

# DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine) 法による 大気中アセトアルデヒドの捕集

Collection of acetaldehyde in the air as its  
2, 4-dinitrophenylhydrazone

石 黒 智 彦\* 岡 林 南 洋\*\*  
古 川 修\* 重 田 芳 廣\*

Tomohiko Ishiguro, Minahiro Okabayashi, Osamu Furukawa and Yoshihiro Shigeta

## 1 緒 言

著者らは、すでに大気中のアセトアルデヒドの測定に DNPH 試薬を用いるガスクロマトグラフ法<sup>1)</sup> (以下 GC 法という) を検討し、測定条件等について報告<sup>2)</sup>した。

しかしながら長島ら (1974) の方法を用いた場合、試料採取量を 10 $\mu$ l 以上に増すと回収率および分析精度が悪くなる<sup>3)</sup>ことが他機関との共同実験<sup>4)</sup>によって明らかとなった。

そこでこれらの点を改良するために GC, IR, UV を用いてアセトアルデヒドの捕集機構を検討するとともに、捕集溶液を 1% DNPH, 2N-塩酸溶液から 0.1% DNPH, 2N-リン酸またはホウ酸溶液に変えることによってアセトアルデヒドの回収率および分析精度を高めることができたので報告する。

## 2 実 験

### 2-1 試 薬

捕集液: 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 1g を各々 2N-塩酸, 2N-リン酸, 2N-ホウ酸溶液 1 $\mu$ l に加えて十分攪拌し、ガラスフィルター (3G) でろ過する。このろ液のうち 200ml を 1 $\mu$ l の分液ロートに採り、n-ヘキサン 200ml を加えて 5 分間程度激しく振り混ぜ静置後、n-ヘキサン層を分離し DNPH 層を再び n-ヘキサン 200ml を加えて同様の洗浄操作を行い、その DNPH 層を分離して捕集液とする。

\* 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

\*\* 筑波大学化学系  
Department of Chemistry, Tsukuba University

アセトアルデヒド-DNPH: Brady らの方法<sup>1)</sup>に準じて合成した。

アセトアルデヒド標準ガスボンベ: 高千穂商事製の約 1,000ppm 標準ガスボンベ (N<sub>2</sub> 希釈) を MBTH 法で濃度検定して用いた。

その他の試薬: すべて特級試薬を使用した。

### 2-2 装 置

ガスクロマトグラフ: Shimadzu GC-4BMPF

紫外可視分光光度計: Shimadzu UV-200

赤外分光光度計: Jasco

### 2-3 方 法

2-3-1 ガスクロマトグラフ法によるアセトアルデヒド-DNPH の加水分解量の測定

3種の捕集液 20ml に各々 50 $\mu$ g のアセトアルデヒド-DNPH を加え、毎分 2 $\mu$ l で 0~100 $\mu$ l の窒素ガスを捕集液に通した後、これらの捕集液を 50ml の四塩化炭素で抽出しガスクロマトグラフ分析を行った。

分析条件は、長島ら (1974) と同一である。

2-3-2 UV によるアセトアルデヒド-DNPH の測定

前述と同様の方法でアセトアルデヒド-DNPH 溶液に窒素ガスを通した後、10 $\times$ 10mm の石英セルに捕集液を入れ 250nm から 450nm の範囲で吸収スペクトルの測定を行った。

2-3-3 IR によるアセトアルデヒド-DNPH およびその分解物ならびに DNPH の測定

アセトアルデヒド-DNPH を 2N-塩酸に懸濁させ 100 $^{\circ}$ C で蒸発乾固したものと、アセトアルデヒド-DNPH および DNPH を微粉化した後、Nujol 法で吸収スペクトルの測定を行った。

2-3-4 アセトアルデヒド標準ガスのガスクロマト

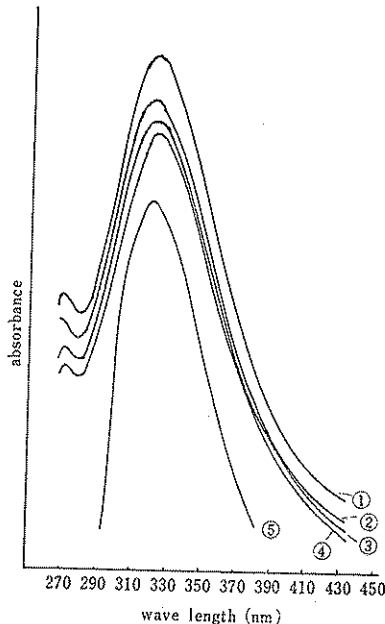


図1 2,4-DNPH, 2N-塩酸捕集液中のアセトアルデヒド-2,4-DNPH を窒素曝気した場合の UV スペクトル

1. 窒素ガス70 $l$  曝気後
2. 窒素ガス10 $l$  曝気後
3. 窒素ガス5 $l$  曝気後
4. 窒素ガス曝気前
5. 2,4-DNPH, 2N-塩酸

#### グラ法による共同分析

約1,000ppm の標準ガスボンベから、アセトアルデヒド標準ガス5ml をガスタイトシリンジで採取し、窒素ガスを満たした50 $l$  のテドラーバッグに注入し共同実験試料とした。

この試料を0.1% DNPH, 2N-リン酸溶液を捕集溶液とし長島ら (1974) の方法にしたがって5回の繰り返し分析を行った。

### 3 結果と考察

#### 3-1 アセトアルデヒド-DNPH 体の捕集液中での加水分解

アセトアルデヒド-DNPH の2N-塩酸溶液中の最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ ) は321nm であるが、窒素ガスで約70 $l$  曝気すると  $\lambda_{max}$  が319nm と若干変化し、DNPH, 2N-塩酸の  $\lambda_{max}$  と一致した。これを図1に示す。またアセトアルデヒド-DNPH の2N-リン酸溶液中の  $\lambda_{max}$  は355nm であるが、窒素ガスを100 $l$  以上曝気すると図2に示すように  $\lambda_{max}$  が325nm となり DNPH, 2N-リン酸溶液のそれと一致した。

つぎにアセトアルデヒド-DNPH を2N-塩酸で懸濁

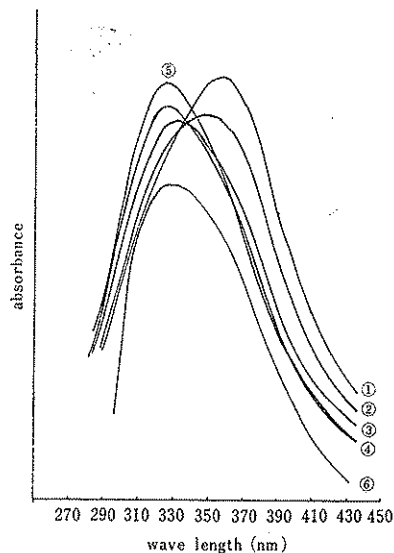


図2 2,4-DNPH, 2N-リン酸捕集液中のアセトアルデヒド-2,4-DNPH を窒素曝気した場合の UV スペクトル

1. 窒素ガス曝気前
2. 窒素ガス10 $l$  曝気後
3. 窒素ガス50 $l$  曝気後
4. 窒素ガス100 $l$  曝気後
5. 窒素ガス214 $l$  曝気後
6. 2,4-DNPH, 2N-リン酸溶液

させ100°C で蒸発乾固したものと、アセトアルデヒド-DNPH および DNPH の IR スペクトルを比較した結果、図3に示すように蒸発乾固したものは、DNPH と同定された。

以上の結果より、捕集液中で反応したアセトアルデヒド-DNPH は、通気によって加水分解し DNPH となることが確認された。

#### 3-2 アセトアルデヒド-DNPH の捕集溶液中での加水分解率の測定

捕集溶液中におけるアセトアルデヒド-DNPH の曝気による加水分解の状況を把握するため、ガスクロマトグラフ法で残存率を求めた。

図4のようにアセトアルデヒド-DNPH を、酸度の弱い酸に溶解した試料ほど高い残存率を示し、窒素ガス曝気量の少ないものほどその残存率は高かった。

なお、ホウ酸を捕集溶液の溶媒として使用した場合、加水分解は最も少ないが試料採取中にホウ酸が晶出し溶液の粘度が高くなるため、四塩化炭素での抽出分離がすみやかでない。したがって実際の試料ガス測定には、2N-リン酸を捕集溶液の溶媒として50 $l$  以内の試料採取量であれば、高い回収率を得ることができるものと考えられた。

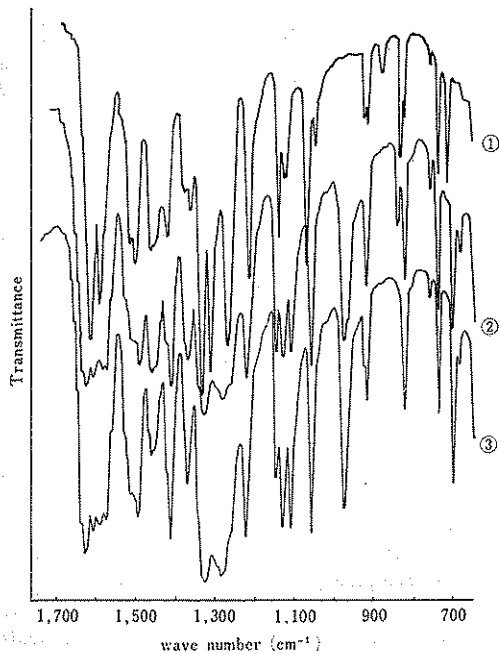


図3 赤外線吸収スペクトル  
 1. アセトアルデヒド-2,4-DNPH  
 2. アセトアルデヒド-2,4-DNPH, 2N-塩酸を蒸発乾固  
 3. 2,4-DNPH

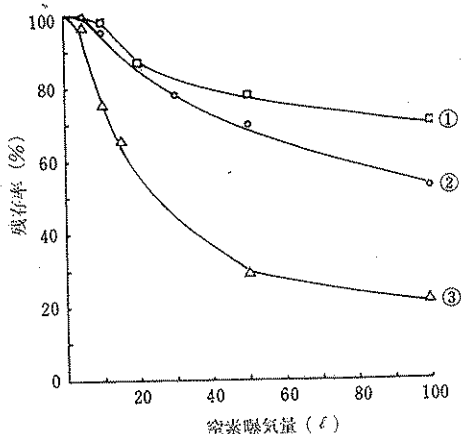


図4 窒素曝気による未分解アセトアルデヒド-2,4-DNPH  
 1. 2,4-DNPH, 2N-ホウ酸溶液  
 2. 2,4-DNPH, 2N-リン酸溶液  
 3. 2,4-DNPH, 2N-塩酸溶液

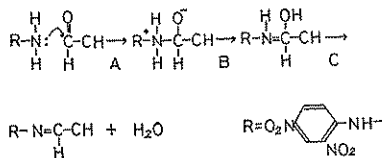


図5 アセトアルデヒドと2,4-DNPH との反応機構

表1 アセトアルデヒドの共同実験結果

項目		分析機関	1	2	3	4	5
		標準ガス	1100ppm	1080ppm	1090ppm	1140ppm	1090ppm
FID分析	1		1033	1054	985	1030	988
	2		1033	1087	1040	985	887
	3		1044	1065	1018	996	910
	4		1054	1065	1085	973	866
	5		1054	1076	1077	1006	954
	平均値		1044	1069	1041	998	921
	変動係数 (%)		1.2	1.0	4.1	2.2	5.4
平均回収率 (%)		95	99	96	88	85	

3-3 アセトアルデヒドのヒドラゾン生成反応機構  
 アセトアルデヒドのヒドラゾン生成反応機構は、図5に示すとおりであり、反応Cは可逆的で酸触媒脱水反応で溶液の酸度を増加させた場合には反応Cの反応速度が速くなるため、酸度の弱いものほど加水分解は少ないものと考えられる。

3-4 アセトアルデヒドの共同分析  
 加水分解の起りにくい捕集溶液 (0.1%, DNPH 2N-

リン酸) を用いて、各々の機関でテドラーバッグに作製した標準ガスを5機関で共同実験を行った結果、表1に示すように回収率は85%から99%の範囲で、機関内の分析精度は変動係数で1.0%から5.4%の範囲で分析できた。

4 結 言

DNPH 法による大気中のアセトアルデヒドの捕集方

法について検討し、つぎに述べる結果を得た。

1. アセトアルデヒド-DNPH を 2 N-塩酸, 2 N-リン酸に溶解し窒素ガス曝気すると, その  $\lambda_{\max}$  は DNPH の  $\lambda_{\max}$  に転移する。

2. アセトアルデヒド-DNPH を, 2 N-塩酸に懸濁させ100°C で蒸発乾固すると DNPH となる。

3. アセトアルデヒド-DNPH の捕集溶液中での加水分解率は塩酸, リン酸, ホウ酸の順に高く, 測定操作上の面から考えると捕集溶液の溶媒として2 N-リン酸溶液を用い, その試料採取量は50l 以内が適当である。

4. 5機関による照合分析の結果, 回収率は85%から99%, 分析精度の変動係数で1%から5.4%の範囲であった。

本研究は環境庁の悪臭物質の測定等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。また共同実験に御協力いただいた島津製作所坂田 衛氏, 日立製作所永井久晃氏, 柳本製作所北村弘志氏, 環境科学センター関正治氏ならびに御指導御助言をいただいた都立大学荒木峻工学部長, 横浜国立大学環境科学研究センター加藤龍夫教授, 高知大学理学部安井隆次教授に深く感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) Papa, L. J. and L. P. Turner: Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones. *J. Ch-*

*romatogr. Sci.*, 10, 744, 1972.

- 2) 長島常一, 石黒智彦, 長谷川隆, 重田芳廣: 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, 日環せ所報, No. 1: 54~57, 1974.
- 3) 日本環境衛生センター: 悪臭物質の測定等に関する研究 (昭和49年度環境庁委託研究報告書), 103~110, 1975.
- 4) 船久保英一著: 有機化合物確認法(1), 245, 養賢堂, 東京, 1967.
- 5) Sykes, P. 著, 久保田尚志訳: 有機反応機構(下), 206, 東京化学同人, 1971.

#### Summary

Sampling method of acetaldehyde in the air by 2,4-DNPH reagent was examined using UV, IR and GC.

The results were as follows: Acetaldehyde was collected as acetaldehyde-2, 4-DNPH. A hydrolysis of acetaldehyde-2, 4-DNPH was induced by bubbling of sample solution, and was affected by sampling amounts of the air and kind of acids used as solvents of 2, 4-DNPH. 0.1% 2, 4-DNPH solution of 2N-phosphoric acid was preferable as a collecting solution of acetaldehyde. Sampling amounts of the air more than 50l was not preferable. The cross check analysis by five different laboratories used this method were carried out, resulting in the average recovery ranging from 85 to 99% and the coefficient of variation ranging from 1.0 to 5.4%.