

# 大気中アミン類の測定方法に 関する検討

## Gas chromatographic analysis of aliphatic amines in ambient air

長谷川 隆\* 石黒 智彦\* 重田 芳廣\*

Takashi Hasegawa, Tomohiko Ishiguro and Yoshihiro Shigeta

### 1 緒言

従来からアミン類の測定には濾紙法・ガラスビーズ管法が用いられてきた。濾紙やガラスビーズ等の前処理が複雑なことや、水分の多い煙道排ガス中の分析においては試薬の脱着が起こるなど測定が難しい。一方溶液による捕集方法ではアミン類を硫酸塩の形で捕集した後、直接ガスクロマトグラフ(GC)に注入する方法がすでに報告されているが、捕集した溶液の一部をGCに注入するので環境分析には適さない。そこで著者らは、これら前述の測定方法の簡便化・分析精度の向上をはかるため、硫酸溶液で大気中アミン類を捕集し水酸化カリウムで分解後、遊離したアミン類を低温濃縮し、GC分析する測定法を検討した。

### 2 方法の原理

環境および排ガス中におけるアミン類を硫酸溶液で反応捕集する。次に強アルカリ溶液(水酸化カリウムもしくは水酸化ナトリウム)で捕集した試料を分解し、遊離したアミン類を窒素ガス(もしくはヘリウムガス等)で追い出し液体酸素で冷却した試料濃縮管に再捕集して水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフに導入し分析を行う。

### 3 試薬および装置

#### 3-1 試薬

- (1) トリメチルアミン・ジメチルアミン標準液: TMA・DMA(和光純薬製)を中和滴定法によって標定する。これをもとに標準濃度を算出し標準原液をアセトンに希釈して数段階の濃度の標準液を調製する。
- (2) 吸収液: 36 N硫酸溶液〔和光純薬超特級試薬〕を蒸留水を用いて360倍に希釈する。

\* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課

Odor Laboratory, Department of Environmental Pollution, Japan-Environmental-Sanitation Center.

- (3) 分解試薬: 水酸化カリウム〔和光純薬特級試薬〕500 $\phi$ を蒸留水に溶かし全容を1 $\ell$ とする。

#### 3-2 装置

- (1) ガスクロマトグラフ  
水素炎イオン化検出器を備えた島津製ガスクロマトグラフGC-4A PTF型を使用した。
- (2) 採取装置  
図1に示す装置によって大気中のアミン類の採取と捕集効率の実験を行った。

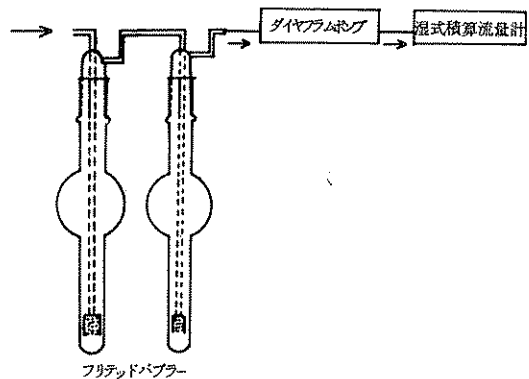


図1 アミンガス捕集装置

#### (3) 濃縮装置

図2に示す試料分解濃縮法による。

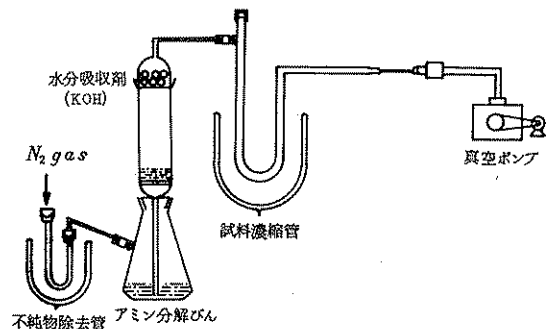


図2 試料分解濃縮法

4 測定方法

4-1 試料採取方法

0.1N 硫酸溶液 10 ml をフリテッドバブラに入れ毎分 1 l ~ 1.5 l の吸引速度で試料を採取する。この方法において環境および排ガス中の濃度は 0.03 ppm 以上で測定が可能である。(採取量 10 l として)

4-2 試料分解濃縮方法

採取した試料溶液を分解ビンに入れ 10 N 水酸化カリウム 30 ml を加える。発生するアミン類を毎分約 200 ml の流量で全量 3 l ~ 4 l のヘリウムガス(もしくは窒素ガス)を用いて追い出し、液体酸素で冷却された試料濃縮管に捕集する。被検成分を捕集した試料濃縮管を液体酸素で冷却した状態でガスクロマトグラフに接続する。その後キャリアガスの流量が安定しかつ検出器の応答のないことを確認した後、試料濃縮管の温度を -183 °C ~ 70 °C まで約 2 分間で加熱昇温させ、被検成分をガスクロマトグラフに導入する。被検成分の濃度はあらかじめ作成した検量線から求める。

4-3 ガスクロマトグラフ分析条件

検出器：水素イオン化検出器(FID)

カラム：ガラス製 3mmφ×3m

充てん剤：(15%ジグリセロール+15%テトラエチレンペンタミン+2%KOH クロモソルブ W AW DMCS 80~100メッシュ)、  
または(5%スクワラン+2%KOH クロモソルブ 104 80~100メッシュ)

カラム温度：70 °C, 130 °C (Chromosorb 104)

検出器温度：150 °C, 200 °C ( " )

導入口温度：120 °C, 180 °C ( " )

キャリアガス流量：50 ml/min N<sub>2</sub> ガス

水素ガス流量：50 ml/min

空気量：1,000 ml/min

5 測定方法の検討

5-1 分離充てん剤の選定

7種の充てん剤についてアミン類の分離および分析条件を検討した。検討したカラム充てん剤の分離クロマトグラムを図3, 4, 5に示す。表1に各種分離充てん剤によるアミン類の分離状況を示す。

表1 各種カラム分離剤によるアミン類の分離状況

カ ラ ム			分 離 状 況
I	ジグリセロール テトラエチレンペンタミン	15% クロモソルブ W AW 15% DMCS 2% 80~100メッシュ	DMAとDEA, MMAとMEAが分離不能 ピークがシャープ 低濃度の分離分析可能
	KOH		
II	スクワラン ウンデカノール	12.5% 同 上 12.5%	DMAとTMAが分離不能 ピークがシャープであるがテーリングが大きい
	KOH	2.5%	
III	ウンデカノール	12.5% 同 上	分離は良いが低濃度の分析困難
	KOH	2.5%	
IV	KOH	2% クロモソルブ 104 80~100メッシュ	ロットによってTMAとMMAが分離が不完全であるが他のアミン類は分離する 再現性が良くない
V	スクワラン	5% 同 上	ロットによってTMAとMMAが分離が不完全であるが他のアミン類は分離する 再現性は良い。カラムライフが長い
	KOH	2%	
VI	スクワラン	5% クロモソルブ	TMAとDMAが分離不能
	KOH	2% 103 80~100メッシュ	
VII	ポリエチレングリコール 1000	20% シマライトAW	TMA, DMA, MMAの分離が良いが水の影響が大きい
	ポリエチレンイミン	10% DMCS	
	KOH	3% 80~100メッシュ	

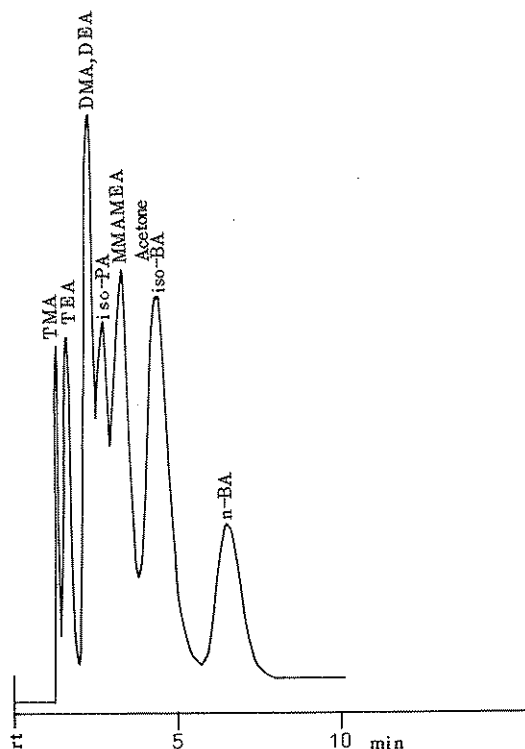


図3 Chromatogram No. I

Iの充てん剤についてはTMAの分析に適したものと  
思われる。IVの充てん剤についてはアルカリの使用状況  
ロット等により分離が不安定であるが、スクワランをコー  
ティングしたVの充てん剤において分離状態や再現性、  
カラムライフに安定なものが得られた。VIIの充てん剤に  
ついて検討した結果TMA, DMAについては他のアミ  
ン類の妨害はないが、DMAについて再現性に問題があ  
る。

測定方法の検討に使用したカラム充てん剤はIおよび  
Vである。

### 5-2 捕集効率の検討

川崎市内(日環センター屋上)の大気をバランスガスとし  
て10ℓのテドラバック内に約50 ppb, 0.1 ppm およ  
び5 ppm程度のジメチルアミンの標準大気を作成す  
る。それぞれの標準大気について0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液  
10 mlを吸収液として、注入したフリテッドバブ  
ラを図1のように2個連結して毎分1ℓ~1.5ℓの吸引速  
度でテドラバック中のジメチルアミンを採取する。この  
ように第1吸収塔と第2吸収塔で捕集された試料について、  
図2に示す装置を用いて定量操作法にしたがいジメチ  
ルアミンの分解回収を行う。その後常法に従ってGC分  
析を行い、第1吸収塔に捕集されたジメチルアミンと第

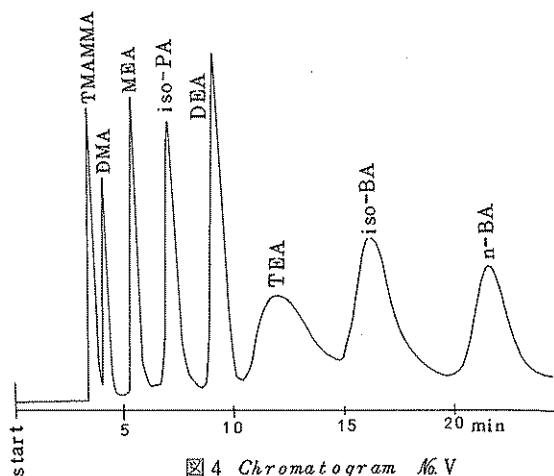


図4 Chromatogram No. V

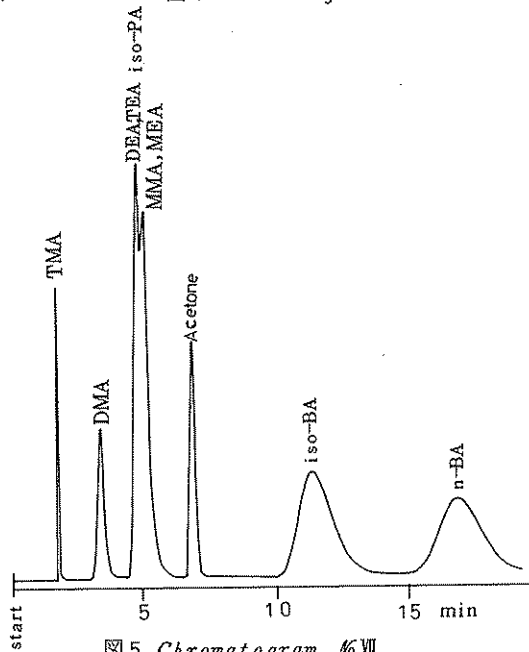


図5 Chromatogram No. VII

2吸収塔で捕集されたジメチルアミンを比較し捕集効率  
を求めた結果、表2より明らかなように各濃度ともその  
捕集効率は十分満足できるものであった。

表2 捕集効率

濃度	I 第1吸収塔	I 第2吸収塔	捕集率%
低	0.56 μg	不検出	100%
中	21 μg	不検出	100%
高	940 μg	不検出	100%

※ 採取量 10ℓ (1.5ℓ/min)  
バランスガス: 川崎大気

5-3 追い出しガス量による回収率

吸収液 10 ml に 2.5 μg のジメチルアミンを添加して標準試料を調製する。この標準試料について、追い出し量を変化させて回収率に与える影響について検討した。この結果表 3 から明らかなように、追い出しガス量は 3 l 以上あればジメチルアミンを 100% 回収できることがわかった。

表 3 追い出しガス量の変化に伴う回収率

追い出しガス量	回収量	回収率
1 l	0.58 μg	23.2 %
2 l	2.2 μg	88.0 %
3 l	2.5 μg	100 %
4 l	2.5 μg	100 %
5 l	2.5 μg	100 %

5-4 回収率と分析精度

ジメチルアミン標準液数 μl を 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 10 ml と反応させる。この標準液を用いて定量操作法にしたがって DMA の定量を行いその回収率および分析精度を調べた。

図 6 に操作法の概要を示す。

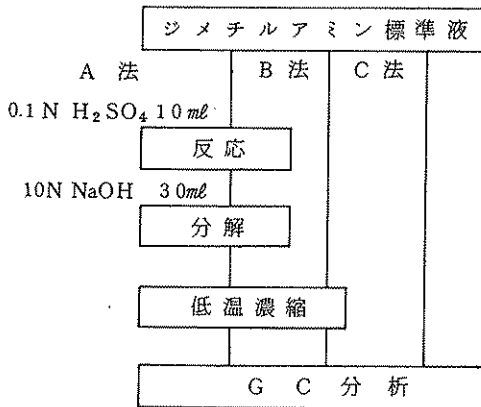


図 6 操作法

図 6 の操作を行い、試料濃度を変えて各操作過程 A 法、B 法、C 法における回収率を比較した。この結果表 4 から明らかなように、直接ガスクロマトグラフに被検成分を注入した場合と試料濃縮管に低温濃縮した場合を比較すると後者の測定値が低くなる現象がみられた。また試料を直接濃縮管に低温濃縮した場合と吸収液に反応後、定量操作法にしたがって分析した場合を比較し分解回収率を求めるとその回収率はほぼ 100% であった。また 10 ml の吸収液に 0.26 μg のジメチルアミンを添加して定量

操作法にしたがって分析を行いその分析精度を求めた結果、表 4 から明らかなように 1.88% 変動係数で精度よく分析できることがわかった。

表 4 回収率

	0.26 μg			2.6 μg			3.1 μg					
	A μg	B μg	C μg	A μg	B μg	C μg	A μg	B μg	C μg			
1	0.25	0.25	0.26	2.5	2.4	2.6	31	31	30			
2	0.25	0.25	0.27	2.4	2.4	2.8	31	31	31			
3	0.26	0.24	0.26	2.4	2.4	2.6	31	31	31			
4	0.26					2.8	31	31				
5	0.26							31				
6	0.25								31			
平均	0.255	0.246	0.265	2.433	2.40	2.70	31.00	31.00	31.00			
変動係数	1.88%						1.88%					
回収率	A/B × 100 %			103.6 %			101.3 %			100 %		
	A/C × 100 %			96.2 %			90.1 %			100 %		

5-5 検量線

中和滴定法によって標定したジメチルアミン標準液をマイクロシリンジを用いて液体酸素で冷却した試料濃縮管の中に注入し定量操作法にしたがって検量線を作成する。これを図 7 に示す。

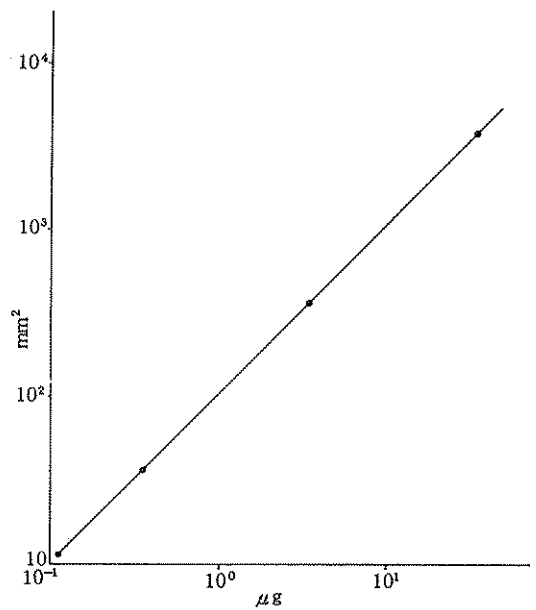


図 7 DMA 検量線

Column: 5% Squalane + 2% KOH / Chromosorb 104  
Column oven temp 130°C

## 5-6 定量限界

前述のGC条件による検出定量限界は直接注入で30 ng くらいと思われる。

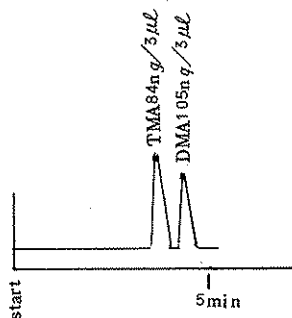


図8 検出濃度

## 5-7 照合試験

日立製作所, 島津製作所, 柳本製作所, 環境科学センター, 日本環境衛生センターの5機関でトリメチルアミン, ジメチルアミンの2種のアミンを溶液法・蔭酸処理した濾紙法の2法によって同じサンプルを各5回繰り返したクロステストを行った。

これによって各分析機関でのクロス, DMA・TMAの再現性およびDMA・TMAの分析精度をみることで, この結果を表6, 7, 8, 9, 10に示す。

表6 Areplicate analysis of TMA by bubbling method

Lab.	A	B	C	D	E	
Repetition	1	2.75	2.93	2.03	2.7	1.04
	2	2.66	2.90	2.41	2.9	1.61
	3	2.60	2.95	2.44	3.0	1.61
	4	2.72	2.96	2.48	3.0	1.55
	5	2.85	3.13	2.08	2.7	1.55
M.V. $\mu\text{g}$	2.72	2.97	2.28	2.86	1.59	
S.D. $\mu\text{g}$	0.10	0.09	0.20	0.14	0.07	
C.V. %	3.68	2.93	8.77	4.90	4.55	

表7 Areplicate analysis of DMA by bubbling method

Lab.	A	B	C	D	E	
Repetition	1	30.6	21.7	31.3	28	23.5
	2	27.6	21.2	33.4	32	20.5
	3	32.0	22.1	32.0	32	27.0
	4	28.5	21.6	30.4	29	22.3
	5	28.6	21.4	31.3	30	21.6
M.V. $\mu\text{g}$	29.46	21.60	31.68	30.20	22.98	
S.D. $\mu\text{g}$	1.79	0.35	1.12	1.79	2.50	
C.V. %	6.08	1.62	3.54	5.93	10.88	

表8 Areplicate analysis of TMA by filter method

Lab.	A	B	C	D	E	
Repetition	1	2.88	3.17	2.30	2.6	1.38
	2	2.85	2.80	2.44	2.9	1.47
	3	4.45	3.05	2.27	3.1	1.33
	4	3.32	3.13	2.32	2.7	1.33
	5	2.25	3.14	2.19	2.9	1.33
M.V. $\mu\text{g}$	3.15	3.06	2.30	2.84	1.37	
C.V. %	26.03	4.58	3.76	7.04	3.65	

表9 Areplicate analysis of DMA by filter method

Lab.	A	B	C	D	E	
Repetition	1	24.8	25.2	30.3	33	21.2
	2	28.5	22.2	26.7	24	23.5
	3	24.0	25.0	29.4	30	24.0
	4	24.5	22.3	27.6	26	22.6
	5	25.0	26.3	28.0	29	21.5
M.V. $\mu\text{g}$	25.36	24.20	28.40	28.40	22.56	
S.D. $\mu\text{g}$	1.79	1.85	1.44	3.51	1.22	
C.V. %	7.06	7.64	5.07	12.36	5.41	

表10 Areplicate analysis of TMA, DMA

Name	T M A		D M A	
	Bubbling	Filter	Bubbling	Filter
Analysis				
Sample	25	25	25	25
M.V. $\mu\text{g}$	2.47	2.54	27.18	25.78
S.D. $\mu\text{g}$	0.57	0.90	4.44	3.21
C.V. %	23.08	35.43	16.34	12.45

\* T M A : Trimethyl amine

\*\* D M A : Dimethyl amine

本測定法を用いて照合試験を行った結果, 溶液吸収法において10%前後の分析精度を得た。

## 6 結 語

本測定法を用いることによってトリメチルアミン・ジメチルアミンを精度よく測定することができる。また, 他のアミン類についても応用できるが, しかし, 2種以上を同時に定性定量を行う場合には少なくとも2種以上の充てん剤を使用して分離定性定量を行う必要がある。

本研究は昭和48年度環境庁委託研究費によって行った。

また、本測定方法の検討にあたって日立製作所の永井久晃氏、島津製作所の籠谷昭一氏、柳本製作所の北村弘志氏、環境科学センターの関正治氏に終始と指導およびご協力を賜わった。この機会に深謝の意を表したい。

### Summary

The methods of analysis of aliphatic Amines in ambient air by gas chromatography was examined.

Amines in ambient air were collected in 0.1N sulfuric acid solution by a bubbling apparatus.

Materials collected in the solution were decomposed by adding 40% potassium hydroxide solution, and then freed amines was diffused by using  $N_2$  gas.

The flame ionization detector was used for detection of the amines.

Cross checks were conducted about the same samples which contained the low volume of trimethylamines and dimethylamines by each member of the collaborative study team.

The results obtained were as follows:

- (1) By the present method, the detection of aliphatic amines such as TMA and DMA seemed to be possible even in the low concentration as 30 ppb.
- (2) The results of cross check analysis of TMA and DMA conducted using same samples and procedures at 5 different laboratories coincided successfully within 10% error.
- (3) In order to separate the different aliphatic amine peaks, it seemed to be necessary to use at least two different column packings for gas chromatography.