

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）

R2～R4 年度年度終了報告書

家庭用品中の有害物質の規制基準に関する研究

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）

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 を採用している有害物質のうち、①メタノール（MeOH）、トリクロロエチレン（TCE）およびテトラクロロエチレン（PCE）の溶剤 3 種、②アゾ化合物（測定対象は特定芳香族アミン等 26 物質）、③ヘキサクロルエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリンおよび 4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾールを対象とし、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、試験法のカラム、オープン昇温条件等は変更することなく、一部流量のみを変更することで各製品中の①②③の対象化合物が測定できる分析条件を構築できた。ただし、いずれの対象化合物でも、ヘリウムおよび水素使用時の感度は同程度であったが、これらに比べて窒素使用時は感度損失がみられ、ヘリウムと比べた各化合物のピーク面積は 1/400～1/20 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（①MeOH：5 w/w%、TCE および PCE：0.1%、②および③ 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、家庭用品規制法の①②③の 6 項目の 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）¹⁾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、15物質群（採用予定を含む）で試験法にガスクロマトグラフ（GC）を採用している（Table 1）。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^{2,3)}。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急務である。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装置に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。

対象化合物は当該研究3年間で、①家庭用エアゾル製品中の有害物質として指定されている、メタノール (MeOH)、トリクロロエチレン (TCE) およびテトラクロロエチレン (PCE) の溶剤3種、②繊維製品および革製品中の有害物質として指定されているアゾ化合物 (測定対象は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)、③繊維製品に防虫剤として用いられていた有害物質である、ヘキサクロルエポキシオクタヒドロエンドエキソジメタノナフタリン (別名: デイルドリン、以下デイルドリンと示す) および4,6-ジクロル-7-(2,4,5-トリクロルフェノキシ)-2-トリフルオルメチルベンズイミダゾール (略称: DTTB、以下DTTBと示す) の6項目を対象とした。①③の試験法については、制定当時から約40年間改正されていなかったが、現在の分析技術水準から乖離して有害な試薬が使用されていることおよび充填カラムを使用しており分離能 (精度) が低いことから、薬生薬審発0328第5号 (令和4年3月28日) において⁴⁾、安全で効率的な前処理方法並

びにキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) による試験法 (改正試験法) に改正された^{5,9)}。本研究では、①②③の現行および改正試験法における条件をなるべく変更せず、試験法へのヘリウム代替キャリアガスとしての水素および窒素の適用性について検討した。

B. 研究方法

B1. 試薬および試料調製

各年度終了報告書をご参照ください。

B2. 装置

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。水素ガス発生装置にはミリポア社製超純水製造装置 Milli-Q Advantage A10 で製造した精製水を使用した。

測定はスキャンモードおよび選択イオンモニタリング (Selected ion monitoring, SIM) モードで実施し、定量は SIM モードにおける各定量イオンのピーク面積で行った。内部標準物質 (Internal standard, IS) は、①は MeOH-*d*₃ および TCE-*d* を、②はナフタレン-*d*₈ およびベンジジン-*d*₈ を、③はフルオランテン-*d*₁₀ およびクリセン-*d*₂ を使用した。

B3. 相対標準偏差および装置定量下限値の算出

検量線最下点付近の濃度の 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、5回の面積値の標準偏差 (σ)より 10σ を装置定量下限値 (Instrument Quantification Limit, IQL) として、各キャリアガスで比較した。

B4. 製品の分析

3種キャリアガスを用いて、①②③の各対象製品の定量を行った。①では、令和元年度の先行研究において妥当性評価を実施した際の評価試料として作製された、対象3物質が基準値濃度の試料Aと基準値濃度の1/10の試料Bの2種類のエアゾル試料を用いた。本試料には対象3物質に加え、妨害物質として存在する可能性のある揮発性有機化合物 (VOC) 12種が添加されている。②では、既報^{10,11)}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、③では、過去に実際の市場に流通し、ディルドリンまたはDTTBが検出された毛布1製品およびカーペット3製品の繊維製品計4製品について、試験に供した。

C. 結果及び考察

C1. キャリアガスの違いによるGC-MS分析条件の検討

試験法におけるヘリウム使用時の分析条件を用いて測定した結果、水素および窒素使用時に適用するために、ガス流量、定量イオン、注入方法の一部分分析条件を検討した。

ガス流量については、①および③において、水素使用時には注入口圧力が保て

なかったため、ガス流量をそれぞれ 1.5 mL/min および 1.0 mL/min に変更した。

マススペクトルについて、化合物によってはヘリウムおよび窒素と水素とでスペクトルパターンが異なることがある。

①では、TCEの分析で、定量イオンと定性イオンのイオン強度比が水素使用時は異なっていた。②では、4-クロロ- σ -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、ヘリウム使用時は m/z 106 と 141 は同程度の強度であったが、水素使用時は m/z 106 の方が大きかった。一方で、2-メチル-5-ニトロアニリンは、ヘリウム使用時には 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た。③では、すべての化合物において、多少の強度比の大小はあるものの、フラグメンテーションパターンおよび基準ピークはどちらのキャリアガスを用いても同じであった。6項目の各対象化合物およびISの定量イオンについては、ヘリウムと水素でスペクトルパターンが異なる化合物はあったが、すべてのキャリアガスで同じ定量イオンを用いても問題なく定量可能であったため、キャリアガスの影響で変更しなかった。ただし、窒素使用時には、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い化合物もあった。

注入方法について、①では、スプリットとパルスドスプリットについて検討したが、どのキャリアガスでもピーク形状はスプリット分析の方が良好であった。②

では、スプリットレスとパルスドスプリットレスについて検討したが、どのキャリアガスでもパルスドスプリットレスでの測定の方がSIMのピーク高さおよび面積が大きかった。③では、スプリットレスとパルスドスプリットレスについて比較した結果、パルスドスプリットレスの方が感度がよく、加圧に伴って感度の上昇がみられた。

これらの条件検討の結果、最終的に構築した分析条件をTable 2に、その条件で測定したクロマトグラムをFig. 1~3に示す。水素をキャリアガスとして使用する際に、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やテーリング等ピークの形状変化は確認されなかった。また、不飽和結合を構造中に有する化合物等では還元による化合物の消失などが報告されている¹²⁾が、今回対象とした物質ではそのような現象は認められなかった。窒素をキャリアガスとした場合には、Scanモードでの測定では感度不足から良好なクロマトグラムが得られなかったが、SIMモードでの測定では各物質の検出は可能であったため、Scanと併せてSIMの結果を示す。検量線最高濃度付近のピーク面積を比較した結果、いずれの対象化合物でも、ヘリウムおよび水素使用時の感度は同程度であったが、これらに比べて窒素使用時は感度損失がみられ、ヘリウムと比べた各化合物のピーク面積は、①では1/30~1/20、②では1/300~1/100、③では1/400~1/200程度であった。

C2. 検量線およびIQL

得られた分析条件を用いて検量線を作成した。①では、いずれのキャリアガスでも実試料換算でMeOH 0.05-10%、TCEおよびPCE 0.001-0.2%の濃度範囲で相関係数0.999以上の良好な直線性を示した。②では、ヘリウムおよび水素では0.01~10 mg/Lの5点以上を含む範囲で、ヘリウムでは相関係数(r)が0.987~1.00、水素では0.993~1.00と良好な直線性が得られた。窒素では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。③では、ヘリウムおよび水素は1.5~300 µg/Lの範囲でそれぞれrが0.996~1.000および0.9999~1.000、窒素は30~750 µg/Lの範囲で0.9952~0.9999といずれも良好な直線性が得られた。

検量線最下点濃度(0.05% MeOH、0.001% TCE および 0.001% PCE, n=3)の測定における面積値のRSDを併行精度として算出した結果、ヘリウムおよび水素使用時は溶剤3種すべて5%以内であったが、窒素においては3.6~32%と、特にTCEおよびPCEにおいて非常に大きなばらつきがみられた。これは倍濃度(0.1% MeOH、0.002% TCE および 0.002% PCE, n=5)の測定においても同様の傾向がみとめられた(Table 3 ①)。②ではヘリウムは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。窒素は最もばらついており概ね10~30%であった(Table 3 ②)。③では、RSDは3.0~16%といずれのキャリアガスにおいても20%

未満の良好な結果が得られた (Table 3 ③)。

IQL は①では窒素ガス使用時が最も高く、MeOH が 0.026%、TCE が 0.066%、PCE が 0.074%であった (Table 3 ①)。②では、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 (Table 3 ②)。③では、ヘリウムで 0.0065 µg/g~0.015 µg/g、水素で 0.0052 µg/g~0.020 µg/g、最も高い窒素で 0.34 µg/g~0.73 µg/g (ヘリウムと比較して 38~110 倍) となった (Table 3 ③)。以上の結果から、現行の基準値である①MeOH は 5 w/w%、TCE および PCE は 0.1%、②および③では 30 µg/g を十分に下回る濃度での分析が可能であった。

C3. 製品の定量

①②③における各対象製品を定量した結果、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であった (Table 4)。さらに、基準値を超過した試料および化合物についても同様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. まとめ

①エアゾル製品中の MeOH、TCE および PCE の溶剤 3 種、②繊維製品および革製品中のアゾ化合物 (測定対象は 26 物質)、③繊維製品中のディルドリンおよび

DTTB の 6 項目の試験法である 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、キャリアガスを変更しても、カラム、オープン昇温条件等は変更することなく、一部ガス流量のみを変更することで対象化合物が測定できることが明らかになった。ただし、窒素使用時は感度の低下が著しいため、それぞれ機器の状況に応じた条件設定には注意が必要であると考えられた。

以上のことから、6 項目の GC-MS 分析においては、いずれのキャリアガスでも現行基準値(①MeOH: 5 w/w%、TCE および PCE: 0.1%、②および③: 30 µg/g) を下回る濃度での定量が可能であり、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。

E. 研究発表

E1. 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)

E.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繊維および革製品中のアゾ化合物の試験法に関する検討. 第 59

回全国衛生化学技術協議会年会
(2022.10)

- 2) 田原麻衣子, 河上強志, 五十嵐良明:
ヘリウム代替キャリアガスを用いた
エアゾール製品中のメタノール、トリ
クロロエチレンおよびテトラクロロエ
チレンの GC-MS 分析. 第 30 回環境化
学討論会 (第 1 回環境化学物質 3 学会
合同大会) (2022.6)
- 3) 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
に対応したエアゾー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)
- 4) 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
庭用洗浄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)

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) 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/
6/koizumipp.pdf](https://yamashita.issp.u-tokyo.ac.jp/ISSPWS191106/pp191106/koizumipp.pdf)

- 4) 厚生労働省医薬・生活衛生局 医薬品
審査管理課: 家庭用品中の有害物質試
験法について, 薬生薬審発 0328 第 5
号 (令和 4 年 3 月 28 日)
- 5) Sugaya N., Takahashi M., Sakurai
K., Tahara M., Kawakami T.,
Headspace GC/MS analysis of
residual solvents in dietary
supplements, cosmetics, and
household products using ethyl
lactate as a dissolution medium, J.
AOAC Int., 103, 407-412, 2020.
- 6) 河上強志: 家庭用品中の溶剤試験法に
関する研究, 厚生労働行政推進調査事
業補助金 (化学物質リスク研究事
業) 家庭用品中有害物質の試験法及
び基準に関する研究 平成 29 年度～
令和元年度総合研究報告書, 15-49,
2020.
- 7) 河上強志, 菅谷なえ子, 田原麻衣子,
大嶋智子, 西以和貴, 上村仁, 塩田寛
子, 鈴木郁雄, 田畑佳世, 五十嵐良明:
有害物質を含有する家庭用品の規制に
関する法律 (有害物質含有家庭用品規
制法) におけるメタノール、トリクロ
ロエチレン及びテトラクロロエチレン
試験法改定に係る検討, 薬学雑誌, 140,
1485-1494, 2020.
- 8) 西以和貴, 佐藤学, 仲野富美, 辻清美,
上村仁, 河上強志: 繊維製品中のディ
ルドリン及び DTTB 分析法の開発,

- YAKUGAKU ZASSHI, 140(6), 809-818, 2020.
- 9) 西以和貴, 上村仁, 大嶋智子, 菅谷なえ子, 印南佳織, 田畑佳世, 河上強志: 有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 (有害物質含有家庭用品規制法) における繊維製品中防虫加工剤試験法改定に係る検討. YAKUGAKU ZASSHI, 141(8), 1031-1040, 2021.
- 10) 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).
- 11) 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).
- 12) 渡邊卓朗: ガスクロマトグラフィー研究会座談会話題, 第318回ガスクロマトグラフィー研究会, http://www.jsac.or.jp/~gc/doc_files/318_zadankai.pdf

Table 1 家庭用品規制法の有害物質および各分析装置

有害物質	分析装置
アゾ化合物	GC-MS
ジベンゾ (a,h) アントラセン	GC-MS
ベンゾ (a) アントラセン	GC-MS
ベンゾ (a) ピレン	GC-MS
トリフェニル錫化合物	GC-MS
トリブチル錫化合物	GC-MS
ディルドリン	GC-ECD → GC-MSへ改正
DTTB	GC-ECD → GC-MSへ改正
メタノール	GC-FID → GC-MSへ改正
テトラクロロエチレン	GC-ECD → GC-MSへ改正
トリクロロエチレン	GC-ECD → GC-MSへ改正
塩化ビニル	赤外分光装置 → GC-MSへ変更中
TDBPP	GC-FPD → GC-MSへ変更中
BDBPP化合物	GC-FPD → GC-MSへ変更中
APO	GC-FPD → GC-MSへ変更中
塩化水素	中和滴定
硫酸	中和滴定
水酸化カリウム	中和滴定
水酸化ナトリウム	中和滴定
ホルムアルデヒド	分光光度計
有機水銀化合物	フレイムレス原子吸光光度計

GC-ECD:

Gas Chromatography-Electron Capture Detector (ガスクロマトグラフ-電子捕獲型検出器)

GC-FID:

Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器)

GC-FPD: Gas Chromatograph-Flame Photometric Detector (ガスクロマトグラフ-炎光光度検出器)

Table 2 ①②③の各対象化合物における測定条件

①	
Column	Rxi-624 Sil MS , Restek (60 m × 0.32 mm i.d., 1.8 μm)
Column temperature	35°C (5 min)→5°C/min→120°C →20°C/min→200°C (10 min)
Gas flow	Constant flow 1 mL/min (H ₂ 1.5 mL/min)
Injection mode	Split (1:10)
Injection volume	1 μL
Inlet temperature	200°C
MS transferline temperature	200°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV
Ion source temperature	230°C
Scan range (<i>m/z</i>)	29-200
SIM monitor ion (<i>m/z</i>)	Quantitation ion, identification ion MeOH: 31, 32, TCE: 130, 95, PCE: 166, 164 MeOH- <i>d</i> ₃ : 33, 35, TCE- <i>d</i> : 131, 96
②	
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)
Gas flow	Constant flow 1 mL/min
Injection mode	Pulsed splitless (170 kPa, 0.5min)
Injection volume	1 μL
Inlet temperature	250°C
MS transferline temperature	250°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV
Ion source temperature	230°C
Scan range (<i>m/z</i>)	60-300
Quantitative ion (<i>m/z</i>)	Included in the report for the fiscal year 2021

Table 2 (続き) ①②③の各対象化合物における測定条件

③

Column	DB-5MS UI, Agilent (30 m × 0.25 mm i.d., 0.25 μm)
Column temperature	100°C (1 min hold) → 10°C/min → 240°C → 5°C/min → 280°C (7 min hold)
Gas flow	Constant flow 0.6 mL/min (H ₂ 1.0 mL/min)
Injection mode	Pulsed splitless (He, H ₂ : 350 kPa, 1 min, N ₂ : 170 kPa, 1min)
Injection volume	2 μL
Inlet temperature	240°C
MS transferline temperature	280°C
Ionization	Electron Ionization, 70 eV
Ion source temperature	300°C
Scan range (<i>m/z</i>)	50-500
Quantitative ion (<i>m/z</i>)	Dieldrin: 263, Me-DTTB: 392, 429 Fluoranthene- <i>d</i> ₁₀ : 212, Chrysene- <i>d</i> ₁₂ : 240

Table 3 ①②③の各キャリアガスにおける RSD および IQL の比較

①検量線最下点濃度 (0.05% MeOH、0.001% TCE および 0.001% PCE, n=3) の測定における RSD、IDL および IQL

(%)		MeOH	TCE	PCE
Concentration		0.05	0.001	0.001
RSD	He	0.56	1.9	3.0
	H ₂	1.7	4.4	4.6
	N ₂	3.6	27	32
IQL	He	0.0026	0.0022	0.0012
	H ₂	0.011	0.0069	0.0032
	N ₂	0.026	0.066	0.074

Table 3 (続き) ①②③の各キャリアガスにおけるRSDおよびIQLの比較

②	Compounds	<i>m/z</i>	He			H ₂			N ₂		
			RSD ^{a)}	IQL ^{b)}	RSD	IQL	Ratio ^{c)}	RSD	IQL	Ratio	
1	<i>o</i> -Toluidine	106	8.5	0.011	13	0.018	1.7	19	0.27	25	
2	2,4-Dimethylaniline	121	3.3	0.0052	6.2	0.0091	1.8	22	0.21	40	
3	2,6-Dimethylaniline	121	3.2	0.0030	4.6	0.0040	1.3	19	0.13	44	
4	<i>o</i> -Anisidine	123	3.5	0.0029	6.4	0.0029	0.99	13	0.26	88	
5	4-Chloroaniline	127	3.9	0.0046	2.7	0.0025	0.54	23	0.22	48	
6	2-Methoxy-5-methylaniline	137	5.7	0.0033	5.0	0.0018	0.54	23	0.73	220	
7	2,4,5-Trimethylaniline	120	5.6	0.0075	7.8	0.0081	1.1	12	0.25	34	
8	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	141	5.3	0.0043	7.3	0.0044	1.0	16	0.14	33	
9	2,4-Diaminotoluene	121	10	0.0084	17	0.0064	0.76	18	0.44	52	
10	2,4-Diaminoanisole	123	15	0.012	13	0.0020	0.16	12	0.87	71	
11	2-Naphthylamine	115	9.1	0.0089	18	0.0098	1.1	21	0.62	70	
12	2-Methyl-5-nitroaniline	152	10	0.0033	16	0.0061	1.9	19	0.46	140	
13	4-Aminobiphenyl	169	6.7	0.0063	6.7	0.0035	0.55	20	0.25	39	
14	<i>p</i> -Phenylazoaniline	197	3.9	0.0021	19	0.027	13	24	0.23	110	
15	4,4'-Diaminodiphenylether	200	3.4	0.0035	15	0.0073	2.1	16	0.31	88	
16	4,4'-Methylenedianiline	198	4.8	0.0038	24	0.017	4.5	30	0.41	110	
17	Benzidine	184	3.4	0.0035	17	0.014	4.0	22	0.25	70	
18	2-Methyl-4-(2-tolylazo)aniline	225	11	0.0050	20	0.026	5.3	31	0.26	51	
19	4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane	226	4.7	0.0086	18	0.036	4.2	27	0.43	51	
20	3,3'-Dimethylbenzidine	212	3.6	0.0059	3.0	0.0044	0.74	9.5	0.16	27	
21	4,4'-Diaminodiphenyl sulfide	216	5.2	0.0043	7.0	0.0035	0.80	24	0.41	96	
22	3,3'-Dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane	266	8.4	0.0053	17	0.010	1.9	25	0.52	98	
23	3,3'-Dichlorobenzidine	252	4.8	0.0028	9.5	0.0068	2.4	27	0.26	93	
24	3,3'-Dimethoxybenzidine	244	5.5	0.0044	22	0.0080	1.8	23	0.39	89	
14-1	Aniline	93	13	0.011	17	0.018	1.7	7.5	0.0075	0.71	
14-2	1,4-Phenylenediamine	108	12	0.0024	16	0.00013	0.057	13	0.072	31	

^{a)}RSD: Relative standard deviation (%), *n*=5), ^{b)}IQL: Instrument Quantification Limit (%), *n*=5), ^{c)} Ratio of He IQL to 1

Table 3 (続き) ①②③の各キャリアガスにおける RSD および IQL の比較

③

Compounds	He		H ₂			N ₂		
	RSD ^{b)} (%)	IQL ^{c)} (μg/g)	RSD (%)	IQL (μg/g)	Ratio ^{d)}	RSD (%)	IQL (μg/g)	Ratio
Diieldrin (PTAH -) ^{a)}	5.2	0.0091	3.1	0.0052	0.58	5.1	0.34	38
Diieldrin (PTAH +) ^{a)}	4.5	0.0065	3.0	0.0055	0.84	9.5	0.72	111
Me-DTTB-1	9.1	0.010	6.7	0.0075	0.71	9.4	0.44	42
Me-DTTB-2	14	0.015	16	0.020	1.3	6.0	0.73	48

^{a)} PTAH - : PTAH no coexistence, PTAH + : PTAH coexistence

^{b)} RSD: Relative standard deviation (% , n=5)

^{c)} IQL: Instrument Quantification Limit (μg/g)

^{d)} Ratio of He IQL to 1

Table 4 ①②③の各対象製品の定量結果

①エアゾル試料 A および B の定量値 (%) および RSD (%)

Additive conc. A	MeOH		TCE		PCE	
	Value	RSD	Value	RSD	Value	RSD
	5		0.1		0.1	
He	4.06	2.0	0.0930	2.5	0.0915	1.2
H ₂	4.06	1.4	0.0935	1.5	0.0915	4.7
N ₂	4.00	1.5	0.0965	1.1	0.0907	1.2
Additive conc. B	0.5		0.01		0.01	
He	0.370	2.7	0.0103	2.9	0.0105	3.2
H ₂	0.368	3.4	0.00994	1.2	0.00976	1.9
N ₂	0.386	1.1	0.0108	12	0.0103	8.0

②




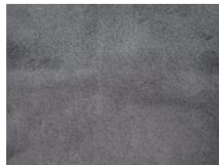

	A	B	C	D	E
Sample surface					
Compounds detected above 3μg/g and their concentrations	2,4-Diamino-toluene	Benzidine	Benzidine	Benzidine	σ-Toluidine
He:	340	860	1400	110	270
H ₂ :	390	900	1200	150	240
N ₂ :	400	580	860	120	380
(Unit: μg/g)	2,4-Diamino-anisole	4-Amino-biphenyl	4-Amino-biphenyl	3,3'-Dimethyl-benzidine	3,3'-Dimethyl-benzidine
He:	85	6.1	26	14	51
H ₂ :	110	3.9	26	14	45
N ₂ :	72	3.7	22	16	40
*Less than 3 μg/g, listed for reference as a comparison	σ-Toluidine	2,4-Diamino-anisole	—	3,3'-Dimethoxy-benzidine	—
He:	16	4.5	—	25	—
H ₂ :	8.7	2.2*	—	22	—
N ₂ :	17	4.9	—	28	—

Table 4 (続き) ①②③の各対象製品の定量結果

③製品 A~D の製品濃度 (µg/g)

Sample	Gas	Dieldrin (PTAH-)*	Dieldrin (PTAH+)*	Me-DTTB-1	Me-DTTB-2
A Blanket	He	2.7	2.5	-**	-
	H ₂	3.4	3.4	-	-
	N ₂	-	-	-	-
B Carpet	He	200	195	-	-
	H ₂	186	170	-	-
	N ₂	190	169	-	-
C Carpet	He	-	-	39	37
	H ₂	-	-	39	40
	N ₂	-	-	37	48
D Carpet	He	-	-	59	57
	H ₂	-	-	61	57
	N ₂	-	-	66	63

Unit : µg/g

* PTAH- : PTAH no coexistence, PTAH+ : PTAH coexistence

** - : Less than IQL

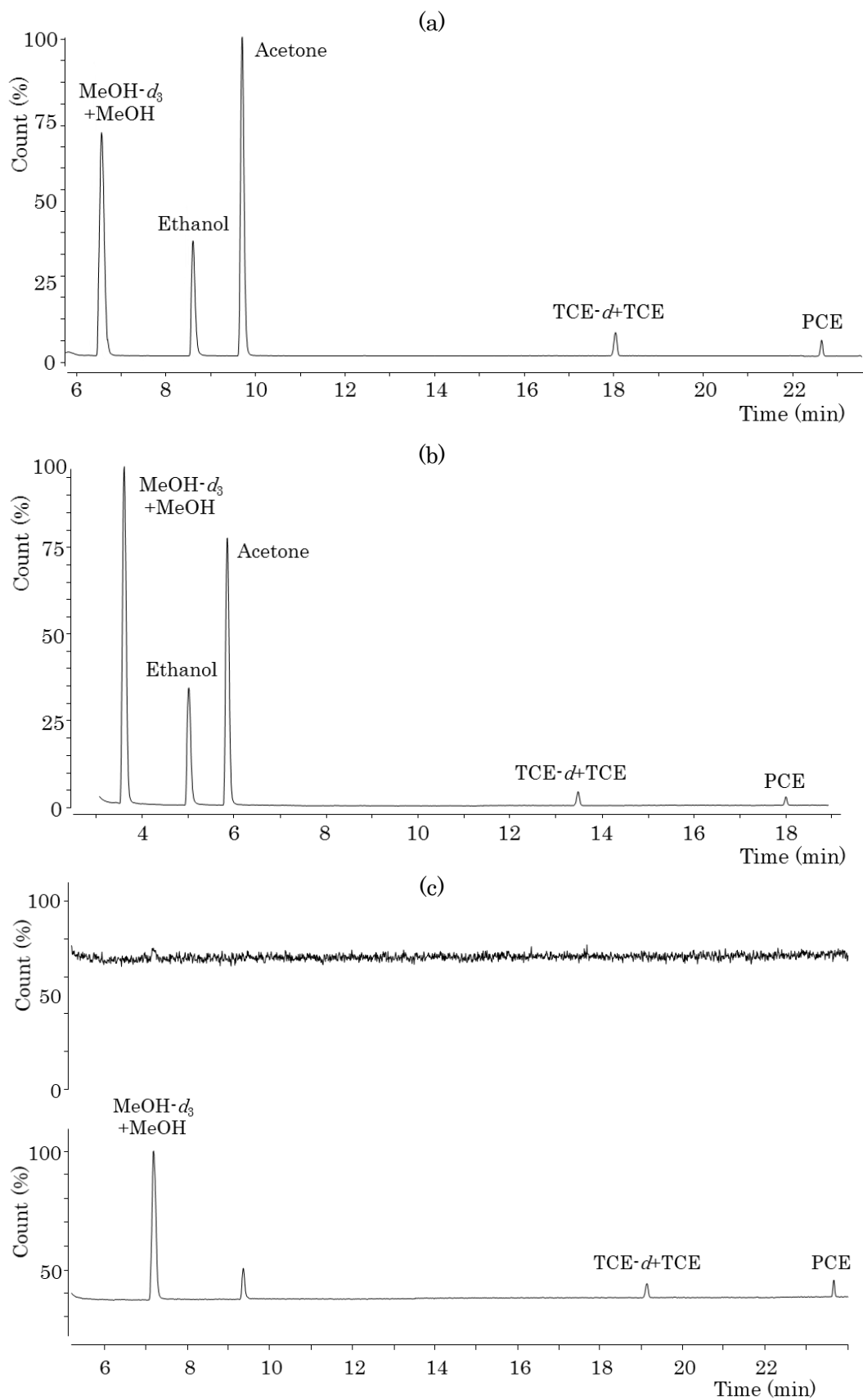


Fig. 1 ① (a) ヘリウムおよび (b) 水素で測定した Scan モードのクロマトグラム、
 (c) 窒素で測定した上段: Scan モード、下段: SIM モードのクロマトグラム

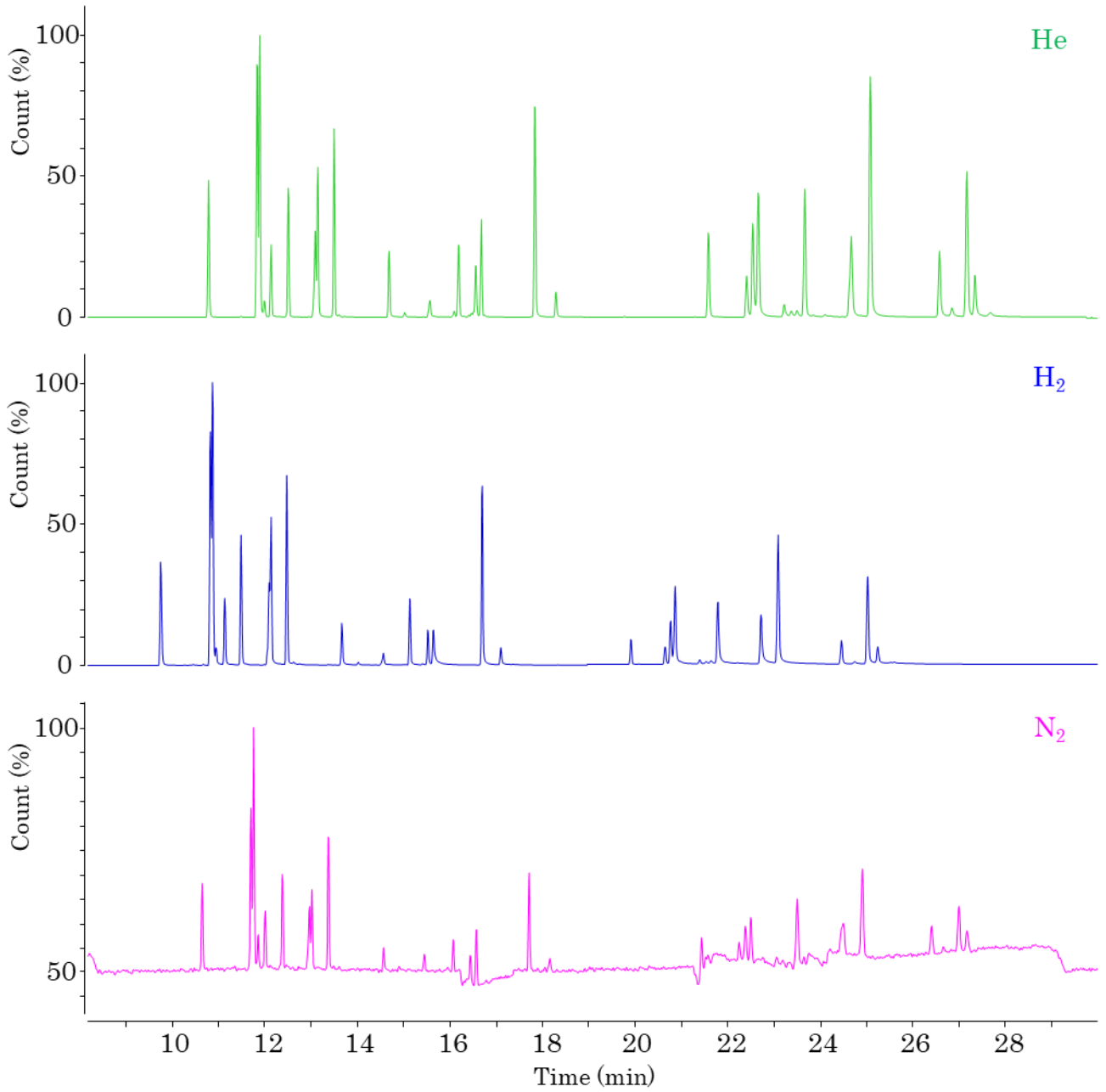


Fig. 2 ②各キャリアガスにおける試料濃度 3 mg/L の SIM クロマトグラム
上段: ヘリウム、中段: 水素、下段: 窒素

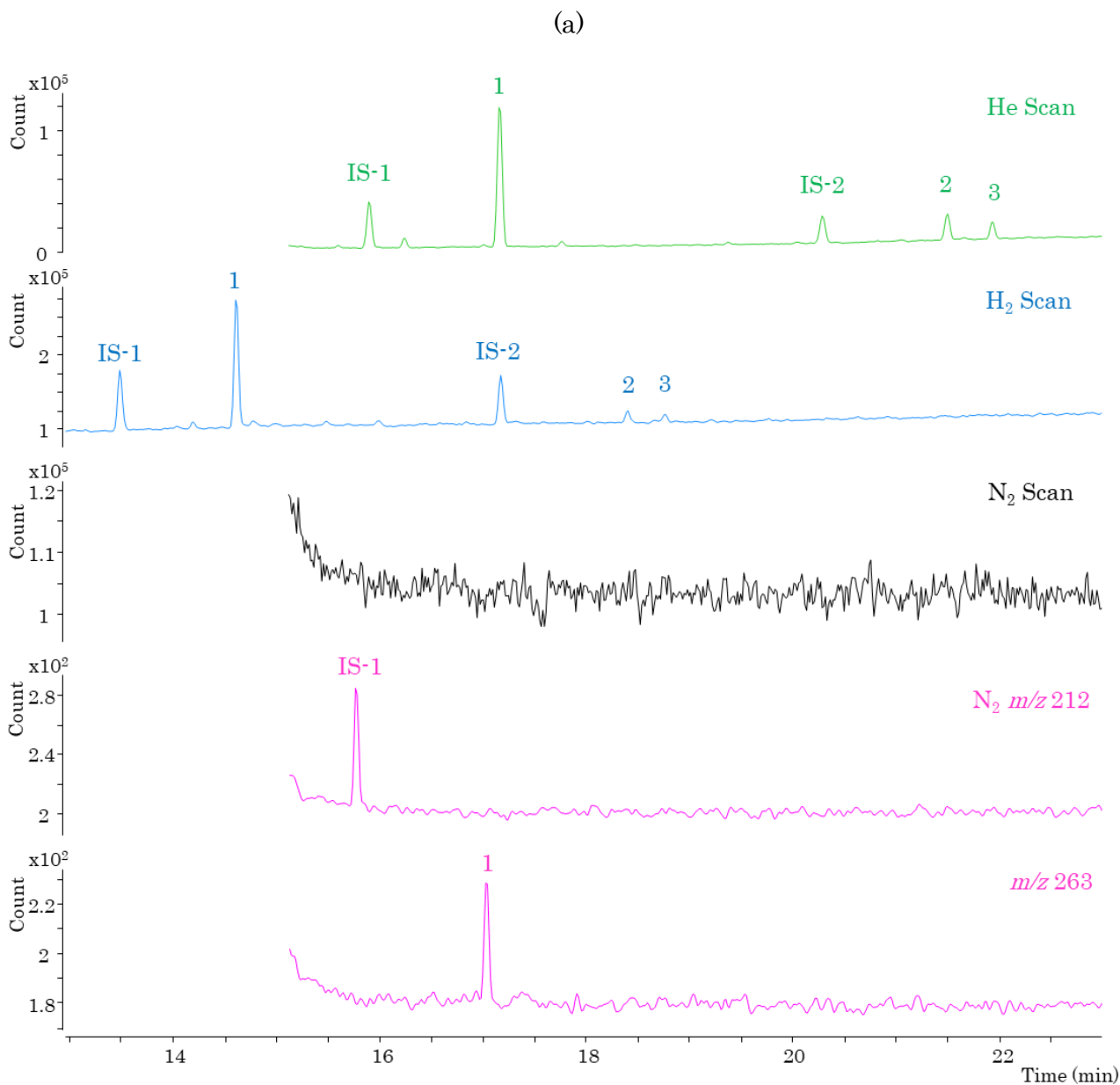


Fig. 3 ③各キャリアガスにおける (a) PTAH なしおよび (b) PTAH ありのクロマトグラム上から順に、ヘリウム、水素および窒素のスクアンモード、窒素の SIM モードの m/z 212、263
 1: ディルドリン、2: Me-DTTB-1*、3: Me-DTTB-2*、IS-1: フルオランテン- d_{10} 、IS-2: クリセン- d_{12}
 (*PTAH を添加した試料を繰り返し注入することによるメモリーの影響で、PTAH を添加していなくても Me-DTTB が検出される場合がある)

(b)

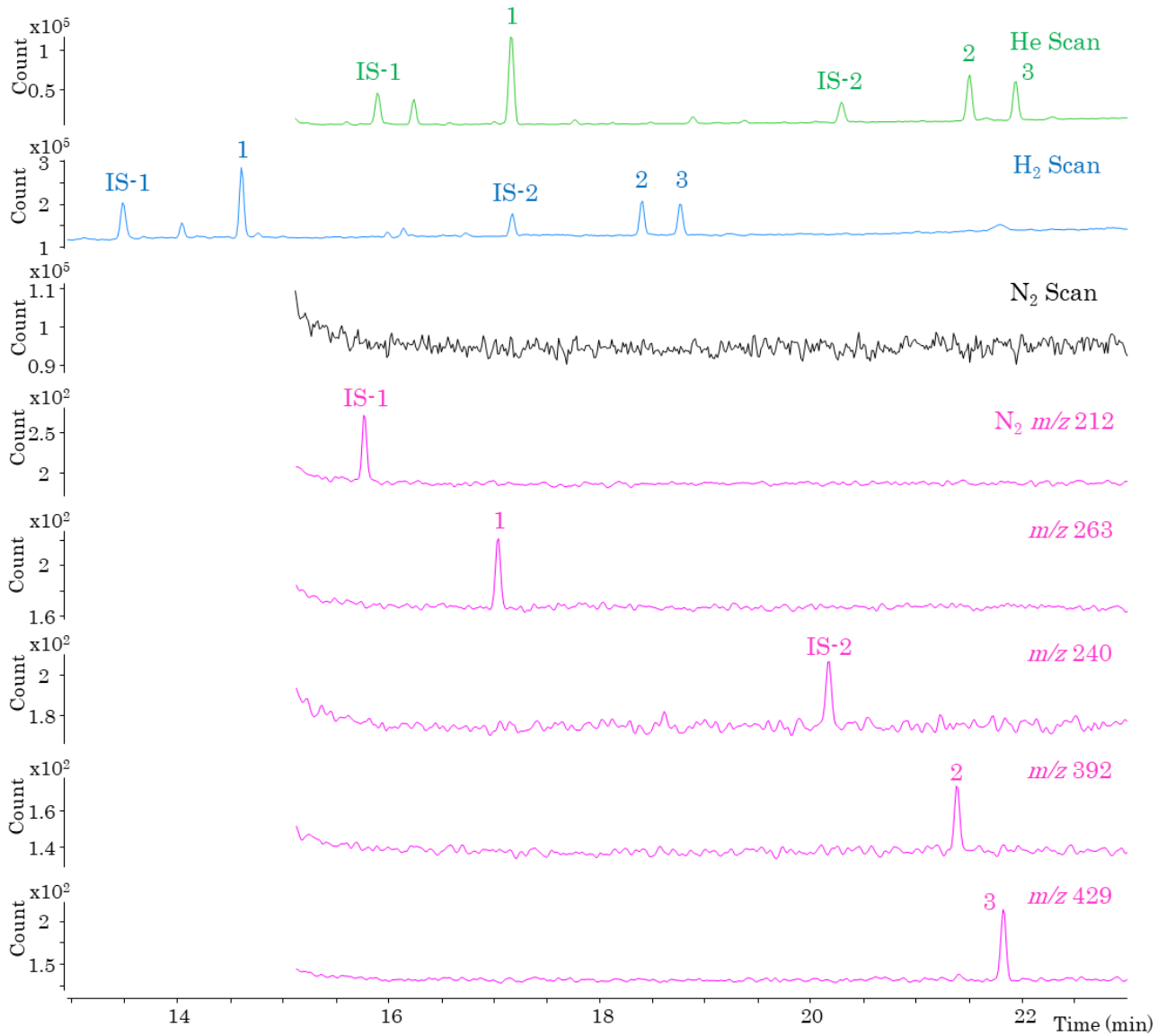


Fig. 3 (続き) ③各キャリアガスにおける (a) PTAAH なしおよび (b) PTAAH ありのクロマトグラム
上から順に、ヘリウム、水素および窒素のスクアンモード、窒素の SIM モードの各定量イオン
1: ディルドリン、2: Me-DTTB-1、3: Me-DTTB-2、IS-1: フルオランテン-*d*₁₀、IS-2: クリセン-*d*₁₂