

ガスクロマトグラフィーによる硝酸アルキル，亜硝酸アルキル，ニトロパラフィン及びハロゲン化合物の選択的検出法

小島 次雄， 瀬尾 義光*

(1976 年 6 月 21 日受理)

電子捕獲検出器に応答する親電子化合物中の個々の成分の同定を容易にすることを目的として，水素化アルミニウムリチウムの反応カラムを用いてこれらの成分中の窒素化合物とハロゲン化合物とを識別する方法を検討した．水素化アルミニウムリチウムの反応カラムによって窒素化合物は消去され，ハロゲン化合物は消去されないで両者の識別が可能であった．更に，SE 30 を 3% コーティングしたモレキュラーシーブ 5A の選択的な吸着カラムを用いて直鎖及び分枝ハロゲン化合物の識別を試み，ともに満足すべき結果を得た．

本法を自動車排気ガスの分析に適用して，クロロホルム，四塩化炭素，トリクロロエチレン，テトラクロロエチレン，1,2-ジブロモエタンの存在も確認することができた．

1 緒 言

電子捕獲検出器は親電子化合物に対して高い応答を示し，炭化水素にはほとんど応答しないガスクロマトグラフ用の選択的な検出器である．従って，この検出器を用いると多量の炭化水素中に含まれる極微量のハロゲン化合物及び窒素酸化物などの親電子性の強い化合物の分析が容易になるので，残留農薬¹⁾，ガソリン中のアルキル鉛²⁾などの分析に有効に利用されている．しかし，これを実際に複雑な組成を有する自動車排気ガスの分析に適用すると多くのピークが得られる．そのために個々の成分を保持値だけで同定することは困難である．しかも通常行われている赤外分光光度計，質量分析計などを併用する同定法では，これらの機器の感度が電子捕獲検出器の感度と比較して，十分ではないので用いることはできない．そこで，著者らは電子捕獲検出器に応答する親電子化合物中の個々の成分の同定を容易にすることを目的として，反応カラムを用いてこれらの成分中の窒素化合物とハロゲン化合物とを識別する方法を検討した．

更に，選択的な吸着カラムを用いてハロゲン化合物の大まかなタイプ分析を試みて，ともに満足すべき結果を得た．そこで本法を自動車排気ガス中の電子捕獲検出器に応答する極微量成分の分析に適用した．

2 装置と方法

ガスクロマトグラフは柳本製 GCG-II 型に島津製電子捕獲検出器 ECD-1A 型を付属して用いた．反応カラムは分離カラムの出口と検出器の間に連結して用いた．本実験では，次の 2 種類の反応カラムを使用した．

(1) 長さ 12cm，内径 4mm のステンレス製のパイプに水素化アルミニウムリチウムを 100 メッシュ程度に粉碎して，すばやく充てんしたもの，(2) 長さ 12cm，内径 4mm のステンレス製のパイプに SE 30 を 3% コーティングしたモレキュラーシーブ 5A を充てんしたものの．なお，これらの反応カラムは分離カラムと同じ恒温そう内に置かれている．

3 結果と考察

本実験では，特に自動車排気ガス中に含まれると推定される窒素化合物及びハロゲン化合物についての混合ガス試料を調製して実験に供した．その混合ガス試料成分を Table 1 に示した．

Table 1 に示した試料を用いて水素化アルミニウムを充てんした反応カラムの試料成分に対する挙動を検討した．その結果を Fig. 1 (a)，(b) のクロマトグラムに示した．

(a) は混合ガス試料をガスシリンジで分離カラム {15% TCP/Chromosorb W (80~100) メッシュ，3 m，77°C} に注入して得たクロマトグラムである．(b) は (a) の分離カラムの出口に水素化アルミニウムリチウムの反応

* 京都大学工学部工業化学教室：京都府京都市左京区吉田本町

Table 1 Standard gas mixture

Peak No. (Fig. 1)	Compound	Peak No. (Fig. 1)	Compound
1	Isopropyl chloride	10	1,2-Dichloroethane
2	<i>trans</i> -1,2-Dichloro- ethylene	11	Nitromethane
3	Isopropyl bromide	12	1,2-Dichloropropane
4	1,1-Dichloroethane	13	Methylene bromide
5	Carbon tetrachloride	14	Tetrachloroethylene
6	<i>cis</i> -1,2-Dichloro- ethylene	15	1,1-Dibromoethane
7	Chloroform	16	2-Nitropropane
8	Ethyl nitrate	17	1,1,2-Trichloroethane
9	Trichloroethylene	18	1,2-Dibromoethane
		19	1,1,1,2-Tetrachloro- ethane

カラムを連結して、同じ試料を分離カラムに注入して得たクロマトグラムである。Fig. 1 の (a) と (b) を比較すると明らかなように、(b) のクロマトグラムにおいて硝酸エチル、ニトロメタン、2-ニトロプロパンのピークは完全に消去されている。これら消去された成分は水素化アルミニウムリチウムと反応して揮発性の低い錯化合物を生成して反応カラム内にとどまっているものと考えられる。

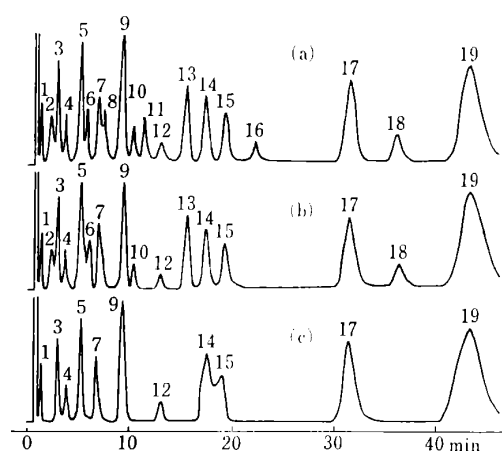


Fig. 1 Chromatograms of standard gas mixture listed in Table 1

Column: 15% TCP/Chromosorb W [(80~100) mesh], 3m×3mm; Column temp.: 77°C; Detector: ECD;
(a) Without reactor; (b) With LiAlH₄ post-column reactor; (c) With 3% SE 30-MS 5A post-column

ハロゲン化合物のハロゲンは水素化アルミニウムリチウムによって水素に置換されるが、アリル位にハロゲンを有する化合物や一部のヨウ素化合物を除いて、一般に反応速度は極めて小さい。そのため、本実験で利用した程度の長さの反応カラムでは、一般のハロゲン化合物は反応せずに通過し、ピークは消去されない。

更に、Fig. 1 に示された窒素化合物のほかにニトロエ

タン、1-ニトロプロパン、硝酸メチル、亜硝酸メチル、亜硝酸エチルについても検討したが消去できることが確認された。

以上の結果から、電子捕獲検出器に応答を示す化合物中の窒素化合物とハロゲン化合物を水素化アルミニウムリチウムの反応カラムを用いることによって容易に識別できることが分かったので、次にハロゲン化合物相互のタイプ分析を 3% SE 30/モレキュラーシーブ 5A の反応カラムを用いて検討した。その結果を Fig. 1 の (c) に示した。(c) は (a) と同じ試料を用いて、3% SE 30/モレキュラーシーブ 5A カラムを用いて得たクロマトグラムである。

(c) のクロマトグラムからトランス-1,2-ジクロロエチレン、シス-1,2-クロロエチレン、硝酸エチル、1,2-ジクロロエタン、ニトロメタン、臭化メチレン、2-ニトロプロパン、1,2-ジブロモエタンが消去されていることが分かる。

種々のタイプのハロゲン化合物の SE 30 を 3% コーティングしたモレキュラーシーブ 5A カラムに対する挙動をまとめて Table 2 に示した。

Table 2 Behavior of halogen compounds for 3% SE 30-MS 5A

○ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	○ $\text{Cl}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$
○ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	○ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
○ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_3$	○ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$
○ $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	○ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
○ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	○ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
○ $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	○ $\text{Cl}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_3$
○ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	○ $\text{Cl}-\text{C}(\text{Cl})_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$
○ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	○ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$
○ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	○ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$
○ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	○ $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$
	(<i>cis</i> and <i>trans</i>)

○ Not removed; × Removed

Table 2 から明らかなように、3% SE 30/モレキュラーシーブ 5A によって消去できる成分は、*n*-アルキルハライド、ジハロメタン、ジハロエタン、ジクロロエチレンである。消去できない成分は炭素鎖に分枝のあるモノ、ジハロゲン化アルキル、*gem*-ジハライド、*vic*-ジハ

ライド, ポリハロメタンである. SE 30 をモレキュラーシーブ 5A にコーティングしたのは, 分子ふるい効果以外の性質 (分子直径が 5\AA 以上の分子でも吸着する⁹⁾) を除くためである.

標準混合ガス試料について, 以上に示したように満足すべき結果が得られたので, 本法を実際の自動車 (排気量 360 cc) 排気ガス試料の分析に適用した. その結果を Fig. 2 に示した.

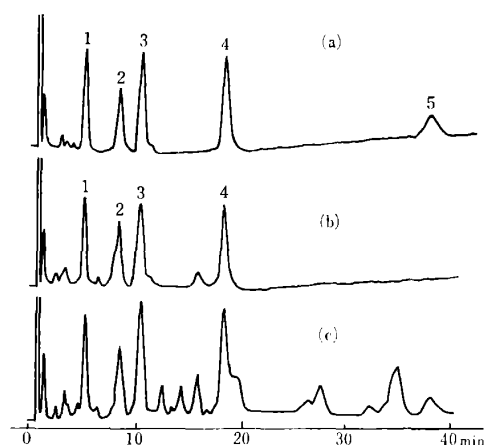


Fig. 2 Chromatograms of auto exhaust gas

1: Carbon tetrachloride; 2: Chloroform; 3: Trichloroethylene; 4: Tetrachloroethylene; 5: 1,2-Dibromoethane; Chromatographic conditions are the same as in Fig. 1; (a) With LiAlH_4 post-column reactor; (b) With 3% SE 30-MS 5A post-column; (c) Without reactor

本実験で使用した自動車排気ガス試料は炭酸カリウムを充てんした乾燥塔を経てシリコン DC 550 の濃縮カラムに通して 前端分析法の原理により, 目的成分を濃縮⁴⁾した後, 温度を 200°C まで上げてマイラーバッグ内に追い出し, その一部をガスシリンジで分離カラム {15% TCP/Chromosorb W, (80~100)メッシュ, 3 m, 77°C } に注入した.

(a) は水素化アルミニウムリチウムを通った排気ガスのクロマトグラムで, 亜硝酸エステル, 硝酸エステル, ニトロ化合物は消去されているので, 残っているピークはハロゲン化合物のみのピークであると断定できる.

(b) は 3% SE 30/モレキュラーシーブ 5A を通った排気ガスのクロマトグラムである.

そこで, 以上に述べた方法により推定を下し, 更に標準物の添加により同定を行った結果, (a) から四塩化炭素, クロロホルム, トリクロロエチレン, テトラクロロエチレンが得られ, (b) からは, これらの成分のほかに

1,2-ジブロモエタンもあることが確認された. (c) は反応カラムを通さずに得られた自動車排気ガスのクロマトグラムである.

4 結 言

反応カラムと電子捕獲検出器とを組み合わせる用いる本法は複雑な組成を持つ試料, 特に自動車排気ガス中の極微量成分の分析には極めて有力な手段であると考えられる. しかし, 水素化アルミニウムリチウムに対する各種の成分の挙動に関する検討が不十分であるので, 更に詳細に検討したい.

文 献

- 1) B. J. Gudzinowicz: "Gas Chromatographic Analysis of Drugs and Pesticides", p. 407 (1967), (Mercek Dekker, Inc., New York).
- 2) H. J. Dawson, Jr.: *Anal. Chem.*, **35**, 542 (1963).
- 3) P. A. Schenck, E. Eisma: *Nature*, **199**, 170 (1963).
- 4) J. Novák, V. Vasák, J. Janák: *Anal. Chem.*, **37**, 660 (1965).

☆

Selective detection of alkyl nitrites, alkyl nitrates, nitroparaffins and halogen compounds by gas chromatography. Tsugio KOJIMA and Yoshimitsu SEO (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

This selective detection is based on the selective removal of alkyl nitrites, alkyl nitrates, and nitroparaffins from the compounds containing halogen or nitrogen which are detected with an electron capture detector. The components eluted from a GC column are introduced into the reaction column ($120 \times 5\text{ mm i.d.}$) packed with powdered lithium aluminum hydride, and then detected with an ECD. After passage through the reactor, reactive species such as alkyl nitrites, alkyl nitrates and nitroparaffins were subtracted from the effluent gas stream by the formation of non-volatile derivatives and could be identified by their absence in the chromatograms. Furthermore, type analysis of the halogen compounds detected with an ECD is carried out by use of a Molecular Sieve 5A column ($120 \times 5\text{ mm i.d.}$) as a postcolumn subtractor. It has become apparent that *n*-alkyl halide and straight-chain dihaloalkanes were subtracted with the MS 5A column while branched-chain mono- and dialkyl halides, *gem*- and *vic*-dihalides, and polyhalomethane were not subtracted. These techniques were used to identify components in auto exhaust gas sample concentrated on usual GC column packing and five halogen compounds were identified. These include carbon tetrachloride, chloroform, trichloroethylene, tetrachloroethylene, and 1,2-dibromoethane.

(Received June 21, 1976)

Keywords

Alkyl nitrate and nitrite
Electron capture detector
Gas chromatography

Halogen compound
Nitroparaffin
Reaction column

ポリスチレン系強塩基性陰イオン交換樹脂カラムにおける 脂肪族低級飽和ポリカルボン酸の挙動*

江 頭 暁**

(1976 年 7 月 8 日受理)

ポリスチレン系第4アンモニウム型陰イオン交換樹脂カラム（塩化物形）上における，脂肪族飽和ポリカルボン酸の挙動について研究した．その結果，本質的には飽和脂肪酸の場合と変わらないが，ポリカルボン酸はより親水的であり，特に2価イオンの状態では，低い分布比の位置に固まって溶出することが分かった．又，マロン酸及びメチルマロン酸は，不飽和酸のマレイン酸などと同様な異常を示し，分子内水素結合の影響の存在が考えられる．

1 緒 言

前報¹⁾では，飽和脂肪酸の挙動について報告したが，今回は同様な条件下で脂肪族ジカルボン酸及びトリカルボン酸の挙動について述べ，飽和脂肪酸の場合と比較してみた．

2 実 験

2.1 クロマトグラフカラム

Dowex 1-X8, Cl⁻ 形 {(200~400)mesh} を内径 1.1 cm の外とう付きクロマトグラフ管に湿式法で約 10 cm の高さに充てんし，床体積 10.0 ml のカラムを作った．

2.3 pH 調節カラム（緩衝剤除去カラム）

溶離液 (a), (b) の場合は既報²⁾のとおり，又 (c) の場合は前報¹⁾のとおりのもを用いた．

2.4 溶離液

(a) 0.2 M Cl⁻ (pH 2.0) : 2 M 塩化ナトリウム溶液 95 ml に 0.2 N 塩酸 50 ml を加え，水を加えて定容

(1 l) にしてから，0.2 N 塩酸を用いて pH 2.0 に調節した．なお，一部の実験には 0.1 M Cl⁻ のものも使用した．

(b) 0.2 M Cl⁻ (pH 4.5, 5.0 及び 5.5) : ジエチレントリアミン 3 塩酸塩 2.12 g に 2 M 塩化ナトリウム 85 ml と水 900 ml を加えて溶解し，2 N 水酸化ナトリウム溶液を用いてそれぞれの pH に調節した後，定容(1 l)にした．

(c) 0.2 M Cl⁻ (pH 12) : 2 M 塩化ナトリウム溶液 100 ml に 0.1 N 水酸化ナトリウム溶液 100 ml を加え，水を加えて定容(1 l)にした．

2.5 検出法，装置及びその他の条件

検出法は前報と同様，ブロムフェノールブルーによる指示薬発色法を用いた．装置も前報と同じものを使用し，その他の条件に関してもほぼ同様にして行った．

3 計 算

ジカルボン酸の場合，その分布係数 D_v と，溶離液の塩化物イオン濃度 $[Cl^-]$ 及び水素イオン濃度 $[H^+]$ の間に次の関係式が成立する³⁾．

$$D_v = \alpha_0 \chi_0 + \frac{\alpha_1 \chi_1}{[Cl^-]} + \frac{\alpha_2 \chi_2}{[Cl^-]^2} \cdots \cdots (1)$$

ただし，

* 有機酸のイオン交換クロマトグラフィー（第6報）．
前報は江頭 暁：本誌，22，571 (1973)

** 愛媛大学教養部：愛媛県松山市文京町 3-1