

6 結 言

本法は鉄をメンブランフィルター上に微量の水酸化チタン(IV)と水酸化クロム(III)で共沈して分離濃縮することにより、けい光X線測定で問題になる目的元素に対する共存元素の妨害を除去し、特別な試薬を使用せず、操作が簡易で定量範囲が広いなどの利点を有する。

本報をまとめるに当たり、御助言をいただいた当所分析科長田中 克博士に感謝します。

(1980年10月、本会第29年会において講演)

文 献

- 1) C. L. Luke: *Anal. Chim. Acta*, **41**, 237 (1968).
- 2) JIS H 1101 (1976).
- 3) JIS H 1111 (1975).
- 4) JIS H 1181 (1976).
- 5) JIS H 1161 (1976).

☆

Coprecipitation and X-ray fluorescence determination of iron in copper, zinc, silver, and cadmium metals. Kensaku KATO (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

Trace amount of iron(III) was quantitatively coprecipitated with titanium(IV) and chromium(III) hydroxides from aqueous solution of pH 7~12. A linear calibration curve for the X-ray fluorescence determination was obtained over the range (0.1~50) μg of iron. The coefficient of variation of the determination was 1.1 % in five runs for 5 μg of iron and the sensitivity was 128 cps/ μg Fe. The following amounts of foreign ions were tolerated in the determination of 5 μg of iron: Sb(V) 500 μg , Sn(IV) 200 μg , Bi(III) 100 μg , As(III) 50 μg , and Pb(II) 25 μg . The procedure is as follows: Dissolve 1 g of sample in 8 ml (for copper and zinc metals) or in 5 ml (for silver and cadmium metals) of 6.5 M nitric acid. Add 40 μg of titanium(IV) and 10 μg of chromium(III), dilute to about 30 ml with water, and then adjust the pH to 10 with ammonia. Collect the resulting precipitate on a membrane filter (25 mm, 0.2 μm) and wash with dilute ammonia (pH 10). After drying the precipitate at room temperature, measure the X-ray intensity of FeK_{α} line ($2\theta=57.52^\circ$) and that of background at an angle(2θ) 56.0° , in a vacuum for 40 s by using a tungsten-target tube (50 kV, 30 mA), a LiF(200) crystal and a scintillation counter.

(Received July 12, 1980)

Keywordphrases

determination of iron in metals; coprecipitation and X-ray fluorescence spectrometry; copper, zinc, silver and cadmium.

ガスクロマトグラフィーによる衣類中の遊離ホルムアルデヒドの微量分析

小林恵子*, 岡本光美**, 河合 聡*^⑧

(1980年8月15日受理)

1 緒 言

城戸らは、衣類中の遊離ホルムアルデヒドを2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとしてガスクロマトグラフィー(GC)で分析する方法を報告している¹⁾。しかし、生成したヒドラゾンは揮発性が低く、分析操作中多量の2,4-ジニトロベンゼンが生成し、そのピークがガスクロマトグラム上に遅れて現れるという不都合もある。近年開発されたペンタフルオロベンジルオキシルアミン(PFBOA)は、はじめケトステロイドの誘導体化試薬として用いられたが²⁾³⁾、最近著者らは水溶液中の低分子カルボニル化合物のGC用誘導体化試薬としても優れた性質を有することを明らかにした⁴⁾。今回は、衣類中の遊離ホルムアルデヒドの微量分析にPFBOAを利用し、良好な結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

ホルマリンは和光純薬製試薬特級(35%表示)をヨウ素滴定法で定量(37.04%)したものを使用した。ペンタフルオロベンジルオキシルアミン($\text{F}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{ONH}_2$, PFBOA)塩酸塩は、ペンタフルオロベンジルブロミド(Aldrich製)とN-ヒドロキシフタルイミド(東京化成製)から合成⁴⁾して使用した。内標準溶液は、アセトン(半井化学薬品製試薬特級)0.1 mlにPFBOA·HCl水溶液(3.0 mg/ml)10 mlを加え室温で4時間放置する。1N硫酸5滴を加えて塩化ナトリウムを飽和させ、ヘキサンで数回抽出する。抽出液を合わせ、ヘキサンを加えて100 mlにメスアップしたものを用いた(約1.2 $\mu\text{mol/ml}$)。

2.2 装置及び分離条件

ガスクロマトグラフは島津 GC-4APF(FID, 水素炎イオン化検出器)及び島津 GC-4APE(^{63}Ni -ECD, 電子捕獲型検出器)を用い、次の条件で測定を行った。カラム: ガラスカラム(内径3 mm, 長さ2 m); 充てん剤: 3% GEXE-60{(80~100)メッシュ, Celite 545 AW DMCS}; 温度: カラム, 80 $^\circ\text{C}$; 注入口, 150 $^\circ\text{C}$; 検出器, 150 $^\circ\text{C}$; キャリヤーガス: 窒素, 40 ml/min。

* 岐阜薬科大学: 岐阜県岐阜市三田洞東 5-6-1

** 岐阜県衛生研究所: 岐阜県岐阜市野一色 4-6-3

2.3 試料溶液の調製

細かく切断した試料（布地）約 0.5 g を 50 ml の共せん付き三角フラスコに精密にひょう取し、水 25 ml を正確に加えて密せんし 40 °C のウォーターバスインキュベーター中で 1 時間温浸する。ガラスフィルター（G・2）で温時ろ過し、得られたろ液を試料溶液とする。

2.4 定量法

試料溶液 5 ml を 10 ml の共せん付き試験管に採り、PFBOA・HCl 水溶液（1.0 mg/ml）の 0.5 ml を加えて振り混ぜ、室温で 40 分間放置する。反応混液に塩化ナトリウムを飽和し、1 N 硫酸 2 滴を加えた後、内標準溶液 0.3 ml を加え、1 分間振り混ぜ抽出する。必要ならば遠心分離した後、長い針を取り付けた注射器で下層を抜き取り、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムの少量を加えて脱水し、その一定量を GC で測定する。試料中のホルムアルデヒド濃度が 5 ppm 以上の場合には FID-GC で測定できるが、5 ppm 以下の場合には、抽出液をヘキサンで、ホルムアルデヒドの濃度に応じて（100～1000）倍希釈し、ECD-GC で測定する。

3 結果と考察

3.1 定量法の検討

試料よりホルムアルデヒドを抽出する方法は省令の方法を準用した⁴⁾⁶⁾。PFBOA とカルボニル化合物との縮合反応条件、縮合生成物の抽出条件及び GC 分離条件については、既報⁴⁾において詳しく検討した。2,4-ジニトロフェニルヒドラジンは強い酸性溶液にしか溶けないが、PFBOA・HCl はそのまま任意の濃度に水溶液として調製することができる。ホルムアルデヒドとの縮合反応は弱酸性（pH 3～6）水溶液中で室温短時間に進行し、緩衝液の使用を必要としない。縮合反応生成物は安定であり、有機溶媒に抽出される。抽出を確実にするため、水層は塩化ナトリウムで飽和した。又、PFBOA はアセトンのピークより更に遅れて現れるが、反応液に 1 N 硫酸を数滴添加することによって過剰の PFBOA は簡単に除去された。この操作に関して、18N, 4N, 1N 硫酸の各 2 滴及び硫酸無添加の場合を比較した結果、ホルムアルデヒドの測定値に変動はなく、硫酸添加による測定値への影響はみられなかった。抽出溶媒として酢酸エチルよりヘキサンを用いた場合のほうが、ガスクロマトグラム上の溶媒ピークとの分離がよく、又不純ピークを全く示さないという利点も有した。

一般にカルボニル化合物と PFBOA との縮合生成物（PFBO）は、*syn*- と *anti*- の異性体に対応する 2 本の

ピークをクロマトグラム上に示すが、ホルムアルデヒドの PFBO には異性体が存在せず、単一ピークを示す。アセトンも同様で、その PFBO はホルムアルデヒド PFBO に対して適当な保持時間を示すことから内標準物質として使用した。

FID-GC を用いた場合において、水溶液 5 ml 中にホルムアルデヒド 1.0 µg（試料中濃度として 10 ppm に相当）、2.0 µg, 3.0 µg, 4.0 µg, 5.0 µg, 6.0 µg, 7.5 µg, 10.0 µg をそれぞれ含む標準検液を調製し、2.4 の定量法に従い測定を行った結果、得られた検量線は $y = 0.687x + 0.0175$ の式で与えられ、変動係数 2.05 %, 相関係数 0.9995 の値を示した。5 µg/5 ml の標準検液についての繰り返し実験（ $n=5$ ）は変動係数 2.28 % と良好な結果が得られた。Fig. 1 はその分離例である。

しかしながら、試料中のホルムアルデヒド濃度数 ppm 以下の場合には FID の適用は困難であるが、ECD を用いた場合、Fig. 2 に示したように低濃度の試料溶液を 1000 倍希釈したものについても測定は可能であり、かつ

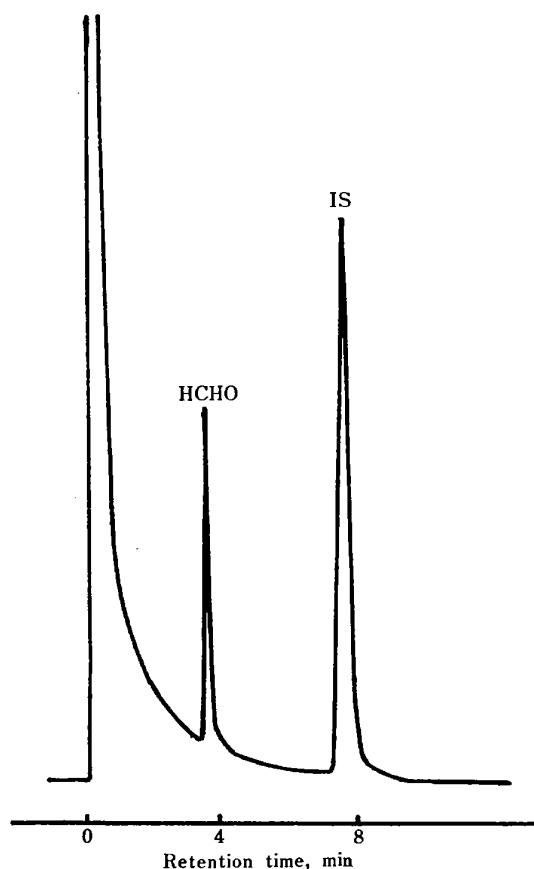


Fig. 1 Gas chromatogram of formaldehyde in a standard solution (5 µg/5 ml water) as its pentafluorobenzoyloxime

IS : Pentafluorobenzoyloxime of acetone; Conditions : 3 % GE XE-60, 2-m, 80 °C, FID

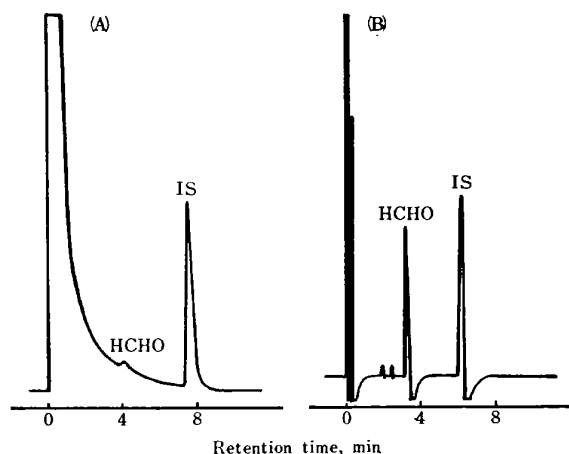


Fig. 2 Gas chromatogram of free formaldehyde in commercial clothes as its pentafluorobenzoyloxime

IS : Pentafluorobenzoyloxime of acetone; Conditions : 3 % GE XE-60, 2-m, 80 °C; (A) Analysis on a FID-GC; (B) Analysis on an ECD-GC, 1 μ l of 1000-fold diluted the same hexane extract as (A) was injected; The content of formaldehyde was calculated to be 0.80 ppm in clothes tested.

ホルムアルデヒド PFBO のアセトン PFBO に対する感度比は極めて高い値を示した。

水溶液 5 ml 中にホルムアルデヒド 0.025 μ g (試料中濃度として 0.25 ppm に相当), 0.050 μ g, 0.075 μ g, 0.100 μ g, 0.125 μ g, 0.150 μ g, 0.200 μ g をそれぞれ含む標準検液を調製し, 2.4 の定量法に従い, ECD による測定を行ったところ, $y=1.406x+0.0393$, 変動係数 5.41%, 相関係数 0.9962 の値が得られた。この方法でヘキサン抽出液の希釈度を小さくすれば, 1 ppb 濃度のホルムアルデヒドの測定も可能である。

3.2 衣類中の遊離ホルムアルデヒドの定量

市販の衣類について, ホルムアルデヒド濃度の高い試料については FID で, 含有量の低い試料については ECD を用い, 2.4 の定量法に従って遊離ホルムアルデヒドの測定を行った。Table 1 に測定結果の一部を示した。

この他多数の衣類試料について測定を試みたが, Fig. 2 にみられるように, 定量を妨害する例には遭遇しなかった。この方法は, 濁りや色落ちを生ずる試料についても支障はなく, 測定も 10 分という短時間で終わり操作は簡単である。

又, ホルムアルデヒドの PFBOA 誘導体が ECD に極めて高い感度を示すという事実から, この方法はホル

Table 1 Free formaldehyde contents in commercial clothes

Samples	Detector used	Formaldehyde found (ppm)
Children's wear A	FID	52.19
B	FID	198.60
C	ECD	0.95
D	ECD	0.80
E	ECD	1.05

ムアルデヒドの生成が関与する様々な反応の追跡手段として有用であると思われる。

文 献

- 1) 城戸浩三, 作間忠道: 衛生化学, **25**, 39 (1979).
- 2) T. Nambara, K. Kigasawa, T. Iwata, M. Ibuki: *J. Chromatogr.*, **114**, 81 (1975).
- 3) K. T. Koshy, D. G. Kaiser, A. L. VanDeralik: *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 97 (1975).
- 4) K. Kobayashi, M. Tanaka, S. Kawai: *J. Chromatogr.*, **187**, 413 (1980).
- 5) 小嶋茂雄, 大場琢磨: 分化, **24**, 294 (1975).
- 6) 厚生省令第 34 号 (1974).

☆

Microdetermination of free formaldehyde in commercial clothes by gas chromatography. Keiko KOBAYASHI*, Mitsuyoshi OKAMOTO** and Satoshi KAWAI* (*Gifu College of Pharmacy, 5-6-1, Mitahora-Higashi, Gifu-shi, Gifu; **Gifu Prefectural Institute of Public Health, 4-6-3, Noishiki, Gifu-shi, Gifu)

A gas chromatographic method was developed for the trace determination of free formaldehyde in commercial clothes. Pentafluorobenzoyloxylamine (PFBOA) hydrochloride was used as a novel derivatizing reagent. About 0.5 g of finely chopped clothes was taken in a 50 ml flask and free formaldehyde in the sample was extracted with 25 ml of water by shaking the flask frequently in water bath at 40 °C for 1 h. To a 5 ml aliquot of the sample solution obtained, 0.5 ml of PFBOA · HCl aqueous solution (1.0 mg/ml) was added and the mixture was allowed to stand at room temperature for 40 min. After the mixture was saturated with sodium chloride and acidified with 2 drops of 1 N sulfuric acid, pentafluorobenzoyloxime (PFBO) of formaldehyde was extracted with 0.3 ml of hexane containing PFBO of acetone as an internal standard for FID-GC or ECD-GC.

(Received Aug. 15, 1980)

Keyword phrases

microdetermination of free formaldehyde in clothes; gas chromatography, electron capture detector; pentafluorobenzoyloxylamine derivative.