

ノート

家庭用エアゾル製品中のメタノール分析における妨害物質と確認試験についての考察

濱口真帆, 内山恵美, 竹内 浩, 林 克弘, 川邊揚一郎, 吉村英基

Interfering Substance on Analysis of Methanol in Household Aerosol Products

Maho HAMAGUCHI, Emi UCHIYAMA, Hiroshi TAKEUCHI, Katsuhiko HAYASHI, Yoichiro KAWABE and Hideki YOSHIMURA

家庭用エアゾル製品中のメタノール検査において、公定法のガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器を用いる測定の際に、メタノールとほぼ同じ保持時間のピークを検出する事例が見られた。この場合における確認試験として、パックドカラムと測定条件を変更する分析方法が定められているが、結果の判明までに時間がかかる。より簡便で検査にかかる時間も短縮できる方法として、キャピラリーカラムを使用した分析法を検討したところ、確認試験に適用できた。今回の事例のメタノールとほぼ同じ保持時間の物質は、メタノール検査において妨害物質として報告されているジメチルエーテルと一致した。

キーワード：家庭用品，エアゾル製品，メタノール，ジメチルエーテル（DME）

はじめに

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」により、家庭用エアゾル製品のメタノール含量（5 W/W%以下）とその検査法（以下、公定法という）が定められている。この公定法でメタノールの定性と定量は、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器（GC-FID）を用いる2つの測定条件（操作条件1および2）により行われるが、操作条件1ではメタノールとほぼ同じ時間に検出される妨害物質としてジメチルエーテル（DME）が報告されている^{1,2)}。操作条件1の測定で陽性となる場合、メタノールと妨害物質の判別を目的とした操作条件2での測定を続けて行うが、操作条件1と同じ装置で測定しようとする、カラムの交換、エイジング等に時間がかかる。近年はキャピラリーカラムを使用する分析が主流となっており、パックドカラムを使用できる機器は減少している。そこで本研究では、確認試験を迅速に行うためキャピラリーカラムを使用した分析法の検討を行った。

方法

1. 試料

家庭用品メタノール分析公定法の操作条件1でメタノール標準の保持時間と近似の位置にピークが見られるエアゾル製品。

2. 標準溶液および試薬

1) 標準溶液

メタノールは和光純薬工業（株）製インフィニティピュア（高純度試薬）を用い、公定法に従い調製した。DMEは東京化成工業（株）製東京化成特級を用い、冷却したエタノール中に噴射し、溶解させて調製した。

2) 試薬

精製水は、メルクミリポア（株）製の超純水装置から得られたものを用いた。エタノールおよび塩化ナトリウムは、和光純薬工業（株）製試薬特級を用いた。消泡剤は同社製生化学用を用いた。ヘキサンは、同社製残留農薬・PCB試験用(5000倍)を用いた。

3. 試験溶液の作製

公定法による方法および公定法を簡易に改変した方法により、2つの試験溶液を調製した。

1) 試験溶液1

公定法に従い試験溶液を調製した。

2) 試験溶液 2

アルミホイルで作製した器を氷冷した。その中にエアゾル製品を噴射し、試料 0.10 g を測り取った。これをエタノールで 10 mL にメスアップして試験溶液とした^{2,3)}。

4. 測定条件

測定条件は既報を参考にした^{2,3)}。

1) 公定法 (操作条件 1)

ガスクロマトグラフ：(株) 島津製作所製

GC-14B

分析カラム：Porapak Q 80-100mesh
2 m×3.2 mm (パックドカラム)

注入量：1.0 μL N₂ 流量：40 mL / min

カラム槽温度：140°C 注入口温度：170°C

検出器温度：170°C 検出器：FID

2) 公定法 (操作条件 2)

ガスクロマトグラフ：(株) 島津製作所製

GC-14B

分析カラム：10%PEG 1500 on Shimalite TPA
60-80mesh 2 m×3 mm
(パックドカラム)

注入量：1.0 μL N₂ 流量：30 mL / min

昇温条件：50°C(10 min) → 25°C / min
→ 120°C(10 min)

注入口温度：150°C 検出器温度：150°C

検出器：FID

3) 検討法

ガスクロマトグラフ：(株) 島津製作所製

GC-2010

分析カラム：Agilent Technologies (株) 製
DB-WAX 30.0 m×0.32 mm×
0.50 μm (キャピラリーカラム)

注入量：0.5 μL スプリット比：10:1

He 流量：30 mL / min

昇温条件：50°C(10 min) → 25°C / min
→ 200°C(10 min)

注入口温度：250°C 検出器温度：250°C

検出器：FID

結果および考察

試験溶液 1 は操作条件 1 および 2, 検討法で測定を行った。試験溶液 2 は操作条件 2 および検討法で測定を行った。

操作条件 1 で測定を行った結果、メタノール標準の保持時間は 2.165 分、検体のピーク X₁ は 2.213 分に出現し、両者の区別ができなかった(図 1)。

操作条件 2 および検討法で測定を行った結果、

検体に含有される物質のピーク X₂ (図 2) と X₃ (図 3) はメタノール標準のピークとの分離が見られ、妨害物質とメタノールの判別が可能であった。また、DME 標準の保持時間との比較から、今回の検体に含まれる妨害物質は DME であると考えられた(表 1, 表 2)。

試験溶液中の DME のピーク面積値は、試験溶液 1 と 2 でほぼ変化が無かった。このことから、試料中の DME は蒸留等を行っても測定溶液中に残留することが分かった(表 1, 表 2)。

表 1 公定法操作条件 2 の各物質の保持時間および面積値

	保持時間 (min)	面積値
メタノール	5.313	—
DME	0.644	—
試験溶液 1 (X ₂)	0.653	11012
試験溶液 2	0.653	12413

表 2 検討法の各物質の保持時間および面積値

	保持時間 (min)	面積値
メタノール	2.608	—
DME	1.280	—
試験溶液 1 (X ₃)	1.282	28048
試験溶液 2	1.280	36629

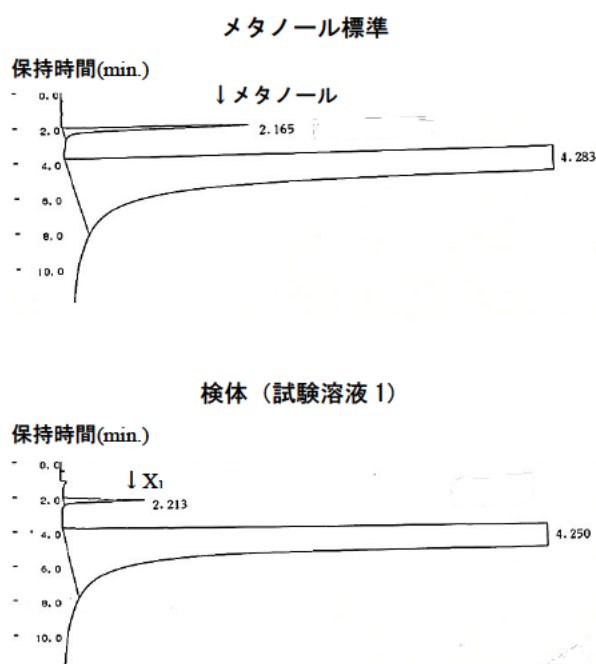


図 1 操作条件 1 のクロマトグラム

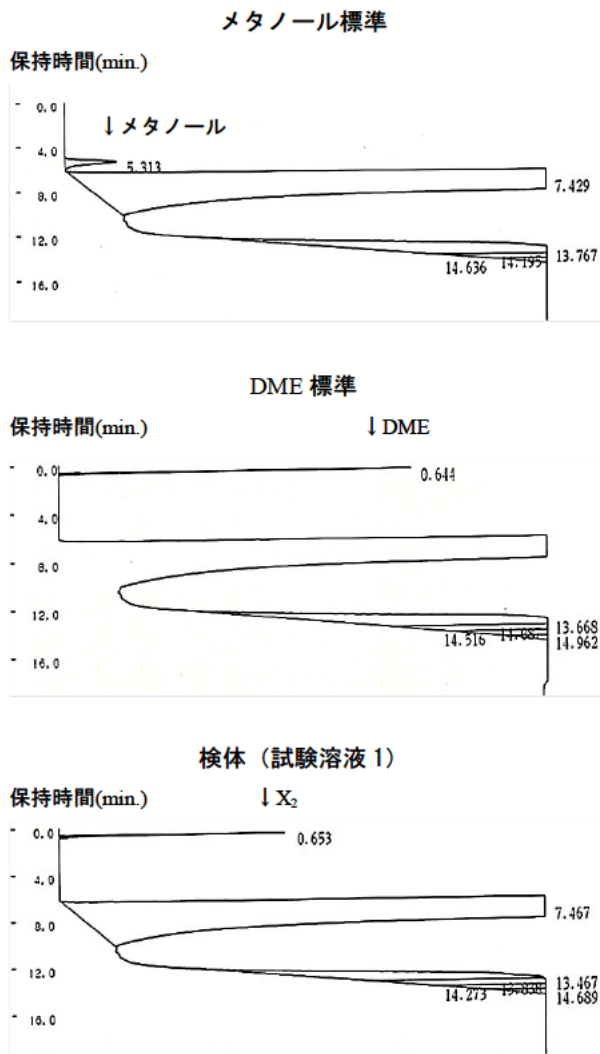


図2 操作条件2のクロマトグラム

まとめ

今回試料としたエアゾル製品に含まれる妨害物質はDMEであると考えられた。DMEの沸点は-23.6°Cだが、水およびエタノールに溶解するため、試験溶液を調製する過程で行う蒸留などでDMEを除去することは困難であった。

メタノール分析の公定法操作条件1で測定を行い、メタノール標準に近似するピークが見られた場合、操作条件2で確認を行うことになっているが、Agilent Technologies (株)製のキャピラリーカラム DB-WAX を使用する分析方法を検討したところ、確認試験に適応可能であった。キャピラリーカラムを使用する分析法はカラムのエージング等の時間が短縮できるため、分析前に十数時間のエージングが必要なパックドカラムと比較して迅速に試験を行うことができた。

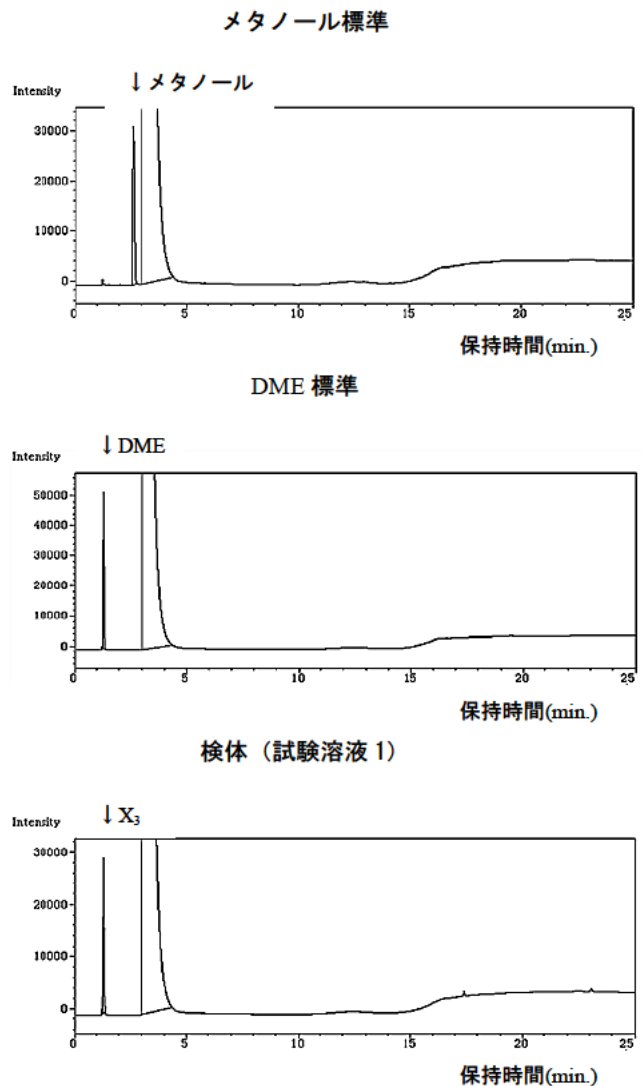


図3 検討法のクロマトグラム

文献

- 1) 佐藤真由美, 萩原彩子, 石井崇司, 小室道彦, 大曾根圭子: エアゾル製品中に含まれるメタノールの疑義事例に関する検討 茨城衛生研究所年報, **53**, 69-72 (2015).
- 2) 田邊英子, 肥塚加奈江, 山本淳, 北村雅美, 山辺真一, 今中雅章: 有害物質を含有する家庭用品の検査における疑義事例 岡山県環境保健センター年報, **31**, 143-147 (2007).
- 3) 山本淳, 肥塚加奈江, 石井学, 山辺真一: 家庭用エアゾル製品中のメタノール分析における疑義事例の確認法の検討 岡山県環境保健センター年報, **33**, 141-143 (2009).