

ppm phosphate, respectively. It was found that this method was effective in determining orthophosphate in human seminal plasma and urine without deproteinization.

(Received July 2, 1982)

Keyword phrases

determination of orthophosphate; flow injection analysis equipped with extraction system; phosphomolybdic acid; membrane phase separator.

細管式等速電気泳動法によるホルムアルデヒドとギ酸の同時定量

光亦 博志[®], 大黒 紘*

(1982 年 5 月 31 日受理)

非イオン性物質であるホルムアルデヒドに亜硫酸水素イオンを付加させ、生成するヒドロキシメタンスルホン酸イオン及び共存するギ酸を細管式等速電気泳動法により同時定量する方法を確立した。電解液として、リーディング液には $\{10^{-2} \text{ M 塩酸} + \text{L-ヒスチジン}\}$ (pH 6.0), ターミナル液には 10^{-2} M ヘキサン酸 (pH 3.4) を用いた。亜硫酸水素イオンはホルムアルデヒドに対してモル比が約 5 になるように添加して付加させた。定量下限はホルムアルデヒドが約 $0.05 \mu\text{g}$, ギ酸が約 $0.1 \mu\text{g}$ であった。繰り返し測定 ($n=6$) における変動係数は、ホルムアルデヒド 300 mg/l で 4.1% , ギ酸 100 mg/l で 7.5% , 1000 mg/l で 1.8% であった。本法を無電解銅めっき液中に共存するホルムアルデヒドとギ酸の同時分析に適用し、満足する結果を得た。

1 緒 言

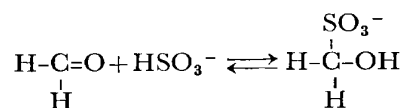
細管式等速電気泳動法 (以下イソタコ法と略記) は、液体クロマトグラフ法と比較すると、1) 前処理を特に必要としない、2) 乳化試料や高分子イオン性物質などでも分析できる、3) 維持費が安価である、4) 分析可能な試料の分子量範囲が $7(\text{Li}^+) \sim 10^6$ と広いなどの利点を持っている¹⁾。

そのため、本法は金属イオン²⁾、有機酸³⁾⁴⁾、アミノ酸⁵⁾ 及びたん白質⁶⁾ などのイオン性物質の分析に広く用いられるようになったが、イオン性物質でなければ適用できない。

しかし、非イオン性物質であっても、適当な前処理を行ってイオン性物質に誘導することができれば、イソタコ法によって分析することが可能となると考えられるが、このような報告は見当たらない。

非イオン性物質であるホルムアルデヒドは、亜硫酸水素イオンを付加させると、イオン性物質としてヒドロキ

シメタンスルホン酸イオンを生成する⁷⁾。その反応は、次のように示される。



上記反応で生成したヒドロキシメタンスルホン酸イオンをイソタコ法によって分析することができれば、ホルムアルデヒドとその酸化生成物であるギ酸の同時定量が可能になる。

電子工業界においてホルムアルデヒドが用いられている例の一つとして、無電解銅めっき液⁸⁾の還元剤としての用途がある。無電解銅めっき浴を日常管理していくためには、銅の外ホルムアルデヒド及びギ酸量を知ることが必要である。

従来、著者らは管理分析法としてホルムアルデヒドをアセチルアセトンを用いる吸光度法⁹⁾、ギ酸をイオンクロマトグラフ法¹⁰⁾で分析を行っていたため、複数の分析法が必要であった。又、ホルムアルデヒドは経時的にギ酸に酸化されるため、試料採取時から分析時までの時間を正確に守ることが必要であるなどの欠点があった。

* 松下電器産業(株)材料研究所：大阪府守口市八雲中町 3-15

今回, イソタコ法による無電解銅めっき液中のホルムアルデヒドとギ酸の分析法の確立を目的とし, 各種の要因について検討した. その結果, ホルムアルデヒドに亜硫酸水素イオンを付加させた後, イソタコ法を適用することにより, ホルムアルデヒドとギ酸の同時定量ができる迅速分析法を確立することができたので報告する.

2 装置及び試薬

2.1 装 置

電気泳動装置には島津製細管式等速電気泳動装置 IP-1B 型, 検出器には島津製電位こう配検出器 PGD-1 型を用いた.

2.2 試 薬

ホルムアルデヒド標準原液の調製には JIS 法¹¹⁾を用いた. ギ酸標準液 (1000 mg/l) 及びヒドロキシメタンスルホン酸 イオン標準液 (1000 mg/l) の調製には特級ギ酸ナトリウム及び関東化学製試薬をそれぞれ用いた. Triton X-100 液の調製にはイーストマン製シンチレーション用試薬を用いた. 標準液の調製には蒸留水, 電解液の調製には脱気水を用いた.

3 測定条件

リーディング液は 4.2 以下の実験結果から定めた.

又, 泳動電流値, 泳動チューブの長さ及び分析所要時間と分離能との関係は泳動電流値が大きいほど, 又泳動チューブが長いほど分離能は良く, 泳動電流値が小さいほど又泳動チューブが長いほど分析所要時間が長く必要となる. これらのことを考慮に入れて, 測定条件を Table 1 に示すように定めた.

Table 1 Optimum operating conditions

Leading electrolyte	{10 ⁻² M HCl+L-Histidine} (pH 6.0)
Terminating electrolyte	10 ⁻² M Hexanoic acid (pH 3.4)
Current	50 μ A
Capillary tube (PTFE)	80 mm (i. d.† 1 mm)+200 mm (i. d. 0.5 mm)
Oven temperature	20 °C
PG attenuator	32 mV
Differential mode	L
Chart speed	80 mm/min

Shimadzu Isotachophoretic Analyzer IP-1B; † Internal diameter

4 実験結果及び考察

4.1 定量操作

定量操作法の概要は次のとおりである. ホルムアルデヒド 30 mg 以下及びギ酸 100 mg 以下を含むように試料溶液を分取した後, 水で約 30 ml とし, 希硫酸を用い

て pH を約 7 に調節する. 次に, 亜硫酸水素ナトリウムを, ホルムアルデヒドに対してモル比で約 5 倍量加え, 緩やかに振り混ぜた後, 100 ml メスフラスコに移し, 水で定容とし分析に供する.

4.2 電解液

イソタコ法では電解液の種類, すなわちリーディング液とターミナル液の組成が良好な分離を得るために重要であり, 各成分の移動度の差が大きいほど良い分離能を示すようになる. 各成分の定性指標としては PU 値 (Potential unit value) が次のように定義されている¹²⁾¹³⁾.

$$\text{PU 値} = \frac{PG_S - PG_L}{PG_T - PG_L}$$

ここで, PG_S , PG_L 及び PG_T はそれぞれ試料イオン, リーディングイオン及びターミナルイオンの電位こう配値である.

本報告では付加反応生成物がスルホン酸基を持っていることから, ターミナル液には従来から亜硫酸イオンや硫酸イオンの分析に用いられて良好な結果を得ている 10⁻² M ヘキサノ酸 (pH 3.4)¹⁾¹²⁾を用いることにした. リーディング液についてもターミナル液と同様な理由により, 塩酸と L-ヒスチジンから成る系¹⁾¹²⁾¹³⁾を選んだ.

又, ギ酸や酢酸などの有機酸の分析には, リーディング液として {10⁻² M 塩酸 + β -アラニン + 0.05 % トリトン X-100} (pH 3.6) がはん用されている¹⁾¹²⁾¹⁴⁾. 更に, PU 値の差を広げるため, すなわち分離能を更に改善するために水溶性有機溶媒を添加する方法も試みた¹⁾¹²⁾. そこで, これらの電解液を用いてギ酸イオン, 亜硫酸水素イオン及びヒドロキシメタンスルホン酸イオンの PU 値を求めた. これらの結果を一括して Table 2 に示す. {10⁻² M 塩酸 + L-ヒスチジン} (pH 6.0) で PU 値に 0.1 程度の差が認められた. 又, 有機酸の分析に用いられる電解液では, 亜硫酸水素イオンとヒドロキシメタンスルホン酸イオンの PU 値が近似しているため, 両者の分離はできなかった. 更に, アセトン及びイソプロピルアルコールの添加による分離能の向上は認められなかった.

4.3 PU 値に対するリーディング液の pH の影響

リーディング液の pH はイオン性物質の解離に影響を与える. その結果, 移動度が変化するため分離の可否を決定する重要な要因となる¹⁾¹²⁾¹⁴⁾.

そこで, リーディングイオンには塩酸として添加され

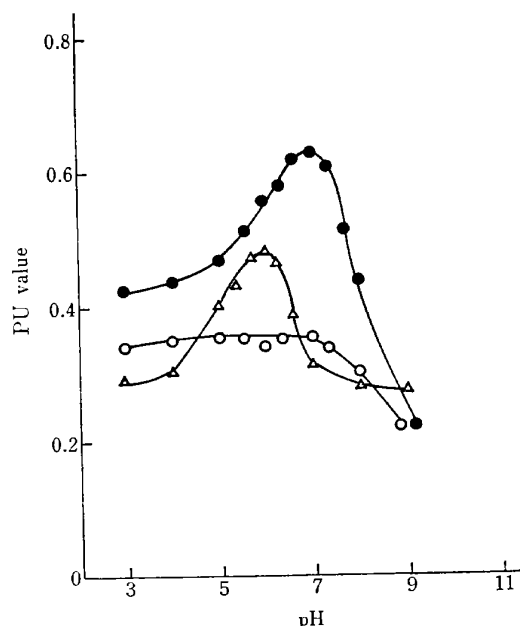
Table 2 PU values of HCOO^- , HSO_3^- , and $\text{HCHO} \cdot \text{HSO}_3^-$ obtained by various leading electrolyte systems

No.	Leading electrolyte System	pH	PU value†		
			HCOO^-	HSO_3^-	$\text{HCHO} \cdot \text{HSO}_3^-$
1	10^{-2} M HCl+L-histidine	6.0	0.34	0.48	0.56
2	10^{-2} M L-Histidine hydrochloride + 10^{-2} M L-histidine	6.2	0.35	0.46	0.55
3	10^{-2} M HCl+ β -alanine+0.05 % Triton X-100	3.6	0.16	0.08	0.09
4	10^{-2} M HCl+L-histidine+50 % acetone	5.6	0.18	0.27	0.19
5	10^{-2} M HCl+L-histidine+50 % isopropyl alcohol	5.8	0.15	0.27	0.21

† Sample : 10 μg ; PG attenuator : 32 mV (No. 1, No. 2), 128 mV (No. 3, No. 4), 256 mV (No. 5); Chart speed : 10 mm/min

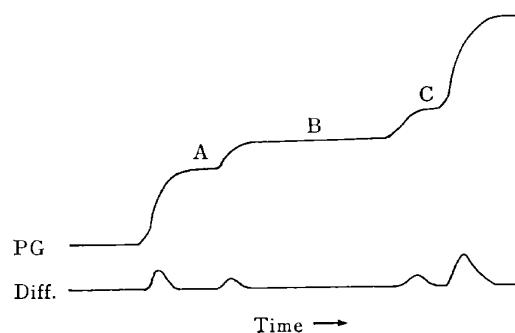
た塩化物イオンを用い、これに L-ヒスチジン及び 2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールをそれぞれ添加して pH 3~9 のリーディング液を調製した。このリーディング液及び前述のターミナル液 { 10^{-2} M ヘキサン酸 (pH 3.4)} を用いて PU 値とリーディング液の pH との関係を調べ、その結果を Fig. 1 に示す。pH 6.0 でギ酸イオン、亜硫酸水素イオン及びヒドロキシメタンスルホン酸イオンの PU 値はそれぞれ 0.34, 0.48, 0.56 となり、相互に大きな差が認められた。ヒドロキシメタンスルホン酸イオンは、酸性又はアルカリ性のもとでホルムアルデヒドに分解することが知られている⁷⁾。

以上の pH に関するデータから、以下の実験 ではなく

Fig. 1 Effect of pH values of leading electrolyte on PU values of HCOO^- (○), HSO_3^- (△), and $\text{HCHO} \cdot \text{HSO}_3^-$ (●)

Sample : 10 μg ; PG attenuator : 64 mV (pH 3~5), 32 mV (pH 6~9); Chart speed : 10 mm/min; The pH values was adjusted by L-Histidine to pH (3~6) and by 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol to pH(7~9).

ーディング液として 10^{-2} M 塩酸+L-ヒスチジン (pH 6.0)を用いることにした。この系のリーディング液を用いて得られたイソタコフェログラムの一例を Fig. 2 に示す。各成分の分離は良好であった。

Fig. 2 Typical isotachopherogram of a mixture of HCOO^- , HSO_3^- , and $\text{HCHO} \cdot \text{HSO}_3^-$

A : HCOO^- (0.4 μg); B : HSO_3^- ; C : $\text{HCHO} \cdot \text{HSO}_3^-$ (0.2 μg as HCHO); PG : Potential gradient; Diff. : Differential of PG

4.4 亜硫酸水素ナトリウム添加量の影響

ホルムアルデヒドをヒドロキシメタンスルホン酸イオンに誘導するとき、亜硫酸水素イオンを大過剰に添加すると、分離能に影響を及ぼす可能性がある。

そこで、ゾーン長 (チャートの読み) に与える亜硫酸水素ナトリウム添加量の影響を調べ、その結果を Fig. 3 に示す。亜硫酸水素ナトリウムとホルムアルデヒドのモル比が 2 から 7 の範囲ではほぼ一定のゾーン長が得られた。亜硫酸水素ナトリウム添加量を更に増加すると、ゾーン長が減少する傾向があった。この理由は亜硫酸水素イオンとヒドロキシメタンスルホン酸イオンとの分離が不十分であることに起因するものと考えられる。

そこで、亜硫酸水素ナトリウムはホルムアルデヒドに対するモル比が約 5 になるように添加することにした。

なお、上記のモル比約 5 が得られたイソタコフェログラムにおいて、付加反応完結後残存する亜硫酸水素イオ

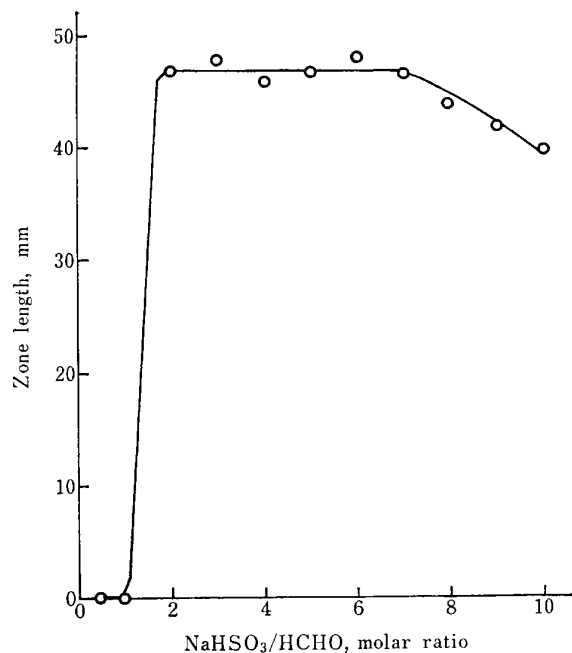


Fig. 3 Effect of molar ratio of NaHSO₃ and HCHO on zone length

HCHO : 0.3 μg

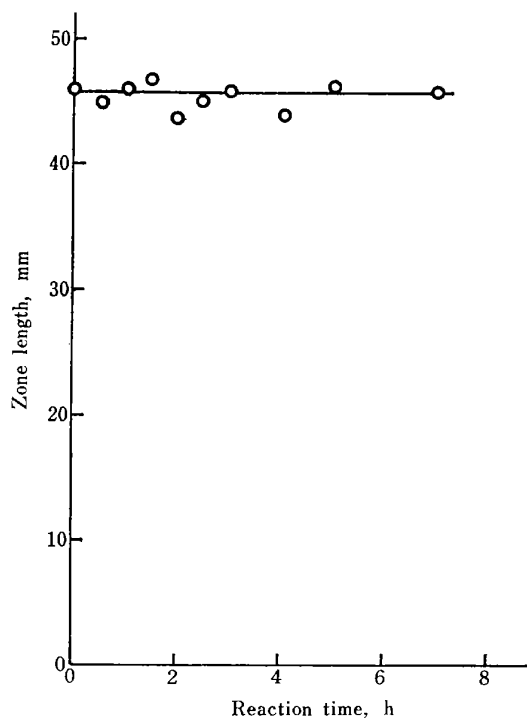


Fig. 4 Effect of reaction time of HCHO·HSO₃⁻ on zone length

HCHO : 0.3 μg

ンと生成したヒドロキシメタンスルホン酸イオンのチャートの横軸の長さの比は3.7であった。従って、ホルムアルデヒド濃度が未知の場合、亜硫酸水素ナトリウムは亜硫酸水素イオンとヒドロキシメタンスルホン酸イオンのゾーン長の比が3.7になるように添加することにした。

4.5 ヒドロキシメタンスルホン酸イオンの安定性

ホルムアルデヒドへの亜硫酸水素イオンの付加は常温で容易に進行することが知られている⁷⁾。ホルムアルデヒドに亜硫酸水素イオンを付加させ、生成したヒドロキシメタンスルホン酸イオンをイソタコ法で定量して安定性を調べ、その結果を Fig. 4 に示す。ゾーン長から判断して少なくとも室温で7時間は安定であることを確認した。

4.6 共存成分の PU 値

無電解銅めっき液中にギ酸及びヒドロキシメタンスルホン酸イオンと近似した PU 値を有する陰イオンが共存すると、これらの分離が不十分になり分析結果に誤差を生じるおそれがある。

そこで、Table 1 に示した測定条件で、共存成分の PU 値を調べた。その結果、硫酸イオンは 0.19、酒石酸イオンは 0.23 であった。又、炭酸イオン、炭酸水素イオン及び硝酸イオンは後述する実試料の分析時の 10 倍

量を注入したが、イソタコフェログラム上に認められなかった。

4.7 検量線

4.1 の定量操作に従って作成した検量線を Fig. 5 に示す。ホルムアルデヒドは 0.3 μg 以下で直線性を示し

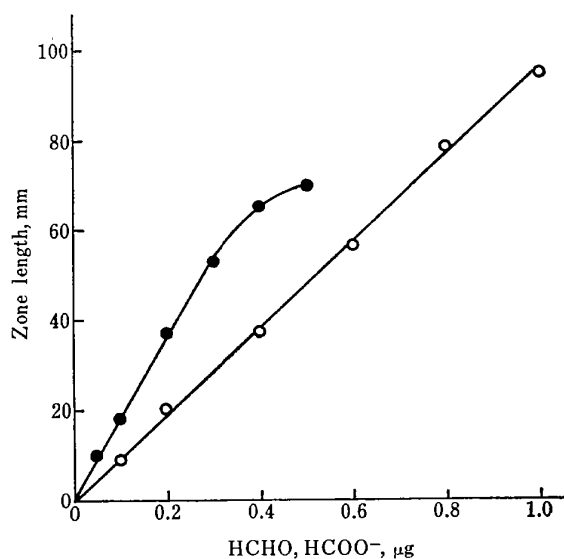


Fig. 5 Calibration curves for HCHO and HCOO⁻
● : HCHO; ○ : HCOO⁻; Chart speed : 80 mm/min

Table 3 Analytical results of synthetic sample solutions

Sample No.	Added (mg/l)	Proposed method (n=6)			Other method (n=2)	
		Found (mg/l)	Recovery (%)	cv† (%)	Spectrophotometric ⁹⁾ (mg/l)	Ion chromatographic ¹⁰⁾ (mg/l)
1	HCHO 200	210	105	5.0	208	—
	HCOOH 100	94	94	7.5	—	98
2	HCHO 300	300	100	4.1	304	—
	HCOOH 1000	970	97	1.8	—	1030

† Coefficient of variation

たが、それ以上では若干湾曲した。ギ酸は 1.0 μg までは直線性を示した。

4.8 分析結果

4.8.1 合成試料の分析 ホルムアルデヒドとギ酸を含む合成試料を調製し、4.1 の定量操作によって分析した結果を Table 3 に示す。ホルムアルデヒド及びギ酸の両者とも回収率は良好であり、又ばらつきが小さく従来法とも良く一致し、本法の実用性が確認された。

4.8.2 実試料の分析 本法を無電解銅めっき液に含まれるホルムアルデヒドとギ酸の分析に適用し、その結果を Table 4 に示す。本法は高濃度域では従来法と良く一致した。しかし、本法の感度は従来法と比較して劣っているので、ギ酸の低濃度域におけるイオンクロマトグラフ法との比較はできなかった。本法の定量下限はホルムアルデヒドが約 0.05 μg, ギ酸が約 0.1 μg であった。

Table 4 Analytical results of non-electrolytic copper plating solutions

Sample	Compound	Analytical value (mg/ml)		
		Proposed method	Other method	
1	A {HCHO HCOOH	23	22	—
		<5	—	0.05
	B {HCHO HCOOH	15	17	—
		7	—	7.2
2	A {HCHO HCOOH	40	38	—
		<5	—	0.01
	C {HCHO HCOOH	34	34	—
		5	—	4.6

Each sample solution was analyzed after diluted to 10 times.
1: (KNaC₄H₄O₆·4H₂O 34 g/l + CuSO₄·5H₂O 7 g/l + NaOH 10 g/l + Na₂CO₃ 6 g/l) + HCHO solution 60 ml/l; 2: {Na₂C₄H₆O₆·2H₂O 30 g/l + NaOH 20 g/l + Cu(NO₃)₂ 15 g/l + NaHCO₃ 10 g/l} + HCHO solution 100 ml/l; A: About 3 min passed; B: 28 h passed; C: 50 h passed

なお、本法はめっき浴から試料を採取した直後にめっき液中のホルムアルデヒドに亜硫酸水素イオンを付加させることにより、室温で安定なヒドロキシメタンスルホ

ン酸イオンが生成し、ホルムアルデヒドの酸化を防ぐために、付加後試料を実験室に持ち帰って分析できるという利点を有している。

5 結 言

ホルムアルデヒド及びギ酸を含む試料溶液に亜硫酸水素ナトリウムを添加し、室温で容易に生成するヒドロキシメタンスルホン酸イオン及びギ酸をイソタコ法により同時定量する方法を確立した。

本法はアセチルアセトンを用いる吸光光度法やイオンクロマトグラフ法と比較して感度は劣るが、両者を同一装置で分析することができ、操作が簡便であり、迅速性に富み、又亜硫酸水素イオンの付加によりホルムアルデヒドの酸化を防ぐという利点を持っている。

本法を無電解銅めっき液中のホルムアルデヒドとギ酸の分析に応用した結果、良好な結果が得られた。

終わりに、本研究の発表を許可された松下電器産業(株)材料研究所深井正一所長並びに本報文に関して種々御討議をいただいた同研究所試験部小西文弥部長に深謝します。

(1981 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 30 年会において一部発表)

文 献

- 1) 八木孝夫: 第 3 回島津細管式等速電気泳動セミナー—等速電気泳動法の基礎と工業化学分野への応用—, (1981).
- 2) J. L. Beckers, F. M. Everaerts: *J. Chromatogr.*, **68**, 207 (1972).
- 3) F. M. Everaerts, Th. P. E. M. Verheggen: *J. Chromatogr.*, **53**, 315 (1970).
- 4) J. L. Beckers, F. M. Everaerts: *J. Chromatogr.*, **69**, 165 (1972).
- 5) A. Kopwille, H. Lundin: LKB Application Note, 183 (1974).
- 6) K. G. Kjellin, U. Moberg, L. Hallander: *Sci. Tools*, **22**, 3 (1975).
- 7) 西川武一, 村瀬一郎: “基礎有機化学, 改訂版”, p. 97 (1974), (廣川書店).
- 8) 神戸徳蔵, 伊勢秀夫: “無電解メッキ液・電鍍”, 金属メッキ技術 (5), p. 7 (1976), (槇書店).
- 9) 日本薬学会編: “衛生試験法注解”, p. 767 (1972), (金原出版).

- 10) "DIONEXイオンクロマトグラフィーデータ集", p. 23 (1978).
- 11) JIS K 0102, p. 62 (1974).
- 12) 宮崎 浩, 加藤和夫: "等速電気泳動法 はじめて使う人のための理論と応用", (1980), (講談社).
- 13) H. Miyazaki, K. Katoh: *J. Chromatogr.*, **119**, 369 (1976).
- 14) 日根 隆: 第3回島津細管式等速電気泳動セミナー—細管式等速電気泳動法の食品成分分析への応用—, (1981).

☆

Simultaneous determination of formaldehyde and formic acid by isotachopheresis. Hiroshi MITSUMATA and Hiroshi ŌGURO (Material Research Laboratory, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., 3-15, Yagumonakamachi, Moriguchi-shi, Ōsaka)

Formaldehyde and formic acid were simultaneously determined by isotachopheresis after derivatizing the former to hydroxymethane sulfonate with sodium hydrogen sulphite. The recommended procedure is as follows. The sample solution containing less than 30

mg of formaldehyde and 100 mg of formic acid was neutralized to pH 7 with dilute sulfuric acid. Sodium hydrogen sulphite was added in five-fold molar excess of formaldehyde, and the mixture was diluted to 100 ml with degassed water. The leading and terminating electrolyte solutions were 10^{-2} M hydrogen chloride + L-histidine (pH 6.0) and 10^{-2} M hexanoic acid (pH 3.4), respectively. The calibration curves were linear for 0~0.3 μ g formaldehyde and for 0~1.0 μ g formic acid. The detection limit was 0.05 μ g for formaldehyde and 0.1 μ g for formic acid. The method was applied to the determination of formaldehyde and formic acid in non-electrolytic copper plating solutions. The results were in good agreement with those by spectrophotometric and ion chromatographic method.

(Received May 31, 1982)

Keyword phrases

isotachopheresis; simultaneous determination of formaldehyde and formic acid; hydroxymethane sulfonate; non-electrolytic copper plating solution.

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール及び 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトールを含むゲルカラムによる重金属の抽出, 濃縮, 分離*

井手 俊輔^{®**}, 高木 誠, 上野 景平^{***}

(1982 年 4 月 9 日受理)

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(以下 PAN と略記)及び 1-(2-チアゾリルアゾ)-2-ナフトール(以下 TAN と略記)を溶解したクロロベンゼン溶液にスチレン-ジビニルベンゼン共重合樹脂(ジビニルベンゼン 2%)を浸漬して調製したゲル樹脂を充てんしたカラムにより, 銅(II), コバルト(II), 亜鉛(II), カドミウム(II), マンガン(II), ニッケル(II)イオンの抽出及び濃縮について検討した. いずれも適当な pH に調整した金属水溶液を流下することにより, ほぼ 100% カラム内に捕そくされた. 銅(II)と亜鉛(II)については 1 M 塩酸で, カドミウム(II)とマンガン(II)については 0.1 M EDTA 水溶液(pH 8.5)を用いて溶離することにより, 満足な逆抽出結果が得られた. コバルト(II)については TAN ゲルカラムを用いれば抽出, 逆抽出が定量的であった. 又, 用いた各金属が共存する溶液から銅(II)イオンのみの分離を試み良好な結果を得た.

* 疎水ゲル担体中の有機試薬の分析化学的応用(第7報). 前報は井手俊輔, 高木 誠, 上野景平: 分化, **28**, 184 (1979)

** 北九州工業高等専門学校一般科目化学: 福岡県北九州市小倉南区志井 140

*** 九州大学工学部合成化学科: 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1