

JMS-Q1000GC Application Data

アゾ化合物の測定

環境への配慮意識が高まる中で、国内外における法規制が強化され、工業製品・中間体および原料に含まれる化学物質の管理が厳しくなっている。国外においては、WEEE や RoHS 以外にもドイツ日用品規制令があり、制限・使用を規制している化学物質の中にアゾ染料・顔料などのアゾ化合物が挙げられている。アゾ染料は安価で発色もきれいなことから、日本国内でも多岐にわたり使用されている。アゾ化合物はそのアゾ基(-N=N-)が人体における酵素作用によって還元切断されてアミン類が生成され、発ガン性があるとされている。そのため、ドイツではドイツ日用品規制令(§ 35 LMBG)で特定アミン類(1つ以上のアゾ基が分解して特定の芳香族アミンを放出する可能性のあるアミン化合物)として 22成分が規制対象となっている(表1参照)。その規制

値は表1に挙げられたアミン成分が日用品 1kgあたり 30mg (30ppm)である。国内においてもグリーン調達規制が厳しくなり、今後この特定アミン類についても規制の対象となる可能性があり、分析手法の検討が急務となる。そこで、“Q1000GC”によるアゾ化合物の感度確認と定量精度の確認を行ったので報告する。検量線試料の作成については、単品の特定アミン類 17 成分(表1の1~17)をアセトンでそれぞれ希釈し、1mg/mL とした。その後、それらを混合して1 μg/mL の混合標準液を作成し、段階的にアセトンで希釈した。その濃度は Blank、10、30、100、1000ng/mL である。それらを 5 回連続測定し、絶対検量線法で解析した。なお、表 2 に GC/MS 条件を示す。

アゾ化合物の抽出は、溶媒抽出後、アゾ基を還元分解した後、GC/MS 測定することになる。今回の報告では、溶媒抽出等は行っておらず、それらの工程に起因する誤差や回収率低下などの要因は加味されていない。つまり、装置そのものの性能を評価した報告である。

次に、SCAN 測定による TIC を図1に示す。なお、TIC に示す数字は表 1 の数字に示した化合物である。

表1 特定アミン類の一覧

化合物名	CAS No.	保持時間	モニターイオン	
1 o-トルイジン	95-53-4	10:58	106	107
2 o-アニシジン	90-04-0	13:33	108	123
3 4-クロロアニリン	106-47-8	14:21	127	129
4 2-メキシロ-5-メチルアニリン	120-71-8	16:09	122	137
5 2-アミノ-5-クロロトルエン	95-69-2	16:57	141	106
6 m-トルイレンジアミン	95-80-7	19:08	122	121
7 2-メチル-5-ニトロアニリン	99-55-8	24:33	152	106
8 4-アミノアゾベンゼン	60-09-3	34:54	197	120
9 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル	101-80-4	35:26	200	171
10 ベンジジン	92-87-5	35:41	184	167
11 4,4'-ジアゾジフェニルメタン	101-77-9	35:47	198	197
12 2-アミノアゾトルエン	97-56-3	38:14	106	225
13 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン	838-88-0	38:45	226	211
14 ビス(4アミノフェニル)-スルファイド	139-65-1	40:16	216	184
15 o-ジアニシジン	119-90-4	41:46	201	244
16 3,3'-ジクロロベンジジン	91-94-1	41:49	252	254
17 2-クロロアニリン	101-14-4	41:52	231	266
18 4-アミノジフェニル	92-67-1	-	168	141
19 2-ナフチルアミン	91-59-8	-	143	115
20 2,4-ジアミノアノール	615-05-4	-	123	138
21 3,3'-ジメキシベンジジン	119-90-4	-	244	201
22 2,4,5-トリメチルアニリン	137-17-7	-	135	120

表2 GC/MS条件

カラム	DB5MS 30m × 0.25mm × 1 μm
昇温条件	50°C (2分)-20°C/分-100°C-5°C/分-300°C (0分)-30°C/分-320°C (3分)
モード(バージ時間)	Splitless(purge time 1分)
流量	1mL(定流量モード)
注入口温度	250°C
イオン化電流	200 μA
イオン化エネルギー	70 eV
検出器電圧	-1500V
イオン源温度	250°C
インターフェース温度	250°C
SCAN範囲(サイクルタイム)	m/z 50~300(500ミリ秒)

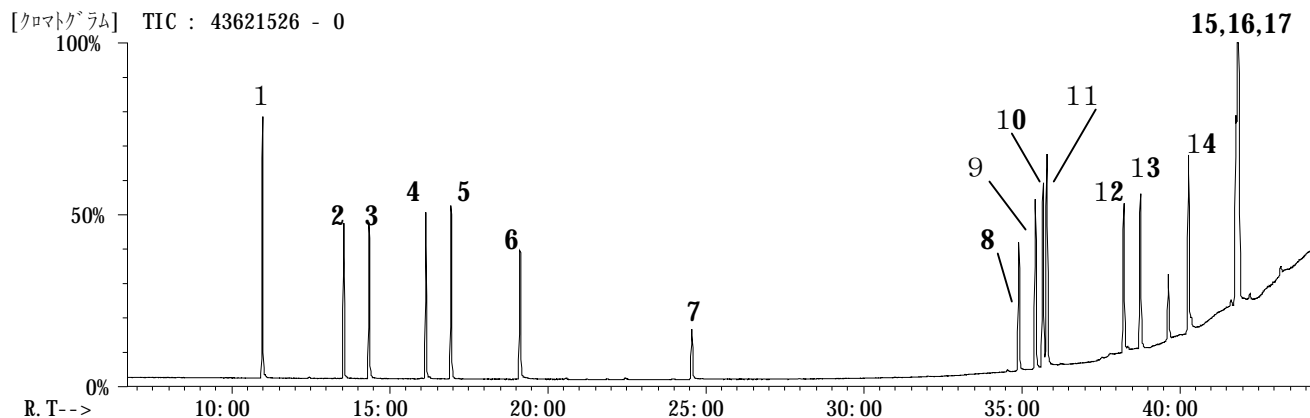


図1 特定アミン類の TIC

また、**o**-トルイジン、**2**-メチル-**5**-ニトロアニリン、ベンジジン、**2**-クロロアニリン **10ppb** のマスクロマトグラムを図2に示す。図2より、最も検出感度の低い**2**-メチル-**5**-ニトロアニリンにおいても定量可能な**S/N**感度(**S/N13**)で検出されており、他の化合物においては、低濃度にもかかわらず更に高感度で検出可能であった。

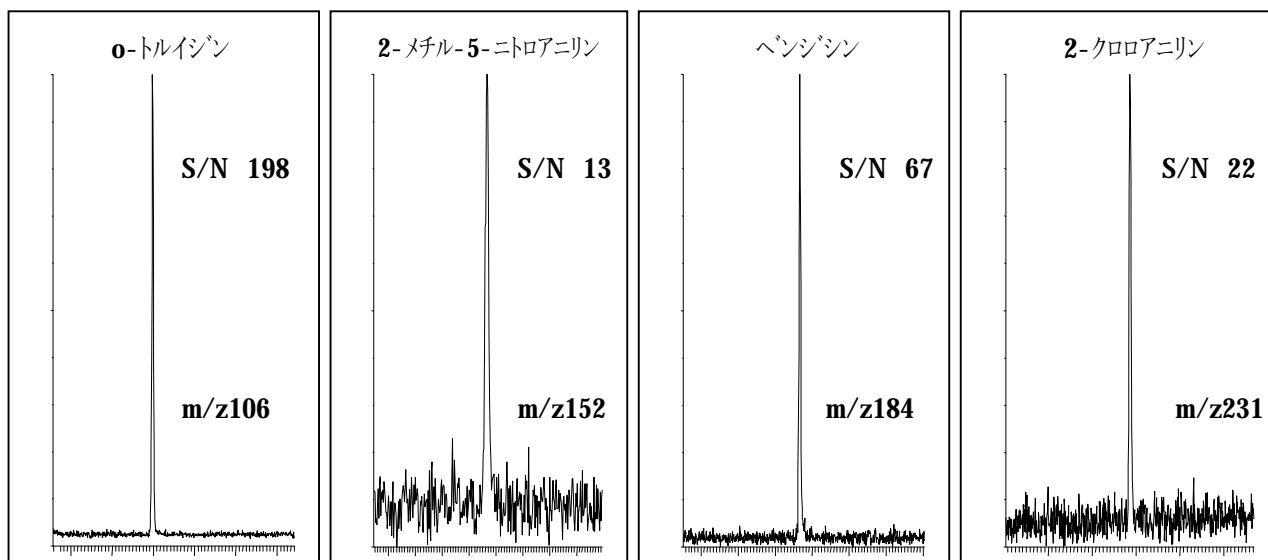


図2 **o**-トルイジン(**m/z106**)、**2**-メチル-**5**-ニトロアニリン(**m/z152**)、ベンジジン(**m/z184**)、**2**-クロロアニリン(**m/z231**)のマスクロマトグラム

検量線については、絶対検量線にもかかわらず相関係数(R^2)は **0.9918~0.9995** と良好であった。なお、各成分の相関係数を表3に示す。また、再現性についても **CV%**で **15%**以内と良好な結果が得られた。水道法等の分析法における有機物分析の再現性の基準は、一般的に **CV** 値 **20%**以内とされている。それに対して今回の結果はそれらの基準を十分満足する結果が得られた。以上の結果により、“**Q1000GC**”を用いて特定アミン類の分析を行った所、良好な感度と再現性が確認できた。

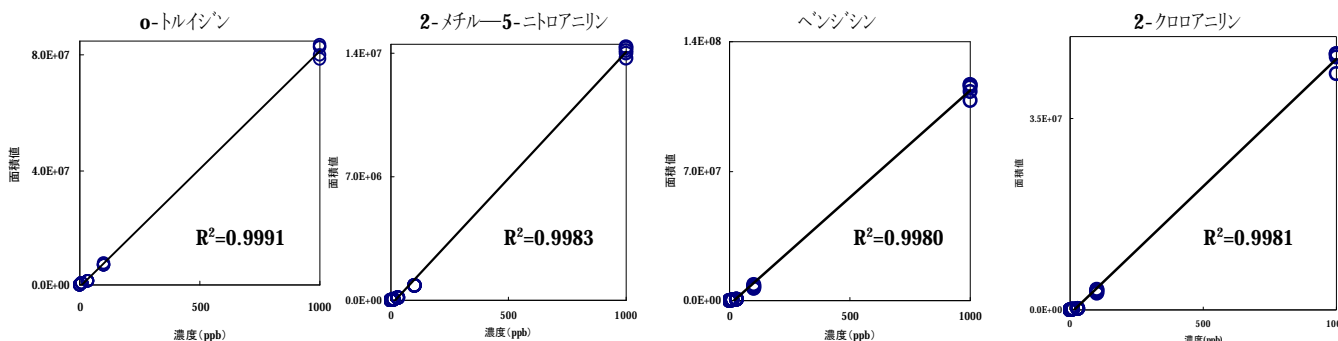


図3 **o**-トルイジン、**2**-メチル-**5**-ニトロアニリン、ベンジジン、**2**-クロロアニリンの検量線

表3 再現性と相関係数

ピークNo.	定量イオン	CV%				相関係数 (R^2)	
		10ppb	30ppb	100ppb	1000ppb		
1	o -トルイジン	107	4.9	2.0	3.1	2.6	0.9991
2	o -アニジジン	108	4.5	4.0	3.4	2.2	0.9993
3	4 -クロロアニリン	127	4.3	3.4	2.8	2.2	0.9993
4	2 -メキシ- 5 -メチルアニリン	122	5.3	2.5	2.1	1.5	0.9995
5	2 -アミノ- 5 -クロロトルエン	141	4.6	2.9	2.4	1.9	0.9994
6	m -トルイレンジアミン	122	7.0	5.4	3.0	1.2	0.9994
7	2 -メチル- 5 -ニトロアニリン	152	4.2	2.7	1.0	1.8	0.9983
8	4 -アミノアゾベンゼン	197	2.2	4.8	8.4	6.3	0.9947
9	4,4' -ジアミノジフェニルエーテル	200	5.8	6.1	10.0	8.0	0.9918
10	ベンジジン	184	9.9	6.4	11.3	3.1	0.9980
11	4,4' -シアノジフェニルメタン	198	6.1	7.3	9.6	5.9	0.9951
12	2 -アミノアゾトルエン	106	7.3	3.6	4.3	3.6	0.9982
13	4,4' -ジアミノ- 3,3' -ジメチルジフェニルメタン	226	7.3	7.1	8.4	2.9	0.9985
14	ビス(4アミノフェニル)-スルファイド	216	7.6	8.1	8.7	4.0	0.9973
15	o -シアニジジン	201	7.4	8.6	8.4	3.9	0.9969
16	3,3' -ジクロロベンジジン	252	7.9	5.6	8.2	4.8	0.9971
17	2 -クロロアニリン	231	5.1	7.0	8.0	3.4	0.9981