



JFRL ニュース Vol.7 No.21 Dec. 2022

水素キャリアーガス及び Fast GC カラムを用いた化粧品中の BHA/BHT 分析法の検討

はじめに

ヘリウムガスは、可燃性及び爆発性がなく、その安定性や安全性の面から分析分野においても盛んに利用されています。しかし近年、ヘリウムは原産国からの調達停滞し、さらに新興国での需要増加も相まって入手困難となっており、分析分野ではヘリウムガス使用量の削減や代替ガスへの切り替えが急務となっています。ヘリウムガスの代替候補としては水素ガスや窒素ガスが挙げられますが、ヘリウムガスと気体の性質が異なるため、使用する際には最適な分析条件の検討が必要となります。弊財団でも、様々な分析項目でヘリウムガスを使用しており、代替ガスへの切り替え検討を順次行っています。

本稿では、酸化防止剤として化粧品に用いられる BHA(ブチルヒドロキシアニソール)及び BHT(ジブチルヒドロキシトルエン)を分析対象としたガスクロマトグラフ質量分析法(GC-MS)において、キャリアーガスをヘリウムガスから水素ガスに切り替えると共に Fast GC 手法を取り入れた検討事例をご紹介します。

GC-MS 分析とは

GC-MS とは質量分析計(MS)を検出器としたガスクロマトグラフ装置のことで、装置へ導入した試料中の成分をガスクロマトグラフ(GC)で分離し、質量分析計で成分の定性及び定量を行います。

注入口から注入された試料は気化室での加熱によって気化され、キャリアーガスによって GC 部のカラムへ運ばれます。各成分は沸点及び官能基の極性等によりカラムへの保持力が異なるため、カラムからの溶出時間に差が生じ、成分ごとに分離されます。分離された成分はキャリアーガスによって MS 部へ運ばれ、イオン化されます。このイオンの質量電荷比(m/z)の分布をグラフに表したものがマススペクトルです。マススペクトルからは物質の質量や組成についての情報を得られるため定性に優れており、測定対象物質に特異的な質量電荷比を選択して定量も可能とする分析法です。

水素ガスへの切り替え検討

i) 装置

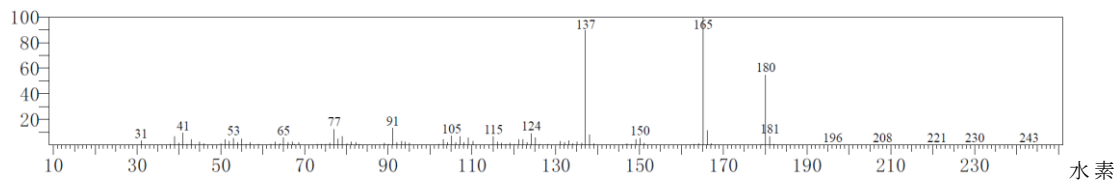
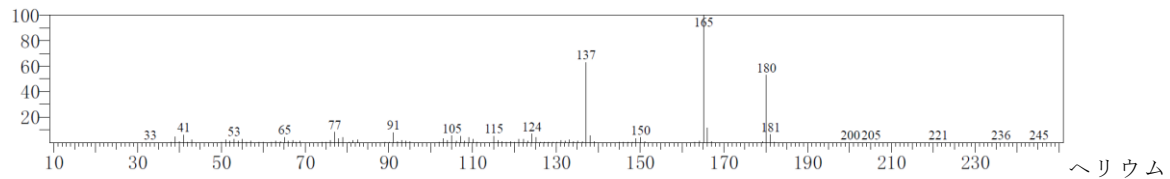
分析に水素キャリアガスを用いる際には、水素ガスボンベや水素ガス発生装置を使用します。今回の検討では PEAK 社の水素ガス発生装置を使用し¹⁾、水の電気分解によって得られた高純度の水素(99.9999 %)を使用しました。水素ガスには可燃性及び爆発性があるため、水素ガスが漏出しないための仕組みや、水素漏れ検出機能が搭載されている装置を選定し、分析時の安全性を確保する必要があります。

よって分析には、キャリアガス流量の常時監視や水素漏れ検出等の機能が搭載され、水素ガスに対応した機種²⁾を使用しました。

ii) マススペクトルによるスペクトルパターンの確認

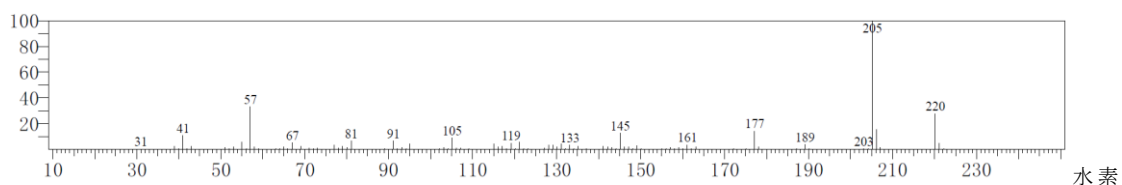
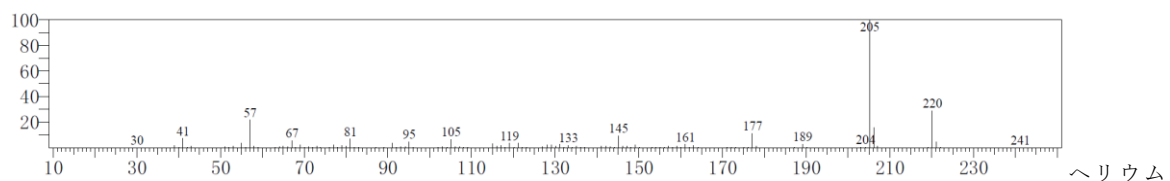
水素ガスは、ヘリウムガスと異なり還元性が高いため、目的物質と反応する可能性があります。したがって、キャリアガスをヘリウムガスから水素ガスへ変更する場合には、目的物質のマススペクトルに変更前後で変化がないことを確認する必要があります。図-1 は、キャリアガスにヘリウムガスまたは水素ガスを用いて測定した BHA 及び BHT のマススペクトルを示したものです。このマススペクトルからキャリアガスを水素ガスへ変更しても主な質量電荷比で反応による変化がないことが確認できます。

BHA



(縦軸：最大強度ピークを 100 %としたときの相対ピーク強度／横軸：質量電荷比 (m/z))

BHT



(縦軸：最大強度ピークを 100 %としたときの相対ピーク強度／横軸：質量電荷比 (m/z))

図-1 キャリヤーガスにヘリウムガスまたは水素ガスを用いて測定した BHA 及び BHT のマススペクトル

iii) 分析条件の設定

水素ガスは、ヘリウムガスよりも粘度が低く拡散性が高いため、GC 部では注入口圧力が低下し、MS 部では排気効率低下により真空度の低下が起こりやすくなります。真空度の低下は、イオン化効率やイオン透過率の低下につながり、感度の低下が起こります。注入口圧力を一定以上に保つだけのキャリアガス量を流しつつ、カラム流量を減らすためには、従来よりも内径の細かいカラムを使用することが有効です。内径が細く、カラム長の短いタイプのカラムは Fast GC カラムと呼ばれ、分析を高速化し、高感度化することも期待できます³⁾。

本検討では、Fast GC カラムである InertCap5(内径 0.18 mm, 長さ 20 m, 膜厚 0.28 μ m)⁴⁾を用いて最適なカラム流量や注入口圧力等の測定条件を設定し、良好なクロマトグラムを得ました(図-2 参照)。ヘリウムガスをキャリアガスとして用いた従来の条件では、測定時間は約 12 分でしたが、Fast GC カラムを使用し水素ガスをキャリアガスとして用いた新しい測定条件では、測定時間を約 6 分に短縮することができました。

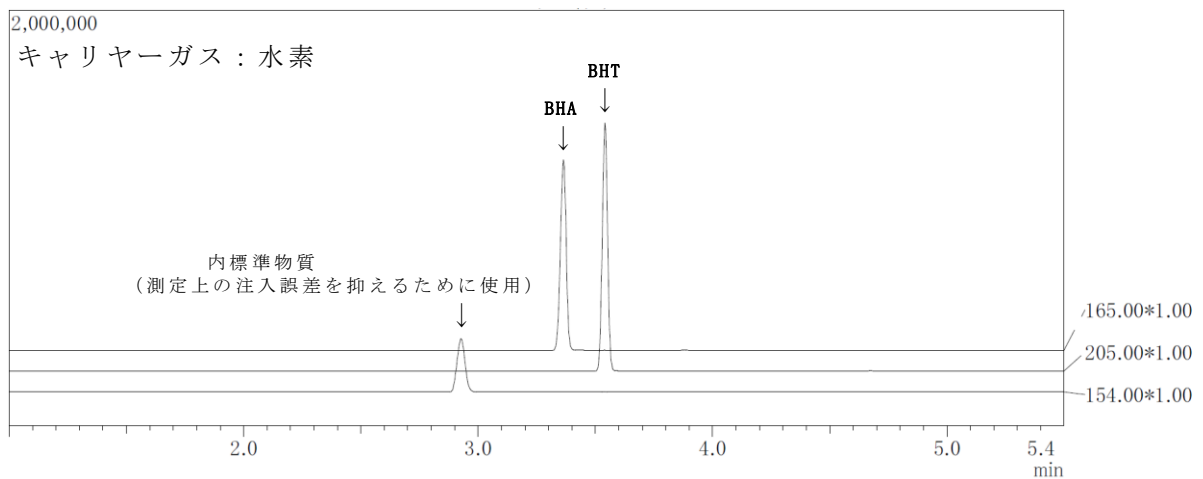


図-2 BHA 及び BHT 標準溶液のクロマトグラム

分析法の適用性確認

本検討の分析法について、3種類の剤型の化粧品における適用性確認を実施しました。その結果、弊財団が定めた定量分析に要求される性能（選択性、定量下限、真度、精度等）を満たすことが確認されました。

定量下限値(0.005 g/kg)における添加回収試験の繰り返し試験における真度及び精度の結果を表-1に示しました。

表-1 3種類の剤型の化粧品における真度及び精度

剤型	項目	添加回収率 (n=3 平均)	相対標準偏差
液体	BHA	98.1 %	1.6 %
	BHT	107.5 %	0.6 %
粉末	BHA	92.5 %	2.2 %
	BHT	100.1 %	1.4 %
クリーム	BHA	98.2 %	2.8 %
	BHT	115.4 %	1.2 %

おわりに

ヘリウムガスは天然ガスから分離、精製することで得られる、限りのある貴重な資源です⁵⁾。ヘリウムの供給不足は現在も続いており、安定供給の目途は立っていません。本法の検討により、水の電気分解によって得られる水素ガスを用いた分析が可能になり、ヘリウムガス使用量の削減とともに、Fast GCカラムを使用することで分析機器の稼働時間の短縮にもつながりました。弊財団では今後も分析方法の開発を通じ、安定的な分析サービスの提供に努めてまいります。

参考資料

- 1) PEAK社 水素ガス発生装置
<https://www.peakscientific.jp/products/hydrogen/>, (参照 2022-11-28)
- 2) 株式会社島津製作所 「島津ガスクロマトグラフの便利な安全機能」
https://www.an.shimadzu.co.jp/gc/eco/safety_function.htm,
(参照 2022-11-28)
- 3) ジーエルサイエンス株式会社 「InertCap Fast GCによる分析の効率化」
<https://www.gls.co.jp/viewfile/?p=GT135>, (参照 2022-11-28)
- 4) ジーエルサイエンス株式会社 「InertCap Fast GCカラム」
https://www.gls.co.jp/product/gc_capillary_columns/inertcap/00149.html,
(参照 2022-11-28)
- 5) 一般社団法人 日本産業・医療ガス協会 「ヘリウムのつくられ方」
https://www.jimga.or.jp/gas/produce_he/, (参照 2022-11-28)