を用い検出する高感度分析法を検討した.

2 実 験

2.1 装 置

ガスクロマトグラフ: 島津製作所製 GC-6AMPF (FID 付き).

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS): Varian MAT 社製ガスクロマトグラフ質量分析計 (四重極型), MAT-44, 多重イオン検出器 (MID) 付き. 日本電子社製 GC/MS, JMS-OISG-2 型.

* 産業医科大学医学部労働衛生工学教室: 福岡県北九州市八幡西区医生ヶ丘 1-1

** 北九州市環境衛生研究所: 福岡県北九州市戸畑区新池 1-2-1

2.2 試薬

FDNB 溶液：和光純薬製特級 FDNB 20 ml を 1,4-ジオキサンに溶解し 250 ml とした。

ホウ酸ナトリウム溶液 (2.5 w/v %)：四ホウ酸ナトリウム十水和物 25 g を精製水に溶解し 1 l とした。

活性アルミナ：Woelm Pharma 社製塩基性アルミナ、活性度 I をそのまま用いた。

溶媒：1,4-ジオキサン、ベンゼン、エタノール、酢酸エチルは特級試薬を蒸留し精製して使用した。

アミン標準溶液：メチルアミン、エチルアミン、及びジメチルアミンは塩酸塩をひょう量し精製水で 1000 ppm の標準原液を調製し、適宜精製水で希釈して用いた。プロピルアミン ($d_4^{20}=0.718$)、イソプロピルアミン ($d_4^{20}=0.688$)、ブチルアミン ($d_4^{20}=0.733$)、イソブチルアミン ($d_4^{20}=0.724$)、*s*-ブチルアミン ($d_4^{20}=0.724$)、*t*-ブチルアミン ($d_4^{20}=0.695$)、ジェチルアミン ($d_4^{20}=0.707$)、ジプロピルアミン ($d_4^{20}=0.738$)、ジイソプロピルアミン ($d_4^{20}=0.712$)、ジブチルアミン ($d_4^{20}=0.760$)、及びジイソブチルアミン ($d_4^{20}=0.750$) はそれぞれ 50 μ l をマイクロシリンジで採り、蒸留水で 50 ml とし標準原液を調製した。各アミンの比重から標準原液の濃度を算出した。

内部標準：E. Merck 社製重水素標識体 [$^2\text{H}_3$]メチルアミン塩酸塩 (純度 99 %) を用いた。

2.3 2,4-ジニトロフェニルアミン誘導体の合成

誘導体の合成は Day ら⁹⁾の方法に準じて行った。脂肪族アミン又はその塩酸塩約 1.0 g をホウ酸ナトリウム溶液 50 ml に溶解し、FDNB 溶液 25 ml を加え沸騰水中で 1 時間加熱した。過剰の FDNB を加水分解するため、2N 水酸化ナトリウム 50 ml を加え更に 1 時間沸騰水中で加熱し、冷後ベンゼンで抽出した。ベンゼン抽出液に 0.1N 水酸化ナトリウム 20 ml を加え振とうし洗浄した。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ベンゼンを留去し結晶を得た。再結晶溶媒にはエタノールを用いた。各誘導体のマススペクトル及び融点を Table 1 に示した。

2.4 定量操作

耐熱性密封試料びん (DURAN® 製) 250 ml に試料水 200 ml を採り、内部標準として [$^2\text{H}_3$]メチルアミン溶液 (1 μ g/ml) を 1 ml 添加した。ホウ酸ナトリウム溶液 20 ml, FDNB 溶液 15 ml を加え密せんし、混和後沸騰水中で 15 分間加熱した。室温まで冷却後、300 ml 分液漏斗に移し、2N 水酸化ナトリウム 20 ml を加え 15 分間振とうし未反応の FDNB を加水分解した。ベンゼン (40 ml, 30 ml) で 2 回振とうし抽出し、抽出液に 0.1N 水酸化ナトリウム 20 ml を加え振とうしベンゼン層を洗浄した。ベンゼン抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、活性アルミナ 5 g を充てんしたカラム (内径 1.5 cm)

Table 1 Mass spectra and melting point of synthesized 2,4-dinitrophenylamines

Amine	Structure	Mass spectra ^{a)} m/z (R. I. ^{c)}	Melting point ^{b)} (°C)	
			This work	Literature
[$^2\text{H}_3$]Methylamine		200 ^{d)} (100), 107 (63), 108 (61), 79 (36), 77 (30)	176 ~176.5	—
Methylamine		105 (100), 197 ^{d)} (89), 104 (49), 198 (10), 78 (6)	180 ~181	183 ^{e)} , 178~180 ^{f)}
Ethylamine		196 (100), 211 ^{d)} (51), 104 (39), 118 (38), 166 (24)	113 ~113.5	111 ^{e)} , 114~115.5 ^{f)}
Propylamine		196 (100), 225 ^{d)} (19), 166 (14), 166 (13)	97.5 ~98.0	101 ^{e)} , 96.5~97.0 ^{f)}
Isopropylamine		210 (100), 164 (30), 134 (30), 118 (29), 225 ^{d)} (25)	93.5 ~94.5	94.0~94.5 ^{f)}
Butylamine		196 (100), 166 (17), 239 ^{d)} (16), 159 (15), 197 (10)	89.0 ~90.0	91.0 ^{e)} , 89~91 ^{f)}
Isobutylamine		196 (100), 150 (17), 166 (14), 239 ^{d)} (10)	79.5 ~80.0	78.5~80.0 ^{f)}
s-Butylamine		210 (100), 134 (39), 118 (31), 164 (38), 239 ^{d)} (14)	55.5 ~56.0	54.5~55.0 ^{f)}
Dimethylamine		136 (100), 118 (76), 148 (55), 194 (53), 211 ^{d)} (27)	85.5 ~86.0	84.5~86.0 ^{f)}
Diethylamine		224 (100), 222 (85), 196 (65), 164 (53), 239 ^{d)} (12)	68.0 ~69.0	67~68 ^{f)} , 79~80 ^{g)}
Dipropylamine		196 (100), 238 (97), 239 (11), 197 (9), 267 ^{d)} (5)	95.0 ~96.0	95.0 ^{f)}
Dibutylamine		196 (100), 232 (69), 166 (16), 253 (14), 295 ^{d)} (10)	not crystallized	—
Diisobutylamine		196 (100), 232 (98), 210 (81), 236 (31), 295 ^{d)} (8)	112.5~113	111.5 ^{f)}

a) Measured by sector mass spectrometer. b) Not corrected. All 2,4-dinitrophenylamines were recrystallized from ethanol. c) Relative intensity (base peak=100). d) Molecular ion

に通した。酢酸エチル 20 ml で溶出させ、カラムから溶出したベンゼンと酢酸エチルとを合わせ、クデルナ・ダニッシュ濃縮器によって 1 ml まで減圧濃縮した。MID の m/z 値を 136, 196, 197, 200, 210, 211, 222, 224, 225 及び 249 に設定し濃縮液 5 μ l を GC/MS に注入し、内部標準法によって定量した。GC/MS 分析条件を Table 2 に示した。

Table 2 GC/MS conditions for determination of 2,4-dinitrophenylamines

GC/MS model	: Varian MAT-44 (quadrupole type mass spectrometer)
Column	: 2 m $\times$ 1.6 mm i.d. glass column, 2 % OV-17 + 3 % PZ-179 on gas chrom Q 80/100 mesh
Temperature	: Column, 250 $^{\circ}$ C; Injector, 280 $^{\circ}$ C; Separator, 260 $^{\circ}$ C; Ion source, 170 $^{\circ}$ C
Carrier gas	: He, 30 ml/min
Ionizing voltage	: 70 eV
Emitter current	: 800 μ A
Voltage of secondary electron multiplier	: 2.2 kV

3 結果と考察

3.1 分析条件の検討

3.1.1 FDNB 添加量の影響 試料びんに精製水 200 ml を採り、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン及びジエチルアミンをそれぞれ約 200 μ g 添加した。ホウ酸ナトリウム溶液 20 ml を加え、FDNB 溶液の添加量を変えて混和後、沸騰水中で 20 分間加熱した。冷却後分液漏斗に移し入れ、2N 水酸化ナトリウム 20 ml を加え 15 分間振とうし、ベンゼン (40 ml, 30 ml) で抽出した。ベンゼン抽出液を 0.1N 水酸化ナトリウム 20 ml で 2 回洗浄後、脱水、濃縮した。濃縮液の一定量をフレイムイオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) に注入しピーク面積を用いた絶対検量線法によって、2,4-DNPA 誘導体の定量を行った。回収率は添加したアミンと生成した誘導体とのモル比から算出した。結果は Fig. 1 に示すように、5 種のアミンとも FDNB 溶液 15 ml で 90 % 以上の回収率が得られた。

3.1.2 加熱温度と加熱時間の影響 3.1.1 と同様に精製水 200 ml に 5 種のアミンを添加し、FDNB 添加量を 15 ml とし回収率に及ぼす加熱温度と加熱時間の影響について検討した。その結果、60 $^{\circ}$ C の水浴中では回収率が最大となり、かつ一定となるには 1 時間以上の加熱が必要であったが、沸騰水中では Fig. 2 に示すように 15 分間の加熱で 5 種のアミンとも 90 % 以上の回収率が得られた。

Fig. 1 Effect of 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene amount on yield of 2,4-dinitrophenylamines produced from each amine

○ Methylamine (1.0 ppm); △ Ethylamine (1.0 ppm); □ Butylamine (0.73 ppm); ● Dimethylamine (1.0 ppm); ▲ Diethylamine (0.71 ppm); FDNB solution: 20 ml of FDNB in 250 ml of 1,4-dioxane

Fig. 2 Effect of reaction time on yield of 2,4-dinitrophenylamines produced from each amine

○ Methylamine (1.0 ppm); △ Ethylamine (1.0 ppm); □ Butylamine (0.73 ppm); ● Dimethylamine (1.0 ppm); ▲ Diethylamine (0.71 ppm)

3.1.3 脂肪族アミンの回収率 脂肪族アミンのそれぞれ約 200 μ g を精製水 200 ml に添加し、これに FDNB 溶液を 15 ml 加え、沸騰水中で 15 分間加熱した。冷却後反応液をベンゼンで抽出し、得られた 2,4-DNPA 誘導体を定量し回収率を求めた。その結果を Table 3 に示した。1 級アミンは *t*-ブチルアミンを除いて 90 % 以上の回収率が得られた。一方、2 級アミンのうちジイソプロピルアミンの回収率は 3.5 % と極め

Table 3 Recovery of amines from water

Amine	Concentration (mg/l)	Recovery ^{a)} (%)	c. v. ^{b)} (%)
Methylamine	1.0	96.5	2.0
[² H ₃]Methylamine	1.0	90.2	2.4
Ethylamine	1.0	94.0	3.1
Propylamine	0.72	95.7	2.8
Isopropylamine	0.69	97.7	1.7
Butylamine	0.73	92.0	1.8
Isobutylamine	0.72	96.2	2.1
s-Butylamine	0.72	94.5	2.0
t-Butylamine	0.70	41.1	13.4
Dimethylamine	1.0	90.2	2.4
Diethylamine	0.71	94.0	4.0
Dipropylamine	0.74	99.5	1.9
Diisopropylamine	0.71	3.5	16.0
Dibutylamine	0.76	90.9	5.1
Diisobutylamine	0.75	85.6	2.0
Ammonia	1.0	51.9	9.0

Number of experiments was 4 in each amine. a) Obtained by extraction with benzene after derivatizing to 2,4-dinitrophenylamine. b) Coefficient of variation

で低い。このため種々の溶媒を用いて抽出を行ったが、いずれの場合も抽出率は向上しなかった。このことから、本実験の条件下ではジイソプロピルアミンとFDNBとの反応率は低いことが明らかとなった。

[²H₃]メチルアミンは他のアミンと同様に90%以上の回収率が得られ、内部標準として使用できることを確認した。

環境水中に存在すると予想されるアンモニアはFDNBと反応し、2,4-ジニトロアニリンを生成する。そこで、アンモニアとして1 ppmの濃度となるように塩化アンモニウム溶液を200 mlの精製水に添加し回収率を求めた結果、50%の回収率が得られた。

又、下水処理水及び河川水に各アミンを(6.9~10) ppbとなるように添加し、MID付きGC/MSによって

2,4-DNPA誘導体の定量を行い回収率を求めた(Table 4)。その結果、12種の脂肪族アミンはppbレベルにおいても定量的に回収されることが分かった。

3.1.4 FDNBの加水分解生成物 水溶液中でFDNBは一部加水分解し、2,4-ジニトロフェノールを生成するが、生成物はアルカリ性溶液中に残りベンゼン層には抽出されない。しかし、ジイソプロピルアミンとの反応や空試験の際に反応液より融点(194~195)°Cの物質が抽出された。この物質はその融点及びマススペクトルからビス(2,4-ジニトロフェニル)エーテル{融点(194~195)°C}¹¹⁾であることを確認した。ガスクロマトグラム上にはビス(2,4-ジニトロフェニル)エーテルのピークは出現しなかった。

3.1.5 アルミナカラムによる妨害物質の除去 アンモニアとの反応で生成する2,4-ジニトロアニリンはガスクロマトグラム上では2,4-DNPA誘導体より遅くピークが現れ、定量に及ぼす直接的影響は少ない。しかし、アンモニアは環境水中にppmレベルで存在する場合が多く、多量の誘導体が生成し濃縮時に結晶が析出したり、GC/MSのイオン源を汚染する一因となる。又、FDNBは脂肪族アミンの外、芳香族アミン、アルコール、アミノ酸などとも反応し2,4-DNPA誘導体を生成する。このように環境試料にFDNBを添加した場合、多種類の誘導体が生成し脂肪族アミンの定量を妨害することが考えられるので、アルミナを用いたクリーンアップ法について検討した。内径1.5 cmのガラスカラムに活性アルミナ5 gを充填し作製したカラムにベンゼン抽出液を通した後、酢酸エチル20 mlで溶出させた。カラムからの溶出液を2 mlごと試料びんに採り、2,4-DNPA誘導体をGC-FIDによって定量し溶出パターンを求めた。その結果、2,4-DNPA誘導体の一部はベンゼンで溶

Table 4 Recovery of amines from sewage and river water

Amine	Sewage				River water†		
	Amine added (μg)	Amine found (μg)	Amine in sample (μg)	Recovery (%)	Amine added (μg)	Amine found (μg)	Recovery (%)
Methylamine	2.0	2.5	0.6	95	2.0	2.0	100
Ethylamine	2.0	2.2	0.2	100	2.0	2.1	105
Propylamine	1.4	1.5	0	107	1.4	1.4	100
Isopropylamine	1.4	1.4	0	100	1.4	1.3	93
Butylamine	1.5	1.6	0	107	1.5	1.4	93
Isobutylamine	1.4	1.4	0	100	1.4	1.4	100
s-Butylamine	1.4	1.6	0	114	1.4	1.4	100
Dimethylamine	2.0	2.6	0.5	105	2.0	2.0	100
Diethylamine	1.4	1.7	0.3	100	1.4	1.6	114
Dipropylamine	1.5	1.4	0	93	1.5	1.3	87
Dibutylamine	1.5	1.6	0	107	1.5	1.4	93
Diisobutylamine	1.5	1.5	0	100	1.5	1.4	93

† All amines were not detected in river water. Sample volume: 200 ml

出し大部分のものは酢酸エチルによって溶出された。2, 4-ジニトロアニリン, 未反応の FDNB, 及びその加水分解生成物であるビス(2, 4-ジニトロフェニル)エーテルはアルミナに保持され溶出されないことが分かった。

3.1.6 GC/MS による定量 種々の GC カラムを用いて 2, 4-DNPA 誘導体の分離効果を検討した。その結果, OV-17, 2% と極性液相の PZ-179, 3% とを混合した 2m カラムを用いた場合, テーリングも少なく良好な分離が得られた。Fig. 3 に GC/MS (MID) による 2, 4-DNPA 誘導体 (各 9.0 ng) のマスフラグメントグラムを示した。m/z 196 ではエチルアミン-, プロピルアミン- 及びイソブチルアミン-DNP のピークは重なったが, m/z 211, 225, 249 で測定すればそれぞれの定量が可能であった。このとき, 検出感度は m/z 196 による測定に比べ約 1/3~1/8 低下した。Table 5 に 2, 4-DNPA 誘導体の GC 保持時間, 測定 m/z, 検出限度 (S/N 比 3 以上) を示した。

検量線は精製水にアミン濃度が 0~100 ppb となるようにアミン標準液を段階的に添加し, 定量操作 (2.4) に従って内部標準法によって作成した。それぞれのアミンの検量線はこの濃度範囲で直線となった。

Fig. 3 Gas chromatogram (MID) of 2, 4-dinitrophenylamines

1: Methylamine; 2: Ethylamine; 3: Propylamine; 4: Isopropylamine; 5: Butylamine; 6: Isobutylamine; 7: *s*-Butylamine; 8: Dimethylamine; 9: Diethylamine; 10: Dipropylamine; 11: Dibutylamine; 12: Diisobutylamine; 13: $[^2\text{H}_3]$ Methylamine (internal standard); Amount of each 2, 4-dinitrophenylamine was 9 ng.

Table 5 Determining conditions for 2, 4-dinitrophenylamines by GC/MS (MID)

Tested amine	R_t (min)	m/z	Detection limit (ng)
$[^2\text{H}_3]$ Methylamine	5.2	200	—
Methylamine	5.3	197	1.0
Ethylamine	5.2	196	0.3
		211	0.9
Propylamine	5.2	196	0.6
		225	3.0
Isopropylamine	3.7	210	0.6
Butylamine	6.8	196	0.9
Isobutylamine	5.3	196	0.5
		249	4.0
<i>s</i> -Butylamine	4.4	210	0.4
Dimethylamine	3.8	136	0.5
Diethylamine	2.7	196	1.0
		222	0.6
		224	0.6
Dipropylamine	3.4	196	0.4
Dibutylamine	4.7	196	0.6
		210	0.6
Diisobutylamine	3.0	196	0.3

4 実際試料への応用

本法により下水処理水 (塩素処理前) 及び河川水中の脂肪族アミンの定量を行った。その結果, 下水処理水よりメチルアミン (3.1 ± 0.05) ppb, エチルアミン (1.0 ± 0.08) ppb, ジメチルアミン (2.3 ± 0.09) ppb 及びジエチルアミン (1.4 ± 0.05) ppb が検出された。分析精度は変動係数 (1.6~8.0)% と良好であった。

5 結 語

脂肪族アミンと FDNB との反応を水中の微量アミンの定量に応用した。FDNB は水溶液中で 1 級アミン及び 2 級アミンと定量的に反応することが分かった。生成した 2, 4-DNPA 誘導体をベンゼンによって抽出し, 濃縮後, GC-MS (MID) を用いた方法によって水中に存在する ppb レベルの脂肪族アミンの定量が行えた。

文 献

- 1) 谷村顕雄: “N-ニトロソ化合物”, 環境汚染物質と毒性・有機物篇, 化学の領域増刊 129 号, 山根靖弘, 高島英伍, 内山 充編, p. 136 (1980), (南山堂)。
- 2) E. A. Walker, P. Bogovski, L. Gričiute: “Environmental N-Nitroso Compounds Analysis and Formation”, IARC Scientific Publications No. 14, p. 506 (1976), (International Agency for Research on Cancer, Lyon)。
- 3) A. D. Corcia, R. Samperi, C. Severini: *J. Chromatogr.*, **170**, 325 (1979)。
- 4) 桑田一弘, 山崎良明, 上堀美知子: 分化, **29**,

- 170 (1980).
- 5) J. K. Lin, C. C. Lai : *Anal Chem.*, **52**, 630 (1980).
 - 6) B. Bjorkqvist : *J. Chromatogr.*, **204**, 109 (1981).
 - 7) 鈴木義仁, 宮川玲子 : 分化, **30**, 81 (1981).
 - 8) E. W. Day, Jr., T. Golab, J. R. Koons : *Anal. Chem.*, **38**, 1053 (1966).
 - 9) 貴戸 東, 柞木ルミ子, 篠原亮太 : 日本分析化学会第 29 年会講演要旨集, p. 772 (1980).
 - 10) H. Brauniger, K. Spangenberg : *Pharmazie*, **12**, 335 (1957). (Chem. Abstr., **54**, 22668).
 - 11) N. N. Vorozhtsov, Jr., G. G. Yakobson : *Zhur. Obshchei Khim.*, **27**, 1672 (1957). (Chem. Abstr., **52**, 2777).

☆

Determination of trace aliphatic amines in water with 2,4-dinitrophenylamine derivatives by gas chromatography mass spectrometry. Minoru KOGA, Takashi AKIYAMA* and Ryota SHINOHARA** (*Department of Environmental Health Engineering, School of Medicine, University of Occupational and Environmental Health, 1-1, Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka; **Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences, 1-2-1, Shin-ike, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka)

Determination of trace amounts of primary and secondary amines (methylamine, ethylamine, propylamine, isopropylamine, butylamine, isobutylamine, *s*-butylamine, dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, dibutylamine, and diisobutylamine) in water has been developed by gas chromatography mass spectrometry. The principle of this method is to determine the reaction products of amines with 1-fluoro-2,4-dinitrobenzene (FDNB) water. To 200 ml of sample alkalized with 20 ml of 2.5 % sodium tetraborate

($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 15 ml of FDNB solution (20 ml of FDNB in 250 ml of 1,4-dioxane) was added, and the mixture was heated in a boiling water bath for 15 min. After cooling, the solution was transferred to a 300-ml separatory funnel. The solution was shaken for 15 min to hydrolyze the excess FDNB by adding 20 ml of 2 N NaOH. 2,4-Dinitrophenylamine derivatives (2,4-DNPA) were extracted with benzene (40 ml, 30 ml). The benzene extract was washed with 20 ml of 0.1 N NaOH, dehydrated with an anhydrous Na_2SO_4 column, and passed through an activated (5 g, Woelm Pharma, Basic aluminium oxide, Activity grade I) column (1.5 cm i. d.). Most of 2,4-DNPA were eluted with 20 ml of ethyl acetate from the alumina column. The benzene and ethyl acetate eluted were combined and concentrated to 1 ml with a Kuderna-Danish evaporator under reduced pressure. Each 2,4-DNPA was determined by a gas chromatograph-mass spectrometer with a multiple ion detector, which enable to detect less than nanogram amounts. As an internal standard, [$^3\text{H}_3$]methylamine was used. FDNB reacted quantitatively with aliphatic amines except *t*-butylamine and diisopropylamine. Residual FDNB, 2,4-dinitroaniline produced by FDNB and ammonia, and bis(2,4-dinitrophenyl) ether produced by hydrolysis of FDNB could be removed from the benzene extract by alumina-column chromatography. By this method, aliphatic amines (methylamine, ethylamine, dimethylamine, and diethylamine) in sewage can be determined in the range of (1~3) ppb.

(Received May 9, 1981)

Keyword phrases

aliphatic amines in water; gas chromatography mass spectrometry; 2,4-dinitrophenylamine derivatives; primary amine; secondary amine.