

HPLC-Corona CAD による洗浄剤中の塩化物イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンの分析について

西條雅明、長谷川貴志、高橋和長、吹譯友秀、元木裕二

Analysis for Chloride, Sulfate, Sodium and Potassium Ions in Household Detergents by HPLC with Charged Aerosol Detector

Masaaki SAIJO, Takashi HASEGAWA, Kazunaga TAKAHASHI, Tomohide FUKIWAKE and Yuji MOTOKI

要旨

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」の酸性及び塩基性洗浄剤製品を対象として、高速液体クロマトグラフィー荷電化粒子検出器 (HPLC-Corona CAD) による陰イオン・陽イオンの同時分析を行った。規制対象成分のイオン (K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}) 並びに、規制対象成分以外として、代表的な酸である硝酸の硝酸イオン (NO_3^-) 及び洗浄剤でリン酸の配合事例が報告されているリン酸イオン (PO_4^{3-}) の各ピークは、十分な分離が得られた。混合標準溶液を 25~500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の範囲で調製し、二次式の検量線を作成したところ、相関係数は 0.9989~0.9999 と良好であった。なお、各イオン (NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}) の定量下限 ($S/N=10$) は、それぞれ 4.62、0.45、0.53、10.5、18.9、22.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ であった。また、酸性及び塩基性洗浄剤製品を用いて、添加回収試験を行ったところ、その添加回収率は 99.3~103.0% であり、併行精度は 0.6~2.0% であった。本法を市販製品に適用したところ、各製品とも良好に定量することが可能であった。

キーワード： 家庭用品、酸性洗浄剤、塩基性洗浄剤、陰イオン、陽イオン、同時分析、高速液体クロマトグラフィー、荷電化粒子検出器

Keywords: household product, acidic detergent, alkaline detergent, anion, cation, simultaneous analysis, HPLC, Corona Charged Aerosol Detector (Corona CAD)

はじめに

家庭用品中の有害物質は、家庭用品による健康被害を未然に防止することを目的とした「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(以下、家庭用品規制法と略す) により規制されている。

家庭用品の洗浄剤は、酸性または塩基性の製品として、多くの種類が販売されている。家庭用品規制法において、酸性の洗浄剤では塩化水素と硫酸を合わせた量により規制(試料 1.0 mL に対して 0.1 mol/L NaOH 溶液消費量が 30 mL 以下でなければならない)され、塩基性の洗浄剤では水酸化ナトリウムと水酸化カリウムを合わせた量により規制(試料 1.0 g に対して 0.1 mol/L HCl 溶液消費量が 13 mL 以下でなければならない)されている¹⁾。

近年、酸性及び塩基性洗浄剤の中には、規制対象成分のほかに、規制対象以外の無機性や有機性成分を加えた製品も報告されている²⁾。しかし、このような製品では、家庭用品規制法で適用されている酸・塩基中和滴定法(公定法)による定量では、規制対象以外の成分の影響により、規制対象成分の正確な測定が困難となる。このような場合、「公定法による検査結果が不適合であっても、そのことのみをもって直ちに違反と判断することはできない。基準違反と判断するためには、業者が基準を超える有害

物質を添加していることを製造記録や業者の報告により確認する必要がある。」³⁾とされている。

一方、理化学分析によるさらなる確認方法として、キャピラリー電気泳動法(CE法)やイオンクロマトグラフィー(IC法)での報告がある。

CE法による酸性洗浄剤⁴⁾、塩基性洗浄剤⁵⁾を対象とした報告では、いずれの規制対象成分も定量可能であった。しかし、CE法では陰イオン・陽イオンを分析できる特徴はあるが、両イオンを分析するには緩衝液と印加極性を換えて個別に分析する必要がある。

IC法による酸性洗浄剤を対象とした報告では、いずれの規制対象成分も定量可能であるが、クエン酸を含んだ場合には塩化物イオン(Cl^-)だけでなく硝酸イオン(NO_3^-)に影響し、リンゴ酸を含んだ場合には硫酸イオン(SO_4^{2-})に影響して定量性に問題があるとされている⁴⁾。また、陰イオン・陽イオンを分析するには、それぞれ個別のカラム及び条件を設定する必要がある。

そこで、高速液体クロマトグラフ(HPLC)と汎用型検出器を用いた陰イオン・陽イオンの同時分析系を検討した。

HPLCの汎用型検出器としては、紫外吸光度検出器(UV)、蛍光検出器(FL)、蒸発光散乱検出器(ELSD)

や荷電化粒子検出器 (Corona CAD) 等が使用されている。

今回定量分析の対象としたイオンは、いずれも紫外吸収や蛍光を持たないため、UV や FL では検出できない。一方、ELSD と Corona CAD は、カラム溶出液から移動相を蒸発除去後、形成される不揮発性物質の微粒子を検出する。検出方法は ELSD が微粒子の光散乱を利用するのに対し、Corona CAD では微粒子のコロナ放電による荷電化を利用している。この検出原理の違いにより Corona CAD は ELSD と比較して、検出感度が約 10 倍あり、再現性にも優れているといわれている⁶⁾。

そこで、両性イオン型親水性相互作用クロマトグラフィー (ZIC-pHILIC) カラムを用い HPLC-Corona CAD による陰イオン・陽イオン同時分析法の検討を行った。

定量分析対象イオンは、家庭用品規制法における規制対象成分の陽イオンであるカリウムイオン (K^+) 及びナトリウムイオン (Na^+)、陰イオンである塩化物イオン (Cl^-) 及び硫酸イオン (SO_4^{2-})、並びに、規制対象成分以外として、代表的な酸である硝酸の硝酸イオン (NO_3^-) 及び洗浄剤でリン酸の配合事例が報告されている⁴⁾リン酸イオン (PO_4^{3-}) の 6 種類とした。また、無機酸、有機酸、皮膚感作性の報告があるモノエタノールアミン⁵⁾等の 15 種類を加えた一斉分析法を検討したところ良好な結果が得られたので報告する。さらに、本法を用い市販製品に適用させた結果についてもあわせて報告する。

実験方法

1. 試料

平成 20~24 年に千葉県内の小売店で購入した酸性洗浄剤 8 製品、塩基性洗浄剤 7 製品を試料とした (表-1、2)。

2. 試薬

1) 定量用標準液: K^+ 及び Na^+ はイオンクロマトグラフ用を、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び PO_4^{3-} は、計量法に基づく特定標準物質 (国家計量標準) にトレースされた試薬を用いた (いずれも 1000 $\mu g/mL$ 、和光純薬工業製)。

2) 標準溶液調製用試薬: 尿素、フタル酸、L-乳酸、DL-リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸 (無水) は特級を、過塩素酸ナトリウム (無水) は一級を、スルファミン酸は標準試薬を、マグネシウム標準液は原子吸光分析用を、カルシウム標準液 (国家計量標準) 及び 50% グルコン酸は、いずれも和光純薬工業製を用いた。次亜塩素酸ナトリウム、臭化カリウム、L-アスコルビン酸は、特級 (関東化学製) を、モノエタノールアミン (2-アミノエタノール) は、特級 (小宗化学薬品製) を用いた。

3) 移動相: アセトニトリルは HPLC 用 (SIGMA-ALDRICH 製) を、メタノールは HPLC 用 (和光純薬工業製) を用いた。精製水はミリポア製 MILLI-Q Labo により精製したものを用いた。

3. 装置及び測定条件

装置: Waters 製 2690 型セパレーションモジュール及び ESA 製 Corona CAD

カラム: ZIC-pHILIC (4.6 mm \times 150 mm, 5 μm , MERCK KGaA 製)

流速: 1.0 mL/min、注入量: 10 μL 、カラム温度: 40°C、移動相 A 液: メタノール、B 液: 250 mmol/L 酢酸アンモニウム緩衝液 (pH 4.0)、C 液: アセトニトリル、グラジエント条件: 0-20 分 (A : B : C = 1 : 15 : 84) \rightarrow 24-49 分 (A : B : C = 1 : 25 : 74) \rightarrow 49.1-53 分 (A : B : C = 1 : 35 : 64) \rightarrow 54-55 分 (A : B : C = 1 : 15 : 84)

窒素ガス圧: 35 psi、検出レンジ: 100 pA、フィルタ: なし

4. 標準溶液の調製

1) 混合標準溶液 1: 陽イオン (K^+ 及び Na^+) の標準液 (いずれも NO_3^- 含有) を混合し、精製水で適宜希釈した。

2) 混合標準溶液 2: 陰イオン (NO_3^- 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 及び SO_4^{2-}) の標準液 (いずれも Na^+ 含有) を混合し、精製水で適宜希釈した。

3) 混合標準溶液 3 (分離条件検討用): 100 $\mu g/mL$ K^+ 溶液 (酢酸カリウムを精製水に溶解し調製) と 100 $\mu g/mL$ 混合標準溶液 2 を等量混合し調製した。

4) 定量分析対象イオン以外の標準溶液: 各標準溶液調製用試薬を精製水に溶解後、100 $\mu g/mL$ に調製し標準溶液とした。ただし、液体の物質については、2 $\mu L/mL$ に調製し標準溶液とした。

5. 試料の調製

1) 酸性洗浄剤: 試料 10 mL を分取し、精製水で正確に 100 mL とし試験原液とした。さらに試験原液 1.0 mL を精製水で正確に 100 mL とし試験溶液とした。また、必要に応じて試験溶液を適宜希釈して用いた。

2) 塩基性洗浄剤: 試料 5 g を分取し、精製水で正確に 50 mL とし試験原液とした。さらに試験原液 5.0 mL を精製水で正確に 100 mL とし試験溶液とした。また、必要に応じて試験溶液を適宜希釈して用いた。

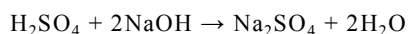
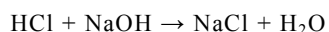
6. 家庭用品規制法における酸・塩基中和滴定法 (公定法)

1) 酸性洗浄剤の中和滴定¹⁾

試料 10 mL に精製水を加えて 100 mL とし試験原液とした。さらに試験原液 10 mL に精製水 20 mL を加え、プロモチモールブルー溶液を指示薬として 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液により滴定した。0.1 mol/L 水酸化ナトリウム消費量にその力価を乗じた値 (mL) を 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム消費量とし

た。規制値は 30 mL 以下である。

なお、反応式は以下のとおりである。



2) 塩基性洗浄剤の中和滴定¹⁾

試料 5 g に精製水を加えて 50 mL とし試験原液とした。さらに試験原液 10 mL に 3 % 過酸化水素水

10 mL を加え、直火で 2 分間煮沸し、メチルオレンジ溶液を指示薬として 0.1 mol/L 塩酸により滴定した。0.1 mol/L 塩酸消費量にその力価を乗じた値 (mL) を 0.1 mol/L 塩酸消費量とした。規制値は 13 mL 以下である。なお、反応式は以下のとおりである。

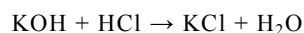
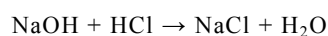


表-1 酸性洗浄剤の製品表示

No.	品名	液性	成分
A-1	バスタブ・アルミサッシ用合成洗剤	酸性	有機酸、界面活性剤 (0.2%ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、増粘剤
A-2	トイレ用洗剤	酸性	塩酸 9.5%(W/V)、無機酸、界面活性剤 (ポリオキシエチレンアルキルエーテル)
A-3	トイレ用洗剤	弱酸性	酢酸 (1.5%)、界面活性剤 (アルキルベタイン)、キレート剤、溶剤
A-4	トイレ用洗剤	酸性	界面活性剤 (アルキルスルホン酸ナトリウム)、スルファミン酸 (1%)、安定剤
A-5	トイレ用洗剤	弱酸性	乳酸 (0.5%)、界面活性剤 (アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム)
A-6	陶器用洗剤	酸性	界面活性剤 (ポリオキシエチレンアルキルエーテル)、塩酸 (8.5%(W/V))、スルファミン酸 (1.2%)、防錆剤
A-7	トイレ用洗剤	酸性	塩酸 (9.5%)、界面活性剤等 (アルキルトリメチルアンモニウム塩)
A-8	トイレ用洗剤	酸性	塩酸 (9.5%)、界面活性剤等 (アルキルトリメチルアンモニウム塩)、洗浄助剤

表-2 塩基性洗浄剤の製品表示

No.	品名	液性	成分
B-1	カビ取り用洗剤	塩基性	次亜塩素酸塩、水酸化ナトリウム (0.6%)、界面活性剤 (アルキルアミノキシド)、泡調整剤
B-2	排水パイプ用洗剤	塩基性	水酸化ナトリウム (2%)、次亜塩素酸ナトリウム、界面活性剤 (アルキルアミノキシド)
B-3	キッチン・住居用洗剤	塩基性	重曹
B-4	排水パイプ用洗剤	塩基性	水酸化ナトリウム (1%)、次亜塩素酸ナトリウム、界面活性剤 (アルキルアミノキシド)
B-5	排水パイプ用洗剤	塩基性	次亜塩素酸塩、水酸化ナトリウム (0.8%)、界面活性剤 (アルキルアミノキシド)
B-6	トイレ・浴室・台所用品用洗剤	塩基性	次亜塩素酸ナトリウム、界面活性剤 (アルキルアミノキシド)、水酸化ナトリウム (1.4%)
B-7	洗たく槽用洗剤	塩基性	次亜塩素酸塩、水酸化ナトリウム (1.0%)、界面活性剤 (アルキルアミノキシド)

結果及び考察

1. 移動相条件の検討

検討に際して、混合標準溶液 3 (分離条件検討用) を用い、定量分析対象イオンの全 6 種類が良好に分離する条件を検討した。

1) 緩衝液: Corona CAD は全ての半揮発性及び不揮発性分子種を検出するため、移動相には揮発性の溶媒を使用し、緩衝剤を使用する場合は揮発性のギ酸アンモニウムや酢酸アンモニウムを使用することが必要とされている⁷⁾。そこで、緩衝剤として 250 mmol/L ギ酸アンモニウム (pH 3.5、4.0、4.5、5.0、6.5) (図-1) 及び 250 mmol/L 酢酸アンモニウム (pH 3.5、4.0、4.5、5.0、6.5) (図-2) の条件を検討した。その結果、酢酸アンモニウム (pH 4.0) において NO₃⁻、K⁺、Na⁺ 及び Cl⁻ のピーク分離が良好となったので、緩衝液を 250 mmol/L 酢酸アンモニウム (pH 4.0) とした。

2) メタノール濃度: HPLC-Corona CAD の移動相に水/メタノール/アセトニトリルを使用した分析法があり、移動相の極性を変えることにより溶出時間に変化することが報告されている⁸⁾。そこで、1 分析中のメタノール濃度を一定として、メ

タノールとアセトニトリルの割合を変化させ検討を行った。移動相に対してメタノール濃度が、0、1.0、2.0、4.0% (図-3) の条件で検討した結果、メタノール濃度が高いほど各イオンの保持時間は短くなった。各ピークの分離は、0、1.0% で比較的良好であった。さらに、グラジエントに伴うベースラインの変動が 22~31 分の間に生じ (図-4-(c))、この変動と Cl⁻ のピークをより分離させるために、メタノール濃度を 1.0% とした。

2. 各標準溶液による保持時間について

1) 定量分析対象イオン: 定量分析対象イオンの各ピークは、明瞭に分離し、NO₃⁻ (保持時間 7.9 分)、K⁺ (12.1 分)、Na⁺ (15.6 分)、Cl⁻ (19.4 分)、PO₄³⁻ (33.5 分)、SO₄²⁻ (45.8 分) の順に検出された (表-3、図-4)。

2) 定量分析対象以外の成分: 各成分の保持時間は表-3 のとおりであり、各々のピークは分離した。なお、これにより、洗浄剤に含有されている成分として報告のある物質⁴⁾は、目的成分の妨害ピークとなっていないことが確認された。

定量分析対象イオン 6 種類を合わせた全 21 種類のピークは各々分離した。

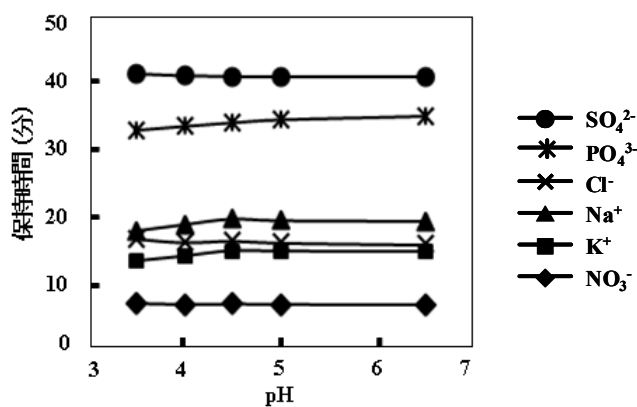


図-1 ギ酸アンモニウム緩衝液の pH による定量分析対象イオンの保持時間

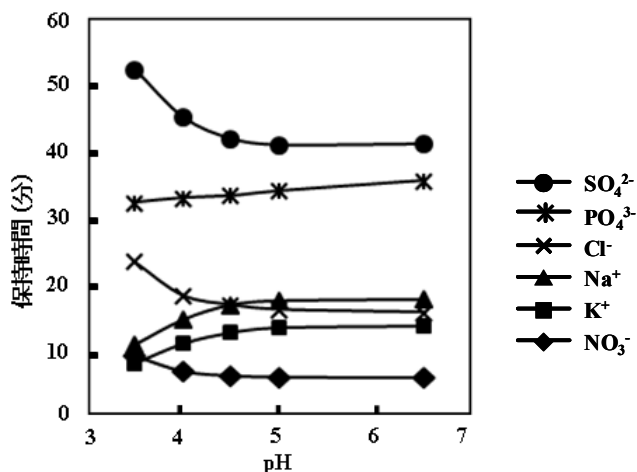


図-2 酢酸アンモニウム緩衝液の pH による定量分析対象イオンの保持時間

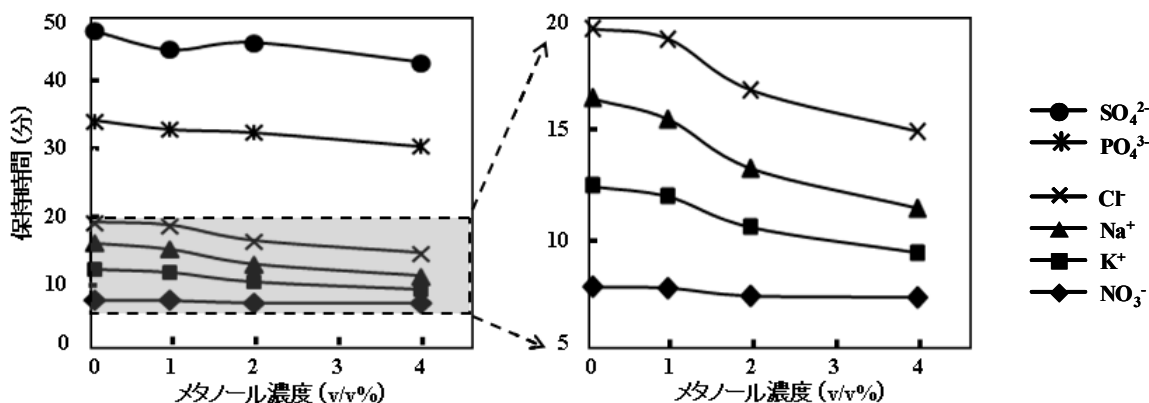


図-3 移動相中のメタノール濃度による定量分析対象イオンの保持時間

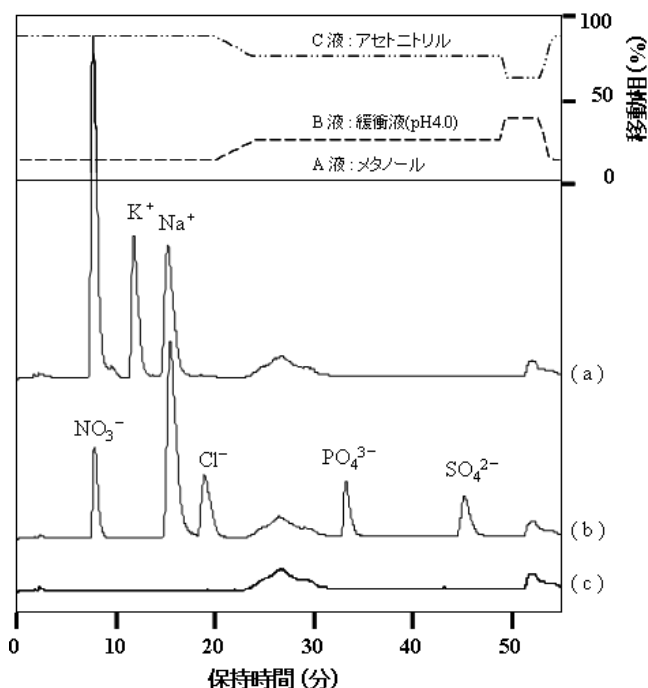


図-4 混合標準溶液 1 及び 2 の HPLC-Chrono CAD クロマトグラム及び移動相組成
(a) : 混合標準溶液 1、(b) : 混合標準溶液 2、(c) : 精製水

表-3 各標準溶液におけるイオンの保持時間

イオン	保持時間(分)
過塩素酸	2.8
尿素	4.2
フタル酸	4.3
L-乳酸	5.8
次亜塩素酸	6.2
* 硝酸	7.9
モノエタノールアミン	9.7
* カリウム	12.1
臭素	14.5
* ナトリウム	15.6
* 塩素	19.4
L-アスコルビン酸	24.1
スルファミン酸	25.4
マグネシウム	27.9
リンゴ酸	28.9
カルシウム	29.3
グルコン酸	29.9
* リン酸	33.5
クエン酸	35.0
シュウ酸	38.2
* 硫酸	45.8

* 定量分析の対象としたイオン

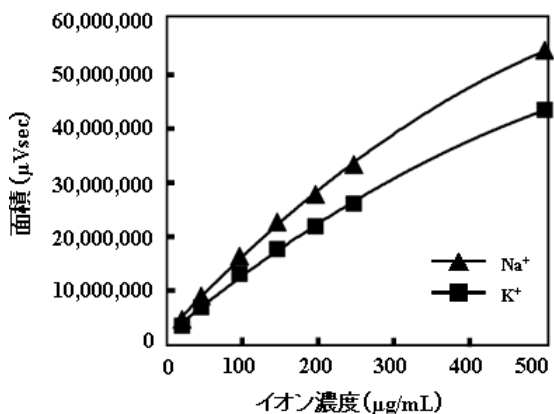


図-5 混合標準溶液 1 によるカリウムイオン、ナトリウムイオンの検量線

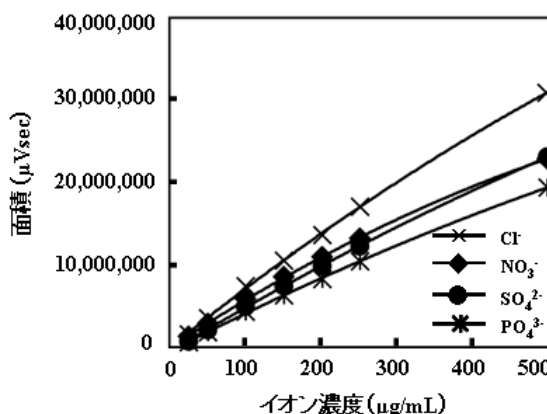


図-6 混合標準溶液 2 による硝酸イオン、塩化物イオン、リン酸イオン及び硫酸イオンの検量線

3. 定量分析対象イオンの定量法の検討

検討に際して、混合標準溶液 1 及び 2 を用い、HPLC-Chrono CAD で測定した。

1) 各イオンの検量線：混合標準溶液 1 及び 2 を段階的に希釈し 25~500 µg/mL の範囲で調製し測定した。Chrono CAD の応答性は、その検出原理上、形成された中性微粒子の表面積に準じた電荷量に依存する。従って、検量線は直線ではなく、両対数もしくは二次式で作成する必要

表-4 HPLC-Chrono CADによる各イオンの検量線及び定量下限

イオン	検量線 *	相関係数 (r ²)	定量下限 (S/N = 10) (µg mL ⁻¹)
NO ₃ ⁻	$y = -31.09 X^2 + 6.096 \times 10^4 X - 7.641 \times 10^4$	0.9999	4.62
K ⁺	$y = -66.01 X^2 + 1.151 \times 10^5 X + 1.629 \times 10^6$	0.9989	0.45
Na ⁺	$y = -90.32 X^2 + 1.480 \times 10^5 X + 1.938 \times 10^6$	0.9993	0.53
Cl ⁻	$y = -25.98 X^2 + 7.433 \times 10^4 X - 8.131 \times 10^4$	0.9997	10.5
PO ₄ ³⁻	$y = -16.06 X^2 + 4.734 \times 10^4 X - 4.684 \times 10^5$	0.9997	18.9
SO ₄ ²⁻	$y = -17.16 X^2 + 5.533 \times 10^4 X - 5.479 \times 10^5$	0.9999	22.5

* : 検量線は標準溶液濃度範囲(25-500 µg/mL)において2次曲線であった。

がある⁷⁾ことが知られている。そこで、得られた検量線(図-5、6)を二次式で作成した。相関係数は0.9989~0.9999と良好な結果が得られた(表-4)

2) 各イオンの定量下限:各定量分析対象イオン(NO_3^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-})の定量下限($S/N=10$)は、それぞれ4.62、0.45、0.53、10.5、18.9、22.5 $\mu\text{g/mL}$ であった。

4. 添加回収試験

酸性洗浄剤は製品表示で塩酸を含有していない1検体(A-1)を、塩基性洗浄剤は製品表示で水酸化ナトリウムを含有していない1検体(B-3)を添加回収の検体として用いた。なお、添加した各イオン量は、試験溶液中の濃度が100 $\mu\text{g/mL}$ になる量とした。その結果、各6種類の定量分析対象イオンとも添加回収率は99.3~103.0%であり、併行精度は0.6~2.0%と良好であった(表-5)。

5. 酸性洗浄剤への適用(表-6、図-7)

1) 酸・塩基中和滴定法(公定法)の結果

8製品中1製品(A-2)で、規制値(0.1 mol/L NaOH 溶液消費量 30 mL)を超過した。なお、検体A-2の値は、36.64 mLであった。

2) 公定法において規制値超過した検体:A-2

HPLC-Corona CADで測定したところ、 Cl^- は規制値(Cl^- 換算 106.35 mg/mL)以下であり、 PO_4^{3-} を含有することが確認された。同検体の製品表示には、塩酸の他に無機酸の記載があった。従って同検体中には無機酸としてリン酸が添加されていることが推定された。リン酸の影響により公定法において基準を超過したとも考えられ、公定法の結果をもって不適合と判断できない事例であった。

3) Cl^- が過剰に検出された検体:A-8

検出された Cl^- を全てHCl由来とみなして評価したところ、検体A-8の Cl^- は規制値(Cl^- 換算 106.35 mg/mL)を超過した123.5 mg/mL であった。しかし、同検体は公定法では規制値以下であったこと、また、同検体には Na^+ が含まれていたことから、検体中にNaClを含んでいることが推定された。検体中の Na^+ は12.37 mg/mL であり、全てNaCl由来と仮定した場合、これに対応する Cl^- 量は19.07 mg/mL ($= 12.37 \times 35.45 (\text{Cl}) \div 22.99 (\text{Na})$)であり、HClに由来すると思われる Cl^- 量は104.46 mg/mL ($= 123.53 - 19.07$)となる。従って、HClに由来すると思われる Cl^- は規制値以下であると推定された。

6. 塩基性洗浄剤への適用(表-7、図-8)

1) 酸・塩基中和滴定法(公定法)の結果

7製品とも規制値(0.1 mol/L HCl 消費量 13mL)以下であった。

2) Na^+ が過剰に検出された検体:B-2、B-6

検出された Na^+ を全てNaOH由来とみなして評

表-5 酸性及び塩基性洗浄剤による各イオンの添加回収率及び併行精度

イオン	A-1 (n=6)		B-3 (n=6)	
	添加回収率(%)	併行精度(RSD%)	添加回収率(%)	併行精度(RSD%)
NO_3^-	101.5	1.2	101.3	1.0
K^+	101.5	1.1	102.0	1.6
Na^+	102.6	1.1	103.0	1.4
Cl^-	101.8	1.3	99.3	1.1
PO_4^{3-}	100.7	0.9	101.2	2.0
SO_4^{2-}	99.8	1.4	99.6	0.6

*各イオン標準の添加量は、試験溶液中の各イオン濃度が100 $\mu\text{g/mL}$ になる量とした。

価したところ、2検体の Na^+ は規制値(Na^+ 換算 29.89 mg/g)を超過した。しかし、両検体は公定法では規制値以下であったこと、また、両検体には Cl^- が含まれていたことから、検体中にNaCl及び次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を含んでいることが推定された。NaClと NaOCl は共にNaとClが等量で構成されているため、便宜上、検体中の Cl^- を全てNaCl由来と仮定した。検体B-2及びB-6において、これに対応する Na^+ 量は、それぞれ11.32及び17.69 mg/g であり、NaOHに由来すると思われる Na^+ 量は、それぞれ20.40 mg/g ($= 31.72 - 11.32$)及び16.38 mg/g ($= 34.07 - 17.69$)となる。従って、公定法で基準値以下であったことを併せて考えると、両検体で Na^+ が過剰に検出された理由は、NaCl及び NaOCl が検体に添加されていたためと推定された。

3) K^+ 、 Na^+ 及び Cl^- が検出された検体:B-5

検出された Na^+ は25.7 mg/g であり、全てNaOH由来と仮定した場合、規制値の86.0%に相当する。また、検出された K^+ は、4.4 mg/g であり、全てKOH由来と仮定した場合、 K^+ は規制値(K^+ 換算 50.83 mg/g)の8.7%に相当する。従って、検体B-5は、 Cl^- 量を考慮しなくとも規制値に対して94.7%に相当するため規制値以下であった。

同検体は公定法において規制値(0.1 mol/L HCl 消費量 13 mL)以下であったこと、また、同検体には Cl^- が含まれていたことから、検体中にKCl、NaCl及び NaOCl を含んでいたことが推定された。

検体中の Cl^- 量(15.60 mg/g)が、全て1種類の塩(NaCl)由来と仮定した場合、これに対応する Na^+ 量は10.12 mg/g ($= 15.60 \times 22.99 (\text{Na}) \div 35.45 (\text{Cl})$)であり、これは規制値(Na^+ 換算 29.89 mg/g)の33.9%に相当する。従って、検体中の Cl^- が全てKCl、NaCl及び NaOCl 由来としても、60.8%($= 94.7 - 33.9$)となり規制値以下を裏付けることとなる。

表-6 酸性洗浄剤中の各イオンの定量及び酸・塩基中和滴定法の結果

No.	HPLC-Corona CAD *						酸・塩基中和滴定法
	NO ₃ ⁻ (mg/mL)	K ⁺ (mg/mL)	Na ⁺ (mg/mL)	Cl ⁻ (mg/mL)	PO ₄ ³⁻ (mg/mL)	SO ₄ ²⁻ (mg/mL)	0.1 mol/L NaOH 消費量 (mL)
A-1	—	—	—	—	—	30.1	13.87
A-2	—	—	—	97.3	93.9	—	36.64
A-3	—	—	—	—	—	—	1.38
A-4	—	—	—	—	—	—	1.05
A-5	—	—	—	—	—	—	0.35
A-6	—	—	—	87.9	—	—	26.08
A-7	—	—	—	102.7	—	—	27.05
A-8	—	—	12.4	123.5	—	—	27.48

*: 定量値は、平均値 (n=3)

—: 定量限界値以下

表-7 塩基性洗浄剤中の各イオンの定量及び酸・塩基中和滴定法の結果

No.	HPLC-Corona CAD *						酸・塩基中和滴定法
	NO ₃ ⁻ (mg/g)	K ⁺ (mg/g)	Na ⁺ (mg/g)	Cl ⁻ (mg/g)	PO ₄ ³⁻ (mg/g)	SO ₄ ²⁻ (mg/g)	0.1 mol/L HCl 消費量 (mL)
B-1	—	—	15.2	7.3	—	—	0.66
B-2	—	—	31.7	17.5	—	—	4.63
B-3	—	—	8.2	—	—	—	3.64
B-4	—	—	20.0	9.1	—	—	3.37
B-5	—	4.4	25.7	15.6	—	—	3.61
B-6	—	—	34.1	27.3	—	—	4.11
B-7	—	—	27.0	10.5	—	—	4.09

*: 定量値は、平均値 (n=3)

—: 定量限界値以下

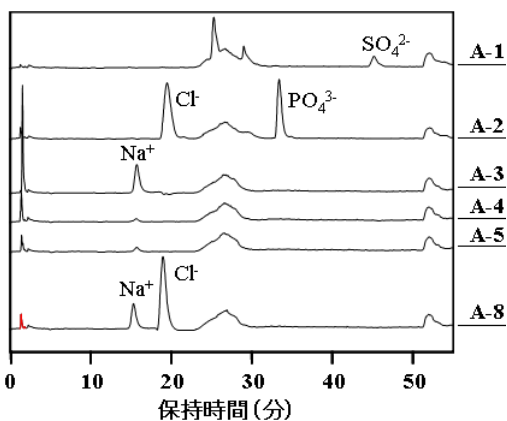


図-7 酸性洗浄剤の HPLC-corona CAD クロマトグラム

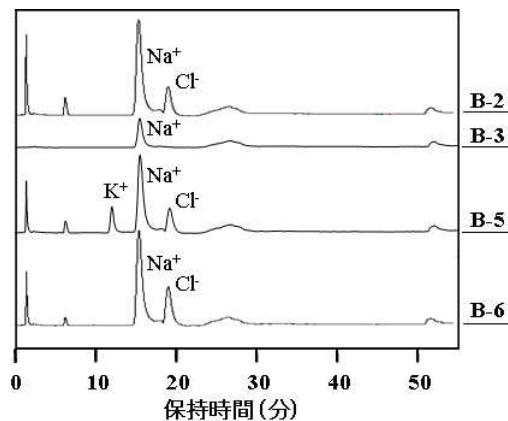


図-8 塩基性洗浄剤の HPLC-corona CAD クロマトグラム

まとめ

本法において、規制対象成分のイオン (K⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻) 及び他のイオン (NO₃⁻, PO₄³⁻) の各ピークは、十分な分離が得られた。各イオンの検量線は、25~500 µg/mL の範囲で得られ、相関係数は 0.9989~0.9999 と良好であった。

また、酸性及び塩基性洗浄剤を用いて、添加回収試験を行ったところ、その添加回収率は 99.3~

103.0%であり、併行精度は 0.6~2.0%であった。

本法を市販製品に適用したところ、試験した全ての製品で良好に定量することが可能であった。本法は、家庭用品規制法における規制対象成分の陰イオン、陽イオンを同時に測定可能である。家庭用品規制法の公定法を補完する分析法の一つとして有用と考えられる。

文 献

- 1) 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, 厚生労働省令第 34 号, 昭和 49 年 9 月 26 日
- 2) 大嶋智子, 萩原拓幸: 最近の洗浄剤の試買試験について, 第 38 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 192-193 (2001)
- 3) 家庭用品安全対策研究会編: 保健衛生安全基準 家庭用品規制関係実務便覧, 第一法規出版, 3511 (1975)
- 4) 大嶋智子: 住宅用洗浄剤中の塩化水素および硫酸の定量におけるイオンクロマトグラフ法およびキャピラリー電気泳動法の有用性, 生活衛生, (51), 11-18 (2007)
- 5) 伊佐間和郎, 鹿庭正昭, 土屋利江: キャピラリー電気泳動法によるアルカリ性洗浄剤中のナトリウムイオン, カリウムイオン及びモノエタノールアミンの分析, 国立医薬品食品衛生研究所報告, (126), 71-75 (2008)
- 6) 代田修: 荷電化粒子検出(CAD): HPLC の新しい普遍的検出技術, FFI JOURNAL, 215(2), 144-153 (2010)
- 7) 福島景子, 橋口九州男, 鈴木隆弘, 大河原正光, 関口陽子: 荷電化粒子検出器 Corona CAD の技術と応用, Chromatography, 32(3), 161-168 (2011)
- 8) 田村昌義, 高橋亜友巳, 宇山敦生, 望月直樹: 荷電化粒子検出器を用いた高速液体クロマトグラフィーによる飲料中の糖類一斉分析法の開発, BUNSEKI KAGAKU, 59(3), 239-245 (2010)