

GC-MS

Gas Chromatograph Mass Spectrometer

アゾ染料由来の特定芳香族アミンの  
検査方法

Test Methods for Certain Aromatic Amines Derived from Azo Colorants

一部のアゾ染料は分解し発ガン性物質を生成する危険性が指摘されているため、厚生労働省は2016年4月1日からそれらのアゾ染料を使用した繊維製品や革製品の販売が規制されています。

アゾ染料はアゾ基(A-N=N-B)を有し有機染料の半数以上を占めているといわれています。アゾ基の2重結合が皮膚の表面、腸内の細菌、肝臓などで分解されアミン(A-NH<sub>2</sub>およびB-NH<sub>2</sub>)を生成します。生成した一部のアミン(特定芳香族アミン)は発がん性が疑われています。

そのため、EU、中国や韓国などではこれらのアゾ染料が既に規制されており、日本では自主規制されてきました。日本でも2016年4月1日から法規制されることになりました。

分析法には、JIS L 1940が提示されています。この試験法のもととなった試験法はEN 14362-1:2012<sup>1)</sup>とEN 14362-3:2012<sup>2)</sup>です。

韓国や中国は繊維製品・皮革製品を製造・輸出しているメーカーが多く、受託分析ラボではEN 14362-1,3を用いた検査試験が実施されています。

本報では、アゾ染料由来の特定芳香族アミンの検査方法の概要、特定芳香族アミンの分離についてご紹介します。

<sup>1)</sup>EN 14362-1:2012 Textiles. Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants. Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres

<sup>2)</sup>EN 14362-3:2012 Textiles. Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants. Detection of the use of certain azo colorants, which may release 4-aminoazobenzene

実験

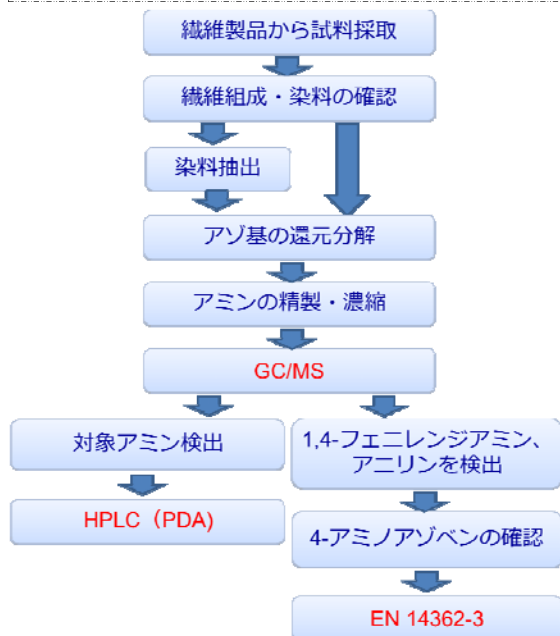


Fig. 1 EN 14362-1を用いた分析フローの一例

EN 14362-1には、GC、GC/MS、HPLC、HPLC/MSやキャピラリー電気泳動(CE)などのクロマトグラフによる測定法が示されています。Fig.1にGC/MSとHPLCを用い繊維製品のアゾ染料由来の特定芳香族アミンを定量する分析フローの例を示します。まず、繊維製品から試料を採取します。次に、アゾ基の還元分解をします。ただし、繊維組成と染料等によっては予め染料の抽出操作が必要です。得られたアミンを精製・濃縮しGC/MSで測定します。対象アミンが検出されれば、誤検出でないことを確認するために一つ以上の他のクロマトグラフィで分析する必要があります。この例ではHPLCを用いています。検出される頻度は対象により異なりますが、数%程度に達することがあります。

EN 14362-1の方法では4-アミノアゾベンゼンはアニリンと1,4-フェニレンジアミンとして検出されます。これらは規制されないアゾ染料からも生成するため、アニリンや1,4-フェニレンジアミンが検出された場合には、4-アミノアゾベンゼンが検出できるEN 14362-3による検査が必要です。

GC-MSの分析条件をTable 1に示します。既に、アプリケーションデータシートNo29 “アゾ染料・顔料から生成する特定芳香族アミンの分析”でも報告していますように、分離のために中極性カラムを用います。

Table 1 分析条件

GC-MS:	GCMS-QP2020
カラム:	VB-35 (長さ30m, 0.25mm I.D. df= 0.25 μm; (35%-Phenyl)-methylpolysiloxane; ValcoBond® Capillary Columns)
[GC]	
注入量:	1μL
気化室温度:	240°C
カラム温度:	100°C(1分) → (20°C/分) → 300°C(3分)
キャリアガス制御:	線速度一定(37.2 cm/秒)
注入モード:	スプリット(8:1)
キャリアガス:	ヘリウム
	[MS]
	インターフェース温度: 280°C
	イオン源温度: 250°C
	測定モード: Scan/SIM

## 分析結果

対象となる特定芳香族アミン等の分離パターンを示すためにFig. 2に標準試料を測定して得られたクロマトグラムを示します。またTable 2にそれらの保持時間と選択イオンモニタリング (SIM) に用いた $m/z$ を示します。

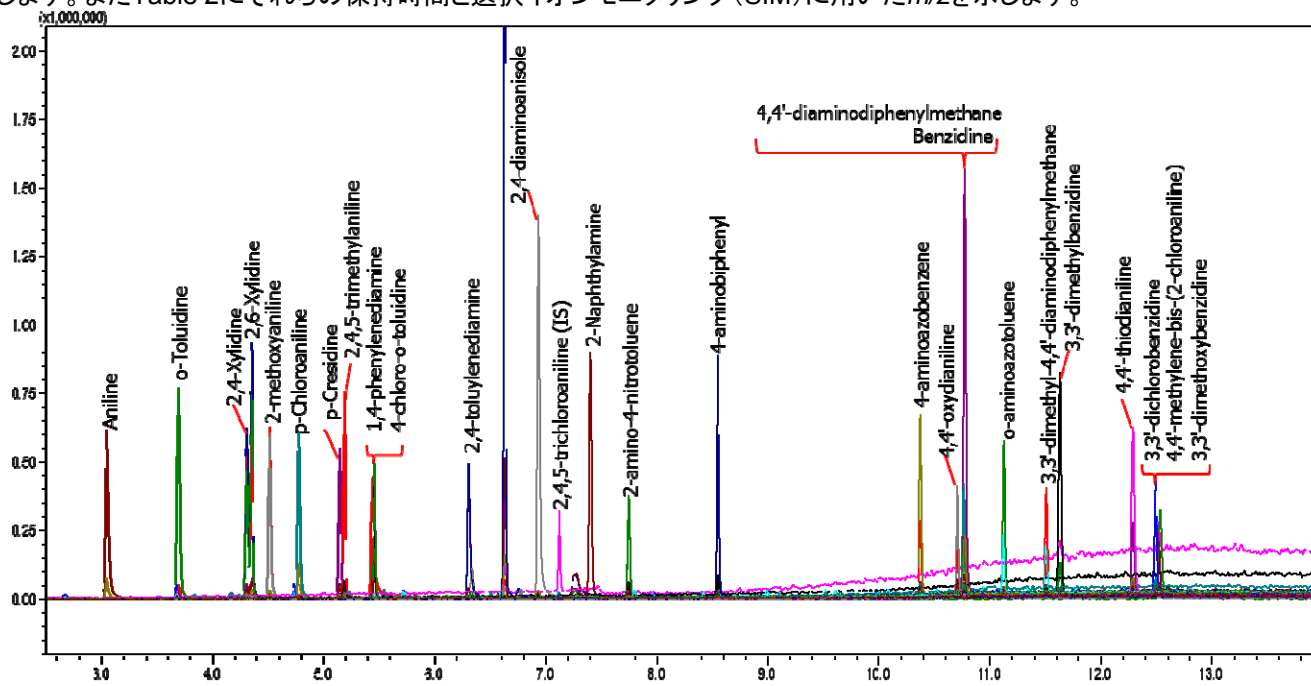


Fig. 2 特定芳香族アミン等を測定して得られたクロマトグラム

Table 2 保持時間と選択イオンモニタリング  $m/z$

No.	Compound	RT (min)	Quantitative Ion ( $m/z$ )	No.	Compound	RT (min)	Quantitative Ion ( $m/z$ )
1	Aniline	3.04	93	15	2-amino-4-nitrotoluene	7.74	152
2	o-Toluidine	3.68	106	16	4-aminobiphenyl	8.54	169
3	2,4-Xylidine	4.30	121	17	4-aminoazobenzene	10.37	92
4	2,6-Xylidine	4.34	121	18	4,4'-oxydianiline	10.70	200
5	2-methoxyaniline	4.50	123	19	4,4'-diaminodiphenylmethane	10.76	198
6	p-Chloroaniline	4.77	127	20	Benzidine	10.76	184
7	p-Cresidine	5.13	122	21	o-aminoazotoluene	11.12	106
8	2,4,5-trimethylaniline	5.18	120	22	3,3'-dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane	11.50	226
9	1,4-phenylenediamine	5.42	108	23	3,3'-dimethylbenzidine	11.62	212
10	4-chloro-o-toluidine	5.44	141	24	4,4'-thiodianiline	12.28	216
11	2,4-toluylenediamine	6.29	121	25	3,3'-dichlorobenzidine	12.48	252
12	2,4-diaminoanisole	6.92	123	26	4,4'-methylene-bis-(2-chloroaniline)	12.51	231
13	2,4,5-trichloroaniline (IS)	7.11	195	27	3,3'-dimethoxybenzidine	12.53	244
14	2-Naphthylamine	7.39	143				

## まとめ

アゾ染料由来の特定芳香族アミンの定量にGC/MSが用いられます。分析法としては繊維製品関係ではEN 14362、ISO 24362、JISL1940などの試験方法があります。皮革製品にはISO 17234-1:2015やISO 17234-2:2011などがあります。

**株式会社 島津製作所**

分析計測事業部 <http://www.an.shimadzu.co.jp/>

本資料の掲載情報に関する著作権は当社または原作者に帰属しており、権利者の事前の書面による許可なく、本資料を複製、転用、改ざん、販売等することはできません。掲載情報については十分検討を行っていますが、当社はその正確性や完全性を保証するものではありません。また、本資料の使用により生じたいかなる損害に対しても当社は一切責任を負いません。本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。