

繊維製品でのホルムアルデヒド分析法の検討 (DNPH 誘導体化法について)

山口 玲子、宮本 廣

1 はじめに

有害物質を含む家庭用品の検査のうち、繊維製品のホルムアルデヒドについては、公定法のアセチルアセトン法を用いて測定を行ってきた。しかしアセチルアセトン法の発色は安定性が悪いため、多数の検体を処理した場合、測定の最初と最後では測定結果に違いが出る。一方、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(以下 DNPH という)を用いてアルデヒド類を誘導体化し、高速液体クロマトグラフ(以下 HPLC という)で測定する方法は室内環境測定や環境大気測定に用いられ、発色後の安定性が高いことが分かっている。そこで今回、繊維製品のホルムアルデヒド分析法として DNPH 誘導体化 HPLC による方法^{文献 1)}を検討し、試験法の妥当性評価^{文献 2)}をしたので報告する。

2 測定法の概要

試料から精製水でホルムアルデヒドを抽出し、DNPH で誘導体化した後、酢酸エチルに転溶し、HPLC で測定する。

3 検体

検体は、平成 21 年度に家庭用品試買検査の検体として搬入された繊維製品を使用した。

4 試薬・試液

DNPH：試薬特級
酢酸エチル：残留農薬用
アセトニトリル：HPLC 用
リン酸：試薬特級
ホルムアルデヒド標準液：水質試験用(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)
DNPH 試液：DNPH0.2g を 2mol/L リン酸 1000mL に溶解する(用事調製)。

5 HPLC 分析条件

HPLC：島津製作所 LC-10 シリーズ
カラム：Cadenza 5CD-C18
長さ 15cm
内径 4.6mm
粒径 5 μm

col 温度：40

移動相：アセトニトリル：水：りん酸 = 500：500：1

検出器：UV 計(測定波長：355nm)

サンプル量：10 μL

6 抽出方法

試験溶液作製はアセチルアセトン法と同様に行った。試料 2.5g(24 ヶ月以内)または 1.0g(24 ヶ月以上)を共栓三角フラスコに量りとり、精製水 100mL を加えてよく攪拌後、40 の水浴中で 1 時間加温し、温時ろ過して試験溶液とした。

試験溶液 2mL 分取し、DNPH 試液 2mL を加えて混和後、酢酸エチル 2mL 添加し 10 分間振とうした。その後、2500rpm で 5 分間遠心し、酢酸エチル層を分取して HPLC 分析用試料とした。標準溶液についても試験溶液と同様に操作した(図 1)。

今回の検討では、発色安定性の比較・添加回収試験・枝分かれ試験を行い、添加量が 37.5 μg 、計算濃度が 0.375 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように標準液を添加した。

試料：2.5g(24ヶ月以内)または 1.0g(24ヶ月以上)
(200mL共栓フラスコ)

← 精製水 100mL

40 水浴 1時間

G2ガラスろ過(温時ろ過)

試験溶液(100mL三角フラスコ)

試験溶液, 標準液各2.0mLを分取(試験管)

← DNPH試液2.0mL添加し混和

← 酢酸エチル2.0mL添加

振とう10分間

2500rpm 5分間遠心

酢酸エチル層を分取しHPLC

図1 抽出方法

7 発色安定性の比較

アセチルアセトン法と DNPH 法で発色後の経時変化を確認した。比較は発色直後の面積値を 100%として行った。

アセチルアセトン法の発色は、発色後 60 分で発色直後と比べて 92.5%に低下しその後経時的に低下した。

DNPH 法は発色後 240 分以上経過してもほとんど変化がなかった(図 2, 3)。

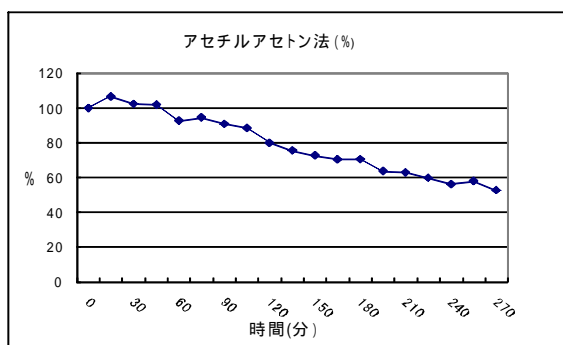


図 2 アセチルアセトン法経時変化

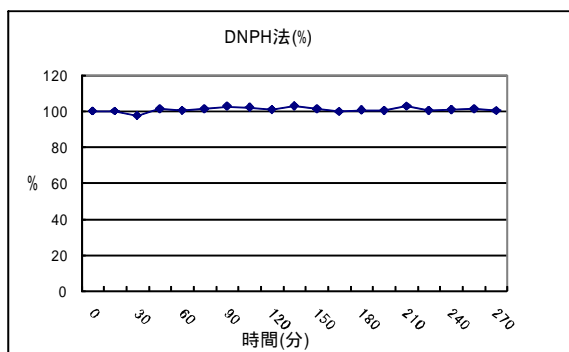


図 3 DNPH 法経時変化

8 標準溶液の調製

1000 $\mu\text{g/mL}$ の水質試験用ホルムアルデヒド標準液 1mL を 10mL メスフラスコに精密に量りとり、精製水で定容したものを 100 $\mu\text{g/mL}$ 標準原液とした。標準原液を希釈して、4.0、1.0、0.4、0.1 $\mu\text{g/mL}$ の標準溶液系列を作製した。

9 添加回収試験

5 検体に添加回収試験を行い、107.2 ~ 119.5% の回収率(真度)であった。真度は 70 ~ 120% で分析方法として妥当性があると評価できる文献²⁾(図 4)。

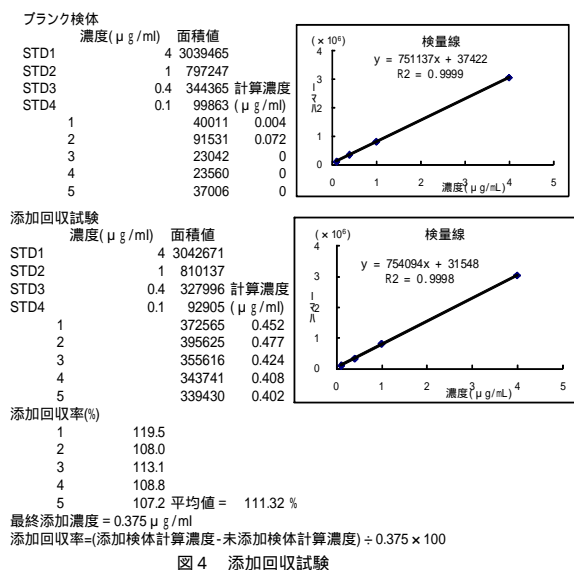


図 4 添加回収試験

10 枝分かれ実験

2 検体で 5 日間の枝分かれ試験を行った。併行精度は 1.32% と 0.78%、室内精度は 7.91% と 2.34% であった。各分析値が 0.1 以上なので併行精度は 10% 未満、室内精度は 15% 未満で分析方法として妥当性があると評価できる文献²⁾(図 5)。

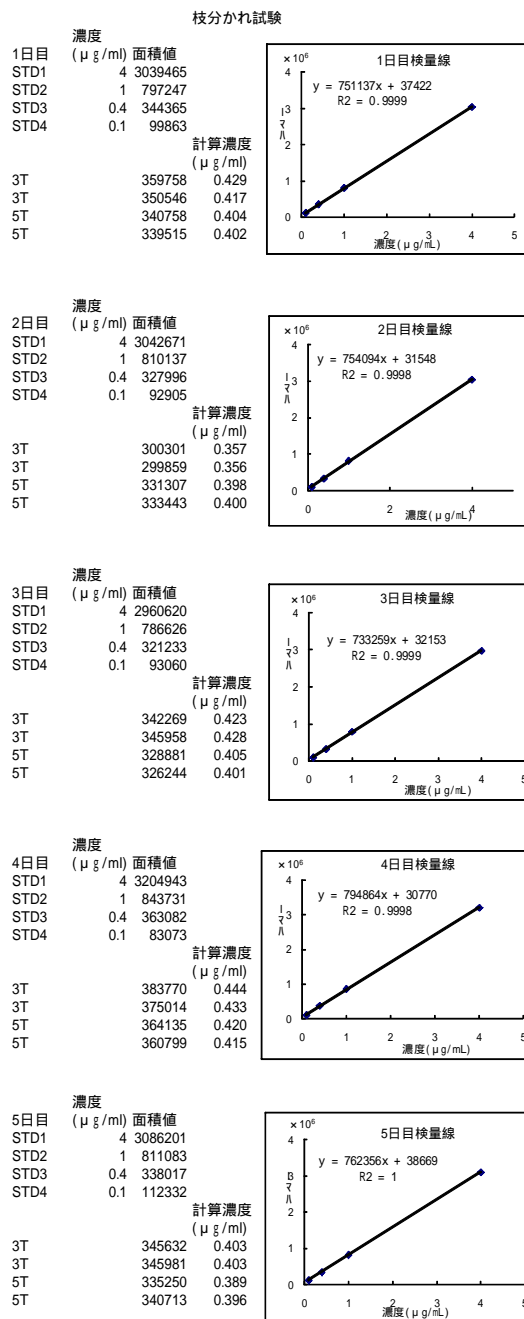


図 5 枝分かれ試験

11 まとめ

有害物質を含む家庭用品の検査のうち、繊維製品のホルムアルデヒドを DNPH で誘導体化し HPLC で測定する分析方法を検討し、真度・併行精度・室内精度共に妥

当性があると評価できたため標準作業書に追加した。

違反が疑われる場合には公定法であるアセチルアセトン法で検査する必要がある。

参考文献

- 1) 『市販タトゥーシール及びフェイスペインティング用品に含有されるホルムアルデヒドについて』
東京都健康安全研究センター研究年報第 58 号、2007
- 2) 『食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン』
食安発第 1115001 号 平成 19 年 11 月 15 日