

固体反応管法（アルカリビーズ法）による 大気中低級脂肪酸の分析法の検討 第3報 大気中ぎ酸の分析方法の検討

GC-MS-SIM analysis of free fatty acids by the
reactor tube method (3)
Analysis of formic acid

仲山 伸次* 石黒 智彦* 重田 芳廣*
Shinzi Nakayama, Tomohiko Ishiguro and Yoshihiro Shigeta

1 緒 言

アルカリビーズ法による大気中低級脂肪酸 ($C_2 \sim C_5$) の分析方法については、既に本誌^{1) 2)}において報告を行っている。本報では、同じくアルカリビーズ法を用いたぎ酸の分析方法の検討結果を報告する。

ぎ酸は GC-FID において感度を有していないため、現在分析方法としてメチル化後 GC による分析³⁾、IR法、還元操作後クロマトグラフ法⁴⁾および GC-MS-SIM⁵⁾法等が報告されている。本報では GC-MS-SIM 法を検出手段として用いた。SIM 法は GC-MS の持つ高感度性を最大限に発揮した分析方法であるが、選択性については選んだフラグメント次第で大きく変わってくる。特にぎ酸のような低分子の場合、他の炭化水素類が大量にある場合には妨害となる。この点、採取段階で選択性をもたせることは、SIM 法の有効性を最大限に増すことができる。

以上より、採取方法としてアルカリビーズ法、検出手段として GC-MS-SIM 法を用いて大気中ぎ酸の分析方法の検討を行い、吸引速度 10 l/min、採取量 100 l において、ppb オーダーで分析することが可能となった。都市環境大気への適用例と共に以下報告する。

* 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

2 試薬および装置

2-1 試 薬

アルカリビーズ：塩酸、ついで蒸留水で充分洗浄乾燥させたガラスビーズ (15~28 mesh) に特級水酸化ストロンチウムを 0.8 wt% コーティングして作製した。

ぎ酸：特級、メルク社製

りん酸：特級、和光純薬工業製

エチルエーテル：特級、和光純薬工業製

2-2 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計：MID-PM 付島津 LKB-9000 を用いた。分析条件を Table 1 に示す。

試料採取管：内径 1.5 cm、長さ 5 cm のガラスフィルター付ガラス管中に、アルカリビーズを 2 cm の高さ

に充填した。概略を Fig. 1 に示す。

Table 1. Operation condition of GC-MS

Column	PEG 20 M 7.5% + pose 2.5% (FAL-M) on Shimalite TPA 30~60 mesh, 3 m × 3 mm ϕ
Temperature	Column: 140°C Injection port: 260°C Separator: 260°C Ion source: 310°C
Carrier gas	He 30 ml/min
Trap current	60 μ A
Accelerating voltage	3.5 kV
Electron energy	17 eV
Apparatus	Shimadzu LKB-9000, MID-PM

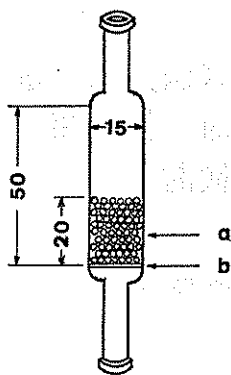


Fig. 1 Sampling tube
a: Alkali beads
b: Glass filter

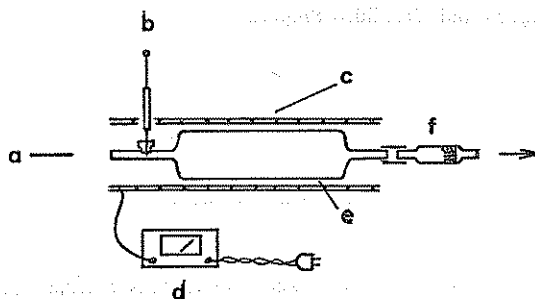


Fig. 2 Standard gas sampling apparatus
a: Clean air b: Microsyringe
c: Heater d: Thermoregulator
e: Vaporization room f: Sampling tube

$\phi \times 15$ cm) を備えたガラス製の標準ガス発生装置に、試料採取管、乾式流量計、真空ポンプを接続したものをを用いた。なお、標準ガス発生装置は 180°C に加熱して用いた。装置を Fig. 2 に示す。

3 分析方法

試料採取管と真空ポンプ、流量計を接続し、 10 l/min の吸引速度で試料を採取した。採取した試料管は、まず 150°C に加熱しながら純窒素ガスを 1 l 流し、不純物および水分を取り除いた。その後、りん酸 0.3 ml 、エチルエーテル 6 ml を採取管中に注ぎ、両端に栓をし、振とう後抽出を行った。抽出液は、目盛付試験管に入れ、氷冷却を行いながら純窒素ガスを吹き込み、 2 ml まで濃縮を行い、分析試料とした。分析試料はマイクロシリンジで $10\ \mu\text{l}$ GC-MS に注入し分析を行った。

4 分析方法の検討および考察

4-1 イオン化電圧の決定

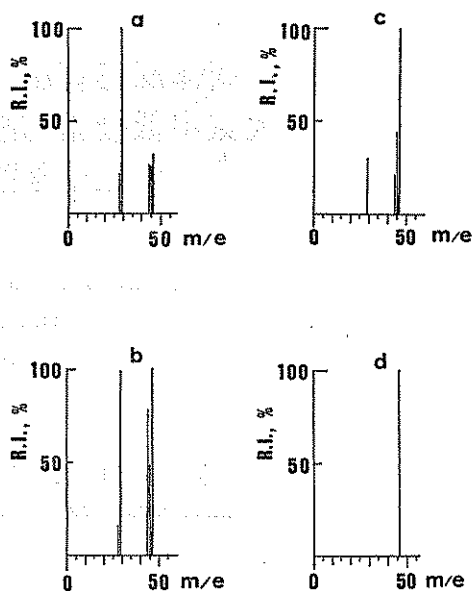


Fig. 3 Mass spectrum of formic acid at various electron energy
a: 70 eV b: 20 eV c: 17.5 eV d: 13 eV

本報では、ぎ酸の親イオンである $m/e\ 46$ を SIM 法検出用イオンとして選んだ。マススペクトルは Fig. 3 に示すようにイオン化電圧により相対強度が変化するため、SIM 法を用いる場合、S/N 比が最も少ないイオン化電圧を選ぶ必要がある。検出感度付近の 5 ng のぎ酸エーテル溶液を GC-MS に注入、分析を行った際のイオン化電圧と S/N 比との関係を調べた。結果を Fig. 4 に示す。これより最適イオン化電圧として 17 eV を選んだ。

4-2 検量線

ぎ酸の SIM 法による直線性をみるために検量線を求めた。標準液はぎ酸エーテル溶液を用い、一定量をマイクロシリンジで GC-MS に注入、分析を行った。 $10\ \mu\text{g} \sim 10\text{ ng}$ のレンジにおいて検量線を求めた結果、Fig. 5 に示すように良好な直線性を求めることができた。なお、本分析条件下におけるぎ酸の定量限界は、S/N 比 3 で 1.7 ng であった。Fig. 6 にクロマトグラム例を示す。

4-3 抽出液量の検討

捕集されたぎ酸をエーテルで抽出する際の最適液量を求めるため、 $5,000\text{ ppm}$ ぎ酸エーテル溶液 $10\ \mu\text{l}$ を捕集管中のビーズ上に添加し、抽出液量を 2 ml 、 4 ml 、 6 ml 、 8 ml と変化させて所定の操作を行い回収率を求めた。Fig. 7 に結果を示す。これにより 6 ml で抽出操作を行うこととした。なお、ぎ酸遊離用りん

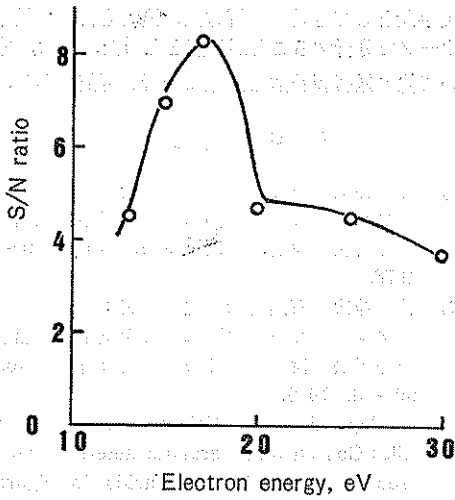
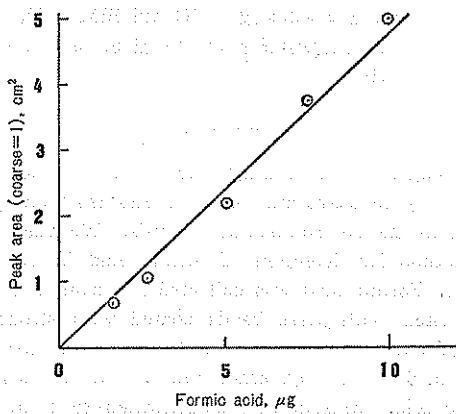
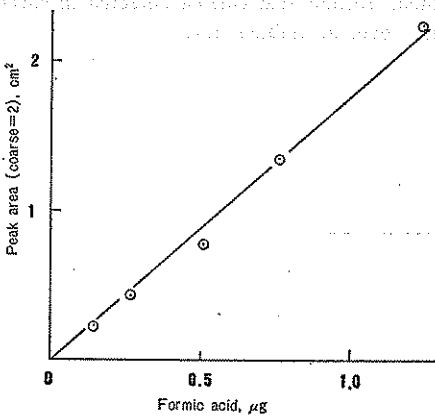


Fig. 4 The relationship between electron energy and S/N ratio



(a)



(b)

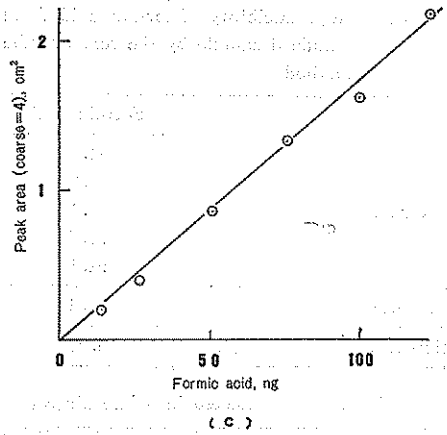


Fig. 5 Calibration curve

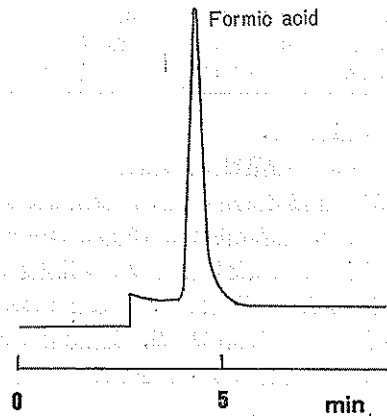


Fig. 6 Typical chromatogram of formic acid

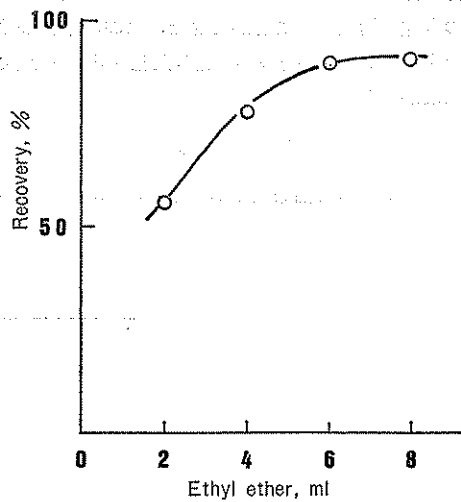


Fig. 7 Effect of ethyl ether on recovery

Table 2 Reproducibility of formic acid from standard sample by the reactor tube method

	Formic acid
Recovery (%)	81.7
	85.9
	91.1
	92.7
	91.1
Average (%)	88.5
Coefficient of variation (%)	5.22

Table 3 Formic acid detected in urban air (Kawasaki)

Date sampled	Time	Concentration volume	Formic acid (ppb)
28 Aug., 1980	13:43~14:40	453 l	11.1
28 Aug., 1980	14:41~16:42	1010 l	7.8
29 Aug., 1980	15:14~16:55	863 l	1.1
30 Aug., 1980	15:00~16:50	780 l	3.7

酸は 0.3 ml 添加した。

4-4 再現性および捕集回収率の検討

2-2で示した捕集実験装置を用い、捕集回収実験をくり返して行った。標準試料は 5,000 ppm エーテル溶液 10 μ l を 1 分間かけて気化装置に注入、吸引速度 10 l/min で 10 分間捕集管に吸引採取した。結果を Table 2 に示す。その結果、平均回収率 88.5%、変動係数 5.2% であった。なお、捕集条件は第 1 報¹⁾を参考にして定めた。

5 応用例

本法を用いて、当センター屋上において環境大気を採取分析を行った。結果を Table 3 に示す。1.1 ppb~11.1 ppb のギ酸を検出することができた。なお、本結果は、梅田⁴⁾がクロマトグラフ法で測定した値 3.6 ppb と大きな差はなかった。

6 まとめ

アルカリビーズを捕集剤として用い、GC-MS-SIM 法

を検出手段としてギ酸の分析方法の検討を行った結果、ppb オーダで分析することが可能となった。なお、本法を用いて他の低級脂肪酸も同様に分析が可能である。

引用文献

- 1) 仲山伸次, 石黒智彦, 重田芳廣: 固体反応管法 (アルカリビーズ法) による大気中低級脂肪酸の分析法の検討, 日環セ所報, No. 3: 79~83, 1976.
- 2) 仲山伸次, 石黒智彦, 重田芳廣: 固体反応管法 (アルカリビーズ法) による大気中低級脂肪酸の分析法の検討 第 2 報, 日環セ所報, No. 5: 90~93, 1978.
- 3) Oakley, E. T., L. Weissbecker & F. E. Resnik: Gas chromatographic determination of free formic and acetic acids in cigarette smoke, Anal. Chem., 37: 380~382, 1965.
- 4) 梅田弘志: 大気中のギ酸の測定法, 大気汚染学会誌, 15: 118~125, 1980.
- 5) 花井義道, 加藤龍夫, 小泉義正: 大気中アルデヒドとカルボン酸の GC-MS-SIM 分析, 横浜国大環境科学研究センター紀要, 5: 41~52, 1979.

Summary

Single ion monitoring (SIM) method of GC-MS is very sensitive and selective and has been applied to the environmental analysis. We used this method for detection of formic acid in ambient air. Formic acid was collected in a sampling tube packed with glass beads coated with strontium hydroxide at the rate of 0.8 wt %, then extracted with 6 ml of ethyl ether and 0.3 ml of phosphoric acid. Extract was concentrated to 2 ml and injected into GC-MS. Ion used for SIM was m/e 46 and ionization energy was 17 eV. With this method, formic acid can be detected in parts per billion level in ambient air.