作業環境の化学的測定法に関する研究 (II)

ピリジン-ホルマリン法によるトリクロルエチレン,
クロロホルムおよびベンジルクロリドの定量

Studies on the chemical estimation method of industrial environment (II)

Determination of trichloroethylene, chloroform
and benzylchloride by pyridine-formalin method

八幡製鉄所病院 労働医学研究課 (指導: 副院長 河合正武博士)

由 比 顕 之 介

Kennosuke Yuhi

Research Laboratory of Labor Medicine, Yawata Works Hospital, Yawata I. & S. Co., Ltd.

(Director: Dr. Masatake Kawai)

The author found that formalin stabilized the color developed by the reaction of alkalish pyridine and halogen compound (Fujiwara reaction) and established the simple determination method for trichloroethylene and chloroform in the industrial environment and also benzylchloride was determined.

The sample air was scrubbed through 5 ml of pyridine-formalin (9:1) solution and the solution were mixed with 1 ml of *k*-NaOH solution and the amounts of halogen compounds were determined spectrophotometrically.

The method was specific and sensitive (1.5 γ of trichloroethylene 2.5 γ of chloroform and 1.0 γ of benzylchloride scrubbed through 5 ml of sampling solution) and should be useful for the determination of these substances in the industrial environment.

1. 緒 言

トリクロルエチレン, クロロホルムおよびベンジルクロリド等のハロゲン炭化水素は, 有機溶媒として用いられるほかに, 前二者は冷媒, 麻酔剤および脱脂洗条剤等用途も広く, 多量に使用されている。

一般にハロゲン炭化水素は皮膚を刺戟し, 中枢神経を麻ひし, 慢性的には肝臓や腎臓に障害を生ずる¹⁾。

したがってこれらを使用する作業場における環境濃度を測定する必要があるので, ハロゲン炭化水素の微量定量法を検討した。

ハロゲン炭化水素の検出法として, アルカリ性におけるハロゲン炭化水素とピリジンとの呈色反応すなわち藤原反応²⁾は, 鋭敏でハロゲン炭化水素またはピリジンの定性に用いられている。JIS のトリクロルエチレンの定性³⁾に記載されており, Feigl "Spot tests in Organic

Analysis" にもその応用法が記載されている⁴⁾。

これをハロゲン炭化水素やハロゲン有機酸の定量に応用するところみは, 多くの研究者により行なわれ, アルカリ濃度や反応温度に呈色が影響され, またハロゲン化物の種類により呈色に差がある事が報告された⁵⁻⁸⁾。労働省環境測定指針⁹⁾にも本法が収載されているが, いずれの方法も呈色の安定性が悪く, 実用し得ない。この呈色を安定させるため, エタノールやアセトンを添加する方法^{8,10,11)}が報告されているが十分でなく, 再現性不良で操作に熟練を要し, 実用的でない。

K. Leibman et al¹²⁾の方法は藤原反応の変法といえるが, この方法で呈色の安定化は十分であるが, 試薬の安定性, 分析時間等に問題がある。

著者はホルムアルデヒドが呈色を安定化せしめる事を知り, これを添加した簡便な微量定量法を確立した。

2. 実験方法

(1) 試薬

ピリジン: 試薬一級ピリジンを 30% NaOH 液と数回振とう。固形 NaOH にて乾燥後蒸溜精製したものを使用した。

ホルマリン: 局方ホルマリン (HCHO 含量 38.2%) をそのまま使用する。

ピリジン-ホルマリン試薬: ピリジン 9 容, ホルマリン 1 容を混和調製。

NaOH 液: 70% NaOH 溶液。

ハロゲン炭化水素標準液: 試薬特級トリクロロエチレン, クロロホルムおよびベンジルクロリドを使用し, ピリジンに溶解, 各々 100 γ /ml 液を調製する。さらにピリジンホルマリン試薬にて稀釈し, 10 γ /ml 液を調製し標準液とした。

(2) 検量線 の作製および測定方法

各標準液 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 ml を試験管にとり, ピリジン-ホルマリン試薬を加え全量を 5 ml にする。NaOH 液 1 ml を加え, 強く, 1 分間振とうした後 60°C の温浴中で 2 分間加温発色せしめ, 冷却にて冷却後ピリジン層を分取。トリクロロエチレン, クロロホルムは波長 535 $m\mu$, ベンジルクロリドは波長 370 $m\mu$ にて吸光度を測定し検量線を作製する。吸光度の測定は発色後 20 分間内に行なう。

Fig. 1 Absorption curve of solution colored by this method.

作業環境中のガス濃度の測定は被検空気一定量をピリジン-ホルマリン試薬 5 ml に吸収した試料を標準液と同様に操作し吸光度を測定, 検量線より吸収量を算出, さらに吸気量より環境濃度に換算する方法により行なう。

3. 結果および考察

(1) 吸収曲線および検量線

本法により発色した色の吸収曲線は Fig. 1 に示される通りで, トリクロロエチレン, クロロホルムはいずれも $\lambda_{\max}=535 m\mu$, ベンジルクロリドは $\lambda_{\max}=370 m\mu$ である。したがって測定波長をそれぞれ 535 $m\mu$ および 370 $m\mu$ とした。

検量線は Fig. 3 に示される通りで, いずれも Beer の法則に従い, 直線を示し, 同じ操作を 5 回行ない, 吸光度を測定した偏差が, 平均値の 5% 以内であった。従って再現性も極めて良好といえる。

(2) 呈色の安定性

本法による呈色の安定性は Fig. 3 に示される通りで, ベンジルクロリドは安定であるが, トリクロロエチレン, クロロホルムは発色後 30 分経過すると急速に褪色した。したがって吸光度の測定は 20 分以内に行なう事とした。

Fig. 2 Calibration line.

Fig. 3 Stability of colour.

(3) ホルマリン量の影響

ピリジンとホルマリンの割合の発色におよぼす影響を検討するため、割合を変えて発色せしめ吸光度を測定してみると Table 1 のように、ホルマリン量が多くなると発色が抑制される結果を得た。したがってピリジンとホルマリンの割合を 9 : 1 とした。

(4) 他のハロゲン炭化水素の呈色反応

他のハロゲン炭化水素について本法による呈色を見ると、Table 2 のように 4 塩化炭素、4 塩化エチレン、ジクロルメタン等対称形のは全然発色せず、また芳香族核置換ハロゲン化物もまた発色しなかつた。ジクロルエタンはわずかに呈色するが、トリクロルエチレン、クロロホルムに比し高濃度でなければ呈色しない点から考え、本法はトリクロルエチレン、クロロホルム等塩化炭化水素の定量法といえる。これは藤原反応が多くのハロゲン炭化水素と呈色するのに比し、本法が選たく性を有し、トリクロルエチレン、クロロホルムに関してはその定性確認ならびに定量の特定法といい得る。なおトリクロル酢酸等のハロゲン化有機酸、またベンジクロリドのように黄色を呈するものについてさらに追究する必要があると考える。

本研究の発表にあたり御校閲を頂きました河合正武副院長および小野皓敬労研課長に深謝いたします。なお本

Table 1. Effects of formalin concentration on color development

	Absorbance of colored solution		
	Trichloroethylene (4.8 γ /ml)	Chloroform (5 γ /ml)	Benzylchloride (4.6 γ /ml)
Pyridine Formalin 9.5 vol. : 0.5 vol.	0.240	0.088	0.315
9.0 vol. : 1.0 vol.	0.238	0.086	0.320
8.0 vol. : 2.0 vol.	0.160	0.040	0.305
7.0 vol. : 3.0 vol.	0.150	0.030	0.295

Table 2. Coloration of other halogen compounds

	Coloration	Absorbance	Concentration
Dichloromethane	none	0	1000 γ /ml
Dichloroethane		0.16	"
Carbon-tetrachloride	none	0	"
Ethylene tetrachloride	none	0	"
Monochlorobenzene	none	0	"
<i>o</i> -Dichlorobenzene	none	0	"
Monochloroacetic acid		0.24	100 γ /ml
Trichloroacetic acid		0.18	100 γ /ml

研究の実施にあたり協力頂いた当課岡村豊氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 久保田重考：労働の科学，7 (1966)
- 2) Fuziwara K.: Sitz Nat. Ges. Rostok 6, 33 (1916)
- 3) JIS K 1508, 8322, 8666
- 4) F. Feigl: Spot test in Organic Analysis 5th ed. Else Amst. (1956)
- 5) Fujiwara, K.: C.A. 11, 3201 (1917)
- 6) Habgood, S., Powell, S. F.: Brit. J. Ind. Med. 2, 39 (1945)
- 7) Powell, S.F.: Brit. J. Ind. Med. 2, 39 (1945)
- 8) Seto, T. A., Smltze, M. O.: Anal. Chem. 28, 1625 (1956)
- 9) 労働省編：労働環境測定指針 (1956)
- 10) Friedmann, P.J., Cooper J.R.: Anal. Chem. 30, 1674 (1958)
- 11) 労働科学研究所：労働衛生ハンドブック 183 (1963)
- 12) K.C. Leibman, J.D. Hindman: Anal. Chem. 36, 305 (1964)

(受付 1966 年 10 月 6 日)