

4,4'-オキシビスベンゼンアミン

4,4'-Oxybisbenzenamine

(別名：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル)

3,4'-オキシビスベンゼンアミン

3,4'-Oxybisbenzenamine

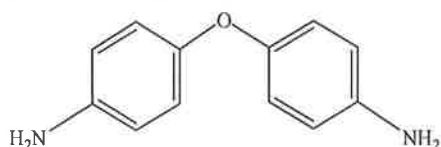
(別名：3,4'-ジアミノジフェニルエーテル)

2,2'-オキシビスベンゼンアミン

2,2'-Oxybisbenzenamine

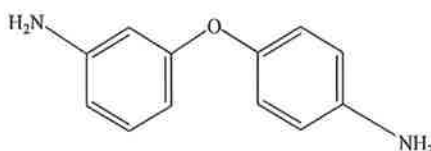
(別名：2,2'-ジアミノジフェニルエーテル)

【対象物質の構造】



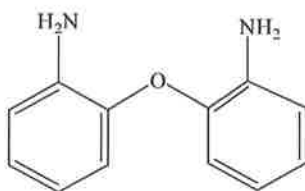
4,4'-オキシビスベンゼンアミン

CAS 番号：101-80-4



3,4'-オキシビスベンゼンアミン

CAS 番号：2657-87-6



2,2'-オキシビスベンゼンアミン

CAS 番号：24878-25-9

【物理化学的性状】

物質名	分子量	融点(°C)	水溶解度 (mg/L)	log P _{ow}
4,4'-オキシビスベンゼンアミン ¹⁾	200.24	190 ²⁾	560 ³⁾	1.36(実測値) ⁵⁾
3,4'-オキシビスベンゼンアミン ¹⁾	200.24	67-71 ²⁾	340 ⁴⁾	2.22(計算値) ⁵⁾
2,2'-オキシビスベンゼンアミン ¹⁾	200.24	61-64 ²⁾	140 ⁴⁾	2.22(計算値) ⁵⁾

1) 分子式；C₁₂H₁₂N₂O

- 2) Sigma-Aldrich Material Safety Data Sheet
- 3) 製品評価技術基盤機構(NITE)の化学物質総合検索システムによる
- 4) 直接投入法による水溶解度試験実測値
- 5) Physical Properties Database (PhysProp), Syracuse Research Corporation (SRC), USA

【毒性、用途】

毒性(4,4'-オキシビスベンゼンアミン)：急性経口毒性 LD₅₀, ラット 725、マウス 685 (mg/kg)¹⁾

用途：高分子化合物の原料、架橋剤²⁾

- 1) DHEW/NCI, Bioassay of 4,4'-Oxydianiline for Possible Carcinogenicity, 1, Technical Report Series, No. 205 DHEW Pub No.(NIH) 80-1761 (1980) [HSDB]
- 2) 化学工業日報社、14906 の化学商品 (2006)

§ 1 分析法

(1) 分析法概要

水試料 200 mL にサロゲート物質を添加し、固相カートリッジ(Sep-Pak Plus C18)に通水し、これをメタノールで溶出し LC/MS-SIM 法で定量をする。

(2) 試薬・器具

【試薬】

4,4'-オキシビスベンゼンアミン、3,4'-オキシビスベンゼンアミン、2,2'-オキシビスベンゼンアミン：シグマ・アルドリッチ社製

4,4'-オキシビスベンゼンアミン-*d*₁₂ (Bis (4-aminophenyl)-*d*₁₂ Ether) : CDN isotopes 社製

メタノール、超純水：和光純薬工業(株)製、LC/MS 用

ギ酸アンモニウム：和光純薬工業(株)製

【器具】

固相カートリッジ：Sep-Pak Plus C18 Waters 社製

水試料抽出装置：Waters 社製 Sep-Pak Concentrator CHRATEC SPC20-P

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 17 年 3 月）」に従う。

【試料の前処理及び試料液の調製】

メタノール 10 mL、水 10 mL でコンディショニングした固相カートリッジを水試料抽出装置にセットし、1 µg/mL のサロゲート物質 (4,4' -オキシビスベンゼンアミン- d_{12}) を 50 µL 添加した水試料 (注 1) 200 mL を 10 mL/min で通水し抽出する。通水終了後の固相カートリッジに水 5 mL を通して洗浄した後、シリンジで約 10 mL の空気を送り間隙水を除去する。次いで 5 mL のメタノールで溶出し、試料液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の水を用い、【試料の前処理及び試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

サロゲート物質である 4,4' -オキシビスベンゼンアミン- d_{12} 10 mg を 10 mL 容メスフラスコに正確に秤取り、メタノールに溶解させメスアップし、この溶液を 1000 µg/mL のサロゲート標準原液とする。この原液をメタノールで順次希釈し、1 µg/mL の溶液を作製する。

別に、4,4' -オキシビスベンゼンアミン、3,4' -オキシビスベンゼンアミン、2,2' -オキシビスベンゼンアミン各 20 mg を別々の 20 mL 容メスフラスコにそれぞれ正確に秤取り、メタノールに溶解させメスアップし、これらをそれぞれ 1000 µg/mL の標準原液とする。各標準原液をメタノールで順次希釈し、1 µg/mL 混合標準原液を作製する。

検量線用混合標準液として、混合標準原液をメタノールで順次希釈し、サロゲート濃度が 10 ng/mL となるように 1 µg/mL サロゲート標準液を適宜添加して、1 ng/mL から 100 ng/mL の混合標準液を作製する。

【測定】

[LC/MS 条件]

LC 条件	機種：	Waters 社製 Alliance 2695
	カラム：	Waters 社製 Atlantis T3 (2.1×150 mm, 5 µm)
	移動相：	A: メタノール, B: 10 mM ギ酸アンモニウム
		0 → 10 min A: 10 → 95, B: 90 → 5 linear gradient
		10 → 20 min A: B = 95: 5
		20 → 30 min A: B = 10: 90
	流量：	0.2 mL/min
	カラム温度：	40 °C
	注入量：	10 µL

MS 条件	機種 :	Waters 社製	Quattro micro API
	イオン化法 :	ESI-Positive	
	Capillary Voltage :	3.5 kV	
	Cone Voltage :	25 V	
	Source Temp :	120 °C	
	Desolvation Temp :	350 °C	
	Cone gas flow :	50 L/hr	
	Desolvation gas flow :	650 L/hr	
	モニターイオン :	4,4'-, 3,4'-, 2,2'-Oxybisbenzenamine	201 (M+H) ⁺
		4,4'-Oxybisbenzenamine- <i>d</i> ₁₂	209 (M-4+H) ⁺

〔檢量線〕

検量線用標準液 10 μ L を LC/MS に注入し、得られた標準物質のピーク面積とサロゲート物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試料液 10 μL を LC/MS に注入して、対象物質とサロゲート物質の面積比から試料中の対象物質濃度を測定する。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (ng/L) は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q / V$$

R : 検量線から求めた被検物質濃度をサロゲート濃度で割った比

Q : 試料中に添加したサロゲート物質の量 (ng)

(= 添加するサロゲート溶液の濃度 (ng/μL) × 添加するサロゲート溶液量 (μL))

V : 試料水量 (L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 50 \text{ (ng)} (= \text{添加するサロゲート濃度 (1 ng/}\mu\text{L)} \times \text{添加するサロゲート溶液量 (50 }\mu\text{L)})$$

$V = 0.2 \text{ (L)}$

すなわち、

$$C = R \times 250 \text{ (ng/L)}$$

である。

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた LC/MS (Waters Alliance 2695/Quattro micro API) の IDL を下表に示す (注 2)。

物質	IDL (ng/mL)	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)
4,4'-オキシビスベンゼンアミン	0.11	200	5	2.8
3,4'-オキシビスベンゼンアミン	0.069	200	5	1.7
2,2'-オキシビスベンゼンアミン	0.071	200	5	1.8

〔測定方法の検出下限 (MDL)、定量下限 (MQL)〕

本測定方法における検出下限及び定量下限を次に示す (注 3)。

物質	試料量 (mL)	最終液量 (mL)	検出下限値 (ng/L)	定量下限値 (ng/L)
4,4'-オキシビスベンゼンアミン	200	5	3.2	8.3
3,4'-オキシビスベンゼンアミン	200	5	5.0	13
2,2'-オキシビスベンゼンアミン	200	5	4.3	11

注解

(注 1) 水試料の pH 調整は、pH 4.2～8.0 の水試料であれば行う必要はない。pH 4.2 より低い場合もしくは pH 8.0 より高い場合は、10%ギ酸水もしくは 25%アンモニア水を用いて pH 調整を行う。

(注 2)

装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 17 年 3 月) に従って、表 1 のとおり算出した。測定時の代表的なクロマトグラムを図 1 に示す。

表 1 装置検出下限(IDL)の算出 (Waters Alliance 2695/Quattro micro API)

試料	4,4'-オキシビス ベンゼンアミン	3,4'-オキシビス ベンゼンアミン	2,2'-オキシビス ベンゼンアミン
試料量(mL)	200	200	200
最終液量(mL)	5	5	5
注入液濃度(ng/mL)	1	1	1
装置注入量(μL)	10	10	10
結果(ng/mL)	1	0.94	0.95
	2	0.85	0.95
	3	0.92	0.92
	4	0.91	0.92
	5	0.93	0.92
	6	0.92	0.96
	7	0.89	0.95
平均値(ng/mL)	0.908	0.940	0.937
標準偏差	0.028	0.018	0.018
IDL(ng/mL)	0.11	0.069	0.071
IDL 試料濃度換算値(ng/L)	2.8	1.7	1.8
S/N	10.5	12.2	12.4
CV(%)	3.1	1.9	2.0

※IDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

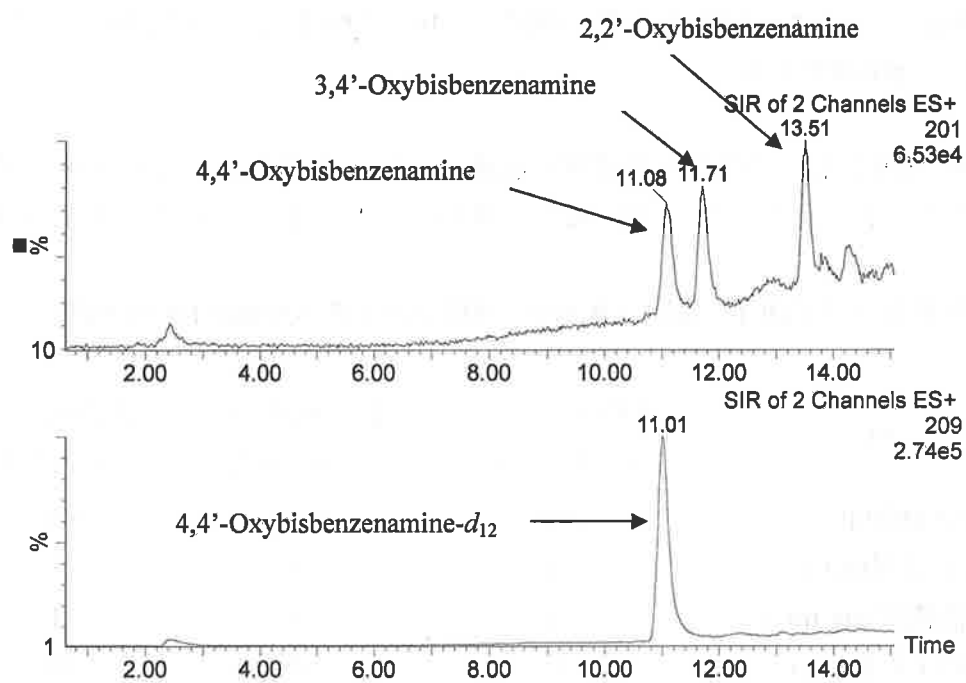


図1 IDL 測定時の代表的なクロマトグラム (1 ng/mL)

(注 3)

測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 17 年 3 月) により、次のとおり算出した。

表 2 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限(MQL)の算出

物質名	4,4'-オキシビス ベンゼンアミン	3,4'-オキシビス ベンゼンアミン	2,2'-オキシビス ベンゼンアミン
試料	海水	海水	海水
試料量(mL)	200	200	200
標準添加量(ng)	10	10	10
試料換算濃度(ng/L)	50	50	50
最終液量(mL)	5	5	5
注入液濃度(ng/mL)	2	2	2
装置注入量(μL)	10	10	10
操作ブランク平均 (ng/L) ^①	0	0	0
無添加平均(ng/L) ^②	0	0	0
結果(ng/L)	1	55	57
	2	55	56
	3	54	53
	4	54	57
	5	53	55
	6	55	55
	7	56	57
平均値(ng/L)	54.6	55.9	53.2
標準偏差	0.83	1.3	1.1
MDL(ng/L)	3.2	5.0	4.3
MQL(ng/L)	8.3	13	11
S/N	19	24	23
CV(%)	1.5	2.3	2.1

※MDL= $t(n-1,0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

※MQL= $\sigma_{n-1} \times 10$

①操作ブランク平均：試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値

②無添加平均：MDL 算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図 2 に示す。

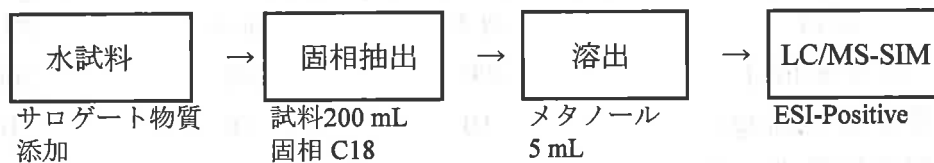


図 2 分析フロー

【分析法の検討】

〔検量線〕

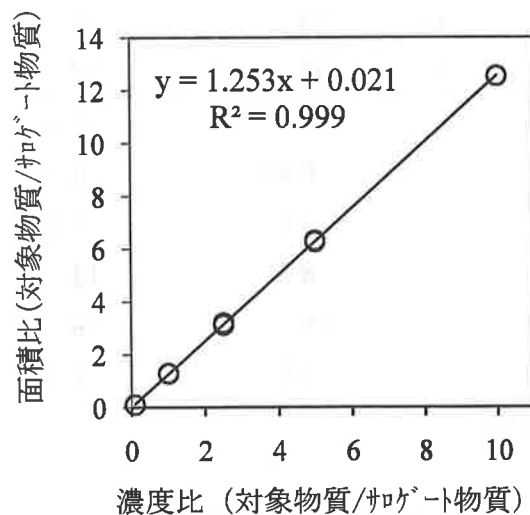


図 3-1 検量線

(4,4'-ジヒドロキシベンゾアジ、濃度範囲：1-100 ng/mL, サロゲート物質 10 ng/mL)

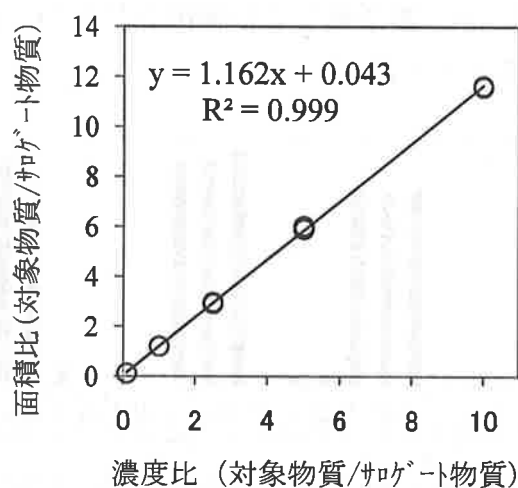


図 3-2 検量線

(3,4' -オキシビスベンゼンアミン、濃度範囲：1-100 ng/mL, サロゲート物質 10 ng/mL)

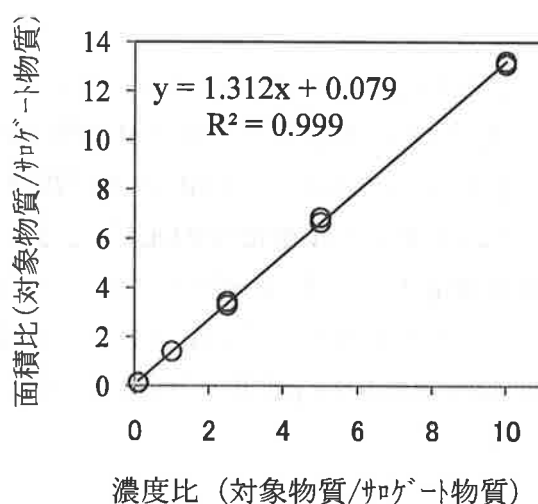


図 3-3 検量線

(2,2' -オキシビスベンゼンアミン、濃度範囲：1-100 ng/mL, サロゲート物質 10 ng/mL)

〔固相カートリッジの検討〕

25 ng/mL の 4,4' -オキシビスベンゼンアミン、3,4' -オキシビスベンゼンアミン、及び 2,2' -オキシビスベンゼンアミンを含む水溶液 5 mL を通水し、5 mL の水で洗浄した後、メタノールを用いて 0-5 mL (第 1 画分) 及び 5-10 mL (第 2 画分) の 2 画分を分取した。図 4 に 6 種の固相カートリッジの各画分における回収率を示す。

6 種の固相カートリッジで抽出効率を検討した結果、C18 の第 1 画分で 3 物質とも

ほぼ 100%の高い回収率が得られ、第 2 画分では検出されなかったことから、C18 を 3 物質の捕集剤として用いることとした。

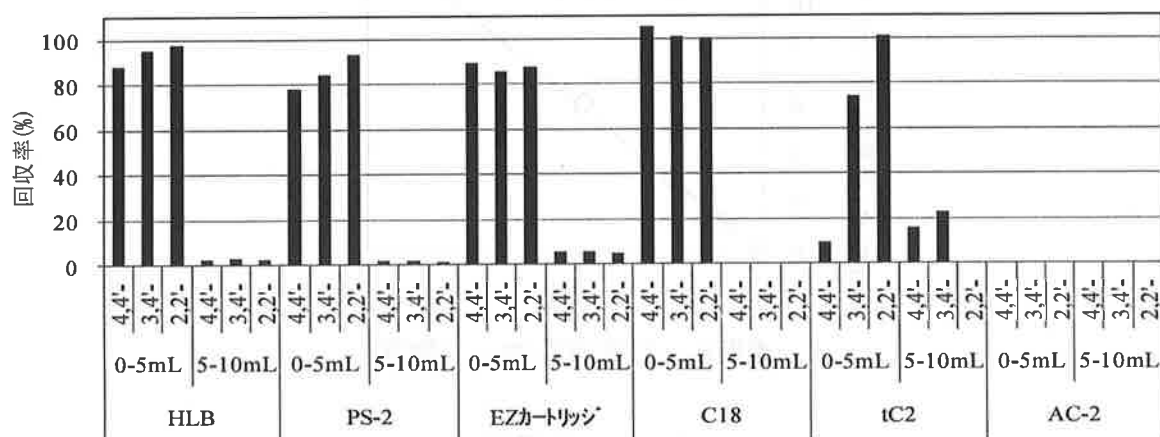


図 4 6 種固相カートリッジの 4,4' -、3,4' -、及び 2,2' -オキシビスベンゼンアミンにおける抽出効率の比較 (各溶出画分における n=3 の平均値)

[pH の検討(C18)]

25 ng/mL の 4,4' -、3,4' -、及び 2,2' -オキシビスベンゼンアミンを含んでおり、pH が 2.6、3.1、4.2、6.3、8.8、及び 11 の水溶液をそれぞれ調製した。この水溶液 5 mL を Sep-Pak Plus C18 固相カートリッジに通水し、5 mL の水で洗浄した後、メタノールで溶出させ 5 mL に定容し、このメタノール溶液中の 4,4' -、3,4' -、及び 2,2' -オキシビスベンゼンアミンの濃度を測定した。結果を図 5 に示す (C18 の使用可能 pH 範囲は 2~8 とされているが、ここでは参考として 2.6~11 までを調べた)。

結果から、pH 4.2 より低い場合あるいは pH 8 より高い試料に対してのみ、pH 4.2 ~8.0 に pH 調整を行うこととした。

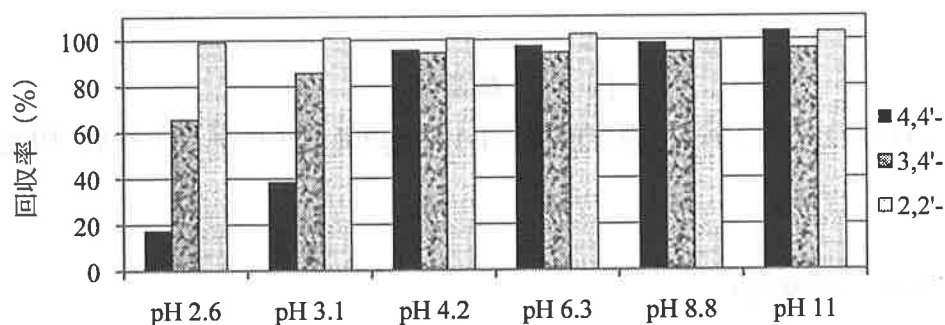
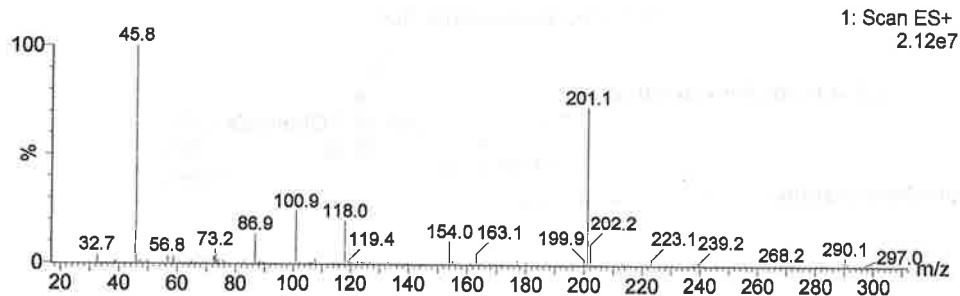
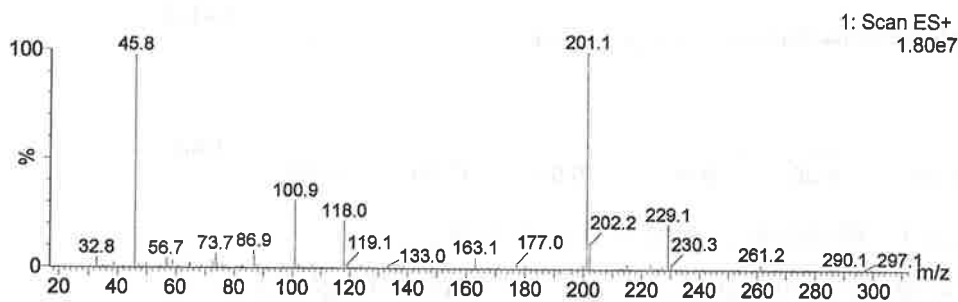


図 5 pH による抽出効率の比較 (各溶出画分における n=3 の平均値)

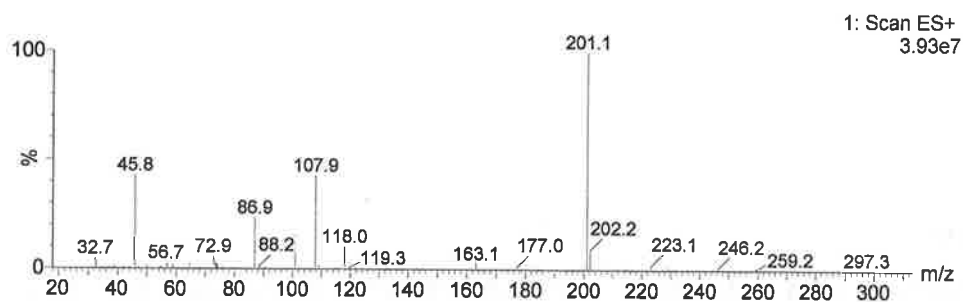
〔標準物質のマススペクトルと SIM クロマトグラム〕



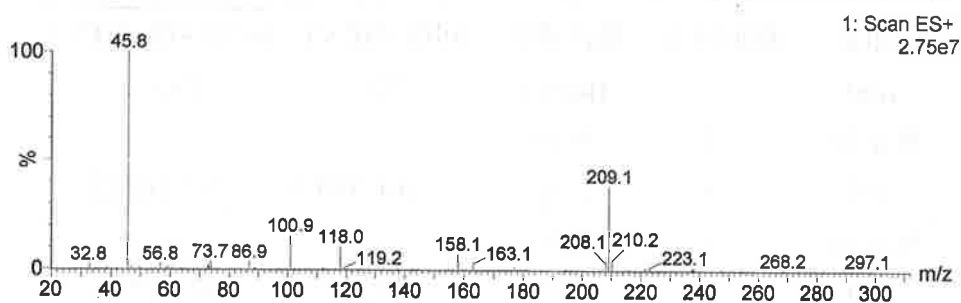
(a) 4,4'-オキシビスベンゼンアミンのマススペクトル



(b) 3,4'-オキシビスベンゼンアミンのマススペクトル



(c) 2,2'-オキシビスベンゼンアミンのマススペクトル



(d) 4,4'-オキシビスベンゼンアミン- d_{12} のマススペクトル

図 6 標準物質のマススペクトル

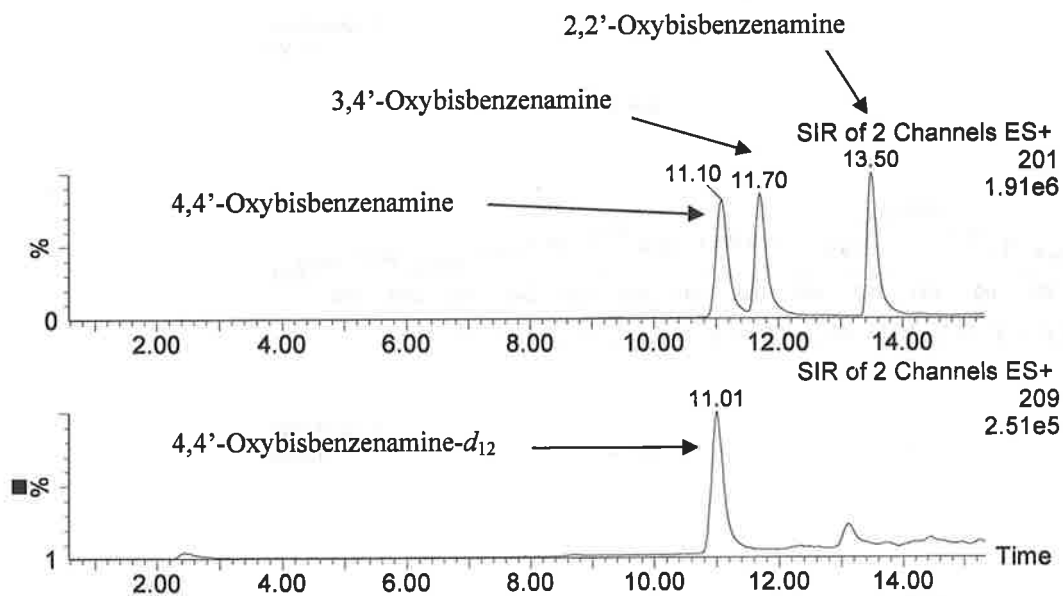


図7 標準物質のSIMクロマトグラム
(対象物質；50 ng/mL, サロゲート物質；10 ng/mL)

〔添加回収実験結果〕

水、河川水（音無川）及び海水（有明海）への標準物質添加回収実験結果を表3-1、3-2 及び 3-3 に示す。

表 3-1 添加回収実験結果（4,4' -オキシビスベンゼンアミン）

試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率(CV) (%)	絶対回収率(CV) (%)
水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.51	101.9 (0.9)	97.3 (2.2)
河川水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.495	99.8 (1.2)	87.1 (2.3)
海水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.488	97.3 (1.6)	83.1 (2.9)

表 3-2 添加回収実験結果 (3,4' -オキシビスベンゼンアミン)

試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (μg/L)	回収率(CV) (%)	絶対回収率(CV) (%)
水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.53	105.8 (0.9)	99.8 (3.2)
河川水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.508	101.4 (1.3)	88.6 (2.0)
海水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.52	104.2 (2.0)	90.7 (2.4)

表 3-3 添加回収実験結果 (2,2' -オキシビスベンゼンアミン)

試料名	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (μg/L)	回収率(CV) (%)	絶対回収率(CV) (%)
水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.52	104.1 (1.8)	98.9 (2.7)
河川水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.515	102.6 (3.1)	89.9 (2.0)
海水	200	無添加	2	N.D.	-	-
	200	100	5	0.53	105.8 (2.7)	92.2 (1.8)

[分解性スクリーニング試験結果]

分解性スクリーニング試験結果を表 4-1、4-2、及び 4-3 に示す。

表 4-1 分解性スクリーニング試験結果 (4,4' -オキシビスベンゼンアミン)

pH	初期濃度 (ng/mL)	1 時間後の残存率 (%)	5 日後の残存率	
			暗所(%)	明所(%)
5	100	104	97	-
7	100	100	98	89
9	100	101	99	-

表 4-2 分解性スクリーニング試験結果 (3,4' -オキシビスベンゼンアミン)

pH	初期濃度 (ng/mL)	1 時間後の残存率 (%)	5 日後の残存率	
			暗所(%)	明所(%)
5	100	104	100	-
7	100	100	100	89
9	100	100	99	-

表 4-3 分解性スクリーニング試験結果 (2,2' -オキシビスベンゼンアミン)

pH	初期濃度 (ng/mL)	1 時間後の残存率 (%)	5 日後の残存率	
			暗所(%)	明所(%)
5	100	101	105	-
7	100	103	99	98
9	100	100	99	-

〔環境試料分析例〕

河川水（音無川）及び海水（有明海）からは、4,4' -、3,4' -、及び 2,2' -オキシビスベンゼンアミンは検出されなかった。河川水及び海水の無添加時と 100 ng 添加時のクロマトグラムを図 8 及び図 9 に示す。

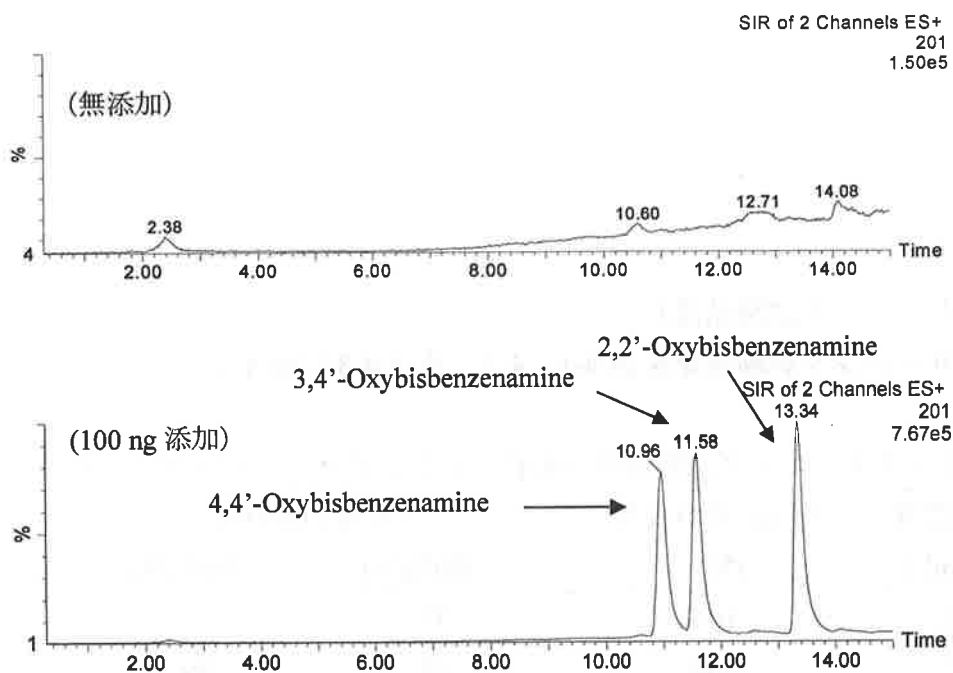


図 8 河川水（音無川）の 4,4' -、3,4' -、及び 2,2' -オキシビスベンゼンアミン無添加と、100 ng 添加した場合のクロマトグラム

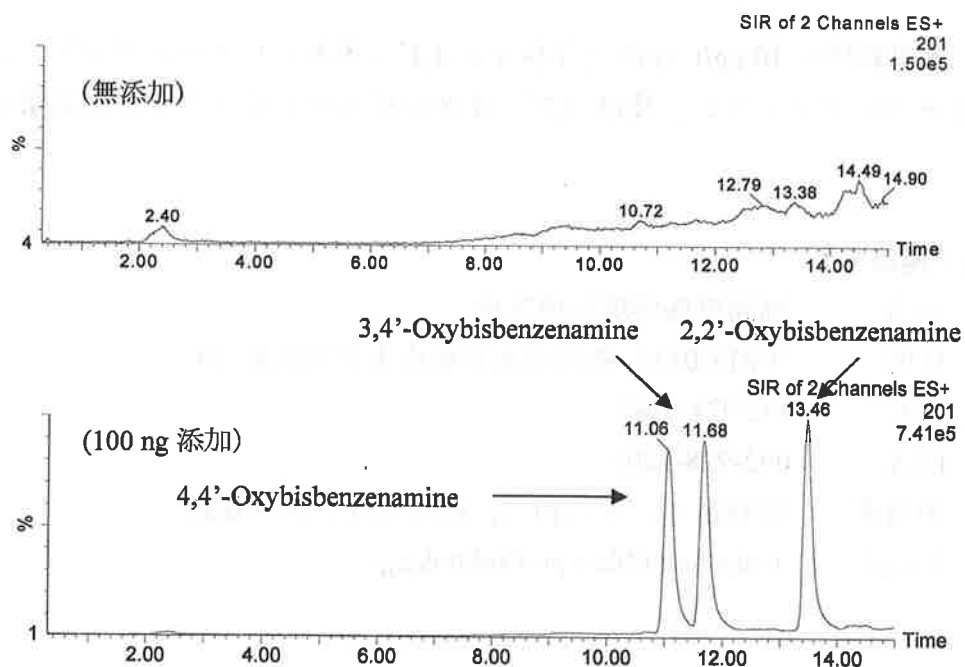


図9 海水（有明海）の4,4' -、3,4' -、及び2,2' -オキシビスベンゼンアミン無添加と、100 ng 添加した場合のクロマトグラム

【評価】

本法により、水試料中に 10 ng/L 程度で存在する 4,4' -オキシビスベンゼンアミン、3,4' -オキシビスベンゼンアミン、及び 2,2' -オキシビスベンゼンアミンの定量が可能である。

【担当者氏名・連絡先】

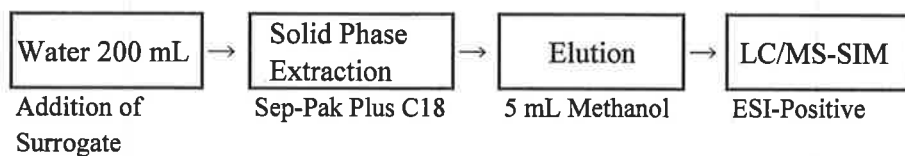
担当 福岡県保健環境研究所
住所 〒818-0135 福岡県太宰府市大字向佐野 39
TEL 092-921-9943
FAX 092-928-1203
担当者 塚谷裕子、飛石和大、池浦太莊、桜木建治
E-mail tsukatani@fihes.pref.fukuoka.jp

4,4'-Oxybisbenzenamine

3,4'-Oxybisbenzenamine

2,2'-Oxybisbenzenamine

This method is suitable for the determination of 4,4'-oxybisbenzenamine, 3,4'-oxybisbenzenamine, and 2,2'-oxybisbenzenamine in water by liquid chromatography with mass spectrometry (LC/MS). A water sample is passed through a preconditioned solid phase extraction cartridge (C18) at a flow rate of 10 mL/min. The extract is eluted with methanol. The sample solutions are determined by LC/MS-SIM. The method detection limits (MDL) of 4,4'-oxybisbenzenamine, 3,4'-oxybisbenzenamine, and 2,2'-oxybisbenzenamine are 3.2 ng/L, 5.0 ng/L, and 4.3 ng/L, respectively. The recoveries for standard aqueous solution containing 0.5 microg/L 4,4'-, 3,4'-, and 2,2'-oxybisbenzenamine are 101.9%, 105.8%, and 104.1%, respectively. The relative standard deviations are 0.9%, 0.9%, and 1.8%, respectively. The recoveries of 4,4'-, 3,4'-, and 2,2'-oxybisbenzenamine in surface water from the river are 99.8%, 101.4%, and 102.6%, respectively. The relative standard deviations are 1.2%, 1.3%, and 3.1%, respectively. The recoveries of 4,4'-, 3,4'-, and 2,2'-oxybisbenzenamine in surface water from the sea are 97.3%, 104.2%, and 105.8%, respectively. The relative standard deviations are 1.6%, 2.0%, and 2.7%, respectively.



物質名	分析法フローチャート	備考
4,4' -オキシビス ベンゼンアミン、 3,4' -オキシビス ベンゼンアミン、 2,2' -オキシビス ベンゼンアミン	<pre> graph LR A[水試料 サロゲート物質 添加] --> B[固相抽出 試料200 mL 固相 C18] B --> C[] D[溶出 メタノール 5 mL] --> E[LC/MS-SIM ESI-Positive] </pre>	LC/MS-SIM ESI-Positive カラム; Atlantis T3 (2.1×150 mm, 5 μm) 検出下限値(水質); 4,4' -オキシビスベンゼンア ミン 3.2 ng/L、3,4' -オキ シビスベンゼンアミン 5.0 ng/L、2,2' -オキシビスベ ンゼンアミン 4.3 ng/L