

調査審議に当たってのポイント及び基準案（骨子）について

- (1) EUにおける規制対象物質は 22 物質だが、IARC のクラス分類等を考慮してどの範囲を規制すべきか。また、基準値はいくつにすべきか。
- ・ IARC のクラス分類は 1～3 となっており、ハザード及び情報の確かさに幅がある。
- (参考)
- IARC (International Agency for Research on Cancer)
- ・ Group 1 Carcinogenic to humans (5 種類)
 - ・ Group 2A Probably carcinogenic to humans (1 種類)
 - ・ Group 2B Possibly carcinogenic to humans (15 種類)
 - ・ Group 3 Not classifiable as to carcinogenic to humans (3 種類)
- ・ EU 及び韓国の基準値は 30 $\mu\text{g/g}$ 以下、中国の基準値は 20 $\mu\text{g/g}$ 以下で設定されている。

【基準案】

規制対象物質は EU で採用されている 22 物質に 2,4-キシリジン及び 2,6-キシリジンを加え、o-アミノアゾトルエン及び 5-ニトロ-o-トルイジンを除いた 22 物質とする。

また、基準値は 30 $\mu\text{g/g}$ 以下とする。

【理由】

2,4-キシリジン及び 2,6-キシリジンについては、前回の調査会で委員からリスクの懸念が示されたため、家庭用品規制法における規制対象物質とする。

なお、o-アミノアゾトルエン及び 5-ニトロ-o-トルイジンの両物質は還元処理で分解し、適切な分析法が確立されていないことから家庭用品規制法における規制対象物質としない。

基準値については、資料 1-2 を参照。

- (2) 規制対象製品の範囲は、EU の規制に準拠して、繊維及び革製品のうち、皮膚に長時間直接接触するものでよいか。
- ・ 上記の EU の考え方に近いと思われる DTTB、ディルドリンの対象家庭用品について、以下をたたき台にして議論してはどうか。
「おしめカバー、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具及び床敷物、家庭用毛糸」

【基準案】

規制対象製品は、以下のとおりとする。

- ① 繊維製品：おしめカバー、下着、寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、

帽子、寝具、床敷物、テーブル掛け、えり飾り並びにタオル、バスマット及び関連製品

② 革製品：下着、手袋、中衣、外衣、帽子、時計バンド及び床敷物

【理由】

EUの規制対象製品の考えに最も近いDTTB、ディルドリンの対象家庭用品をたたき台にして、繊維製品については

① 当省が行った実態調査でEUの基準値違反が観察された製品を追加

② 繊維製品について、子どもが口に持っていき可能性が高い「タオル、バスマット及び関連製品」を追加

また、革製品については、実際に流通しており、皮膚に長時間直接接触するものとした。

- (3) 「特定芳香族アミンを含有する家庭用品の規制基準に係る調査」報告書で、リスク評価のシナリオ及び推計式を示しているが、リスク評価に当たって留意すべき点はあるか。

リスク評価書については、資料1-2を参照

- (4) 各国で広く採用されているEUの試験方法をベースに、試験方法を作成すべきか。日本国内でも試験方法を設定するに当たり、試験方法の検討を行い、バリデーションを実施すべきか。
- ・EU準拠の試験とすることでよいか、その場合、バリデーションはEUで実施済みなので、不要ではないか。

【基準案】

EUの試験法をベースにして、(別紙)のとおりとする。また、バリデーションは実施しない。

【理由】

EUの試験法をベースにしてISO作成の作業が進んでおり、日本も当該ISOをJIS化する作業を同時に進めており、国際整合の観点からEUの試験法をベースにして分析法の基準を作成する。

また、EUの試験法はヨーロッパだけでなく、日本でも広く実施していることからバリデーションは不要とする。

別表第1の基準(素案)について

- ① 繊維製品 4-アミノアゾベンゼン以外の特定芳香族アミン(例:2-アミノ-1-メチルベンゼン(別名: o-トルイジン))

左に掲げる家庭用品は、次の試験に適合しなければならない。

1 試料の調製

身体と接触する繊維の部分を試料とする。なお、白色の繊維は除外する。繊維試料に用いられている染料の種類によって、以下のとおり試料を調製する。

- (1) 分散染料が使用されていない繊維製品

天然繊維のみから構成されている繊維製品は、試料を細切し試験に供する。

- (2) 分散染料が使用されている繊維製品

化学繊維のみから構成されている繊維製品又は化学繊維で構成される部分が天然繊維で構成される部分と分離できない繊維製品試料については、2(2)における抽出法に供するため、細長い短冊状の試料を調製する。

2 試験溶液の調製

- (1) 分散染料が使用されていない繊維製品

1(1)で調製した試料1.0gを正確に量り採り、2mlのメタノールを加える。その後、あらかじめ70°Cに加熱しておいたクエン酸緩衝液(pH6.0)15mlを反応容器に入れ、70±2°Cで30分間保温する。30分経過後、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を3ml加えた後に、70±2°Cで30分間保温する。30分経過後、試料の入った反応容器を2分以内に室温まで冷却する。

試料溶液に0.2mlの水酸化ナトリウム水溶液を加え、激しく振とうした後、珪藻土カラムに注ぎ、15分間吸着させる。また、吸着させている間に、10mlのメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に入れ激しく振とうし、15分後にそのメチル-tert-ブチルエーテルを試料残さとともに、珪藻土カラム上部に移し、溶出液をナス型フラスコに集める。さらに、10mlのメチル-tert-ブチルエーテルで反応容器を洗浄し、その洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。次に、60mlのメチル-tert-ブチルエーテルを珪藻土カラムに直接注ぐ。

ロータリーエバポレーターを用いて溶出液を約1mlまで濃縮する(この時、湯浴温度は50°C以下とし、試料を乾固させてはならない)。濃縮後、試料溶液をメスフラスコに移しメチル-tert-ブチルエーテルを用いて正確に10mlとする。

- (2) 分散染料が使用されている繊維製品

1(2)で調製した試料1.0gを精秤し、還流装置内に、沸騰している抽出溶媒に直接触れることなく、かつ冷却・凝集したクロロベンゼンが十分に試料に浸潤するように

試料を設置する。ナス型フラスコに抽出溶媒として 25 ml 以上のクロロベンゼンを加えて加温し、クロロベンゼンが沸騰、冷却され抽出が開始してから 30 分間還流抽出を行う。還流抽出後、試料溶液を室温まで冷却したのち、湯浴温度 45~60℃にてロータリーエバポレーターを用いて少量の残さになるまで濃縮する。その後、1 ml メタノールで 2 回に分けて残さを反応容器に移す。その際、1 回毎に超音波浴を用いて色素を分散させる。そして、繊維試料を還流装置内から取り出し、試料が完全に脱色されている場合には試料を破棄する。また、試料が脱色されていない場合には、n-ペンタンまたはメチル-tert-ブチルエーテルを用いて試料に残留するクロロベンゼンを洗浄除去して乾燥させた後に、1(1)で調製された試料と同様に細切し、先のメタノール溶液の入っている反応溶液に加える。次に、あらかじめ 70℃に加温しておいたクエン酸緩衝液 15 ml を反応容器に入れ、70±2℃で 30 分間保温する。30 分経過後、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を 3 ml 加えた後に、70±2℃で 30 分間保温する。30 分経過後、試料の入った反応容器を 2 分以内に室温まで冷却する。試料溶液に 0.2 ml の水酸化ナトリウム水溶液を加え、激しく振とうした後、珪藻土を詰めたカラムに注ぎ、15 分間吸着させる。また、吸着させている間に、10 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に入れ激しく振とうし、15 分後にそのメチル-tert-ブチルエーテルを繊維試料残さとともに、珪藻土カラム上部に移し、溶出液をナス型フラスコに集める。さらに、10 ml のメチル-tert-ブチルエーテルで反応容器を洗浄し、その洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。次に、60 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを珪藻土カラムに直接注ぐ。ロータリーエバポレーターを用いて溶出液を約 1 ml まで濃縮する（この時、湯浴温度は 50℃以下とし、試料を乾固させてはならない）。濃縮後、試料溶液をメスフラスコに移しメチル-tert-ブチルエーテルを用いて正確に 10 ml とする。

3 試験

ガスクロマトグラフ質量分析計を用いる。o-トルイジン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ 1 ml 試験管に採り、内部標準液 50 μl を加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から 1 μl を採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液を測定し、得られたクロマトグラム上で、標準溶液の o-トルイジンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合には、o-トルイジンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (Rt) を求める。同時に、標準液において得られたクロマトグラム上での o-トルイジンのピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (Rs) を求める。このとき、次式により計算する試料 1 g についての o-トルイジンの量は、30 μg 以下でなければならない。

試料 1 g についての o-トルイジン含有量 (μg) = $K \times (R_t/R_s) \times 10 \times (1/\text{試料採取量 (g)})$

ただし K : o-トルイジン標準液の濃度 (μg/ml)

操作条件

カラム管 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm の 35%フェニルメチルポリシロキ

サンを液相とするキャピラリーカラムを用いる。

カラム温度 55℃で5分間保持し、その後毎分15℃で230℃まで昇温した後、290℃まで毎分5℃で昇温し、さらに310℃まで毎分20℃で昇温させ、310℃に到達後、5分間保持する。

試験溶液注入口温度 250℃

キャリアーガス 高純度ヘリウムを用いる。o-トルイジンが約10~11分で流出する流速に調整する。

注入方法 スプリットレスまたはスプリット（スプリット比1：15）

モニターイオン 原則として「o-トルイジン106」を選択すべきであるが、使用する装置カラム等により、対象とする物質に特異性が高く、かつ、イオン強度が高いフラグメントイオンを適切に選択する。

4 確認試験

3 試験においてo-トルイジンが1gあたり30μgを超えて検出された場合には、ガスクロマトグラフ質量分析法において、試料溶液をスキャンモード（範囲[m/z]=60~300）で測定し得られたo-トルイジンのマススペクトルと、標準溶液を同様にして測定した際のマススペクトルが一致することを確認する。さらに、高速液体クロマトグラフ法によりその存在を確認する。

5 試薬、標準液等

(1) メチル-tert-ブチルエーテル

日本工業規格試薬特級を用いる。

(2) クロロベンゼン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(3) メタノール

日本工業規格試薬特級を用いる。

(4) n-ペンタン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(5) 水酸化ナトリウム水溶液

水酸化ナトリウム（日本工業規格試薬特級）10gを精製水90mlに溶解したものをを用いる。

(6) 精製水

日本薬局方精製水を用いる。

(7) クエン酸緩衝液

クエン酸一水和物（日本工業規格試薬特級）及び水酸化ナトリウム（日本工業規格試薬特級）を12.526g及び6.320g採り精製水に溶かし1000mlとする。この緩衝液はクエン酸として0.06mol/l、pH=6.0である。

(8) 亜ジチオン酸ナトリウム水溶液

亜ジチオン酸ナトリウム（日本工業規格試薬特級）を用い、200 mg/ml の濃度となるように精製水を用いて調製する。用時調製する。

(9) 珪藻土カラム

内径 25 ~30 mm、長さ 130~150 mm で先端にガラスフィルターが装着されたガラスまたはポリプロピレン製カラムに珪藻土 20 g を詰めたものを用いる。自ら充填するか、同等の充填済み製品を使用する。

(10) o-トルイジン標準液

o-トルイジンを 10 mg を正確に量り採り、メタノールを加えて溶解し正確に 10 ml とする。ここから 1 ml を採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を正確に採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、ここから 3 ml を正確に採りメチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものを o-トルイジン標準液とする。

(11) 内部標準溶液

内部標準物質として、そのモニターイオンが対象物質に含有される他の芳香族アミン等のフラグメントイオンとクロマトグラム上で重複しないようなものを選択する。ナフタレン-d₈、ベンジジン-d₈、アントラセン-d₁₀ 等が使用できる。その内部標準物質を正確に 10 mg 採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、その 0.6 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものを内部標準液とする。

(12) 高純度ヘリウム

純度 99.9999%以上のものを用いる。

② 繊維製品 4-アミノアゾベンゼン

左に掲げる家庭用品は、次の試験に適合しなければならない。

1 試料の調製

身体と接触する繊維の部分を試料とする。なお、白色の繊維は除外する。繊維試料に用いられている染料の種類によって、以下のとおり試料を調製する。

(1) 分散染料が使用されていない繊維製品

天然繊維のみから構成されている繊維製品は試料を細切し、試験に供する。

(2) 分散染料が使用されている繊維製品

化学繊維のみ、もしくは化学繊維で構成される部分が天然繊維で構成される部分と分離できない繊維製品試料については、分散染料が使用されている可能性があることから、2(2)における抽出法に供するため、細長い短冊状の試料を調製する。

2 試験溶液の調製

(1) 分散染料が使用されていない繊維製品

1(1)で調製した試料 1.0 g を正確に量り採り、2 ml のメタノールを加える。その後、あらかじめ 70°C に加温しておいたクエン酸緩衝液 15 ml を反応容器に入れ、70±2°C で 30 分間保温する。30 分経過後、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を 3 ml 加えた後に、70±2°C で 30 分間保温する。30 分経過後、試料の入った反応容器を 2 分以内に室温まで冷却する。試料溶液に 0.2 ml の 10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、激しく振とうした後、珪藻土カラムに注ぎ、15 分間吸着させる。また、吸着させている間に、10 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に入れ激しく振とうし、15 分後にそのメチル-tert-ブチルエーテルを試料残さとともに、珪藻土カラム上部に移し、溶出液をナス型フラスコに集める。さらに、10 ml のメチル-tert-ブチルエーテルで反応容器を洗浄し、その洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。次に、60 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを珪藻土カラムに直接注ぐ。ロータリーエバポレーターを用いて溶出液を約 1 ml まで濃縮する（この時、湯浴温度は 50°C 以下とし、試料を乾固させてはならない）。濃縮後、試料溶液をメスフラスコに移しメチル-tert-ブチルエーテルを用いて正確に 10 ml とする。

(2) 分散染料が使用されている繊維製品

1(2)で調製した試料 1.0 g を精秤し、還流装置内に、沸騰している抽出溶媒に直接触れることなく、かつ冷却・凝集したクロロベンゼンが十分に試料に浸潤するように試料を宙づりに設置する。ナス型フラスコに抽出溶媒として 25 ml 以上のクロロベンゼンを入れ加温し、クロロベンゼンが沸騰、冷却され抽出が開始してから 30 分間還流抽出を行う。還流抽出後、試料溶液を室温まで冷却したのち、湯浴温度 45~60°C にて

ロータリーエバポレーターを用いて少量の残さになるまで濃縮する。その後、1 ml メタノールで2回に分けて残渣を反応容器に移す。その際、1回毎に超音波浴を用いて色素を分散させる。そして、試料を還流装置内から取り出し、試料が完全に脱色されている場合には試料を破棄する。また、試料が脱色されていない場合には、n-ペンタンまたはメチル-tert-ブチルエーテルを用いて試料に残留するクロロベンゼンを洗浄除去して乾燥させた後に、1(1)で調製された試料と同様に細切し、先のメタノール溶液の入っている反応溶液に加える。次に、あらかじめ70℃に加温しておいたクエン酸緩衝液15 mlを反応容器に入れ、70±2℃で30分間保温する。30分経過後、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を3 ml加えた後に、70±2℃で30分間保温する。30分経過後、試料の入った反応容器を2分以内に室温まで冷却する。試料溶液に0.2 mlの10%水酸化ナトリウム水溶液を加え、激しく振とうした後、珪藻土カラムに注ぎ、15分間吸着させる。また、吸着させている間に、10 mlのメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に入れ激しく振とうし、15分後にそのメチル-tert-ブチルエーテルを試料残さとともに、珪藻土カラム上部に移し、溶出液をナス型フラスコに集める。さらに、10 mlのメチル-tert-ブチルエーテルで反応容器を洗浄し、その洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。次に、60 mlのメチル-tert-ブチルエーテルを珪藻土カラムに直接注ぐ。ロータリーエバポレーターを用いて溶出液を約1 mlまで濃縮する（この時、湯浴温度は50℃以下とし、試料を乾固させてはならない）。濃縮後、試料溶液をメスフラスコに移しメチル-tert-ブチルエーテルを用いて正確に10 mlとする。

3 試験

ガスクロマトグラフ質量分析計を用いる。アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準溶液及び試験溶液をそれぞれ1 ml試験管に採り、内部標準液50 µlを加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から1 µlを採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液を測定し、得られたクロマトグラム上で、標準溶液のアニリン又は1,4-フェニレンジアミンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合にはアニリンまたは1,4-フェニレンジアミンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rt)を求める。同時に、アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準液において得られたクロマトグラム上でのアニリンまたは1,4-フェニレンジアミンピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rs)を求める。このとき、次式により計算する試料1 gについての、アニリンまたは1,4-フェニレンジアミンの量が5 µg以上の場合には、次の4追加試験を行う。

$$\text{試料 1 g についてのアニリンまたは 1,4-フェニレンジアミン含有量 (}\mu\text{g)} = K \times (\text{Rt/Rs}) \times 10 \times (1/\text{試料採取量 (g)})$$

ただしK:アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準液におけるアニリンまたは1,4-フェニレンジアミンの濃度 (µg/ml)

操作条件

カラム管 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m の 35%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いる。

カラム温度 55°Cで5分間保持し、その後毎分15°Cで230°Cまで昇温した後、290°Cまで毎分5°Cで昇温し、さらに310°Cまで毎分20°Cで昇温させ、310°Cに到達後5分間保持する。

試験溶液注入口温度 250°C

キャリアーガス 高純度ヘリウムを用いる。アニリン及び1,4-フェニレンジアミンが約9~10分及び約13~14分で流出する流速に調整する。

注入方法 スプリットレスまたはスプリット（スプリット比1:15）

モニターイオン 原則として「アニリン 93」及び「1,4-フェニレンジアミン 108」を選択すべきであるが、使用する装置カラム等により、対象とする物質に特異性が高く、かつ、イオン強度が高いフラグメントイオンを適切に選択する。

4 追加試験

(1)分散染料が使用されていない繊維製品

1(1)で調製した試料 1.0 g を正確に量り採り、7 ml のメタノールを加える。次に、2%水酸化ナトリウム 9 ml 及び亜ジチオン酸ナトリウム水溶液 1 ml を加え、激しく振とうした後、40 \pm 2°Cで30分間保温する。30分経過後、試料の入った反応容器を1分以内に室温まで冷却する。次に、反応溶液に5 ml の内部標準溶液を正確に加え、塩化ナトリウム 7 g も加える。この反応溶液を、振とう機を用いて1秒間に約5回の速度で45分間水平振とうを行う。なお、冷却後から振とう開始までの時間は5分を超えてはならない。振とう後、メチル-tert-ブチルエーテル層を正確に1 ml 採り試験溶液とする。この際、必要に応じて遠心分離操作を行ってよい。

(2)分散染料が使用されている繊維製品

1(2)で調製した試料 1.0 g を精秤し、還流装置内に、沸騰している抽出溶媒に直接触れることなく、かつ冷却・凝集したクロロベンゼンが十分に試料に浸潤するように試料を宙づりに設置する。ナス型フラスコに抽出溶媒として25 ml 以上の用量のクロロベンゼンを加えて加温し、クロロベンゼンが沸騰、冷却され抽出が開始してから30分間還流抽出を行う。還流抽出後、試料溶液を室温まで冷却したのち、湯浴温度45~60°Cにてロータリーエバポレーターを用いて少量の残さになるまで濃縮する。その後、4 ml メタノールを加え、超音波浴を用いて色素を分散させてから反応容器に移す。さらに1 ml メタノールでナス型フラスコを3回洗浄し、洗浄液を反応容器に移す。この際、必要に応じて超音波浴を使用する。そして、試料を還流装置内から取り出し、試料が完全に脱色されている場合には試料を破棄する。また、試料が脱色されていない場合には、n-ペンタンまたはメチル-tert-ブチルエーテルを用いて試料に残留するクロロベンゼンを除去し、乾燥させた後に、1(1)で調製された試料と同様に細切り、先のメタノール溶液の入っている反応溶液に加える。次に、試料溶液に2%水酸化ナトリ

ウム 9 ml 及び亜ジチオン酸ナトリウム水溶液 1 ml を加え、激しく振とうした後、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ で 30 分間保温する。30 分経過後、試料の入った反応容器を 1 分以内に室温まで冷却する。次に、反応溶液に 5 ml の内部標準溶液を正確に加え、塩化ナトリウム 7 g も加える。この反応溶液を、振とう機を用いて 1 秒間に約 5 回の速度で 45 分間水平振とうを行う。なお、冷却後から振とう開始までの時間は 5 分を超えてはならない。振とう後、メチル-ter-ブチルエーテル層を試験溶液とする。この際、必要に応じて遠心分離操作を行ってよい。

(3) 試験

ガスクロマトグラフ質量分析計を用いる。4-アミノアゾベンゼン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ 1 ml 試験管に採り、内部標準液 50 μl を加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から 1 μl を採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液を測定し、得られたクロマトグラム上で、標準溶液の 4-アミノアゾベンゼンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合には、4-アミノアゾベンゼンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (R_t) を求める。同時に、標準液において得られたクロマトグラム上での 4-アミノアゾベンゼンのピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (R_s) を求める。このとき、次式により計算する試料 1 g についての 4-アミノアゾベンゼンの量は 30 μg 以下でなければならない。

試料 1 g についての 4-アミノアゾベンゼン含有量 (μg) = $K \times (R_t/R_s) \times 5 \times (1/\text{試料採取量 (g)})$

ただし K : 4-アミノアゾベンゼン標準液の濃度 ($\mu\text{g/ml}$)

操作条件

カラム管 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm の 35%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いる。

カラム温度 55°C で 5 分間保持し、その後毎分 15°C で 230°C まで昇温した後、 290°C まで毎分 5°C で昇温し、さらに 310°C まで毎分 20°C で昇温させ、 310°C に到達後 5 分間保持する。

試験溶液注入口温度 250°C

キャリアーガス 高純度ヘリウムを用いる。4-アミノアゾベンゼンが約 21~22 分で流出する流速に調整する。

注入方法 スプリットレスまたはスプリット (スプリット比 1 : 15)

モニターイオン 原則として「4-アミノアゾベンゼン 197」を選択すべきであるが、使用する装置カラム等により、対象とする物質に特異性が高く、かつ、イオン強度が高いフラグメントイオンを適切に選択する。

5 確認試験

4 追加試験で 4-アミノアゾベンゼンが 1 g あたり 30 μg を超えて検出された場合には、ガスクロマトグラフ質量分析法において、試料溶液をスキャンモード (範囲 $[m/z]=60\sim$

300) で測定し得られた 4-アミノアゾベンゼンのマススペクトルと、標準溶液を同様にし
て測定した際のマススペクトルが一致することを確認する。さらに、高速液体クロマト
グラフ法によりその存在を確認する。

6 試薬、標準液等

(1) メチル-tert-ブチルエーテル

日本工業規格試薬特級を用いる。

(2) クロロベンゼン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(3) メタノール

日本工業規格試薬特級を用いる。

(4) n-ペンタン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(5) 10%水酸化ナトリウム水溶液

水酸化ナトリウム（日本工業規格試薬特級）10 g を精製水 90 ml に溶解したものを
用いる。

(6) 2%水酸化ナトリウム水溶液

水酸化ナトリウム（日本工業規格試薬特級）10 g を精製水 90 ml に溶解したものを
用いる。

(7) 精製水

日本薬局方精製水を用いる。

(8) 塩化ナトリウム

日本工業規格特級を用いる。

(9) クエン酸緩衝液

クエン酸一水和物（日本工業規格試薬特級）及び水酸化ナトリウム（日本工業規格
試薬特級）を 12.526 g 及び 6.320 g 採り精製水に溶かし 1000 ml とする。この緩衝液
はクエン酸として 0.06 mol/l、pH=6.0 である。

(10) 亜ジチオン酸ナトリウム水溶液

亜ジチオン酸ナトリウム（日本工業規格試薬特級）を用い、200 mg/ml の濃度となる
ように精製水を用いて調製する。用時調製する。

(11) 珪藻土カラム

内径 25~30 mm、長さ 130~150 mm で先端にガラスフィルターが装着されたガラスま
たはポリプロピレン製カラムに珪藻土 20 g を詰めたものを用いる。自ら充填するか、
同等の充填済み製品を使用する。

(12) 4-アミノアゾベンゼン標準液

4-アミノアゾベンゼン 10 mg を正確に量り採り、メタノールを加えて溶解し正確に
10 ml とする。ここから 1 ml を採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を
正確に採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、ここから 3

ml を正確に採りメチル-tert-ブチルエーテルで正確に 5 ml としたものを 4-アミノアゾベンゼン標準液とする。

(13) 内部標準溶液

内部標準物質として、そのモニターイオンが対象物質に含有される他の芳香族アミン等のフラグメントイオンとクロマトグラム上で重複しないようなものを選択する。ベンジジン-d8、アントラセン-d10 等が使用できる。その内部標準物質を正確に 10 mg 採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 0.1 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、その 3 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものを内部標準液とする。

(14) アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準液

アニリン及び 1,4-フェニレンジアミンをそれぞれ 10 mg を正確に量り採り、メタノールを加えて溶解し正確に 10 ml とする。ここから 1 ml を採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を正確に採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、ここから 0.5 ml を正確に採りメチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものをアニリン及び 1,4-フェニレンジアミン混合標準液とする。

(15) 高純度ヘリウム

純度 99.9999%以上のものを用いる。

③ 革製品 4-アミノアゾベンゼン以外の特定芳香族アミン（例：2-アミノ-1-メチルベンゼン（別名：o-トルイジン））

左に掲げる家庭用品は、次の試験に適合しなければならない。

1 試験溶液の調製

革試料を細切り目開き 4 mm の篩に全通させる。この試料 1.0 g を正確に量り採り、反応容器に入れる。次に、20 ml の n-ヘキサンを加え、40℃で 20 分間超音波処理する。その後、n-ヘキサンを除去し、もう一度 n-ヘキサン 20 ml を加えて同様の操作を行う。次に、反応容器の口を開け、局所排気装置内で一晩放置し残留 n-ヘキサンを完全に除去する。この反応容器に、あらかじめ 70℃に加温しておいたクエン酸緩衝液 17 ml を反応容器に入れ密栓し、手で振とうした後、70±2℃で 25 分間保温する。25 分経過後、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を 1.5 ml 加えた後に、70±2℃で 10 分間保温する。10 分経過後、さらに亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を 1.5 ml 加えた後に、70±2℃で 10 分間保温する。その後、試料の入った反応容器を 2 分以内に室温まで冷却する。反応溶液を珪藻土カラムに注ぎ、15 分間吸着させる。また、5 ml のメチル-tert-ブチルエーテル及び水酸化ナトリウム・メタノール溶液 1 ml を反応容器に入れ激しく振とうした後、珪藻土カラムに注ぐ。さらに、15 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に加え、反応容器と試料残さを洗浄し、洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。さらに、20 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に入れ同様に洗浄した後、その洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。次に、40 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを珪藻土カラムに直接注ぐ。ロータリーエバポレーターを用いて溶出液を約 1 ml まで濃縮する（この時、湯浴温度は 50℃以下とし、試料を乾固させてはならない）。濃縮後、試料溶液をメスフラスコに移しメチル-tert-ブチルエーテルを用いて正確に 10 ml とする。

2 試験

ガスクロマトグラフ質量分析計を用いる。o-トルイジン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ 1 ml 試験管に採り、内部標準液 50 μl を加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から 1 μl を採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液を測定し、得られたクロマトグラム上で、標準溶液の o-トルイジンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合には、o-トルイジンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (Rt) を求める。同時に、標準液において得られたクロマトグラム上での o-トルイジンのピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (Rs) を求める。このとき、次式により計算する試料 1 g についての o-トルイジンの量は 30 μg 以下でなければならない。

試料 1 g についての o-トルイジン含有量 (μg) = $K \times (Rt/Rs) \times 10 \times (1/\text{試料採取量 (g)})$

ただしK：o-トルイジン標準液の濃度 ($\mu\text{g/ml}$)

操作条件

カラム管 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm の 35%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いる。

カラム温度 55°Cで5分間保持し、その後毎分15°Cで230°Cまで昇温した後、290°Cまで毎分5°Cで昇温し、さらに310°Cまで毎分20°Cで昇温させ、310°Cに到達後5分間保持する。

試験溶液注入口温度 250°C

キャリアーガス 高純度ヘリウムを用いる。o-トルイジンが約10~11分で流出する流速に調整する。

注入方法 スプリットレスまたはスプリット (スプリット比 1 : 15)

モニターイオン 原則として「o-トルイジン 106」を選択すべきであるが、使用する装置カラム等により、対象とする物質に特異性が高く、かつ、イオン強度が高いフラグメントイオンを適切に選択する。

3 確認試験

2 試験においてo-トルイジンが1 gあたり30 μg を超えて検出された場合には、ガスクロマトグラフ質量分析法において、試料溶液をスキャンモード (範囲[m/z]=60~300)で測定し得られたo-トルイジンのマススペクトルと、標準溶液を同様にして測定した際のマススペクトルが一致することを確認する。さらに、高速液体クロマトグラフ法によりその存在を確認する。

4 試薬、標準液等

(1) メチル-tert-ブチルエーテル

日本工業規格試薬特級を用いる。

(2) メタノール

日本工業規格試薬特級を用いる。

(3) n-ヘキサン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(4) 水酸化ナトリウム・メタノール溶液

水酸化ナトリウム (日本工業規格試薬特級) 20 g をメタノール (日本工業規格試薬特級) 100 ml に溶解したものをを用いる。

(5) 精製水

日本薬局方精製水を用いる。

(6) クエン酸緩衝液

クエン酸一水和物 (日本工業規格試薬特級) 及び水酸化ナトリウム (日本工業規格試薬特級) を 12.526 g 及び 6.320 g 採り精製水に溶かし 1000 ml とする。この緩衝液はクエン酸として 0.06 mol/l、pH=6.0 である。

(7) 珪藻土カラム

内径 25~30 mm、長さ 130~150 mm で先端にガラスフィルターが装着されたガラスまたはポリプロピレン製カラムに珪藻土 20 g を詰めたものを用いる。自ら充填するか、同等の充填済み製品を使用する。

(8) o-トルイジン標準液

o-トルイジンを 10 mg を正確に量り採り、メタノールを加えて溶解し正確に 10 ml とする。ここから 1 ml を採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を正確に採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、ここから 3 ml を正確に採りメチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものを o-トルイジン標準液とする。

(9) 内部標準溶液

内部標準物質として、そのモニターイオンが対象物質に含有される他の芳香族アミン等のフラグメントイオンとクロマトグラム上で重複しないようなものを選択する。ナフタレン-d8 等が使用できる。その内部標準物質を正確に 10 mg 採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、その 0.6 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものを内部標準液とする。

(10) 高純度ヘリウム

純度 99.9999%以上のものを用いる。

④ 革製品 4-アミノアゾベンゼン

左に掲げる家庭用品は、次の試験に適合しなければならない。

1 試験溶液の調製

革試料を細切り目開き 4 mm の篩に全通させる。この試料 1.0 g を正確に量り採り、反応容器に入れる。次に、20 ml の n-ヘキサンを加え、40℃で 20 分間超音波処理する。その後、n-ヘキサンを除去し、もう一度 n-ヘキサン 20 ml を加えて同様の操作を行う。次に、反応容器の口を開け、局所排気装置内で一晩放置し残留 n-ヘキサンを完全に除去する。この反応容器に、あらかじめ 70℃に加温しておいたクエン酸緩衝液 17 ml を反応容器に入れ密栓し、手で振とうした後、70±2℃で 25 分間保温する。25 分経過後、亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を 1.5 ml 加えた後に、70±2℃で 10 分間保温する。10 分経過後、さらに亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を 1.5 ml 加えた後に、70±2℃で 10 分間保温する。その後、試料の入った反応容器を 2 分以内に室温まで冷却する。反応溶液を珪藻土カラムに注ぎ、15 分間吸着させる。また、5 ml のメチル-tert-ブチルエーテル及び水酸化ナトリウム・メタノール溶液 1 ml を反応容器に入れ激しく振とうした後、珪藻土カラムに注ぐ。さらに、15 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に入れ反応容器と試料残さを洗浄し、洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。さらに、20 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを反応容器に入れ同様に洗浄した後、その洗浄液を珪藻土カラムに注ぐ。次に、40 ml のメチル-tert-ブチルエーテルを珪藻土カラムに直接注ぐ。溶出液はロータリーエバポレーターを用いて約 1 ml まで濃縮する（この時、湯浴温度は 50℃以下とし、試料を乾固させてはならない）。濃縮後、試料溶液をメスフラスコに移しメチル-tert-ブチルエーテルを用いて正確に 10 ml とする。

2 試験

ガスクロマトグラフ質量分析計を用いる。アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準溶液及び試験溶液をそれぞれ 1 ml 試験管に採り、内部標準液 50 μ l を加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から 1 μ l を採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液を測定し、得られたクロマトグラム上で、標準溶液のアニリン又は 1,4-フェニレンジアミンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合にはアニリンまたは 1,4-フェニレンジアミンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (Rt) を求める。同時に、アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準液において得られたクロマトグラム上でのアニリンまたは 1,4-フェニレンジアミンピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (Rs) を求める。このとき、次式により計算する試料 1 g についての、アニリンまたは 1,4-フェニレンジアミンの量が 5 μ g 以上の場合には、次の 4 追加試験を行う。

試料 1 g についてのアニリンまたは 1,4-フェニレンジアミン含有量 (μ g) = $K \times$

$(R_t/R_s) \times 10 \times (1/\text{試料採取量 (g)})$

ただし K: アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準液におけるアニリンまたは1,4-フェニレンジアミンの濃度 ($\mu\text{g/ml}$)

操作条件

カラム管 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm の 35%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いる。

カラム温度 55°Cで5分間保持し、その後毎分15°Cで230°Cまで昇温した後、290°Cまで毎分5°Cで昇温し、さらに310°Cまで毎分20°Cで昇温させ、310°Cに到達後5分間保持する。

試験溶液注入口温度 250°C

キャリアーガス 高純度ヘリウムを用いる。アニリン及び1,4-フェニレンジアミンが約9~10分及び約13~14分で流出する流速に調整する。

注入方法 スプリットレスまたはスプリット (スプリット比 1:15)

モニターイオン 原則として「アニリン 93」及び「1,4-フェニレンジアミン 108」を選択すべきであるが、使用する装置カラム等により、対象とする物質に特異性が高く、かつ、イオン強度が高いフラグメントイオンを適切に選択する。

3 追加試験

革試料を細切り目開き4 mmの篩に全通させる。この試料1.0 gを正確に量り採り、反応容器に入れる。次に、20 mlのn-ヘキサンを加え、40°Cで20分間超音波処理する。その後、n-ヘキサンを除去し、もう一度n-ヘキサン20 mlを加えて同様の操作を行う。次に、反応容器の口を開け、局所排気装置内で一晚放置し残留n-ヘキサンを完全に除去する。2%水酸化ナトリウム水溶液9 ml及び亜ジチオン酸ナトリウム水溶液1 mlを加え、激しく振とうした後、40±2°Cで30分間保温する。30分経過後、試料の入った反応容器を1分以内に室温まで冷却する。次に、反応溶液に5 mlの内部標準溶液を正確に加え、塩化ナトリウム7 gも加える。この反応溶液を、振とう機を用いて1秒間に5回の速度で45分間水平振とうを行う。なお、冷却後から振とうまでの時間は5分を超えてはならない。振とう後、メチル-tert-ブチルエーテル層を正確に1 ml採り試験溶液とする。この際、必要に応じて遠心分離操作を行ってよい。

分析にはガスクロマトグラフ質量分析計を用いる。4-アミノアゾベンゼン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ1 ml試験管に採り、内部標準液50 μl を加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から1 μl を採り、次の操作条件で試験を行う。試験溶液を測定し、得られたクロマトグラム上で、標準溶液の4-アミノアゾベンゼンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合には、4-アミノアゾベンゼンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (R_t) を求める。同時に、標準液において得られたクロマトグラム上での4-アミノアゾベンゼンのピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比 (R_s) を求める。このとき、次式により計算する試料1 g

についての4-アミノアゾベンゼンの量は30 μg 以下でなければならない。

試料1 gについての4-アミノアゾベンゼン含有量 (μg) = $K \times (R_t/R_s) \times 5 \times (1/\text{試料採取量 (g)})$

ただしK: 4-アミノアゾベンゼン標準液の濃度 ($\mu\text{g/ml}$)

操作条件

カラム管 内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm の 35%フェニルメチルポリシロキサンを液相とするキャピラリーカラムを用いる。

カラム温度 55°Cで5分間保持し、その後毎分15°Cで230°Cまで昇温した後、290°Cまで毎分5°Cで昇温し、さらに310°Cまで毎分20°Cで昇温させ、310°Cに到達後5分間保持する。

試験溶液注入口温度 250°C

キャリアーガス 高純度ヘリウムを用いる。4-アミノアゾベンゼンが約21~22分で流出する流速に調整する。

注入方法 スプリットレスまたはスプリット (スプリット比 1 : 15)

モニターイオン 原則として「4-アミノアゾベンゼン 197」を選択すべきであるが、使用する装置カラム等により、対象とする物質に特異性が高く、かつ、イオン強度が高いフラグメントイオンを適切に選択する。い。

5 確認試験

4追加試験で4-アミノアゾベンゼンが1 gあたり30 μg を超えて検出された場合には、ガスクロマトグラフ質量分析法において、試料溶液をスキャンモード (範囲[m/z]=60~300) で測定し得られた4-アミノアゾベンゼンのマススペクトルと、標準溶液を同様にし測定した際のマススペクトルが一致することを確認する。さらに、高速液体クロマトグラフ法によりその存在を確認する。

6 試薬、標準液等

(1) メチル-tert-ブチルエーテル

日本工業規格試薬特級を用いる。

(2) メタノール

日本工業規格試薬特級を用いる。

(3) n-ヘキサン

日本工業規格試薬特級を用いる。

(4) 水酸化ナトリウム・メタノール溶液

水酸化ナトリウム (日本工業規格試薬特級) 20 g をメタノール 100 ml に溶解したものをを用いる。

(5) 水酸化ナトリウム水溶液

水酸化ナトリウム (日本工業規格試薬特級) 10 g を精製水 90 ml に溶解したものをを用いる。

(6) 精製水

日本薬局方精製水を用いる。

(7) クエン酸緩衝液

クエン酸一水和物（日本工業規格試薬特級）及び水酸化ナトリウム（日本工業規格試薬特級）を 12.526 g 及び 6.320 g 採り精製水に溶かし 1000 ml とする。この緩衝液はクエン酸として 0.06 mol/l、pH=6.0 である。

(8) 亜ジチオン酸ナトリウム水溶液

亜ジチオン酸ナトリウム（日本工業規格試薬特級）を用い、200 mg/ml の濃度となるように精製水を用いて調製する。用時調製する。

(9) 珪藻土カラム

内径 25~30 mm、長さ 130~150 mm で先端にガラスフィルターが装着されたガラスまたはポリプロピレン製カラムに珪藻土 20 g を詰めたものを用いる。自ら充填するか、同等の充填済み製品を使用する。

(10) 4-アミノアゾベンゼン標準液

4-アミノアゾベンゼン 10 mg を正確に量り採り、メタノールを加えて溶解し正確に 10 ml とする。ここから 1 ml を採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を正確に採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、ここから 3 ml を正確に採りメチル-tert-ブチルエーテルで正確に 5 ml としたものを 4-アミノアゾベンゼン標準液とする。

(11) 内部標準溶液

内部標準物質として、そのモニターイオンが対象物質に含有される他の芳香族アミン等のフラグメントイオンとクロマトグラム上で重複しないようなものを選択する。ベンジジン-d₈、アントラセン-d₁₀ 等が使用できる。その内部標準物質を正確に 10 mg 採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 0.1 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、その 3 ml を採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものを内部標準液とする。

(12) アニリン・1,4-フェニレンジアミン混合標準液

アニリン及び 1,4-フェニレンジアミンをそれぞれ 10 mg を正確に量り採り、メタノールを加えて溶解し正確に 10 ml とする。ここから 1 ml を採り、メタノールで正確に 10 ml とする。その 1 ml を正確に採り、メチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml とする。さらに、ここから 0.5 ml を正確に採りメチル-tert-ブチルエーテルで正確に 10 ml としたものをアニリン及び 1,4-フェニレンジアミン混合標準液とする。

(13) 高純度ヘリウム

純度 99.9999%以上のものを用いる。

繊維製品:4-アミノアゾベンゼン以外

分散染料が使用されていない繊維製品

細切した試料1.0gを反応容器に量り採る

2 mlメタノールを加える

70°Cのクエン酸緩衝液(pH=6.0)を15 ml加える

70±2°Cで30分間保温

還元処理

亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を3 ml加える

70±2°Cで30分間保温

30分経過後室温まで冷却(2分以内)

水酸化ナトリウム水溶液を0.2 ml加える

珪藻土カラムに注ぎ15分間吸着させる

MTBEを10 ml反応容器に入れ、15分後に試料残さと共にカラム上部へ移し、溶出液を集める

抽出

さらにMTBE 10 mlで反応容器を洗浄し珪藻土カラムに注ぐ

MTBE 60 mlを珪藻土カラムに注ぐ

溶出液を濃縮し、10 mlに定容した後、GC/MSにて測定する

対象アミン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ1 ml試験管に採り、内部標準液50 µlを加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から1 µlを採り、試験を行う。

得られたクロマトグラム上で、標準溶液の対象アミンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合には、対象アミンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rt)を求める。同時に、標準液において得られたクロマトグラム上での対象アミンのピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rs)を求める。

このとき、次式により計算する試料1 gについての対象アミンの量は、30 µg以下でなければならない。

試料1 gについての対象アミン含有量(µg)= $K \times (Rt/Rs) \times 10 \times (1/\text{試料採取量}(g))$

ただし、K:対象アミン標準液の濃度(µg/ml)

分散染料が使用されている繊維製品

繊維からの抽出

細長い短冊状の試料1.0gを下記の図のように還流装置内に設置する

25 ml以上のクロロベンゼンを加えて加温し、30分間還流抽出を行う

還流抽出後、室温まで冷却する

試料溶液を少量の残さになるまで濃縮し、1 mlメタノールで2回に分けて超音波浴で分散させながら反応容器に移す

還流装置から試料を取り出し

- ・完全に脱色
→試料を破棄
- ・脱色が完全でない
→試料をn-ペンタンまたはMTBEで洗浄した後に細切し反応容器に入れる

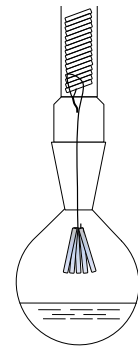


図 設置例

基準値以上の対象アミンが検出された場合には、GC/MSのスクリーンモードで対象アミンのマスペクトルを確認すると共に、別途、HPLC法により確認試験を行う

繊維製品: 4-アミノアゾベンゼン

* 追加試験のみ記載 (アニリンまたは1,4-フェニレンジアミンが一定濃度以上の時)

分散染料が使用されていない繊維製品

細切した試料1.0gを反応容器に量り採る

7 mlメタノールを加える

2%水酸化ナトリウム水溶液9 ml
および亜ジチオン酸ナトリウム水
溶液1mlを加える

40±2°Cで30分間保温

還元処理

30分経過後室温まで冷却(1分以内)

MTBEで調製された内部標準溶液 5 mlおよ
び塩化ナトリウム7 gを加える

1秒間に約5回の速度で45分間水
平振とうする
(冷却から振とうまで5分以内)

抽出

振とう終了後、MTBE層を試験溶液として
GC/MSにて測定する

4-アミノアゾベンゼン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ1 ml試験
管に採り、内部標準液50 µlを加え混ぜ合わせた後、それぞれの
試験管から1 µlを採り、試験を行う。

得られたクロマトグラム上で、標準溶液の4-アミノアゾベンゼンの
モニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する
場合には、対象アミンに相当するピーク面積の内部標準物質の
ピーク面積に対する比(Rt)を求める。同時に、標準液において得
られたクロマトグラム上での4-アミノアゾベンゼンのピーク面積の
内部標準物質のピーク面積に対する比(Rs)を求める。

このとき、次式により計算する試料1 gについての4-アミノアゾベン
ゼンの量は、30 µg以下でなければならない。

試料1 gについての4-アミノアゾベンゼン含有量(µg)= $K \times (R_t/R_s)$
 $\times 5 \times (1/\text{試料採取量}(g))$

ただし、K: 4-アミノアゾベンゼン標準液の濃度(µg/ml)

基準値以上の対象アミンが検出された場合には、GC/MSのス
キャンモードで対象アミンのマススペクトルを確認すると共に、別
途、HPLC法により確認試験を行う

分散染料が使用されている繊維製品

繊維からの抽出

細長い短冊状の試料1.0gを下記の
図のように還流装置内に設置する

25 ml以上のクロロベンゼンを加えて
加温し、30分間還流抽出を行う

還流抽出後、室温まで冷却する

試料溶液を少量の残さになるま
で濃縮し、1 mlメタノールで2回に
分けて超音波浴で分散させなが
ら反応容器に移す

還流装置から試料を取り出し

- ・完全に脱色
→試料を破棄
- ・脱色が完全でない
→試料をn-ペンタンまたはMTBE
で洗浄した後に細切し反応容
器に入れる

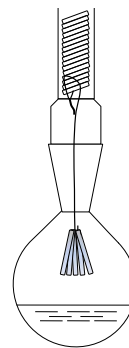


図 設置例

革製品:4-アミノアゾベンゼン以外

還元処理

70°Cのクエン酸緩衝液(pH=6.0)を17 ml加える

70±2°Cで25分間保温

亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を1.5 ml加える

70±2°Cで10分間保温

亜ジチオン酸ナトリウム水溶液を1.5 ml加える

70±2°Cで10分間保温

30分経過後室温まで冷却(2分以内)

珪藻土カラムに注ぎ15分間吸着させる

MTBEを5 mlおよび1 mlの水酸化ナトリウム・メタノール溶液を反応容器に入れ、振とう後に珪藻土カラムに注ぐ

抽出

15 mlのMTBEを反応容器に入れ反応溶液と試料残さを洗浄し、珪藻土カラムに注ぎ、溶出液を集める

20 mlのMTBEを反応容器に入れ反応溶液と試料残さを洗浄し、珪藻土カラムに注ぐ

MTBE 40 mlを珪藻土カラムに注ぐ

溶出液を濃縮し、10 mlに定容した後、GC/MSにて測定する

対象アミン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ1 ml試験管に採り、内部標準液50 µlを加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から1 µlを採り、試験を行う。

得られたクロマトグラム上で、標準溶液の対象アミンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合には、対象アミンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rt)を求める。同時に、標準液において得られたクロマトグラム上での対象アミンのピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rs)を求める。

このとき、次式により計算する試料1 gについての対象アミンの量は、30 µg以下でなければならない。

試料1 gについての対象アミン含有量(µg)= $K \times (Rt/Rs) \times 10 \times (1/\text{試料採取量}(g))$

ただし、K:対象アミン標準液の濃度(µg/ml)

試料の脱脂

革試料を細切し、目開き4 mmの篩に全通させる

1.0 gの試料を反応容器に量り採る

n-ヘキサン20 mlを入れ、40°Cで20分間超音波処理を行う

ヘキサンを除去し、もう一度n-ヘキサンで超音波処理を行う

ヘキサンを除去した後、反応容器の口を開けた状態で、局所排気装置内で一晩放置



基準値以上の対象アミンが検出された場合には、GC/MSのスクリーンモードで対象アミンのマスペクトルを確認すると共に、別途、HPLC法により確認試験を行う

革製品: 4-アミノアゾベンゼン

* 追加試験のみ記載(アニリンまたは1,4-フェニレンジアミンが一定濃度以上の時)

試料の脱脂

革試料を細切し、目開き4 mmの篩に全通させる

1.0 gの試料を反応容器に量り採る

n-ヘキサン20 mlを入れ、40°Cで20分間超音波処理を行う

ヘキサンを除去し、もう一度n-ヘキサンで超音波処理を行う

ヘキサンを除去した後、反応容器の口を開けた状態で、局所排気装置内で一晩放置

還元処理

水酸化ナトリウム水溶液9 mlおよび亜ジチオン酸ナトリウム水溶液1 mlを加える

40±2°Cで30分間保温

30分経過後室温まで冷却(1分以内)

MTBEで調製された内部標準溶液 5 mlおよび塩化ナトリウム7 gを加える

1秒間に約5回の速度で45分間水平振とうする
(冷却から振とうまで5分以内)

抽出

振とう終了後、MTBE層を試験溶液としてGC/MSにて測定する

4-アミノアゾベンゼン標準溶液及び試験溶液をそれぞれ1 ml試験管に採り、内部標準液50 µlを加え混ぜ合わせた後、それぞれの試験管から1 µlを採り、試験を行う。

得られたクロマトグラム上で、標準溶液の4-アミノアゾベンゼンのモニターイオンのピークと保持時間が一致するピークが存在する場合には、対象アミンに相当するピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rt)を求める。同時に、標準液において得られたクロマトグラム上での4-アミノアゾベンゼンのピーク面積の内部標準物質のピーク面積に対する比(Rs)を求める。

このとき、次式により計算する試料1 gについての4-アミノアゾベンゼンの量は、30 µg以下でなければならない。

試料1 gについての4-アミノアゾベンゼン含有量(µg)= $K \times (Rt/Rs) \times 5 \times (1/\text{試料採取量}(g))$
ただし、K: 4-アミノアゾベンゼン標準液の濃度(µg/ml)

基準値以上の対象アミンが検出された場合には、GC/MSのスクリーンモードで対象アミンのマススペクトルを確認すると共に、別途、HPLC法により確認試験を行う