

厚生労働行政推進調査事業費補助金（化学物質リスク研究事業）  
分担研究年度終了報告書

ヘリウム不足に対応した有害物質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）

**研究要旨**

近年、世界的なヘリウムガスの供給不足により、ヘリウムをキャリアガスに用いるガスクロマトグラフィー（GC）は代替キャリアガスを用いた分析法開発が求められている。本研究では、家庭用品規制法において分析法に GC を採用しているアゾ化合物を対象とし、測定対象である特定芳香族アミン類 24 物質について、ヘリウム代替キャリアガスを用いた分析法を開発するため、代替キャリアガスとして水素および窒素の適用性について検討した。その結果、キャリアガスを変更しても、ヘリウムガスでの分析時に用いたカラム、ガス流量、オープン昇温条件等は変更することなく、十分な分離が得られた。感度については、ヘリウムおよび水素は同程度であったが、これらに比べて窒素使用時はいずれの物質でも感度が低く、1/300～1/100 程度であった。しかし、いずれのキャリアガスを用いても現行基準値（30 µg/g）を下回る濃度での定量が可能であり、対象製品の基準値の適合判定は可能であった。これらのことから、特定芳香族アミン類を生成するアゾ化合物の GC 分析に、ヘリウム代替キャリアガスとして水素もしくは窒素が利用可能であることが明らかになった。

**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）<sup>1)</sup>において基準が策定されている有害物質21物質群のうち、14物質群で試験法にガスクロマトグラフィー（GC）を採用している。GCはキャリアガスとしてヘリウムが汎用されているが、近年、ヘリウムの生産施設トラブルや需要の急増に伴う世界的な供給不安定化が深刻化しており、今後も安定的な入手が困難な状況になる可能性がある<sup>2,3)</sup>。そのため、家庭用品規制法においても、ヘリウム代替キャリアガスを用いた試験法の開発が求め

られている。このような背景から、本分担研究では家庭用品規制法において分析法に GCを採用している有害物質について、ヘリウム代替キャリアガスを用いた分析法の開発を目的としている。

今年度はアゾ化合物を対象に、測定対象である特定芳香族アミン類24物質および*p*-フェニルアゾアニリンから還元されて生成する可能性がある2物質の計26物質を対象とし（Table 1）、ヘリウム代替キャリアガスとして水素および窒素を用いたGC-MS試験法について検討した。

## B. 研究方法

### B.1 試薬および試料

26物質の標準物質の購入先はTable 1に示した通りである。希釈溶媒のメタノールはSigma-Aldrich社製の残留農薬・PCB分析用300倍濃縮検定品を、*tert*-ブチルメチルエーテル (MTBE) は関東化学株式会社製の残留農薬・PCB測定用300倍濃縮検定品を用いた。抽出に用いた水酸化ナトリウム、クエン酸一水和物および亜ジチオン酸ナトリウムはSigma-Aldrich社製試薬特級を、珪藻土カラムはVarian社製ChemElutを用いた。

### B.2 試料調製

#### B.2.1 標準溶液の調製

26物質はそれぞれ1000 mg/Lまたは100 mg/Lの濃度をメタノールで調製し、これらの混合溶液としてMTBEで0.01~10 mg/Lに希釈したものを検量線用標準溶液とした。また、内部標準物質 (Internal standard, IS) にはナフタレン-*d*<sub>8</sub>およびベンジジン-*d*<sub>8</sub>を用いた。それぞれ1000 mg/Lに調製し、これらの混合溶液として、それぞれ5 mg/Lまたはナフタレン-*d*<sub>8</sub> 5 mg/Lおよびベンジジン-*d*<sub>8</sub> 25 mg/LとなるようMTBEで希釈した。前者のIS混合溶液はヘリウムガスおよび水素ガス使用時、後者は窒素ガス使用時に用いた。

#### B.2.2 試料溶液の調製

既報<sup>4,5)</sup>において還元操作により特定芳香族アミン類が検出された繊維製品3製品および革製品2製品の計5製品について、現行の試験法<sup>6)</sup>に基づき珪藻土カラムを用いて抽出した。抽出方法はFig. 1に示す。最終定容は10 mLとし、この1 mLにIS混合溶液50

μLを添加したものを測定試料とした。

### B.3 装置

超音波処理はBranson社製Brasonic CPX5800H-J、加温はアズワン株式会社製ラコムエース HT-900を用いた。

GC-MSはアジレントテクノロジー株式会社製8890および5977Bを使用した。代替キャリアガスにはAIR TECH製超高純度水素ガス発生装置NM plusを用いて発生させた水素ガス並びに窒素ガス (純度99.9995%以上)を用いた。

### B.4 相対標準偏差および装置定量下限値の算出

特定芳香族アミン類24物質について、検量線最下点付近の濃度 (ヘリウムおよび水素は0.01 mg/L、窒素は0.1 mg/L) の5回繰り返し測定におけるISとの面積比の相対標準偏差 (Relative standard deviation, RSD) を併行精度とし、面積値の標準偏差 ( $\sigma$ ) より  $10\sigma$  を定量下限値 (Instrument Quantification Limit, IQL) として、各キャリアガスで比較した。アニリンおよび1,4-フェニレンジアミンの2物質はいずれのキャリアガスにおいても0.01 mg/Lの繰り返し測定の結果から算出した。

## C. 研究結果および考察

### C.1 キャリアガスの違いによるGC-MS分離条件の検討

#### C.1.1 ヘリウムガスを用いた最適条件の構築

アゾ化合物の試験法には、「原則として、次の条件で操作すべきであるが、使用する装置、カラム等により、クロマトグラム上で

物質のピークが重複しないような条件を適切に選択することが望ましい。」として、Table 2 に示した分析条件の概要および特定芳香族アミン類の保持時間が示されている。ただし、2-メチル-5-ニトロアニリンおよび2-メチル-4-(2-トリルアゾ)アニリンは、製品から抽出する際の還元処理により、それぞれ2,4-ジアミノトルエンおよび $\sigma$ トルイジンと別のアゾ化合物に変化するため (Fig. 2 (a))、定量イオンおよび保持時間は示されていない。また、*p*-フェニルアゾアニリンは還元されてアニリンおよび1,4-フェニレンジアミンが生成する可能性があるため (Fig. 2 (b))、これら2物質も測定対象としている。本研究では、特定芳香族アミン類24物質および生成する2物質の計26物質すべてを対象として、ヘリウムガスにおける最適条件を検討した。その結果、Table 3に示す分析条件を構築した。注入方法は通常のスプリットレスでも良好な感度が得られたが、パルスドスプリットレス (注入パルス圧170 kPa, 0.5 min) を用いると、低濃度または高濃度の測定でもスプリットレスと比較して最大で約2.7倍の感度 (2,4-ジアミノアニソール) が得られたため (Fig. 3)、ヘリウムガスにおける注入方法はパルスドスプリットレスを用いた。

### C.1.2 代替キャリアガスの適用

キャリアガスを水素および窒素に変更して、ヘリウムと同条件で分析した結果、ヘリウムガスでの分析時に用いたカラム、ガス流量、オープン昇温条件等は変更することなく、十分な分離が得られた (Fig. 4およびTable 4)。また、水素をキャリアガスとして用いた場合には、配管等に付着した汚れなどが還元作用により溶出することにより、

ベースラインが安定しない現象が報告されている<sup>7)</sup>が、本研究ではベースラインの上昇等、クロマトグラム上に測定の妨害となるような現象は確認されなかった。

水素ガスおよび窒素ガスにおいても注入方法をスプリットレスおよびパルスドスプリットレスで測定して比較したが、いずれもパルスドスプリットでの測定の方が選択イオンモニタリング (Selected Ion Monitoring, SIM) のピーク高さおよび面積は大きかった (Fig. 5)。ただし水素ガスについては、注入方法に関わらずピーク形状が全体的に若干テーリングしていたため、ガス流量を1.0、1.2、1.5、1.7、2.0 mL/min と上げた条件で分析したが、ピーク形状は改善されなかった (Fig. 6)。

### C.1.3 トルイジンの異性体の分離

トルイジンはオルト (*o*)、メタ (*m*)、パラ (*p*) の3種類の異性体があるが、特定芳香族アミン類として測定対象とされているのは $\sigma$ トルイジンのみである。しかし、製品中に同時に異性体が検出される可能性もあり、誤同定を避けるため、各キャリアガスにおける分離を確認した。その結果、いずれのキャリアガスを用いても3つのピークは完全には分離しないが、わずかに保持時間がずれるため、同定は可能であった (Fig. 7)。

## C.2 キャリアガスの違いによる検量線および装置感度の比較

### C.2.1 検量線

本条件を用いて、特定芳香族アミン類24物質について0.01~10 mg/Lで検量線を作成した結果、ヘリウムガスでは相関係数 (*r*) が0.987~1.00と概ね良好な直線性が得られた。ただし、10 mg/Lの濃度においてピーク

ク強度がサチュレーションを起こす物質があったため、その場合は検量線範囲から除外し、0.01~6 mg/Lとした (Fig. 8)。水素ガスにおいては、ピーク面積はヘリウムでの分析時と同程度であり、概ね0.01~6 mg/Lの範囲で $r$ が0.993~1.00と良好な直線性が得られた (Fig. 9)。窒素ガスにおいてはすべての化合物でピーク面積の減少がみられた。例として、 $\sigma$ -トルイジン、2,4-ジアミノトルエン、ベンジジンの3 mg/LにおけるS/N比 (ベースラインノイズに対するシグナルの強度比)、SIMのピーク面積、ピーク面積比をTable 5に示す。窒素ガスでの分析時はヘリウムおよび水素に比べてピーク面積は1/300~1/100程度であったが、0.1~3 mg/Lの5点以上を含む範囲で $r$ が0.984~1.00と概ね良好な直線性が得られた (Fig. 10)。アニリンおよび1,4-フェニレンジアミンについても各キャリアガスにおける検量線を作成した結果、すべて0.01~10 mg/Lの範囲で $r$ が0.993以上で良好な直線性が得られた (Fig. 11)。

### C.2.2 併行精度および装置感度

特定芳香族アミン類24物質について、低濃度標準溶液の繰り返し分析から併行精度 (RSD, %) を算出した結果、ヘリウムは3.2~15%とすべての化合物で15%以内、水素はヘリウムに比べるとばらつく傾向はあるが、2.7~24%とすべて25%以内であった (Table 6)。窒素は最もばらついており概ね10~30%であった。

各キャリアガスのIQLは、24物質すべてで窒素ガス使用時が最も高く、ヘリウムは0.0021~0.012 mg/L、水素は0.0018~0.036 mg/L (ヘリウムと比較して0.16~13倍)、窒素は0.13~0.87 mg/L (同: 25~220倍)

であった。窒素ガス使用時の感度低下に注意は必要であるが、いずれのキャリアガスを用いても現行の基準値 (製品濃度: 30 mg/g, 試料溶液濃度 3 mg/L) を下回る濃度域において分析が可能であった。

### C.2.3 マススペクトルパターン

ヘリウムガスおよび水素ガスにおける特定芳香族アミン類24物質のマススペクトルをそれぞれFig. 12およびFig. 13に、アニリンおよび1,4-フェニレンジアミンの2物質のマススペクトルをFig. 14に示す。(8) 4-クロロ- $\sigma$ -トルイジンおよび(12) 2-メチル-5-ニトロアニリン以外はヘリウムガスおよび水素ガスで同じマススペクトルパターンであった。(8) 4-クロロ- $\sigma$ -トルイジンは $m/z$  106と141のフラグメントイオンのピーク強度の比率が異なっており、ヘリウムガス使用時は $m/z$  106と141は同程度の強度であったが、水素ガス使用時は $m/z$  106の方が大きかった。一方で、(12) 2-メチル-5-ニトロアニリンは、ヘリウムガス使用時には $m/z$  121および122のフラグメントイオンピークはほとんど見られなかったが、水素ガス使用時にはメインのフラグメントイオンピークとなっているため、ヘリウムガスと水素ガスでは分子の開裂が異なることが分かった。

窒素ガスにおけるマススペクトルは測定対象である26物質すべてでFig. 14に示すように、全体のノイズが多くベースが高いスペクトルを示し、主なフラグメントイオンは観察できるが明瞭ではなかった。これは真空度が低いために感度が悪くなっていると推察されたため、窒素ガスの流量を1.0 mL/min (真空度  $5.89 \times 10^{-5}$  Pa、線速度 38.159 cm/sec) から0.8 mL/min ( $4.84 \times 10^{-5}$  Pa、34.131 cm/sec)、0.5 mL/min ( $3.09 \times$

10<sup>-5</sup> Pa、26.983 cm/sec) と段階的に下げて測定した。その結果、ガス流量を変更した際の (8) 4-クロロ-*o*-トルイジン、(13) 4-アミノビフェニルおよび (20) 3,3'-ジメチルベンジジンのマススペクトルの比較をFig. 15に示した通り、ガス流量を下げた方がマススペクトルのベースが下がり、フラグメントイオンが明瞭になることがわかった。一方で、窒素のガス流量を変更した際のクロマトグラムは、(1) *o*-トルイジンのピークが0.5 mL/minでは消失し、(8) 4-クロロ-*o*-トルイジンのピークが溶出した (1 mL/minのクロマトグラムの約14分) 後は、感度が改善され、ピークがシャープになることが分かった (Fig. 16)。Table 7 に (8) 4-クロロ-*o*-トルイジン、(13) 4-アミノビフェニルおよび (20) 3,3'-ジメチルベンジジンのS/N比、ピーク面積およびピーク面積比の比較を示す。(8) 4-クロロ-*o*-トルイジンでは流量0.8 mL/minの時のピークが最も大きく、それ以降に溶出される(13) 4-アミノビフェニルおよび (20) 3,3'-ジメチルベンジジンは0.5 mL/minの方が感度よく測定できることが分かった。これらの結果から、窒素ガスを使用する場合、ガス流量変更による感度の増減は化合物によって挙動が異なることが明らかとなった。そのため、窒素ガス使用時は現行の試験法条件の流量 (1 mL/min) で測定し、必要に応じてガス流量の調整を行うことが望ましいと考えられた。

### C.3 繊維製品および革製品の定量

既報<sup>4,5)</sup>において還元操作により特定芳香族アミン類が検出された繊維製品3製品および革製品2製品の計5製品をFig. 1およびFig. 2に基づいて抽出して定量した結果、

24物質中6物質が検出され、ヘリウム、水素、窒素いずれのキャリアガスを用いても同等の定量結果となった。また、基準値を超えた化合物も同じであった (Table 8)。さらに、既報で基準値を超過した試料および化合物については、本研究でも同等の結果が得られていることから、キャリアガスを変更しても、基準値の判定が可能であることが明らかになった。

### D. 結論

家庭用品規制法において指定されているアゾ化合物のGC-MS分析について、ヘリウム代替キャリアガスとして、水素および窒素の適用性について検討した。その結果、いずれのキャリアガスを用いてもカラム、ガス流量、オープン昇温条件等を変更することなく十分な分離が得られた。また、現行の基準値である30 µg/gを下回る濃度での定量が可能であったため、対象製品の基準値の適合判定が可能であった。以上のことから、繊維製品および革製品中のアゾ化合物試験における特定芳香族アミン類のGC-MS分析に、ヘリウムの代替キャリアガスとして水素もしくは窒素が利用可能であることが明らかになった。

### E. 参考文献

- 1) 昭和四十八年法律第百十二号: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律
- 2) 大家泉: ヘリウム需要の見通し, 高圧力の科学と技術, **22**, 185-190, 2012.
- 3) 小泉善樹: ヘリウムの世界需給と日本の調達見通し, 2019年度ISSPワークショップ「ヘリウム危機の現状と今後の課

題」, <https://yamashita.issp.u-tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/koizumipp.pdf>, cited March 1st, 2022.

- 4) Kawakami T, Isama K, Nishimura T: Survey of primary aromatic amines originating from azo dyes in commercial textile products in direct contact with skin and in commercial leather products in Japan. *Journal of Environmental Chemistry*, 22(4), 197-204 (2012).
- 5) Kawakami T, Isama K, Nakashima H, Tsuchiya T, Matsuoka A: Analysis of primary aromatic amines originated from azo dyes in commercial textile products in Japan. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45, 1281-1295 (2010).
- 6) 昭和四十九年厚生省令第三十四号: 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別表第1 (第1条関係)
- 7) 西以和貴・上村仁・河上強志: ヘリウムガス不足に対応した繊維製品中防虫加工剤の分析法, *神奈川衛研報告*. 50, 15-20, 2020.

## F. 研究発表

### F.1. 論文発表

- 1) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明: イオンクロマトグラフィーを用いた家庭用洗剤中の酸およびアルカリのイオン種確認方法に関する検討, *国立医薬品食品衛生研究所報告*, 139, 51-58 (2021)

### F.2. 学会発表

- 1) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明: 家庭用品規制法におけるヘリウム不足に対

応したエアゾル製品中の溶剤の試験法に関する検討, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会 (2021.11)

- 2) 田原麻衣子・河上強志・五十嵐良明: イオンクロマトグラフィーを用いた家庭用洗剤中の酸およびアルカリのイオン種確認方法, 第 58 回全国衛生化学技術協議会年会 (2021.11)

## G. 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

Table 1 測定対象物質の概要

	Compounds	CAS No.	Molecular mass	Molecular formula	Supplier*
1	<i>o</i> -Toluidine	95-53-4	107.16	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	W
2	2,4-Dimethylaniline	95-68-1	121.18	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	T
3	2,6-Dimethylaniline	87-62-7	121.18	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	T
4	<i>o</i> -Anisidine	90-04-0	123.16	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> NO	W
5	4-Chloroaniline	106-47-8	127.57	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN	A
6	2-Methoxy-5-methylaniline	120-71-8	137.18	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO	W
7	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7	135.21	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	A
8	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	95-69-2	141.60	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ClN	S
9	2,4-Diaminotoluene	95-80-7	122.17	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	T
10	2,4-Diaminoanisole	615-05-4	138.17	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	W
11	2-Naphthylamine	91-59-8	143.18	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	S
12	2-Methyl-5-nitroaniline	99-55-8	152.15	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S
13	4-Aminobiphenyl	92-67-1	169.22	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	S
14	<i>p</i> -Phenylazoaniline	60-09-3	197.24	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	F
15	4,4'-Diaminodiphenylether	101-80-4	200.24	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	S
16	4,4'-Methylenedianiline	101-77-9	198.27	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	W
17	Benzidine	92-87-5	184.24	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	S
18	2-Methyl-4-(2-tolylazo)aniline	97-56-3	225.29	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	S
19	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	838-88-0	226.32	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	S
20	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7	212.29	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	A
21	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	139-65-1	216.30	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	W
22	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	101-14-4	267.15	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	S
23	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	253.13	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	A
24	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4	244.29	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	W
14-1	Aniline	62-53-3	93.13	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	W
14-2	1,4-Phenylenediamine	106-50-3	108.14	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	W

\* W: Wako Pure Chemical Industries, Ltd., T: Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.,

A: AccuStandard Inc., S: Sigma-Aldrich, F: Fulka.

Table 2 試験法に示されている GC-MS 分析条件

Column	35% Phenyl methyl polysiloxane (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 mm)		
Column temperature	55°C (5 min) → 15°C/min → 230°C → 5°C/min → 290°C → 20°C/min → 310°C (5 min)		
Carrier gas	Helium		
Injection mode	Splitless or Split		
Inlet temperature	250°C		
Quantitative mode	Selected ion monitoring (SIM)		
SIM monitor ion ( <i>m/z</i> )	Table below		
Internal standard material	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub> , Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub> , Anthracene- <i>d</i> <sub>10</sub>		
	Compounds	<i>m/z</i>	Retention time (Rt, min)
1	<i>o</i> -Toluidine	106	10-11
2	2,4-Dimethylaniline	121	11-12
3	2,6-Dimethylaniline	121	11-12
4	<i>o</i> -Anisidine	123	11.5-12.5
5	4-Chloroaniline	127	12-13
6	2-Methoxy-5-methylaniline	137	12.5-13.5
7	2,4,5-Trimethylaniline	120	12.5-13.5
8	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	141	13-14
9	2,4-Diaminotoluene	121	14-15
10	2,4-Diaminoanisole	123	15-16
11	2-Naphthylamine	115	15.5-16.5
12	2-Methyl-5-nitroaniline	—	—
13	4-Aminobiphenyl	169	17-18
14	<i>p</i> -Phenylazoaniline	197	21-22
15	4,4'-Diaminodiphenylether	200	22-23
16	4,4'-Methylenedianiline	198	22-23
17	Benzidine	184	22-23
18	2-Methyl-4-(2-tolylazo)aniline	—	—
19	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	226	24-25
20	3,3'-Dimethylbenzidine	212	24.5-25.5
21	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	216	26-27
22	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	266	26.5-27.5
23	3,3'-Dichlorobenzidine	252	26.5-27.5
24	3,3'-Dimethoxybenzidine	244	26.5-27.5
14-1	Aniline	93	9-10
14-2	1,4-Phenylenediamine	108	13-14



Table 3 本研究における GC-MS 分析条件

Instrument	8890 GC System, 5977B GC/MSD, Agilent		
Column	DB-35MS, Agilent (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 mm)		
Column temperature	55°C (5 min) → 15°C/min → 230°C → 5°C/min → 290°C → 20°C/min → 310°C (5 min)		
Carrier gas	Helium, Constant flow 1 mL/min		
Injection mode	Pulsed splitless		
Inlet temperature	250°C		
MS transferline temperature	250°C		
Ion source temperature	230°C		
Ionization	Electron Ionization, 70 eV		
Scan range ( <i>m/z</i> )	60-300		
Quantitative mode	Selected ion monitoring (SIM)		
SIM monitor ion ( <i>m/z</i> )	Table below		

	Compounds	<i>m/z</i>	Internal standard (IS)
1	<i>o</i> -Toluidine	106	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
2	2,4-Dimethylaniline	121	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
3	2,6-Dimethylaniline	121	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
4	<i>o</i> -Anisidine	123	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
5	4-Chloroaniline	127	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
6	2-Methoxy-5-methylaniline	137	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
7	2,4,5-Trimethylaniline	120	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
8	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	141	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
9	2,4-Diaminotoluene	121	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
10	2,4-Diaminoanisole	123	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
11	2-Naphthylamine	115	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
12	2-Methyl-5-nitroaniline	152	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
13	4-Aminobiphenyl	169	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
14	<i>p</i> -Phenylazoaniline	197	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
15	4,4'-Diaminodiphenylether	200	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
16	4,4'-Methylenedianiline	198	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
17	Benzidine	184	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
18	2-Methyl-4-(2-tolylazo)aniline	225	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
19	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	226	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
20	3,3'-Dimethylbenzidine	212	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
21	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	216	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
22	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	266	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
23	3,3'-Dichlorobenzidine	252	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
24	3,3'-Dimethoxybenzidine	244	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>
14-1	Aniline	93	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>
14-2	1,4-Phenylenediamine	108	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>

Table 4 試験法および各キャリアガスにおける保持時間の比較

	Compounds	Rt (min)			
		Official Method	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	<i>o</i> -Toluidine	10-11	10.77	9.75	10.66
2	2,4-Dimethylaniline	11-12	11.83	10.83	11.70
3	2,6-Dimethylaniline	11-12	11.88	10.87	11.76
4	<i>o</i> -Anisidine	11.5-12.5	12.13	11.13	12.01
5	4-Chloroaniline	12-13	12.50	11.49	12.37
6	2-Methoxy-5-methylaniline	12.5-13.5	13.09	12.09	12.96
7	2,4,5-Trimethylaniline	12.5-13.5	13.14	12.13	13.02
8	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	13-14	13.49	12.48	13.38
9	2,4-Diaminotoluene	14-15	14.68	13.66	14.57
10	2,4-Diaminoanisole	15-16	15.54	14.51	15.43
11	2-Naphthylamine	15.5-16.5	16.19	15.13	16.06
12	2-Methyl-5-nitroaniline	—	16.67	15.63	16.57
13	4-Aminobiphenyl	17-18	17.83	16.69	17.71
14	<i>p</i> -Phenylazoaniline	21-22	21.58	19.91	21.43
15	4,4'-Diaminodiphenylether	22-23	22.41	20.65	22.24
16	4,4'-Methylenedianiline	22-23	22.54	20.76	22.37
17	Benzidine	22-23	22.66	20.86	22.49
18	2-Methyl-4-(2-tolylazo)aniline	—	23.67	21.78	23.49
19	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	24-25	24.67	22.72	24.49
20	3,3'-Dimethylbenzidine	24.5-25.5	25.08	23.08	24.90
21	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	26-27	26.58	24.45	26.40
22	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	26.5-27.5	27.16	25.02	26.98
23	3,3'-Dichlorobenzidine	26.5-27.5	27.17	25.02	26.99
24	3,3'-Dimethoxybenzidine	26.5-27.5	27.34	25.24	27.16
14-1	Aniline	9-10	9.48	8.38	9.34
14-2	1,4-Phenylenediamine	13-14	13.46	12.45	13.35
IS-1	Naphthalene- <i>d</i> <sub>8</sub>	—	11.98	10.94	11.86
IS-2	Benzidine- <i>d</i> <sub>8</sub>	—	22.61	20.81	22.45

Table 5 各キャリアガスにおける *o*-トルイジン、2,4-ジアミノトルエンおよびベンジジンの 3 mg/L での S/N 比、ピーク面積およびピーク面積比の比較

Compounds		Rt (min)	S/N ratio	Peak area (PA)	PA ratio
1 <i>o</i> -Toluidine	He	10.78	96625	304195	1.0
	H <sub>2</sub>	9.74	42723	586283	1.9
	N <sub>2</sub>	10.65	170	2372	0.0078
9 2,4-Diaminotoluene	He	14.68	101317	376632	1.0
	H <sub>2</sub>	13.66	25099	344427	0.91
	N <sub>2</sub>	14.56	83	1134	0.0030
17 Benzidine	He	22.65	233038	866287	1.0
	H <sub>2</sub>	20.85	44435	517310	0.60
	N <sub>2</sub>	22.49	179	2497	0.0029

Table 6 各キヤリアガスにおけるRSDおよびIQLの比較








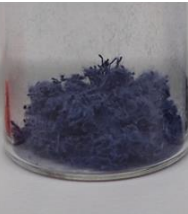


	Compounds	He			H <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>			
		RSD <sup>a)</sup>	IQL <sup>b)</sup>	RSD	IQL	RSD	IQL	Ratio <sup>c)</sup>	RSD	IQL	Ratio
1	<i>o</i> -Toluidine	8.5	0.011	13	0.018	1.7	19	0.27	25		
2	2,4-Dimethylaniline	3.3	0.0052	6.2	0.0091	1.8	22	0.21	40		
3	2,6-Dimethylaniline	3.2	0.0030	4.6	0.0040	1.3	19	0.13	44		
4	<i>o</i> -Anisidine	3.5	0.0029	6.4	0.0029	0.99	13	0.26	88		
5	4-Chloroaniline	3.9	0.0046	2.7	0.0025	0.54	23	0.22	48		
6	2-Methoxy-5-methylaniline	5.7	0.0033	5.0	0.0018	0.54	23	0.73	220		
7	2,4,5-Trimethylaniline	5.6	0.0075	7.8	0.0081	1.1	12	0.25	34		
8	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	5.3	0.0043	7.3	0.0044	1.0	16	0.14	33		
9	2,4-Diaminotoluene	10	0.0084	17	0.0064	0.76	18	0.44	52		
10	2,4-Diaminoanisole	15	0.012	13	0.0020	0.16	12	0.87	71		
11	2-Naphthylamine	9.1	0.0089	18	0.0098	1.1	21	0.62	70		
12	2-Methyl-5-nitroaniline	10	0.0033	16	0.0061	1.9	19	0.46	140		
13	4-Aminobiphenyl	6.7	0.0063	6.7	0.0035	0.55	20	0.25	39		
14	<i>p</i> -Phenyldiamine	3.9	0.0021	19	0.027	13	24	0.23	110		
15	4,4'-Diaminodiphenylether	3.4	0.0035	15	0.0073	2.1	16	0.31	88		
16	4,4'-Methylenedianiline	4.8	0.0038	24	0.017	4.5	30	0.41	110		
17	Benzidine	3.4	0.0035	17	0.014	4.0	22	0.25	70		
18	2-Methyl-4-(2-tolylazo)aniline	11	0.0050	20	0.026	5.3	31	0.26	51		
19	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	4.7	0.0086	18	0.036	4.2	27	0.43	51		
20	3,3'-Dimethylbenzidine	3.6	0.0059	3.0	0.0044	0.74	9.5	0.16	27		
21	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	5.2	0.0043	7.0	0.0035	0.80	24	0.41	96		
22	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	8.4	0.0053	17	0.010	1.9	25	0.52	98		
23	3,3'-Dichlorobenzidine	4.8	0.0028	9.5	0.0068	2.4	27	0.26	93		
24	3,3'-Dimethoxybenzidine	5.5	0.0044	22	0.0080	1.8	23	0.39	89		
14-1	Aniline	13	0.011	17	0.018	1.7	7.5	0.0075	0.71		
14-2	1,4-Phenylenediamine	12	0.0024	16	0.0013	0.057	13	0.072	31		

<sup>a)</sup>RSD: Relative standard deviation (%), n=5), <sup>b)</sup>IQL: Instrument Quantification Limit (%), n=5), <sup>c)</sup>Ratio of He IQL to 1

Table 7 窒素のガス流量変更に伴う (8) 4-クロロ-*o*-トルイジン、  
 (13) 4-アミノビフェニルおよび (20) 3,3'-ジメチルベンジジンの  
 10 mg/L での S/N 比、ピーク面積およびピーク面積比の比較

Compounds	Flow rate (mL/min)	Rt (min)	S/N ratio	Peak area (PA)	PA ratio
8 4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	1.0	13.38	3475	26770	1.0
	0.8	13.69	6641	29485	1.1
	0.5	14.41	2876	10142	0.38
13 4-Aminobiphenyl	1.0	17.71	892	6875	1.0
	0.8	18.11	2251	9992	1.5
	0.5	19.02	3452	12172	1.8
20 3,3'-Dimethylbenzidine	1.0	24.90	1883	14505	1.0
	0.8	25.60	4151	18431	1.3
	0.5	27.03	7886	27810	1.9

Table 8 実試料の定量結果の比較

	A	B	C	D	E
試料色	赤	朱	藍	濃紺	群青色
試料表面					
細切試料					
本研究 3 µg/g 以上検出	2,4-Diamino -toluene	Benzidine	Benzidine	Benzidine	<i>o</i> -Toluidine
〔単位〕 µg/g	He: 340	860	1400	110	270
	H <sub>2</sub> : 390	900	1200	150	240
	N <sub>2</sub> : 400	580	860	120	380
	2,4-Diamino -anisole	4-Amino -biphenyl	4-Amino -biphenyl	3,3'-Dimethyl -benzidine	3,3'-Dimethyl -benzidine
	He: 85	6.1	26	14	51
	H <sub>2</sub> : 110	3.9	26	14	45
	N <sub>2</sub> : 72	3.7	22	16	40
	<i>o</i> -Toluidine	2,4-Diamino -anisole	—	3,3'-Dimethoxy -benzidine	—
*3 µg/g未満 であるが 比較として 参考に記載	He: 16	4.5	—	25	—
	H <sub>2</sub> : 8.7	2.2*	—	22	—
	N <sub>2</sub> : 17	4.9	—	28	—
既報 30 µg/g 以上検出	2,4-Diamino -toluene	Benzidine	Benzidine	Benzidine	<i>o</i> -Toluidine
3 µg/g 以上検出	2,4-Diamino -anisole <i>o</i> -Toluidine	3,3'-Dimethyl -benzidine	4-Amino -biphenyl	3,3'-Dimethyl -benzidine 3,3'-Dimethoxy -benzidine	—

(a)

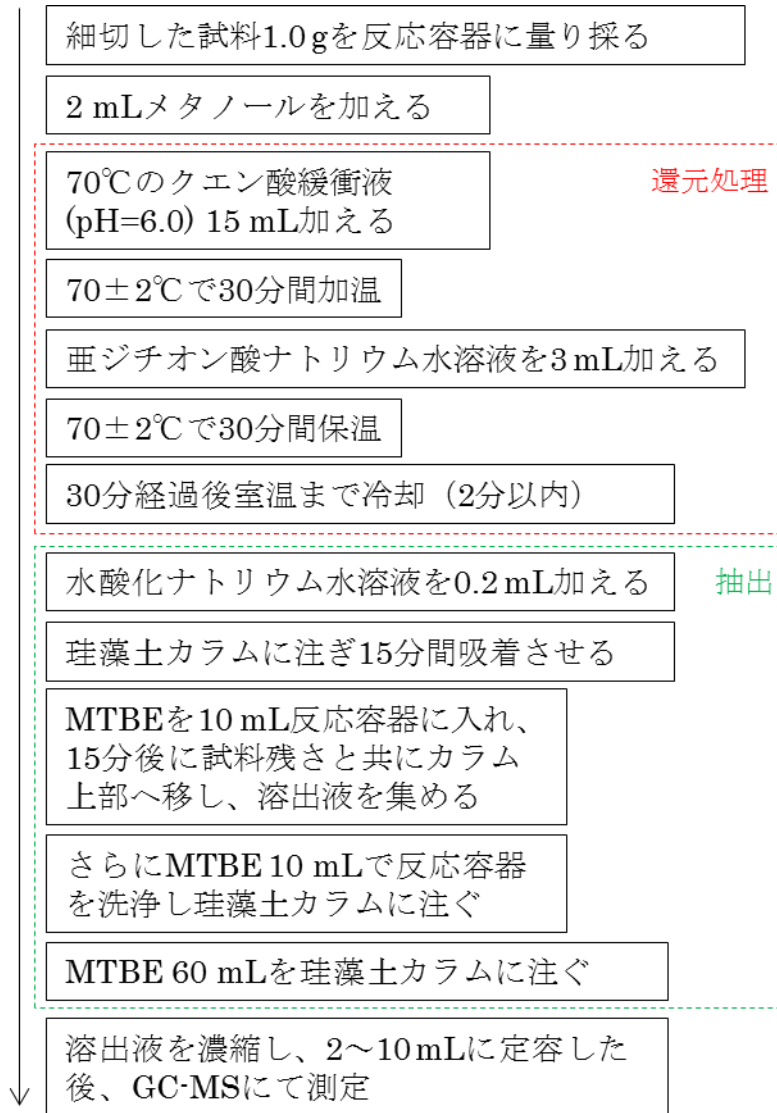


Fig. 1 (a) 繊維製品および (b) 革製品からの抽出工程

(b)

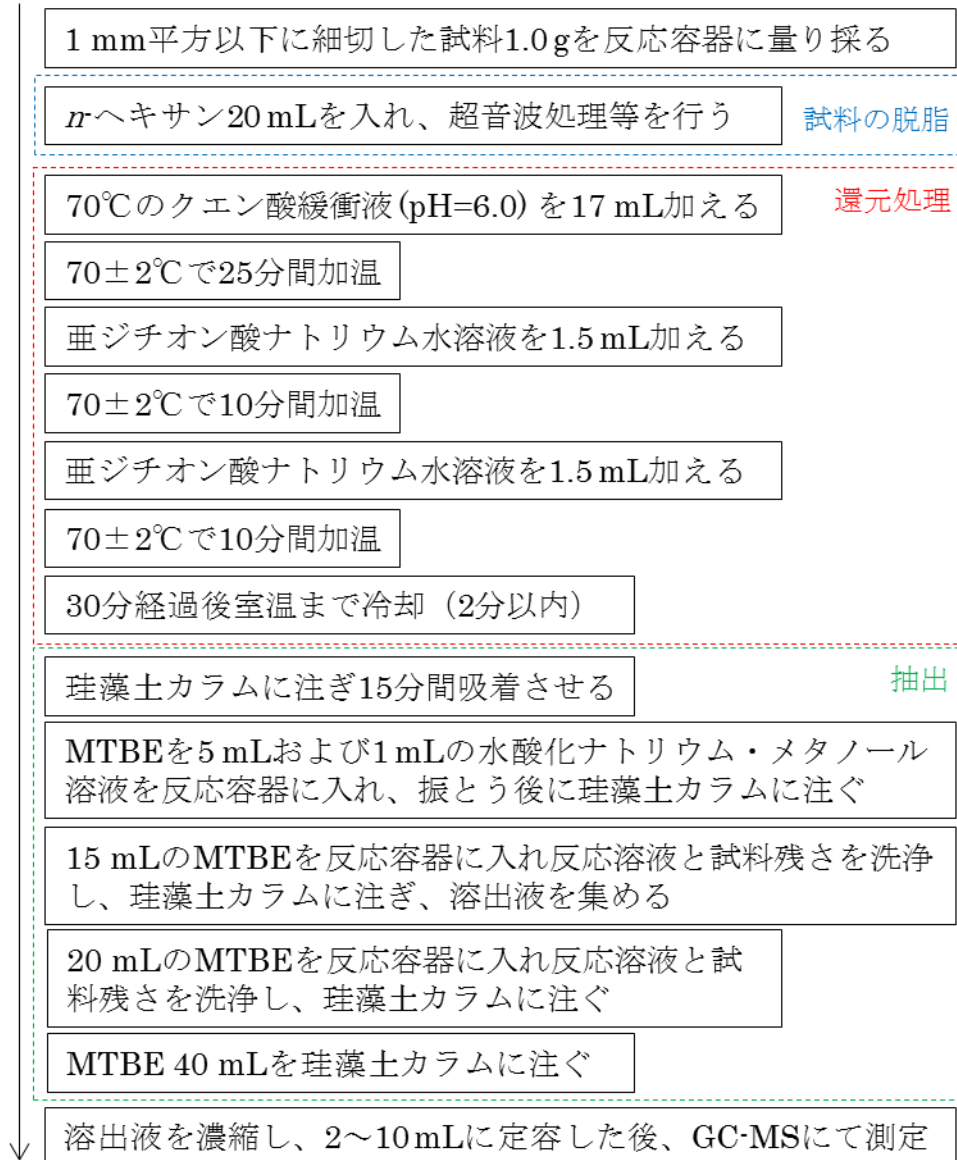


Fig. 1 (続き) (a) 繊維製品および (b) 革製品からの抽出工程



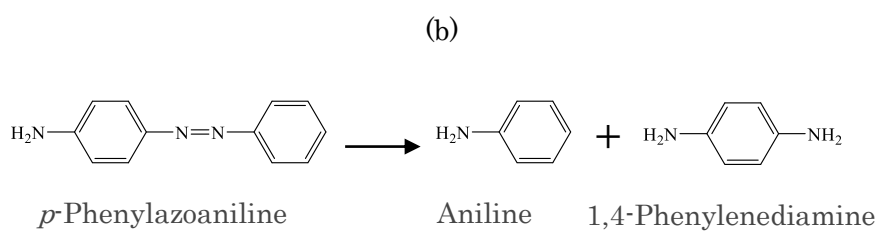
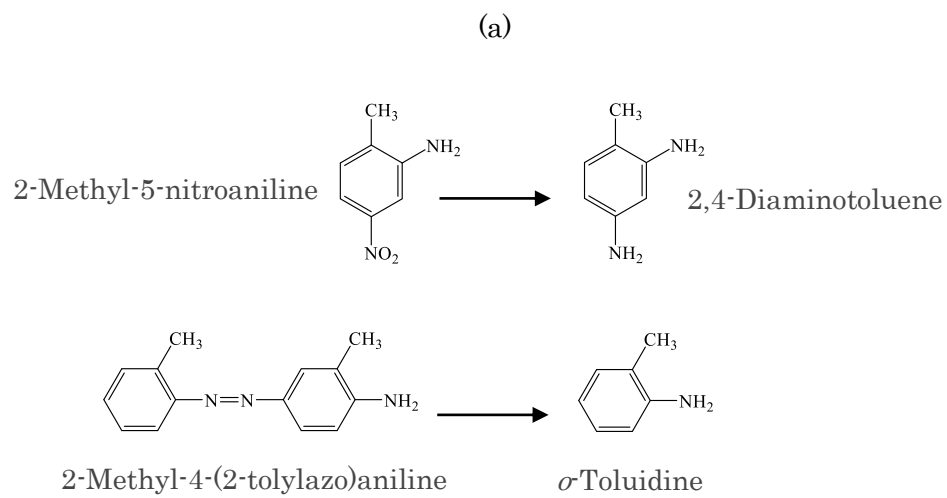


Fig. 2 アゾ化合物 3 種の還元処理による化学反応式

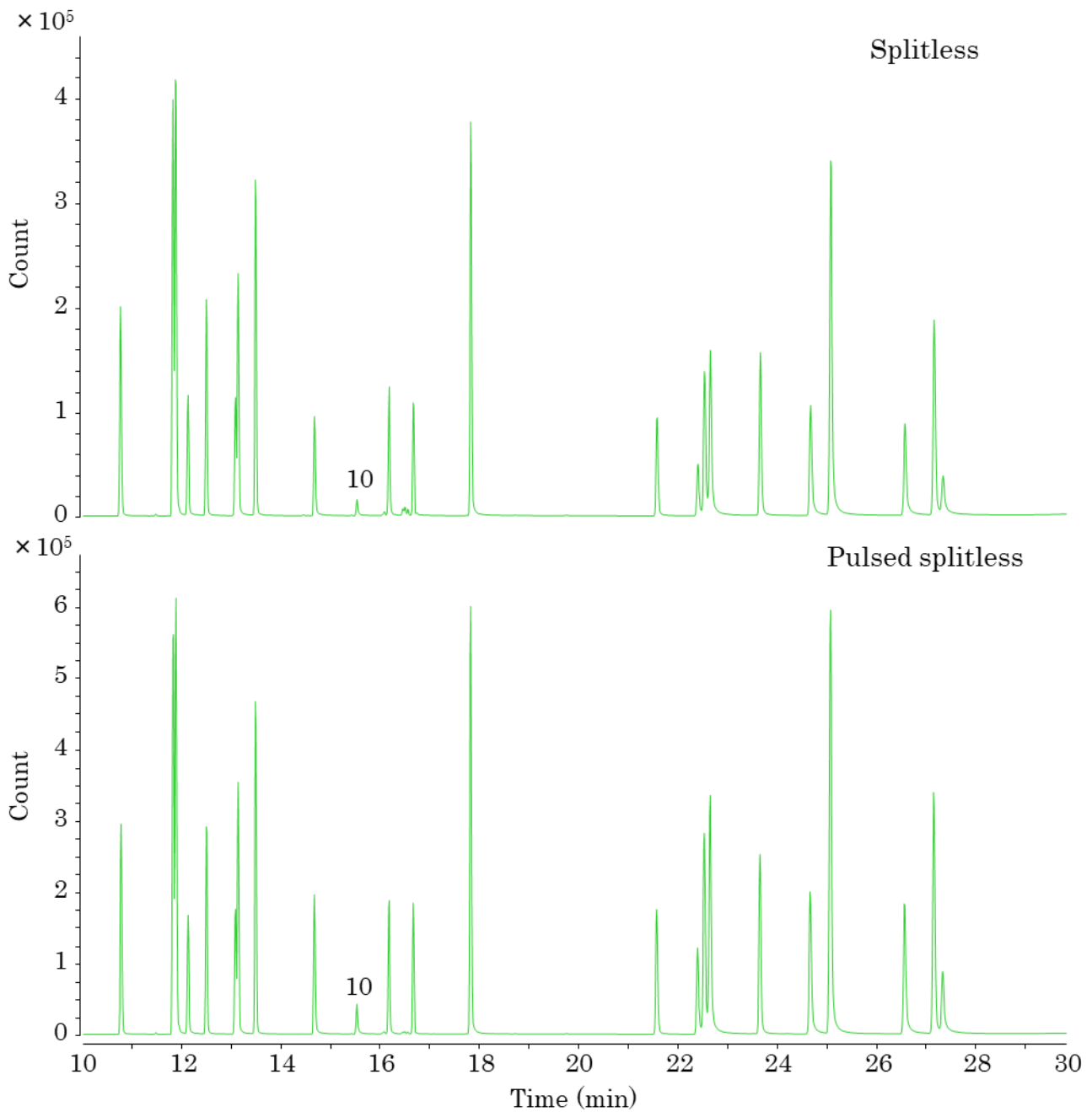


Fig. 3 ヘリウムガス使用時の注入モードの違いによるSIMのクロマトグラムの比較  
 (試料濃度: 10 mg/L、上段: スプリットレス、下段: パルスドスプリットレス、  
 (10) 2,4-ジアミノアニソールのピーク)

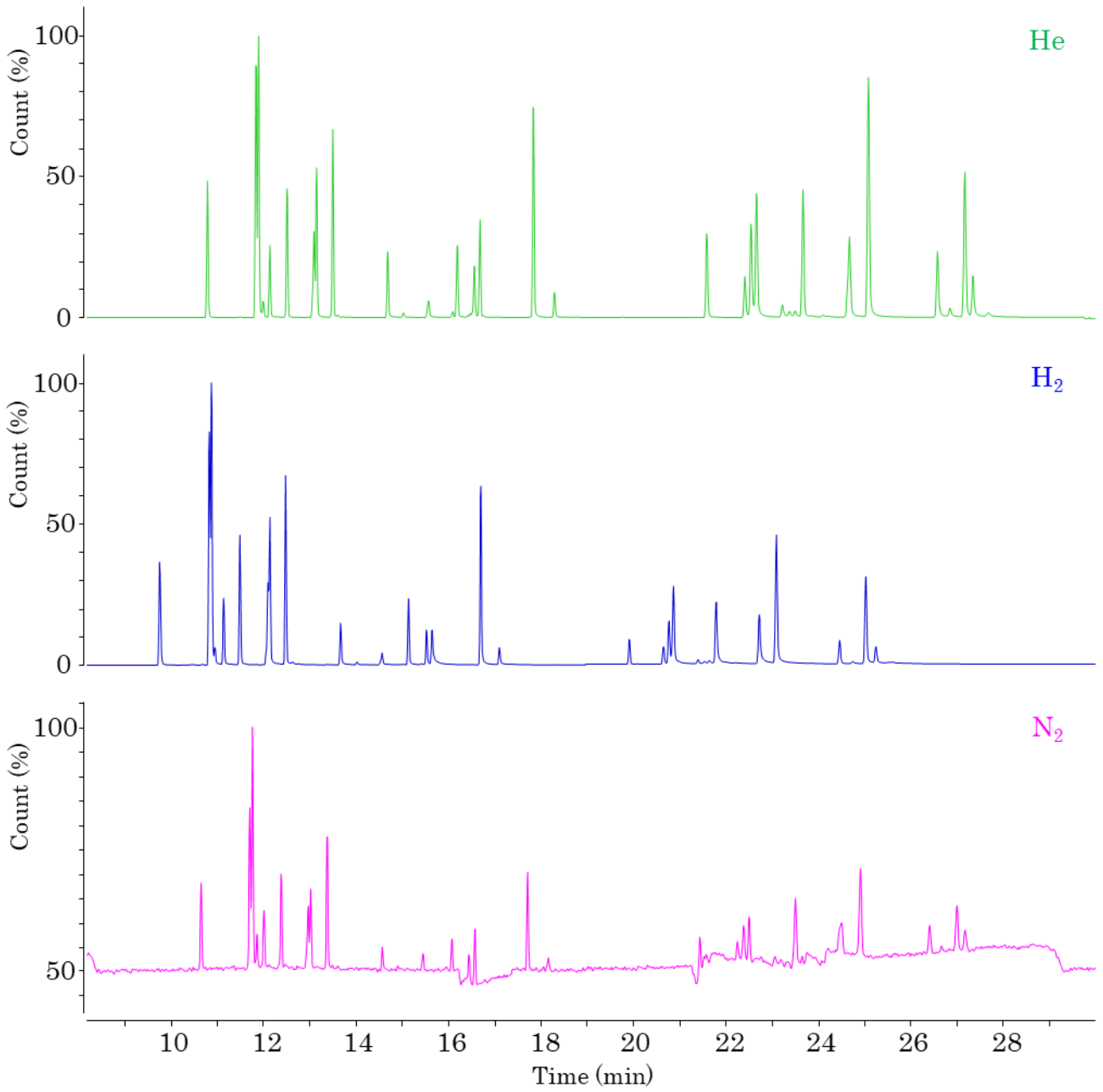


Fig. 4 各キャリアガスにおける試料濃度 3 mg/L の SIM のクロマトグラム

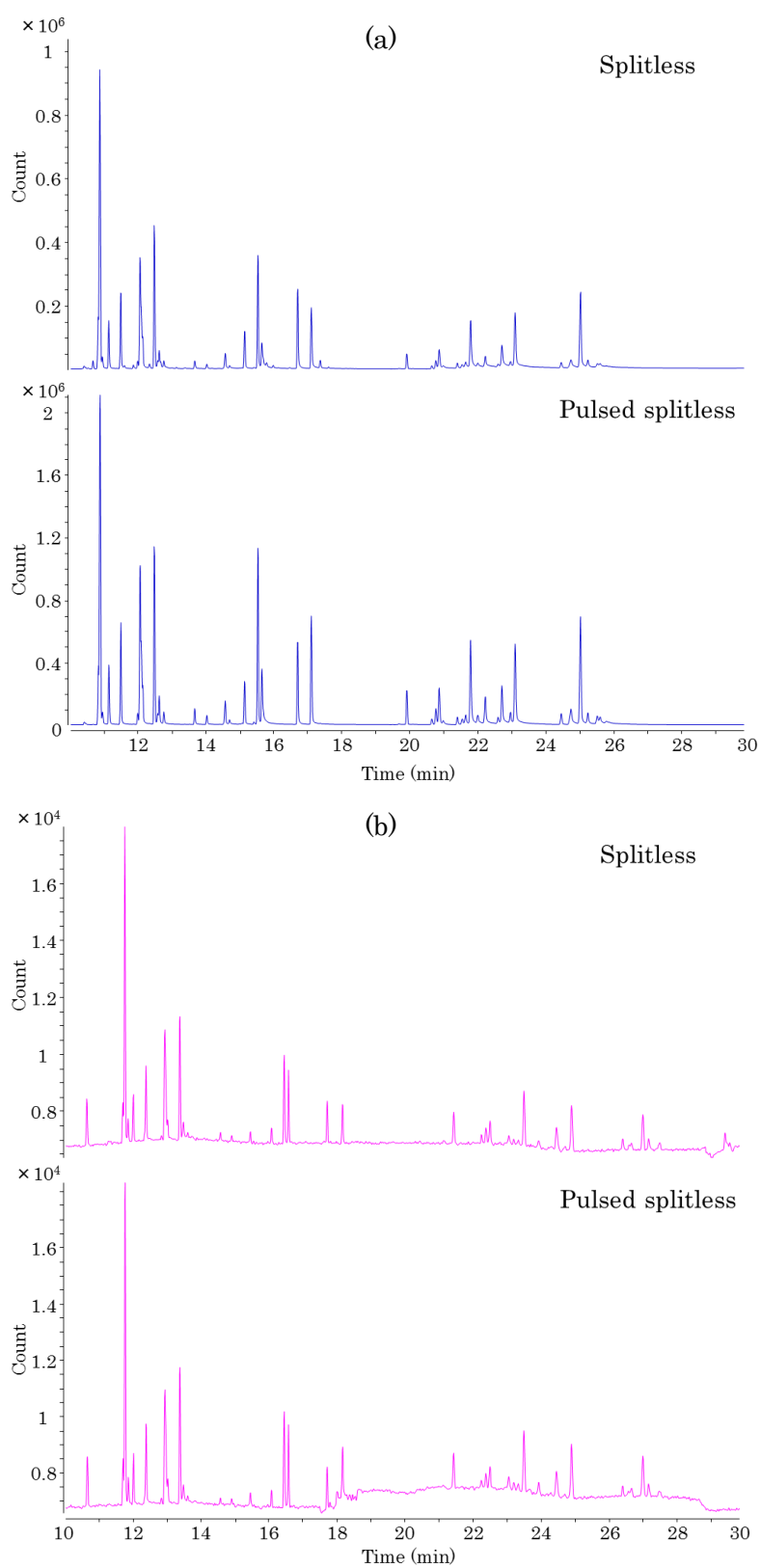


Fig. 5 (a) 水素および (b) 窒素ガス使用時の注入モードの違いによる  
試料濃度 10 mg/L のクロマトグラムの比較

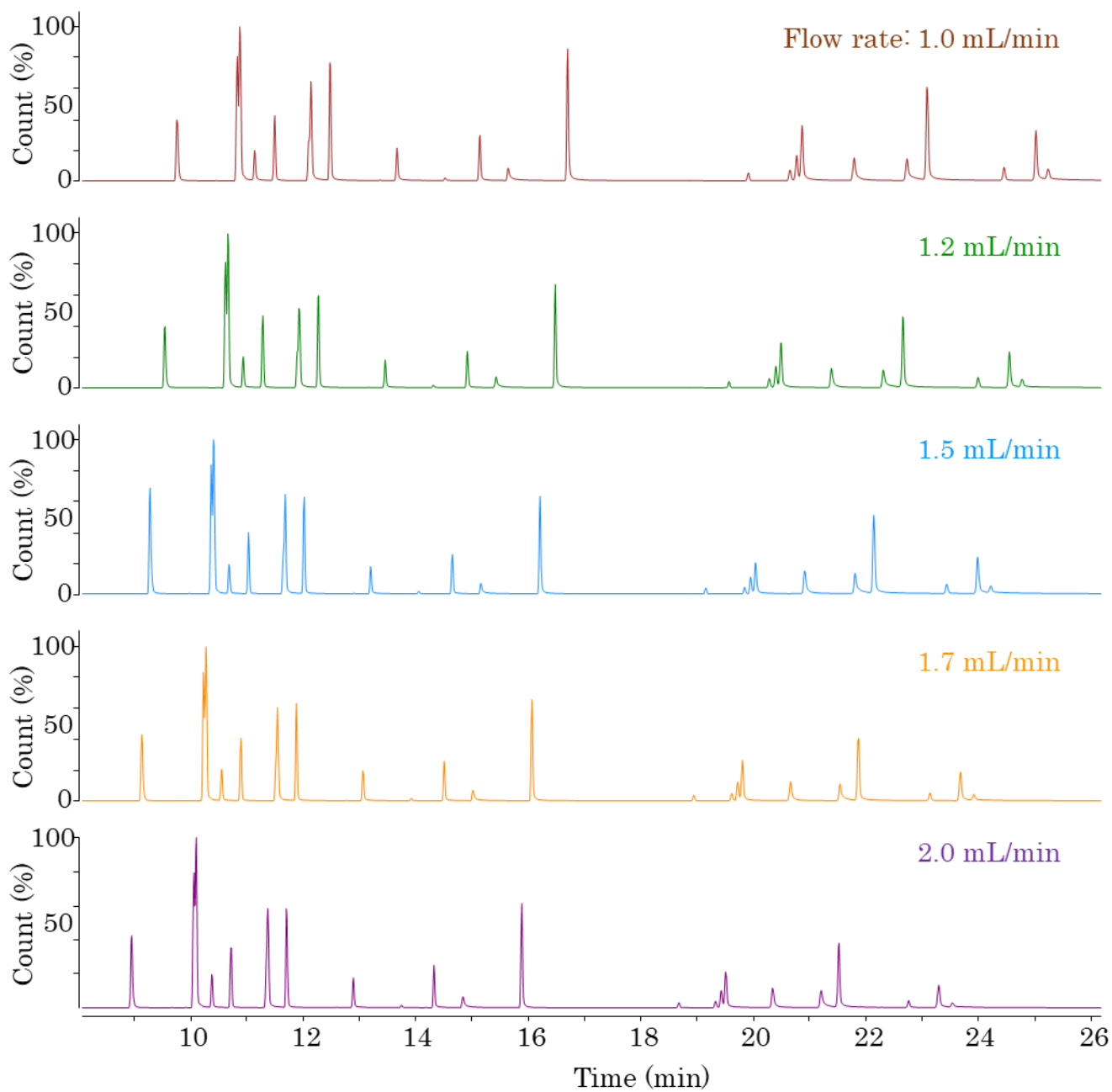


Fig. 6 GC-MS クロマトグラムに対する水素ガス使用時のガス流量の影響  
(試料濃度: 6 mg/L)

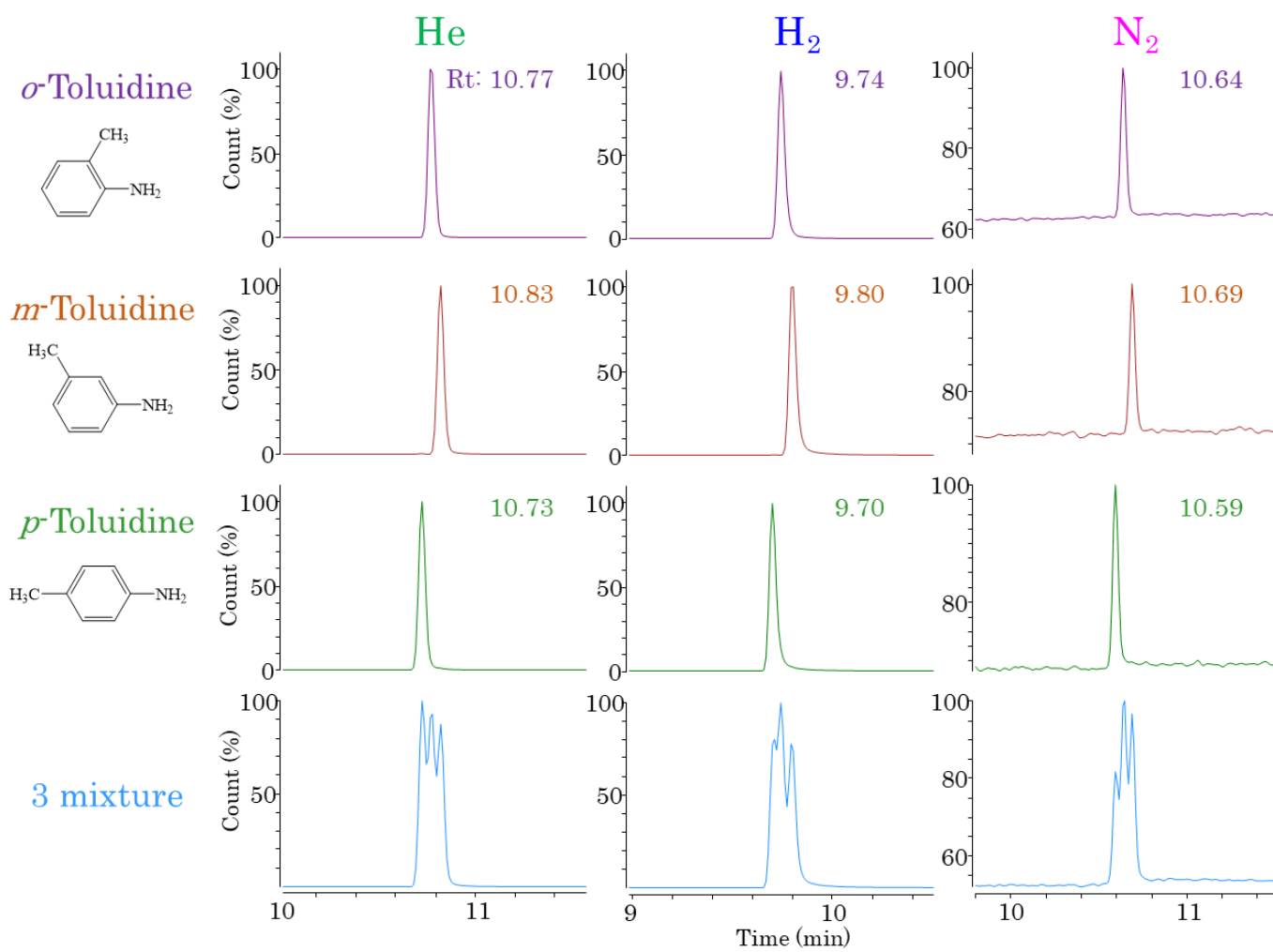


Fig. 7 各キャリアガスにおけるトルイジンの異性体の分離 (試料濃度: 各 10 mg/L)

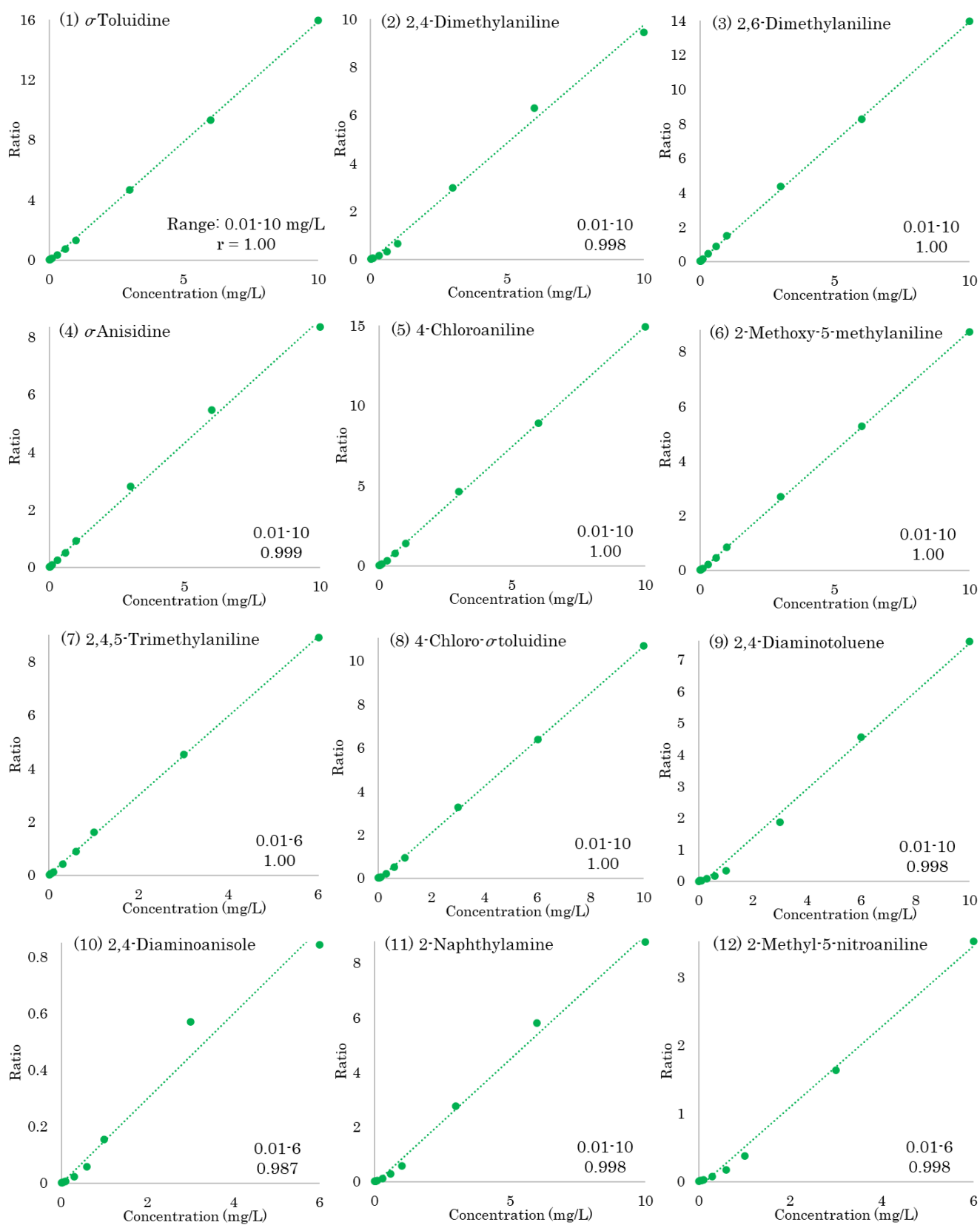


Fig. 8 ヘリウムガス使用時における 24 物質の検量線 (番号は Table 1 と対応)

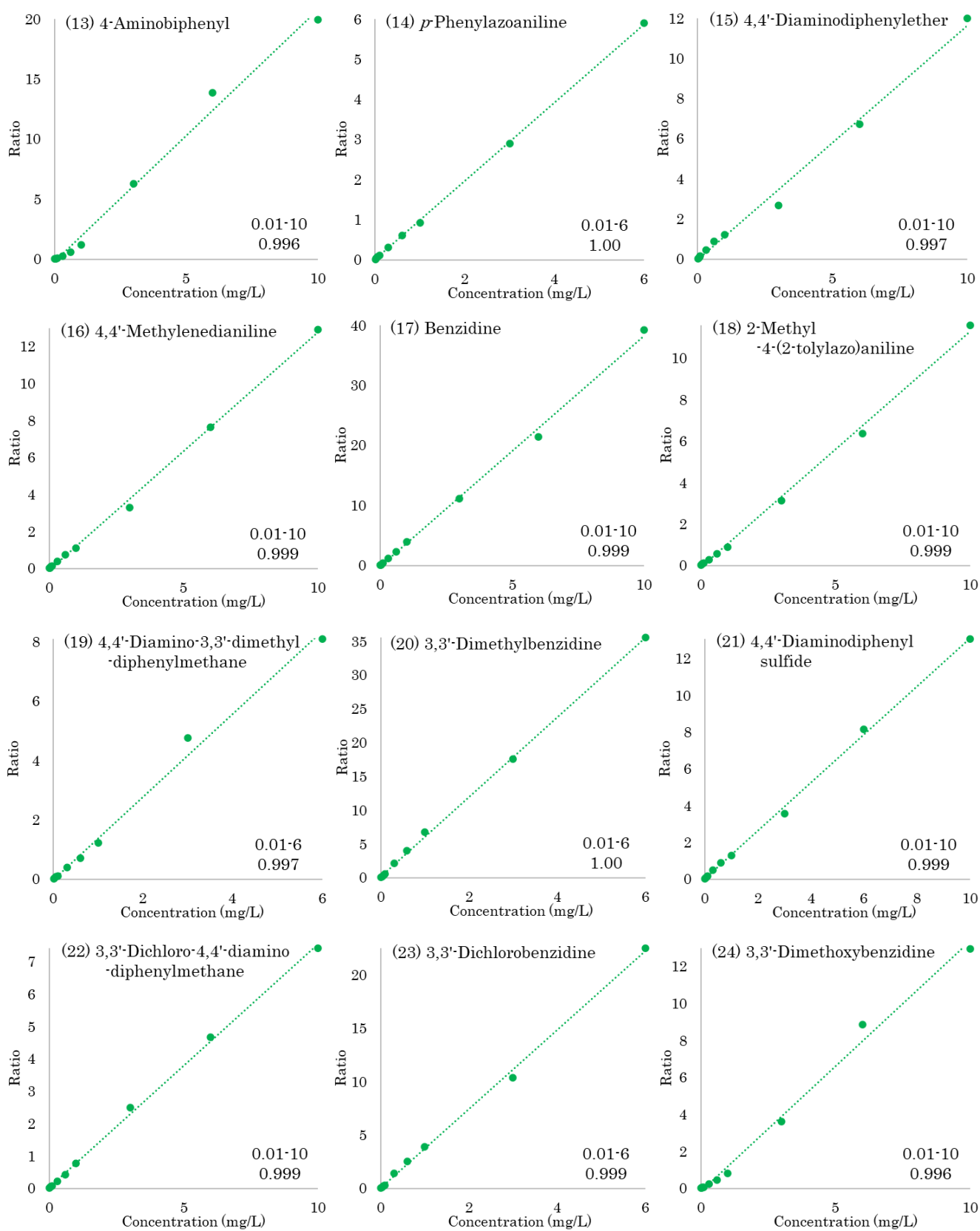


Fig. 8 (続き) ヘリウムガス使用時における 24 物質の検量線 (番号は Table 1 と対応)



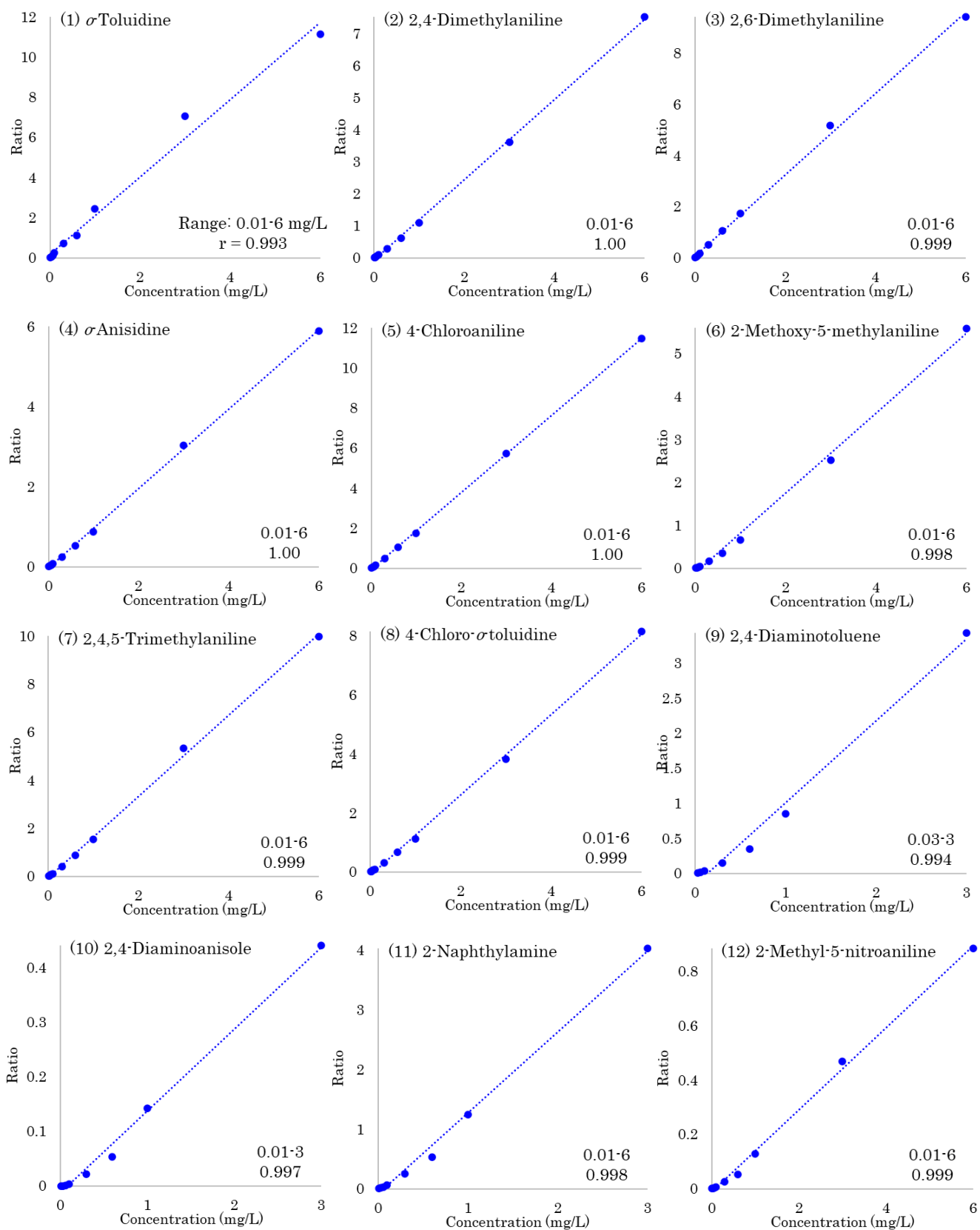


Fig. 9 水素ガス使用時における 24 物質の検量線 (番号は Table 1 と対応)

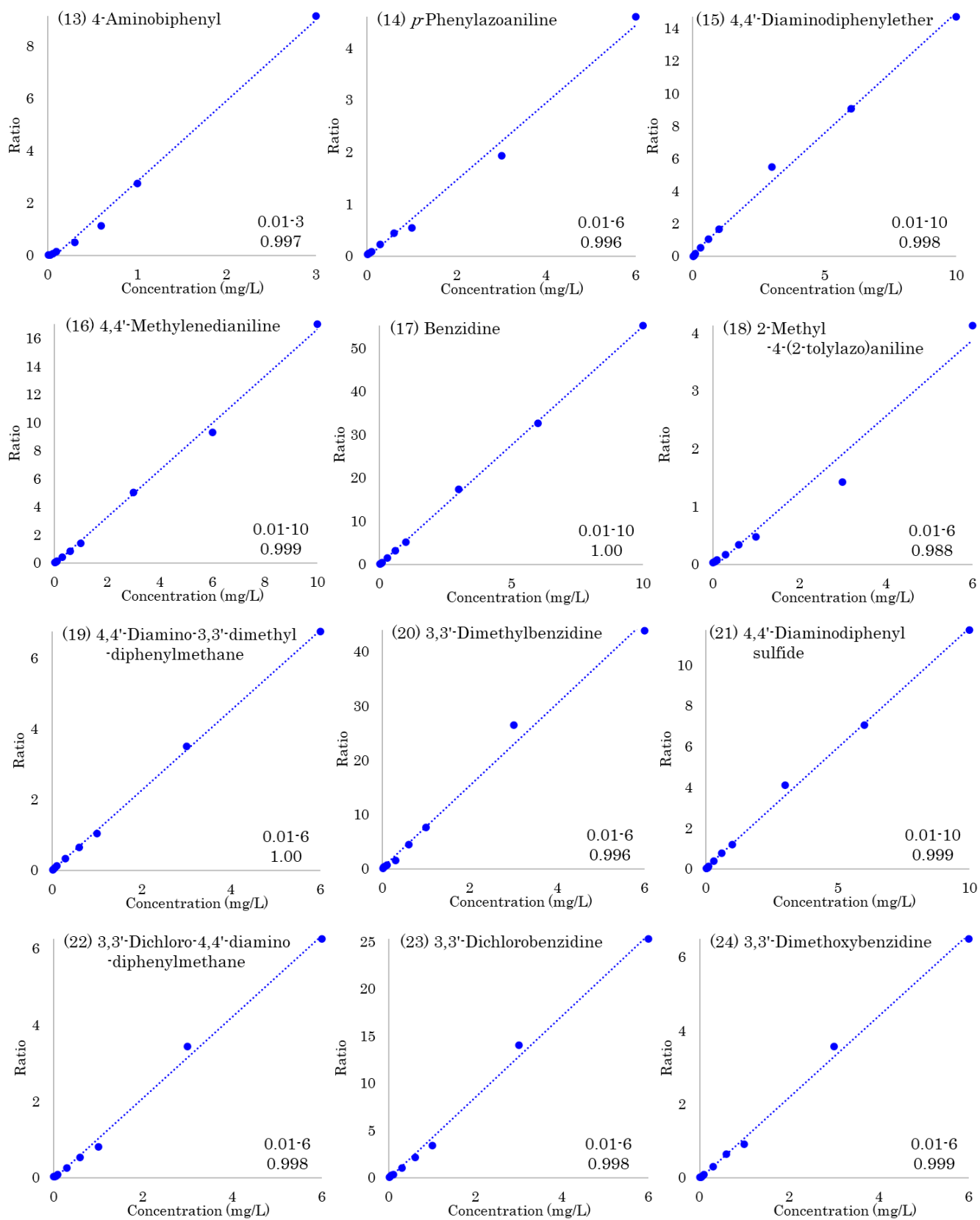


Fig. 9 (続き) 水素ガス使用時における 24 物質の検量線 (番号は Table 1 と対応)

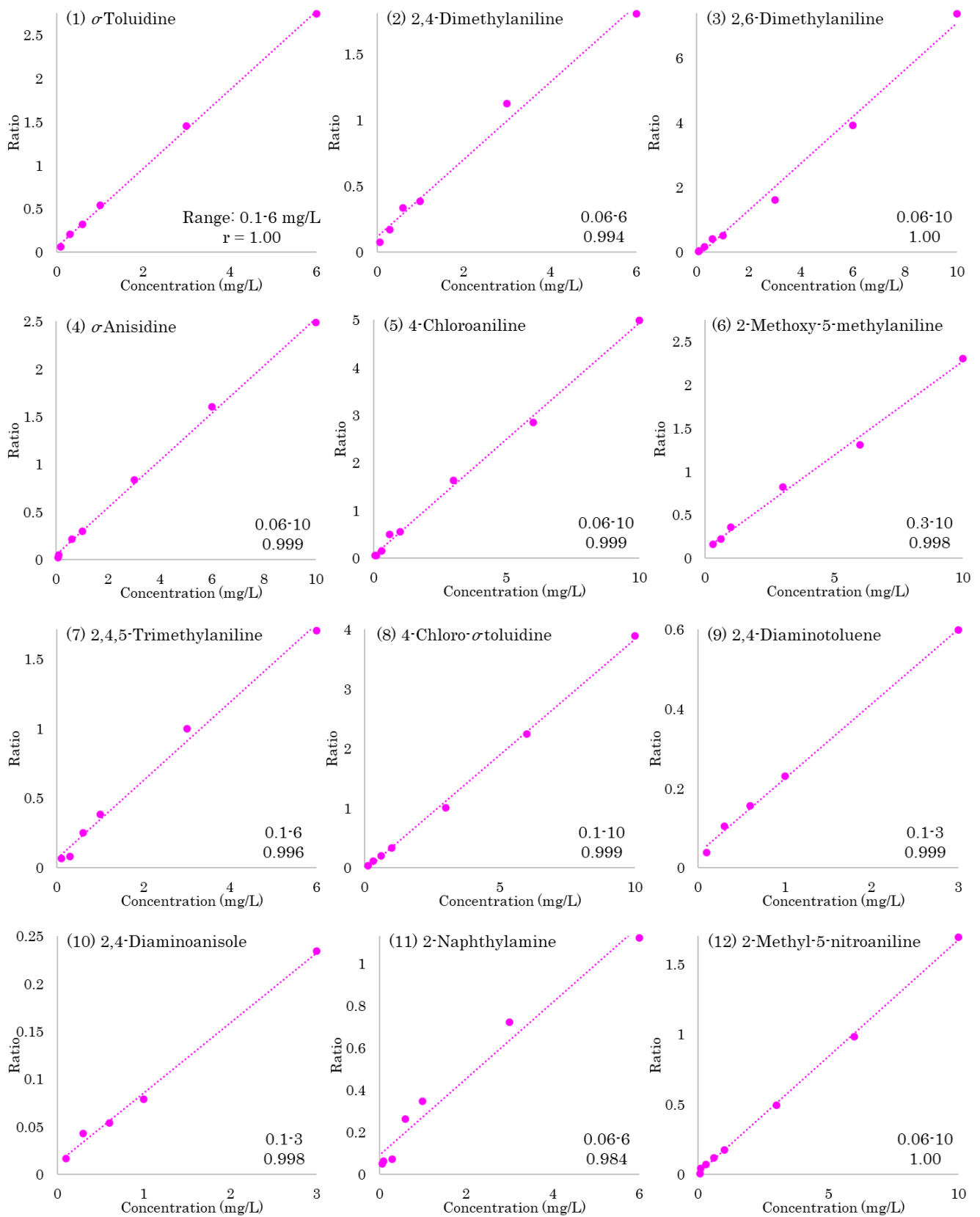


Fig. 10 窒素ガス使用時における 24 物質の検量線 (番号は Table 1 と対応)

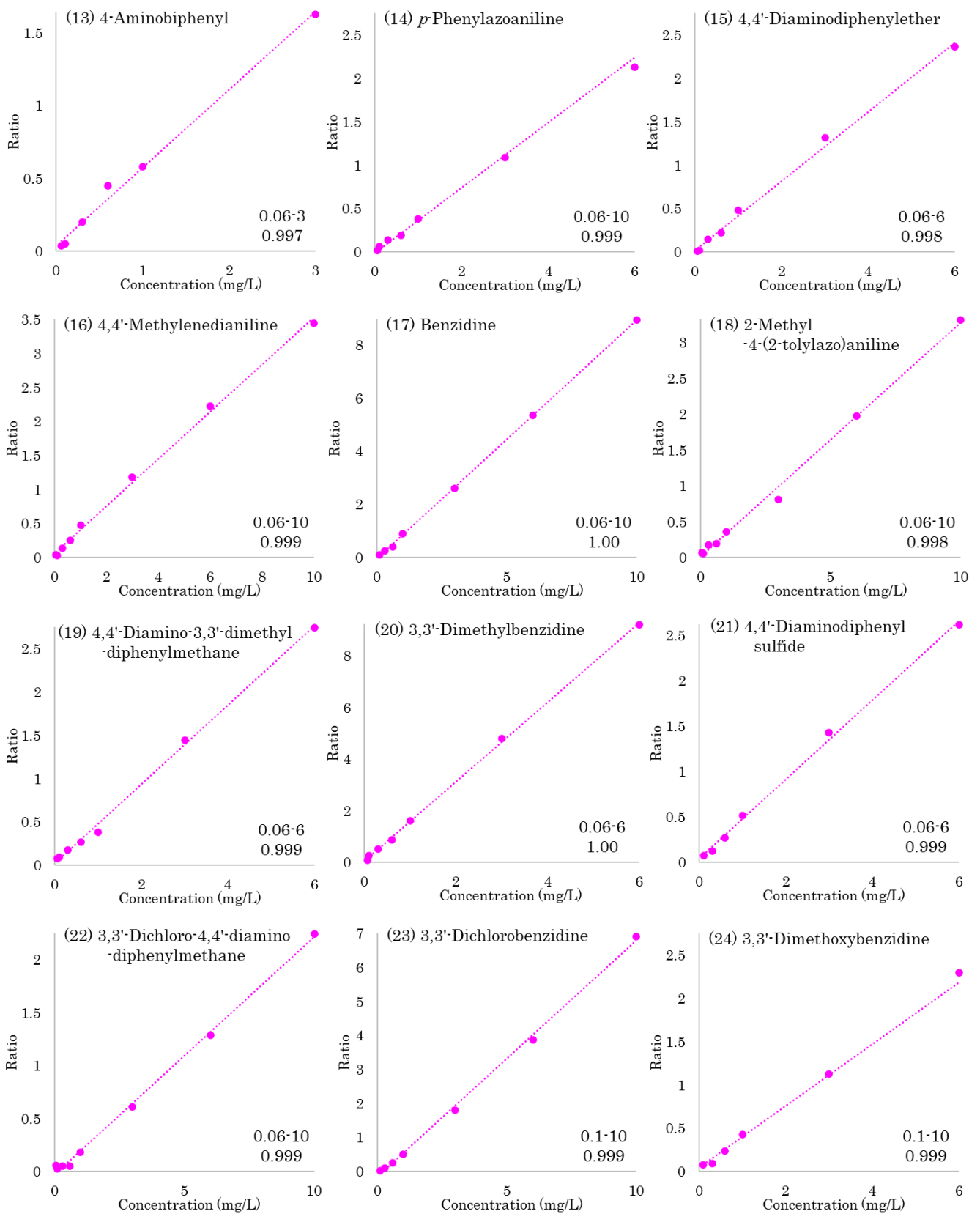


Fig. 10 (続き) 窒素ガス使用時における 24 物質の検量線 (番号は Table 1 と対応)

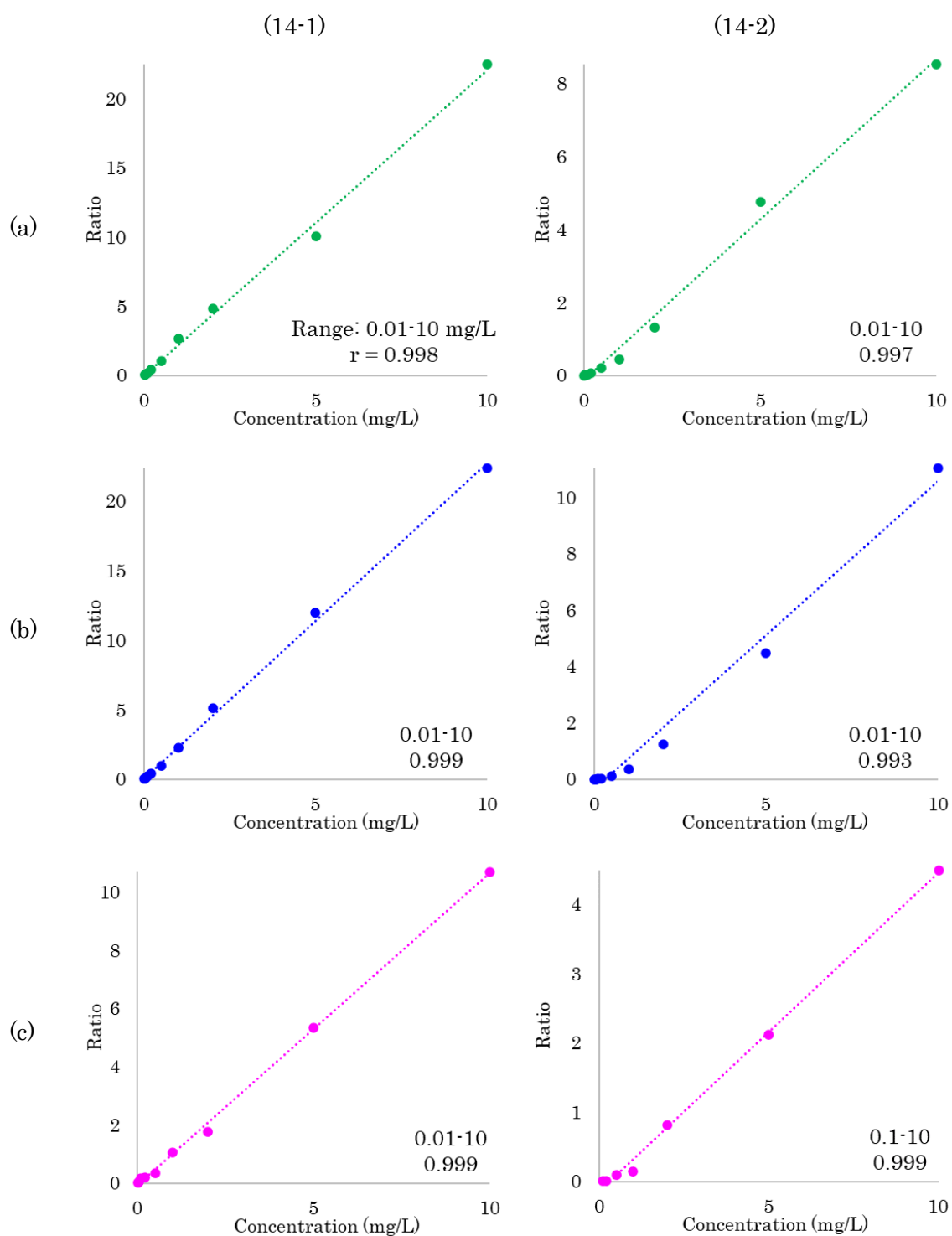


Fig. 11 各キャリアガスにおける (14-1) アニリンおよび (14-2) 1,4-フェニレンジアミンの検量線 (a) ヘリウム、(b) 水素、(c) 窒素

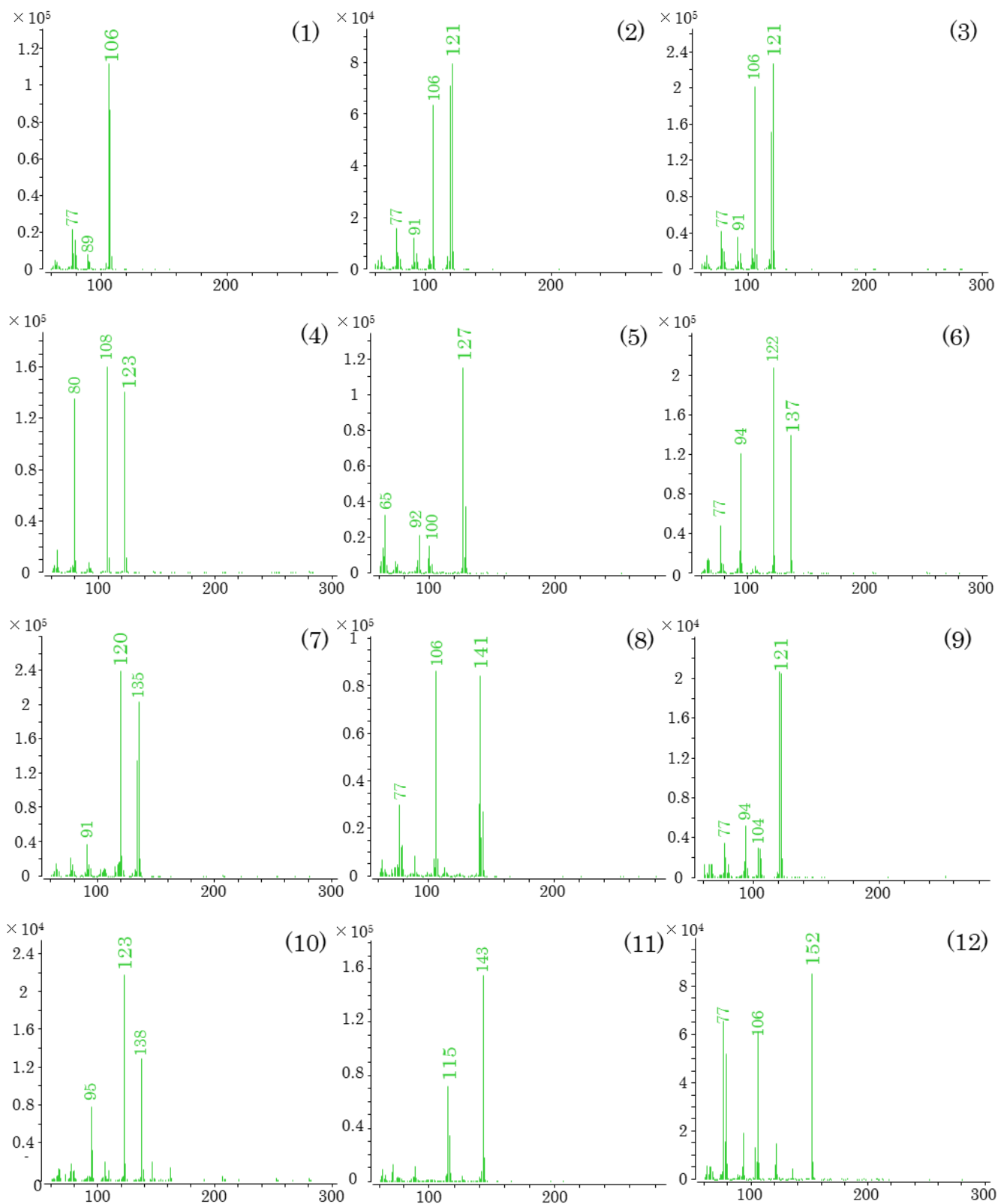


Fig. 12 ヘリウムガス使用時における 24 物質のマススペクトル  
 (試料濃度: 3 mg/L、縦軸: カウント、横軸: 質量電荷比  $m/z$ 、番号は Table 1 と対応)

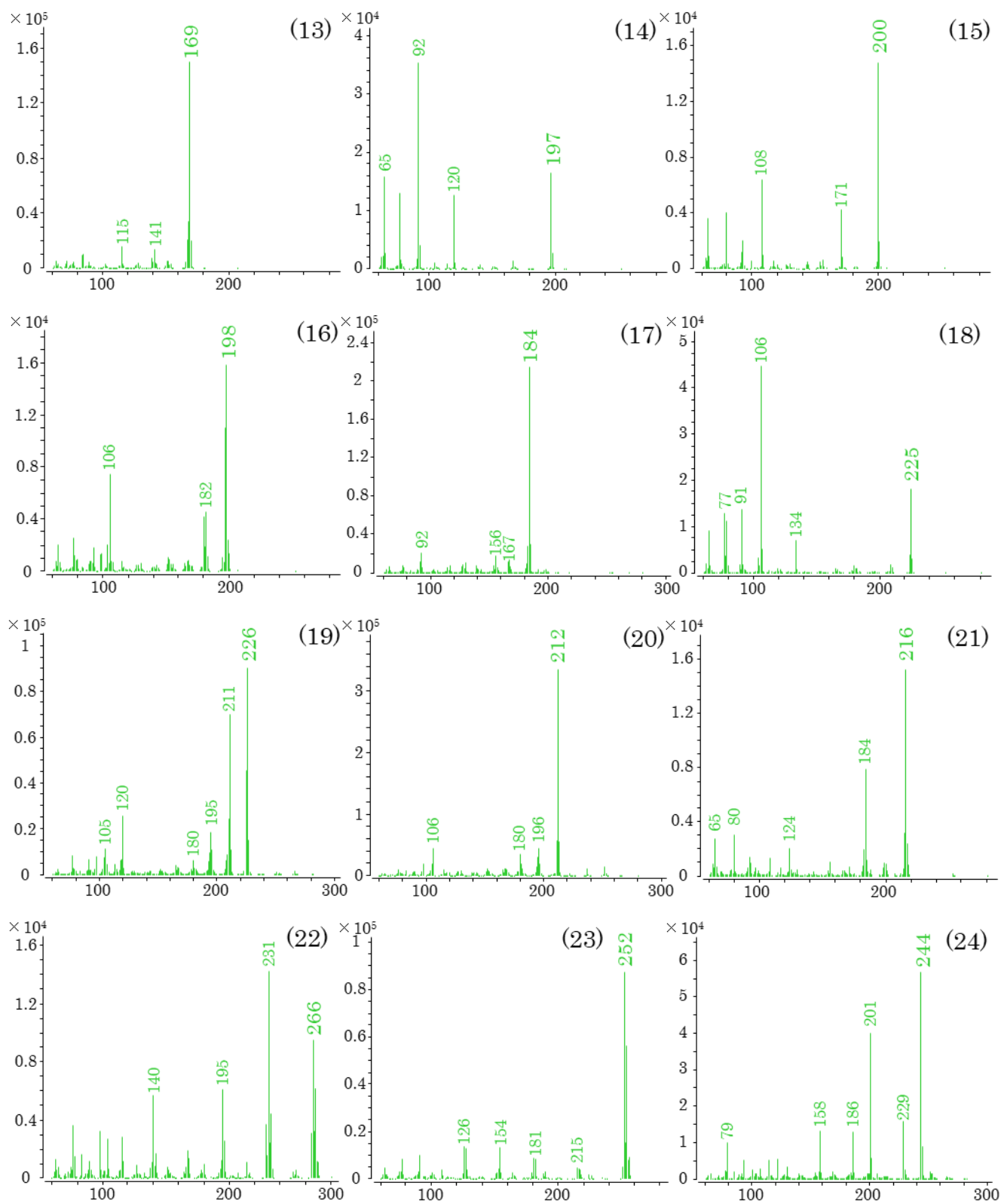


Fig. 12 (続き) ヘリウムガス使用時における 24 物質のマススペクトル  
 (試料濃度: 3 mg/L、縦軸: カウント、横軸: 質量電荷比  $m/z$ 、番号は Table 1 と対応)

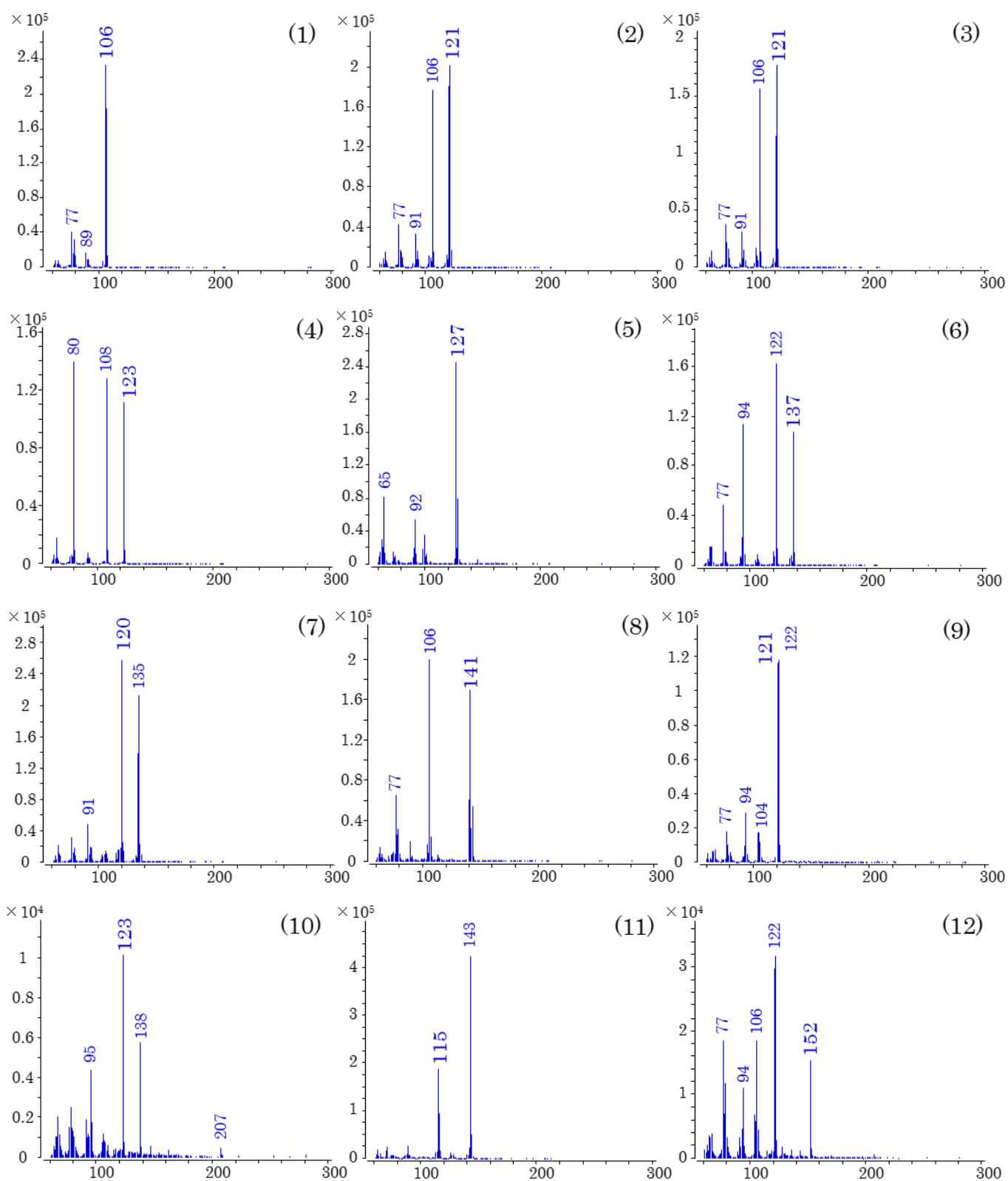


Fig. 13 水素ガス使用時における 24 物質のマススペクトル  
 (試料濃度: 3 mg/L、縦軸: カウント、横軸: 質量電荷比  $m/z$ 、番号は Table 1 と対応)



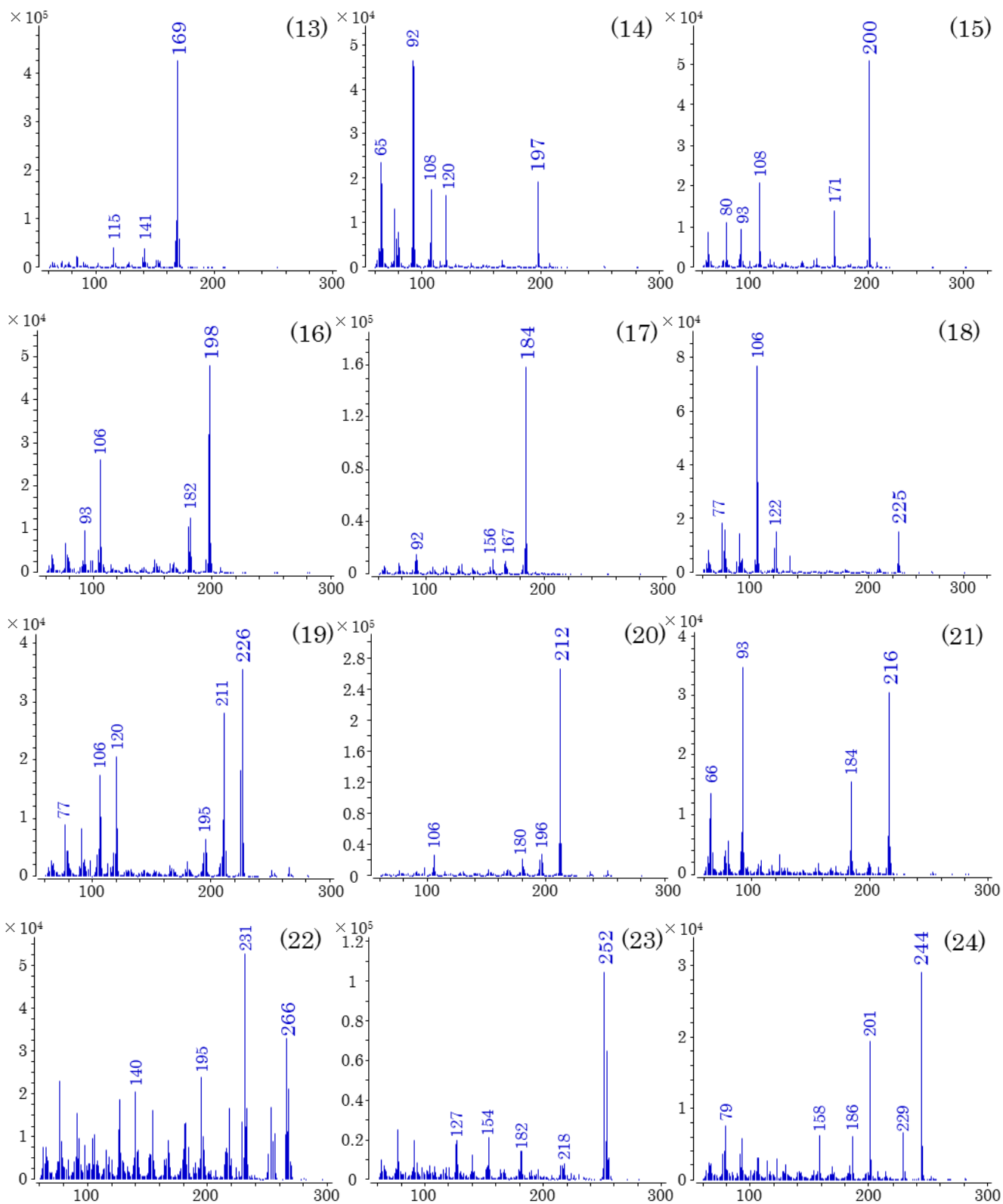


Fig. 13 (続き) 水素ガス使用時における 24 物質のマスペクトル  
 (試料濃度: 3 mg/L、縦軸: カウント、横軸: 質量電荷比  $m/z$ 、番号は Table 1 と対応)

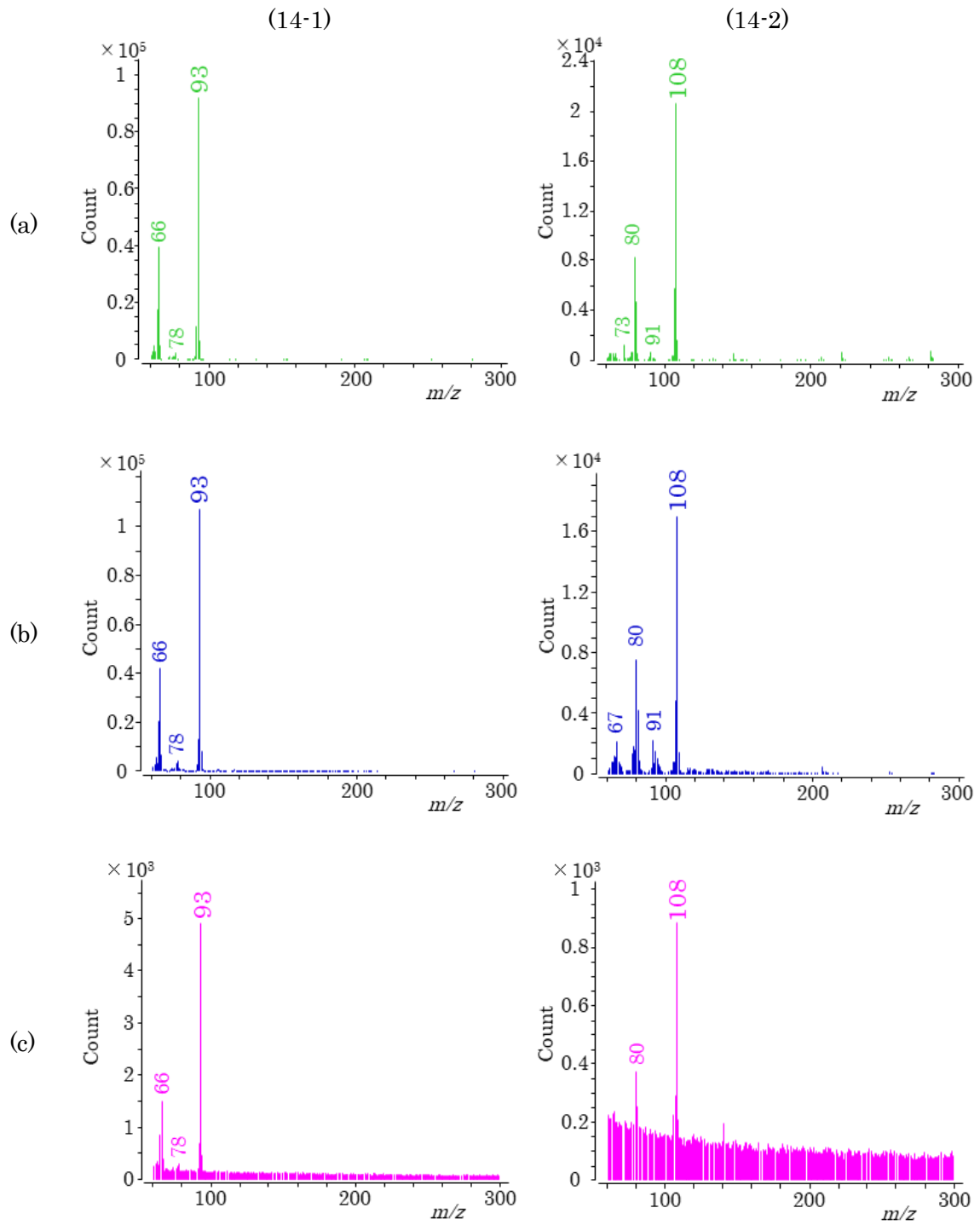


Fig. 14 各キャリアガスにおける (14-1) アニリンおよび (14-2) 1,4-フェニレンジアミンのマススペクトル (a) ヘリウム、(b) 水素、(c) 窒素 (試料濃度: 3 mg/L、番号は Table 1 と対応)

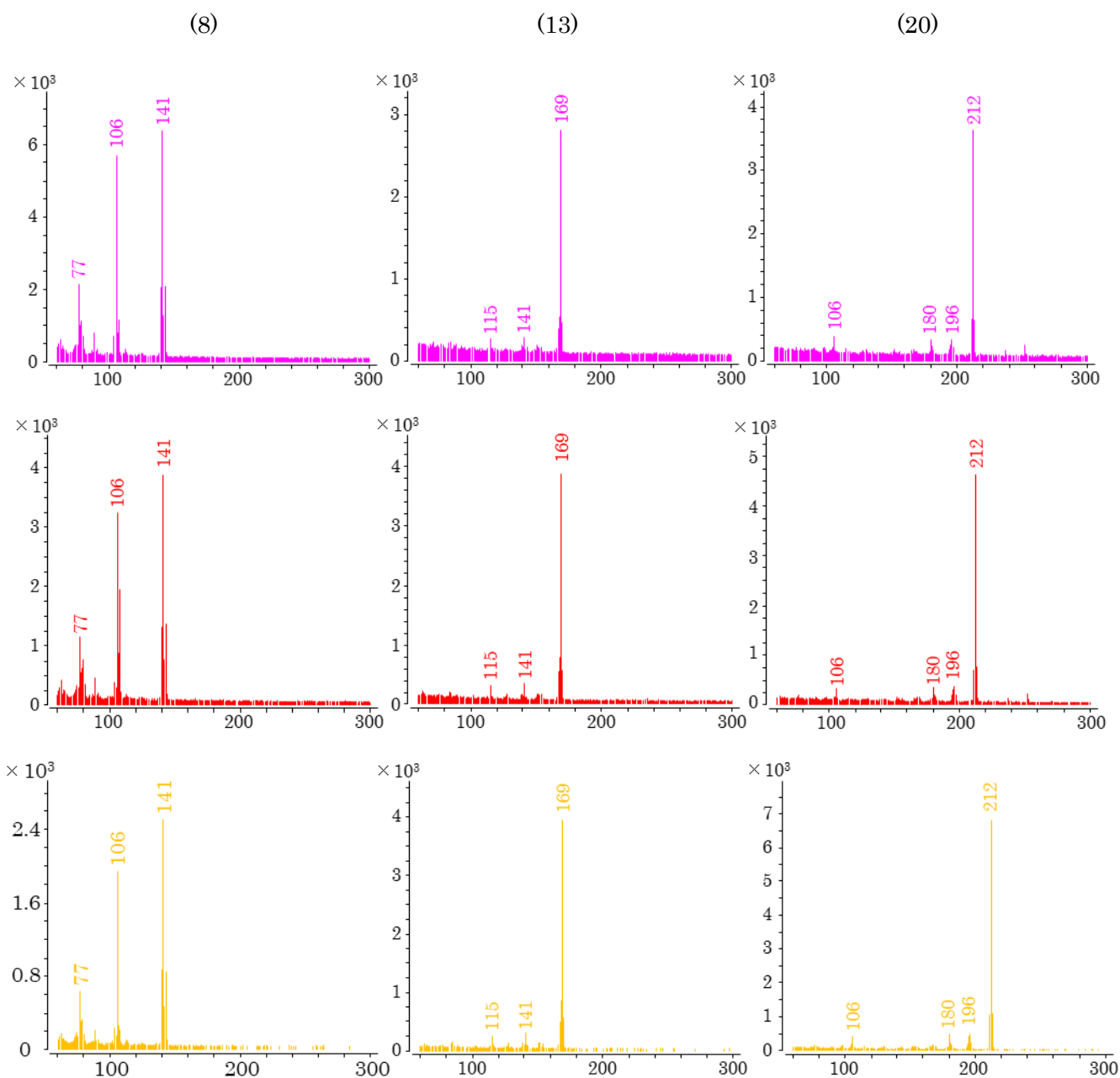


Fig. 15 窒素におけるキャリアガス流量変更時の (8) 4-クロロ- $\sigma$ -トルイジン、  
 (13) 4-アミノビフェニルおよび (20) 3,3'-ジメチルベンジジンのマススペクトル  
 上段: ガス流量 1.0 mL/min、中段: 0.8 mL/min、下段: 0.5 mL/min  
 (試料濃度: 10 mg/L、縦軸: カウント、横軸: 質量電荷比  $m/z$ 、番号は Table 1 と対応)

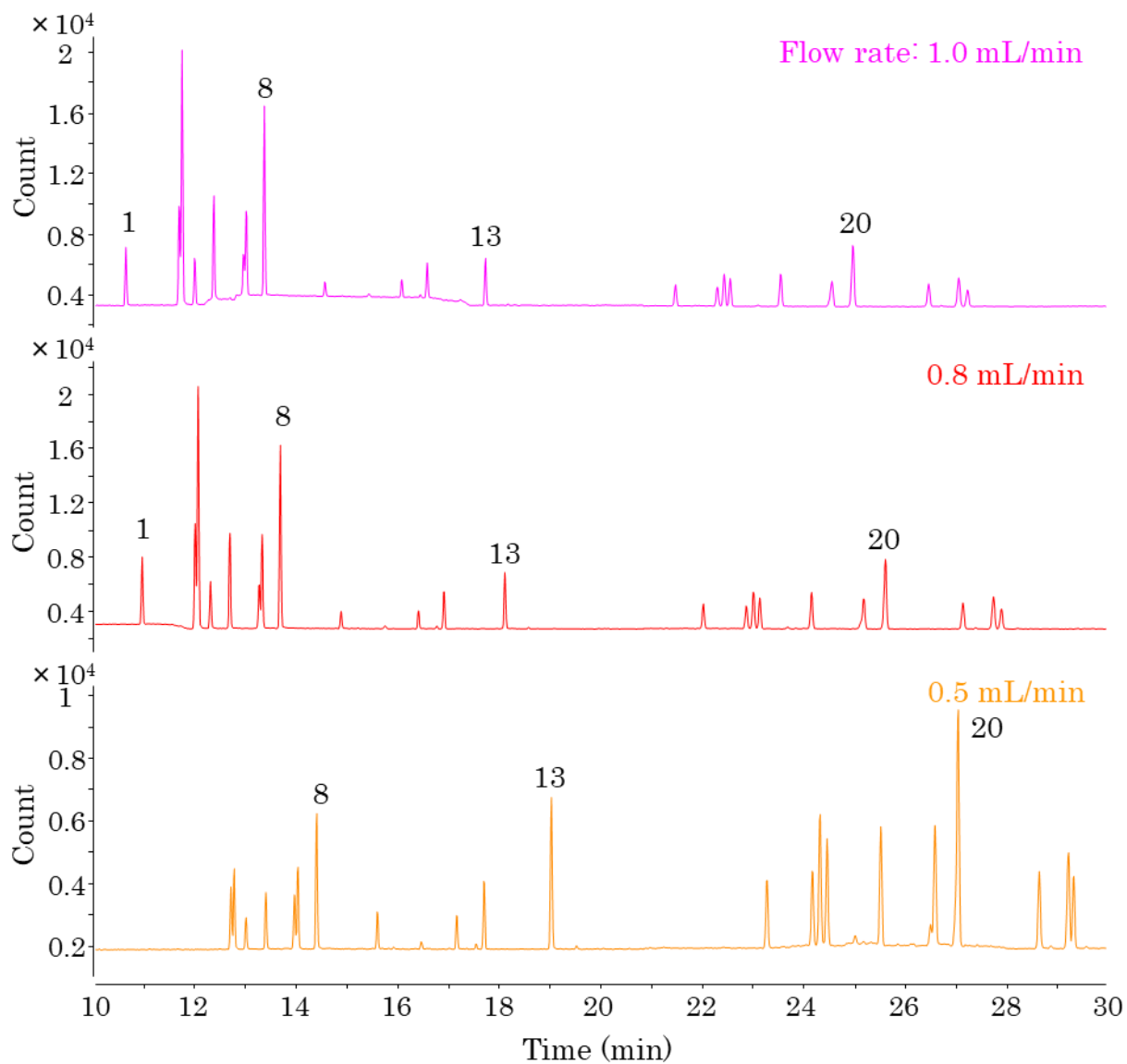


Fig. 16 窒素をキャリアガスとして使用する際のガス流量の変更 (試料濃度: 10 mg/L)  
 (1)  $\sigma$ -トルイジン、(8) 4-クロロ- $\sigma$ -トルイジン、(13) 4-アミノビフェニル  
 および (20) 3,3'-ジメチルベンジジンのピーク