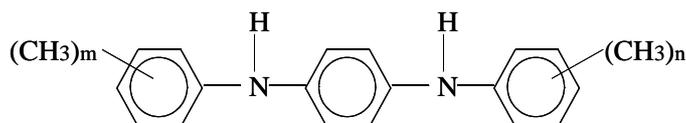


N,N'-ジトリルパラフェニレンジアミン、N-トリル-N'-キシリルパラフェニレンジアミンまたはN,N'-ジキシリルパラフェニレンジアミン

神奈川県環境科学センター

対象物質の構造、分子式



N,N'-ジトリルパラフェニレンジアミン(DTPD): $n=m=1$ $C_{20}H_{20}N_2$

N,N'-ditolyl-p-phenylenediamine MW:288.4 [27417-40-9]

N-トリル-N'-キシリルパラフェニレンジアミン(TXPD): $n=1, m=2$ $C_{21}H_{22}N_2$

N-tolyl-N'-xylyle-p-phenylenediamine MW:302.4 [28726-30-9]

N,N'-ジキシリルパラフェニレンジアミン(DXPD): $n=m=2$ $C_{22}H_{24}N_2$

N,N'-dixylyl-p-phenylenediamine MW:316.4 [70290-05-0]

物理化学的性状

別名	融点 ()	水溶解度 (mg/l)	用途
混合ジアリルパラフェニレンジアミン PDA-Z2	200-260	<10	自動車タイヤ用ゴムの老化防止剤、平成 12 年未から化審法第 1 種特定化学物質 平成 5 年から国内生産中止

分析法

(1) 分析法の概要

大気試料は、石英繊維濾紙に環境大気を一定流量で 24 時間通気して対象物質を採取し、抽出、濃縮、転溶して LC/MS/MS-MRM で分析する。

(2) 試薬・器具

〔試薬〕

メタノール	: 和光純薬製高速液クロ用
ジクロロメタン	: 和光純薬製ダイオキシン分析用
DTPD (ホトホト異性体)	: 精工化学(株)提供
TXPD	: 試薬メーカーで合成できず未入荷
DXPD (ジ ^{-3,5} -キリル体)	: シグマアルドリッチ製
フタル酸ジ ^(2-エチルヘキシル) d 体 (DEHP-d4)	: 関東化学製環境分析用
N,N'-ジフェニルパラフェニレンジアミン (DPPD)	: 和光純薬製 : TXPD の代わりに検討に加えた。老化防止剤の主要成分。

〔試薬の安全性・毒性〕

対象物質は平成 12 年末に化審法第一種特定化学物質に指定された。毒性が強いので曝露、漏洩しないよう取り扱いに十分注意する必要がある。

〔器具〕

石英繊維濾紙	: 東京ダイレック製
フィルター	: カラムガード LCR4 (Millipore 製)

(3) 分析法

【試料の採取及び採取試料の保存】

47mm φ の石英繊維濾紙をアセトンで洗浄し、乾燥させて用いる(注 1)。図 1 に示すように石英繊維濾紙を濾紙ホルダー(注 2)に装着し、10 ~ 14L/min の流量で 24 時間大気試料を捕集する。採取した濾紙はアルミ箔に包み、密封して分析まで保存する。

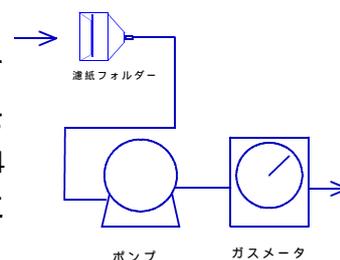


図 1 試料採取法

【試験溶液の調製】

大気試料を採取した石英繊維濾紙は容量 10mL のねじ口試験管に入れ、ジクロロメタン 5mL を加える。試験管に内標準溶液 (DEHP-d4 0.1 μg/mL メタノール溶液) 10 μL を加えてしっかり栓を閉め 10 分間超音波抽出する。次いで 48 時間以上 35 °C に保持して抽出する。抽出液を濃縮管に移し、窒素ガスを吹きつけて乾固寸前までに濃縮したものにメタノール 1.0mL を加えて、フィルターをつけた注射筒に入れて濾過したものを試験溶液とする。未使用の濾紙を同様に処理したものを空試験溶液とする。LC/MS/MS-MRM (multiple reaction monitoring) モードで分析し定量する。

【標準溶液の調製】

標準試薬をメタノールに溶解し 1.0mg/mL の標準原液を調製する。この標準原液を適宜メタノールで希釈して 0.05 ~ 1.0ng/mL の検量線作成用標準溶液とする。各濃度の標準溶液には、内標準物質として DEHP-d4 を 1.0ng/mL の濃度

となるよう添加する。

【測定】

〔測定条件〕

・ LC 条件	機種	: Agilent 1100		
	カラム	: 野村化学 ODS-UG-3 (3 μ m 2mm × 50mm)		
	溶離液	: A:水、B:メタノール 5%B/A (1min) 100%B (7min-15min) 0.2mL/min		
	カラム温度	: 40		
	注入量	: 10 μ L		
・ MS 条件	機種	: Applied Biosystems API3000		
	イオン化法	: APCI positive		
	モニターイオン	DPPD	259	167
		DTPD	287	180
		DXPD	315	195
	DEHP-d4	395	153	

〔検量線〕

各標準物質の混合標準液 10 μ L を LC/MS に注入して分析する。得られた各標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験溶液 10 μ L を LC/MS に注入して分析する。得られた各物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

大気試料中の各項目の濃度 (ng/m³) は次式から算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = (W - W_b) \times \frac{(273 + t)}{V \times (273+20)} \times \frac{101.3}{P}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (ng)

W_b : 空試験溶液の測定物質質量 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 ()

V : 大気採取量 (m³)

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

〔検出下限及び定量下限〕

MRM 法を用いて分析したときの検出下限、定量下限及び IDL を表 1 に示す。
(大気採取 14m³) (注 3)

表 1 検出下限、定量下限及び IDL

	標準溶液		空試験		検出下限		定量下限		IDL
	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/m ³)	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/m ³)	平均値 (ng/mL)
DPPD	0.056	0.0055	<0.01	-	0.017	0.001	0.054	0.003	0.012
DTPD	0.053	0.0034	<0.01	-	0.010	0.0006	0.034	0.002	0.007
DXPD	0.057	0.0051	<0.01	-	0.015	0.001	0.051	0.003	0.011

(4) 注解

(注 1) エムポアディスク用抽出装置、フィルターホルダーなどを用いるとよい。

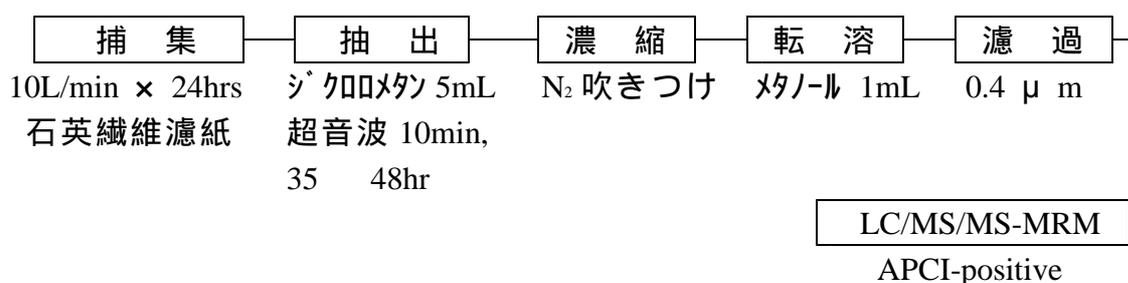
(注 2) 濾紙ホルダーはテフロンまたは金属製のものを用いる。

(注 3) 検出下限値及び定量下限値は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(環境庁大気規制課：1997年)に定められた方法に準じて算出した。検量線作成時の最低濃度の標準溶液(0.05ng/mL)と空試験溶液をそれぞれ5回分析し、得られた定量値の標準偏差(s)のうち大きい方の3倍(3s)を検出下限値、10倍(10s)を定量下限値とした。IDLは標準溶液から求めた標準偏差に $t(5-1, 0.05)=2.132$ をかけて算出した。

解 説

【分析法】

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

・ ST-1 の分析

実際に販売されていた老化防止剤のひとつである ST-1 の組成を知るために、GC/MS による分析を行った。SIM クロマトグラムを図 2 に示す。

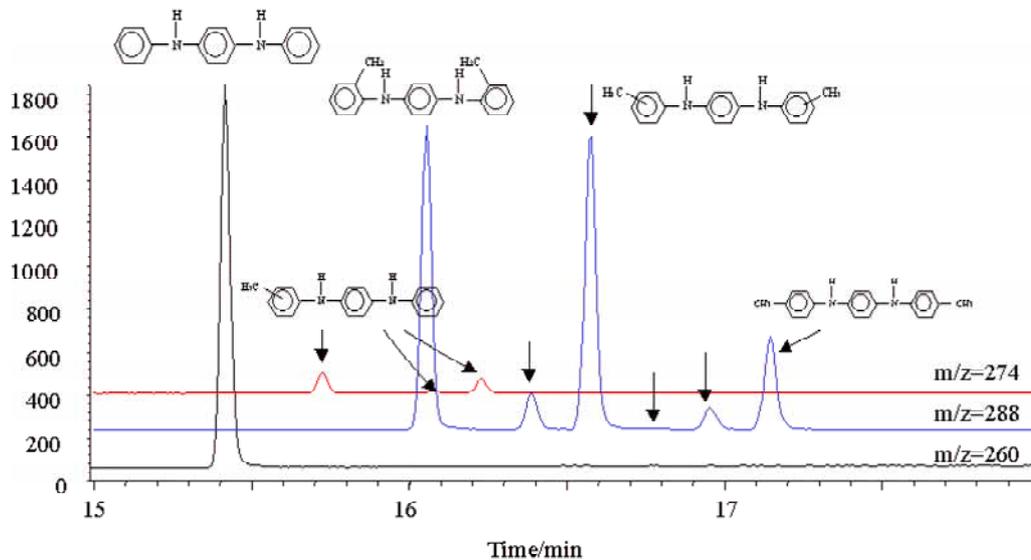


図 2 ST-1 の SIM クロマトグラム

ultral 0.2mm × 0.33 μ m × 25m、He : 17psi
60 (1min) 280 (20 /min) 300 (5 /min)

標準物質で確認したのは 15.42 分に溶出した DPPD (約 27%)、16.05 分の DooTPD (DTPD のオルトオルト体 : 約 21%)、17.14 分の DppTPD (パラパラ体 : 約 6%) である。m/z=288 の他の 4 本のピークを DooTPD、DppTPD 以外の DTPD 異性体とし、GC/MS-SIM 分析における感度が DooTPD、DppTPD の平均であるとして計算すると、DTPD は約 50% 含まれていることがわかった。またフェニルトリルパラフェニレンジアミン (PTPD) と思われる m/z=274 の微少なピークが 3 本検出された。それぞれの o-、m-、p-体と思われる。DXPD は検出されなかった。なお GC/MS の感度は LC/MS に比べて数百分の一であった。このため GC/MS で測定法を開発しても環境中から検出することは困難と考えられる。

・道路粉じんの抽出条件

当初標準溶液を濾紙に添加する通常の添加回収実験を実施したがほとんど回収されなかった。そこで標準溶液に代えて道路粉じんを添加し回収実験を行うことにした。対象物質が規制を受ける前の昭和 57 年に東名高速道路都夫良野トンネル内壁から採取した粉じん試料から対象物質を抽出する条件を検討した。その結果を図 3 に示す。ジクロロメタンを加えて 10 分間超音波抽出し、さらに 48 時間 35℃ に保持したものの抽出率は同様に室温に置いたもの、アセトンに代えたもの、アセトンに代えたものである。このようにジクロロメタンを加えて超音波抽出し加温したものが最も抽出量が多くなった。またダイオキシン類抽出に用いている高速溶媒抽出装置を用いて抽出した結果も同程度であったので、大気試料の抽出にも同様の条件を用いることとした。

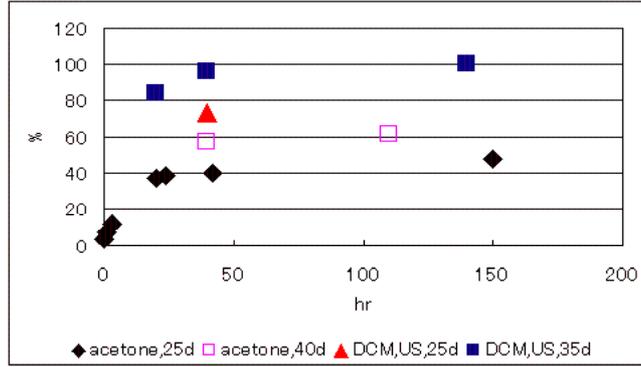
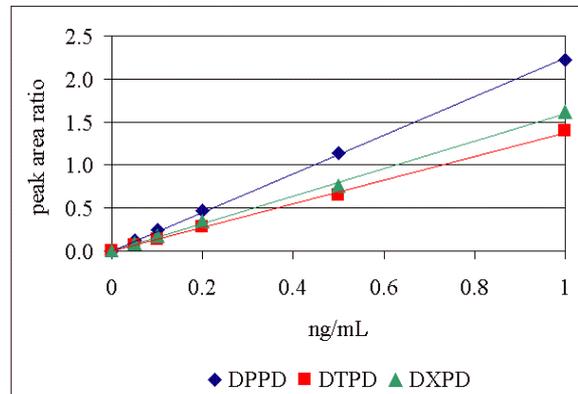


図3 道路粉じんの抽出条件

・検量線

3物質とも $R > 0.999$ 以上の良好な直線性を示した。

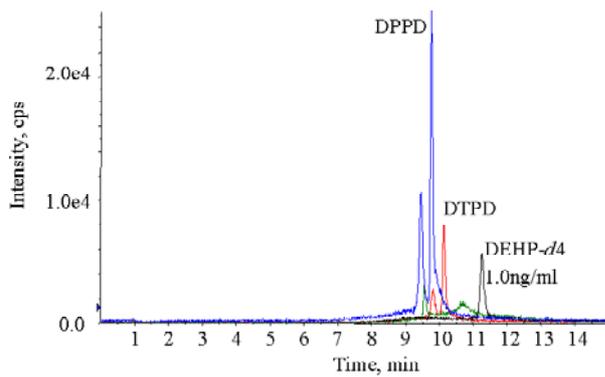


・添加回収率実験結果

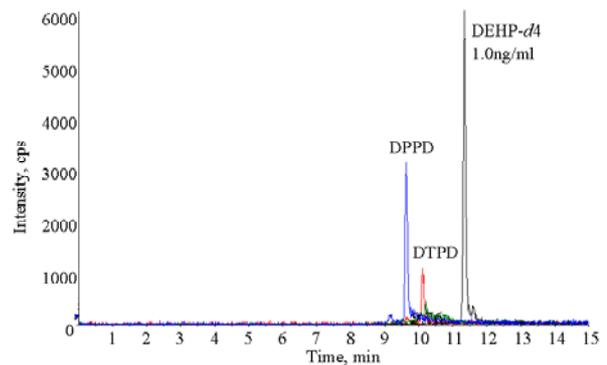
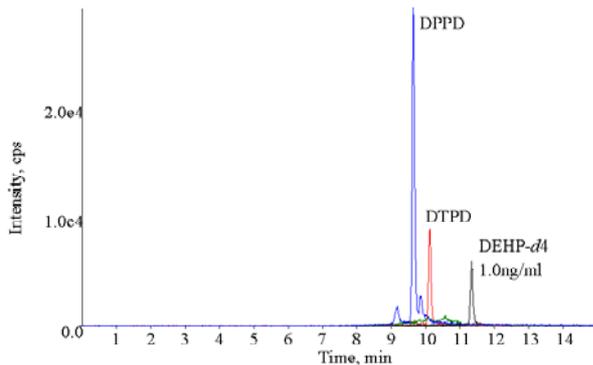
道路粉じんを 50mg 程度添加した石英繊維濾紙と無添加の濾紙に同日同地点で環境大気を採取して分析し、その定量値の差から添加回収率を求めた。粉じんを添加し、大気採取しなかった石英繊維濾紙を処理して基準とし、回収率を算出した。回収率と変動係数(C.V.)は表2に示すとおり良好な結果が得られた。

	表2 添加回収率		
	大気濃度 (ng/m ³)	回収率 (n=5,%)	C.V.(%)
DPPD	0.005	91.8	10
DTPD	0.002	96.1	11
DXPD	-	0	-

・標準物質のマスペクトル



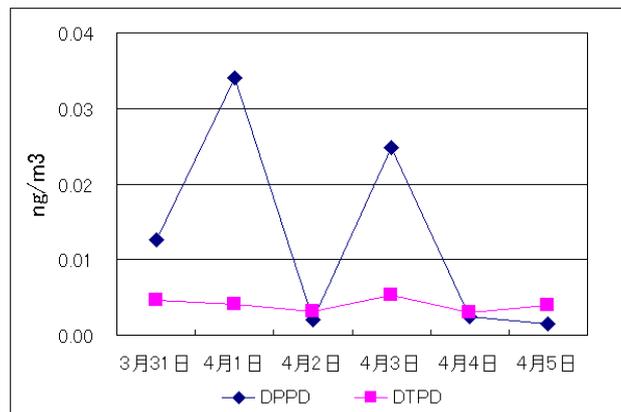
道路粉じん（都夫良野）50mg 添加
環境大気 20m³ 採取、20mL 定容



道路粉じん（昭和 57 年都夫良野ト礼） 道路粉じん（平成 15 年川崎市池上）
道路粉じん 50mg を大気試料と同様にして抽出、20mL に定容して分析した。

〔環境大気の実験例〕

本法を用いて連続 6 日間神奈川県平塚市の大気を測定した結果、DPPD が 0.001 ~ 0.034ng/m³、DTPD が 0.003 ~ 0.005ng/m³ 検出された。



【その他】

当初行った標準物質を有機溶剤に溶解して捕集材に添加する通常の添加回収実験では回収率は通気時間の増加とともに急激に低下した。酸化防止剤や誘導体化試薬を添加してみたが効果はなかった。しかし、回収率が低いにもかかわらず分析法開発時の環境大気採取で、しばしば痕跡量の対象物質が検出された。対象物質はタイヤ等のゴムの老化防止剤として、ゴム材に練り込まれるように

使用されていたため、タイヤが摩滅して生じた粉じんなどに含まれて環境中に拡散した可能性がある。

対象物質は平成 12 年末に第一種特定化学物質に指定され事実上使用が禁止されたが、行政指導による事業者の自主規制はすでに 10 年ほど前から始まっていた。自主規制前の道路粉じんには対象物質が含まれている可能性が高いと考え、昭和 57 年東名高速道路都夫良野トンネルの内壁から採取された粉じん、昭和 61 年に逗子市長柄トンネル内壁から採取された粉じんをジクロロメタンで抽出したところ、400 ~ 900pg/mg の DPPD、210 ~ 270pg/mg の DTPD が検出された。保存中の変化が不明であるため定量的なことは明言できないが、トンネル内の粉じんに対象物質が含まれ検出することが可能であることはわかった。

標準溶液の代わりにこの粉じんを用いて添加回収実験を実施したところ、分解は見られず良好な成績であった。対象物質はゴム材等とともにあるときは安定で、対象物質だけで、いわば裸で添加した実験では急激に分解されたと思われる。この他道路堆積物、建物の壁面に付着した粉じんなど、現在までに検討したすべての粉じん試料から数十 pg/mg 程度の DPPD、DTPD が検出された。交通量の特に多い川崎市池上交差点付近で採取した粉じんからは DPPD が 130pg/mg、DTPD が 55pg/mg 検出された。

【評価】

仮に対象物質がガス体で存在すると本法で測定することはできず対象は粒子状物質に限られるが、通気すると急速に分解する物質がガス体で長期間安定であるとは考えにくく、浮遊粉じんを対象とした測定法で環境大気汚染実態の把握は可能と思われる。

【試料の送付方法】

大気試料を採取した濾紙をアルミホイルに包み、密栓したものを送付する。

開発担当 神奈川県環境科学センター
〒 254-0014 平塚市四之宮 1-3-39
tel(0463)-24-3311 fax(0463)-24-3300
e-mail hasegawa@k-erc.pref.kanagawa.jp
大気環境部 長谷川 敦子

Determination of N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine(DPPD) and N,N'-ditolyl-p-phenylenediamine(DTPD) in the ambient air by LC/MS/MS

Abstract

An analytical procedure has been developed for the determination of DPPD and DTPD in the ambient air by liquid-chromatography tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). Ionization mode was positive-APCI (atmospheric pressure chemical ionization). Sample air was drawn for 24 h at a constant flow rate (10L/min) through a quartz fiber filter. After, the collected substances were extracted into dichloromethane, and di-(2-ethylhexyl) phthalate-*d4* was added to that as an internal standard, subsequently extracted by ultrasonic for 10 minutes, kept 35 degrees for 48 h. The sample extract was concentrated under a gentle nitrogen stream to about 50 μ l and was dissolved to 1ml methanol, subsequently determined by LC/MS/MS. The recoveries, relative standard deviation (RSD) and limit of quantification (LOQ) were 91.8 ~ 96.1%, 10 ~ 11% and 0.001 ~ 0.002ng/m³, respectively.

Flowchart

