

[研究報告]

ガスクロマトグラフ法による環境大気中の 低級脂肪族アルデヒド類の分析方法の検討

Studies on the analytical method of aliphatic aldehydes ($C_1 \sim C_4$)
in ambient air by the gas chromatography

並 木 章*、長谷川 隆*、古 川 修*

Akira NAMIKI, Takashi HASEGAWA and Osamu FURUKAWA

1. はじめに

低級脂肪族アルデヒド類（アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ノルマルブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ノルマルバレリルアルデヒド及びイソバレリルアルデヒド）は、有機溶剤を使用する事業場の焼付け塗装工程等から発生する焦げ臭の原因物質と考えられている。そこで、これらの物質を正確に測定することは、焦げ臭の不快感を数値として捉え、確認するために有意義である。今回、著者らは、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）に低級脂肪族アルデヒド類を反応捕集する分析方法を基にして、アルカリ熱イオン化検出器（FTD）を備えたガスクロマトグラフ（GC）を用いて、環境大気中の低級脂肪族アルデヒド類の濃度を簡便かつ感度良く測定する方法について検討し、良好な結果を得たので報告する。

2. 材料及び方法

2.1 試 薬

- (1) アセトニトリル：残留農薬試験用
(関東化学㈱製)

- (2) 酢酸エチル：残留農薬試験用
(関東化学㈱製)
- (3) 硫酸ナトリウム（無水）：試薬特級
(関東化学㈱製)
- (4) ジフェニルアミン：> 99 %
(東京化成工業㈱製)
- (5) メタノール：残留農薬試験用
(関東化学㈱製)
- (6) クロロホルム：残留農薬試験用
(関東化学㈱製)
- (7) エタノール：残留農薬試験用
(関東化学㈱製)
- (8) 2, 6-キシリジン：> 99 %
(東京化成工業㈱製)
- (9) 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン：
試薬特級（和光純薬工業㈱製）
- (10) アセトアルデヒド：> 90 %
(関東化学㈱製)
- (11) プロピオンアルデヒド：> 97 %
(関東化学㈱製)
- (12) ノルマルブチルアルデヒド：> 97 %
(関東化学㈱製)
- (13) イソブチルアルデヒド：> 99 %
(関東化学㈱製)
- (14) ノルマルバレリルアルデヒド：> 98 %
(関東化学㈱製)
- (15) イソバレリルアルデヒド：> 98 %
(関東化学㈱製)

* ㈱ 日本環境衛生センター 東日本支局環境科学部

Department of Environmental Science, East
Japan Branch, Japan Environmental Sanitation
Center

2.2 試薬の調製

- (1) アルデヒド類標準溶液：アセトアルデヒド

ー2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン 50.9 mg、プロピオンアルデヒドー2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン 41.0 mg、ノルマルブチルアルデヒドー2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン 35.0 mg、イソブチルアルデヒドー2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン 35.0 mg、ノルマルバレルアルデヒドー2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン 30.9 mg 及びイソバレルアルデヒドー2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾン 30.9 mg を酢酸エチルに溶解して 100 ml としたもの。この溶液 100 ml 中にアルデヒドとしてそれぞれ 10 mg 含まれる。

- (2) アルデヒド類ー2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンの合成方法：エタノール 25 ml をビーカーに入れ、ガラス棒を用いて少量ずつ静かに濃硫酸 10 ml を加える。このエタノール硫酸溶液に 5 g の DNPH を加えて溶解する（溶液 1）。エタノール 25 ml を入れた別のビーカーを天秤にのせ、各アルデヒドを 1 種類ずつ 0.025 モルに相当する重量（アセトアルデヒド 1.10 g、プロピオンアルデヒド 1.45 g、ノルマルブチルアルデヒド 1.80 g、イソブチルアルデヒド 1.80 g、ノルマルバレルアルデヒド 2.15 g 及びイソバレルアルデヒド 2.15 g）だけピペットで滴下して秤量する（溶液 2）。この溶液 1 と溶液 2 を加えるとすぐに結晶が析出する。析出した結晶を吸引ろ過した後、中性になるまで水で洗浄する。中性になったら 50 ml 程度のエタノールで洗浄する。その後、洗浄した結晶を 50 ml のエタノールの入ったビーカーに入れて溶解し、静置する。析出した結晶を吸引ろ過したものをデシケータ中で乾燥させる。この操作をそれぞれのアルデヒドについて別々に行う。

- (3) 内標準液：ジフェニルアミン 10 mg を酢酸エチルに溶解して 100 ml としたもの。

2. 3 装置

(1) 試料捕集管

試料捕集管として、WATERS 社製の DNPH-Silica Sep-Pak カートリッジ（保持容量 0.70 ml、捕集剤重量 360 mg、ポリエチレン製容器）を使用した（図-1）。

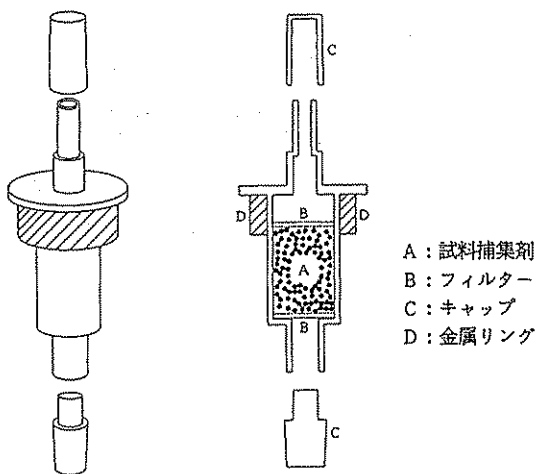


図-1 試料捕集管

(2) 強カチオン交換樹脂管

強カチオン交換樹脂管として、東ソー製製の TOYOPAK IC-SP M カートリッジ（イオン交換容量 0.4 ミリ当量、樹脂量 1 ml、ポリプロピレン製容器）を使用した（図-2）。

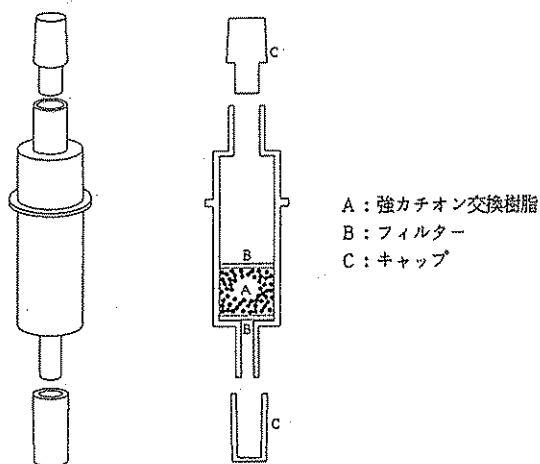


図-2 強カチオン交換樹脂管

(3) ガスクロマトグラフ分析装置

ガスクロマトグラフ分析装置として、ヒューレット・パッカード社製の HP 5890 II を使用した。

2. 4 試料採取方法

試料捕集管にポンプ及び流量計を接続し、0.5 ~ 1 l/min 程度の吸引速度で大気試料を採取す

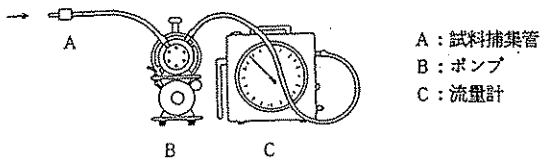


図-3 試料採取方法

る(図-3)。試料採取後の試料捕集管は、両端を密栓し冷暗所に保存する。

2.5 分析方法

試料ガスを通気した試料捕集管(図-4のA)に強カチオン交換樹脂管(B)を接続しておき、アセトニトリル6mlを満した容量10mlのガラスシリンジ(C)を用いて、容量10mlの共栓付遠沈管(D)に自然流下または1ml/min程度の流速で溶出させる(図-4)。溶出液に硫酸ナトリウム(無水)1~2gを加えて振り混ぜ脱水する。別の共栓付遠沈管にアセトニトリル層を移し、窒素ガスを吹き付けてアセトニトリルが50μl(約1滴)程度になるまで揮散させる。これに、酢酸エチル1ml及び内標準液80μlを添加し、試験液とする。ガスクロマトグラフ分析装置に試験液0.5μlをマイクロシリンジを用いて注入し、キャピラリーカラムで各アルデヒド類-2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンを分離した後定量する(図-5)。

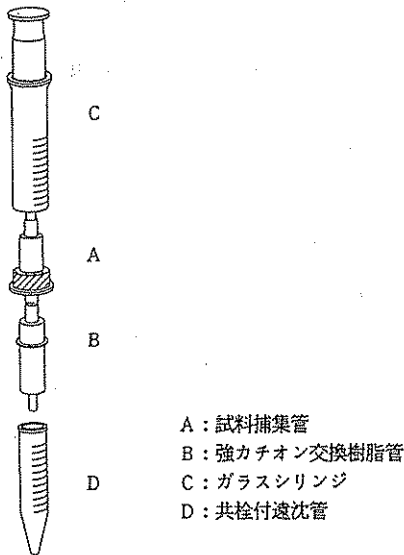


図-4 溶出操作

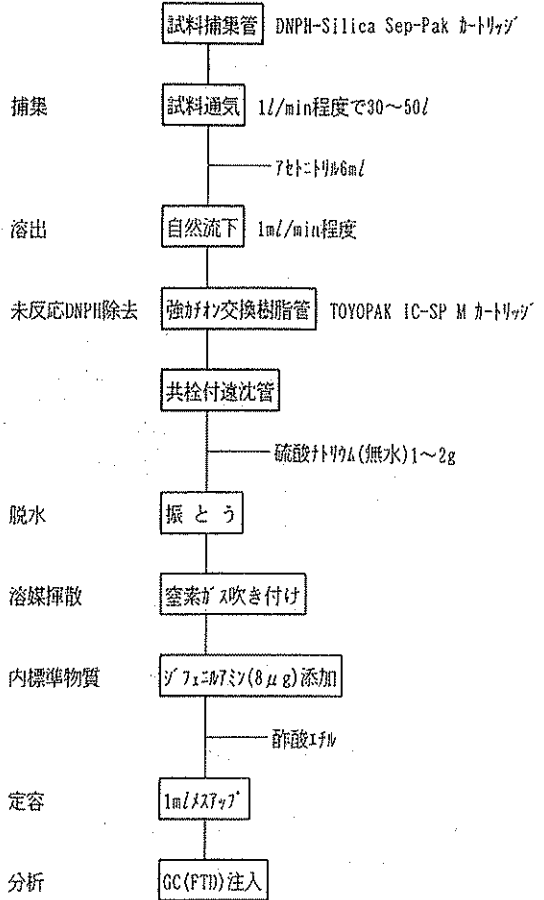


図-5 分析方法フローシート

2.6 ガスクロマトグラフ分析条件

ガスクロマトグラフ分析条件を表-1に示す。

表-1 ガスクロマトグラフ分析条件

項目	分析条件
使用装置	ヒューレット・パッカート社製HP5890 II
使用カラム	HP-1、長さ25m×内径0.2mm×膜厚0.11μm
カラム温度	50°C(1min)→(24°C/min)→194°C→(3°C/min)→242°C
注入口温度	250°C
注入方法	スプリット
注入量	0.5μl
キャリアガス(流量)	窒素(0.5ml/min)
検出器	7μl熱化検出器(FTD)
検出器温度	250°C

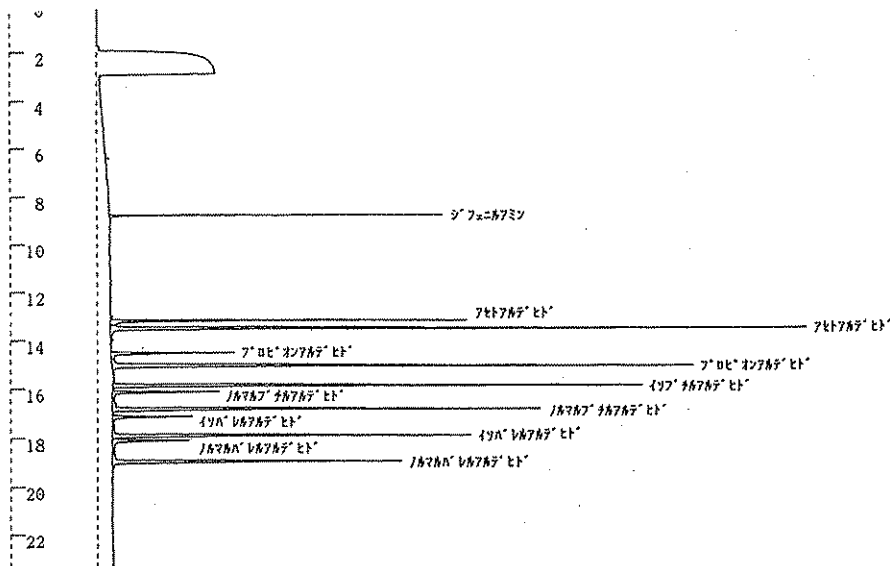


図-6 検量線作成時(注入量の比1.0)におけるクロマトグラム

3. 結果及び考察

3.1 試料採取及び前処理

3.1.1 試料採取

試料捕集管に大気試料を吸引捕集する場合、試料捕集管の前後での圧力損失が大きいため、 1 l/min 以上の流速で吸引するには大容量のポンプを用いなければならない。また、吸引速度が大きくなると、はっきり確認していないが捕集効率にも影響が懸念される。このようなことから、試料の吸引流速は $0.5\sim 1\text{ l/min}$ 程度が適当であると思われる。

3.1.2 前処理

アセトニトリルによる試料捕集管からの溶出液中に未反応のDNPHが混入したまま操作を続けガスクロマトグラフ分析装置に注入すると、検出器(FTD)の劣化が激しく、かつガスクロマトグラムへの影響が認められる。このため、溶出液中の未反応のDNPHを除去する目的で、強カチオン交換樹脂管を用いる方法を採用した。

3.2 ガスクロマトグラフ分析条件

3.2.1 カラムの分離性能

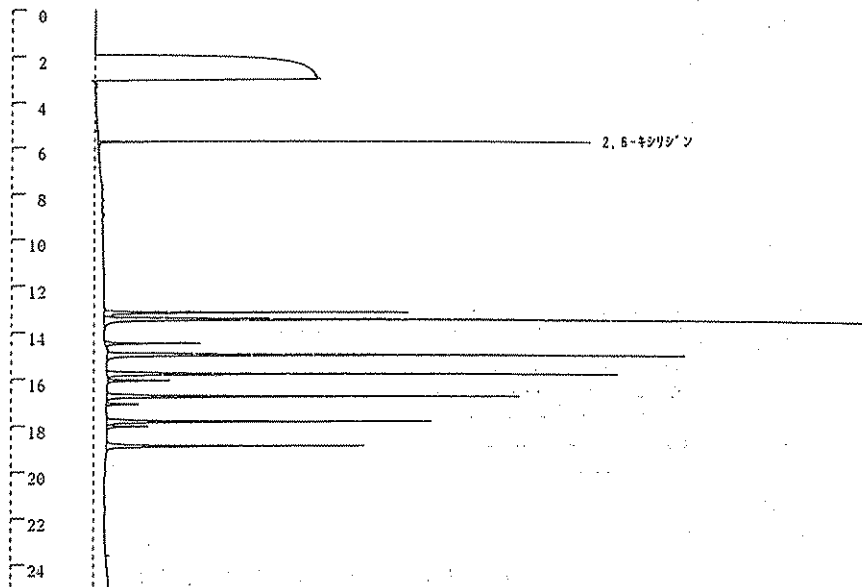
アルデヒド類標準溶液の希釈液は図-6に示したとおり、本条件下では良好な分離結果を示した。

3.2.2 注入方法

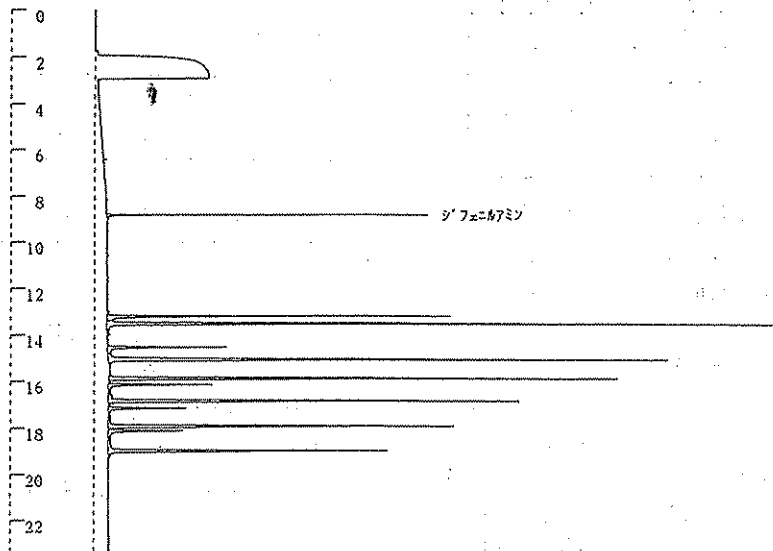
注入方法としてはスプリットレス法を採用したが、本法では $0.5\ \mu\text{l}$ 程度しか注入できず、注入精度が十分ではないと思われるため、定量方法としては絶対検量線法ではなく内標準法を検討した。内標準物質としては、2,6-キシリジン、ジフェニルアミン及びトリフェニルアミン等を対象とした。それぞれのクロマトグラムをみると、次の点が判明した(図-7参照)。

- ① 2,6-キシリジンとアルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとの保持時間は隔たりが大きすぎる。
- ② ジフェニルアミンは2,6-キシリジンより保持時間が接近している。
- ③ トリフェニルアミンは保持時間がアセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンと接近しすぎる傾向があり、同量注入しても他の2物質よりピーク面積がかなり小さく注入口への吸着が懸念される。

以上のようなことから、ジフェニルアミン



(1) 2,6-キシリジン (4 ng) のクロマトグラム

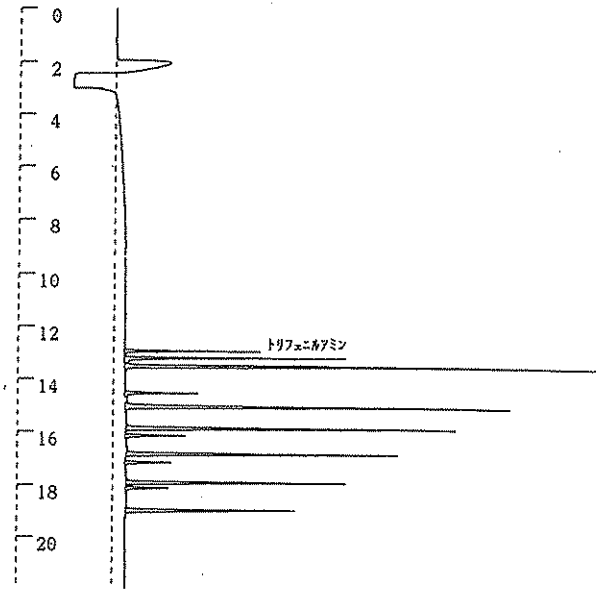


(2) ジフェニルアミン (4 ng) のクロマトグラム

図-7 内標準物質検討時のクロマトグラム

について安定性等を確認した結果を表-2に示す。測定にはジフェニルアミンとアルデヒド類-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとをそれぞれ8 mg/lに調整した酢酸エチル溶液を暗所に保存し使用した。ピーク面積

の比の計算には、保持時間が一番接近しているアセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンのピーク面積を対照として用いた。



(3) トリフェニルアミン (4 ng) のクロマトグラム

図-7 内標準物質検討時のクロマトグラム

表-2 ジフェニルアミンの安定性確認結果

経過日数	0日目	1日目	7日目	8日目
ジフェニルアミンのピーク面積(μV×秒)	200171	202290	204874	202588
アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンのピーク面積(μV×秒)	1301396	1315195	1321750	1256074
ピーク面積の比	0.154	0.154	0.155	0.161

表-2 から内標準物質としてジフェニルアミンを用いることに問題はなく、暗所に保存すれば1週間程度は使用可能であると思われる。

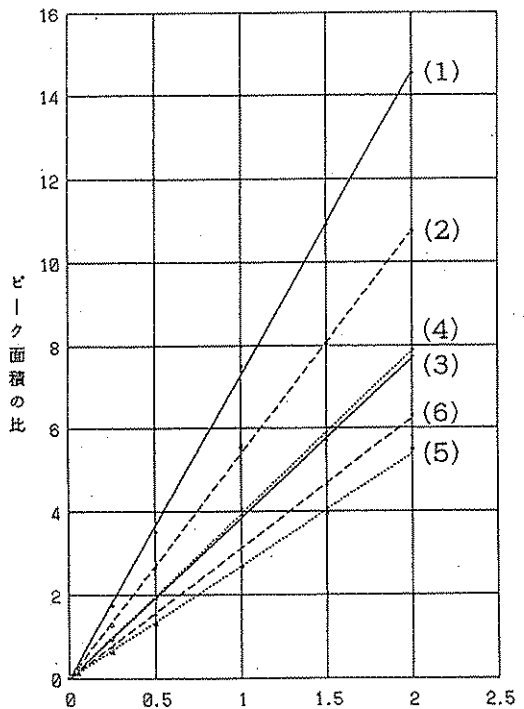
3.3 検量線及び定量計算

アルデヒド類-2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンの検量線(図-8)は、横軸に注入量の比x(内標準物質4.0ngに対する各アルデヒドの量を0.2, 1.0, 2.0, 4.0, 6.0及び8.0ngの6点に設定)、縦軸にピーク面積の比y(内標準物質のピーク面積に対するアルデヒド類-2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンのピーク面積の比)を取り、直線関係の成立する範囲で関係線を求めた。各アルデヒドの直線回帰式及び相関関係(r)を以下に示す。

(1) アセトアルデヒド

$$y = 7.322x - 0.054 \quad (r = 0.9998)$$

(2) プロピオンアルデヒド



内標準物質(ジフェニルアミン: 4.0ng)に対する注入量の比

- (1) アセトアルデヒド
- (2) プロピオンアルデヒド
- (3) ノルマルブチルアルデヒド
- (4) イソブチルアルデヒド
- (5) ノルマルペンチルアルデヒド
- (6) イソペンチルアルデヒド

図-8 低級脂肪族アルデヒド類の検量線

$$y = 5.398x - 0.028 \quad (r = 0.9998)$$

(3) ノルマルブチルアルデヒド

$$y = 3.869x - 0.041 \quad (r = 0.9998)$$

(4) イソブチルアルデヒド

$$y = 3.937x - 0.004 \quad (r = 0.9997)$$

(5) ノルマルバレルアルデヒド

$$y = 2.734x - 0.068 \quad (r = 0.9996)$$

(6) イソバレルアルデヒド

$$y = 3.148x - 0.046 \quad (r = 0.9999)$$

各アルデヒド共に内標準物質に対する注入量の比で2.0までの範囲で良い相関があった。注入量の比1.0におけるクロマトグラムを図-6に示す。

図-6に示したように、アルデヒド類-2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンには立体異性体が存在し、それがクロマトグラム上に分離して出現している。このような場合には、アルデヒド毎に立体異性体の保持時間を確認し、その全てのピーク面積を加えたものをアルデヒド類-2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンのピーク面積とし、定量計算に用いる。

定量計算においては、内標準法を使っているため、試料の試験液のクロマトグラムをみて、ピーク面積の比が検量線の注入量の比の上限に対応するピーク面積の比を超えた場合は、内標準物質を更に過剰に添加しピーク面積の比が検量線の範囲内に入るように調整する。追加した内標準物質1 μg 当たり酢酸エチル 0.125 mlを試験液に加えて

均一に混合し、再度分析を行う。

3.4 ブランク値

試料捕集管を用いて、図-5の溶出以下の一連の分析操作におけるブランク試験を行ったところ、アセトアルデヒドにブランク値が検出された。その結果を表-3に、また、そのときのクロマトグラムを図-9に示す。これは、市販の試料捕集管にコーティングされている2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンに由来するものと思われる。実際には、要求される測定下限値として、臭気強度2.5 (人間の嗅覚で何のにおいであるかがわかる程度のにおい) で試料採取量を30~50 lとすれば、要求される測定下限値は表-4のようになり、表-3のブランク値と比較して問題はないと思われる。但し、試料捕集管を使用するにあたっては、その製造ロット毎にブランク値を確認しておく必要がある。

表-3 ブランク値

(単位: μg/本)

物質名	ブランク値
アセトアルデヒド	0.85
プロピオンアルデヒド	<0.03
ノルマルブチルアルデヒド	<0.04
イソブチルアルデヒド	<0.04
ノルマルバレルアルデヒド	<0.25
イソバレルアルデヒド	<0.30

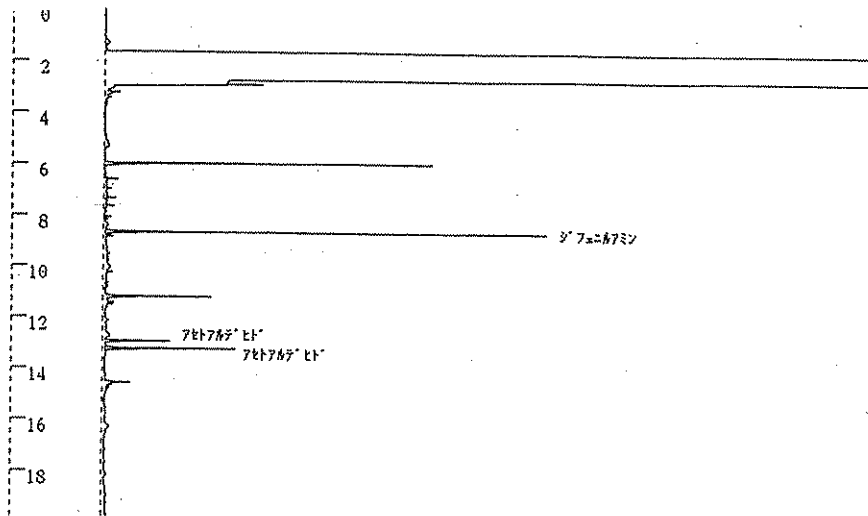


図-9 ブランク試験のクロマトグラム

表-4 要求される測定下限値

物質名	臭気強度 2.5 に対する濃度 (ppm)	30ℓ採取時の 測定下限値 (μg)	50ℓ採取時の 測定下限値 (μg)
アセトアルデヒド	0.05	2.75	4.58
プロピオンアルデヒド	0.05	3.62	6.04
ノルマルブチルアルデヒド	0.009	0.81	1.35
イソブチルアルデヒド	0.02	1.80	3.00
ノルマルペンタールアルデヒド	0.009	0.97	1.61
イソペンタールアルデヒド	0.003	0.32	0.54

注)測定下限値は20℃, 1atmのときの数値である。

表-5 検出限界値

物質名	検出限界値	
	絶対量(μg)	濃度(ppb)
アセトアルデヒド	0.05	0.5
プロピオンアルデヒド	0.03	0.2
ノルマルブチルアルデヒド	0.04	0.3
イソブチルアルデヒド	0.04	0.3
ノルマルペンタールアルデヒド	0.25	1.3
イソペンタールアルデヒド	0.30	1.6

注)検出限界値の濃度(ppb)は50ℓ採取したときの換算値である。

3.5 検出限界値

検量線作成時における内標準物質との注入量の

比が最低(0.05)となる試料のクロマトグラムを用いて、SN比=3から求めた検出限界値を表-5に示す。

3.6 試料捕集管の捕集試験

試料捕集管の捕集効率について検討した結果を表-6に示す。約50ppb(イソバレルアルデヒドについては約100ppb)のアルデヒド類の混合ガスをテドラーバッグ中に作製し、2本の試料捕集管を直列に接続し、約0.5ℓ/minの吸引速度で50ℓ採取した。ノルマルバレルアルデヒド及びイソバレルアルデヒドの2成分については捕集効率が若干悪かったが、2連目に捕捉されていなかったため破過したものとは思われない。また、環境大気においては試料捕集管は1本で十分捕集可能と思われる。

次に、要求される測定下限値と考えられる臭気強度2.5付近に相当する濃度のアルデヒド類の混合ガスをテドラーバッグに作製し、約1ℓ/minの吸引速度で試料捕集管に30ℓ採取し、図-5に示す操作方法で分析を5回繰り返し行った。その結果を表-7に示す。回収率は各アルデヒド共90%前後の値が得られ良好であった。

表-6 試料捕集管の捕集試験結果

物質名	添加量 (μg)	捕集効率 (%)						
		1回目(2連)			2回目	3回目	4回目	5回目
		前段	後段	合計				
アセトアルデヒド	4.9	94	2	96	110	100	100	100
プロピオンアルデヒド	6.5	95	0	95	110	100	100	100
ノルマルブチルアルデヒド	8.0	91	0	91	110	110	100	100
イソブチルアルデヒド	8.0	96	0	96	120	110	100	100
ノルマルペンタールアルデヒド	9.6	83	0	83	86	81	84	94
イソペンタールアルデヒド	19.2	78	0	78	83	88	84	91

表-7 測定下限値における添加回収試験結果

(単位:ppm)

物質名	作製濃度	最大値	最小値	平均値	標準偏差	変動係数	回収率
アセトアルデヒド	0.051	0.053	0.041	0.047	0.005	10.2	92.0
プロピオンアルデヒド	0.046	0.044	0.039	0.042	0.002	5.4	91.0
ノルマルブチルアルデヒド	0.0090	0.0097	0.0077	0.0089	0.0007	8.3	98.5
イソブチルアルデヒド	0.023	0.028	0.021	0.023	0.003	11.8	98.8
ノルマルペンタールアルデヒド	0.0091	0.0091	0.0082	0.0087	0.0003	3.5	96.0
イソペンタールアルデヒド	0.0054	0.0053	0.0047	0.0049	0.0002	4.9	89.7

注)変動係数及び回収率の単位は%である。

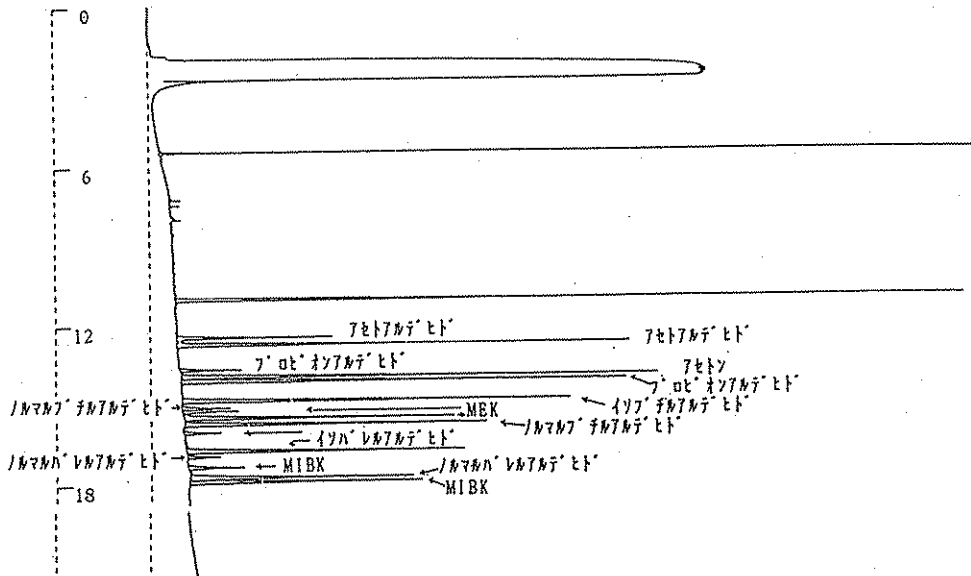


図-10 ケトン類との分離状況のクロマトグラム

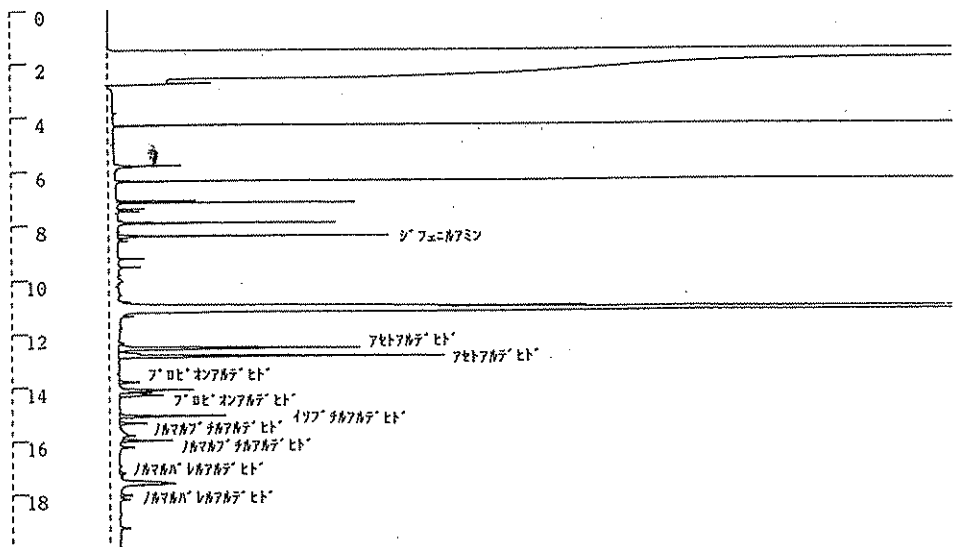


図-11 工場の敷地境界において採取した試料のクロマトグラム

3. 7 妨害物質

本法による分析の妨害となる可能性のあるケトン類-2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンとの分離性を調べた。ここでは、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンのDNPH化合物を用いた。これらのケトン類とアルデヒド類との混合標準試料のクロマトグラムを図-10に示す。各ピークは接近するが、同程度の濃

度であれば分離及び定量が可能である。

4. 応用分析

以上の検討結果をもとに環境大気中の低級脂肪族アルデヒド類の測定を行った。図-11は工場の敷地境界において採取した試料の分析例である。検出濃度(20℃、1 atmにおける ppm)は、アセ

トアルデヒド 0.067、プロピオンアルデヒド 0.0074、ノルマルブチルアルデヒド 0.0081、イソブチルアルデヒド 0.012、ノルマルバレルアルデヒド 0.0027 及びイソバレルアルデヒド < 0.0016 であった。特に妨害となる物質も検出されておらず、問題はないものと思われる。

5. まとめ

環境大気中における低級脂肪族アルデヒド類の分析方法として、DNPH との反応によってカルボニル化合物を選択的に捕集し、キャピラリーカラムを用いた高分解能での分離及び FTD 検出器を用いた高感度分析を行う方法を検討した結果以下のようなことがわかった。

- (1) 環境大気中の低級脂肪族アルデヒド類を測定する場合、要求される測定下限値（臭気強度 2.5）付近の濃度試料なら、30～50 l 程度採取すれば十分適用可能であると思われる。
- (2) 本法で分析を行う場合、アセトアルデヒドのブランクには注意を払わなければならない。試料を分析する前には必ず試料捕集管の操作

ブランクの値を確認しておく必要がある。

- (3) 環境大気を採取する場合には、試料捕集管を 2 本直列にしなくても 1 本で十分である。

なお、この検討は、環境庁委託「悪臭規制基準強化対策調査」の一環として実施したものである。

参考文献

- 1) 上堀美和子、桑田一弘、山崎裕康、久下芳生：高速液体クロマトグラフ法による大気中の脂肪族アルデヒド類の迅速測定、大阪府公害監視センター所報、第 6 号、7～16、昭和 58 年
- 2) 環境庁：平成 4 年度悪臭規制基準強化対策調査報告書、平成 5 年 2 月
- 3) 中央公害対策審議会大気部会悪臭専門委員会：悪臭物質の指定及び規制基準の範囲の設定について（報告）、平成 5 年 6 月 1 日
- 4) 西川 都、山下幸康、平石俊英：ガスクロマトグラフ法による大気及び工場排ガス中の脂肪族アルデヒドの分析、環境技術、Vol. 20, No. 8、506-509、1991