

ジフェニルアミンの測定・分析手法に関する検討結果報告書

目 次

1. はじめに	- 3 -
2. 目的	- 4 -
3. 捕集および分析条件	- 4 -
4. ブランク	- 4 -
5. 破過	- 5 -
6. 脱着率	- 5 -
7. クロマトグラム	- 5 -
8. 検量線	- 5 -
9. 検出下限および定量下限	- 6 -
10. ディスク型フィルターの検討	- 6 -
11. 添加回収率(通気試験)	- 7 -
12. 保存性	- 7 -
13. まとめ	- 8 -

1. はじめに

ジフェニルアミンの物理化学的性状を示した。

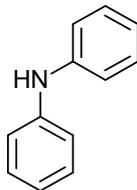
ジフェニルアミン

Diphenylamine

別名：イミノビスベンゼン、N-フェニルアニリン

CAS 番号:122-39-4

分子式: C₁₂H₁₁N



[物理化学的性状]

項目	値	測定条件	備考	出典
分子量	169.22~169.24			1
モノアイソトピック質量	169.0891			
比重	1.159~1.16	22°C		1
沸点	302°C	-		2
融点	53°C	-		3
蒸気圧	1.33 hPa	108.3°C		1
水溶解度	55 mg/L	20°C		4
log P _{ow}	3.5	-		3
ヘンリー定数	2.69×10 ⁻⁶ atm·m ³ /mol	25°C		5
引火点	153°C	closed cup		6
発火点	634°C	-		4
燃焼範囲	-	-		

[実験動物に対する急性毒性情報]¹⁾

動物種	経路	致死量、中毒量等	
ラット	経口	LDL ₀	3000 mg/kg
マウス	経口	LD ₅₀	300 mg/kg
ラット	経口	LD ₅₀	2000 mg/kg

[用途]

染料、医薬、医薬中間体、安定剤、酸化・老化防止剤、化学合成原料等その他、化学分析用試薬¹⁾

出典

- 1) 神奈川県化学物質安全情報提供システム (kis-net)
- 2) Maryadele J. O'Neil(Ed), The Merck Index 14th Edition
- 3) 国立医薬品食品衛生研究所 国際化学物質安全性カード(ICSC)
- 4) Lide, D.R.(ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics 88th Edition
- 5) U.S. EPA, Available at <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedi.htm>
- 6) International Chemical Safety Cards ICSC0466

対象物質の許容濃度

名称	許容濃度	測定方法
ジフェニルアミン	10 ppm 10 mg/m ³	GC/FID

2. 目的

ジフェニルアミンは他のアミンと比較して物理化学的性状的に安定な化学物質である。本検討では固相捕集-溶媒抽出を行い、汎用性の高い GC-FID での測定法の開発を目的とした。

3. 捕集および分析条件

前段にディスク型フィルター（直径 13mm, 孔径 0.45 μ m GL サイエンス製）を接続した固相カートリッジ（Oasis HLB Plus）に大気試料を 0.1 L/min の流速で 24 L 捕集する。ディスク型フィルターを接続したまま、バックフラッシュでアセトン 4 mL で溶出し、窒素気流下で 0.5 mL 程度に濃縮する。濃縮後、アセトンで 1 mL に定容して試験液とする。これを GC/FID で測定する。

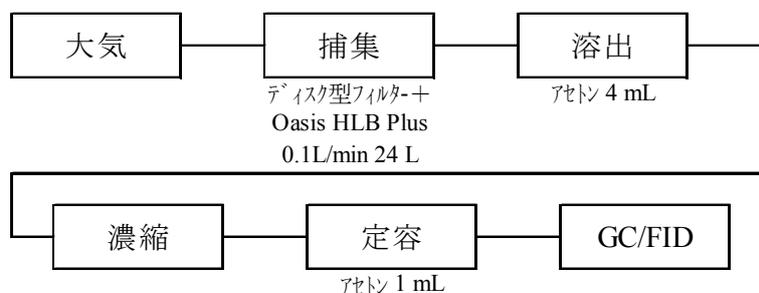


図 1 分析法のフローチャート

[GC/FID 条件]

使用機種	: 島津製作所製 GC-2014
使用カラム	: Rtx-5 Amine 15 m×0.25 mm 0.5 μ m df
カラム温度	: 40°C (5 min) → 15°C/min → 300°C
注入口温度	: 230°C
検出温度	: 320°C
試料導入方法	: スプリット (1:5)
キャリアーガス	: ヘリウム 1.0 mL/min 80.9 kPa
注入量	: 2 μ L

4. ブランク

脱着溶媒およびカートリッジのブランクの確認を行ったところ、Oasis HLB Plus からジフェニルアミンの定量に妨害を与えるピークが検出されたため、アセトン 10 mL で洗浄後、窒素を吹き付けて乾燥させてから使用した。

5. 破過

Oasis HLB Plus にジフェニルアミンを 200 µg（許容濃度相当）添加し、後段にバックアップ用カートリッジを装着して室内空気を流速 0.1 L/min で 24 L 吸引して破過の検討を行なった。その結果、前段のカートリッジの回収率は 101%であり、後段からジフェニルアミンは検出されなかった。

6. 脱着率

Oasis HLB Plus にジフェニルアミンを添加後、室内空気を流速 0.1 L/min で 0.5 L 捕集し一晩保存し、脱着率の検討を行なった（表 1）。脱着率は 90~100%、変動係数が 5.6~7.2%と良好な結果が得られた。

表 1 ジフェニルアミンの脱着率検討結果（n=5）

添加量 (µg)	相当濃度	脱着率 (%) (n=5)		変動係数 (%)
		平均	標準偏差	
0.200	目標濃度	100	6.00	6.0
200	許容濃度	90	5.03	5.6
400	許容濃度×2	98	7.04	7.2

7. クロマトグラム

検量線標準液のクロマトグラムを図 2 に示す。

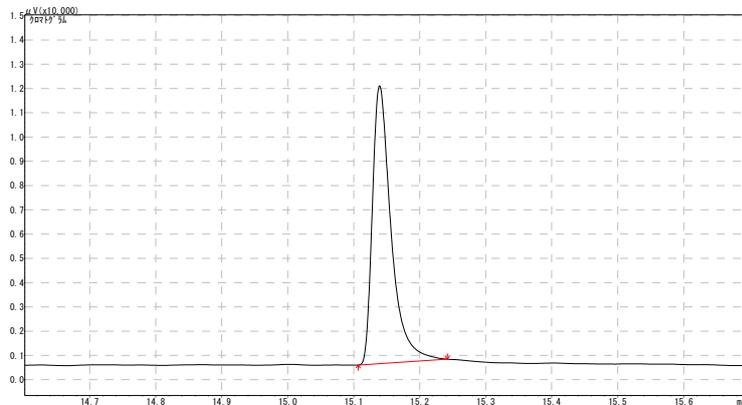
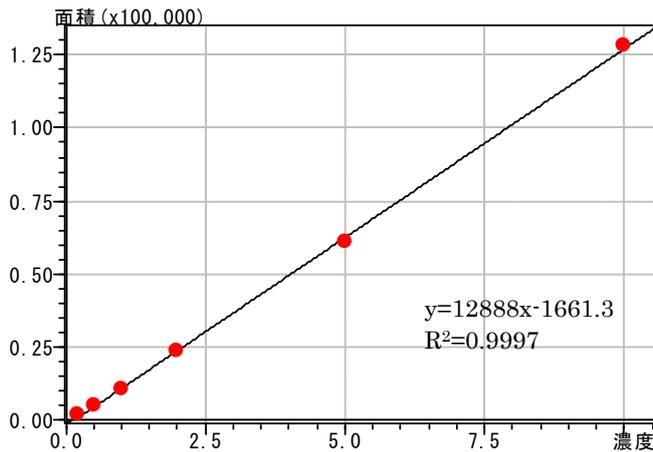


図 2 検量線標準液のクロマトグラム（2 µg/mL）

8. 検量線

標準液をアセトンで調製し、検量線の直線性について確認を行った。その結果、良好な直線性が得られた（図 3）。



濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	応答値	応答値/ 濃度
0.2	1927	9635
0.5	5183	10366
1.0	10845	10845
2.0	23669	11835
5.0	61434	12287
10.0	127974	12797
平均		11294
標準偏差		1213

図3 ジフェニルアミンの検量線および検量線作成用データ

9. 検出下限および定量下限

検量線作成で調製した標準溶液の最低濃度 $0.2 \mu\text{g/mL}$ を5サンプル分析し、その標準偏差 (SD) を算出した。得られた標準偏差から検量線を用い、次式より検出下限および定量下限を求めた。

$$\text{検出下限 } (\mu\text{g/mL}) = 3\text{SD} \qquad \text{定量下限 } (\mu\text{g/mL}) = 10\text{SD}$$

その結果、検出下限および定量下限は表2に示すとおりとなった。

表2 検出下限及び定量下限

直線範囲 ($\mu\text{g/mL}$)	3SD	10SD
溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	0.009	0.030
24採気時の気中濃度 (mg/m^3)	0.000379	0.00126

10. ディスク型フィルターの検討

ジフェニルアミンが常温常圧で固体で存在することを考慮して、前段にディスク型フィルターを接続した捕集法の検討を行なった。Oasis HLB Plus の前段に接続したディスク型フィルターに、ジフェニルアミンを $200 \mu\text{g}$ (目標濃度相当) 添加する。室内空気を流速 0.1 L/min で 24 L 吸引後、フィルターを接続したままバックフラッシュで溶出を行い、添加回収試験を行った (表3)。その結果、回収率 111% 、変動係数 3.1% と良好な結果が得られた。

表3 ディスク型フィルターを用いたジフェニルアミンの添加回収試験結果 (n=2)

添加量 (μg)	試料換算濃度 (mg/m^3)	相当濃度	回収率 (%) (n=2)		変動 係数 (%)
			平均	標準偏差	
0.2	8.33	目標濃度	111	3.4	3.1

1.1. 添加回収率(通気試験)

Oasis HLB Plus にジフェニルアミンを添加後、室内空気を流速 0.1 L/min で 24 L 捕集し添加回収試験を行なった (表 4)。回収率は 93~109%、変動係数が 1.3~3.2%と良好な結果が得られた。

表 4 ジフェニルアミンの添加回収試験結果 (n=5)

添加量 (μg)	試料換算濃度 (mg/m ³)	相当濃度	回収率 (%) (n=5)		変動係数 (%)
			平均	標準偏差	
0.200	0.00833	目標濃度	109	3.54	3.2
200	8.33	許容濃度	93	5.75	3.1
400	16.7	許容濃度×2	102	1.32	1.3

環境空气中濃度 C (mg/m³) は次式により算出した。

$$C=c/Q$$

c : 最終試料中のジフェニルアミン濃度 (μg/mL)

Q : 吸引試料空気量 (L)

1.2. 保存性

Oasis HLB Plus にジフェニルアミンを表 5 の添加量になるように添加後、室内空気を流速 0.1 L/min で 24 L 捕集し、両端をキャップした。その後捕集管を冷蔵庫 (4℃) に保存した。サンプル作製直後を基準 (0 日目) とし、1, 3, 5 日後に脱着および分析し、保存性の確認を行なった (表 5)。その結果、回収率は 92~114%と良好な結果が得られた。また、回収率の変動係数が 1.3~6.6%と良好な結果が得られた。

表 5 ジフェニルアミンの保存性試験結果 (n=3)

添加量 (μg)	試料換算濃度 (mg/m ³)	相当濃度	保存日数	回収率 (%) (n=3)		変動係数 (%)
				平均	標準偏差	
0.200	0.00833	目標濃度	0	112	5.14	4.6
			1	112	2.73	2.4
			3	114	1.97	1.7
			5	113	1.42	1.3
400	16.7	許容濃度 ×2	0	101	1.72	1.7
			1	97	2.49	2.6
			3	92	6.03	6.6
			5	98	1.35	1.4

13. まとめ

作業環境中のジフェニルアミンの分析法開発を検討した。その結果、添加回収率、保存性試験共に良好な結果を示したことから、本方法は作業環境中のジフェニルアミンの分析に有効であることが示唆された。以上の検討結果を標準測定分析法として別紙にまとめた。

(別紙)

ジフェニルアミン標準測定分析法

化学式: C ₁₂ H ₁₁ N	分子量: 169.22~169.24	CASNo: 122-39-4
許容濃度等 : 10 ppm 10 mg/m ³	物性等 沸点 : 302□ 融点 : 53□ 蒸気圧 : 1.33hPa(108.3□)	
別名イミノビスベンゼン		
サンプリング	分析	
サンプラー : ディスク型フィルター+Oasis HLB Plus サンプリング流量 : 0.1 L/min サンプリング時間 : 4 時間 (24L) 保存性 : 冷蔵で少なくとも 5 日間までは変化がないことを確認	分析方法 : GC-FID 機器 : 島津製作所 GC-2014 分析条件 : 使用カラム : Rtx-5 Amine 15 m×0.25 mm 0.5 μm df ※DB-5MS 30 m×0.25 mm 0.25 μm df でも可能 カラム温度 : 40°C (5 min) → 15°C/min → 300°C 注入口温度 : 230°C 検出温度 : 320°C	
精度	試料導入方法 : スプリット (1:5) 検量線 : 0.2-10 μg/mL 注入量 : 2 μL キャリアーガス : ヘリウム 1.0 mL/min 注入量 : 2 μL 検量線 : 0.2-10 μg/mL の範囲で直線性が得られている。 定量法 : 絶対検量線法	
回収率 ; 添加量 0.2μg の場合 (採気量;24L) 0.22μg/mL (0.00895 mg/m ³) 109%		
定量下限 (10σ) 0.030 μg/mL 0.00126mg/m ³ (採気量 ; 24L)		
検出下限 (3σ) 0.009 μg/mL 0.000379mg/m ³ (採気量 ; 24L)		
適用 : 個人ばく露濃度測定、作業環境測定		
参考文献 :		
妨害 :		

作成日 ; 平成 28 年 2 月 15 日

