

キャピラリー電気泳動法によるアルカリ性洗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

伊佐間和郎[#]・鹿庭正昭・土屋利江

Analysis of Sodium Ion, Potassium Ion and Monoethanolamine in Alkaline Cleaners by Capillary Electrophoresis

Kazuo Isama[#], Masa-aki Kaniwa, Toshie Tsuchiya

Japanese law for the control of household products containing harmful substances provides the volume of sodium hydroxide and potassium hydroxide in household cleaners with liquid form must not exceed 5%. The alkali volume is determined by acid-base titration which is the legally authorized method. The cleaner which contained monoethanolamine (MEA) in addition to sodium hydroxide is marketed recently. The MEA is not regulated by the law, but it is notorious as skin sensitizer. It is necessary to measure the concentration of MEA. Therefore, we applied capillary electrophoresis to the simultaneous determination of sodium ion, potassium ion and MEA. We analyzed 7 commercial alkaline cleaners, and sodium ion was detected from all products but potassium ion was not detected. Moreover, MEA was detected with concentration of 16.3 mg/ml from one product. Capillary electrophoresis is useful for the simultaneous determination of sodium ion, potassium ion and MEA in alkaline cleaners.

Keywords: capillary electrophoresis, alkaline cleaner, sodium ion, potassium ion, monoethanolamine

1. 緒言

「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(昭和48年法律第112号, 家庭用品規制法)において, 住宅用洗剤に含まれる塩化水素又は硫酸の含有量は10%以下並びに家庭用洗剤に含まれる水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムの含有量は5%以下とされている。そして, それらの定量法として現行の基準では, 塩化水素又は硫酸では0.1 mol/l水酸化ナトリウム溶液並びに水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムでは0.1 mol/l塩酸による中和滴定法がそれぞれ採用されている。現行の中和滴定法は, 特別な装置を必要とせず, 簡便で定量精度も十分である。しかし, 最近, 規制対象である塩化水素又は硫酸並びに水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムを規制上限まで加えた上に, さらに規制対象外の酸又はアルカリを加えて洗浄効果を高めた洗剤がみられる^{1, 2)}。こうした製品の場合, 規制対象である塩化水素又は硫酸並

びに水酸化カリウム又は水酸化ナトリウム自体は基準値以内であっても, 中和滴定法による検査では基準を超える結果が得られるという問題がある。また, 中和滴定法では, 酸又はアルカリの種類を同定することもできない。

規制対象外の酸を含む酸性洗剤の分析については, イオンクロマトグラフ法とキャピラリー電気泳動法とを比較した報告がある¹⁾。塩化水素及び硫酸の分析において, イオンクロマトグラフ法はクエン酸及びリンゴ酸を含む場合には問題があるが, キャピラリー電気泳動法は規制対象外の無機酸及び有機酸を含む場合も有用である¹⁾。一方, アルカリ性洗剤に含まれる規制対象外のアルカリ成分であるモノエタノールアミン (MEA) をガスクロマトグラフ法で定量した報告がある²⁾。

我々は, アルカリ性洗剤を対象として, キャピラリー電気泳動法を用いて, ナトリウムイオン (Na⁺) 及びカリウムイオン (K⁺) を直接定量すると共に, 規制対象外のアルカリ成分であるMEAの同時定量分析を行った。

2. 実験方法

[#]To whom correspondence should be addressed:
Kazuo Isama; Kamiyoga 1-18-1, Setagaya, Tokyo
158-8501, Japan; Tel: 03-3700-1141; Fax: 03-3700-6950;
E-mail: isama@nihs.go.jp

2-1. 試料

平成18年度に東京都内の小売店で購入した、製造販売会社が異なるアルカリ性洗剤7製品 (Table 1) を試料として用いた。

2-2. 試薬

標準品として、容量分析用の水酸化ナトリウム溶液及び水酸化カリウム溶液並びに試薬特級のモノエタノールアミンを和光純薬工業株式会社から購入した。また、試験溶液の調製等に用いた純水は、純水製造装置 Elix UV 5 (日本ミリポア株式会社) 及び超純水製造装置 Milli-Q Synthesis A10 (日本ミリポア株式会社) を用いて水道水から製造した。

2-3. キャピラリー電気泳動

キャピラリー電気泳動装置はCAPI-3300システム (大塚電子株式会社) を用いた。

泳動条件は、キャピラリー：フューズドシリカ (内径 75 μm × 有効長 48 cm, 大塚電子株式会社), 緩衝液：10 mM イミダゾール, 5 mM 2-ヒドロキシイソ酪酸, 2 mM 18-クラウン-6-エーテル及び0.2w% 酢酸, 電圧：10.0 kV, 温度：25.0 $^{\circ}\text{C}$, 検出波長：210 nm並びにサンプル注入：落差法 (25 mm, 30 sec) とした。

2-4. 測定精度推定

キャピラリー電気泳動の測定精度解析にはFunction of Mutual Information (FUMI) 理論³⁾に基づくソフトウェアTOCO version 2.0 (FUMI理論研究会) を用いた。標準溶液の電気泳動グラムにおけるシグナル及びノイズから本測定条件における測定精度プロファイルを作成し、検出限界及び定量限界を算出した。

2-5. 定量法

試料を純水で正確に1,000~10,000倍に希釈した溶液をキャピラリー電気泳動の試験溶液とした。

試験溶液の電気泳動グラムから Na^+ , K^+ 及びMEAのピーク面積を求めた。水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム及びMEAの標準溶液を用いて作成した検量線から試験溶液中の濃度を求め、試料中の Na^+ , K^+ 及びMEAの濃度を算出した。

3. 結果

3-1. 標準溶液の電気泳動グラム

水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム及びMEAの混合標準溶液を用いた検討から、本測定条件において Na^+ , K^+ 及びMEAのピークは良好に分離した (Fig. 1)。

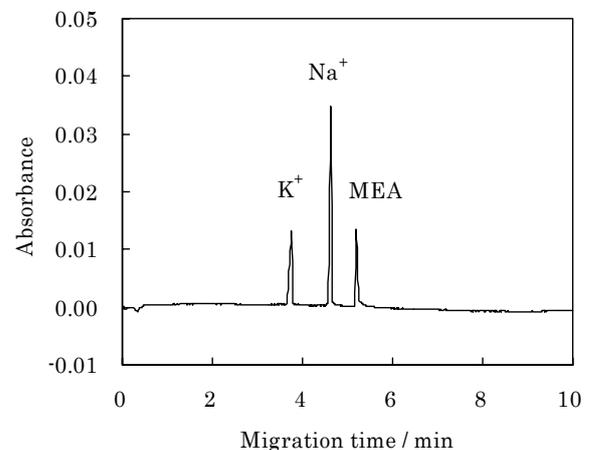


Fig. 1 Electropherogram of the standard solution^{a)}

^{a)} The standard solution contained 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of Na^+ , 25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of K^+ and 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of MEA.

Table 1 Samples of alkaline cleaners and those quality labels

No.	品名	液性	成分
1	カビ取り用洗剤	アルカリ性	次亜塩素酸塩, 水酸化ナトリウム (0.5%), 界面活性剤 (アルキルアミノキシド)
2	カビ取り用洗剤	アルカリ性	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
3	トイレ用洗剤	アルカリ性	界面活性剤 (アルキルアミノキシド), 水酸化ナトリウム (1%), 次亜塩素酸塩
4	トイレ・浴室・台所用品用洗剤	アルカリ性	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%)
5	排水パイプ用洗剤	アルカリ性	水酸化ナトリウム (1%), 次亜塩素酸塩, 界面活性剤 (アルキルアミノキシド)
6	排水パイプ用洗剤	アルカリ性	水酸化ナトリウム (4%), 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)
7	油汚れ用洗剤	アルカリ性	ポリオキシエチレンアルキルエーテル, 水酸化ナトリウム (4.6%), 溶剤 (グリコールエーテル), 増粘剤

The alkaline cleaners were purchased at retail stores in Tokyo in 2006. The manufacturers of all samples were different.

3-2. 検量線及び測定精度推定

測定対象であるNa⁺、K⁺及びMEAの本測定条件における検量線をFig.2に示した。検討した濃度範囲において、測定対象物質の濃度とピーク面積との間には、いずれも相関係数が0.9999を超える良い直線関係が認められた。

本測定条件における各測定対象物質の濃度と相対標準偏差 (RSD) との関係を表す測定精度プロファイルを図.3に示した。33%のRSDが得られるときの濃度を検出限界及び10%のRSDが得られるときの濃度を定量限界と定義するとき、各測定対象物質の検出限界及び定量限界は、試験溶液中の濃度としてTable 2のように算出された。

3-3. 市販製品の分析

試料は純水で希釈するだけで分析が可能であり、検出されたピークはいずれも高い対称性を示した。Na⁺が検出されたサンプル6と、Na⁺及びMEAが検出されたサンプル7のエレクトロフェログラムを図.4に例示した。各試料中のNa⁺、K⁺及びMEAの分析結果をTable 3に示した。7製品中、水酸化カリウムを配合するものは無く、MEAを配合するものは1製品あった。

4. 考 察

家庭用品規制法では、住宅用洗剤に含まれる塩化水素又は硫酸は、皮膚障害、粘膜の炎症及び吸入によって肺障害を起こす毒性があり、酸の量として10%以下及び所定の容器強度を有することと基準が設けられている。また、家庭用洗剤に含まれる水酸化カリウム又は水酸化ナトリウムは、皮膚障害及び粘膜の炎症を起こす毒性があり、アルカリの量として5%以下及び所定の容器強度を有することと基準が設けられている。そして、現行

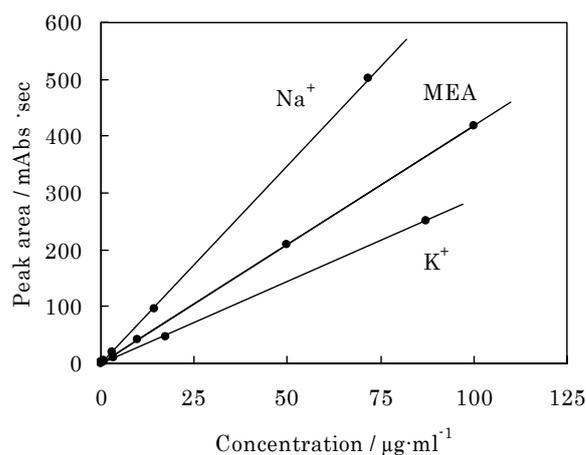


Fig. 2 Calibration curves of Na⁺, K⁺ and MEA

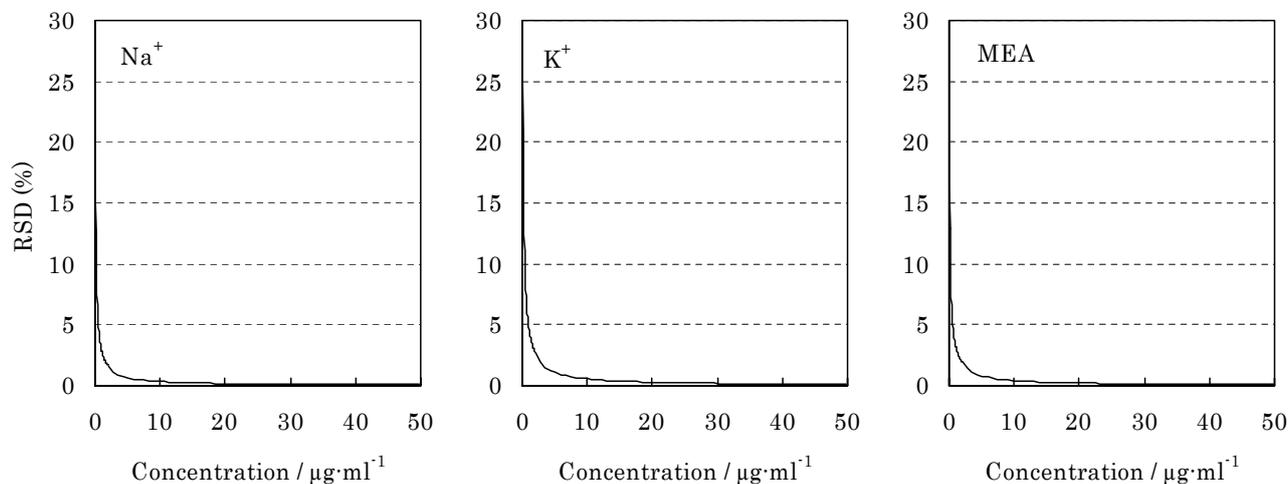


Fig. 3 Measurement precision profiles of Na⁺, K⁺ and MEA^{a)}

^{a)} The measurement precision profiles were made with TOCO version 2.0 by the signals and noise on the electropherograms of standard solutions.

Table 2 Detection limits and determination limits of Na⁺, K⁺ and MEA

Test chemical	Detection limit / µg · ml ⁻¹	Determination limit / µg · ml ⁻¹
Na ⁺	0.0810	0.2696
K ⁺	0.1844	0.6142
MEA	0.1267	0.4224

The detection limit and determination limit in the test solution were calculated with TOCO version 2.0 by the signals and noise on the electropherograms of standard solutions.

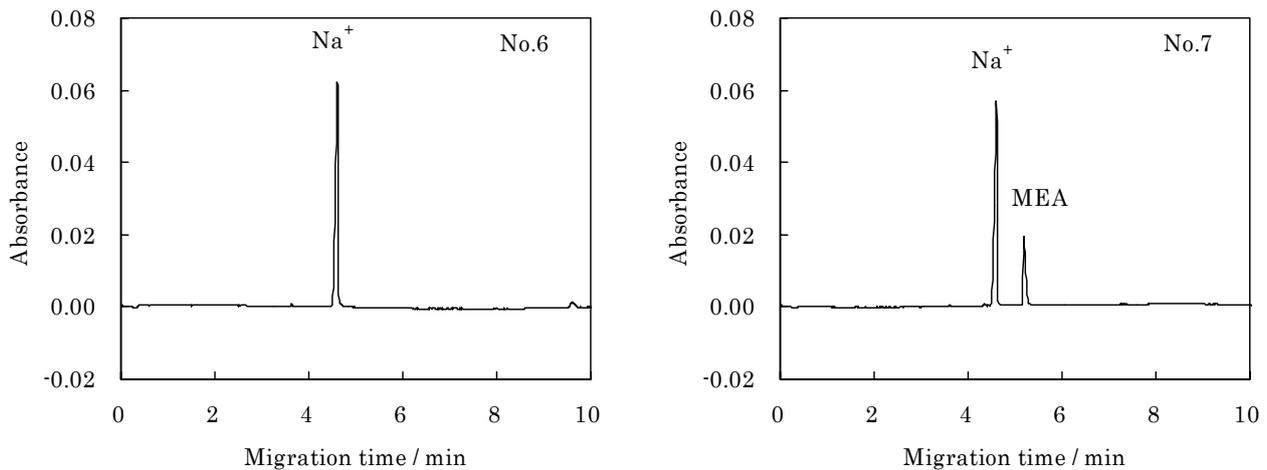


Fig. 4 Electropherograms of sample No. 6 and No.7 of alkaline cleaners

Table 3 Contents of Na⁺, K⁺ and MEA in alkaline cleaners

No.	Concentration / mg·ml ⁻¹		
	Na ⁺	K ⁺	MEA
1	12.8	ND ^{a)}	ND
2	15.0	ND	ND
3	17.7	ND	ND
4	28.3	ND	ND
5	18.1	ND	ND
6	35.0	ND	ND
7	32.4	ND	16.3

Values are expressed as means at 1-3 times of measurement. ^{a)} Not detected.

の基準では、それらの定量法として中和滴定法が採用されている。しかし、規制対象外の酸又はアルカリを含有する洗浄剤では、規制対象である塩化水素又は硫酸並びに水酸化カリウム又は水酸化ナトリウム自体は基準値以内であっても、中和滴定法による検査では基準を超えることがある。そこで、洗浄剤中の酸又はアルカリの種類を同定できる分析法の導入が図られている。

MEAには皮膚感作性があり、MEAによるアレルギー性接触皮膚炎の症例が報告されている⁴⁻⁷⁾。Geierらの調査では、ドイツの金属加工労働者におけるMEAのパッチテスト陽性率は11.6%にもなる⁸⁾。サンプル7は16.3 mg/mlのMEAを含有していたが、作業時に炊事用ゴム手袋を着用すること、スプレー時に目や皮膚に付着しないよう注意すること、子供の手が届くところに置かないことなど使用上の注意が表示されており、適正に使用すればアレルギー性接触皮膚炎を起こすことは少ないと思われる。

キャピラリー電気泳動法は、イオンクロマトグラフ法と同様に、毒性の本体になるとと思われる水素イオン及び水酸化物イオンそのものを分析することはできず、それ

らの対イオン（塩化物イオンやNa⁺など）を分析の対象としている。したがって、製品中に規制対象外の塩化物やナトリウム塩などを含む場合には、規制対象物質を正確に定量することは困難である。しかし、基準値を超える酸及びアルカリに相当する量の対イオンが含まれていることを確認することは可能である。さらに、規制対象外の酸又はアルカリを分析することができるという利点もある。

キャピラリー電気泳動法は複雑な前処理を必要とせず、アルカリ性洗浄剤に含まれるNa⁺、K⁺及びMEAの同時定量が可能であった。規制対象外のアルカリ成分であるMEAを迅速・簡便に定量でき、家庭用品規制法に基づく試買試験のスクリーニングとして有効である。現行の家庭用品規制法では、住宅用洗浄剤において塩化水素及び硫酸以外の酸並びに家庭用洗浄剤において水酸化カリウム及び水酸化ナトリウム以外のアルカリを分析する必要はないので、中和滴定法による基準の設定が最適であろう。しかし、規制対象外の酸及びアルカリを分析するには、キャピラリー電気泳動法が有用であることが確認された。キャピラリー電気泳動法は、分析感度・分

析時間・ランニングコストなどの点で優れた分析法のひとつである。更に、試料及び試薬は少量しか必要とせず、ローエミッションであるため、公定分析法への導入が期待されている⁹⁾。

文 献

- 1) Ooshima, T.: *Seikatsu Eisei*, 51, 11-18 (2007)
- 2) 大嶋智子：第40回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 194-195 (2003)
- 3) Hayashi, Y. and Matsuda, R.: *Anal. Chem.*, 66, 2874-2881 (1994)
- 4) Koch, P.: *Contact Dermatitis*, 33, 273 (1995)
- 5) Bhushan, M., Craven, N.M. and Beck, M.H.: *Contact Dermatitis*, 39, 321 (1998)
- 6) Jensen, C.D. and Andersen, K.E.: *Contact Dermatitis*, 49, 45-46 (2003)
- 7) Ulrich, S., Skudlik, C. and John, S.M.: *Contact Dermatitis*, 56, 292-293 (2007)
- 8) Geier, J., Lessmann, H., Dickel, H., Frosch, P.J., Koch, P., Becker, D., Jappe, U., Aberer, W., Schnuch, A. and Uter, W.: *Contact Dermatitis*, 51, 118-130 (2004)
- 9) 本田進, 寺部茂：キャピラリー電気泳動—基礎と実際—, 講談社, 東京 (1995)