

ガスクロマトグラフィによる大気中 アルデヒド類の測定方法の検討

Gas chromatographic analysis of carbonyl compounds in ambient air

長 島 常 一* 石 黒 智 彦* 長 谷 川 隆*
重 田 芳 廣*

Tsunekazu Nagashima, Tomohiko Ishiguro, Takashi Hasegawa
and Yoshihiro Shigeta

1 緒 言

カルボニル化合物は、においの代表的な成分としてあげられ、食品化学、燃焼排ガス、および化学工場などの各種製造工程から排出され、かつ、大気中のカルボニル化合物は、これらの排出ガスに加え、炭化水素の光化学反応によっても生成するといわれている。しかしながら大気中のカルボニル化合物の分離定量方法は、いまだに確立されていないのが現状である。L. J. Papa¹⁾らは、自動車排気ガス中のカルボニル化合物を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体としてガスクロマトグラフィで分離定量する方法の有用性を述べているが、詳細な検討結果までは言及していない。

そこで著者らは、大気中のカルボニル化合物を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体として捕集し、ガスクロマトグラフ分析をする方法について実験室内で検討し、あわせて石油化学工場周辺等の臭気調査にも応用して検討したので、その結果について報告する。

2 実 験

2-1 試薬および装置

2-1-1) 試 薬

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン吸収液：2,4-ジニトロフェニルヒドラジン1gを2N塩酸溶液に溶解し、蒸留水で全量を1ℓとする。

カルボニル化合物の標準溶液：2,4-ジニトロフェニルヒドラジン1gを濃硫酸2ml、およびエチルアルコール15mlに溶解した溶液にカルボニル化合物0.005g/molを少量のエチルアルコールに溶解した溶液を加える。析出した2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを吸引ろ

過し、冷エチルアルコールでよく洗浄し減圧乾燥後、シリカゲルデシケータ中に保存する。このような操作法で合成した2,4-ジニトロフェニルヒドラジン50mg(アルデヒド換算)をジクロルメタン50mlに溶解し標準原液とする。標準溶液は適宜四塩化炭素あるいはn-ヘキサンで希釈して標準溶液とする。

n-ヘキサンは残留農薬用試薬、塩酸溶液はSSG試薬、その他は市販特級品試薬を使用した。

ただし、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンはブランク(カルボニル化合物の保持時間と一致する物質)が、後述のガスクロマトグラフ条件により算出された分析値が3μg/g以下のものを使用した。

2-1-2) 装 置

ガスクロマトグラフは、水素炎イオン化検出器を備えた島津製作所製の島津GC-4BMPF型を用いた。試料の注入にはテルモ社製10μlおよび100μlのマイクロシリンジを用いた。

2-2 捕集方法

2個のフリデッドバブラーに各々吸収液を20ml入れ、バブラーを2連に連結して、毎分2ℓの吸引速度で試料ガスを捕集した。

2-3 分析操作方法

捕集した採取試料を分液ロートに移して、10mlの四塩化炭素を加え2分間振とうする。これを静置して四塩化炭素層をメスフラスコに移し、正確に10mlにメスアップした後、このうちの100μlを約1分間かかって徐々にガスクロマトグラフに注入する。次にあらかじめ

2,4-ジニトロフェニルヒドラジン標準溶液を用いて作製した検量線より、被検成分のピーク面積の定量を行う。この分析には2m×3mmφガラス製カラムを使用し、カラム充填剤として4%OV-17 chromosorb WAW HMD S 80~100 meshを用いた。カラム温度は80℃から270℃まで毎分20℃の昇温分析を行い、検出器温度は300℃であった。

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 結果および考察

3-1 検量線の作成

2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン標準溶液を適宜、四塩化炭素で希釈したもの数を数 μl 分取し、吸収液に添加し、10 ml の四塩化炭素で抽出する。その後抽出液を分析条件にしたがってガスクロマトグラフ分析を行い、得られたクロマトグラム²⁾のピーク面積から検量線を作成する。分離条件によってピークが2つに分離したときは、二つのピーク面積を加えたものを被検成分のピーク面積とする。

3-2 試料濃度と抽出効率との関係

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒドの2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体について10 μg から1 mgの範囲について抽出効率を調べた。その結果、吸収液中に100 μg まで添加した場合の抽出効率はほぼ100%前後であったが、アセトアルデヒドのみについて1 mg添加した場合には1回の抽出では75%前後であったが2回抽出したときには92~3%と抽出効率はよくなった。これを図1に示す。

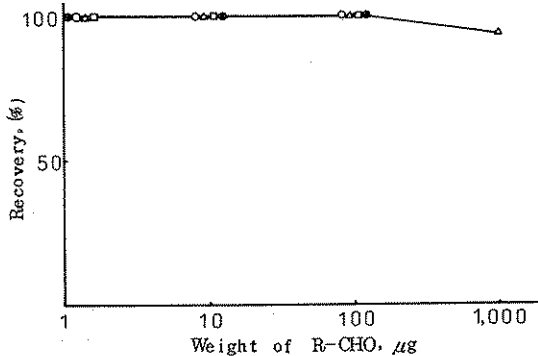


Fig.1 Relation between concentration and extraction efficiency

□ Formaldehyde △ Acetaldehyde
○ Propionaldehyde ● n-Butylaldehyde

3-3 試料の安定性

3-3-1) バック中の安定性

悪臭防止法の基準測定法として本法を用いるとすれば、毎分2 l の吸引速度で5分間試料を採取したとして、数 ppb のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを定量することが計算的には可能である。しかしながら、吸収液中のBlank (被検成分と保持時間の一致する成分)のため実際には、数百 ppb 以上の濃度がないと「上記の条件に限定した場合には」定量が困難であることがわかった。そこで、100 l のテドラバッグに毎分20 l の吸引速度で5分間試料を採取し、それからバッグ中の

試料を毎分2 l の吸引速度で吸収液に捕集し、それを分析、定量を行うとすると、バック中の試料の安定性の有無が必要となるので以下の検討を行った。

$\text{C}_1 \sim \text{n} - \text{C}_4$ のアルデヒドの原液を各々数 μl 採取し、日本オゾン機製造のパイレックス製1 l 真空ビン中で気化させる。その中から1 ml をとり出し窒素を満した20 l テドラバッグに注入し、0.2~0.6 ppmの標準ガスを作製した。この試料を経時的に定量操作にしたがってガスクロマトグラフ分析を行い、アルデヒド類の安定性を調べた。その結果、アセトアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒドは約1日間安定であったが、ホルムアルデヒドは1日後で80%前後に、またプロピオンアルデヒドはアセトンの影響が大きいので調べることができなかった。それを図2に示す。

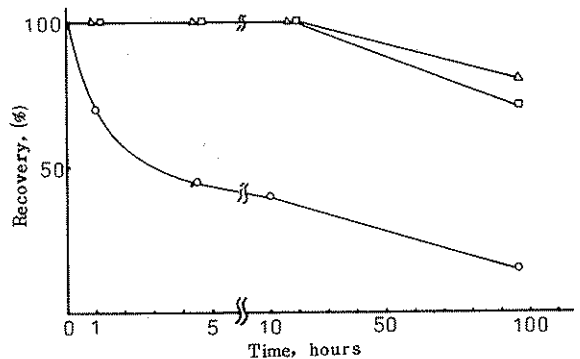


Fig.2 Persistence of carbonyl compounds in Tedlar bag

Dilution gas: N_2 , Concentration of carbonyl compounds: 0.4ppm

○ Formaldehyde △ Acetaldehyde □ Propionaldehyde

3-3-2) 吸収液中および抽出液中の安定性

各種カルボニル化合物の2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン10 μg をそれぞれ吸収液50 ml に添加し、吸収液中の経時変化と、四塩化炭素10 ml で抽出した抽出液中の経時変化を調べた。その結果図3からあきらかなように吸収液中の試料よりも、抽出液中の試料の方が安定であった。また、ケトン類はアルデヒド類よりも安定性が著しく悪かった。

3-4 分析精度と回収率

$\text{C}_1 \sim \text{n} - \text{C}_4$ のアルデヒドの原液をあらかじめ1 l 真空ビンにおいて気化させ、その1 ml を分取 (濃度約30 ppb) し窒素を満した20 l テドラバッグに注入する。このように調整した試料を常法にしたがってGC分析を行い、分析精度および回収率の検討を行った。その結果表1からあきらかなように、第1吸収塔では70~80%前後が回収され、第2吸収塔において15~20%

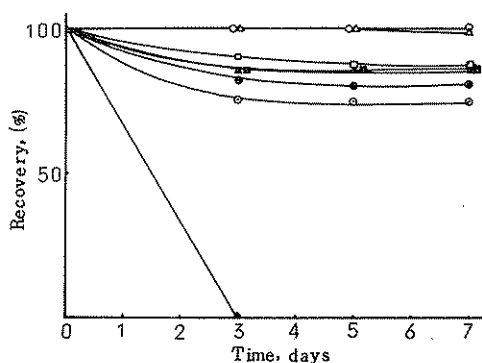


Fig. 3 Stability of carbonyl-DNPH derivative in 0.1% 2,4-DNPH-2N-HCl aqueous solution.

These samples were prepared by 100ug carbonyl-DNPH derivative in 50ml absorbing solution.

○ Formaldehyde △ Acetaldehyde □ Propionaldehyde ● n-Butylaldehyde ▲ iso-Butylaldehyde ■ Acetone ⊙ Methyl-ethylketone △ Methyl-iso-butylketone

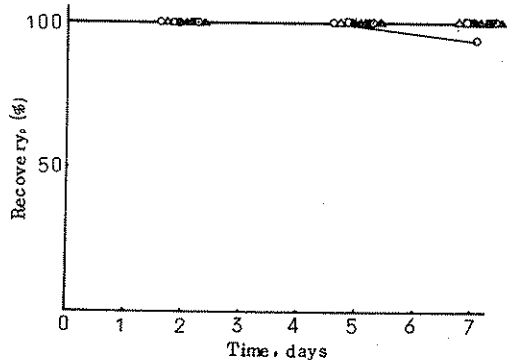


Fig. 4 Stability of carbonyl-DNPH derivative in extracted solution.

These samples were prepared by 100ug carbonyl-DNPH derivative in 50ml absorbing solution.

○ Formaldehyde △ Acetaldehyde □ Propionaldehyde ● n-Butylaldehyde ▲ iso-Butylaldehyde ■ Acetone ⊙ Methyl-ethylketone △ Methyl-iso-butylketone

前後が回収された。したがって吸収塔を2連にすることによって90%以上の捕集効率を得ることができる。

3-5 応用分析例

石油化学系の製造工程およびその環境、畜産関係の飼養所の豚糞を加熱したもの等において、本法を用いてカルボニル化合物の分析を行ったところ、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、およびアセトン等の成分を検出することができた。

これらの代表的なクロマトグラムを図4、5に示す。

表1 Recovery and coefficient of variation

| Substance | A (%) | B (%) | C (%) | D (%) |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| Formaldehyde | 74.3 | 13.3 | 87.6 | 16.35 |
| Acetaldehyde | 74.3 | 30.1 | 104.4 | 3.35 |
| Propionaldehyde | 58.1 | 29.6 | 87.7 | 9.25 |
| n-Butylaldehyde | 56.2 | 14.1 | 70.3 | 4.37 |

These results were obtained by five trials of same samples.

Concentration of sample gas : 50 ppb

Dilution gas : Air

A : Collection efficiency of first bubbler

B : Collection efficiency of second bubbler

C : Recovery efficiency (A + B)

D : Coefficient of variation

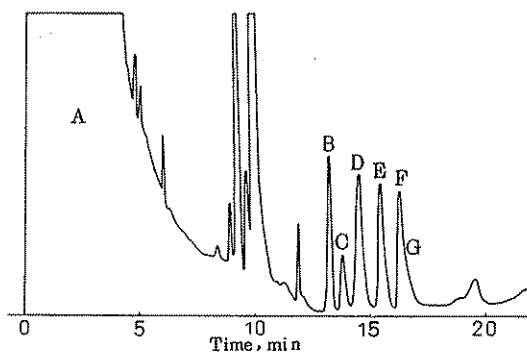


Fig. 5 Chromatogram of carbonyl compounds in the ambient air around petroleum refinery.

A Solvent B Formaldehyde-DNPH derivative
C Unknown D Acetaldehyde-DNPH derivative
E Acetone-DNPH derivative F Unknown G Butylaldehyde-DNPH derivative

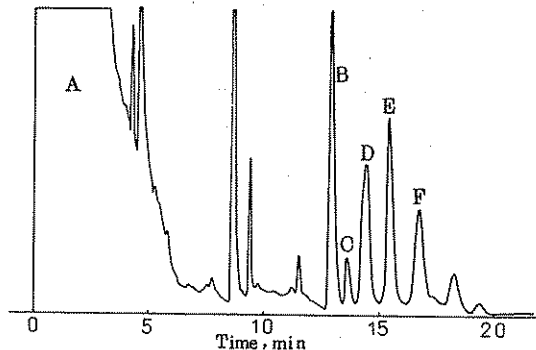


Fig. 6 Chromatogram of carbonyl compounds in pig feces

A Solvent B Formaldehyde-DNPH derivative
C Unknown D Acetaldehyde-DNPH derivative
E Acetone-DNPH derivative F Unknown

3-6 分析感度の向上に関する試み

水素炎イオン化検出器を使用した場合、数 μl の注入では検出限界ぎりぎりである。

そこで分析感度の向上を計るため、100 μl をオンカラム分析できる分析条件を検討した結果、80°C のカラム温度で徐々に（約1分間）試料を注入し、注入後80°Cから270°Cまで毎分20°Cの昇温速度でガスクロマトグラフ分析を行うことによって良好な再現性のあるクロマトグラムを得ることができた。

4 結 語

アルデヒド類を悪臭防止法で規制するための一環として本分析方法の検討を行った。

この方法によれば、大気中の微量カルボニル化合物を10%以内の変動係数で感度よく分離定量できることが判った。また石油コンビナート周辺の大気を測定した所、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンなどがppbオーダーで検出され、悪臭防止法の基準測定法としても十分実用性があるものと考えられた。ただしC₂以上の脂肪族アルデヒド誘導体には、syn型、anti型の幾可異性体が存在するため、C₂以上のカルボニル化合物の相互分離定量は困難であった。

終りに本研究は、48年度環境庁度委託研究（悪臭物質の測定に関する研究）の一部であり、研究の便宜を与え

られたことに感謝する。また島津製作所・籠谷昭一氏、安居茂氏、味の素分析センター・松尾則繁氏には一部研究の分担をいただき、都立大学・荒木峻先生、横浜国大・加藤龍夫先生には有益なご助言を賜りあわせて謝意を表する。

- (1) L. J. Papa et al : Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-Dinitrophenylhydrazones. J. of Chromatographic Science, 10 : 744 ~ 747, 1972
- (2) 高橋誠二他；自動車排気ガス中のカルボニル化合物の分析, 分析化学会 22年会講演要旨集, 185, 1973

Summary

The methods of analysis for carbonyl compounds in ambient air were studied on the attempts to catch 2-4 dinitrophenylhydrazones by gas chromatography.

In this method carbonyl compounds could be detected in part per billion levels in ambient air, and the estimate precision of this method was within 10% error.