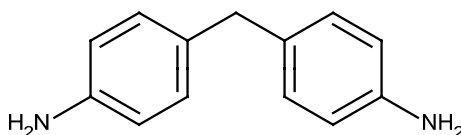


4,4'-ジアミノジフェニルメタン**4,4'-Diaminodiphenylmethane**

IUPAC 名 : 4-[(4-aminophenyl)methyl]aniline

別名 : 4,4'-メチレンジアニリン、ジ- (4-アミノフェニル) メタン、
 ビス (p-アミノフェニル) メタン、p,p'-ジアミノジフェニルメタン
 4,4'-Methylenedianiline, Di -(4-aminophenyl)methane、MDA、
 Bis(4-aminophenyl)methane, p,p'-Diaminodiphenylmethane

【対象物質の構造】

CAS 番号 : 101-77-9

分子式 : C₁₃H₁₄N₂**【物理化学的性状】**

分子量	沸点 (°C)	蒸気圧 (Pa)	水溶解度 (g/L)	log P _{ow}
198.269	398~399 ^{*1} (768 mmHg)	1.6 ^{*2} (0.012 mmHg、100°C)	1.0 (25 °C) ^{*1}	1.59 (実測値) ^{*1}

*1 : (財) 化学物質評価研究機構、化学物質安全性 (ハザード) 評価シート

*2 : International Programme on Chemical Safety (IPCS), International Chemical Safety Cards (1992)

【毒性、用途】*

毒性情報	：	マウス	腹腔内	LD ₅₀	74 mg/kg
		ラット	腹腔内	LD ₅₀	193 mg/kg
		マウス	経口	LD ₅₀	745 mg/kg
		ラット	経口	LD ₅₀	347-830 mg/kg
		ウサギ	経口	LD ₅₀	620 mg/kg
		モルモット	経口	LD ₅₀	260 mg/kg
		ラット	皮下	LD ₅₀	200 mg/kg
		用途	：	有機合成原料、ポリウレタン樹脂および塗料の硬化剤	

* : (財) 化学物質評価研究機構、化学物質安全性 (ハザード) 評価シート

【試薬の安定性・毒性】

通常条件で安定。空気にさらすと黒ずむ。強酸化剤と激しく反応する。
ヒトに対する毒性として、

- ・軽度の皮膚刺激
- ・強い眼刺激
- ・アレルギー性皮膚反応を引き起こすおそれ
- ・遺伝性疾患のおそれの疑い
- ・発がんのおそれの疑い
- ・生殖能又は胎児への悪影響のおそれの疑い
- ・肝臓、腎臓、心臓、中枢神経系、視覚器の障害
- ・長期又は反復ばく露による肝臓、心臓の障害
- ・長期又は反復ばく露による甲状腺、腎臓、血液の障害のおそれ

等が挙げられ、また、長期的影響により水生生物に非常に強い毒性がある。

§1 分析法

(1) 分析法の概要

大気試料 0.072 m³ (0.05 L/min、24 時間) を吸収瓶内の吸収液 (2%アスコルビン酸/メタノール溶液) 100 mL に通気し捕集する。吸収液を 100 mL に定容後、分析用バイアルに 0.1 mL 分取し、0.1%アンモニア/メタノール溶液を 0.9 mL 加え、内部標準物質を 0.1 ng 添加して、LC/MS/MS-ESI-Positive で分析する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

4,4'-ジアミノジフェニルメタン	: 純度 98.0% 関東化学社製
4,4'-ジアミノジフェニルメタン- <i>d</i> ₈ (4,4'-Methylenedianiline-2,2',6,6', <i>N,N,N',N'</i> - <i>d</i> ₈)	: 純度 98.0% C/D/N ISOTOPES 社製
メタノール	HPLC 用 和光純薬工業社製
25%アンモニア水 (注 1)	: 有害金属測定用 和光純薬工業社製
精製水	: 比抵抗値 16MΩ・cm 以上の水
フィルター	: PTFE 製フィルター (0.45 μm、水系 13A)

【器具】

吸収瓶 (ガス洗浄瓶)	: 容量 125 mL × 2
ねじ口瓶	: 100 mL (吸収液保管用)
バイアル	: LC 用 1.5 mL
サンプリングポンプ	: 2 L/min 程度が吸引可能なもの
積算流量計	: ポンプに内蔵されている場合は不用

(3) 分析法

【吸収液の調製】

アスコルビン酸 10 g を 500 mL のメタノールに溶解させる。必要に応じて、超音波を当てる。調製後は褐色の保存瓶に入れ、サンプリング時まで冷暗所で保存する。

【試料の捕集法】

前項により調製した吸収液 100 mL を吸収瓶に入れ、大気を 0.05 L/min の流量で 24 時間捕集する。捕集時には、吸収瓶をアルミホイル等で遮光し、また、吸収液が揮発して空にならないように、吸収瓶を発泡スチロール製の箱に入れ、保冷剤等を用いて冷却する（注 2）。

また、吸収瓶とサンプリングポンプの間には、メタノールをトラップするための水を入れた吸収瓶とポンプ保護のための青色粒状シリカゲル（デシケーター用乾燥剤）を充填した筒を接続する（図 1 参照）。

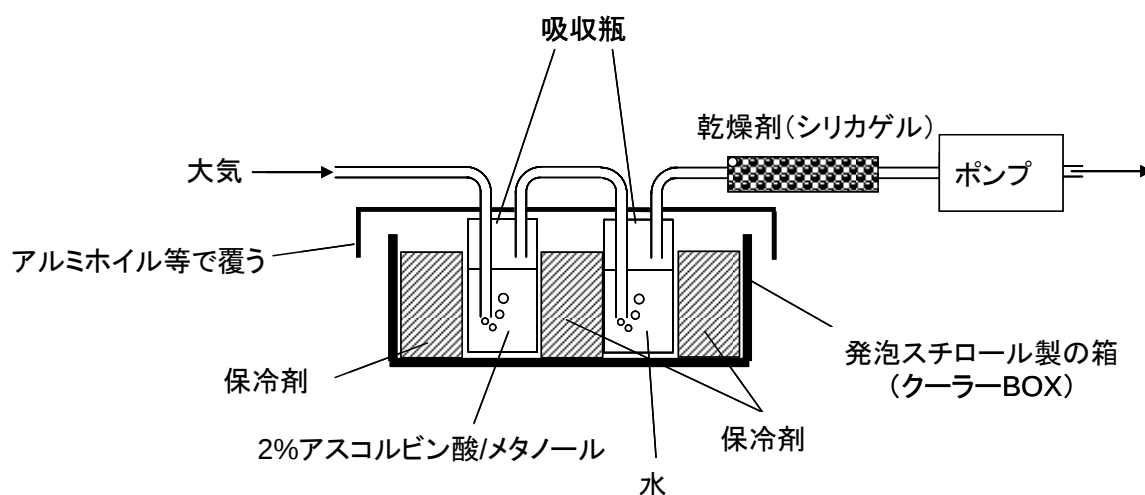


図 1 サンプリング図

【吸収液の保存及び輸送等】

試料採取後の吸収瓶は、汚染防止のため、出入口を密閉し、転倒しないように運搬する。さらに遮光して持ち帰り、持ち帰り後は速やかに 100 mL ねじ口瓶に移し替える。

吸収瓶内は少量のメタノールで洗浄し、その洗浄液もねじ口瓶へと移す。洗浄液を含めて 100 mL に定容する。定容後は分析時まで冷暗所にて保管する。

【試験液の調製】

吸収液を LC 用分析バイアルに 0.1 mL 分取し、0.1%アンモニア/メタノール溶液（注 3）を 0.9 mL 加える。内標準液を 50 μ L（0.1 ng）添加し、試験液とする。試験液が不透明な場合には、0.45 μ m の PTFE フィルターでろ過する。

【標準原液及び検量線用標準液の調製】

4,4'-メチレンジアニリンの標準品を正確に20.0 mg 量り取り、メタノールで20.0 mL として1000 µg/mL の標準原液を調製する。この標準原液を0.1%アンモニア/メタノール溶液で順次希釈し、検量線用標準液を調製する。

また内標準物質（4,4'-ジアミノジフェニルメタン- d_8 ）を正確に20.0 mg 量り取り、メタノールで20.0 mL として1000 µg/mL の標準原液を調製する。

【測定】

〔LC/MS/MS 分析条件〕

使用機器

HPLC : Shimadzu LC-20システム（島津製作所製）
MS/MS装置 : API 3200（アプライドバイオシステムズ社製）

HPLC条件

分析カラム : Inertsil ODS-3 2.1 × 150 mm, 5 µm (GLサイエンス社製)
HPLC移動相 : A : 水、B : メタノール
グラジエント条件 : 0.0～2.0分 A : B = 70 : 30
2.0～8.0分 A : 70 → 5, B : 30 → 95
8.0～12.0分 A : B = 5 : 95
12.0～20.0分 A : B = 70 : 30
バルブ切替時間 : 5.8分（注4）
流量 : 0.2 mL/min
カラム温度 : 40℃
注入量 : 10 µL

MS/MS条件

イオン化法 : ESI (Positive)
モニターイオン : 4,4'-ジアミノジフェニルメタン
199.2 > 106.2（定量） 199.2 > 77.1（確認）
: 4,4'-ジアミノジフェニルメタン- d_8
203.2 > 108.2（注5）

〔検量線〕

検量線用標準液は、0.1%アンモニア/メタノール溶液とし、0.0100～2.00 ng/mL 程度の範囲内で4種類以上の濃度を作成する。各濃度の標準液には0.1 ng/mL の濃度となるように内標準物質（4,4'-ジアミノジフェニルメタン- d_8 ）を添加する。

内標準物質のみを添加した溶媒ブランクを含めて、5種類以上の検量線用標準溶液10 µLをLC/MS/MS に導入して分析する。得られた内標準物質に対する対象物質のピーク面積比と濃度比から、重み付けなしで、最小二乗法により、検量線を作成し、関係式及び寄与率（ r^2 ）を計算する。寄与率が0.995以上であることを確認する。

〔定量〕

試験液10 µL をLC/MS/MS に導入して分析する。得られた内標準物質に対する対象物質のピーク面積比から、検量線を基にして、内標準物質に対する対象物質の濃度比（*R*）を求める。

〔濃度の算出〕

大気中の物質濃度 *C* (µg/m³) は次式により算出する。

$$C = (R \cdot Q/V) \times ((273 + t) / (273 + 20.0)) \times (101 / P) / 1000$$

- R* : 検量線から求めた内標物質に対する対象物質濃度の比
Q : 試料中に添加した内標準物質の量(ng)
 (= 添加する内標準物質の濃度 (ng/mL) × 内標準液の添加量(mL))
V : 試料量 (m³)
t : 捕集時の平均気温 (°C)
P : 捕集時の平均気圧 (kPa)

〔装置検出下限 (IDL) 〕

本分析に用いた LC/MS/MS の IDL を表 1 に示す（注 6）。

表 1 IDL の算出結果				
物質	IDL (ng/mL)	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (µg/m ³)
4,4'-ジアミノフェニルメタン	0.0013	0.072	1	0.018

〔測定方法の検出下限 (MDL)及び定量下限 (MQL) 〕

本分析法における MDL 及び MQL を表 2 に示す（注 7）。

表 2 MDL の算出結果				
物質	試料量 (m ³)	最終液量 (mL)	MDL (µg/m ³)	MQL (µg/m ³)
4,4'-ジアミノフェニルメタン	0.072	1	0.016	0.040

注 解

- (注 1) アンモニア試薬は開封後、経時的に濃度が変化してゆく。特に感度への大きな影響が懸念されるわけではないが、開封後すぐ使用することが望ましい。
- (注 2) 保冷剤はあくまでも捕集液の蒸発を防ぐ目的で使用している。保冷剤はクーラーBOX 内温度が 24 時間後でおおむね 10°C前後を保てる量であれば十分であり、吸収液の 9 割以上は残存している。本検討時に使用した内寸が縦 160 mm×横 240 mm×高さ 160 mm の発泡スチロール製の箱で、

市販の保冷剤（500g）を3個使用した場合、24時間後でも10℃は超えなかった。

- (注3) 0.1%アンモニア/メタノール溶液は、25%アンモニア水 0.4 mL にメタノールを加えて 100 mL としたもの。
- (注4) 最終検液中のアスコルビン酸濃度は 0.2% となり、アスコルビン酸析出によるイオン源への影響が懸念されるため、できるだけ長めに設定した方が良い。本検討時において、汚れによる感度低下が度々確認された。頻繁にイオン源を洗浄することが望ましい。
- (注5) 4,4'-ジアミノジフェニルメタン- d_8 の分子量は 206.3 だが、精製水やメタノール中では、アミノ基の重水素が水素に置換される。従って、プレカークーサーイオンの分子量は 4 減じた 202.3 に、水素が付加した 203.3 をモニターしている。
- (注6) IDL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）に準じて、以下の表 3 とおり算出した。

表 3 IDL の算出結果

物質名	4,4'-ジアミノジフェニルメタン
試料量 (m ³)	0.072
粗抽出液量 (mL)	100
分取量 (mL)	0.1
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	0.01
装置注入量 (μL)	10
結果1 (ng/mL)	0.00956
結果2 (ng/mL)	0.00974
結果3 (ng/mL)	0.00957
結果4 (ng/mL)	0.0101
結果5 (ng/mL)	0.00915
結果6 (ng/mL)	0.00939
結果7 (ng/mL)	0.00928
平均値 (ng/mL)	0.009544
標準偏差 (ng/mL)	0.000325
IDL (ng/mL) *	0.0013
IDL試料換算値 (μg/m ³)	0.018
S/N	12
CV(%)	3.4

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

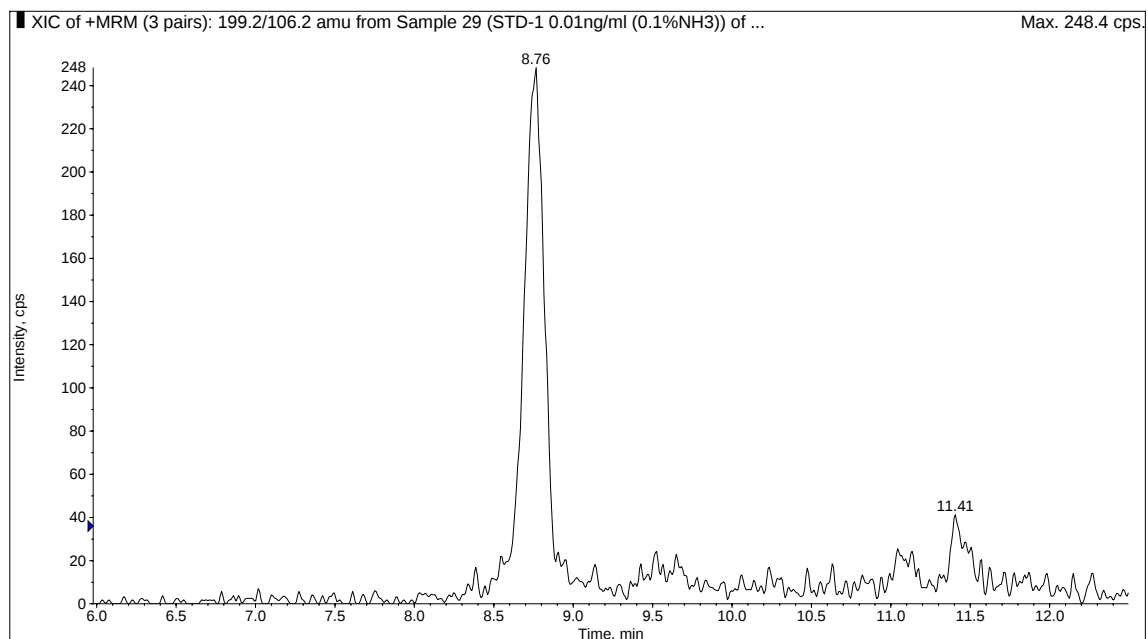


図2 4,4'-ジアミノジフェニルメタン IDL 測定濃度
(0.01 ng/mL) のクロマトグラム

(注 7) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)により、表 4 のとおり算出した。

表 4 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	4,4'-ジアミノジフェニルメタン
試料量 (m ³)	0.072
標準添加量 (ng)	5
試料換算濃度 (μg/m ³)	0.0694
粗抽出液量 (mL)	100
分取量 (mL)	0.1
最終液量 (mL)	1
注入液濃度 (ng/mL)	0.005
装置注入量 (μL)	10
操作ブランク平均 (μg/m ³) * ¹	ND
無添加平均 (μg/m ³) * ²	ND
結果 1 (μg/m ³)	0.0740
結果 2 (μg/m ³)	0.0765
結果 3 (μg/m ³)	0.0722
結果 4 (μg/m ³)	0.0775
結果 5 (μg/m ³)	0.0802
結果 6 (μg/m ³)	0.0715
結果 7 (μg/m ³)	0.0823
平均値 (μg/m ³)	0.07632
標準偏差 (μg/m ³)	0.00404
MDL (μg/m ³) * ³	0.016
MQL (μg/m ³) * ⁴	0.040
S/N	7
CV (%)	5.3

*1: 試料マトリックスのみが無い状態で他は同様の操作を行い、測定した値の平均値 (n = 2)

*2: MDL 算出用試料に標準品を添加していない状態で含まれる濃度の平均値 (n = 2)

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

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

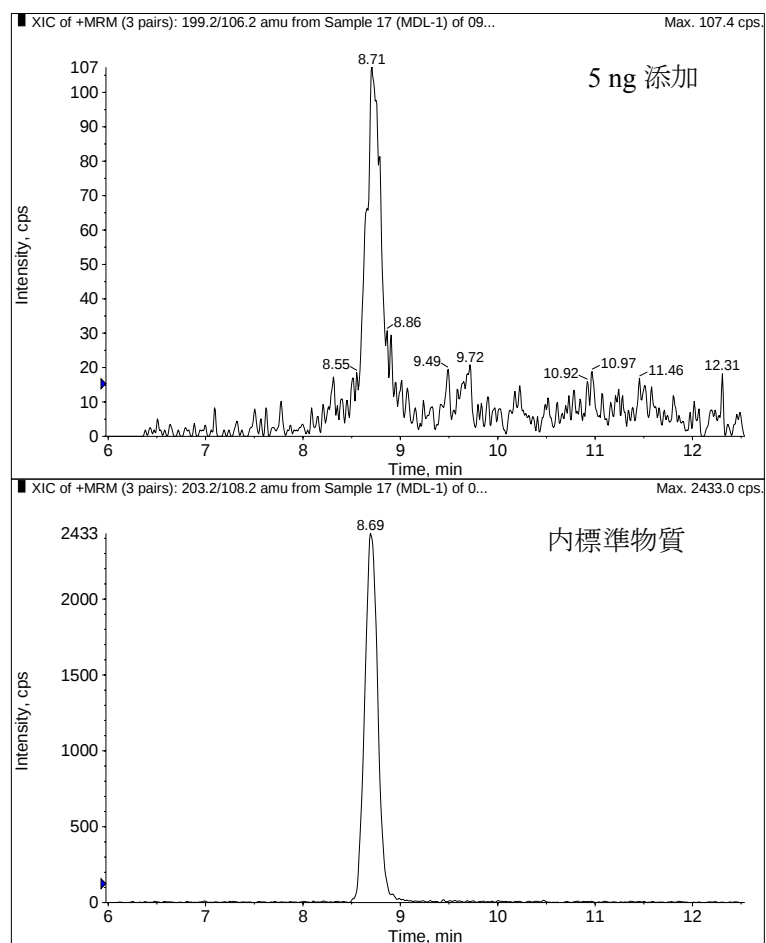


図3 MDL 実施時 (5 ng 添加) のクロマトグラム

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕

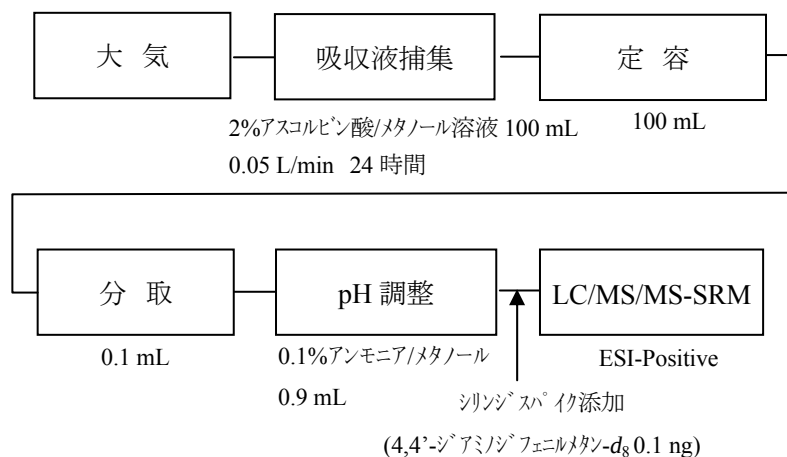


図 4 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線及びマススペクトル図等を以下に示す。

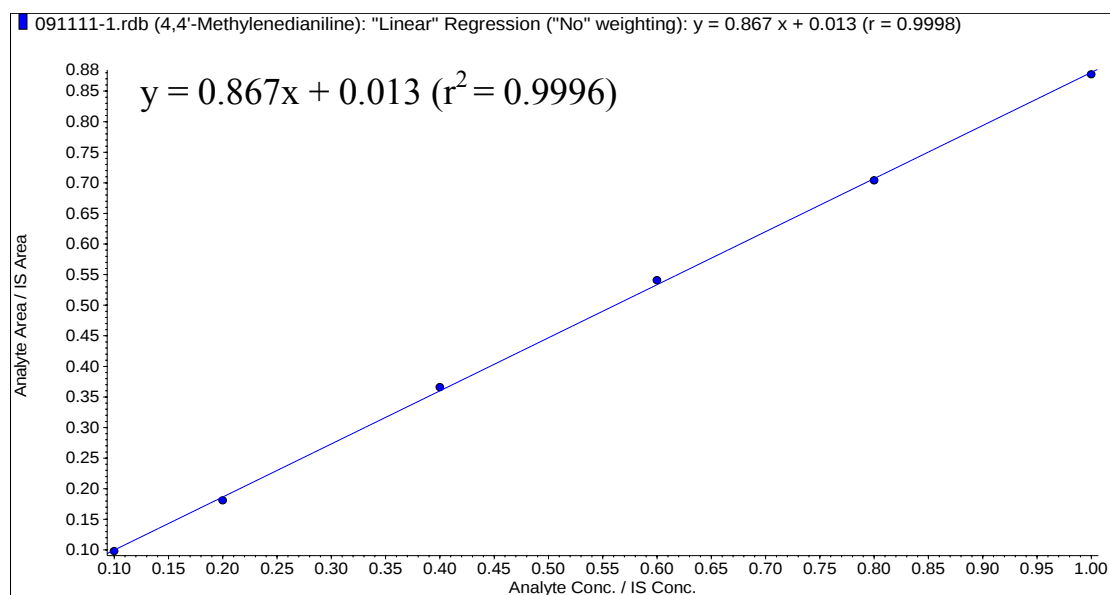


図 5 4,4'-ジアミノジフェニルメタン標準溶液の検量線
(低濃度域 : 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 及び 0.1 ng/mL、内標準物質濃度 0.1 ng/mL)

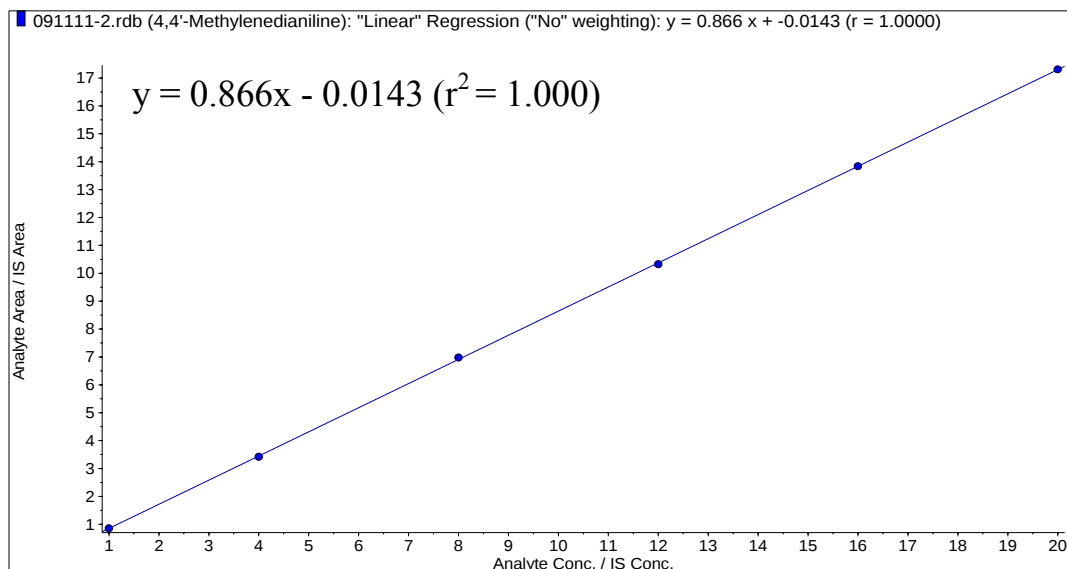


図6 4,4'-ジアミノジフェニルメタン標準溶液の検量線
(高濃度域: 0.1、0.4、0.8、1.2、1.6 及び 2.0 ng/mL、内標準物質濃度 0.1 ng/mL)

表5 検量線作成用データ一覧

標準液濃度 (単位: ng/mL) (C_s)	応答値		応答比 (A_s/A_{is})
	対象物質(A_s) ($m/z = 199.2 > 106.2$)	内標準物質(A_{is}) ($m/z = 203.2 > 108.2$)*	
0.0100	2090	22600	0.098
0.0200	3990	22400	0.181
0.0400	7690	20800	0.366
0.0600	11700	22600	0.539
0.0800	15500	21600	0.705
0.100	18700	23200	0.878
0.100	18500	19900	0.856
0.400	75000	23200	3.42
0.800	152000	23200	6.97
1.20	233000	23000	10.4
1.60	301000	24700	13.8
2.00	371000	21200	17.3

* : 内標準物質濃度: 0.1 ng/mL(C_{is})

〔マススペクトル〕

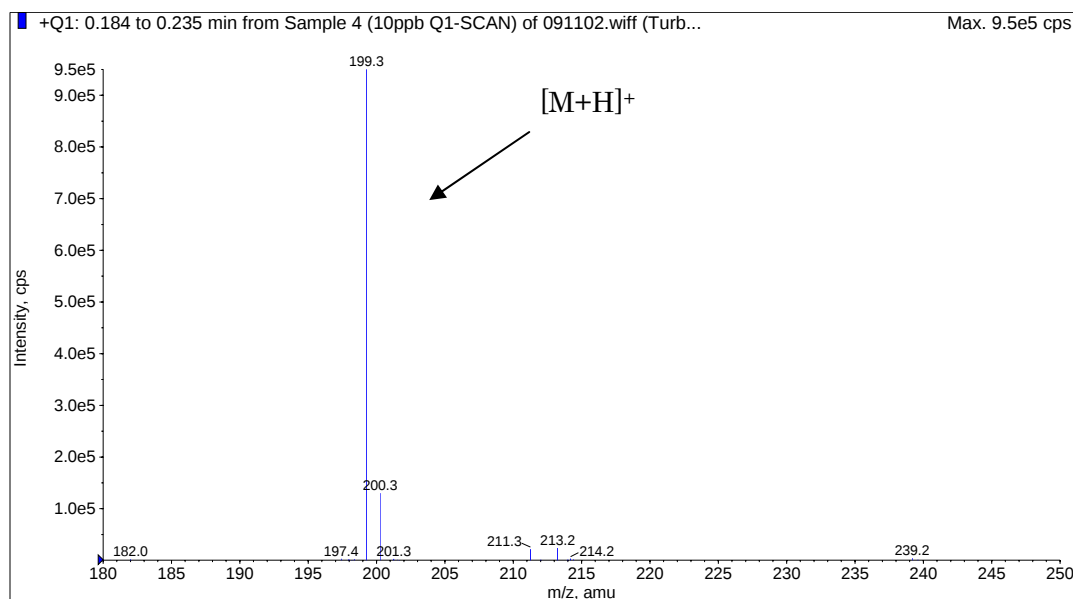


図 7 4,4'-ジアミノジフェニルメタン Q1-SCAN マススペクトル
(0.1%アンモニア/メタノール溶媒)

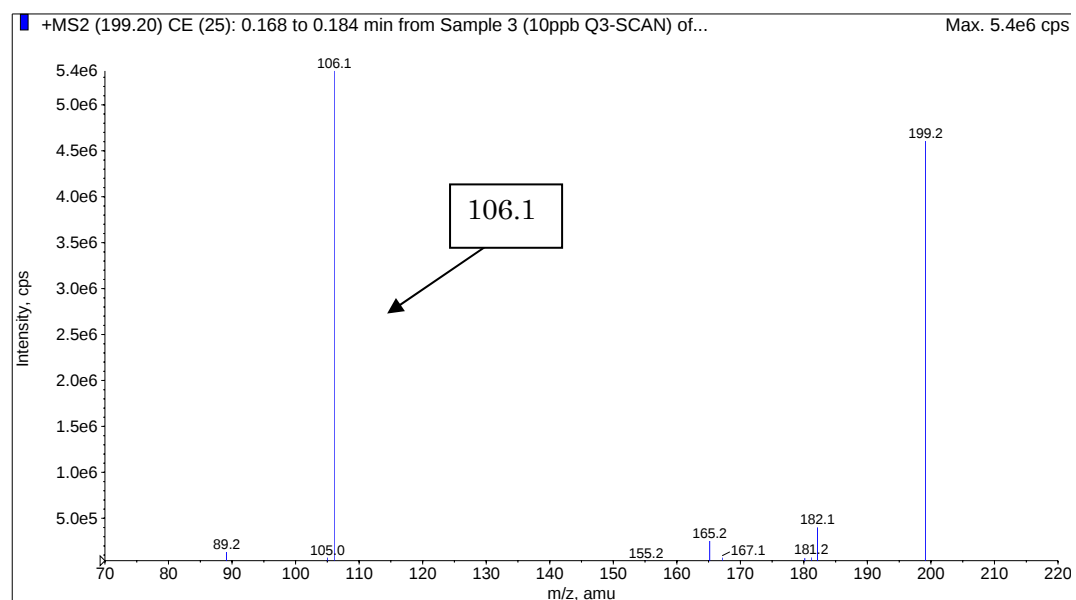


図 8 4,4'-ジアミノジフェニルメタン $m/z = 199.2$ の
プロダクトイオンマススペクトル (0.1%アンモニア/メタノール溶媒)

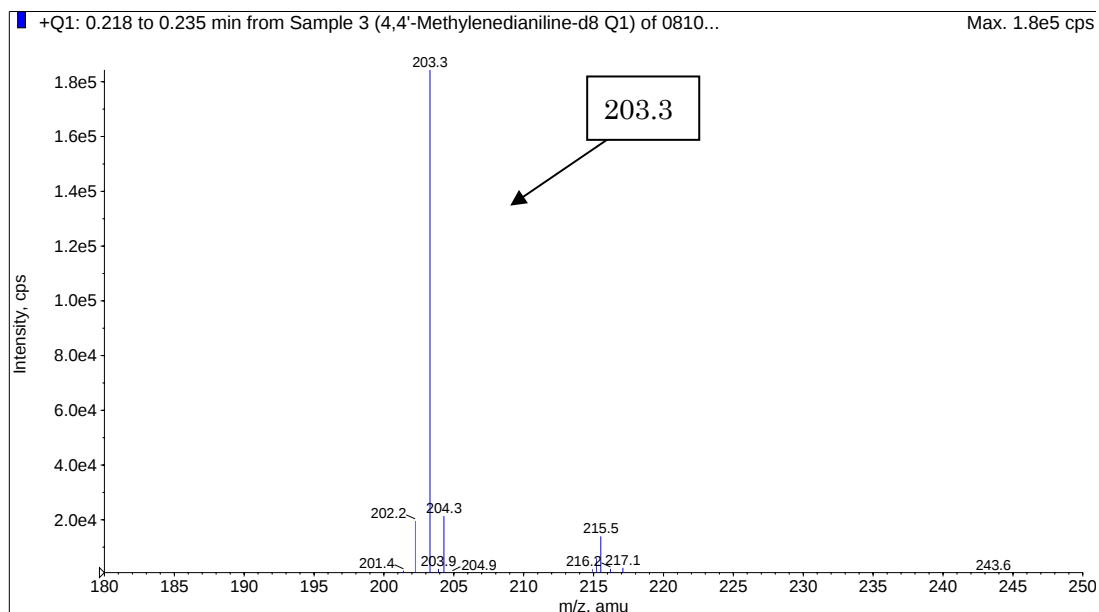


図 9 4,4'-ジアミノジフェニルメタン-d₈ Q1-SCAN マススペクトル

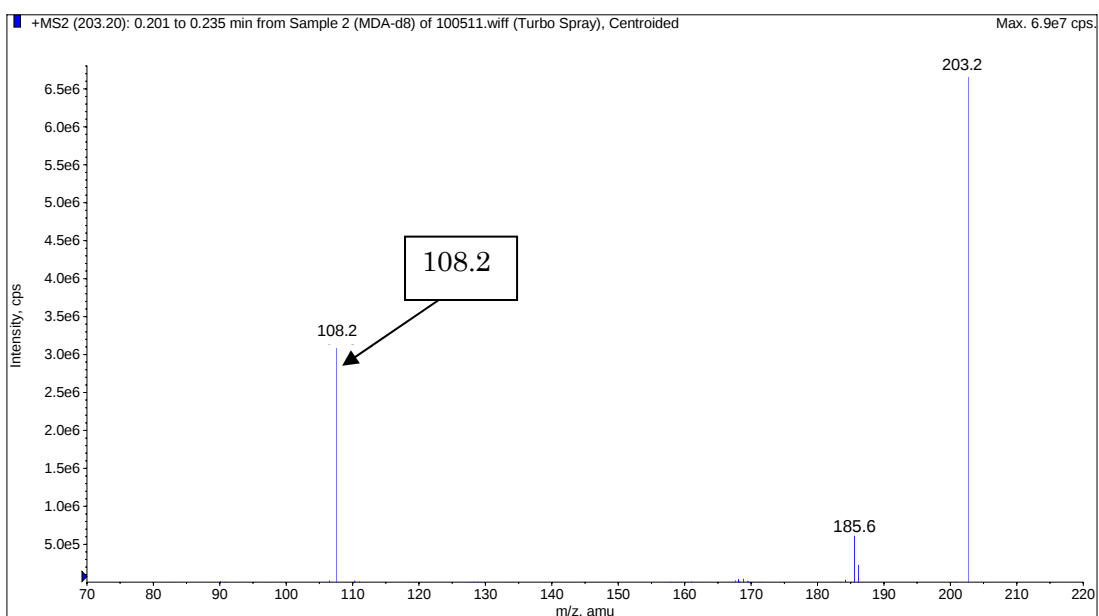


図 10 4,4'-ジアミノジフェニルメタン-d₈ m/z = 203.2 の
プロダクトイオンマススペクトル (0.1%アンモニア/メタノール溶媒)

〔捕集法の確認試験〕

アスコルビン酸濃度に関する検討

4,4'-ジアミノジフェニルメタンは空気中の酸素により容易に酸化され易く、捕集の際、酸化防止剤の添加が必要不可欠である。本検討では吸収液に用いるアスコルビン酸の濃度について検討を行った。結果を図 11 に示した。アスコルビン酸濃度が 1% では「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）の条件（70～120%）を満たすことができなかったが、2% とすることで達成できたので、アスコルビン酸濃度を 2% とすることとした。

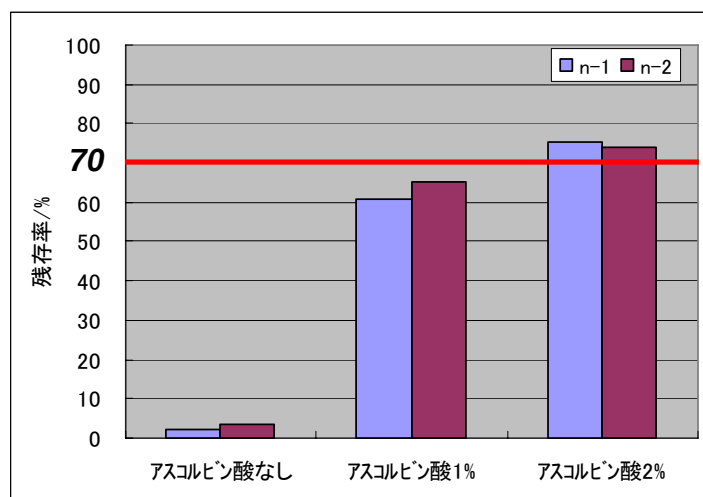


図 11 アスコルビン酸濃度と残存率の関係

破過に関する検討

4,4'-ジアミノジフェニルメタンが吸収液に捕集され、破過していないかの確認を行った。2%アスコルビン酸/メタノール 100 mL 入った吸収瓶を 2 本直列に接続し、前段に 4,4'-ジアミノジフェニルメタンを 5 ng 添加して、大気を 0.05 L/min で 24 時間採取した。それぞれの吸収液について測定した結果、前段からは 80% 前後の回収率が得られたが、後段からは何も検出されなかったことから、吸収瓶は単独で良いことがわかった（図 12）。

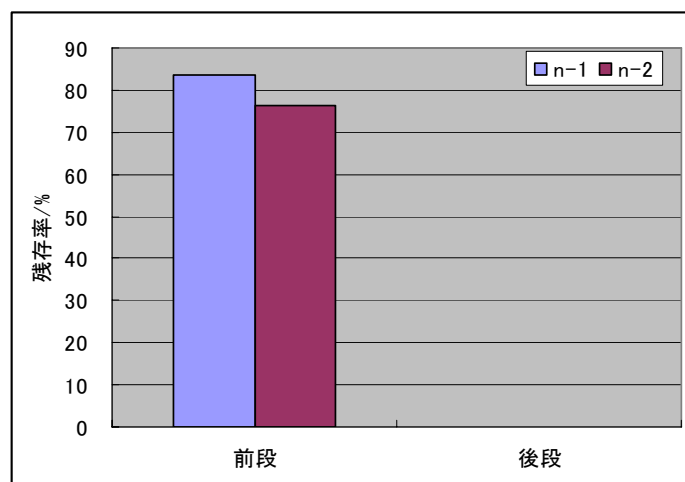


図 12 破過確認試験結果

固相カートリッジによる採取の検討

C₁₈ カートリッジを用いた捕集の検討を行った。C₁₈ カートリッジに Native を添加して大気を吸引 (0.1L/min) すると、24 時間後では殆ど残っておらず、数%しか回収されなかった。試料採取中に目的物質が分解されているか、或いは酸化の影響を受けている可能性が考えられた。そこで、試料採取中の酸化抑制を目的とし、アスコルビン酸及び塩酸ヒドロキシルアミンを含浸させたカートリッジを用いて検討を行った。結果を図 13 及び 14 に示した。

酸化防止剤を含浸させたカートリッジにはある程度の効果はあるものの、十分とは言えず、カートリッジに酸化防止剤を含浸させる採取方法では 24 時間の試料採取は難しいと思われた。しかしながら、アスコルビン酸を含浸させた場合に関して、試料採取時の流速を落とすことで改善される余地があると考え、流速を 0.1 L/min から 0.06 L/min に変更して検討を行った。結果を図 15 に示した。

添加した標準品の 24 時間後の残存率は 70%前後であったことから、かなり分解を抑えることができた。アスコルビン酸含浸かつ低流速の条件で、カートリッジを用いての試料採取が可能となる可能性が見出された。

しかしながら、このアスコルビン酸含浸カートリッジによる採取法は再現性に乏しく、安定してデータが取れないことが多かったため、分析手法としては不適と判断し、本分析法では、吸収液による溶液捕集法を採用することとした。

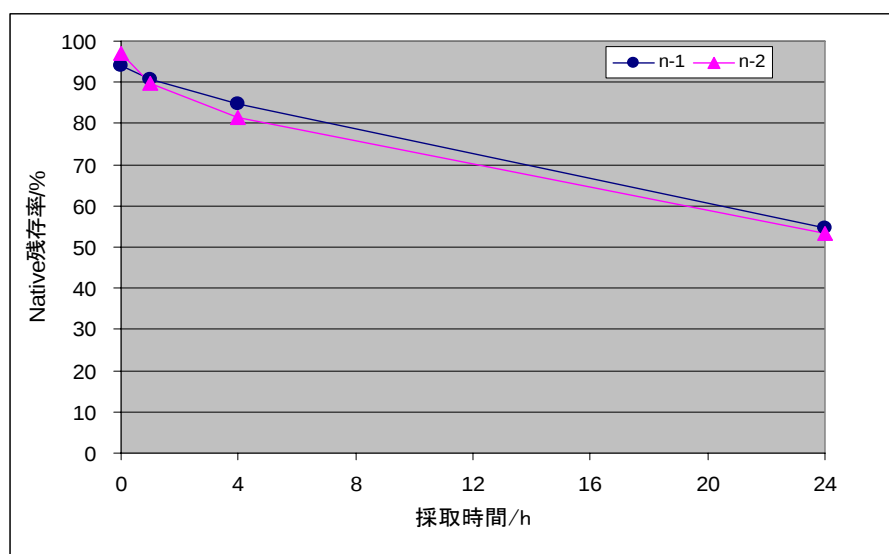


図 13 採取時間と残存率の関係
(アスコルビン酸含浸カートリッジ使用、 吸引速度 0.1 L/min)

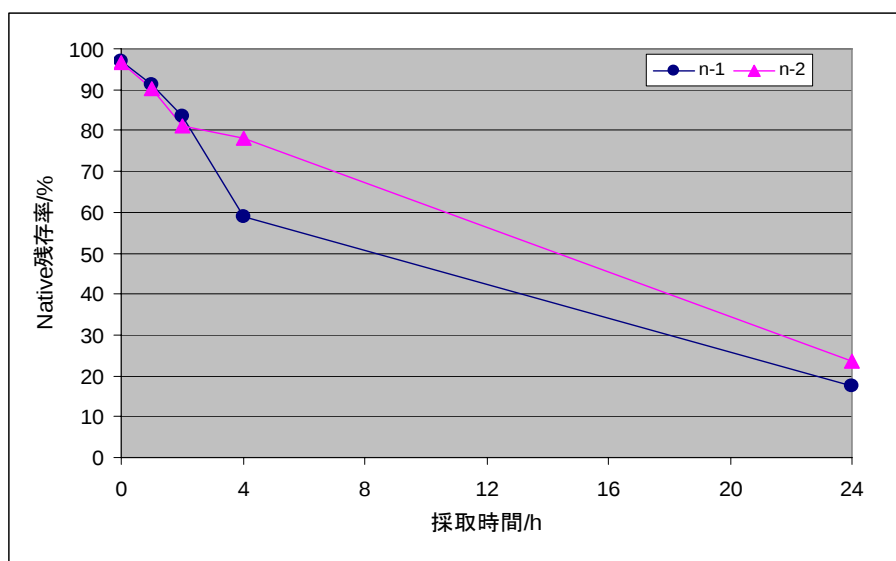


図 14 採取時間と残存率の関係
(塩酸ヒドロキシアミン含浸カートリッジ使用、 吸引速度 0.1 L/min)

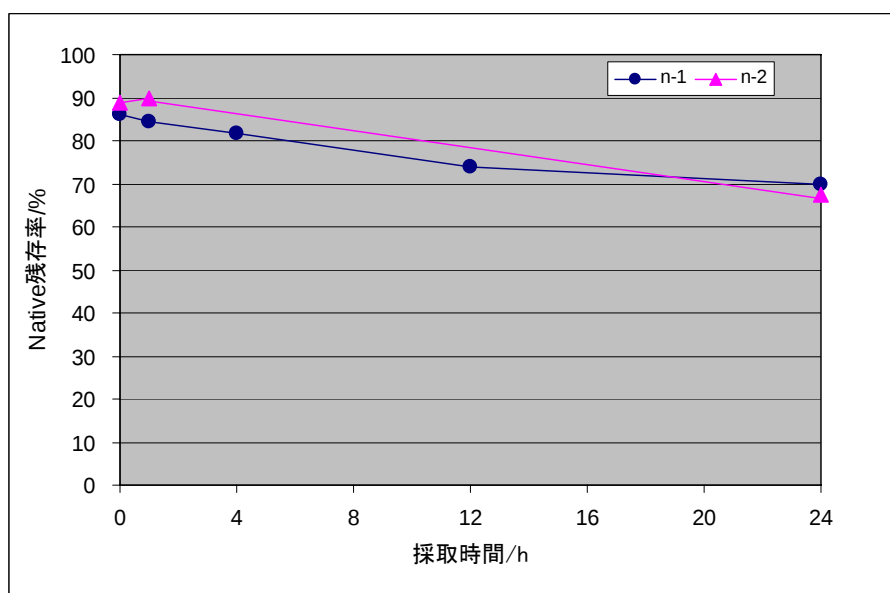


図 15 採取時間と残存率の関係
(アスコルビン酸含浸カートリッジ使用、 吸引速度 0.06 L/min)

〔0.1%アンモニア/メタノールの使用に関して〕

吸収液をメタノールで希釈して分析すると、ピーク形状が悪く、保持時間のズレや、著しい感度低下を起こした（図 16 下段）。そこで、0.1%となるようにアンモニアを含んだメタノールで希釈し、アルカリ性にして分析したところ、大幅に改善された（図 16 中段）。

また、アンモニア濃度を変化させたが（0.05～0.5%）、感度に大きな変化は認められなかったため（図 17）、0.1%のままとした。一方、アンモニア濃度 0.1%において、調製日の異なる 2 種類の検量線溶液を比較したが、ピーク面積値の大きな減少は見られず、2 週間程度安定であることが確認された（図 17）。

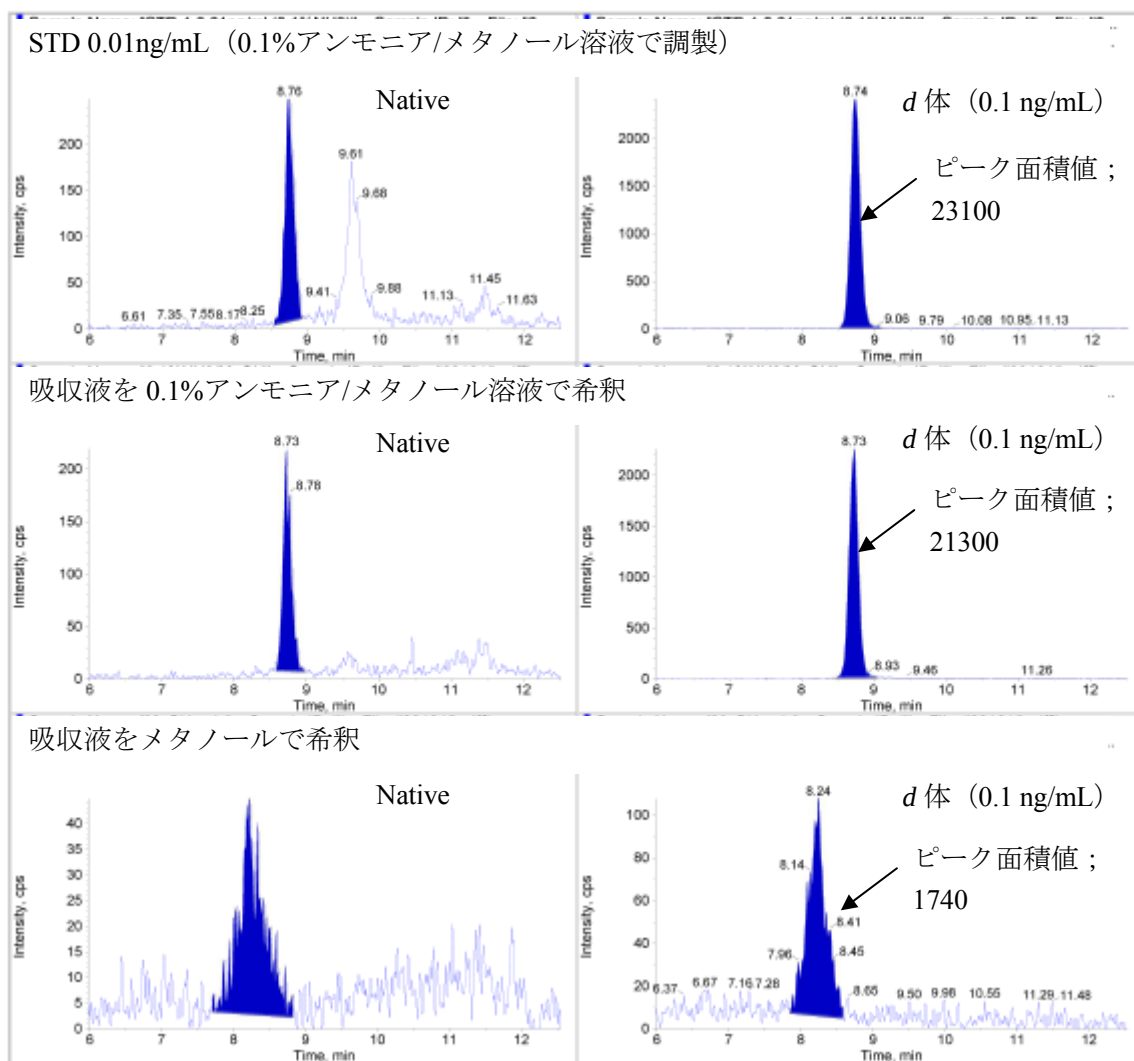


図 16 アンモニアの有無におけるクロマトグラムへの影響

上段：検量線溶液のクロマトグラム

中段：吸収液 0.1 mL を 0.1%アンモニア/メタノールで pH 調整した後のクロマトグラム

下段：吸収液 0.1 mL をメタノールで希釈した時のクロマトグラム。

それぞれの Native 濃度は同じ 0.01 ng/mL

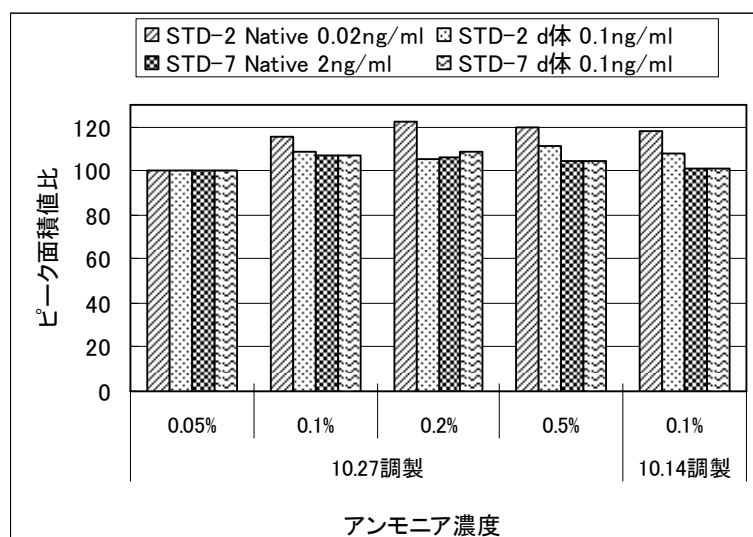


図 17 アンモニア濃度とピーク面積値の関係（測定日：2009.10.27）

Native濃度の異なる2種類の検量線溶液で実施した。アンモニア濃度0.05%時Native及び内標準物質のピーク面積値を100として比較した。

なお、0.1%については安定性を確認するため、およそ2週間前に調製した検量線溶液も同日に分析した。

〔添加回収試験結果〕

吸収瓶に2%アスコルビン酸メタノール溶液を100 mL入れ、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを30 ng添加し、よく攪拌した。以後、【試料の捕集法】及び【試験液の調製】の項に従って試料捕集及び試験液の調製を行い、測定した。なお、回収率は添加量30 ngに対する試料換算濃度(0.417 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)から算出した。添加回収試験の結果を表6に示す。

表 6 添加回収試験結果

試料名	試料量 (m^3)	添加量 (ng)	検体数	検出濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
4,4'-ジアミノ フェニルメタン	0.072	30	5	0.369~0.457	88~110	8.9
	0.072	無添加	2	ND	-	-

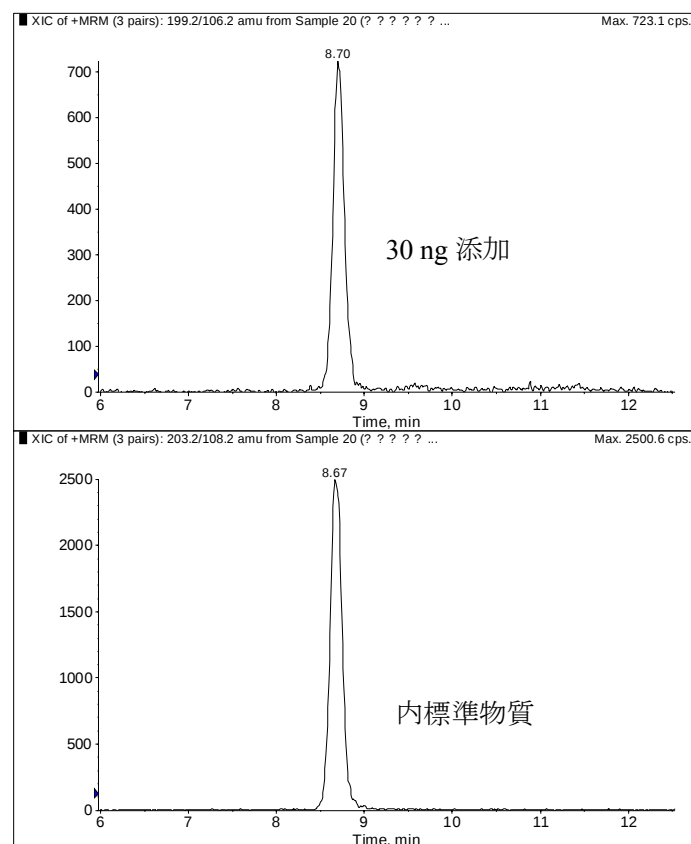


図 18 添加回収試験実施時（30 ng 添加）のクロマトグラム

〔高温条件下における添加回収試験〕

夏季でのサンプリングを考慮し、吸収液の温度と残存率の関係を検討した。温度条件は、40℃（夏季を想定、ウォーターバス使用）、室温（25℃）及び低温（現行法；保冷剤使用で吸収液の温度はおよそ 4℃）の 3 条件とした。結果を図 19 に示した。室温及び 40℃であっても、それ程残存率が低下することは無かった。しかしながら、40℃の場合、吸収液の量が 7 割程度まで減少していたことから、保冷剤を用い、冷却しながらサンプリングすることとした。一方、採取ガス温度を 40℃で実施した場合でも、残存率が低下することは無かった。

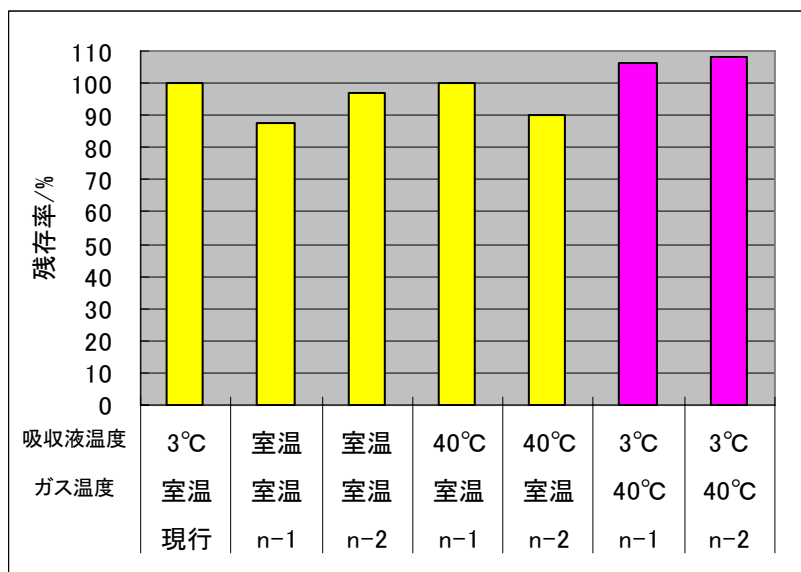


図 19 採取温度と残存率

〔保存性試験〕

2%アスコルビン酸/メタノール溶液に 4,4'-ジアミノジフェニルメタンを添加して作製した溶液 (10 ng/100 mL) を冷暗所に保存し、調製直後及び 3、6、8、10、12、13、16、18 及び 22 日後にそれぞれ 0.1 mL 分取して測定し、吸収液の保存性について確認を行った。結果を図 20 に示した。その結果、冷暗所における吸収液の保存性はおよそ 2 週間良好であった。

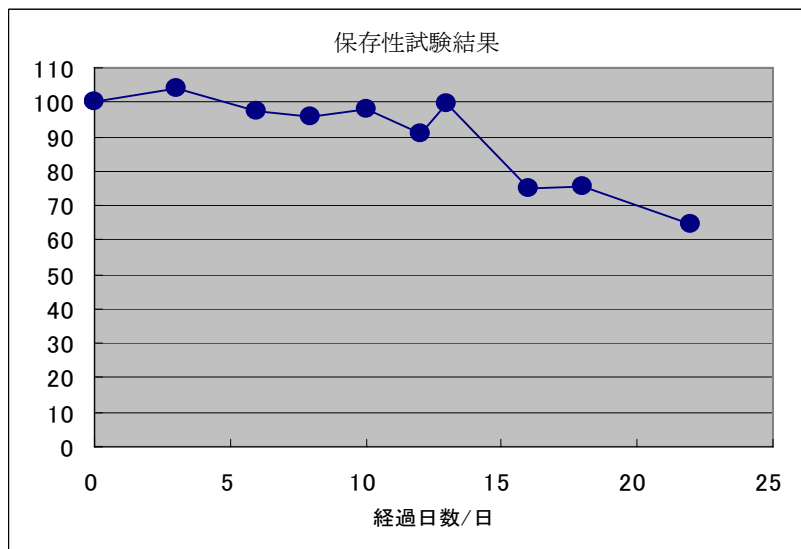


図 20 吸収液の保存性試験 (調製直後の値を 100 とした)

【環境試料の分析例】

京都市中京区における環境大気からは対象物質は検出されなかった（図 21）。

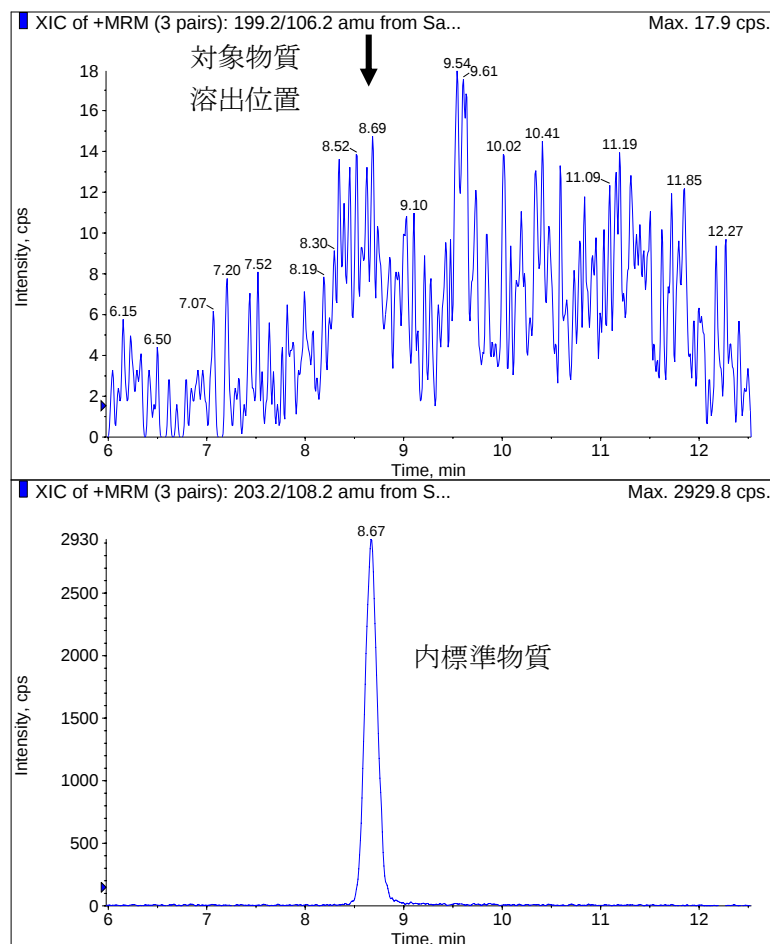


図 21 環境大気試料のクロマトグラム

【評価】

環境大気中に含まれる 4,4'-ジアミノジフェニルメタンの定量分析法を開発した。本法により、環境大気中の 4,4'-ジアミノジフェニルメタンは $0.016 \mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルで検出 ($0.040 \mu\text{g}/\text{m}^3$ レベルで定量) が可能であり、要求感度 ($0.104 \mu\text{g}/\text{m}^3$) を満たしている。また、 0.01 から 0.1 ng/mL および 0.1 から 2 ng/mL の濃度範囲において直線性 ($r^2 > 0.99$) が確認された。

本物質は酸化されやすく、固相カートリッジを用いた添加回収では、24 時間後の残存率は 10%程度であった。固相カートリッジに酸化防止剤を添加すると、多少の効果は認められたものの、安定して結果を得ることができなかった。そこで、酸化防止剤を含んだ吸収液による捕集を検討したところ、改善が認められた。一方、測定に関して、吸収液をメタノールで希釈するとピーク形状が悪

く、保持時間のズレや、著しい感度低下を起こしたが、アンモニアを含んだメタノールで希釈し、アルカリ性にして分析したところ、大幅に改善された。

吸収液に標準物質を 30 ng 添加した時の回収率は 88～110%、変動係数は 8.9%であった。以上の結果から、本法が環境大気中に含まれる 4,4'-ジアミノジフェニルメタンの定量分析に適用できるものと判断される。

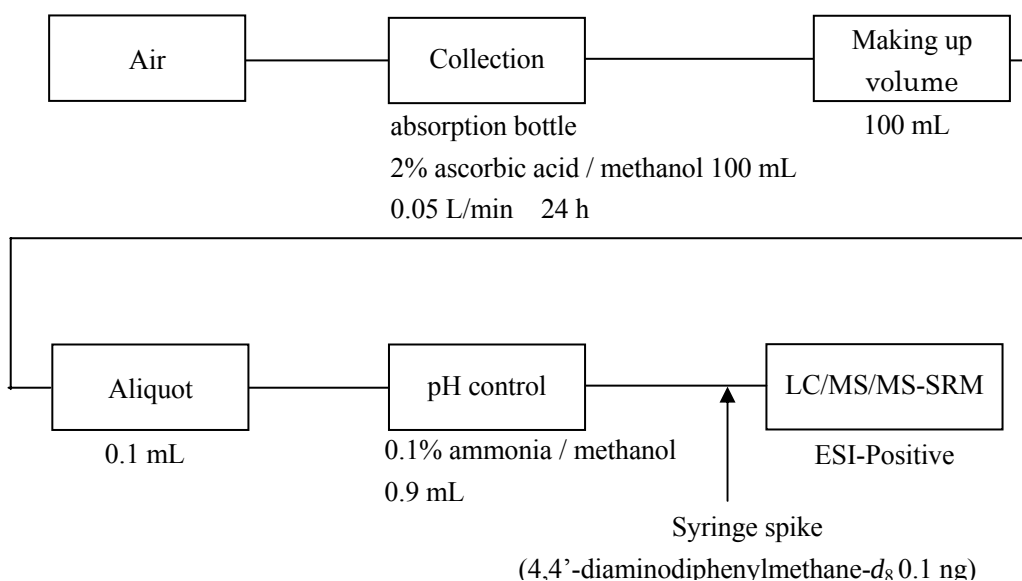
【担当者連絡先】

所属先名称 : 株式会社島津テクノリサーチ
所属先住所 : 〒604-8436 京都市中京区西ノ京三条坊町 2 番地 13
TEL : 075-811-3182 FAX : 075-811-3278
担当者名 : 渡邊 清彦、久谷 和也
E-mail : k_watanabe00@shimadzu-techno.co.jp
k_hisatani00@shimadzu-techno.co.jp

4,4'-Diaminodiphenylmethane

This analytical method produces for the determination of 4,4'-diaminodiphenylmethane in ambient air by liquid-chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry (LC/MS/MS).

An air sample is collected by sampling pump connected with absorption bottle contain 100 mL of absorption solution (2% ascorbic acid/methanol solution) at a flow rate of 0.05 L/min for 24 hr (total volume is 0.072m³). After collection is completed, the absorption solution is transferred to volumetric bottle and adjust to 100 mL with methanol. And then, 0.1 mL of the solution is transferred to analytical vial and added 0.9 mL of 0.1% ammonia/methanol solution and 0.1 ng of 4,4'-diaminodiphenylmethane-*d*₈ as internal standard is spiked. If analytes have opacity, the analytes should be filtrated with 0.45µm PTFE filter. The analytes are determined in the selected-reaction-monitoring (SRM) mode as the precursor/product ion pair of *m/z* 199.2/106.2 for 4,4'-diaminodiphenylmethane and *m/z* 203.2/108.2 for 4,4'-diaminodiphenylmethane-*d*₈. The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) are 0.016 and 0.040 µg/m³, respectively. The average of recoveries (n = 5) from the absorption solution added 30 ng 4,4'-diaminodiphenylmethane was 99.3%, and the relative standard division was 8.9%.



物質名	分析法フローチャート	備考
4,4'-ジアミノジフェニルメタン* 別名：4,4'-メチレンジアニリン、ジ-(4-アミノフェニル)メタン、ビス(p-アミノフェニル)メタン、p,p'-ジアミノジフェニルメタン	【大気】 <pre> graph LR A[大気] -- "2%アスコルビン酸/メタノール溶液 100 mL 0.05 L/min 24 時間" --> B[吸収液捕集] B -- "100 mL" --> C[定容] C --> D[分取 0.1 mL] D -- "0.1%アンモニア/メタノール 0.9 mL" --> E[pH調整] E --> F[LC/MS/MS-SRM ESI-Positive] G["シリシス[®] イク添加 (4,4'-ジアミノジフェニルメタン-d₈ 0.1 ng)"] --> F </pre> *IUPAC 名：4-[(4-aminophenyl)methyl]aniline	分析原理： LC/MS/MS-SRM ESI-Positive 検出下限値： 【大気】(μg/m³) 0.016 分析条件： 機器 LC: Shimadzu LC-20 MS: API 3200 カラム Inertsil ODS-3 2.1 mm×150 mm、 5 μm