

特定芳香族アミンをはじめとする 繊維製品に含まれる物質の法規制への対応（第2報） （2）：特定芳香族アミンの分析における課題と対応

色染化学チーム 緒方規矩也, 上坂 貴宏, 津村 幸夫
経営企画室 谷 啓史

要 旨

現在、我が国では各種有害物質についての規制強化の動きが加速している。本研究は、平成28年4月から施行される特定芳香族アミン規制について対象となる物質の分析技術を確認し、蓄積した知見を業界支援に活かすことを目的としている。

本報では分析精度の確認を目的として、構造中にベンジジンを含む直接染料で染色した絹布を複数回 (N=8) 測定し、その結果を比較した。ベンジジン検出量のCV値は1.90%であり、再現性の高い分析が可能であることが解った。

1. はじめに

近年の安心・安全に対する消費者の関心の高まりを受けて、衣服などの繊維製品に含まれる物質に対する自主規制や法規制が世界規模で進んでいる。主な規制対象物として特定芳香族アミン、フッ素系撥水剤、ハロゲン系難燃剤、高分子可塑剤などが挙げられる。直近では平成28年4月から、『有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律』により特定芳香族アミンを容易に生成するアゾ染料の規制が施行される¹⁾。

京都市産業技術研究所（以下 産技研）では、この法規制に対応するため平成26年度にガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を導入し、特定芳香族アミン分析技術の向上に努めてきた。産技研では「正確な分析」と「迅速な分析」の2つを目標とし、それぞれの側面から実験を進めてきた。

「正確な分析」への取り組みとしてこれまで、前処理等の工程を精査し、結果に影響を与える要因についての検討を繰り返すことで、分析精度の向上に努めてきた²⁾。今回はその結果を踏まえ、依頼試験としてアミン分析を行っていくに際して、どの程度の精度で定性定量が行えるのかを確認するため、同一の染色布を繰り返し測定し、その結果を比較した。

2. 実験

2. 1 使用染料

分析精度の確認には、既報²⁾において使用した図1に示す直接染料C.I.Direct Black 38を採用した。

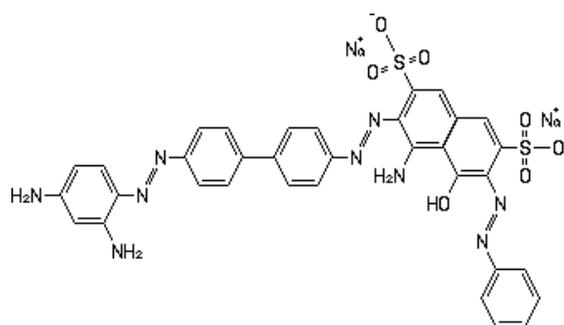


図1 C.I.Direct Black 38

このC.I.Direct Black 38は還元分解により、図2に示す特定芳香族アミンの一種であるベンジジンを生産する。

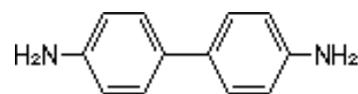


図2 ベンジジン

2. 2 試料の染色

直接染料C.I.Direct Black 38を用いた絹布の染色条件は以下のとおりである。

染料濃度を1%o.w.f.、促染剤として無水硫酸ナトリウムを10%o.w.f.、浴比を1:30として染浴を調整した。染色機械としてワーナーマチス社製のTURBY type《T》を使用し、90℃で60分間染色を行った。染色後に水洗、乾燥したものを試料とした。

2. 3 測定前処理

分析精度の検証実験のために、JIS L 1040-1³⁾に倣い以下の測定前処理を行った。

染色布を2～5mm角程度に裁断し、1gを精秤してスクリーコックのサンプル瓶に入れ、2mLのメタノールと70℃に加熱したクエン酸緩衝液(クエン酸濃度0.06mol/L pH6.0) 15mLを加えた。70℃±2℃で30分加熱したのち、0.2g/mLのヒドロサルファイトナトリウム水溶液を3mLに加え、さらに30分加熱を継続した。加熱終了後は反応容器を2分以内に室温まで冷却し、10%水酸化ナトリウム水溶液0.2mLを加え、よく振とうした。反応溶液を珪藻土カラムに注ぎ15分間吸着させた。一方、繊維試料が残った反応容器にTBMEを10mLに加え、振幅30mm、300rpmで水平振とうした。15分後に反応容器内のTBMEおよび繊維試料を珪藻土カラムに静かに注ぎ入れた。容器内をさらに10mLのTBMEで濯いで珪藻土カラムへ注ぎ、次いで60mLのTBMEを珪藻土カラムへ直接注ぎ入れた。珪藻土カラムを通過したTBMEは100mLのすり合わせ付きナスフラスコで回収し、ロータリーエバポレーターで1mL以下になるまで濃縮した。その後、抽出液に内部標準物質(ナフタレン-d8)を加え、2mLにメスアップしGC/MS測定に用いた。

2. 4 GC/MS測定

GC/MS測定には日本電子株式会社製のガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-Q1050GC及びアジレント社製中極性キャピラリーカラムカラムであるDB-35 MS(内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25μm)を使用し、キャリアガスにはヘリウム(純度99.9999%)を用いた。試料の注入方法はスプリット注入(スプリット比1:15)で注入量は1μL、注入口温度は260℃に設定した。温度条件は100℃で測定を開始し、そのまま2分間温度を保持した後、毎分15℃で310℃まで昇温を行い、310℃のまま2分間温度を保持し、測定を行った。

2. 5 アミンの定量

濃度が既知の特定芳香族アミン標準溶液(関東化学株式会社製)にアニリンと1,4-フェニレンジアミンを加え、26種のアミンを含む混合標準液を作成した。内部標準物質にはナフタレン-d8を用いた。標準液のアミン濃度は2, 3, 6, 10, 15ppmにそれぞれ調製し、内部標準物質は100ppmで固定した。調製した標準液及び試

料についてGC/MS測定を行い、ピーク面積比から式(1)によって試料のアミンの含有量を求めた。

$$w = \rho c \times \frac{A_s}{A_c} \times \frac{A_{isc}}{A_{iss}} \times \frac{V}{M} \quad (1)$$

w : 試料のアミン含有量(μg/g)

ρc : 標準溶液中の当該アミン濃度(μg/mL)

A_s : 試料溶液中の当該アミンのピーク面積

A_c : 標準溶液中の当該アミンのピーク面積

A_{iss} : 試料溶液中の内部標準のピーク面積

A_{isc} : 標準溶液中の内部標準のピーク面積

V : 前処理を終えた試料溶液の最終容量(mL)

M : 繊維試料の重量(g)

3. 結果と考察

C.I.Direct Black 38で染色した絹布について複数回(n=8)分析を行った。1つ目のサンプルで得られたガスクロマトグラムを図3に示す。

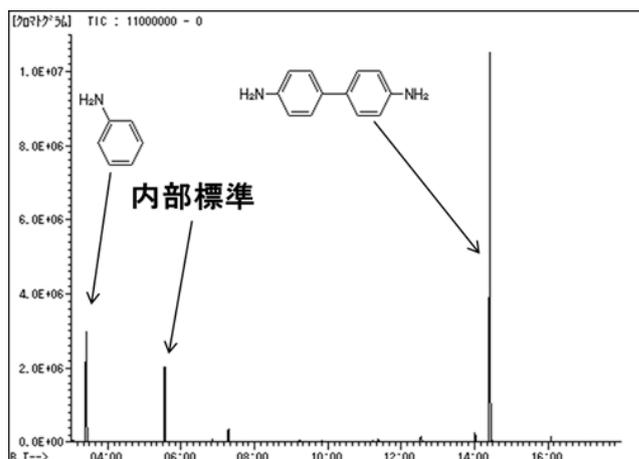


図3 C.I.Direct Black 38で染色した試料から得られたガスクロマトグラム

図3で観察されるピークについて、アミン標準液の保持時間及びm/zとの比較の結果、3分25秒付近のピークはアニリン、14分25秒付近のピークはベンジジンであると同定された。アニリン及びベンジジンはC.I.Direct Black 38を構成するアミンの一部であり、これらの検出は還元分解などの前処理が正常に行われたことの指標となる。また、5分33秒付近にみられるピークは内部標準によるものである。試験は計8回行い、残りの7つのサンプルについても同様の結果が得られている。ベンジジンの検出量は8回の平均は

527.87ppmで、変動係数は1.90%となり、分析精度の高い結果が得られていることが解った。

4. まとめ

C.I.Direct Black 38を用いて染色した絹布を複数回 (n=8) 測定することで分析精度の確認を行った。その結果、ベンジジン検出量は平均527.87ppmで、CV値は1.90%あり、再現性の高い分析が可能であることが解った。

今後も、平成28年4月から施行される繊維製品中に含まれる特定芳香族アミン規制について、業界支援に資する有効な知見を蓄積するとともに、研究を継続していく。

引用文献

- 1) 独立行政法人国立印刷局：“官報 号外154号”，内閣府(2015).
- 2) 緒方規矩也，他：京都市産業技術研究所 研究報告， No.5 ,p.101 (2015).
- 3) JIS L 1940-1:2014.