

LC/MS による特定芳香族アミン類の分析

Analysis of Specific aromatic amines by LC/MS

アゾ染料及び顔料は、衣類や革製品の着色剤として幅広く使用されている合成有機染料です。一部のアゾ染料は、還元的に分解されて構造中のアゾ基(-N=N-)が開裂反応を起こすことで、芳香族第一級アミンを生成することが知られています。アゾ染料に由来する芳香族アミン類のうち、発がん性を有する或いは疑われているものは、特定芳香族アミン類として区分されています。EU では EN14362 により 22 種類の芳香族アミンが規制対象とされ、それらを生成する可能性のあるアゾ染料の繊維製品や革製品への使用が禁止されています。国内では、「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律施行規則」の改正(2016年4月1日施行)により、EN14362 の規制物質に、2,4-ジメチルアニリンと 2,6-ジメチルアニリンを加えた 24 種のアゾ染料の使用が規制されています。

特定芳香族アミン類の分析には、繊維試料からアゾ染料を抽出後、亜ジチオン酸ナトリウムを用いてアゾ基を開裂させ、GC/MS や HPLC で測定する方法が用いられています。本報では、高感度一斉分析を目的とした LC/MS による条件検討結果を報告します。

表 1 に分析条件を示します。分析カラムには、TSKgel ODS-120H 1.9 μ m を使用し、ギ酸アンモニウム水溶液/アセトニトリルのグラジエント溶離条件で分析を行いました。

表 2 に、特定芳香族アミン 24 種について、本分析法を適用した場合の各分析種の検量線範囲、定量下限濃度、再現性を示しました。分析種により異なりますが、概ね 3 オーダーのレンジで検量線の直線性が認められ、再現性も良好でした。本条件において最も感度の低い結果となった 4-クロロアニリン(No.14)の LOQ は 19.2 μ g/L ですが、繊維試料 1 g から抽出し最終的にアセトニトリル 1 mL に溶解させる前処理(図 2)を行った場合、定量下限濃度は、0.02 μ g/g に相当し、基準値の 1/10 濃度(3 μ g/g)が十分に検出可能であることを確認しました。

表 1 分析条件

Column : TSKgel ODS-120H 1.9 μ m (2.0 mml.D. x 150 mm)
Eluent : A ; 75 mmol/L HCOONH ₄ (pH 3.75)
B ; CH ₃ CN
Gradient : B conc. (0 min) 10 % \rightarrow (15-20 min) 95 % \rightarrow (20.1-30 min) 10 %
Flow rate : 0.2 mL/min
Column temp. : 40 °C
Injection volume : 5 μ L
Instrument : TripleTOF 5600 ⁺ (SCIEX)
Ionization : ESI
Polarity : Positive

表2 特定芳香族アミン 24 種の検量線、定量下限及び再現性

No.	Analytes	m/z	Calibration curve		LOQ (µg/L)	RSD(n=5) (LOQ*10)	Conc. in Fig.1 (µg/L)
			Range (µg/L)	r ²			
1	4,4'-diaminodiphenylmethane	199	0.1-100	0.997	0.07	2.4	1
2	benzidine	185	0.05-100	0.995	0.01	3.5	0.5
3	o-anisidine	124	5-500	0.998	3.3	2.4	20
4	4,4'-oxydianiline	201	0.5-100	0.991	0.1	2.6	5
5	o-toluidine	108	5-500	0.992	4.4	3.4	50
6	2,4'-diaminoanisole	139	0.5-100	0.997	0.2	2.8	10
7	2,4'-xylydine	122	5-500	0.993	2.2	3.7	10
8	2,4-toluenediamine	123	10-100	0.990	7.1	2.6	50
9	p-cresidine	138	1-500	0.994	0.9	2.1	10
10	3,3'-dimethoxybenzidine	245	0.01-100	0.993	0.005	3.6	0.2
11	o-tolidine	213	0.01-100	0.994	0.005	3.1	0.2
12	2,4,5-trimethylaniline	136	0.5-100	0.993	0.4	3.4	10
13	5-nitro-o-toluidine	153	5-500	0.994	4.3	3.5	20
14	4-chloroaniline	128	20-1000	0.990	19.2	3.9	100
15	4,4'-methylene-bis(2-methylaniline)	227	0.5-100	0.995	0.04	2.1	1
16	4,4'-thiodianiline	217	0.1-100	0.992	0.05	1.5	2
17	2,6'-xylydine	122	5-500	0.994	4.5	3.8	50
18	2-naphthylamine	144	5-500	0.992	1.2	2.8	10
19	4-chloro-o-toluidine	142	0.5-100	0.995	0.3	2.1	10
20	4-aminobiphenyl	170	0.5-100	0.995	0.4	2.1	10
21	3,3'-dichlorobenzidine	253	0.1-100	0.992	0.08	1.7	2
22	4-aminoazobenzene	198	0.05-100	0.994	0.04	2.1	1
23	4,4'-methylene-bis-2-chloroaniline	267	0.5-100	0.991	0.2	2.5	10
24	o-aminoazotoluene	226	1-500	0.996	0.8	2.1	10

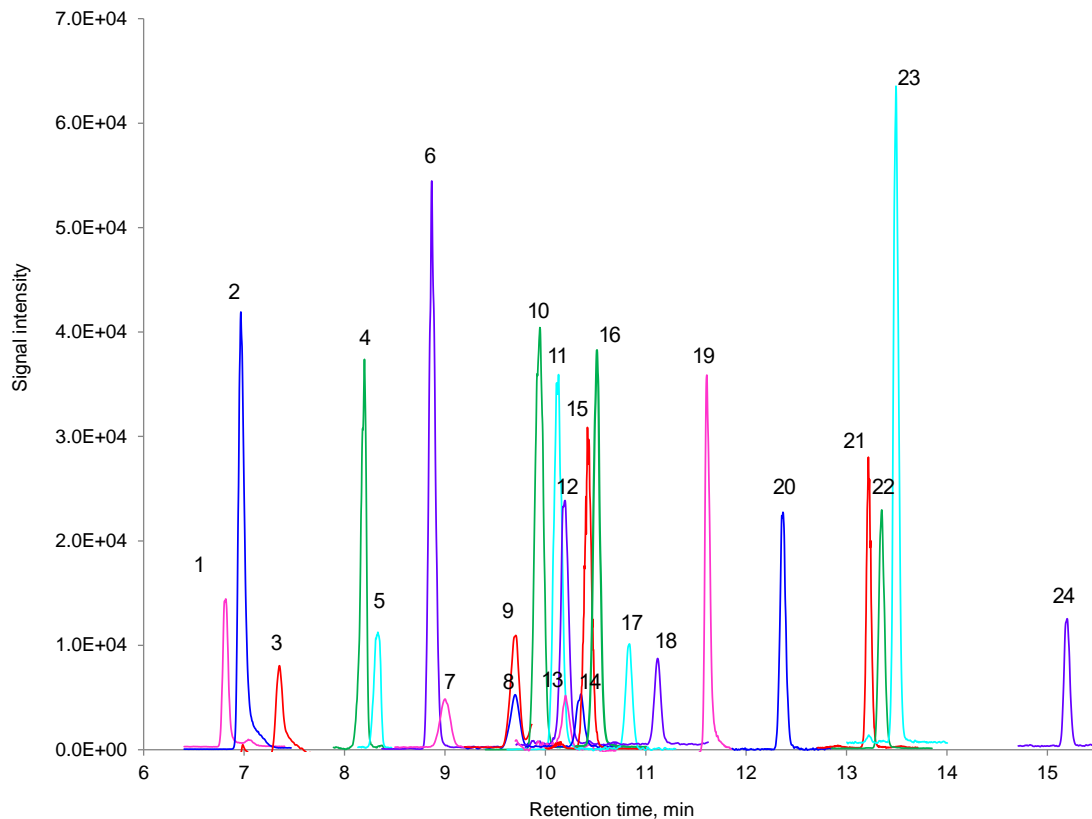


図1 特定芳香族アミン 24 種のクロマトグラム

告示法¹⁾に準拠した方法で、繊維からの特定芳香族アミンの抽出を行いました。5種類のアゾ色素の各メタノール溶液を、白布1gにつきアゾ色素2μg含むように浸み込ませて風乾させたものをモデル試料としました。このモデル試料1gからは、各特定芳香族アミンが0.5~0.9μg生成し、この濃度は、基準値(30μg/g)の1/10以下となります。アゾ色素の反応(アシル化と開裂)には、有機酸及び無水有機酸の添加が有効であるとの報告²⁾があります。そこで、告示法で使用されているクエ

ン酸の他、無水酢酸、無水マレイン酸、無水トリフルオロ酢酸について検討を行いました。その結果、緩衝液の組成として無水マレイン酸を使用した場合に、最も回収率が向上する結果が得られました。この場合の特定芳香族アミンの回収率を表3に示します。各アゾ色素からの回収率は82.0~91.3%、再現性5.0%以下でした。

- 1)平成27年厚生労働省令第124号
- 2)大西雅之, 工業製品中の欧州規制対象物質試験法, 住友化学 2009-II, 57-66.

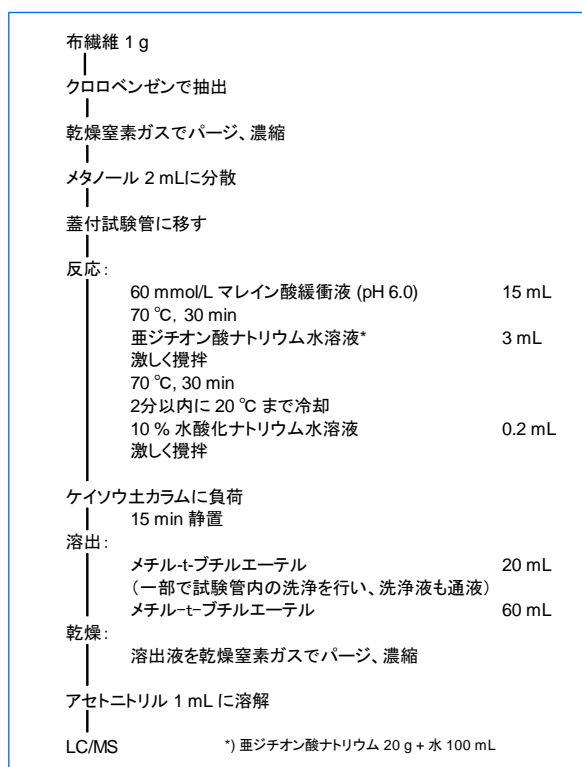


図2 繊維からの特定芳香族アミンの抽出方法

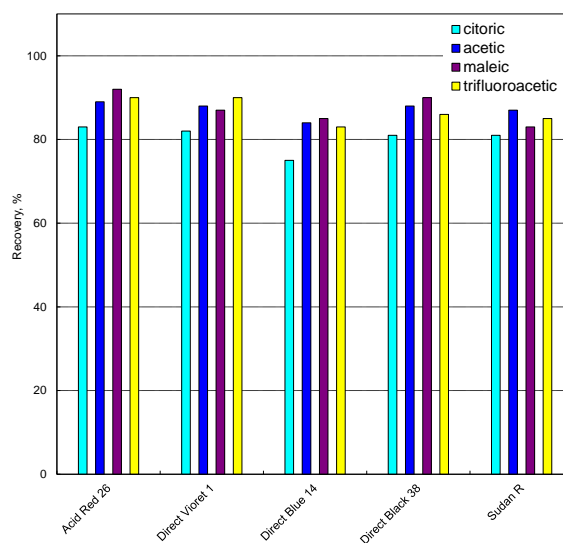


図3 反応に添加する酸の種類による回収率の違い

表3 繊維からの特定芳香族アミンの回収率

azo dyes	Specific aromatic amine derived from azo dye	Recovery (%)	RSD (% , n=5)
Acid Red 26	12 2,4-xylidine	87.1	3.5
Direct Violet 1	20 benzidine	84.2	3.1
Direct Blue 14	14 o-tolidine	82.0	4.6
Direct Black 38	20 benzidine	90.5	2.9
Sudan R	2 o-anisidine	91.3	4.0

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
0023394	TSKgel ODS-120H	1.9 μm	2.0 mm I.D. × 150 mm



※ “TSKgel”は、日本における東ソー株式会社の登録商標です。
 ※ 掲載のデータ等は、その数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。