水中の微量ホルムアルデヒドの定量

内山 征洋， 山口 道子*

(1977 年 7 月 23 日受理)

水中のホルムアルデヒドをアセチルアセトン法で定量するに際し，試水中に加熱により分解しホルムアルデヒドを遊離するような物質が含まれている場合には，従来行われている方法では大きな誤差を与えることが明らかとなった．この誤差をなくするために，蒸留などの前処理を行わず，試水に直接アセチルアセトン溶液を加え室温で 1 時間 30 分放置後，クロロホルムで 3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジン抽出し，けい光測定を行えば，正確にホルムアルデヒドの定量を行いうことが明らかとなった．

1 緒 言

ホルムアルデヒドの分析法は従来，数多くの報告がある^{1)~4)}．これらの方法のうち，Nash の方法は現在 JIS⁵⁾ に採用され，我が国においては広く用いられている．Belman⁶⁾ は Nash の方法でホルムアルデヒドとアセチルアセトン及びアンモニウムイオンとの反応により生成する 3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジン (DDL) のけい光を測定することにより感度が上昇することを報告した．小嶋ら⁷⁾ は衣類中の遊離ホルムアルデヒドの定量の際，途中の操作過程において熱を加えることは，衣類中の樹脂加工剤の分解を促し，ホルムアルデヒドを新たに生成させる可能性のあることを指摘した．

著者らは水中（特に工場の排水）の微量ホルムアルデヒドを分析する際に，前処理として蒸留を行うことにより，分解し新たにホルムアルデヒドを生成する物質を含むと思われる排水のあることに気づいた．そこで水中のホルムアルデヒドの分析に際し，全く熱を加えずに行う方法を検討したので報告する．

2 実験方法

2.1 装 置

日立分光けい光光度計 MPF 3 型及び日立 101 型分光度計を使用した．

2.2 試 薬

すべての試薬は市販品をそのまま使用した．トリメチ

ロールメラミン (TMM) は純品の入手が困難なため，高濃度水溶液 {約 60% 水溶液であり，実際に工場で使用する場合は (5~10)% 溶液を用いる} を入手し，これを必要に応じて希釈して使用した．試薬の調製はすべて JIS に従って行った．

2.3 定量操作

従来の方法については，JIS K 0102 に従って行った．今回検討した定量方法の概要は次のとおりである．試料水 50 ml にアセチルアセトン-酢酸アンモニウム溶液 50 ml を加え，25°C，1 時間 30 分放置後，20 ml クロロホルムで 2 回抽出後，クロロホルム層をろ紙でろ過し，クロロホルム層のけい光強度を測定し，あらかじめ作成した検量線より，試水中のホルムアルデヒド濃度を求める．

3 実験結果及び考察

3.1 DDL の生成条件

従来，広く用いられているアセチルアセトン法においては，Hantzsch の反応によりホルムアルデヒドとアセチルアセトン，アンモニウムイオンを反応させ，生成した DDL の黄色を比色するが，この際，反応条件は 60°C，10 分ないしはそれに近い条件である．しかしながらこの条件は問題があるため，小嶋らは 40°C，30 分の反応条件を見出したが，この条件においても繊維の樹脂加工剤の一種であるジメチロール尿素 (DMU) が分解し，ホルムアルデヒドの遊離することを避けるのは困難であることを指摘した．Nash はアセチルアセトン法に関する報告⁴⁾の中で，DDL の生成反応は，20°C，5

* 群馬県公害研究センター：群馬県前橋市岩神町 3-21-19

時間; 37°C, 40 分; 58°C, 5 分などの条件により十分行いうる可能性のあることを示唆した。そこで、本報では 25°C において DDL の生成を検討した。

Fig. 1 は 0.1 ppm, 1.0 ppm のホルムアルデヒド水溶液を作り、それぞれにアセチルアセトン溶液を加え、25°C 及び 60°C において反応させ、それぞれの溶液の 425nm における吸光度の経時変化を示したものである。25°C においては反応速度は非常に小さいが、1.5 時間程度で DDL 生成はほぼ完了することが分かる。なお、ホルムアルデヒド 1.0 ppm の場合は 60°C の反応に比べ吸光度が若干低下し、感度の低下が考えられるが、けい光測定を行うことにより、この感度低下は十分補うるものと考えられる。

Fig. 1 Rate of production of DDL at two different temperatures

Temperature : ○—○—, □—□— 25°C, ●—●—, ■—■— 60°C; Concentration of formaldehyde : ○—○—, ●—●— 0.1 ppm, □—□—, ■—■— 1.0 ppm

3.2 けい光測定

水中のホルムアルデヒドの分析に際しては、一般に前処理として蒸留を行うことが多い。しかし、熱分解により新たにホルムアルデヒドを生成する物質を含む試料の場合には蒸留操作は避ける必要がある。Belman は試水に直接アセチルアセトン溶液を加え、加熱し DDL を生成させ、そのままけい光測定する方法を報告している。しかしながら、濁りがあったり、懸濁物質を含むような試水の場合は、生成する DDL のけい光測定をそのまま行うのは困難であるため、生成した DDL をクロロホルムで抽出した後、クロロホルム層のけい光測定を行う方法を検討した。Fig. 2 はクロロホルム抽出後の DDL の励起、けい光スペクトルである。Fig. 2 よりけい光測定の際の励起、けい光波長をそれぞれ 400nm, 460nm と

Fig. 2 Excitation and emission spectra of DDL extracted with chloroform

Concentration of formaldehyde : 2.0 ppm

した。Belman は励起、けい光波長をそれぞれ 410nm, 510nm としている。この波長のずれは、溶媒 (Belman の場合は水であり、本報においてはクロロホルム) の相違によるものと考えられる。

Fig. 3 は、生成した DDL をクロロホルムで抽出する際の抽出回数及び抽出に用いるクロロホルム量の検討結果である。Fig. 3 より、20 ml クロロホルムで2回抽出を行うこととした。

3.3 DDL 生成時の pH の影響

純水にホルムアルデヒドを添加し、1.0 ppm, 0.5 ppm の濃度の溶液を作り、この溶液の pH を塩酸及びアンモニア水で変化させた後、2・3 で示した操作に従い、クロロホルム抽出層のけい光強度を測定したが、pH が 2~10 の範囲においては、その影響は全くみられなかった。

3.4 検量線

以上の検討結果の下に検量線を作成し、Fig. 4 に示した。なお、Fig. 4 は比較のために DDL 生成を 60°C, 10 分で行い、クロロホルム抽出後けい光測定した場合を併せて示した。Fig. 4 より、25°C, 1.5 時間の反応条件のほうがわずかに感度の低下が認められるが、いずれも良い直線関係が得られた。

Fig. 3 Efficiencies of DDL extractions with chloroform from water

Chloroform : $\circ$ — 5 ml, $\bullet$ — 10 ml, $\square$ — 20 ml ;
Concentration of formaldehyde : 1.0 ppm

Fig. 4 Calibration curves for formaldehyde

$\circ$ — 25°C, 1.5 h; $\bullet$ — 60°C, 10 min

3.5 加熱により分解しホルムアルデヒドを生成する物質についての検討

加熱により分解しホルムアルデヒドを新たに生成すると思われる物質のうち、本報では DMU 及び TMM を取り上げ検討した。DMU、TMM はともに衣類などの樹脂加工剤であり、DMU については小嶋らが熱分解の可能性を指摘したものである。

3.5.1 DMU 及び TMM の加熱による分解 DMU

及び TMM そのものが加熱温度及び加熱時間により分解が促進されホルムアルデヒドを生成する様子を検討した。Fig. 5, Fig. 6 に結果を示した。実験は DMU、TMM の水溶液 50 ml を各温度で一定時間保った後 2.3 の操作を行い、けい光測定を行った。Fig. 5, Fig. 6 より、DMU においては (25~60)°C の処理では温度による影響及び処理時間の影響はあまり顕著ではないが、100°C においてはかなり分解が進むことが分かる。一方、TMM においては 25°C と 40°C ではあまり大きな変化は認められないが、60°C、100°C と処理温度の上昇に伴い温度の影響が顕著に認められた。

3.5.2 蒸留操作による DMU、TMM の分解 蒸

Fig. 5 Rate of decomposition of DMU at different temperatures

Temperature : $\square$ — 100°C, $\blacksquare$ — 60°C, $\bullet$ — 40°C, $\circ$ — 25°C; Concentration of DMU : 1.0 $\mu\text{g/ml}$

Fig. 6 Rate of decomposition of TMM at different temperatures

Temperature : $\square$ — 100°C, $\blacksquare$ — 60°C, $\bullet$ — 40°C, $\circ$ — 25°C; Concentration of TMM : About 6 $\mu\text{g/ml}$

留操作による DMU, TMM の分解をみるために, DMU, TMM の一定濃度の水溶液を作りこれを蒸留したものと蒸留しないものについて 2・3 に示した操作を行い, ホルムアルデヒドの定量を行った. Table 1 に結果を示した. Table 1 より DMU, TMM とともに蒸留操作により分解していることが明らかである.

Table 1 Effect of the distillation on the decompositions of DMU and TMM

Concentration (μg/ml)		Formaldehyde detected (μg/ml)	
DMU	TMM	Distillation	Non-distillation
2		0.25	0.03
1		0.15	0.02
	about 12†	0.97	0.15
	about 6†	0.52	<0.02

† Dilute about 60% TMM solution to $1:5 \times 10^4$ and $1:1 \times 10^5$, respectively

3・5・3 DDL 生成反応による DMU, TMM の分解
DDL 生成反応の条件により DMU, TMM が分解しホルムアルデヒドを遊離することは, 既に十分予想されることである.

DMU, TMM の一定濃度の水溶液にアセチルアセトン溶液を加え, 次の三つの条件で DDL を生成させ, クロロホルム抽出後, けい光測定を行い, ホルムアルデヒドの定量を行った.

- (1) 従来一般に用いられる反応条件, 60°C, 10 分
- (2) 小嶋らの提案した条件, 40°C, 30 分
- (3) 今回検討した反応条件, 25°C, 1.5 時間

Table 2 に結果を示す. Table 2 より反応条件が激しくなるに従い, 分解が促進することが明らかである.

Table 2 Effect of conditions of the DDL formation reaction on the decompositions of DMU and TMM

Concentration (μg/ml)		Formaldehyde detected (μg/ml)		
DMU	TMM	25°C, 90 min	40°C, 30 min	60°C, 10 min
2		0.05	0.11	0.17
10		0.24	0.42	1.0
	about 12†	0.07	0.12	0.16
	about 24†	0.25	0.49	0.87

† Dilute about 60% TMM solution to $1:5 \times 10^4$ and $1:1 \times 10^4$, respectively

3・6 実際の排水への添加実験

以上の実験結果から, 前処理, DDL 生成反応のいずれの場合も, 熱を加えることは好ましくないことが明らかである.

かである.

実際の排水 3 検体にホルムアルデヒド, DMU, TMM の一定量を加え, 最も一般的と思われる JIS の方法と, 今回検討した方法とによりホルムアルデヒドの定量値の比較を行った. なお, ここで使用した実際の排水は三つの異なった下水処理場排水であり, あらかじめ JIS 法により, ホルムアルデヒドが検出されないことを確認してある. Table 3 に結果を示した. Table 3 より, 従来の方法では明らかに DMU, TMM の分解が認められ, これにより定量値に大きな誤差を与えることが確認された.

Table 3 Interferences of DMU and TMM on the determination of formaldehyde

Water	Concentration (μg/ml)			Formaldehyde detected (μg/ml)	
	HCHO	DMU	TMM	JIS K 0102	Proposed method
No. 1	0.5	---	---	0.47	0.49
	0.5	2.0	---	1.44	0.43
	0.5	---	about 6†	1.05	0.56
No. 2	0.5	---	---	0.48	0.49
	0.5	2.0	---	1.54	0.51
	0.5	---	about 6†	1.14	0.37
No. 3	0.5	---	---	0.48	0.49
	0.5	2.0	---	1.69	0.53
	0.5	---	about 6†	1.18	0.42

† Dilute about 60% TMM solution to $1:1 \times 10^5$

文 献

- 1) E. Sawick, T. W. Stanley, J. Pfaff : *Anal. Chem. Acta*, **28**, 156 (1963).
- 2) M. Tanenbaum, C. E. Bricker : *Anal. Chem.*, **23**, 354 (1951).
- 3) C. E. Bricker, H. R. Johnson : *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 400 (1945).
- 4) T. Nash : *Biochem. J.*, **55**, 416 (1953).
- 5) JIS K 0102 (1974).
- 6) S. Belman : *Anal. Chem. Acta*, **29**, 120 (1963).
- 7) 小嶋茂雄, 大場琢磨 : 本誌, **24**, 294 (1975).

☆

Determination of formaldehyde in water. Masahiro UCHIYAMA and Michiko YAMAGUCHI (Gunma Research Center for Environmental Science, 3-21-19, Iwagami-cho, Maebashi-shi, Gunma)

Determination of free formaldehyde in water containing thermally decomposable materials which are decomposed with heat and form free formaldehyde was investigated. Trimethylolmelamine (TMM) and dimethylol urea (DMU) were studied as the decomposable materials which are resin finishing reagents of textiles and contained in the effluent of the resin finishing works. In determination of formaldehyde in water with acetylacetone method, after distillation of sample water the acetylacetone solution is added to the distillate and the mixture stands for 10 minutes at 60°C. In our studies, it was clear that the distillation and the

color development reaction caused the decomposition of resin finishing reagents and the formation of free formaldehyde. In order to avoid the decomposition of thermally decomposable materials, a new fluorometric method was investigated. The acetylacetone solution was added to the sample water and the mixture was stood at room temperature for 1.5 hours. After extracting the colored materials, 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL) with chloroform, the chloroform layer was used for fluorescent measurement (excitation wavelength 400 nm, fluorescence wavelength 460 nm). From the analytical results of several effluents, the method proposed here proved to be suitable for the deter-

mination of formaldehyde in water containing the thermally decomposable materials.

(Received July 23, 1977)

Keywords

Dimethylol urea

Extraction

Fluorometry

Formaldehyde

Trimethylol melamine

アミノエチルカルバモイルセルロースの作製とその性質

——水銀及びカドミウムの捕集——

林 滋彦, 高野和子, 宮崎章代, 西村富子*, 小辻奎也**

(1977 年 7 月 27 日受理)

カルボキシセルロース (C-cell) にエチレンジアミンを作用させて, セルロース基体にアミノエチルカルバモイル基が導入されていると推定されるセルロース誘導体 (E-cell) を作製した. E-cell は水銀 (II) を 1×10^{-5} M 溶液 (pH 4) から 98.1%, カドミウムを 1×10^{-4} M 溶液 (pH 5) から 94.4% まで捕集する. 溶液の pH は水銀 (II) 及びカドミウムの捕集に影響するが, 水銀は pH 3 以上, カドミウムは pH 4.3 以上で捕集率はほぼ一定最大になる. 塩化物イオンの共存は水銀 (II) の捕集を妨げるが, C-cell による捕集に比べはるかに優れている. 硝酸イオン, ナトリウムイオン及びカルシウムイオンの共存は妨害しない. カドミウムの捕集では, これらイオンの共存はともに強く妨害し, C-cell とほぼ同じ挙動を示す.

1 緒 言

著者らは, かつて, ヒドロキسام酸基を持つとみなされうるヒドロキسام和紙を作製し, 金属の分離に応用した¹⁾. 又, ヒドロキسام酸基を持つ粉末状セルロース誘導体を作製し, 微量鉄 (III) の捕集濃縮剤として利用できることを見いだした²⁾. 著者らは, セルロースに錯形成官能基を導入してキレート剤としての性質を付与することを試みており, この見地からカルボキシセルロース (以下 C-cell と略記) とエチレンジアミンとからアミノエチルカルバモイル基を持つとみなされうるセルロース誘導体 (アミノエチルカルバモイルセルロースと呼

称し, 以下 E-cell と略記) を作製した. E-cell は多くの金属を低濃度の溶液から捕集する性質を持つが, 特に水銀 (II) に対して優れた捕集性を示した.

従来, 窒素原子を含むセルロース誘導体として, キチン³⁾, キトサン⁴⁾, ジエチルアミノエチルセルロース⁵⁾及びアミノエチルセルロース⁶⁾などが水銀 (II) に対して捕集能を持つことが知られており, ポリエチレンイミンと粉末状セルロースとからつくられたポリエチレンイミンセルロースは銅を選択的に捕集する⁶⁾. 更に隣接する 2 個のチオール基を持つ VDT セルロースが選択的に水銀 (II) に作用するとの報告⁷⁾もある.

エチレンジアミンの代わりにジエチレントリアミン, *p*-フェニレンジアミンなどを用いても E-cell と同じ性

* 福井大学教育学部化学教室: 福井県福井市文京 3-9-1

** 静岡大学理学部化学科: 静岡県静岡市大谷 836