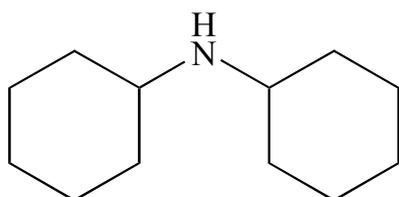


ジシクロヘキシルアミン Dicyclohexylamine

別名：N-シクロヘキシルシクロヘキサミン、ドデカヒドロジフェニルアミン
N-Cyclohexylcyclohexamine、Dodecahydrodiphenylamine

【対象物質の構造】



CAS番号：101-83-7

分子式：C₁₂H₂₃N

【物理化学的性状】

| 分子量 | 沸点 (°C) | 比重 (g/cm ³) | 蒸気圧 | 水溶解度 (mg/L) | Log Pow |
|--------|---------|----------------------------|----------------|----------------|---------|
| 181.32 | 255.8 | 0.9123 (20 °C) | 4.5 Pa (25 °C) | 800 (25 °C) | 4.4 |

引用：

Carswell, T.S. and H.L. Morrill (1937): Cyclohexylamine and Dicyclohexylamine. *Ind. Eng. Chem.* 29: 1247-1251.

O'Neil, M.J.: The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals - 14th Edition. Merck Co Inc. Whitehouse Station, NJ. (2006)

Hibasami, H., M. Tanaka, J. Nagai and T. Ikeda (1980): Dicyclohexylamine, a potent inhibitor of spermidine synthase in mammalian cells. *FEBS Lett.* 116: 99-101.

Bitonti, A.J., S.E. Kelly and P.P. McCann (1984): Characterization of spermidine synthase from *Trypanosoma brucei brucei*. *Mol. Biochem. Parasitol.* 13: 21-28.

【 毒性、用途等 】

| 用途 | 急性毒性(LD ₅₀) マウス経口投与等 | 急性毒性(LD ₅₀) ラット経口投与等 |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| ジシクロヘキサミン 防錆剤、ゴム薬品、界面 活性剤、染料 | 500 mg/kg | 373 mg/kg |

引用：US National Institute for Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) Database.

§ 1 分析 法

(1) 分析法の概要

大気試料0.144 m³ (0.1 L/min, 24 hr)を吸収瓶内のくえん酸吸収液30 mLに通気して、ジシクロヘキサミンを捕集する。吸収液を分液ロートに移し、5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液5 mL、ジクロロメタン5 mLを加えて、5分間激しく振とうする。ジクロロメタン層を試験管に移し、さらに分液ロート内の水層にジクロロメタン2.5 mLを加え、5分間激しく振とうする。ジクロロメタン層を前に抽出したジクロロメタンとあわせ、この抽出液を純窒素で穏やかに吹きつけ、乾固直前まで濃縮する。濃縮後、メタノールで10 mLに定容したものを試料溶液とし、この試料溶液をLC/MS/MS-SRM(ESI-Positive)で分析する。

(2) 試薬(注1)・器具

【試薬】

| | |
|------------------------------|-------------|
| ジシクロヘキサミン(含有量 98.0%) | 東京化成工業 製 |
| 0.1% (v/v) 酢酸アンモニウム (LC/MS用) | シグマアルドリッチ 製 |
| メタノール (LC/MS用) | 関東化学 製 |
| ジクロロメタン5,000 (残留農薬試験・PCB試験用) | 関東化学 製 |
| 5 mol/L水酸化ナトリウム水溶液 | 関東化学 製 |
| くえん酸 特級 | 和光純薬 製 |

【器具】

| | |
|---|-----------|
| ミニポンプ MPΣ-30 | 柴田科学工業 製 |
| 吸収瓶 (ボールフィルター無 (注2)) 50 mL | 木下理化学工業 製 |
| 分液ロート 200 mL | 日本理化学器械 製 |
| 分析用カラム Atlantis T3 2.1×150 mm, 3 μm (ODSカラム) | Waters 製 |

(3) 分析法

【吸収液の調製】

くえん酸20 gを1 Lメスフラスコにいれ、超純水で溶かし標線まで超純水を入れ、2%のくえん酸水溶液1 Lを作成する。

調製した吸収液は褐色の保存瓶に入れ、サンプリング時まで冷暗所に保存する。

【試料捕集法】

前項のとおり調整した吸収液約30 mLを50 mLの吸収瓶に入れ、0.1 L/minの流速で24時間大気試料を捕集する。大気捕集時には、吸収瓶をアルミホイル等で遮光する。

なお、吸収瓶上部の接続部は、クリップ等で固定する。また、吸収瓶とポンプの間にはポンプ保護のため、ブルーシリカを詰めた吸収瓶をはさむこと。

【吸収液の保存】

大気捕集後の吸収瓶は、転倒しないように吸収瓶たて等を使用し、さらにアルミホイルで遮光して実験室に持ち帰り、分析時まで冷暗所に保存する。

【試料の前処理】

試料を採取した吸収瓶内の吸収液を分液ロートに移す。さらに、吸収瓶を少量の吸収液で洗浄し、この洗浄液も分液ロート内の吸収液にあわせる。分液ロート内の吸収液に、5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液5 mL、ジクロロメタン5 mLを加えて、5分間激しく振とうする。ジクロロメタン層を試験管に移し、さらに分液ロート内の水層にジクロロメタン2.5 mLを加え、5分間激しく振とうする。ジクロロメタン層を前に抽出したジクロロメタンとあわせ、この抽出液を、純窒素で穏やかに吹きつけ乾固直前(注3)まで濃縮する。濃縮後、メタノールで10 mLに定容したものを試料溶液とする。

【標準液の調製】

ジシクロヘキシルアミン100 μ Lを100 mLメスフラスコにとり、0.1% 酢酸/メタノール溶液で100 mLに定容したものを標準原液とする。なお、この標準原液の濃度は、ジシクロヘキシルアミン912.3 μ g/mLである。この標準原液を適宜メタノールで希釈し、約0.2 ng~45 ng/mLの濃度範囲で数種類の標準液を調製する。

【測定】

[装置条件]

| | | |
|----|-------|--|
| LC | 使用機種 | Agilent 社製 1100 Series |
| | カラム | Waters Atlantis T3 (2.1 × 150 mm , 3 μm) (ODSカラム) |
| | 溶離液 | A: 0.1%酢酸アンモニウム水溶液 B: メタノール |
| | | 0 → 5 min A:95 → 5 B:5 → 95 linear gradient |
| | | 5 → 22 min A:B = 5:95 |
| | | 22 → 22.5 min A:5 → 95 B:95 → 5 linear gradient |
| | | 22.5 → 35 min A:B = 95:5 |
| | 流 量 | 0.2 mL/min |
| | 注入量 | 5 μL |
| | カラム温度 | 40 °C |

| | | |
|---------|----------------|---------------------------------------|
| MS (注4) | 機種 | Applied Biosystems 社製 API 3000 |
| | イオン化法 | ESI-Positive |
| | 測定モード | SRM(Selected Ion Monitoring) |
| | 定量イオン | プレカーサーイオン : 182.2 プロダクトイオン : 83.2 |
| | 確認イオン | プレカーサーイオン : 182.2 プロダクトイオン : 100.1 |
| | イオン源パラメーター | |
| | ネブライザーガス (NEB) | 15 |
| | カーテンガス (CUR) | 9 |
| | イオンスプレー電圧 (IS) | 4500 |
| | プローブ温度 (TEM) | 500 |
| | コリジョンガス (CAD) | 7 |

[検量線]

標準液5 μLをLCに注入して分析し、各濃度に対して得られたピーク面積から検量線を作成する。なお、この分析法においては、必ずブランクが確認される。このことから、ブランクの低減のため、インジェクションプログラムを組んで needles の洗浄回数を増やす等の工夫をし、検量線のy切片が安定になるようにする。

[定量および濃度の算出]

試料溶液を分析し、得られたピーク面積から成分量を求める。

大気試料中のジシクロヘキシルアミン濃度C (ng/m³) は、次式から算出する。

$$C = (W - W_b) \times 10 \times (101.3/P) \times (273 + t) / \{V \times (273 + 20)\}$$

C : 大気試料中のジシクロヘキシルアミンの濃度 (ng/m³)

W : 検量線から求めた試料溶液中のジシクロヘキシルアミンの濃度 (ng/mL)

W_b: 検量線から求めた操作ブランク溶液中のジシクロヘキシルアミンの濃度 (ng/mL)

t : 大気捕集時の平均気温 (°C)

V : 大気捕集量 (m³)

P : 大気捕集時の気圧 (kPa)

[装置検出下限 (IDL)]

ジシクロヘキシルアミンの装置検出下限の結果を表に示す。(注5)

表1 IDLの算出結果

| 物質名 | IDL (ng/mL) | 試料量 (m ³) | 最終液量 (mL) | 試料換算値 (ng/m ³) |
|-------------------|----------------|--------------------------|--------------|-------------------------------|
| Dicyclohexylamine | 0.10 | 0.144 | 10 | 6.8 |

[測定方法の検出下限 (MDL) 、定量下限 (MQL)]

ジシクロヘキシルアミンの測定方法の検出下限、定量下限の結果を表に示す。
(注6)

表2 MDLの算出結果

| 物質名 | 試料量 (m ³) | 最終液量 (mL) | 検出下限 値(ng/m ³) | 定量下限値 (ng/m ³) |
|-------------------|--------------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Dicyclohexylamine | 0.144 | 10 | 16 | 42 |

注 解

(注1) 各試薬・器具の注意点等

各試薬・器具は、当研究所で入手しやすかったものであり、同等以上のものであれば製造元は問わない。

(注2) 採取の注意点等

フィルター無の吸収瓶を使用しなければならない。フィルター付の吸収瓶を使用すると、回収率が低下する。

(注3) 前処理の注意点等

濃縮は乾固直前までとすること。乾固させるとジシクロヘキシルアミンが揮散し、回収率が低下する傾向がある。

(注4) 分析機器の注意点等

質量分析装置の測定条件は本測定に使用したApplied Biosystems 社製API 3000特有のものである。また同機種でも、測定前に条件の最適化を行うこと。

(注5) IDLの測定・算出結果

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18年3月）に従って、表3のとおり算出した。なお、検量線ブランク溶液から対象物質の明確なピークが観察されたため、検量線ブランク溶液によるIDLの算出結果についても以下に示した。また、IDL算出用標準液の濃度は、ブランクピークの約2倍となるように調整した。それぞれの標準偏差を比較すると、検量線ブランク溶液がIDL算出用標準液よりも大きかったため、検量線ブランク溶液IDLの標準偏差を採用して算出した。

なお、この検量線ブランクは、本市所有の分析機器によるものと思われ、実際に分析を行う際にはブランクについての確認を行い、ブランクが認められない場合には標準物質を使用してIDLを求める必要がある。

表3 装置検出下限(IDL)の算出 (Applied Biosystems API 3000)

| 物質名 | Dicyclohexylamine | 検量線ブランク溶液 (Methanol) |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------|
| 試料量 (m ³) | 0.144 | 0.144 |
| 最終液量 (mL) | 10 | 10 |
| 注入液濃度 (ng / mL) | 0.68 | - |
| 装置注入量 (μL) | 5.0 | 5.0 |
| 結果 1(ng/mL) | 0.65 | 0.50 |
| 結果 2(ng/mL) | 0.65 | 0.48 |
| 結果 3(ng/mL) | 0.64 | 0.51 |
| 結果 4(ng/mL) | 0.66 | 0.47 |
| 結果 5(ng/mL) | 0.61 | 0.44 |
| 結果 6(ng/mL) | 0.61 | 0.49 |
| 結果 7(ng/mL) | 0.62 | 0.46 |
| 平均値(ng/mL) | 0.63 | 0.48 |
| 標準偏差 | 0.021 | 0.025 |
| IDL (ng/mL) | 0.081 | 0.098 |
| IDL 試料換算値 (ng/m ³) | 5.6 | 6.8 |
| S/N 比 | 62 | 26 |
| CV (%) | 3.3 | 5.3 |

※ IDL = t (n-1,0.05) × σ_{n-1} × 2

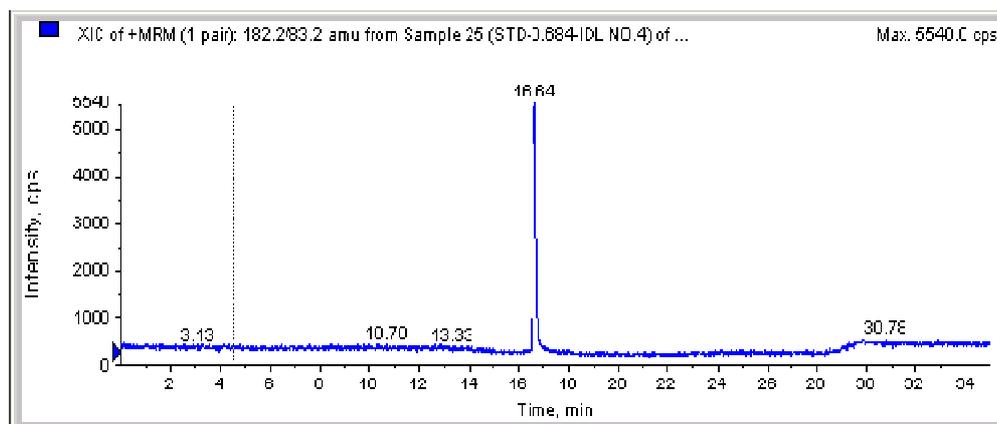


図1 標準物質 (IDL算出時)

(注6) MDLおよびMQLの測定・算出結果

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18年3月)に従って、表4のとおり算出した。

表4 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出
(Applied Biosystems API 3000)

| 物質名 | Dicyclohexylamine |
|---|-------------------|
| 試料量(m ³) | 0.144 |
| 標準添加量(ng) | 6.8 |
| 試料換算濃度(ng/m ³) | 48 |
| 最終液量(mL) | 10 |
| 注入液濃度(ng/mL) | 0.68 |
| 装置注入量(μL) | 5.0 |
| 操作ブランク平均 (ng/m ³) ^① | ND |
| 無添加平均 (ng/m ³) ^② | ND ^{*1} |
| 結果 1 (ng/m ³) | 41 |
| 結果 2 (ng/m ³) | 48 |
| 結果 3 (ng/m ³) | 37 |
| 結果 4 (ng/m ³) | 47 |
| 結果 5 (ng/m ³) | 41 |
| 結果 6 (ng/m ³) | 45 |
| 結果 7 (ng/m ³) | 41 |
| 平均値 | 43 |
| 標準偏差 | 4.2 |
| MDL (ng/m ³) | 16 |
| MQL (ng/m ³) | 42 |
| S/N | 60 |
| CV(%) | 9.7 |

※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

*1：液体クロマトグラフ装置内にメモリーが残るため、測定開始時には、メタノールブラン

クを注入し、装置内のメモリーをできるだけ少なくすることが望ましい。特に、時間の間隔をおいての分析では、分析開始時にメタノールを打つとS/N=50以上のピークが出現する。その場合、メタノールを10回以上打つとよい。(ブランクピークが一定の高さに収束する。しかしながら、ブランクピークは消失しない。)

§ 2 解 説

【分析法】

[フローチャート]

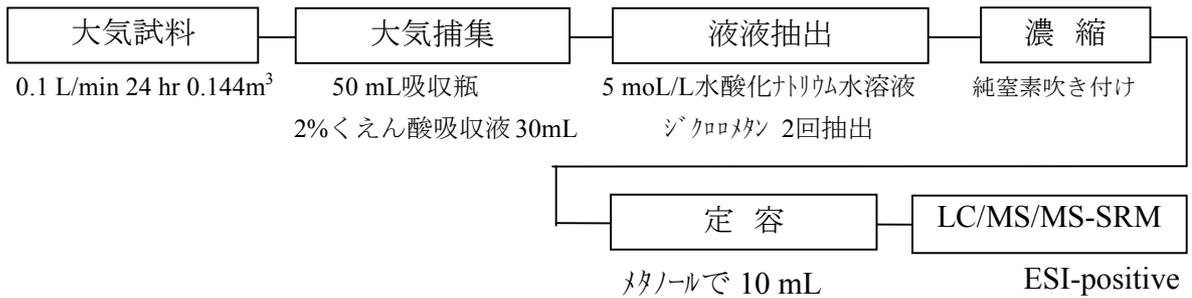


図2 分析法フローチャート

[検量線]

0.228～45.5 ng/mLの濃度範囲で、検量線は直線であった。(5 μL注入)

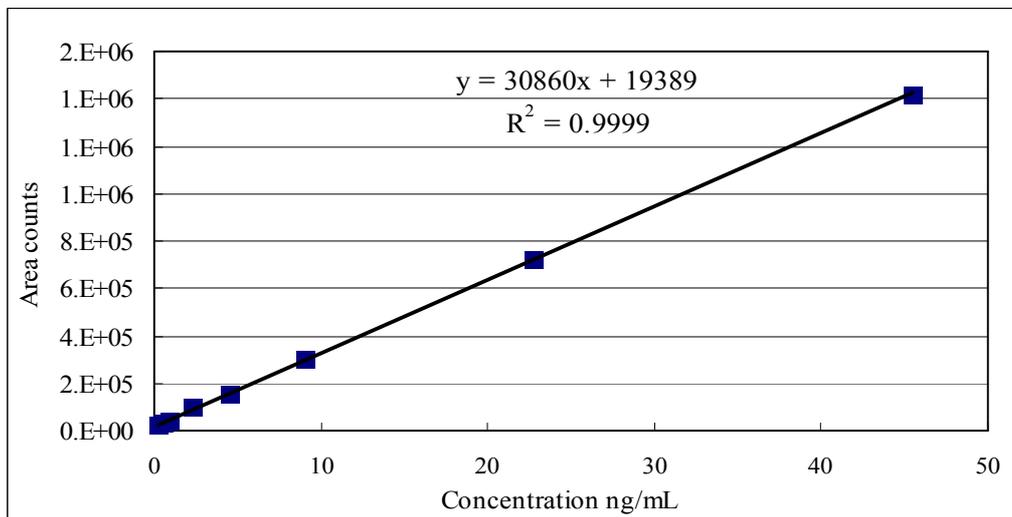


図3 ジシクロヘキシルアミンの検量線(0～48 ng/mL)

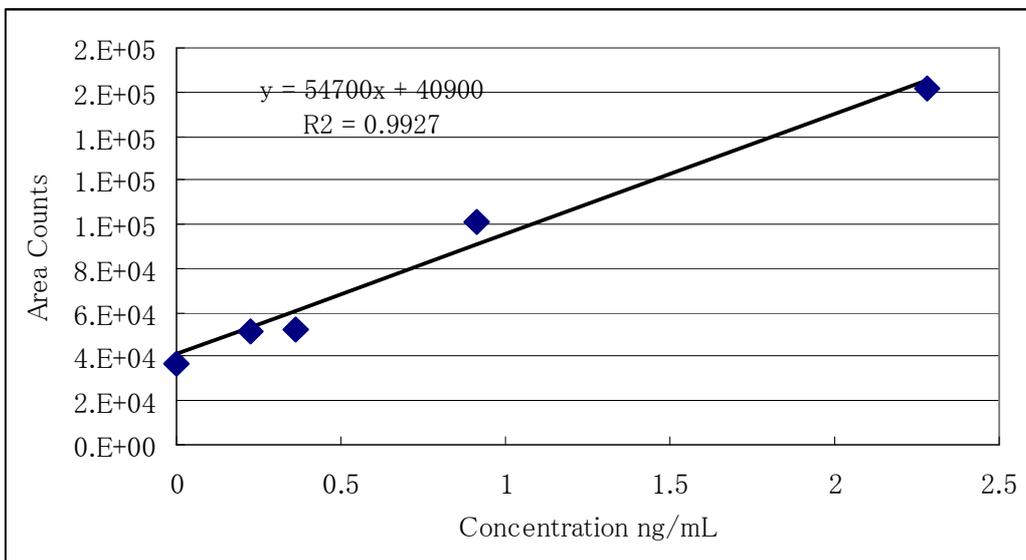


図4 ジシクロヘキシルアミンの検量線(低濃度域 0~2.28 ng/mL)

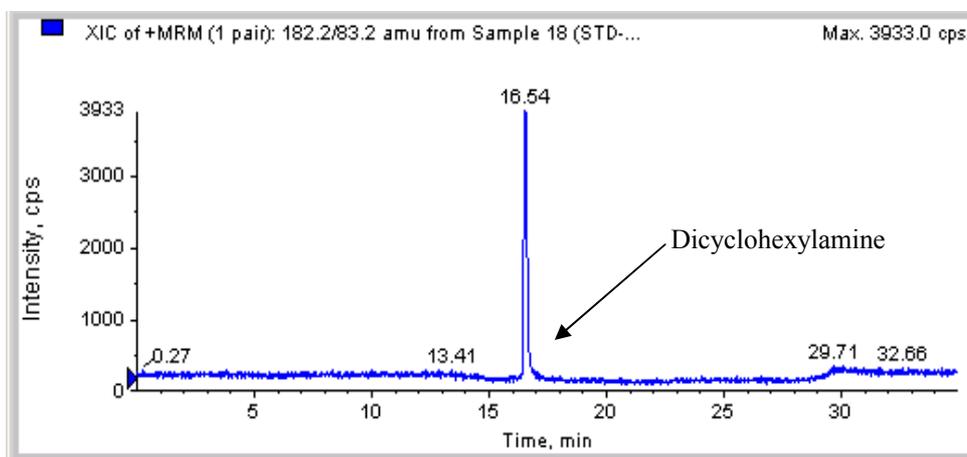


図5 検量線の最小濃度 (0.228 ng/mL、5 μ L注入) のクロマトグラム

[標準物質のマススペクトル]

ジシクロヘキシルアミンのMSスペクトルと、MS/MSスペクトルを示す。

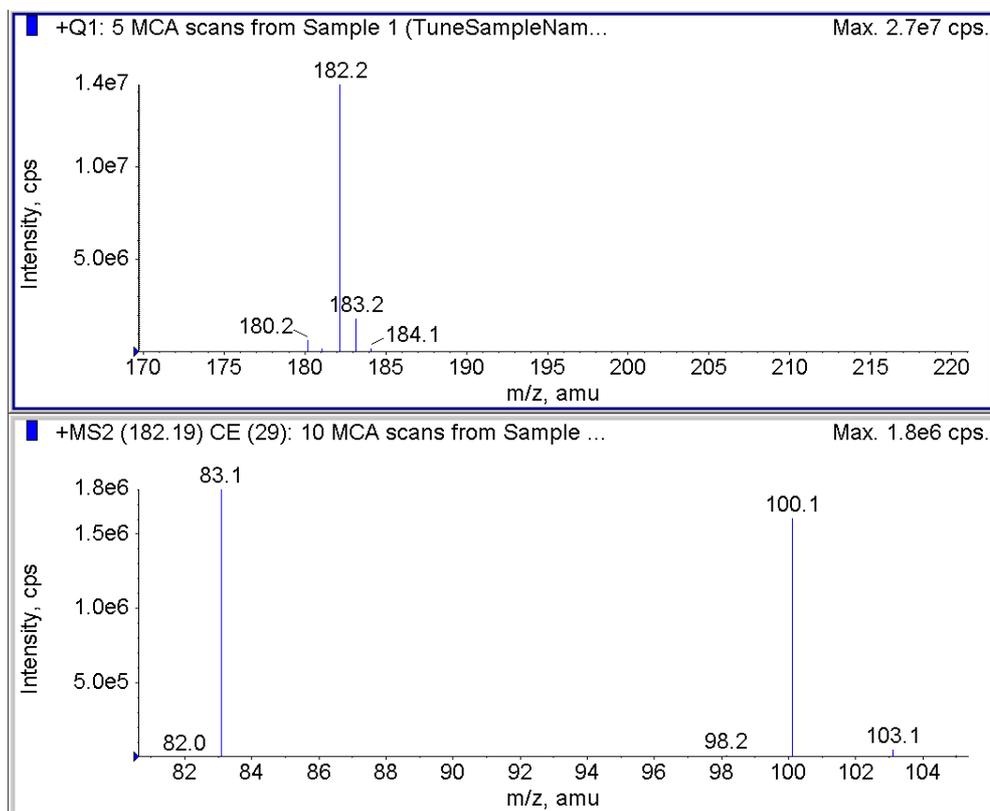


図6 ジシクロヘキシルアミンのMSスペクトル(上)

図7 ジシクロヘキシルアミンのMS/MSスペクトル (下)

[添加回収実験]

(I) 窒素雰囲気による予備添加回収試験

固相カートリッジSep-Pak PS-Air、Oasis WCX Plus、Oasis HLB Plus、Sep-Pak Plus Silica Long、Sep-Pak Plus Silica Lightに、ジシクロヘキシルアミン91 ngを添加し、窒素ガス0.1 L/minで2時間通気後、各溶出溶媒（アセトン、メタノール、2%ギ酸/メタノール）10 mLでカートリッジの試料捕集面の反対側から溶出させたところ、固相カートリッジは、Sep-Pak Plus Silica Long、Sep-Pak Plus Silica Light、溶媒は、アセトン、2%ギ酸/メタノールの組合せが最適であることがわかった（表5）。

表5 固相カートリッジからの抽出実験

| 固相 カートリッジ | 溶出溶媒 | ジシクロヘキシルアミン 回収率 (%) |
|---------------------------|-------------|------------------------|
| Sep-Pak PS-Air | アセトン | 39.3 |
| | メタノール | 34.6 |
| | 2% ギ酸/メタノール | 76.9 |
| Sep-Pak Plus WCX | アセトン | 84.3 |
| | メタノール | 49.8 |
| | 2% ギ酸/メタノール | 58.8 |
| Oasis HLB Plus | アセトン | 87.0 |
| | メタノール | 35.1 |
| | 2% ギ酸/メタノール | 81.6 |
| Sep-Pak Plus Silica Long | アセトン | 93.5 |
| | メタノール | 44.1 |
| | 2% ギ酸/メタノール | 80.3 |
| Sep-Pak Plus Silica Light | アセトン | 92.3 |
| | メタノール | 53.4 |
| | 2% ギ酸/メタノール | 89.5 |

(II) 溶出溶媒の液量の検討

(I)の実験結果から、成績の良好であったSep-Pak Plus Silica Long、Sep-Pak Plus Silica Light を使用し、この固相カートリッジにジシクロヘキシルアミン91 ngを添加し、窒素ガスを全量で144 Lになるように通気後 (0.1 L/min, 24 hr)、成績の良かった溶媒を用いて2 mLずつ溶出させた。結果は、以下の図のとおりであり、すべてにおいて溶出液2 mLでほとんどが溶出していることがわかった。しかしながら、成績の一番良いSep-Pak Plus Silica Longとアセトンの組合せでも回収率が74.3%であり、また、Sep-Pak Plus Silica Light の回収率も60.4%であることから、破過または分解が考えられた。

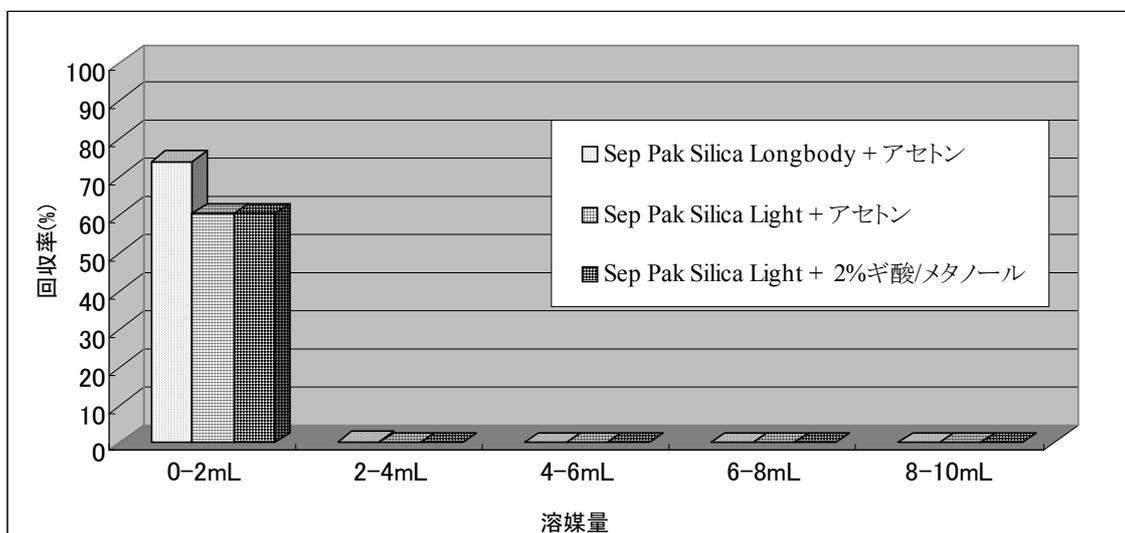


図8 固相カートリッジからの抽出実験

(Ⅲ) 環境大気捕集による予備添加回収試験及び破過試験

(Ⅰ) 及び(Ⅱ)の実験結果から、Sep-Pak Plus Silica Long を使用し、固相カートリッジにジシクロヘキシルアミン91 ngを添加し、大気を0.1 L/minで24時間通気後、アセトン10 mLで溶出させた。また、同時に破過試験を行った。すなわち、Sep-Pak Plus Silica Long 固相カートリッジを直列につなぎ、前段にジシクロヘキシルアミン91 ng添加、0.1 L/minで24時間大気を採取し、前段と後段の捕集効率を求めた。回収率結果を以下の表に示す。前段にジシクロヘキシルアミン91 ng添加した前段の回収率が43.2%であり後段からは回収されないことがわかり、破過は認められなかった。しかしながら大気捕集による添加回収試験の結果が43.2%であり、ジシクロヘキシルアミンの分解等が起きている可能性がある。よって、分解等の対策を施した方法についての検討を行った。

表6 固相カートリッジによる添加回収実験結果

| 固相カートリッジ | 標準試料名 | 添加量 (ng) | 位置 | 回収率 (%) |
|--------------------------|-------------------|----------|----|---------|
| Sep-Pak Plus Silica Long | Dicyclohexylamine | 91 | 前段 | 43.2 |
| | | | 後段 | 0 |

(IV)りん酸、ほう酸、くえん酸及びアスコルビン酸含浸固相カートリッジによる予備添加回収試験

分解、回収率等の改善対策を施した方法として、Sep-Pak Plus Silica Long を使用し、1%ほう酸、1%りん酸、1%くえん酸及び1%アスコルビン酸を含浸させる方法を選択した。ジシクロヘキシルアミン各91 ngを添加し、0.1 L/minで24時間大気を採取後、アセトン5 mLで溶出した。

回収率結果を表7 に示す。回収率が21.4~49.7%であり、りん酸含浸固相カートリッジがもっとも良好な回収率を得ることができた。この結果から、固相による吸着よりも、酸による吸着の方が作用が強いものと想定される。よって、今後は、圧力損失の小さい固相カートリッジ Sep-Pak Plus Silica Light、Autoprep Ps-Gas^{*注}を選択し、りん酸を含浸させて回収率を観察することとする。(*注：Ps-Airが実験当時なかったため、同等のものとしてAutoprep Ps-Gasを使用した。)

表7 りん酸、ほう酸、くえん酸、アスコルビン酸含浸固相カートリッジによる添加回収実験結果

| 固相カートリッジ | 添加量 (ng) | 抽出溶媒名 | 回収率 (%) |
|--|----------|-------|---------|
| 1% りん酸含浸 Sep-Pak Plus Silica Long | 91 | アセトン | 49.7 |
| 1% ほう酸含浸 Sep-Pak Plus Silica Long | 91 | アセトン | 21.4 |
| 1% くえん酸含浸 Sep-Pak Plus Silica Long | 91 | アセトン | 40.5 |
| 1% アスコルビン酸含浸 Sep-Pak Plus Silica Long | 91 | アセトン | 45.0 |

(V)りん酸含浸固相カートリッジによる予備添加回収試験

次に、分解・回収率等の改善対策を施した方法として、Sep-Pak Plus Silica Light、Autoprep Ps-Gasを使用し、1%りん酸を含浸させる方法を選択した。ジシクロヘキシルアミン各91 ngを添加し、0.1 L/minで24時間N₂ ガスを採取後、2%ギ酸/メタノール5 mLで溶出し、メタノールで10 mLに定容した。なお、2%ギ酸/メタノール5 mLで溶出させたのは、アセトンで溶出させた後のカートリッジに2%ギ酸/メタノールで溶出させたところ、若干の溶出が認められたため、溶出液を2%ギ酸/メタノールとした。

回収率結果を表8 に示す。しかしながら、回収率が約50%であり良好な回収率を得ることができなかった。

表8 リン酸含浸固相カートリッジによる添加回収実験結果

| 固相カートリッジ | 標準試料名 | 添加量 (ng) | 回収率 (%) |
|---------------------------------------|-------------------|----------|---------|
| 1% リン酸含浸 Sep-Pak Plus Silica Long | Dicyclohexylamine | 91 | 52.1 |
| 1% リン酸含浸 Sep-Pak Plus Silica Light | Dicyclohexylamine | 91 | 53.2 |
| 1% リン酸含浸 Autoprep Ps-Gas | Dicyclohexylamine | 91 | 52.5 |

(VI) 吸収瓶を使用した予備添加回収試験

上記の方法による回収率試験では、良好な成績を得ることができなかつたので、次に、吸収液による添加回収試験を試みた。50 mLの吸収瓶に、2%りん酸、2%アスコルビン酸、2%くえん酸、2%ほう酸をそれぞれの吸収瓶に30 mLずつ入れ、この吸収瓶を直列に接続した。前段の吸収瓶内の吸収液にジシクロヘキシルアミン各91 ngを添加し、0.1 L/minで24時間N₂ ガスを通気後、前段、後段の吸収液を一緒にあわせ、その吸収液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、吸収液をジクロロメタンで液々抽出した。さらに、その抽出液を純窒素を用いて穏やかに吹きつけ、乾固直前まで濃縮してから、メタノールで10 mLに定容した。

回収率結果を表9 に示す。りん酸を除く他の吸収液において回収率がほぼ100%であり、良好な回収率を得ることができた。なお、りん酸吸収液は上記の前処理を実施すると白く懸濁したため、0.20 μmのPTFEフィルターでろ過したものを試験液とした。

表9 吸収瓶を使用した添加回収実験結果

| 吸 収 液 | 添加量 (ng) | 抽出溶媒名 | 回収率 (%) |
|------------|----------|---------|---------|
| 2% リン酸 | 91 | ジクロロメタン | 83.9 |
| 2% ほう酸 | 91 | ジクロロメタン | 104.7 |
| 2% くえん酸 | 91 | ジクロロメタン | 101.0 |
| 2% アスコルビン酸 | 91 | ジクロロメタン | 93.6 |

(VII) 環境大気捕集による予備添加回収試験

(VI) の実験結果から、2%アスコルビン酸、2%くえん酸、2%ほう酸を吸収液として使用し、吸収瓶内の吸収液にジシクロヘキシルアミン91 ngを添加し、大気を0.1 L/minで24時間通気後、前処理を実施し、吸収液をジクロロメタンで液々抽出した。さらに純窒素で穏やかに吹きつけ、乾固直前まで濃縮しメタノールで10 mLに定容した。回収率結果を以下の表に示す。2%くえん酸、2%ほう酸の回収率がほぼ100%であり、良好な回収率を得ることができた。2%くえん酸、2%ほう酸のどちらの吸収液を用いても良いと思われるが、吸収液の調製のしやすさから、くえん酸を吸収液とした。

表10 環境大気捕集による予備添加回収試験結果

| 吸 収 液 | 添加量 (ng) | 抽出溶媒名 | 回収率 (%) |
|------------|----------|---------|---------|
| 2% ほう酸 | 91 | ジクロロメタン | 95.3 |
| 2% くえん酸 | 91 | ジクロロメタン | 104.4 |
| 2% アスコルビン酸 | 91 | ジクロロメタン | 64.0 |

(VIII) 本捕集方法によるジシクロヘキシルアミン捕集状況確認試験

ジシクロヘキシルアミンが吸収液に捕集されているかどうかの確認及び破過試験を行うため、吸収瓶を2本直列に接続し、前段の吸収瓶にジシクロヘキシルアミン455 ng 添加し、後段の吸収瓶にジシクロヘキシルアミンが検出されるかどうかの確認をした。ジシクロヘキシルアミン添加後、大気を0.1 L/minで24時間通気し、それぞれの吸収液について、前処理を施しジクロロメタンで液々抽出した。その後、穏やかに純窒素を抽出液に吹きつけ、乾固直前まで濃縮してメタノールで10 mLに定容した。定量した結果、前段の吸収瓶における回収率は89.7%であり、後段の吸収瓶には検出されなかった。よって、今後の捕集については、単独の吸収瓶を用いて大気を捕集することとする。

表11 吸収瓶の回収実験

| 試 料 名 | 試料量(m ³) | 添加量(ng) | 測定部位 | 回収量(ng) | 回収率(%) |
|-------|----------------------|---------|-------|---------|--------|
| 環境大気 | 0.144 | 455 | 前段吸収瓶 | 408 | 89.7 |
| | | | 後段吸収瓶 | 0 | 0 |

〔添加回収試験〕

(I) 大気捕集時における添加回収試験

添加回収試験結果を表12 に示す。「無添加」については、大気中に検出されるかどうかの確認であり、その結果、大気中には検出されなかった。

表12 添加回収試験結果

| 試料名 | 試料量(m ³) | 添加量(ng) | 測定回数 | 回収率(%) | 変動係数 |
|-------------------|----------------------|---------|------|--------|------|
| Dicyclohexylamine | 0.144 | 無添加 | 1 | — | — |
| | 0.144 | 72.8 | 6 | 92.5 | 5.5 |

(II) 高温時における添加回収試験

ジシクロヘキシルアミン 72.8 ng を吸収瓶内の吸収液に添加する。吸収瓶をインキュベーター内に入れ、その大気(平均温度: 35 °C)を0.1 L/minで、24時間通気した。その結果、高温時における添加回収試験結果は、表13 のとおりであり、おおむね良好であった。なお、「無添加」については、インキュベーター内大気中に検出されるかどうかの確認であり、その結果、インキュベーター内大気中には検出されなかった。

表13 高温時における添加回収試験結果

| 試料名 | 試料量(m ³) | 添加量(ng) | 測定回数 | 回収率 | 変動係数 |
|-------------------|----------------------|---------|------|------|------|
| Dicyclohexylamine | 0.144 | 無添加 | 1 | — | — |
| | 0.144 | 72.8 | 3 | 88.8 | 6.7 |

〔抽出後溶液の保存性試験〕

ジシクロヘキシルアミン72.8 ngを吸収瓶内の吸収液に添加してから、0.1 L/minで24時間大気を通気した。通気後、吸収液を前処理した試料溶液を冷暗所にて保存して抽出後の試料溶液の保存性について確認を行った。サンプリング当日の濃度を100とし、1日後、5日後、8日後、14日後の濃度から回収率を求めた。その結果、冷暗所における保存性は良好であった。

表14 抽出後のサンプルの保存性 (n=6)

| 物質名 | サンプリング当日 | 1日後 | 5日後 | 8日後 | 14日後 |
|-------------------|----------|-------|-------|-------|------|
| Dicyclohexylamine | 100 | 103.7 | 106.4 | 101.4 | 94.3 |

[ブランクについて]

ジシクロヘキシルアミンの保持時間にバックグラウンド的にピークが検出される。(S/N比で約30)

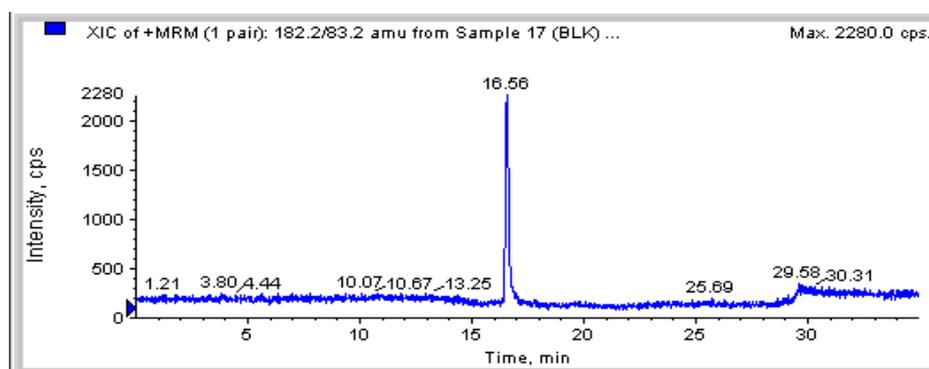


図9 ブランクのLC/MS/MSクロマトグラム

【 環境試料の分析 】

川崎市公害研究所の屋上で大気環境中のジシクロヘキシルアミンを測定したところ、検出されなかった。

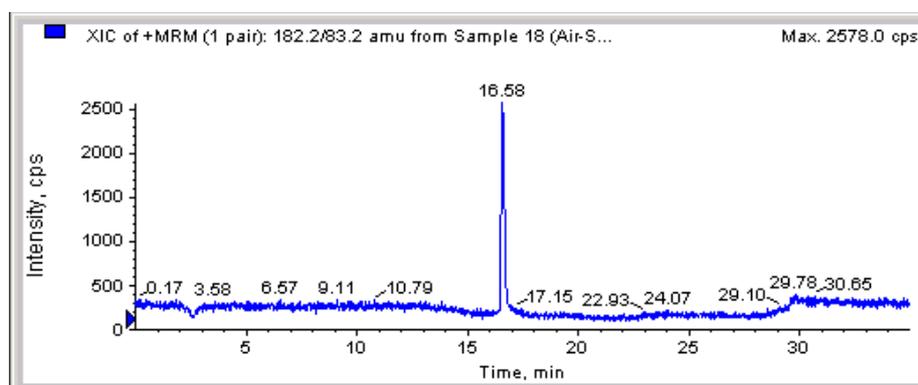


図10 環境試料のLC/MS/MSクロマトグラム

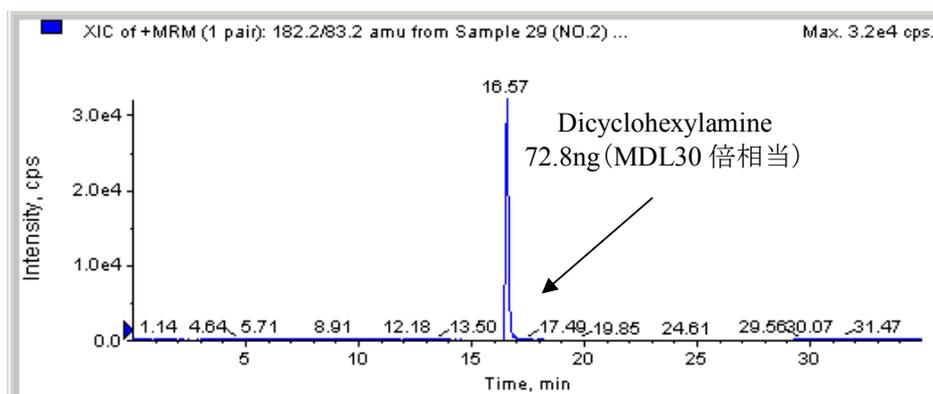


図11 環境試料に標準72.8 ngを添加したLC/MS/MSクロマトグラム

【 評価 】

環境大気に含まれるジシクロヘキシルアミンの定量分析法を開発した。本分析法で用いたLC/MS/MSでのIDLは6.8 ng/m³であり、~~0.028~~から45.5 ng/mLの濃度範囲で直線性と再現性が確認された。吸収瓶捕集による本分析法のMDLは16 ng/m³であった。対象物質を72.8 ng/m³添加した時の回収率は92.5%、変動係数は5.5%であった。当研究所屋上で測定を行ったところ、不検出であった。以上の結果から、本法が環境大気に含まれる42 ng/m³オーダーのジシクロヘキシルアミンの定量分析に適用できるものと判断される。

文中の赤字部分は2015/04/09訂正

【 担当者氏名・連絡先 】

担 当：川崎市 公害研究所

住 所：〒210-0853 川崎市川崎区田島町20-2

TEL：044-355-5811 FAX:044-355-5837

担当者：三澤 隆弘 浦木 陽子

E-mail：30koken1@city.kawasaki.jp

Dicyclohexylamine
(N-Cyclohexylcyclohexamine, Dodecahydrodiphenylamine)

This analytical method is developed for the determination of dicyclohexylamine (*N*-Cyclohexylcyclohexamine, Dodecahydrodiphenylamine) in air samples by liquid chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry (LC/MS/MS).

This analytical method is developed for the determination of dicyclohexylamine (*N*-Cyclohexylcyclohexamine, Dodecahydrodiphenylamine) in air samples.

The sampling equipment is Absorption bottle, volume 50 mL containing 30 mL of collecting solution. (2% Citric acid solution: two grams of citric acid is dissolved in water and diluted to 100 mL)

An air sample is passed through the collecting solution at flow rate of 0.1 L/min for 24 hr. (The Total volume is 144 L)

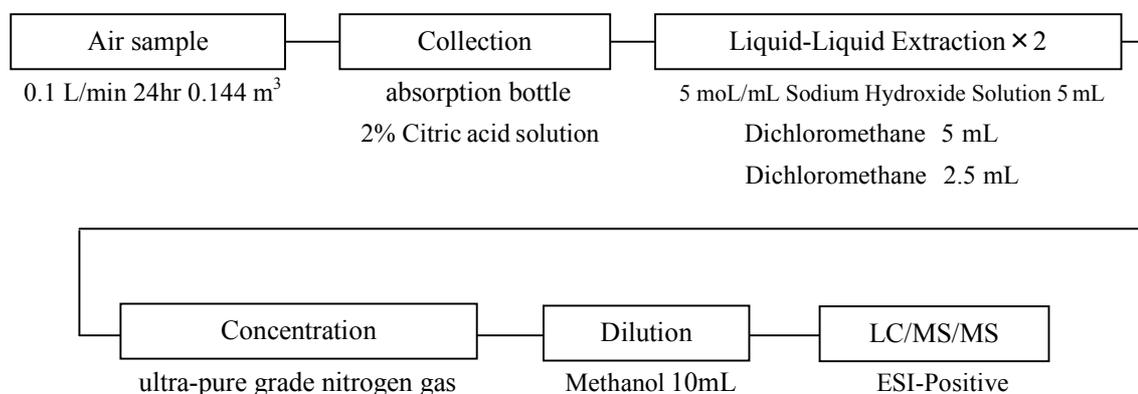
After collection is completed in the absorption bottle, the collecting solution is poured into a separatory funnel, then the bottle are washed with the collecting solution and cleansing fluid is added to the collecting solution.

5 mL of 5 mol/L sodium hydroxide solution and 5 mL of dichloromethane are added to the separatory funnel in collecting solution and its shaking for 5 minutes.

And moreover 2.5 mL of dichloromethane is added to the separatory funnel in collecting solution and its shaking for 5 minutes.

The extracted solution is concentrated under gentle stream of ultra -pure grade nitrogen gas to desiccation limit and eluted with 10 mL methanol.

Liquid chromatography / tandem mass spectrometry / electrospray (LC /MS/MS/ESI) in positive mode, is used to separate and identify all species. Method detection limit (MDL) is 16.2 ng/m³. The average recovery from collecting solution containing 72.8 ng standards was 92.5%.The relative standard deviation was 5.5%.



| 物質名 | 分析法フローチャート | 備考 |
|---|---|--|
| <p>ジシクロヘキシルアミン</p> <p>別名：N-シクロヘキシルシクロヘキサミン、ドデカヒドロジフェニルアミン</p> | <p>【大気】</p> <pre> graph LR A["大気試料 0.1L/min 24hr 0.144m³"] --> B["捕集 くえん酸吸収液 30 mL"] B --> C["液々抽出×2 5 mol/L水酸化ナトリウム 5 mL ジクロロメタン 5 mL, 2.5 mL"] C --> D["濃縮 純窒素 乾固直前まで"] D --> E["定容 メタノールで10 mL"] E --> F["LC/MS/MS ESI-Positive"] </pre> | <p>分析原理： LC/MS/MS ESI-Positive</p> <p>検出下限値： 【大気】 (ng/m³) 16.2</p> <p>分析条件： 機器 LC: Agilent 1100 MS: API-3000 カラム Waters Atlantis T3 2.1 mm×150 mm、 3μm</p> |