

工業製品中の 欧州規制対象物質試験法

(株)住化分析センター

愛媛事業所

大西 雅之

Analytical Method for Restricted Substances in Industrial Products Regulated by EU

Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.

Ehime Laboratory

Masayuki ONISHI

In recent years, advanced regulations concerning restrictions on the use of hazardous substances have been enforced in the European Union (EU) as environmental pollution control acts. Subsequent to the RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) directive for electric and electronic equipment, restrictions on the use of hazardous substances are being examined in the field of all industrial products, where REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) regulations have been enforced. The use of fifteen substances of very high concern has been restricted by the REACH regulations.

The European Commission (EC) has submitted proposals to amend the RoHS directive and one proposal is to consider adding four substances to the list of restricted substances. The importance of hazardous substances management in industrial products is increasing more and more from such a background.

This paper describes testing methods for restricted substances in industrial products regulated by the EU.

はじめに

1992年にリオデジャネイロで開催された国連環境サミットにおいて21世紀に向け持続可能な開発を実現するために必要な行動計画、「アジェンダ21」が採択されたのを機に、2002年ヨハネスブルクで「持続可能な開発に関する世界会議」が開催された。又、2006年ドバイで「国際的な化学物質管理のための戦略的アプローチ」が採択され、「2020年」までに「リスク評価」に基づき「予防的取り組み」をキーワードに化学物質を管理していくことが明示された。このような背景のもと、2006年7月に施行された欧州連合（EU）の電気電子機器に関する化学物質指令であるRoHS指令（Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment）が発端になり製品中の化学物質管理は、世界各国へ広まり、対象物質も増加していく傾向にある。RoHS以後、ストックホルム条約、REACH規則（Registration, Evaluation,

Authorization and Restriction of Chemicals）などの化学物質管理規則が施行されている。

1. ロッテルダム条約

ロッテルダム条約は、1998年9月に採択され、特定の有害な化学物質について事前の情報に基づく同意手続きに関する条約であり、別名PIC（Prior Informed Consent）とも呼ばれている。特定の化学物質の特性について情報交換を促進し、当該化学物質の輸入及び輸出に関する各国の意思決定の手続を規定し並びにその決定を締約国に周知させ、人の健康及び環境を潜在的な害から保護することを目的としている。ロッテルダム条約では、締約国はロッテルダム条約附属書に掲載された40種の化学物質についての輸入意思を条約事務局に登録し、輸出締約国は輸入締約国の輸入意思に従うことを確保する義務等が定められている。2009年2月には付属書に新たにトリブチルスズ化合物が追加された。

2. RoHS 指令¹⁾

RoHSとは「Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment」の略であり2006年7月1日に施行され、電気電子機器の廃棄物による環境負荷を低減するために、特定の化学物質の使用を制限した法律である。規制対象となる物質は、鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、特定臭素系難燃剤2種（ポリ臭化ビフェニル及びポリ臭化ジフェニルエーテル）である。最大許容濃度は鉛、水銀、六価クロム、特定臭素系難燃剤2種で0.1重量%、カドミウムで0.01重量%である。RoHS指令の特徴は、化学物質管理をこれまでの環境中から、製品中へと移行した点である。EUで始まったRoHS指令は、現在、中国版、韓国版、トルコ版等類似規制が世界中に広まり、米国版RoHSも2010年7月頃には施行されると見込まれている。

また、2008年12月、欧州委員会は、RoHS指令の改訂版を提案した。改訂版RoHS指令案では従来の6物質に加え、ヘキサプロモシクロドデカン、フタル酸（2-エチルヘキシル）、フタル酸ベンジルブチル及びフタル酸ジブチルの4物質について新たに優先評価が提案された。そのため今後これら4物質はRoHS指令の禁止物質に指定される可能性がある。

3. REACH 規則^{1), 2)}

REACHとは「Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals」の略であり、化学物質の登録、評価、認可、制限に関するEUの総合的な化学物質規制である。電気電子機器中の特定の化学物質のみを対象としているRoHS指令と異なり、REACH規則は、医薬品、農薬及び食品添加物を除く新規ならびに既存の全ての化学物質を対象としており、その目的は「人の健康及び環境の高レベル保護」、「物質の有害性評価のための代替手法の促進（動物試験の代替）」、「EU企業の競争力の強化」及び「EU市場における物質の自由な移動の促進」である。REACH規則は化学物質を包括的に管理する規制であり、以下のような特徴が挙げられる。

- ・ 既存化学物質及び新規化学物質を同じシステムで管理
- ・ 登録情報の共有・共同提出
- ・ リスク評価の責任が産業側に移行
- ・ サプライチェーンを通じた安全管理

さらにREACH規則は、製品中の高懸念物質についても規制の対象としている。高懸念物質は発がん性、変異原性及び生殖発生毒性物質（CMR; Carcinogens, Mutagens, toxic to Reproduction）、難分解性、生物蓄積性及び毒性物質（PBT; Persistent, Bioaccumulative, Toxic）、高難分解性及び高生物蓄積性物質

Table 1 Substances of very high concern in REACH regulation

	Substances name	Reason for proposing
1	Anthracene	PBT*
2	4,4'-Diaminodiphenylmethane	CMR**
3	Dibutyl phthalate	CMR**
4	Cobalt dichloride	CMR**
5	Diarsenic pentaoxide	CMR**
6	Diarsenic trioxide	CMR**
7	Sodium dichromate dihydrate	CMR**
8	Musk xylene	vPvB***
9	Bis(2-ethyl(hexyl)phthalate	CMR**
10	Hexabromocyclododecane	PBT*
11	Alkanes, C10 ~ 13, Chloro (Short Chain Chlorinated Paraffines)	CMR**
12	Bis(tributyltin)oxide	PBT*
13	Lead hydrogen arsenate	CMR**
14	Triethyl arsenate	CMR**
15	Benzyl butyl phthalate	CMR**

* : Persistent, Bioaccumulative, Toxic

** : Carcinogens, Mutagens, toxic to Reproduction

*** : very Persistent, very Bioaccumulative

(vPvB; very Persistent, very Bioaccumulative) 内分泌攪乱物質等の基準に該当する物質の中から選定される。2008年10月、欧州化学品庁は高懸念物質としてTable 1に示す15物質を発表した。

さらに欧州化学品庁は、早くも次の高懸念物質候補としてTable 2の15物質を挙げており（2009年10月現在）、今後も高懸念物質は逐次追加されていく見込みである。

Table 2 Potential substances of very high concern in REACH regulation

	Substances name	Reason for proposing
1	Anthracene oil	PBT
2	Anthracene oil, anthracene, paste, distin. lights	PBT
3	Antracene oil, anthracene, paste, antracene fraction	PBT
4	Anthracene oil, antracene-low	PBT
5	Anthracene oil, anthracene paste	PBT
6	Coal tar pitch, high temperature	PBT and CMR
7	Acrylamide	CMR
8	Aluminosilicate, refractory ceramic fibres	CMR
9	Zirconia aluminosilicate, refractory ceramic fibres	CMR
10	2,4-Dinitrotoluene	CMR
11	Diisobutyl phthalate	CMR
12	Lead chromate	CMR
13	Lead chromate molybdate sulphate red (C.I. Pigment Red104)	CMR
14	Lead chromate yellow(C.I. Pigment Yellow34)	CMR
15	Tris(2-chloroethyl)phosphate	CMR

PBT and CMR are same meaning as Table 1

REACH規則33条により高懸念物質を成形品中に0.1重量%以上含む場合は、ユーザーへの情報伝達は45日以内に含有情報を回答しなければならない。そのためREACH規則対応では製品中の高懸念物質の情報を把握する必要があり、その手段の一つとして分析は重要な役割を果たしている。

本稿では現在REACH高懸念物質に規定されている15物質のうち有機成分7物質及び次の高懸念物質候補となった15物質のうち有機成分3物質の分析法、改定RoHS指令案で優先評価が提案されたヘキサプロモシクロドデカン及びRoHS指定対象とはされていないがその有害性が懸念されているテトラプロモビスフェノールAの同時分析法及び2009年2月にロッテルダム条約に追加されたトリブチルスズ化合物の精密分析法について紹介する。

各規制対象物質の試験方法

1. REACH高懸念物質の試験方法

REACH高懸念物質はガスクロマトグラフ/質量分析計(GC-MS)を用いて測定できる。本法による測定対象は高懸念物質(アントラセン、ムスクキシレン、フタル酸ジブチル、フタル酸(2-エチルヘキシル)、フタル酸ベンジルブチル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ヘキサプロモシクロドデカン)に加え、追加候補物質に挙げられた3物質(フタル酸ジイソブチル、

リン酸トリス2-(クロロエチル)及び2,4-ジニトロトルエン)の合計10物質とした。

(1) 測定方法

測定の第一歩は、工業製品からの目的成分の抽出である。ここでは、有機溶媒による超音波抽出を採用した。この際、試料を凍結粉碎し微粉末化することで、表面積を高め抽出効率をあげる必要がある。抽出液は、GC-MSにて測定する。GC-MSクロマトグラムをFig. 1に、各物質のマススペクトルをFig. 2示す。

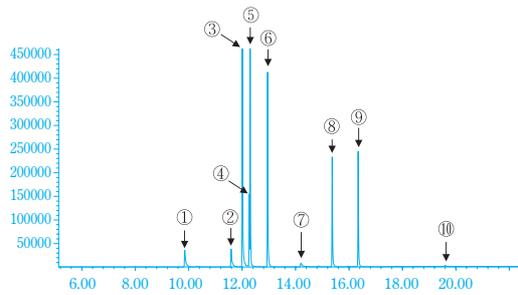
定量は、標準物質(試料中濃度0.01重量%相当)のピーク面積値との比較により行う。定量を行った結果、下限値以上検出された場合はピークの同定を行う。同定は、クロマトグラムの保持時間及びモニターイオンの強度比から行う。さらに、SCANモードでも測定し、そのスペクトルパターンとFig. 2に示した標準物質のスペクトルパターンを比較し、同定することも可能である。

(2) モニタリング調査結果

市販されている工業製品に対して有機成分の定量を行った。今回の調査ではポリスチレン、ABS樹脂など全19種類の材料を測定の対象とした。その結果をTable 3に示す。これより一部の材料から高懸念物質が0.1重量%以上検出された。

Table 3 Result of determination of substances of very high concern in industrial product (wt. %)

Product No.	material	Anthracene	Musk xylene	4,4'-Diaminodiphenylmethane	Hexabromocyclododecane	Dibutyl phthalate	Benzyl butyl phthalate	Bis (2-ethylhexyl) phthalate	Diisobutyl Phthalate	2,4-Dinitrotoluene	Tris (2-chloroethyl) phosphate
1	Polystyrene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
2	Polystyrene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
3	PET	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
4	PET	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	3.0	< 0.01	< 0.01	< 0.01
5	Polypropylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
6	Polypropylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
7	Polypropylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
8	Polypropylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
9	Polypropylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
10	Polypropylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
11	Polypropylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
12	ABS	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
13	ABS	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
14	ABS	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
15	PVC	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	14	2.1	0.024	< 0.01	< 0.01
16	PVC	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	5.0	< 0.01	< 0.01
17	Polyester and Polyethylene	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.020	< 0.01	< 0.01
18	Styrene acrylonitrile	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
19	-	< 0.01	0.030	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01



- ① 2,4-Dinitrotoluene
- ② Tris(2-chloroethyl)phosphate
- ③ Anthracene
- ④ Musk xylene
- ⑤ Diisobutyl phthalate
- ⑥ Dibutyl phthalate
- ⑦ 4,4'-Diaminodiphenylmethane
- ⑧ Benzyl butyl phthalate
- ⑨ Bis(2-ethylhexyl)phthalate
- ⑩ Hexabromocyclododecane

Fig. 1 Typical TIC chromatogram of substances of very high concern by GC-MS

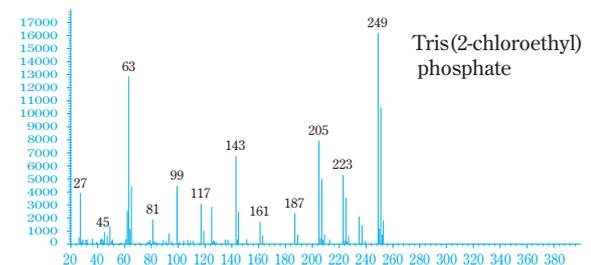
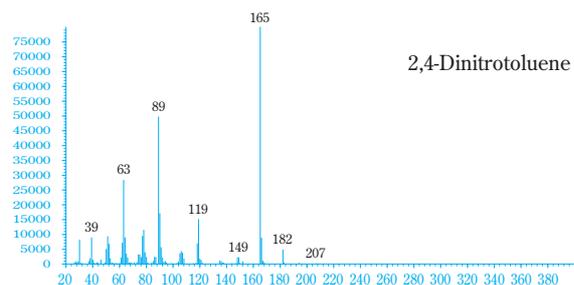
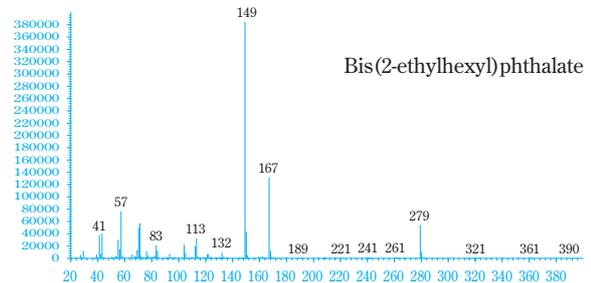
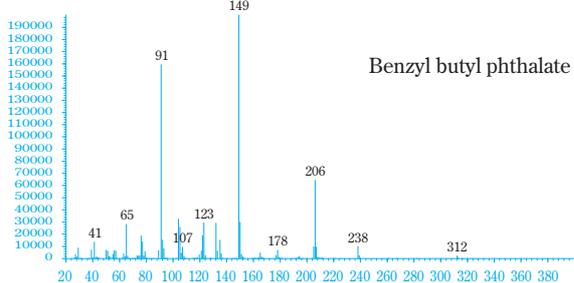
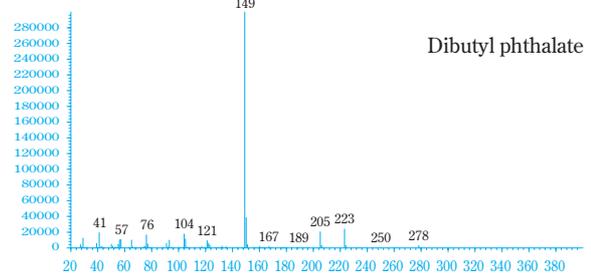
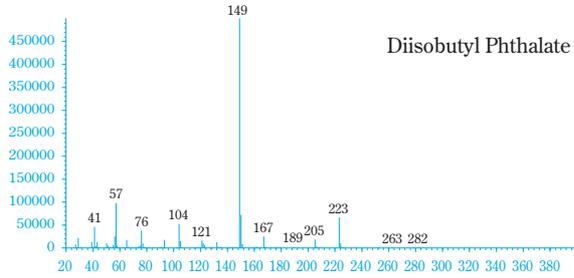
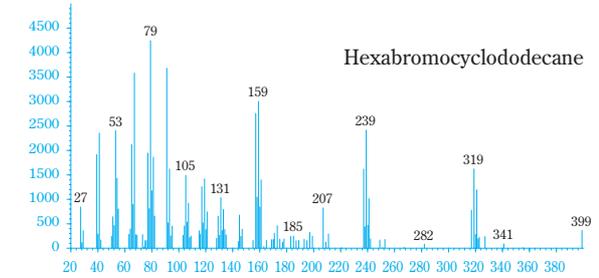
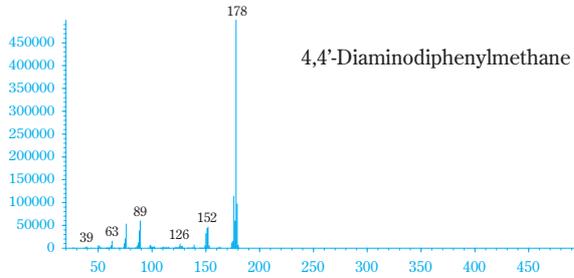
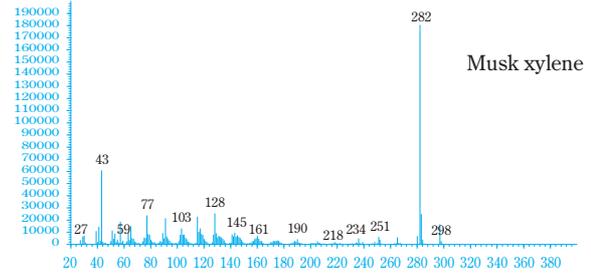
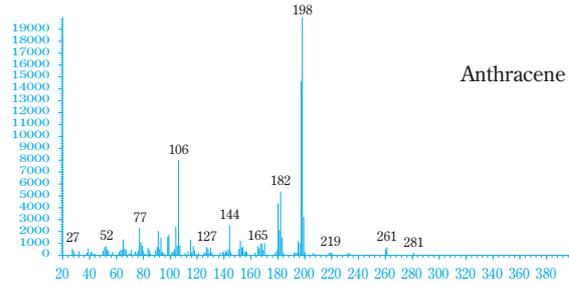


Fig. 2 Mass spectrums of substances of very high concern

2. 臭素系難燃剤の試験方法

プラスチックやゴムなどの有機高分子材料を含む部材及び部品は、快適な生活には欠かすことのできない家電製品、自動車、OA機器等に数多く使われている。これは有機高分子材料が加工性や絶縁性が優れていることに加え、材料の軽量化、低価格化に寄与することによる。この基本特性に加え、耐熱性及び難燃性の向上により使用量は、さらに増大している。

有機高分子材料に難燃性を与える難燃剤は、無機系、臭素系、塩素系、リン系等が用いられる。これらのうち国内で最も使用量が多いのは、無機系であり臭素系、リン系が続く³⁾。このうち塩素系および臭素系難燃剤の多くは生体への有害性が懸念されていることに加え、様々な材料に使われていることから地球規模で拡散し重大な環境汚染を引き起こす恐れのある物質として注目を集めている。またこれら難燃剤は、燃焼時にダイオキシン類を発生する可能性があることから国際的に使用を規制する動きが強まっている。RoHS指令は、ポリ臭化ビフェニル(PBB)及びポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)を特定臭素系難燃剤として指定し、規制値以下であることを求めている。

ヘキサブロモシクロドデカン(HBCDD)及びテトラブロモビスフェノールA(TBBPA)は、このような状況からPBB,PBDEに代わる化合物として注目されてきた。しかし、近年ではこれら2物質に対しても規制の動きが強まりHBCDDは、はじめに述べたようにREACH高懸念物質の1つで、改訂版RoHS指令案の優先評価物質にもなっている。また、TBBPAはノルウェー版RoHS案の規制対象物質に挙げられており、規制動向が注目されている物質の一つである。

本試験において対象となる試料は、原材料から成型品、複合材料まで多種多様であり、試料によってその性状や測定妨害成分が異なるため、同じ前処理方法が適用できるとは限らない。ここでは製品中のHBCDD及びTBBPAの前処理方法について紹介する。

(1) 前処理方法

製品中に含まれる目的成分は、測定する際に製品内部から抽出することが必要である。真鍋ら^{4), 5)}は、特定臭素系化合物(PBB, PBDE)を樹脂から抽出する為に再沈殿法、超音波抽出法、ソックスレー抽出法などを用いている。HBCDD及びTBBPAの前処理方法は、超音波抽出法で目的成分を十分に抽出できる事を確認し、これを採用した。

次に抽出溶液中に目的成分と共存している試料由来夾雑物質を排除し、目的物質単独の溶液に精製する必要がある。この精製方法として硫酸処理がよく用いられる。この方法は試料中に含まれるポリマー

などの夾雑物質を硫酸により分解し、低分子化して極性を上げ、夾雑物質を硫酸層へと移し、除去する方法である。ただし、夾雑物質が目的成分と同じ挙動を示す場合、完全に除去することは不可能である。そのような場合には活性化したシリカゲルなどを用いて夾雑物質を吸着分離するカラムクロマト処理が有効である⁶⁾。今回の測定では硫酸処理で高い精製効果が得られ、また硫酸により目的成分が分解しなかったことから、硫酸処理を選択した。

(2) 測定及び定量

一般に有機成分を測定する際には、GC-MSを用いることが多い。しかし、HBCDDやTBBPAのGC-MSによる測定では、以下の問題が指摘されている。

- ・ HBCDDの異性体を分離定量できない。
- ・ TBBPA測定にはトリメチルシリル(TMS)化剤による誘導体化が必須で、その操作が煩雑である。
- ・ TBBPA誘導体化のためのTMS化剤が測定溶液に共存すると、HBCDDの回収率が低下し、TBBPAとHBCDDの同時定量が困難になる(Fig. 3)。

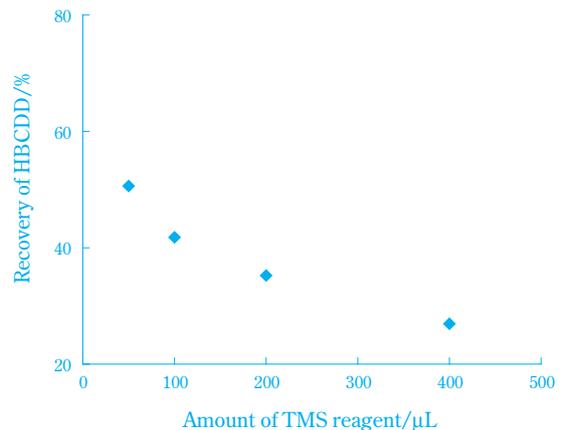


Fig. 3 Recovery of HBCDD with TMS reagent

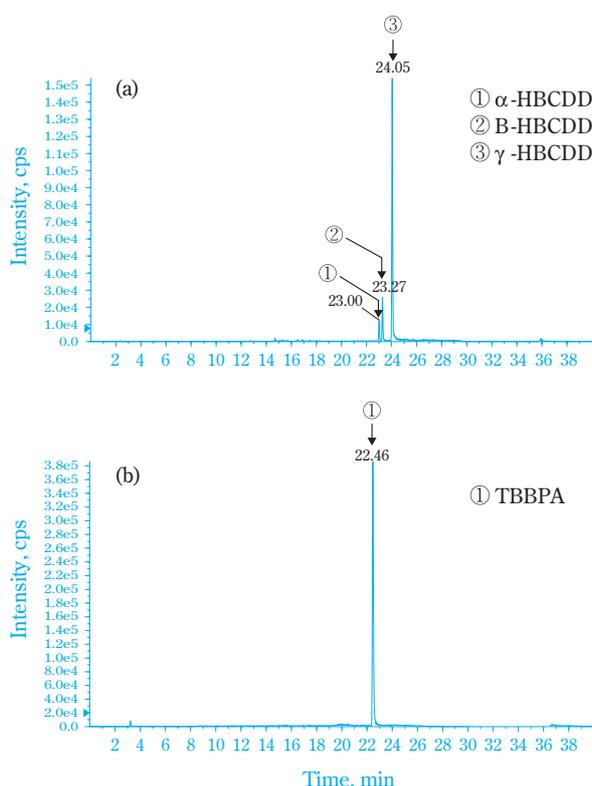
GC-MSの代替法として着目されているのが、液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析法(LC-MS/MS法)である^{6), 7)}。近年、LC-MS/MSの普及、発展に伴いLC-MS/MSを用いた測定例が多く発表されている。ここでは、LC-MS/MSを用いて測定を行った。測定条件をTable 4に示し、Fig. 4にLC-MS/MSクロマトグラムを示す。この結果からHBCDDの α , β , γ の異性体分離が可能となった。検量線は5ng/mL ~ 1000ng/mLの濃度範囲で良好な直線性を示した。

(3) 添加回収試験

市販品のポリスチレンにHBCDD及びTBBPAの標準物質を添加し、添加回収試験を行った。その結果、

Table 4 Analytical condition for determination of HBCDD and TBBPA

LC system	ACQUITY UPLC system (Waters)			
MS/MS system	Qtrap3200 (Applied Biosystems)			
Column	SUMIPAX ODS D-210MS 5 μ m (2mm I.D. \times 5cm)			
Mobile phase				
A	Acetonitrile			
B	water			
Gradient				
Time/min	0	20	30	40
A conc./%	5	5	100	100
B conc./%	95	95	0	0
Flow rate	0.2mL/min			
Column temp.	40°C			
Injection volume	5 μ L			
Ionization method	ESI			
Mode	MRM (Multiple Reaction Monitoring)			
Polarity	Negative			
Monitoring time	40min			

**Fig. 4** Typical MRM chromatograms of HBCDD and TBBPA by LC-MS/MS (a) HBCDD, (b) TBBPA

HBCDD及びTBBPA共に回収率は90%以上と良好な結果が得られ、本分析法の妥当性が確認できた。

3. 有機スズ化合物の試験法

有機スズ化合物はスズに1~4個のアルキル基などが結合した化合物の総称で、塩化ビニル樹脂の安定

剤や触媒、ガラス被覆剤などとして広く使用されている。特に塩化ビニル樹脂製品では熱や光による分解を防止するために、1~1.5%程度のジブチルスズ及びジオクチルスズ化合物、最近ではジメチルスズ化合物が添加されている。

有機スズ化合物の中でもトリブチルスズ化合物類は毒性が強く、特にピストリブチルスズオキドはREACH高懸念物質に指定されている。先にも述べたように、トリブチルスズ化合物は2009年2月1日から有害化学物質等の輸出入の事前同意手続きに関するロッテルダム条約のPICリストに追加された。このため製品中のトリブチルスズ化合物類の含有情報を把握することが必要となった。

トリブチルスズ化合物を測定する対象試料も原材料から成型品、複合材まで多種多様である。また、製品の測定例を河村⁸⁾や大野⁹⁾が発表している。ここでは製品などを対象とした測定法を示す。

(1) 前処理方法

工業製品から目的成分の抽出方法として大野⁹⁾はアセトン/ヘキサン(3:7)溶液に塩酸を1~2滴加えて37℃の温度で一晩静置し、目的成分を溶出する方法を報告している。

また、ポリマー再沈殿法により、ポリマー成分を沈殿・除去した後、塩酸水溶液を加え、液々抽出で、有機スズ化合物を抽出する方法もある。最近ではマイクロウェーブを用いて抽出する方法も発表されている¹⁰⁾。このように種々の方法が提案されているがここでは工業製品を一度完全溶解する再沈殿法を選択した。

次に有機スズ測定においても臭素系化合物の場合と同様に抽出液の精製が必要である。しかし、臭素系化合物とは異なり、有機スズ化合物は硫酸と接触すると分解するため硫酸処理を用いることはできない。Mizuishiら¹¹⁾は環境試料中のトリブチルスズ化合物を測定する際、活性化したフロリジルを用いたカラムクロマト処理を用いて精製を行っている。そこで、本法でもフロリジルを用いたカラムクロマト処理で精製を行うこととした。クロマト管に充填剤としてフロリジルを充填し、ジエチルエーテル/ヘキサン溶媒でコンディショニングを行い、試料負荷後、ジエチルエーテル/ヘキサン溶媒でトリブチルスズ化合物を溶出した。Fig. 5にカラムクロマトの溶出検討結果を示す。これよりトリブチルスズ化合物は30mLで溶出できることから溶出時の溶媒量は30mLとした。

(2) 測定及び定量

トリブチルスズ化合物の測定はエチル化やプロピル化を行い、GC-MSで定量することが多い。しかし、

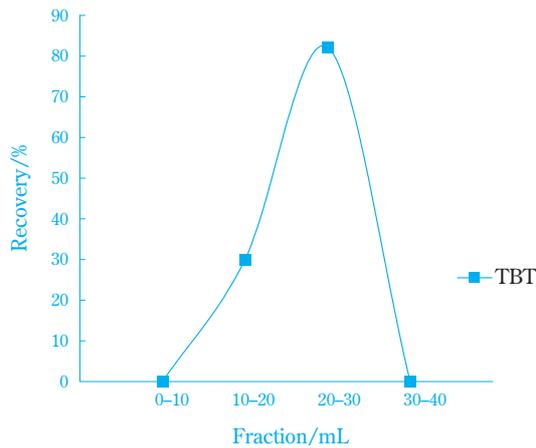


Fig. 5 Elution pattern of TBT from column chromatography

誘導体化は前処理で除去しきれなかった夾雑物質が残ると十分には反応しない。またトリブチルスズ化合物以外の有機スズ類が共存した場合、誘導体化が不十分になるなどの問題がある。そこでここでは誘導体化反応を行わないでLC-MS/MSを用いた方法を検討した。LC-MS/MSを用いて測定したクロマトグラムをFig. 6に示す。これより、誘導体化しないで

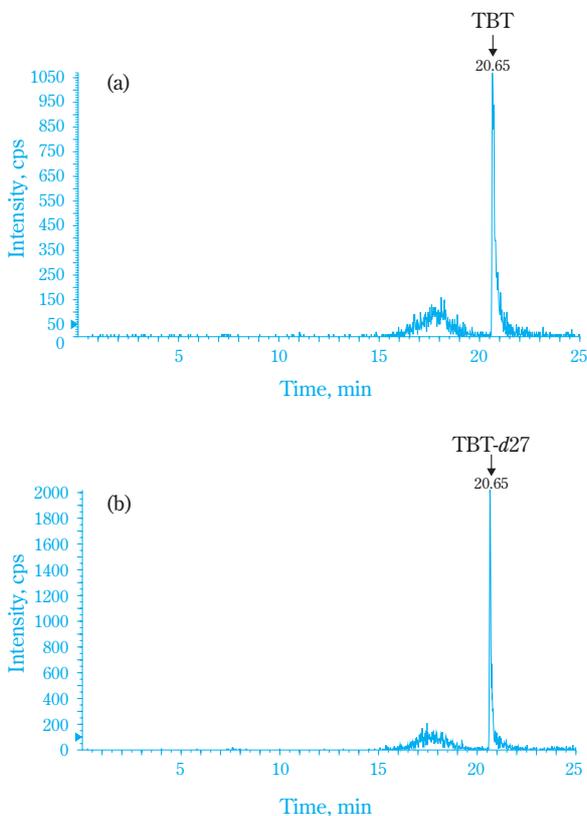


Fig. 6 Typical MRM chromatograms of TBT compound by LC-MS/MS
(a)TBT, (b)TBT-d27

直接LC-MS/MSで測定してもトリブチルスズ化合物は測定可能であることがわかった。定量にはトリブチルスズの安定同位体標準物質（サロゲート物質）を内部標準物質として添加した。誘導体の検量線は5ng/mL ~ 1000ng/mLの範囲内で良好な直線性を示した。

(3) 添加回収試験

市販のポリスチレン樹脂に標準物質を添加し、前処理を行った。その結果、回収率は90%と良好な結果が得られ、本試験法の妥当性が確認できた。

4. アゾ染料・顔料から生成する特定芳香族アミン類の試験法

各種製品の着色剤として幅広く使用されているアゾ染料及び顔料は構造中のアゾ基(-N=N-)が開裂反応を起こし、発がん性の芳香族アミン類を生成する可能性がある。欧州規格であるEN14362では生成するアミンのうち、有害とされる芳香族アミン類22種を規制の対象としている（Table 5）。ドイツではドイツ日用品規制の中で、『一つまたはそれ以上のアゾ基が開裂することにより、特定芳香族アミンを生成するアゾ染料・顔料を含む日用品の製造、輸入、販売の禁止』を定めている。また、アゾ染料・顔料から生成する特定アミン類は、日米欧の電気電子団体が作成したJoint Industry Guide (JIG)の対象

Table 5 Specific aromatic amines in EN14362

Specific aromatic amines	
1	4-Aminodiphenyl
2	Benzidine
3	4-Chloro-o-toluidine
4	2-Naphthylamine
5	o-Aminoazotoluene
6	2-Amino-4-nitrotoluene
7	p-Chloroaniline
8	2,4-Diaminoanisole
9	4,4'-Methylenedianiline
10	3,3'-Dichlorobenzidine
11	3,3'-Dimethoxybenzidine
12	3,3'-Dimethylbenzidine
13	4,4'-Methylenedi-o-toluidine
14	p-Cresidine
15	4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline)
16	4,4'-Oxydianiline
17	4,4'-Thiodianiline
18	o-Toluidine
19	4-Methyl-m-phenylenediamine
20	2,4,5-Trimethylaniline
21	o-Anisidine
22	4-Amino azo benzene

(2-A ; 評価対象) としても規定されており、各社のグリーン調達基準でも使用禁止物質として挙げられている。

このようなことからアゾ染料、顔料を用いている工業製品から特定芳香族アミン類を正確に定量することは重要である。ここでは工業製品から特定芳香族アミン類を測定する手法について紹介する。

(1) 前処理方法

工業製品からアゾ染料、顔料を測定する方法は報告されていない。そこで、布などの繊維からの抽出方法を記載しているEN14362-1法を参考にした¹²⁾。この方法は、水で抽出を行い、亜ジチオン酸ナトリウムで開裂反応を行い、ケイソウ土カラムで精製を行う方法である。特定芳香族アミン類の標準物質を用いてこの前処理法を行った所、EN14362-1法ではほとんどの特定芳香族アミン類について低い回収率となった。その要因として以下の2点が挙げられる。

- ・2,4-ジアミノアニソールや4-メチル-m-フェニレンジアミンなどの分子量の小さいジアミンが顕著に低い値を示したことから測定操作中にアミンが酸化した。
- ・4-アミノアゾベンゼンはアゾ基開裂反応においてアニリン及び1,4-フェニレンジアミンに分解するが、この方法では両化合物共に測定することができない。

また、上記の問題に加え、EN14362-1の手法は水溶液で抽出を行うため、工業製品は沈降せず、超音波抽出法での抽出は望めない。さらに、水に難溶性である顔料成分は、アゾ基開裂反応が進行しないと推測されるなどの問題がある。

そこで、これらの問題を解決するため新たな測定方法の検討を行った。まず、上記2点の問題解決法を検討した。特定芳香族アミン類の酸化は、アミノ基を保護することを検討した。アミノ基を保護する方法は、アシル化、ベンゾイル化、シリル化、シッフ塩基を生成する方法などがある。ここではアシル化を選択した。サンプル溶媒に有機酸及び無水有機酸を加えることでアシル化反応を行った。特定芳香族アミン類のアシル化反応の反応時間を検討した結果をFig. 7に示す。アシル化反応は標準物質添加後30分以内に終了した。また、この方法を用いることでアニリン及び1,4-フェニレンジアミンについても測定可能となった。

次に、水抽出では工業製品から回収ができないため、有機溶媒抽出に変更できないか検討した。有機溶媒で抽出を行う場合、開裂方法が問題となる。EN14362-1法で用いている亜ジチオン酸ナトリウムは有機溶媒中では反応が進行しにくい。Gowda¹³⁾はア

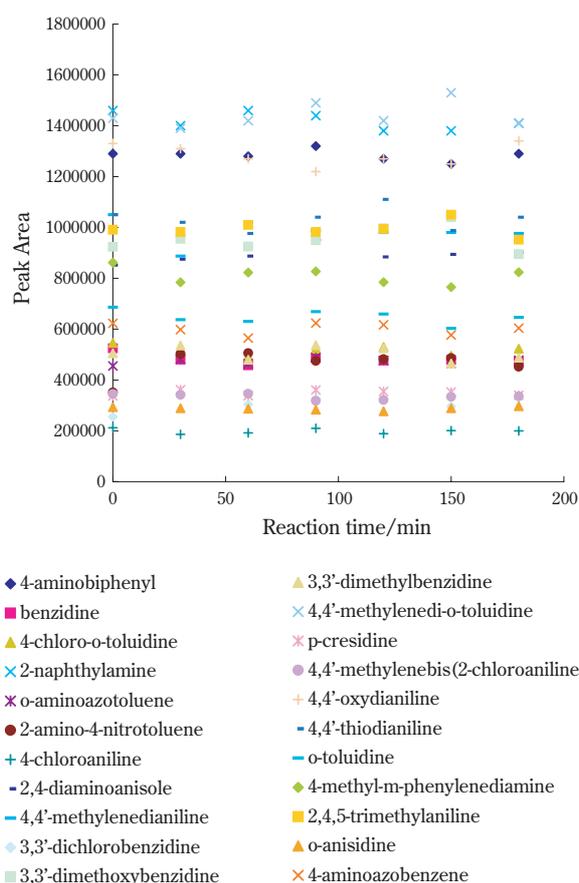


Fig. 7 Effect of reaction time in derivatized reaction of specific aromatic amines

ゾ基開裂反応において亜鉛粉末及び有機酸を用いているので、この方法を適用できないか検討した。有機溶媒中に亜鉛粉末及び有機酸を加え、染料を添加し、開裂反応の反応を検討したところ、有機溶媒中での開裂反応が可能であった。

さらに上記の2つの手法では開裂反応として亜鉛粉末及び有機酸を用い、アシル化反応として有機酸及び無水有機酸を用いていることからこれらの反応を同時に行えるのではないかと考えた。有機溶媒に特定芳香族アミン類の標準物質を加え、有機酸、無水有機酸及び亜鉛粉末を加え、超音波抽出を行った。その結果をFig. 8に示す。今回新たに考案した方法はEN14362-1法よりも高い回収率が得られた。

また、染料を添加し、同様の操作を行った結果をTable 6に示す。この結果、標準物質を用いた場合と同様にEN14362-1法よりも高い回収率が得られた。

(2) 測定及び定量

従来のEN14362-1ではGC-MSで定量を行っているがここでは高感度かつ短時間で分析できるLC-MS/MSを用いた。検量線は5ng/mL ~ 1000ng/mLの範囲内で良好な直線性を示した。

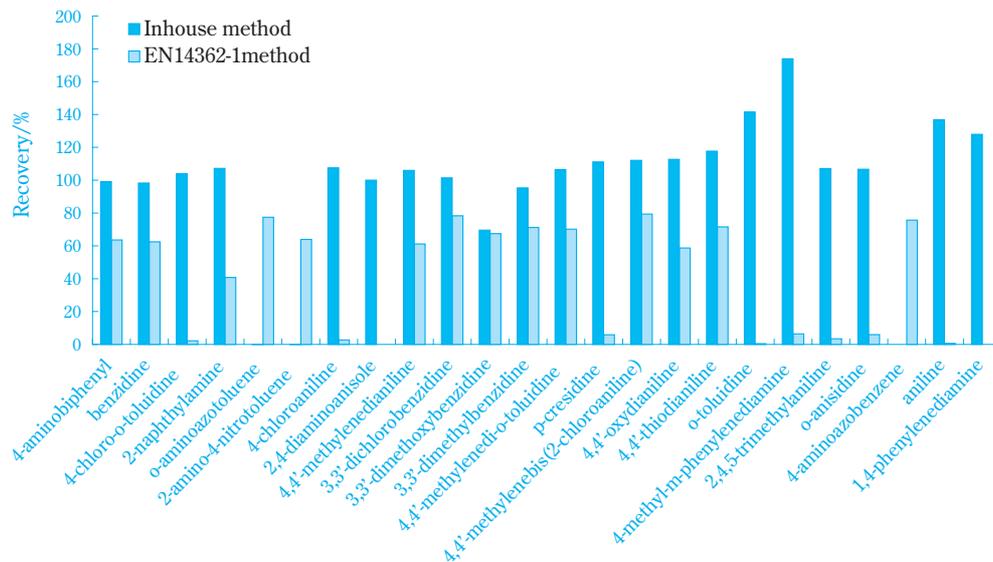


Fig. 8 Comparison of recovery of between Inhouse and EN14362-1 method

Table 6 Recovery of specific aromatic amines from azo dyes

Azo dye	Specific aromatic amine derived from azo dye	Recovery/%	
		Inhouse	EN14362
Direct Red 28 (Congo Red)	Benzidine	106	26
Direct Blue1	3,3'-Dimethoxybenzidine	58	33
Direct Blue2	3,3'-Dimethylbenzidine	50	19
Bismarck Brown R	4-Methyl-m-phenylenediamine	42	3.1
Ponceau 3R	2,4,5-Trimethylaniline	116	32
Sudan R	o-Anisidine	112	13
Sudan III	Aniline	116	10
	1,4-Phenylenediamine	118	0.2

Table 7 Recovery of specific aromatic amines from azo dyes in polystyrene

Azo dye	Specific aromatic amine derived from azo dye	Recovery/%	
		Inhouse	EN14362
Direct Red 28 (Congo Red)	Benzidine	61	-
Direct Blue1	3,3'-Dimethoxybenzidine	27	-
Direct Blue2	3,3'-Diethylbenzidine	31	-
Sudan IV	o-Toluidine	102	0
Bismarck Brown R	4-Methyl-m-phenylenediamine	14	-
Ponceau 3R	2,4,5-Trimethylaniline	79	-
Sudan R	o-Anisidine	108	-
Sudan III	Aniline	119	0
	1,4-Phenylenediamine	108	0

(3) 添加回収試験

市販のポリスチレン樹脂に染料及び顔料を添加し、前処理を行った。染料からの回収試験結果をTable 7に示し、顔料からの回収試験結果をTable 8に示す。

Table 8 Recovery of specific aromatic amines from azo pigments in polystyrene

Azo pigment	Specific aromatic amine derived from azo pigments	Recovery/%	
		Inhouse	EN14362
Benzidine Yellow (Pigment Yellow14)	3,3'-Dichlorobenzidine	40	0
Pigment Red (Pigment Red1)	1,4-Phenylenediamine	77	-
Pigment Red4	2-Chloro-1,4-phenylenediamine	89	0
Pigment Yellow 1	4-Methyl-o-phenylenediamine	67	0

双方共にEN1436-1法よりも高い回収率が得られ、本法は工業製品からの特定芳香族アミン類分析に用いられることが確認できた。

おわりに

本稿ではREACH高懸念物質の測定をはじめ製品に含有される化学物質の試験法を中心に解説した。今後、化学物質の規制は各国で拡大していくものと予測され、製品中化学物質の含有量を把握する上で、化学分析が果たす役割は大きいと言える。今後も世界各国の化学物質規制に関する情報をいち早く入手し、測定法の開発を行っていくことが必要である。

引用文献

- 1) 御園生 誠, “欧州化学物質規制ハンドブック”, (株)エスティーエス (2008).
- 2) 竹中 みゆき, 佐藤 友香, ぶんせき, 16, 285 (2009).
- 3) 日本難燃剤協会 (FRCJ) ホームページ (<http://www.frcj.jp/whats/index.html>)

- 4) 真鍋 秀一郎, 今西 克也, *MATERIAL STAGE*, 4 (1), 79 (2004).
- 5) 小笠原 弘, 田中 桂, 真鍋 秀一郎, 住友化学, 2006-II, 44 (2006).
- 6) M. Frederiksen, K. Vorkamp, R. Bossi, F. Riget, M. Dam and B. Sevensmark, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 87 (15), 1095 (2007).
- 7) 橋本 和明, 濱坂 友子, 齊藤 香織, 山岸 陽子, 第18回環境化学討論会要旨集, 524 (2009).
- 8) 河村 葉子, 前原 玉枝, 鈴木 隆, 山田 隆, *食衛誌*, 41, 246 (2000).
- 9) 大野 浩之, 鈴木 昌子, 中島 重人, 青山 大器, 三谷 一憲, *食衛誌*, 43, 208 (2002).
- 10) Xiupin Wnag, Haiyan Jin, Lan Ding, Huarong Zhang, Hanqi Zhang, Cheling Qu and Aimin Yu, *Talanta*, 75, 556 (2008).
- 11) K. Mizuishi, M. Takeuchi and T. Hobo, *Analyst*, 123, 329 (1998).
- 12) EN14362-1 (2003).
- 13) S. Gowda, K. Abiraj and D. Channe Gowda, *Tetrahedron Letters*, 43, 1329 (2002).

PROFILE



大西 雅之

Masayuki ONISHI

株式会社住化分析センター
愛媛事業所 工業化学グループ