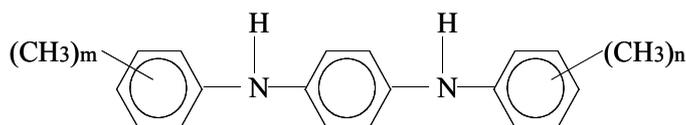


大気中のN,N'-ジトリルパラフェニレンジアミン, N-トリル-N'-キシリルパラフェニレンジアミンまたはN,N'-ジキシリルパラフェニレンジアミンの分析

神奈川県環境科学センター
長谷川敦子

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]

1. はじめに

DTPD などは自動車用タイヤゴムの老化防止剤として使われてきたが、平成12年末に化審法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。しかしこれまでにタイヤの摩耗などによって多量に環境中に排出されたと考えられるので、実態把握が必要である。

【従来法との比較】

GC/MS と比較すると数十倍高感度の分析が可能である。またこれらの物質は異性体混合物であり GC/MS に複数のピークを生じるが、全異性体の標準試薬は入手困難で精度よい測定ができなかったが、LC/MS では異性体分離しないので、高感度で精度よい測定が可能となる。

【物理化学的性状】

別名	融点 (°C)	水溶解度 (mg/L)	用途
混合ジアルキ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年末から化審法第1種特定化学物質 平成5年から国内生産中止

【取り扱い上の注意】

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。

2. 分析方法

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。

【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。

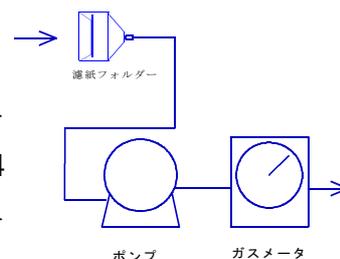


図 1 試料採取法

【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。

【測定条件】

(1) 分析条件

- | | | |
|---------|-------|---|
| ・ LC 条件 | 機種 | : Agilent 1100 |
| | カラム | : 野村化学 ODS-UG-3 (3 μm 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 °C |
| | 注入量 | : 10 μL |
| ・ 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

(2) 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。

(3) 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。

(4) 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 (°C)

V : 大気採取量 (m³)

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

(5) 検出限界及び定量限界

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

表 1 検出限界、定量限界及び IDL

	標準溶液		空試験		検出限界		定量限界		IDL
	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	平均値 (ng/mL)	標準偏差 (ng/mL)	(ng/mL)	(ng/m ³)	(ng/mL)	(ng/m ³)	(ng/mL)
DPPD	0.056	0.0055	nd	—	0.017	0.001	0.054	0.003	0.012
DTPD	0.053	0.0034	nd	—	0.010	0.0006	0.034	0.002	0.007
DXPD	0.057	0.0051	nd	—	0.015	0.001	0.051	0.003	0.011

【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 (オルトオルト異性体)	: 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} -キシリル体)	: 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) ラフェニルジ ^(アミン) (DPPD)	: 和光純薬製, 老化防止剤商品の含有率が高いので検討に加えた。

【器具】

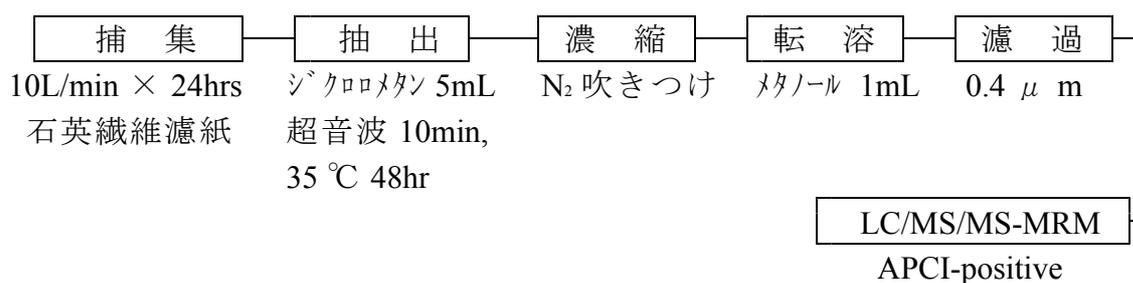
石英繊維濾紙	: 東京ダイレック製
フィルター	: カラムガード [®] LCR4 (Millipore 製)

【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) 検出限界値及び定量限界値は, 「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)を検出限界値, 10倍(10s)を定量限界値とした。

3. 解説

【分析法フローチャート】



【ST-1 の分析】

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。

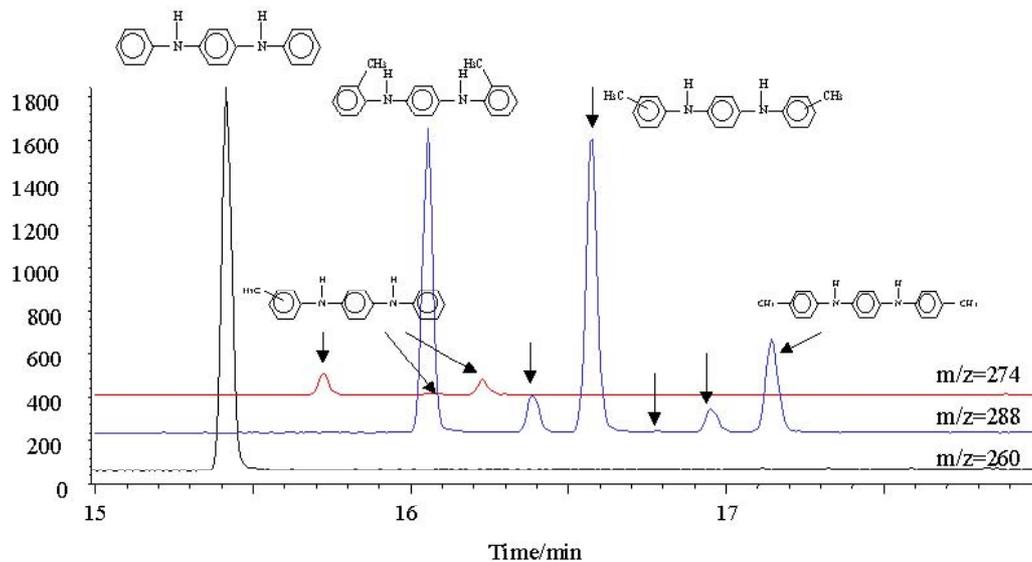


図 2 ST-1 の SIM クロマトグラム

ultral 0.2mm × 0.33 μ m × 25m, He : 17psi
60 °C (1min) → 280 °C (20 °C/min) → 300 °C (5 °C/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】

当所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に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。■が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 °C に保持したもの, ▲は同様に室温に置いたもの, □は■をアセトンに代えたもの, ◆は▲を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。

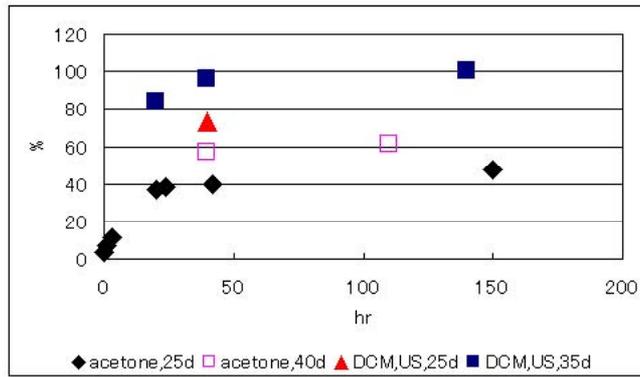


図3 道路粉じんの抽出条件

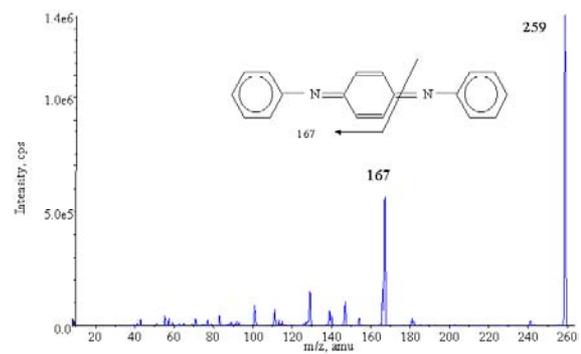
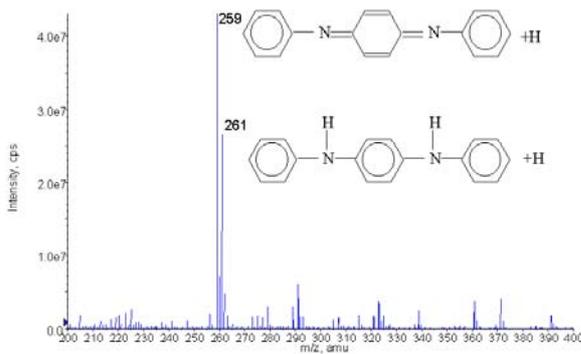
【添加回収率実験結果】

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

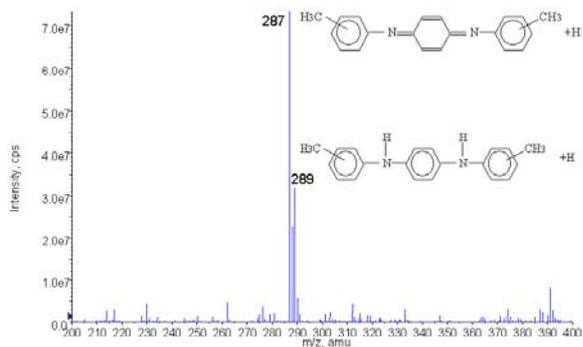
	大気濃度 (ng/m ³)	回収率 (n=5,%)	C.V.(%)
DPPD	0.005	91.8	10
DTPD	0.002	96.1	11
DXPD	—	0	—

【標準物質のマスペクトル】

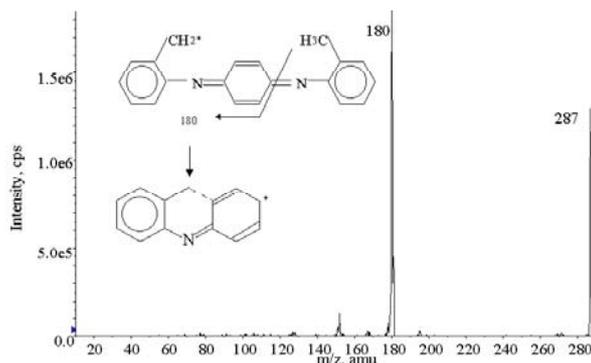


DPPD(シングル MS)

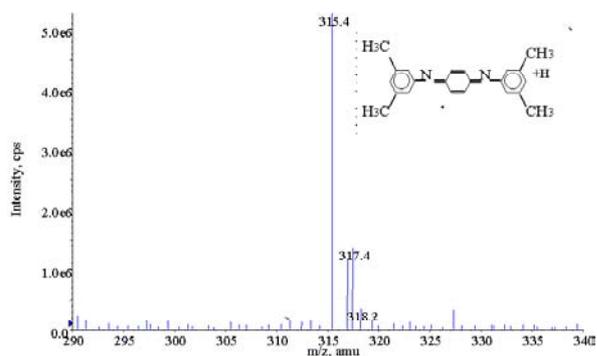
DPPD(タンデム MS/MS)



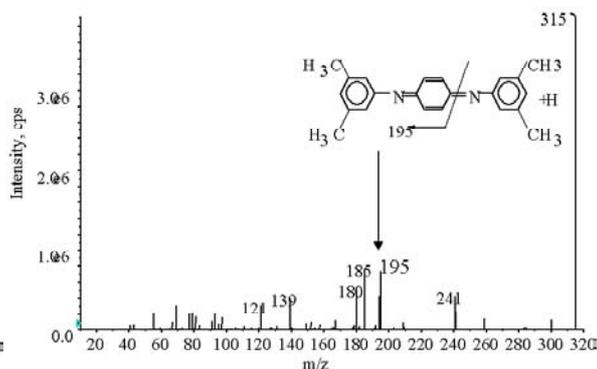
DTPD (シングル MS)



DTPD (タンデム MS/MS)

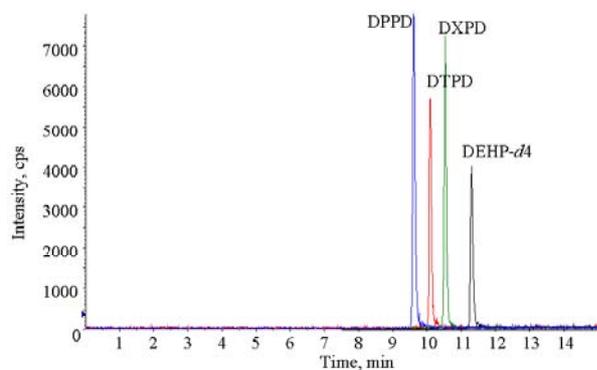


DXPD (シングル MS)

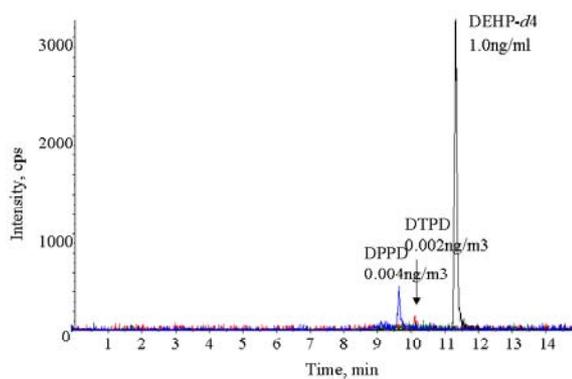


DXPD (タンデム MS/MS)

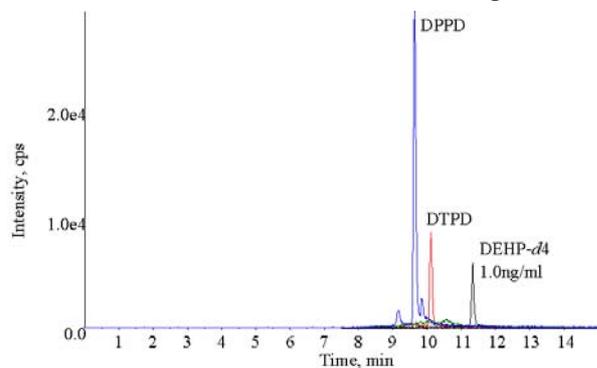
【MRM クロマトグラム】



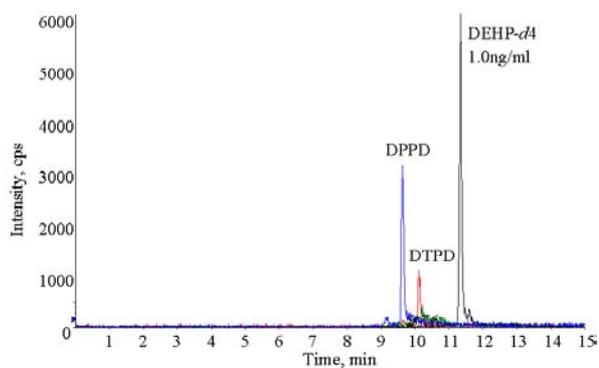
標準物質 各 1.0ng/mL



環境大気 平塚市 18m³



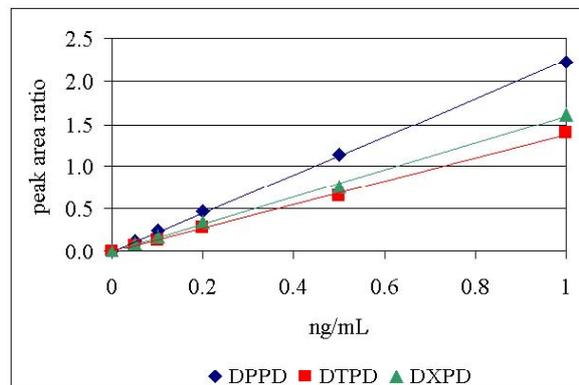
道路粉じん (昭和 57 年都夫良野トンネル)



道路粉じん (平成 15 年川崎市池上)

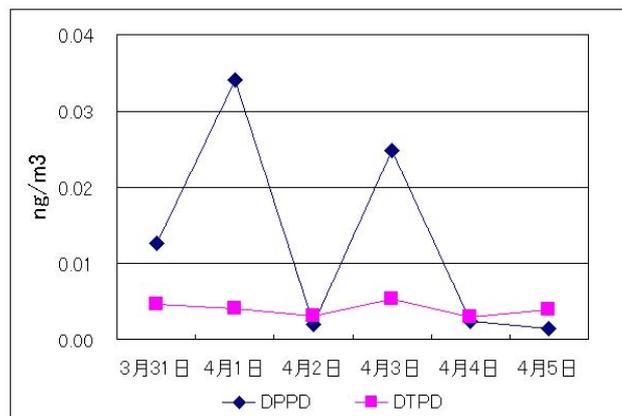
【検量線】

3物質とも $R > 0.999$ 以上の良好な直線性を示した。



【環境大気の測定例】

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 $0.001 \sim 0.034 \text{ ng/m}^3$ 、DTPDが $0.003 \sim 0.005 \text{ ng/m}^3$ 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、 $400 \sim 900 \text{ pg/mg}$ の DPPD、 $210 \sim 270 \text{ pg/mg}$ 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。

仮に対象物質がガス体で存在すると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、浮遊粉塵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。

Determination of N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine(DPPD) and N,N'-ditolylyl-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)phtharate-*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

