

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

H29～R1 年度分担研究総合報告書

家庭用品中有害物質の試験法及び基準に関する研究

家庭用洗剤の試験法に関する研究

研究分担者 田原 麻衣子（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 主任研究官）

研究協力者 河上 強志（国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 室長）

要旨

洗剤中の有害物質に指定されている塩酸および硫酸、並びに水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムは、現行の滴定法による試験法では、有害物質に指定されていない酸およびアルカリを使用している場合に、違反判定ができない。そのため、イオン種の同定としてイオンクロマトグラフィーを用いた分析方法を検討した。その結果、対象とした陽イオン、陰イオン、有機酸の計 23 種については分離が可能であり、酸およびアルカリの定性が可能となった。ピークの完全分離がされない化合物の定量は注意が必要であるが、選定した市販洗剤 5 製品については定量可能であり、塩酸および水酸化ナトリウムの他、リン酸が使用されていたため、現行の滴定法では誤判定となり得る製品があった。これらのことから、本研究により確立したイオンクロマトグラフィーを用いる分析方法は確認試験として有用と考えられる。また、本研究で対象とした界面活性剤を含むアルカリ性洗剤については、消泡剤を使用しないと滴定できなかつたため、引き続き市販洗剤の成分および消泡剤の影響について調査し、現行試験法に消泡剤の使用を記載すべきかについて検討する必要がある。また、洗剤の酸及びアルカリに関する規制について、米国、カナダ、欧州、中国及び韓国の状況について調査した。米国や中国では pH についての規制は存在しなかつたが、米国では塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量による製品への表示、中国では総酸度の規定が存在した。カナダでは腐食性に関して、pH により分類し製品への表示が求められていた。韓国では、家庭用の洗剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量規定が存在した。EU では洗剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量や pH に関する規定は調べた限りでは見つからなかつた。

## A. 研究目的

有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律（以下、家庭用品規制法）では洗剤中の有害物質として、塩酸および硫酸（酸）、並びに水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム（アルカリ）が指定されている。その基準値は酸の量として 10% 以下、アルカリの量として 5% 以下と設定されており、本基準値を超過すると劇物となる。現行の家庭用品規制法における試験法は、洗剤の pH を酸・塩基中和滴定法によって測定し違反の判定をしているが、この方法では有害物質に指定されていない酸およびアルカリを使用している場合に違反判定ができない。そのため、以前より洗剤中の酸およびアルカリについて確認試験が求められており、イオンクロマトグラフィーやキャピラリー電気泳動法等が検討されているが<sup>14)</sup>、確認試験の確立には至っていない。そこで、洗剤中の酸およびアルカリについて、現行試験法の問題点を提起し、確認試験として、イオンクロマトグラフィーを用いて複数の陽イオンや無機陰イオンに加え、有機酸が分離、定量可能かを検討した。また、洗剤の酸及びアルカリに関する諸外国における規制を調査した。

## B. 研究方法

### B-1. 洗剤および標準物質

洗剤は、小売店やインターネットで購入が可能な酸性 3 製品 A-C およびアルカリ性 2 製品 D, E の計 5 製品を選定した (Table 1)。C は業務用と記載されているが、一般消費者も購入可能であるため、他と同様に定量した。

標準物質には、富士フィルム和光純薬株式会社製の陰イオン混合溶液およびグリコール酸、DL-リンゴ酸、コハク酸、クエン酸、和光純薬工業株式会社製のモノエタノールアミンおよび酢酸、ギ酸、シュウ酸、関東化学株式会社製の陰イオン混合溶液および陽イオン混合溶液、スルファミン酸、ACROS ORGANICS 製 L(+)-乳酸を用いた。精製水はミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 で製造した水を使用した。

### B-1.2. 滴定法による測定

酸の滴定法は、ブロモチモールブルー溶液を指示薬として試料 1 mL 中の酸を中和するのに要する 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の消費量により定量した。アルカリの滴定法は、メチルオレンジ試薬を指示薬として試料 1 g 中のアルカリを中和するのに要する 0.1 mol/L 塩酸の消費量により定量した。本法では、富士フィルム和光純薬株式会社製 0.1 w/v% ブロモチモールブルーエタノール (50) 溶液、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液、30% 過酸化水素水、0.1 mol/L 塩酸、和光純薬工業株式会社製メチルオレンジ (特級) を使用した。30% 過酸化水素水は精製水で 10 倍に希釈した 3% 過酸化水素水を、メチルオレンジは 0.1 g に精製水を加えて溶かし 100 mL としたものをそれぞれ用事調製して用いた。

アルカリ性市販洗剤 5 製品には、消泡剤としてダウ・東レ株式会社製 DOWSIL FS Antifoam AFE を 1 回当たり約 0.2 g を使用して滴定した。

### B-1.3. pH メーターによる測定

市販洗剤 5 製品において、HORIBA

社製 pH/ION METER F-72 LAQUA およびガラス電極、比較電極、温度補償電極を一体化した複合電極であるマイクロ ToupH 電極を用いて pH の測定を行った。

#### **B-1.4. イオンクロマトグラフィーによる測定**

装置には Thermo Scientific 社製の AS-AP、電気伝導度検出のイオンクロマトグラフ Integriion RFIC および ICS-2100、UV 検出器 VWD-IC を用いた。分離カラムは Dionex 社製 IonPac CS12A および AS19 (いずれも 4×250 mm)、ガードカラムは Dionex 社製 IonPac CG12A および AG19 (いずれも 4×50 mm)、希薄電解質溶液として陽イオン分析には EGC500 MSA、陰イオン分析には EGCIII KOH カートリッジ (いずれも Dionex 社製) を用い、下記に示す 23 種を測定対象とした。リチウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオンの 6 種のカチオンにモノエタノールアミンを加えた 7 種の陽イオン分析、フッ素イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオンの 7 種のアニオンに乳酸、グリコール酸、酢酸、スルファミン酸、ギ酸、リンゴ酸、コハク酸、シュウ酸、クエン酸の 9 種の有機酸を加えた 16 種の陰イオン分析により、それぞれ一斉分析法を検討した。

市販洗浄剤 5 製品は精製水で正確に 20,000 倍に希釈し、ADVANTEC 社製 DISMIC-13HP (Pore Size 0.20 μm) でのろ過および Dionex 社製 OnGuard II RP (充填剤: ポリジビニルベンゼン) により固相抽出したものを測定試料とした。

## **B-2. 洗浄剤の酸及びアルカリに関する諸外国における規制に関する調査**

### **B-2.1 対象製品、項目及び地域**

調査対象製品は家庭用品規制法で指定されている酸又はアルカリの規制のある家庭用洗浄剤とし、トイレ、ふろ場及び台所の油汚れなどの掃除に使用されるものとした。これらを「洗浄剤」と記載し、本調査の対象外である食器用洗剤や洗濯用洗剤等については、「洗剤」と記載し、区別した。また、家庭用品規制法の適用外で、食品衛生法に規定されている「洗浄剤」、薬機法に規定する「医薬部外品」、「化粧品」は調査の対象外とした。

調査項目は製品の液性 (pH) に関する規制とし、対象地域は米国、カナダ、欧州連合 (European Union: EU)、中国及び韓国とした。

### **B-2.2 調査方法**

調査対象地域における家庭用洗浄剤の規制状況について調査を行うために、まず、家庭用洗浄剤の全体像の把握を行った。その中で pH に関する規制の有無及びその内容について調査を行った。また、酸性物質や塩基性物質の含有量に関する規制が存在する場合には、それについて調査を行った。なお、家庭用洗浄剤を含む消費者製品規制であっても、環境保護を目的とする法律は調査対象外とした。

## **C. 結果及び考察**

### **C1. 現行試験法の滴定法**

市販洗浄剤 5 製品について、酸・塩基中和滴定法による pH の測定を行った。現行試験法の基準では中和に要する酸・塩

基消費量を、酸性洗浄剤は 30 mL 以下、アルカリ性洗浄剤は 13 mL 以下としているが、酸性市販洗浄剤の B および C については 42 mL となり判定に適合しなかった (Table 2)。製品 B および C の成分表示にはいずれも酸として使用しているのは塩酸 9.5%のみであるが、規制対象の酸を限度まで加えた上に、さらに洗浄効果を期待して規制対象にされていない酸を添加している製品である場合、規制対象外の酸によってアルカリが消費されるため、規制対象のみを定量することができず、現行の滴定法では判定ができない。

また、アルカリ性洗浄剤の滴定法の工程では試料に 3%過酸化水素水を滴下した後、直火で 2 分煮沸したものを試験溶液とする。本法で対象とした製品 D および E は煮沸時に泡が立ち、消泡剤を使用しないと滴定することができなかった。酸の消費量はそれぞれ 12.4 mL および 8.6 mL と基準の 13 mL 以下であったが、消泡剤の消費量への影響が不明であるため、違反を正確に判定できない可能性がある。この気泡は製品に界面活性剤が含まれているためだと考えられるが、現行試験法には消泡剤の使用は含まれていない。そのため、市販洗浄剤の成分、消泡剤の種類や添加量による酸の消費量および滴定操作への影響等について引き続き調査し、試験法改正の検討が必要である。

## C2. pH メーターによる測定

pH による違反判定の参考のため、市販洗浄剤 5 製品において pH メーターによる pH の測定を行った。その結果、酸性 3 製品の pH は、-0.40、-0.38、-0.36 とすべてマイナス値を示し、アルカリ性 2 製品

は 13.11、13.01 であった (Table 2)。pH の定義は、 $\text{pH} = -\log [\text{水素イオン濃度 (mol/L)}]$  であるので、水素イオン濃度が 2.3~2.5 mol/L であれば、pH は -0.36~-0.40 を示すことがある。また、pH メーターに一般的に用いられているガラス電極は、強酸および強アルカリ性を測定すると発生起電力が pH に比例せず、直線性が成り立たない。ガラス膜の組成によってその大きさが異なるばかりでなく、被検液の中に存在する陽イオンの種類と濃度、また温度によっても著しく異なる。酸では塩酸が、アルカリではナトリウムイオンやリチウムイオンが存在する場合は特に大きな誤差を持ち、これらのイオンの濃度が増すほど増大する性質がある。これらのことから、pH メーターで強酸および強アルカリ性であるほど、正確に測れないことが明らかとなった。

## C3. イオンクロマトグラフィーを用いた分離条件の検討

イオンクロマトグラフィーはイオン交換カラムと希薄電解質溶液を用いてイオン性を有する成分を分離する。本法では、分離モードとしてイオン交換基と反対の電荷を持つイオン種をイオン交換作用により分離するイオン交換モードを選定し、分析カラムにはジビニルベンゼン・エチルビニルベンゼン共重合体を用いたカラムを、希薄電解質溶液として陽イオン分析にはメタンスルホン酸を、陰イオン分析には水酸化カリウムを用い、電気伝導度の変化を利用して検出する方法により 7 種の陽イオンおよび 16 種の陰イオンの分離条件をそれぞれ検討した。

陽イオン分析においては、メタンスル

ホン酸の濃度を 20, 15, 10, 5 mM として、それぞれアイソクラティックによる溶離を行った結果、20 mM および 15 mM では、最後に溶出するカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) がそれぞれ 11.5 min および 18.9 min と短時間での分析が可能であったが、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) とモノエタノールアミン (MEA) が 1 ピークとなり分離しなかった。10 mM および 5 mM では、 $\text{NH}_4^+$  と MEA のピークトップがそれぞれ 0.2 min および 0.4 min 分離したが、 $\text{Ca}^{2+}$  の溶出が 40.4 min および 90 min 以降となり、測定時間が長くなる。そのため、グラジエント分析を検討した。 $\text{NH}_4^+$  と MEA のピークトップが 0.7 min 分離した 3 mM を初期濃度とし、さまざまな溶離液条件を検討した結果、Table 3 (a) に示す条件が最も分離がよかった。さらに、その条件により得られたクロマトグラムを Fig. 1 (a) に、各対象物質の保持時間を Table 3 (b) に示す。MEA は解離定数が低く水溶液中では  $\text{NH}_4^+$  と似た性質を持つ陽イオンとして存在するため、十分な分離が難しいがピークトップを分離し、定性分析は可能な分析条件を構築した。

陰イオン分析において、アイソクラティックによる溶離では測定対象の多数のピーク (Lac・Gly・AA、Sul・For、Mal・Suc・Oxa) が分離しなかったため、グラジエント分析を検討した。水酸化カリウムの初期濃度を 15, 10, 5, 3, 1 mM とした結果、初期濃度を 3 mM では、Lac・Gly・AA のピークトップがそれぞれ 0.8 min および 0.7 min と最も分離したため、初期濃度を 3 mM としたさまざまな溶離液条件を検討した結果、Table 3 に示す条件が最適分

析条件となった。クロマトグラムを Fig. 1 (b) に示す。

本研究により、測定対象とした陽イオン、陰イオン、有機酸の計 23 種が同時分析可能となった。ただし、 $\text{NH}_4^+$  と MEA、Lac と Gly、Gly と AA、Sul と For、Suc と Oxa については、完全にはピークが分離しないため、定性分析は可能であるが、各組合せのイオン種の酸およびアルカリが同時に使用された場合の定量は難しいことが明らかになった。

#### C4. イオンクロマトグラフィーを用いた分析法の構築

測定対象の標準溶液を段階的に希釈し、絶対検量線を作成した (Fig. 2 および Fig. 3)。いずれのイオン種でも相関係数 0.997 以上の良好な直線性が得られた。各測定対象の検量線の一番下の濃度における 5 回測定の実測標準偏差 (Relative standard deviation, RSD) はすべて 2.5% 以下であった。検出下限値 (Limit of detection, LOD) および定量下限値 (Limit of quantification, LOQ) については、検量線の一番下の濃度を 5 回分析した際の標準偏差の 3 倍および 10 倍とした。その結果、LOD は 0.25 ~ 21  $\mu\text{g/L}$ 、LOQ は 0.84 ~ 69  $\mu\text{g/L}$  であった。各測定対象の検量線範囲、相関係数、RSD、LOD、LOQ については Table 4 に示す。

また、紫外領域に吸収を有するイオン種もあるため、陰イオンの測定には紫外吸光光度検出器を併用した。その結果、 $\text{NO}_2^-$ 、Br $^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  の 3 種は電気伝導度より紫外吸光光度の方が感度よく検出された (Fig. 4 および Table 5)。

### C5. 市販洗剤のイオンクロマトグラフィーによる定量

市販洗剤には、カラムやサプレッサー等を劣化させる成分や測定対象の分離や検出に影響する妨害成分が含まれる可能性があるため、試料の前処理として DISMIC でのろ過もしくは OnGuard による固相抽出を行った。空試験の結果、DISMIC では測定対象の定量に影響する大きなピークは見られなかったが、OnGuard では 16.8 min にピークが見られ、 $\text{Na}^+$ の定量に影響を及ぼすため、定量には DISMIC のろ過による前処理を用いた (Fig. 5)。

精製水に標準物質を低濃度と高濃度 (低濃度の 5 倍量) の 2 濃度で添加した試料で DISMIC による添加回収試験を行った。その結果、低濃度で 96.5~117%、高濃度で 99.2~102%となり、すべてのイオン種においていずれの濃度でも良好な回収率が得られた (Table 6)。

本法による市販洗剤 5 製品の定量の結果、全て製品で  $\text{Cl}^-$ が、製品 A、D、E で  $\text{Na}^+$ が、製品 B および C で  $\text{PO}_4^{2-}$ が検出された (Table 7)。現行の滴定法で適合しなかった製品 B および C については、塩酸の使用量は 9.3%および 9.4%と違反ではなかったが、リン酸を 9.7%併用していたため、違反の誤判定となり得る製品であった。

本法は製品を希釈するのみで定量可能であり、製品のマトリックスの影響を受けずに簡便に分析できた (Fig. 6)。

### C6. 洗剤の酸及びアルカリに関する諸外国における規制に関する調査

洗剤の酸及びアルカリに関する規制

について、米国、カナダ、欧州、中国及び韓国の状況について調査した。米国や中国では pH についての規制は存在しなかったが、米国では塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量による製品への表示、中国では総酸度の規定が存在した。カナダでは腐食性に関して、pH により分類し製品への表示が求められていた。韓国では、家庭用の洗剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量規定が存在した。EU では洗剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量や pH に関する規定は調べた限りでは見つからなかった。塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量測定法については、ガラス電極法を用いた pH メーターによるものと、酸・塩基滴定によるものが存在した。

### D. まとめ

洗剤中の有害物質として塩酸および硫酸、並びに水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが指定されているが、指定されていない酸およびアルカリを使用している場合は、滴定法や pH メーターによる測定では違反判定ができない。本研究ではイオンクロマトグラフィーを用いることで陽イオン、陰イオン、有機酸の計 23 種が同時にかつ簡便に分離、定量可能であり、確認試験として有用であった。

また、洗剤の酸及びアルカリに関する規制について、米国、カナダ、欧州、中国及び韓国の状況について調査した。米国や中国では pH についての規制は存在

しなかったが、米国では塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量による製品への表示、中国では総酸度の規定が存在した。カナダでは腐食性に関して、pHにより分類し製品への表示が求められていた。韓国では、家庭用の洗浄剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量規定が存在した。EUでは洗浄剤について、塩酸及び硫酸または水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの含有量やpHに関する規定は調べた限りでは見つからなかった。

## E. 研究発表

### E1. 論文発表

なし

### E2. 学会発表

なし

## F. 知的所有権の取得状況

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

## G. 引用文献

- 1) 佐藤洋子, 矢沢篤子, 北爪稔: 家庭用アルカリ洗浄剤のアルカリ成分について. 第23回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 1986, 152-153.
- 2) 大嶋智子: 住宅用洗浄剤中の塩化水素および硫酸の定量におけるイオンクロマトグラフ法およびキャピラリー電気

泳動法の有用性. 生活衛生, 2007, 51, 11-18.

- 3) 伊佐間和郎, 鹿庭正昭, 土屋利江: キャピラリー電気泳動法によるアルカリ性洗浄剤中のナトリウムイオン、カリウムイオン及びモノエタノールアミンの分析. 国立医薬品食品衛生研究所報告, 2008, 126, 71-75.
- 4) 西條雅明, 長谷川貴志, 高橋和長, 吹譯友秀, 元木裕二: HPLC-CoronaCADによる洗浄剤中の塩化物イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンの分析について. 千葉県衛研報告, 2012, 61, 56-63.

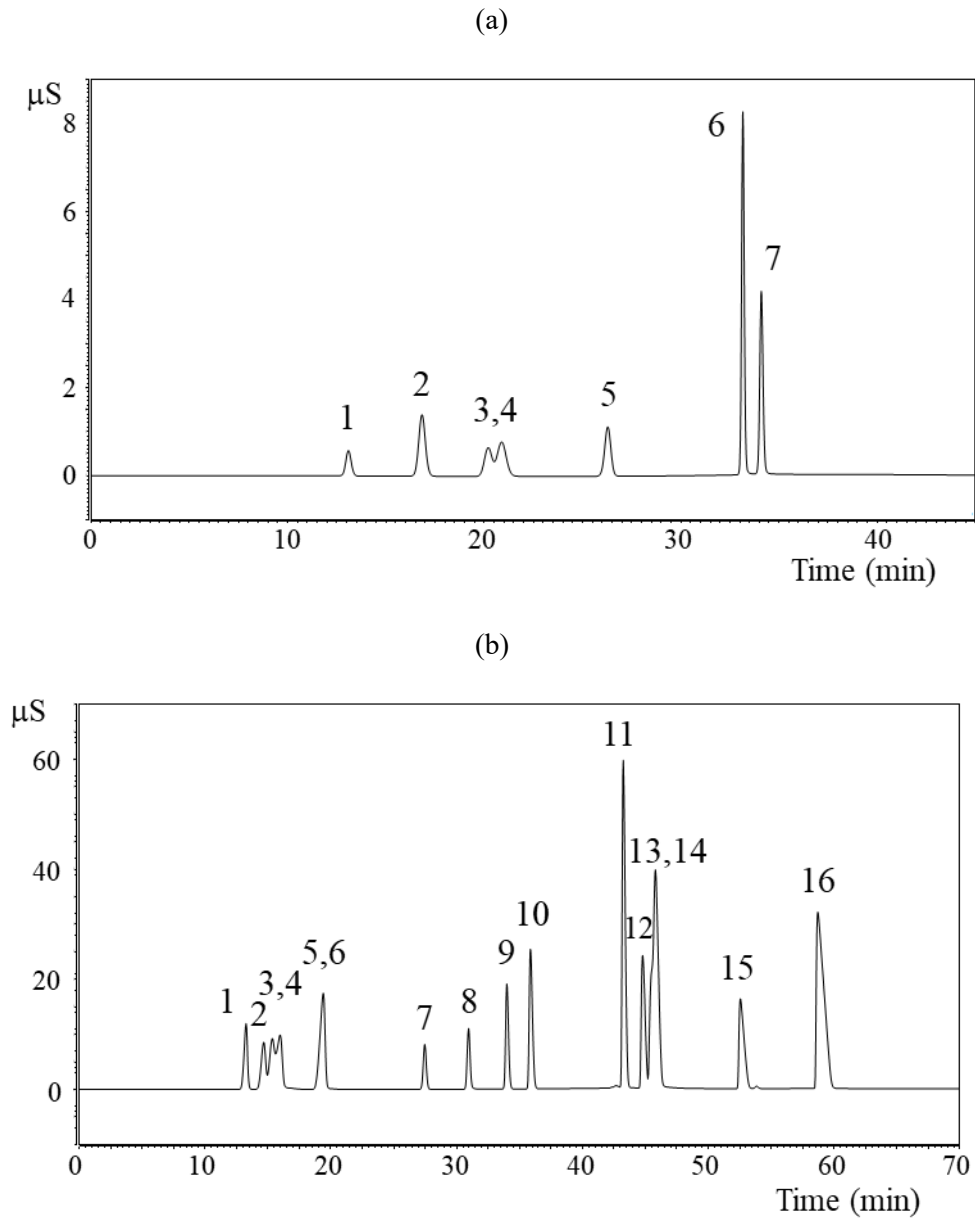


Fig. 1 最適条件におけるクロマトグラム (各標準物質の濃度は括弧内)

(a) 陽イオン分析 [Peak 1:  $\text{Li}^+$  (0.25 mg/L), 2:  $\text{Na}^+$  (1), 3:  $\text{NH}_4^+$  (1), 4: MEA (5), 5:  $\text{K}^+$  (2.5), 6:  $\text{Mg}^{2+}$  (2.5), 7:  $\text{Ca}^{2+}$  (2.5)]

(b) 陰イオン分析 [Peak 1:  $\text{F}^-$  (2), 2: Lac (10), 3: Gly (10), 4: AA (20), 5: Sul (10), 6: For (10), 7:  $\text{Cl}^-$  (2), 8:  $\text{NO}_2^-$  (10), 9:  $\text{Br}^-$  (10), 10:  $\text{NO}_3^-$  (10), 11:  $\text{SO}_4^{2-}$  (10), 12: Mal (30), 13: Suc (50), 14: Oxa (25), 15:  $\text{PO}_4^{2-}$  (20), 16: Cit (100)]



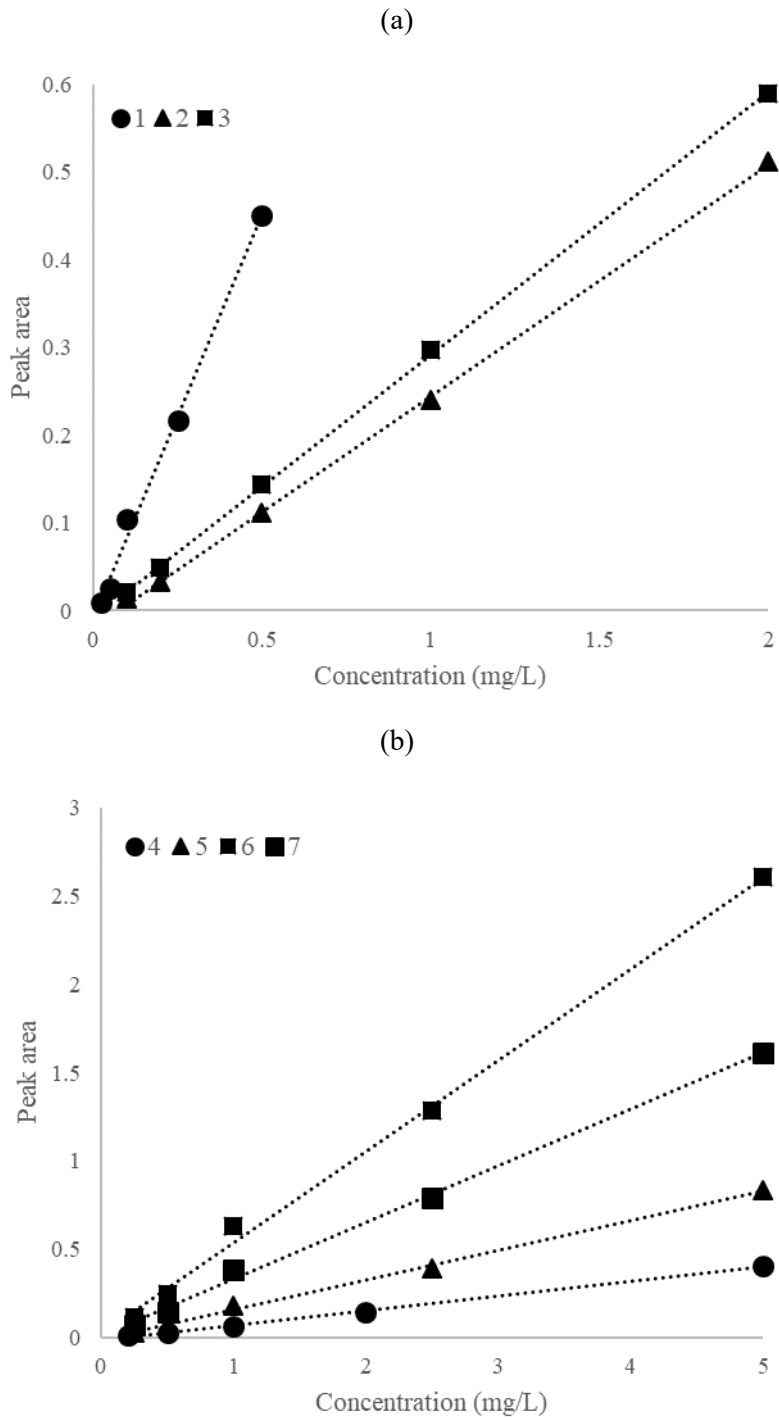


Fig. 2 陽イオン分析における検量線  
 (a) 1: Li<sup>+</sup>, 2: Na<sup>+</sup>, 3: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (b) 4: MEA, 5: K<sup>+</sup>, 6: Mg<sup>2+</sup>, 7: Ca<sup>2+</sup>

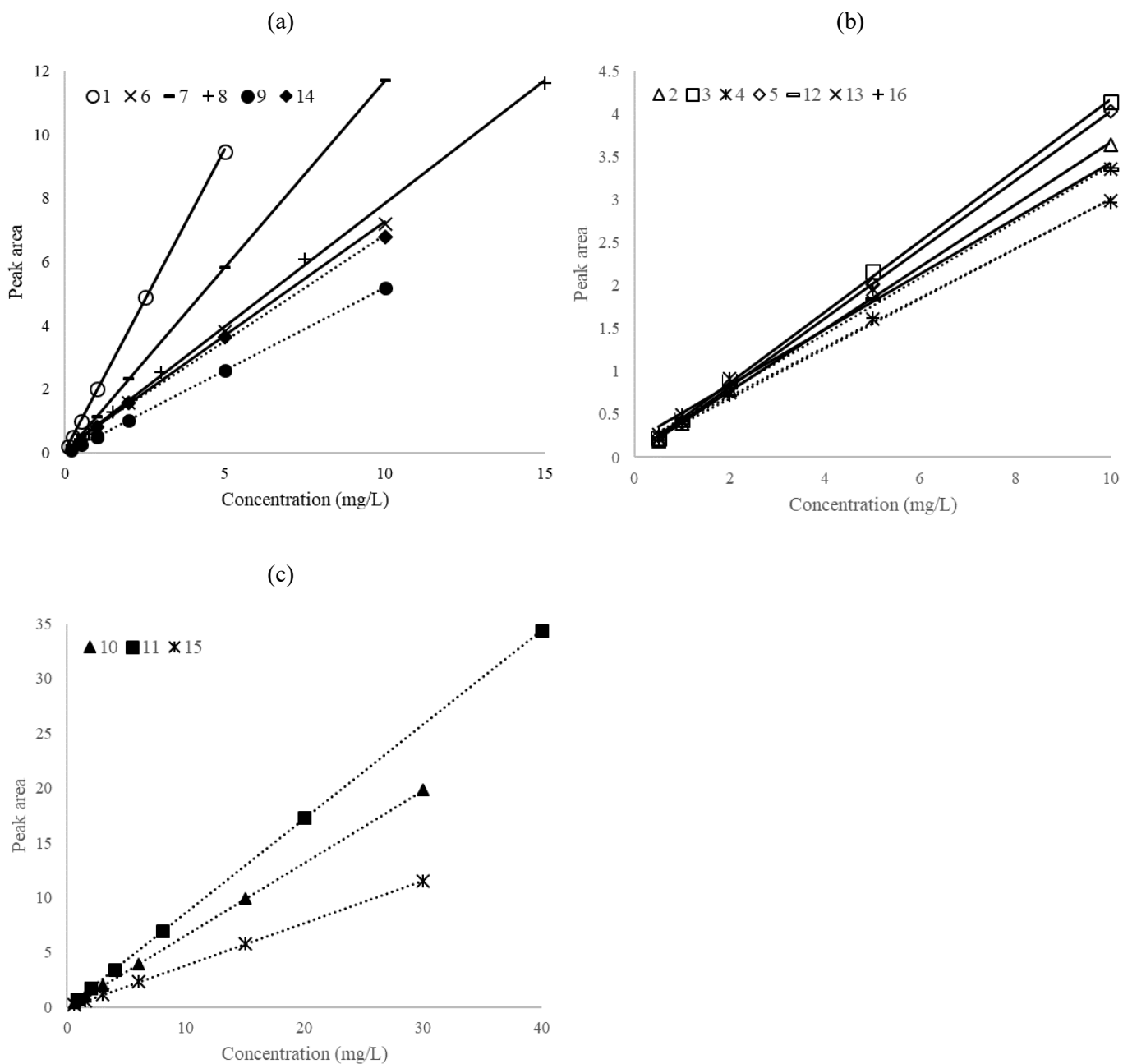


Fig. 3 陰イオン分析における検量線 (1-8: 実線、9-16: 破線)  
 (a) 1: F<sup>-</sup>, 6: For, 7: Cl<sup>-</sup>, 8: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 9: Br<sup>-</sup>,14: Oxa, (b) 2: Lac, 3: Gly, 4: AA, 5: Sul 12: Mal, 13:  
 Suc, 16: Cit, (c) 10: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 11: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 15: PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

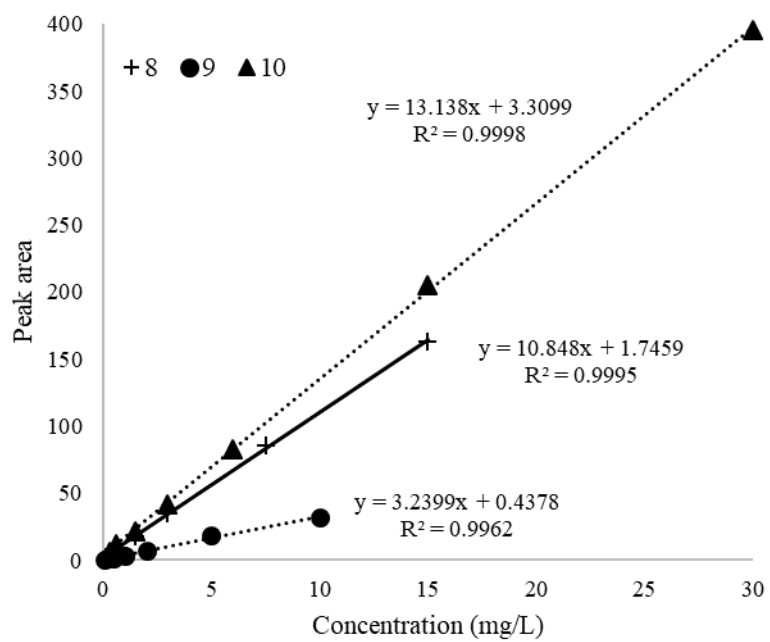
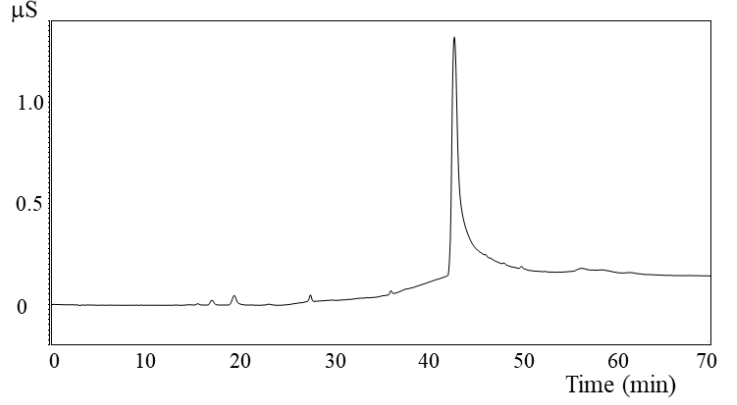
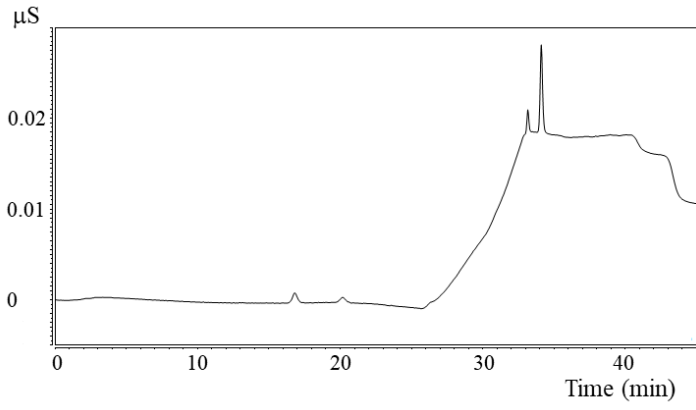


Fig. 4 紫外吸光光度における NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の検量線 (8: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 9: Br<sup>-</sup>, 10: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

(a)



(b)

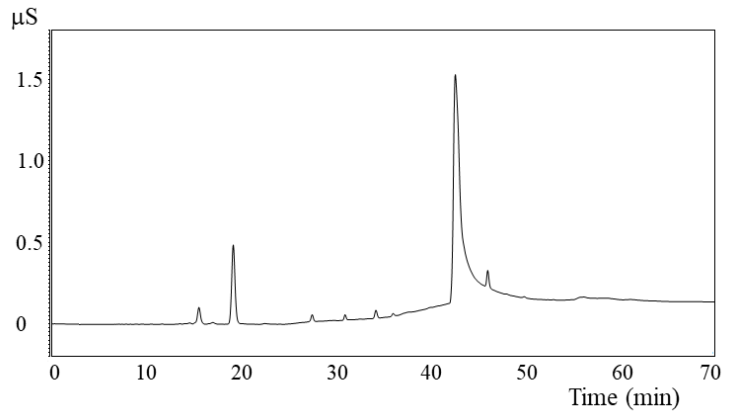
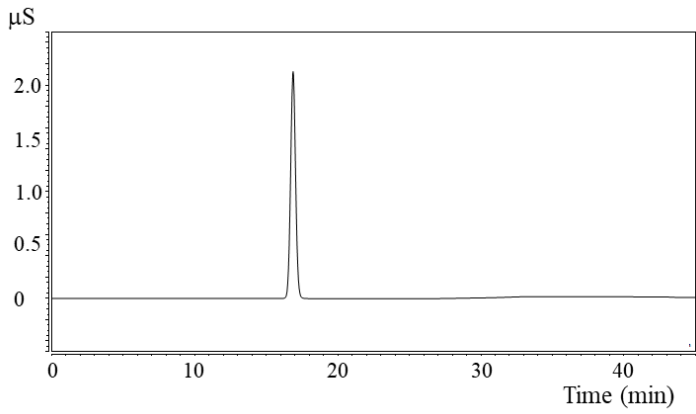
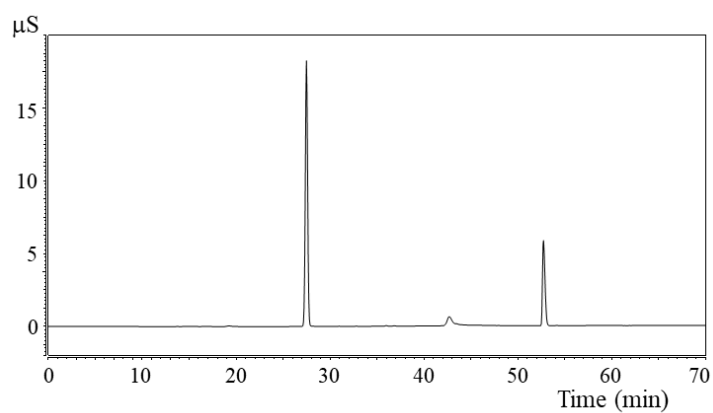
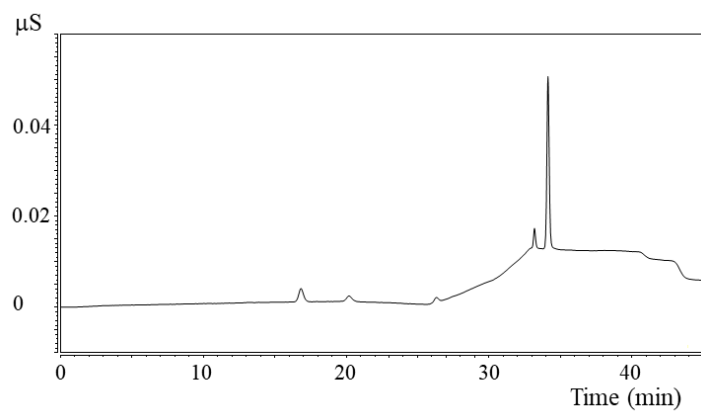


Fig. 5 (a) DISMIC および (b) OnGuard による空試験のクロマトグラム  
左: 陽イオン分析, 右: 陰イオン分析

(a)



(b)

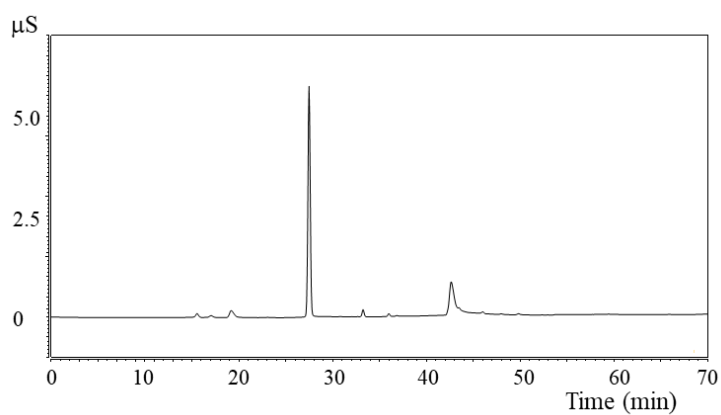
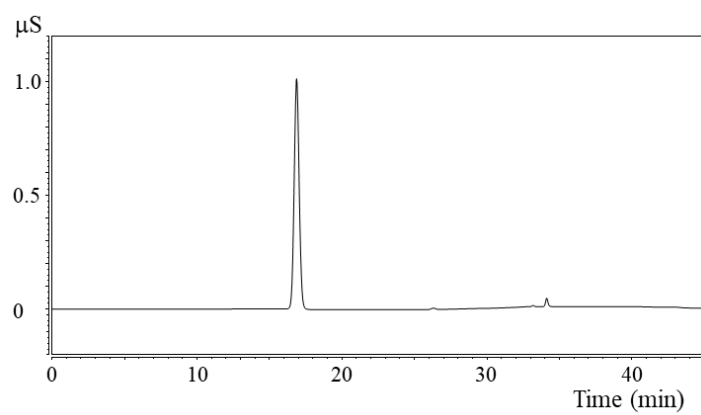


Fig. 6 (a) 製品 B および (b) 製品 E のクロマトグラム  
左: 陽イオン分析, 右: 陰イオン分析

Table 1 試験に供した市販洗浄剤

| 成分                             | 液性    | 用途           |
|--------------------------------|-------|--------------|
| A 塩酸 (9.5%)、界面活性剤、洗浄助剤         | 酸性    | トイレ洗浄剤       |
| B 塩化水素9.5% (w/v)、無機酸、界面活性剤     | 酸性    | 住宅用トイレ洗浄剤    |
| C 塩化水素9.5% (w/v)、無機酸、界面活性剤     | 酸性    | 業務用トイレ洗浄剤    |
| D 水酸化ナトリウム (2%)、次亜塩素酸塩、界面活性剤   | アルカリ性 | 排水口・排水パイプ洗浄剤 |
| E 界面活性剤、水酸化ナトリウム (1.4%)、次亜塩素酸塩 | アルカリ性 | トイレ洗浄剤       |

Table 2 滴定法における酸・塩基消費量および pH メーターによる pH 測定

|   | Titration (n=3)                     |      |      |         | pH meter |
|---|-------------------------------------|------|------|---------|----------|
|   | NaOH or HCl consumption volume (mL) |      |      |         |          |
|   | 1                                   | 2    | 3    | Average |          |
| A | 27.7                                | 27.7 | 27.7 | 27.7    | -0.40    |
| B | 42.1                                | 42.2 | 42.3 | 42.2    | -0.36    |
| C | 42.2                                | 42.4 | 42.4 | 42.3    | -0.38    |
| D | 12.7                                | 12.9 | 12.4 | 12.6    | 13.11    |
| E | 8.7                                 | 8.5  | 8.6  | 8.6     | 13.01    |

Table 3 (a) 最適分析条件, (b) 各測定対象イオン種の保持時間

(a)

|                    | Cation   | Anion  |
|--------------------|--|--|
| Instrument         | Integriion RFIC  | ICS-2100, VWD-IC   |
| Injection volume   | 25 $\mu$ L   | 100 $\mu$ L  |
| Eluent             | Methanesulfonic acid<br>3 mM (0-23 min), 3-30 mM (23-30 min),<br>30 mM (30-40 min) | Pottassium hydroxide<br>3 mM (0-21 min), 3-40 mM (21-50 min),<br>40-45 mM (50-55 min), 45 mM (55-70 min) |
| Flow rate          | 1 mL/min   | 1 mL/min   |
| Analytical column  | IonPac CS12A, 4 $\times$ 250 mm  | IonPac AS19, 4 $\times$ 250 mm   |
| Guard column       | IonPac CG12A, 4 $\times$ 50 mm   | IonPac AG19, 4 $\times$ 50 mm  |
| Column temperature | 35°C   | 35°C   |
| Detection          | Suppressed conductivity  | Suppressed conductivity, UV 210 nm   |
| Cell temperature   | 35°C   | 35°C   |

(b)

| Peak                 | Retention time (min)          |  |      |
|----------------------|-------------------------------|--|------|
| 1 Lithium            | Li <sup>+</sup>               |  | 13.1 |
| 2 Sodium             | Na <sup>+</sup>               |  | 16.8 |
| 3 Ammonium           | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  |  | 20.2 |
| 4 Monoethanol amine  | MEA                           |  | 20.9 |
| 5 Potassium          | K <sup>+</sup>                |  | 26.3 |
| 6 Magnesium          | Mg <sup>2+</sup>              |  | 33.2 |
| 7 Calcium            | Ca <sup>2+</sup>              |  | 34.1 |
| 1 Fluoride           | F <sup>-</sup>                |  | 13.3 |
| 2 Lactic acid        | Lac                           |  | 14.6 |
| 3 Glycolic acid      | Gly                           |  | 15.4 |
| 4 Acetic acid        | AA                            |  | 16.0 |
| 5 Amidosulfuric acid | Sul                           |  | 19.4 |
| 6 Formic acid        | For                           |  | 19.4 |
| 7 Chloride           | Cl <sup>-</sup>               |  | 27.5 |
| 8 Nitrite            | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  |  | 30.9 |
| 9 Bromide            | Br <sup>-</sup>               |  | 34.0 |
| 10 Nitrate           | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  |  | 35.9 |
| 11 Sulfate           | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |  | 43.2 |
| 12 Malic acid        | Mal                           |  | 44.8 |
| 13 Succinic acid     | Suc                           |  | 45.4 |
| 14 Oxalic acid       | Oxa                           |  | 45.8 |
| 15 Phosphate         | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |  | 52.5 |
| 16 Citric acid       | Cit                           |  | 58.7 |



Table 4 各測定対象イオン種の検出感度

| Peak |                    | Range<br>(mg/L) | Correlation<br>coefficient | RSD<br>(%, n=5) | LOD<br>( $\mu\text{g/L}$ ) | LOQ<br>( $\mu\text{g/L}$ ) |
|------|--------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|
| 1    | $\text{Li}^+$      | 0.025-0.5       | 0.998                      | 0.79            | 0.25                       | 0.84                       |
| 2    | $\text{Na}^+$      | 0.1-2           | 1.000                      | 0.80            | 0.34                       | 1.1                        |
| 3    | $\text{NH}_4^+$    | 0.1-2           | 1.000                      | 0.70            | 0.45                       | 1.5                        |
| 4    | MEA                | 0.2-5           | 0.999                      | 0.57            | 1.3                        | 4.3                        |
| 5    | $\text{K}^+$       | 0.25-5          | 0.999                      | 0.57            | 0.44                       | 1.5                        |
| 6    | $\text{Mg}^{2+}$   | 0.25-5          | 0.999                      | 0.75            | 0.62                       | 2.1                        |
| 7    | $\text{Ca}^{2+}$   | 0.25-5          | 0.999                      | 0.40            | 1.5                        | 4.9                        |
| 1    | $\text{F}^-$       | 0.1-5           | 1.000                      | 0.44            | 3.4                        | 11                         |
| 2    | Lac                | 0.5-10          | 1.000                      | 0.52            | 3.0                        | 9.9                        |
| 3    | Gly                | 0.5-10          | 1.000                      | 2.5             | 16                         | 52                         |
| 4    | AA                 | 0.5-10          | 0.997                      | 0.93            | 7.2                        | 24                         |
| 5    | Sul                | 0.5-10          | 1.000                      | 0.50            | 3.0                        | 9.8                        |
| 6    | For                | 0.5-10          | 1.000                      | 0.35            | 4.0                        | 13                         |
| 7    | $\text{Cl}^-$      | 0.2-10          | 1.000                      | 1.5             | 13                         | 45                         |
| 8    | $\text{NO}_2^-$    | 0.3-15          | 1.000                      | 0.12            | 1.2                        | 4.0                        |
| 9    | $\text{Br}^-$      | 0.2-10          | 1.000                      | 0.38            | 1.5                        | 4.8                        |
| 10   | $\text{NO}_3^-$    | 0.6-30          | 1.000                      | 1.2             | 18                         | 60                         |
| 11   | $\text{SO}_4^{2-}$ | 0.8-40          | 1.000                      | 0.52            | 14                         | 45                         |
| 12   | Mal                | 0.5-10          | 0.999                      | 0.66            | 4.4                        | 15                         |
| 13   | Suc                | 0.5-10          | 0.999                      | 1.8             | 12                         | 40                         |
| 14   | Oxa                | 0.5-10          | 0.999                      | 1.7             | 21                         | 69                         |
| 15   | $\text{PO}_4^{2-}$ | 0.6-30          | 1.000                      | 0.61            | 5.4                        | 18                         |
| 16   | Cit                | 0.5-10          | 0.999                      | 0.66            | 3.9                        | 13                         |

Table 5 10 mg/L における電気伝導度と紫外吸光光度の検出感度比較

| Peak                            | Peak area |                          | Ratio              |
|---------------------------------|-----------|--------------------------|--------------------|
|                                 | mAU*min   | $\mu\text{S}*\text{min}$ | mAU/ $\mu\text{S}$ |
| 8 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 160       | 12                       | 14                 |
| 9 Br <sup>-</sup>               | 32        | 5.2                      | 6.2                |
| 10 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 400       | 20                       | 20                 |

Table 6 2 濃度における精製水への添加回収試験

| Peak                             | Low                     |                 | High                    |                 |
|----------------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
|                                  | Concentration<br>(mg/L) | Recovery<br>(%) | Concentration<br>(mg/L) | Recovery<br>(%) |
| 1 Li <sup>+</sup>                | 0.05                    | 99.6            | 0.25                    | 101             |
| 2 Na <sup>+</sup>                | 0.2                     | 102             | 1                       | 100             |
| 3 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>   | 0.2                     | 100             | 1                       | 100             |
| 4 MEA                            | 1                       | 100             | 5                       | 100             |
| 5 K <sup>+</sup>                 | 0.5                     | 99.7            | 2.5                     | 99.2            |
| 6 Mg <sup>2+</sup>               | 0.5                     | 100             | 2.5                     | 99.2            |
| 7 Ca <sup>2+</sup>               | 0.5                     | 101             | 2.5                     | 99.9            |
| 1 F <sup>-</sup>                 | 0.5                     | 100             | 2.5                     | 100             |
| 2 Lac                            | 1                       | 101             | 5                       | 100             |
| 3 Gly                            | 1                       | 99.6            | 5                       | 100             |
| 4 AA                             | 1                       | 102             | 5                       | 100             |
| 5 Sul                            | 1                       | 117             | 5                       | 102             |
| 6 For                            | 1                       | 101             | 5                       | 100             |
| 7 Cl <sup>-</sup>                | 1                       | 103             | 5                       | 100             |
| 8 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | 1.5                     | 100             | 7.5                     | 99.7            |
| 9 Br <sup>-</sup>                | 1                       | 99.9            | 5                       | 100             |
| 10 NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 3                       | 102             | 15                      | 100             |
| 11 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 4                       | 96.5            | 20                      | 99.2            |
| 12 Mal                           | 1                       | 99.6            | 5                       | 99.6            |
| 13 Suc                           | 1                       | 99.4            | 5                       | 99.9            |
| 14 Oxa                           | 1                       | 99.9            | 5                       | 99.7            |
| 15 PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 3                       | 104             | 15                      | 100             |
| 16 Cit                           | 1                       | 98.5            | 5                       | 99.5            |

Table 7 イオンクロマトグラフィーを用いた市販洗剤中のイオン種の定量

| Sample | Na <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|--------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| A      | 1.1             | 12              | ND                            |
| B      | ND              | 9.3             | 9.7                           |
| C      | ND              | 9.4             | 9.7                           |
| D      | 2.6             | 1.5             | ND                            |
| E      | 3.9             | 3.3             | ND                            |

Unit: w/v %, ND: Not detected