

報 文

プレカラムを用いる空气中微量 *n*-, *iso*-酪酸及び *n*-, *iso*-吉草酸のガスクロマトグラフ分析法の検討

星 加 安 之*

(1977 年 5 月 28 日受理)

プレカラムを用いる空气中の微量 *n*-, *iso*-酪酸及び *n*-, *iso*-吉草酸のガスクロマトグラフ分析法を検討した。試料空气中のこれら低級脂肪酸はプレカラム (60/80 メッシュのカーボパック B に SP-1000 を 0.3% とリン酸を 0.3% 塗布した充てん剤を長さ 18 cm, 内径 4 mm のガラスカラムに充てんした) に室温において吸引捕集される。このプレカラムを 200°C に加熱して捕集試料を水素炎イオン化型検出器 (以下 FID と略記) 付きガスクロマトグラフへ導入し、4 種の低級脂肪酸を分析する。分離カラムには、60/80 メッシュのカーボパック B に FFAP を 0.3% とリン酸を 0.3% 塗布した充てん剤を長さ 1.5 m, 内径 3 mm のガラスカラムに充てんしたものを用いた。これを 200°C, 窒素キャリアーガス流速 65 ml/min で操作した結果、4 種の低級脂肪酸は先鋭なテーリングのないピークとして 8 分以内に完全に分離できた。

又、きゅう覚試験用 10 m³ ステンレススチール製無臭室 (以下無臭室と略記) 内に調製された 4 種の低級脂肪酸の既知濃度 {約 (11~13) ppb} の回収実験は、変動係数で (2.9~11.3)% の範囲内にあり、しかも共存する大気汚染物質の影響を受けることなく精度よく測定できた。又、この回収実験における本法の検出限界濃度は空気濃縮量 11 で約 1 ppb であった。

1 緒 言

低級脂肪酸は油脂や脂肪、その他有機物の分解あるいは燃焼によって生ずるばかりでなく、畜舎などからも発生するため悪臭公害上重要な物質となっている^{1)~3)}。このため我が国においては、悪臭防止法⁴⁾に基づく悪臭物質としての低級脂肪酸に関する研究報告⁵⁾があり、主にガスクロマトグラフィーに関する分析条件や前処理法についての詳細な検討が行われている。しかしながら、これらの方法は ppb レベルの低級脂肪酸を測定するために比較的大容量 {(100~1000) l} の試料空気をアルカリで捕集し、無機酸又は有機酸で分解する方法が採られている。このため、低級脂肪酸を反応捕集することにより選択的に分析できると考えられるが、操作が煩雑であるばかりでなく、しかも酸分解試薬自身による汚染が認められている。

一般に、ガスクロマトグラフィーによる遊離体の低級脂肪酸の分析は、分子内活性水素に基づくカラム担体へ

の吸着やピークのテーリングなどの起こる欠点のあることが知られている。これを補うため、従来からカラム充てん剤やキャピラリーカラムの改良、及び各種誘導体の開発などが研究され、既に総説⁶⁾⁷⁾も出されている。

一方、最近開発された気・液・固クロマトグラフィーによれば、水中の ng 量の低級脂肪酸 (C₂~C₅) の微量分析が吸着やピークのテーリングなどもなく、短時間のうちに高効率の分離状態で行えることが報告^{8)~11)}されている。又、最近になって大気、水、尿などの中の微量成分の捕集用として各種のポリマービーズなどを用い、室温において濃縮後、これを単に加熱して分析系へ導入する簡便な方法が広く用いられ、中ないし高沸点成分に限らず、常温では気体であるような成分の捕集分析にも応用されている¹²⁾¹³⁾。そこで、この気・液・固クロマトグラフィーと室温濃縮法とを組み合わせれば、11 程度の空気濃縮量で、ppb レベルの低級脂肪酸の測定が可能であると思われる。

本報告は、低級脂肪酸の中でもきゅう覚いき値の低い {約 (1~3) ppb}²⁾⁵⁾ *n*-, *iso*-酪酸及び *n*-, *iso*-吉草酸の無臭室内に調製された ppb レベルの標準試料の回収実験

* 愛知県公害調査センター：愛知県名古屋市北区辻町流 7-6

と本法による低級脂肪酸分析の際の妨害物質について検討した。

2 実 験

2.1 装置及び試薬

ガスクロマトグラフは FID 付き島津 GC5AP₅F (島津デジタルインテグレーター ITG-2A 付き及び島津加熱導入装置 FLS-1 付き) を用いた。試料捕集用プレカラムは、先端に皮下注射針 (内径 0.6 mm の横穴式) の付いた内径 4 mm, 長さ 18 cm のバイレックスガラス製で、外部に加熱用ニクロム線と温度測定用サーミスターを装着したもので、その形状は既報¹⁴⁾と同様である。4 種の低級脂肪酸は米国ポリサイエンス社製、片山化学工業製、東京化成工業製、和光純薬工業製の市販品を用い、その他の試薬はすべて市販の特級品又は 1 級品を用いた。又、本研究に用いたカラム充てん剤 (0.3% SP-1000+0.3% H₃PO₄ on Carbowack B 60/80 mesh, 0.3% FFAP+0.3% H₃PO₄ on Carbowack B 60/80 mesh, Chromosorb 101 60/80 mesh, Chromosorb 102 60/80 mesh, 10% FAL-M on Shimalite TPA 30/60 mesh, Porapak Q 80/100 mesh, Tenax-GC 60/80 mesh の 7 種類) はすべて和光純薬工業製の市販品を用いた。ただし、Carbowack B を担体に用いる場合は、使用前に DiCorcia ら¹¹⁾の方法に従い、窒素キャリアガス (60 ml/min) を流しながら 200°C に加熱し、4 µl の蒸留水を約 30 回注入してプリコンディショニングしてから用いた。4 種の低級脂肪酸の混合標準溶液は次のようにして調製した。すなわち、各低級脂肪酸を正確に 0.1 ミリモルずつマイクロシリンジで採り、10 ml の蒸留水に溶解し標準溶液とする。この標準溶液 1 µl は 10 ナノモル、又は 25°C, 760 mmHg において各低級脂肪酸の 0.245 µl の蒸気に対応する。マイクロシリンジは、米国ハミルトン社製 10 µl (701-N) 及び 500 µl (750), 仁丹テルモ社製 100 µl (MS-100) を用いた。又、ガスタイプシリンジは米国 PS 社製 5 cc 用を用いた。

2.2 無臭室内の微量低級脂肪酸の標準試料調製法

低級脂肪酸混合物 (各試薬 0.1 ml ずつを等容混合したもの) の 2 µl を約 150°C に加熱された無臭室内の時計ざら (直径 9 cm) 上に、マイクロシリンジで添加して気化させた。その他の操作は既報¹⁵⁾と同様に行った。本研究における無臭室内の低級脂肪酸の濃度の計算値は約 (11~13) ppb である。

2.3 試料採取方法及びガスクロマトグラフへの導入方法

試料空気は、充てん剤の充てんされたプレカラムに真空ポンプで吸引された。吸引空気量は乾式ガスメーターで読み取った。吸引速度は約 1 l/3.5 分であった。又、プレカラムに捕集された試料のガスクロマトグラフへの

導入方法は既報¹⁴⁾と同様に行った。ただし、ガスクロマトグラフのキャリアガス流路にプレカラムを接続してからのキャリアガス流速変動の安定化待ち時間は 2 分間とし、プレカラムの昇温は室温から 200°C まで 24 秒で行った。その後、分析終了までプレカラムの温度を 200°C に保持した。

3 分析条件の検討

3.1 分離カラム充てん剤の選定

本研究で検討した 4 種類の充てんカラムで得られた相対保持時間 (プロピオン酸の保持時間を基準とした) を Table 1 に示した。クロモソルブ 101 カラム¹⁶⁾では *n*-, *iso*-酪酸及び *n*-, *iso*-吉草酸の分離がそれぞれ不十分であった。FAL-M カラム²⁾では 6 種の低級脂肪酸とも 6 分以内に完全に分離したが、このカラムではプレカラム導入法によったときプレカラムの昇温と同時に、記録計の基線変動が著しく、*n*-, *iso*-酪酸などの微量分析は困難であった。一方、Table 1 の条件 c, d の気・液・固クロマトグラフィーでは、6 種の低級脂肪酸とも 7 分以内に完全に分離し、FAL-M カラムよりも対称性のよい、しかも先鋭なピークが得られ、ng 量の微量分析に適していることが分かった。

プレカラム充てん剤としては、ポラパック Q, クロモソルブ 102, Tenax-GC, 60/80 メッシュのカーボパック B に SP-1000 を 0.3% とリン酸を 0.3% 塗布した

Table 1 Relative retention times of 6 lower fatty acid with packed column by direct injection method (Propionic acid=1.00)

Compound	Condition			
	a	b	c	d
Acetic acid	0.54	0.67	0.54	0.51
Propionic acid	1.00	1.00	1.00	1.00
<i>n</i> Butyric acid	1.82	1.53	2.21	2.36
<i>iso</i> -Butyric acid	1.48	1.20	1.77	1.86
<i>n</i> -Valeric acid	3.54	2.53	5.18	6.00
<i>iso</i> -Valeric acid	2.74	1.91	4.30	4.97

Apparatus, Shimadzu Model GC5AP₅F equipped with Flame Ionization Detector. Condition—**a**: Column packing, Chromosorb 101 80/100 mesh, column size: 0.5 m×3 mm i.d., column temperature: 160°C, carrier gas flow rate: N₂, 65 ml/min; **b**: Column packing, 10% FAL-M on Shimalite TPA 30/60 mesh, column size: 2 m×3 mm i.d., column temperature: 140°C, carrier gas flow rate: N₂, 65 ml/min; **c**: Column packing, 0.3% FFAP+0.3% H₃PO₄ on Carbowack B 60/80 mesh, column size: 1.5 m×3 mm i.d., column temperature: 200°C, carrier gas flow rate: N₂, 65 ml/min; **d**: Column packing, 0.3% SP 1000 +0.3% H₃PO₄ on Carbowack B 60/80 mesh, column size: 1.5 m×3 mm i.d., column temperature: 200°C, carrier gas flow rate: N₂, 65 ml/min; Air and hydrogen flow rates for the FID, 1.0 l/min and 50 ml/min, respectively

ものの4種類を検討した。ポラパックQ, クロモソルブ102は耐熱性の低いことや、ゴーストピークが生ずる難点を有していた。Tenax-GCをプレカラムに用いると対象とした4種の低級脂肪酸と都市空気中の炭化水素類(特に *n*-吉草酸とトルエン)とが重複したが、前述のSP-1000とリン酸を0.3%ずつカーボパックBに塗布した充てん剤を用いると4種の低級脂肪酸は、一般都市空気中に存在する炭化水素類とはほぼ完全に分離できたので以下これをプレカラム充てん剤として用いた。

Fig. 1にはTable 1の条件cで、直接導入法による約130の物質の保持時間値を示した。この結果、*iso*-酪酸のピークにはギ酸 *iso*-ブチルが、*n*-酪酸にはアクリル酸エチルが、*iso*-吉草酸にはヘプテン-1が、*n*-吉草酸にはギ酸 *n*-アミルがそれぞれ重複することが分かった。このため、未知試料の低級脂肪酸を分析する際には保持時間のみによる同定では不十分であり、別になんらかの定性法を検討する必要がある。

3.2 検量線及び検出限界

4種の低級脂肪酸の混合標準溶液、又はこれを蒸留水で10倍、又は100倍に希釈したものを用いて、2.3のプレカラム導入法によったときの物質量とピーク面積(デジタルインテグレーターのカウント数、以下省略)から検量線を作成した。その結果、約(2~4000)ngの範囲内において4種の低級脂肪酸の物質量とピーク面積との間に良好な直線関係が得られ、各ピークの検出限界はそれぞれ約0.5ngであった。

3.3 プレカラム導入操作における繰り返し再現性

2.3のプレカラム導入操作の精度を知る目的で、(9~1000)ngの範囲内における4種の低級脂肪酸の各ピークの保持時間とピーク面積の繰り返し再現性を6回の実験から求めた。その結果、保持時間の変動係数は(0.9~3.8)%, ピーク面積の変動係数は(2.1~9.7)%の範囲内にありほぼ満足な再現性を示した。なお、プレカラムの温度が200°Cに到達後、加熱用電源を切断し、分析終了時まで200°Cに保持しない場合はピーク面積の変動係数が10%を越え、ばらつきが大きくなり、この傾向は物質量が少ないほど大きいことが分かった。

3.4 プレカラム内での安定性

低級脂肪酸のプレカラム内での安定性の検討は、多数の試料を順次分析する際に重要である。そこで約150ngの4種の低級脂肪酸をプレカラムに添加後、都市空気{当センター3階のベランダ(地上約10m)}におい

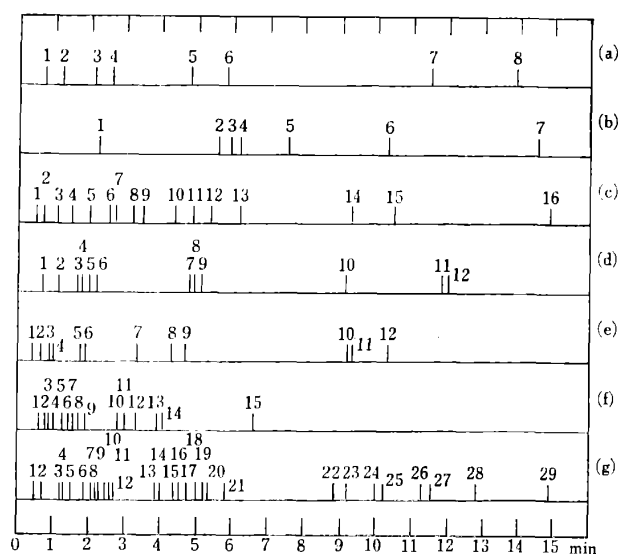


Fig. 1 t_R data (direct injection method)

(a) RCOOH—1: acetic acid, 2: propionic acid, 3: *iso*-butyric acid, 4: *n*-butyric acid, 5: *iso*-valeric acid, 6: *n*-valeric acid, 7: *iso*-caproic acid, 8: *n*-caproic acid; (b) Aromatic H. C.—1: benzene, 2: *m*-xylene, 3: toluene, 4: *p*-xylene, 5: *o*-xylene, 6: ethyl benzene, 7: *iso*-propylbenzene; (c) Aliphatic H. C. (saturated)—1: *n*-propane, 2: *iso*-butane + *n*-butane, 3: *iso*-pentane, 4: cyclohexane + 2,2-dimethylbutane, 5: 2-methylpentane, 6: *n*-hexane, 7: 3-methylpentane, 8: methylcyclohexane, 9: 2,3-dimethylpentane, 10: 3-methylhexane, 11: *n*-heptane, 12: 2,2,4-trimethylpentane, 13: 2,3,4-trimethylpentane, 14: 2,4 + 2,5-dimethylhexane, 15: 3-methylheptane, 16: *n*-octane; (d) Aliphatic H. C. (unsaturated)—1: *iso*-butylene + *cis*-butene-2 + *trans*-butene-2 + 1,3-butadiene, 2: 2-methylbutene-1, 3: 4-methylpentene-2 (*cis*, *trans*), 4: 4-methylpentene-1, 5: 2-methylpentene-1 + 2-ethylbutene-1, 6: hexene-1 + hexene-2 (*cis*, *trans*), 7: heptene-1, 8: heptene-2 (*cis*, *trans*) + heptene-3, 9: 2,4,4-trimethylpentene-2, 10: 2-ethylhexene-1, 11: octene-2, 12: octene-1; (e) RCOR—1: acetaldehyde, 2: propionaldehyde + acetone + acrolein, 3: *iso*-butyraldehyde, 4: *n*-butyraldehyde + 2-butanone, 5: *iso*-valeraldehyde, 6: 2 + 3-pentanone, 7: *n*-valeraldehyde, 8: 2-hexanone, 9: *n*-caproaldehyde, 10: 4-heptanone, 11: 3-heptanone, 12: 2-heptanone; (f) RCl—1: dichloromethane, 2: *iso*-propyl chloride + chloroform + vinylidene chloride, 3: 1,3-dichloropropane, 4: 1,2-dichloroethane, 5: 3-chloro-1-butene + 1,1,1-trichloroethane, 6: *iso* + *sec*-butylchloride + carbon tetrachloride + *trans*-1-chloro-2-butene, 7: *n*-butyl chloride, 8: 1,2-dichloropropane + trichloroethane, 9: 1,1,2-trichloroethane, 10: *iso*-amyl chloride, 11: 1,1,1,2-tetrachloroethane, 12: *n*-amyl chloride, 13: 1,1,2,2-tetrachloroethane, 14: tetrachloroethylene, 15: pentachloroethane; (g) Others—1: Methyl formate + vinyl acetate, 2: acrylonitrile + ethyl formate + methyl acetate + *tert*-butyl acetate, 3: *n*-propyl formate + ethyl acetate + *sec*-butyl acetate + methyl propionate, 4: *iso*-propyl acetate + methyl acrylate, 5: *iso*-propyl propionate, 6: methyl *iso*-butyrate, 7: *iso*-butyl formate, 8: *sec*-amylacetate, 9: methyl *n*-butyrate + *n*-propyl acetate + ethyl propionate, 10: ethyl acrylate, 11: *n*-butyl formate, 12: methyl methacrylate, 13: ethyl *iso*-butyrate + *iso*-propyl *iso*-butyrate, 14: *iso*-propyl *n*-butyrate, 15: methyl *iso*-valerate, 16: *iso*-butyl acetate, 17: ethyl *n*-butyrate + *iso*-amyl formate, 18: *n*-propyl propionate, 19: ethyl methacrylate + methyl *n*-valerate, 20: *n*-butyl acetate, 21: *n*-amyl formate, 22: *n*-propyl *iso*-butyrate, 23: ethyl *iso*-valerate, 24: *iso*-amyl acetate, 25: *iso*-butyl propionate, 26: *n*-butyl propionate + ethyl-*n*-valerate, 27: *n*-propyl *n*-butyrate, 28: *n*-amyl acetate, 29: *n*-hexyl formate; GC conditions are the same as condition (c) in Table 1.

て採取} 0.1 l を通過させた後, 1, 3, 17 時間経過後の回収率を調べた. これを Table 2 に示した. その結果, 回収率は約 90% 以上であったので, 試料採取後十数時間内に分析を終了すればよいことが分かった.

Table 2 Effect of standing times on recovery percentage of 4 lower fatty acids from precolumn

Compound	Recovery percentage (%)		
	After 1 h	After 3 h	After 17 h
<i>n</i> -Butyric acid	88.2	98.1	100
<i>iso</i> -Butyric acid	89.7	101	93.2
<i>n</i> -Valeric acid	91.0	90.6	87.0
<i>iso</i> -Valeric acid	98.8	101	88.3

The precolumn used was packed with 0.3% SP-1000+0.3% H₃PO₄ on Carbopack B (60/80 mesh). The precolumn size was 4 mm i.d.×18 cm (glass). The amounts of 4 lower fatty acids were as follows; *n*-butyric acid (143 ng), *iso*-butyric acid (143 ng), *n*-valeric acid (168 ng), *iso*-valeric acid (168 ng)

4 結果及び考察

4.1 標準物質及び都市空気のカロマトグラム

Fig. 2 (1) は SP 1000+リン酸 (担体カーボパック B) プレカラムを用いた標準物質 (9~10) ng のカロマトグラムであり, (2) は同じプレカラムを用いて都市空気 1 l を 2.3 の操作法で濃縮し, 分析したカロマトグラムである. (1), (2) の両カロマトグラムは同一感度で測定したものであるが, この都市空気中には 4 種の低級脂肪酸の約 10 ng 量の分析を妨害する成分は比較的小さいことが分かった. Fig. 1 及び 2 より明らかなように, *n*-及び *iso*-酪酸の間のピークはベンゼン, *n*-吉草酸の後のピークはトルエンであると推定される.

4.2 無臭室内の低級脂肪酸既知濃度の回収実験

2.2 及び 2.3 によって得られた約 (11~13) ppb の低級脂肪酸の無臭室内空気 1 l と空試験時の空気 1 l をそれぞれ濃縮して分析したカロマトグラムを Fig. 3 に示した. 空試験時のピークはやや大きい, 4 種の低級脂肪酸はこれらのピークの妨害を受けることなく測定できることが明らかになった. 定量値は 3.2 検量線から計算により求めた. Fig. 3 から明らかなように, この無臭室での 4 種の低級脂肪酸の回収実験における本法の検出限界濃度は, 空気濃縮量 1 l でそれぞれ約 1 ppb であると推定される.

Table 3 には 4 種の低級脂肪酸の実測データを示した. 6 回の繰り返し実験の再現性は変動係数 (2.9~11.3)% の範囲内にあり, ほぼ満足な再現性が得られ

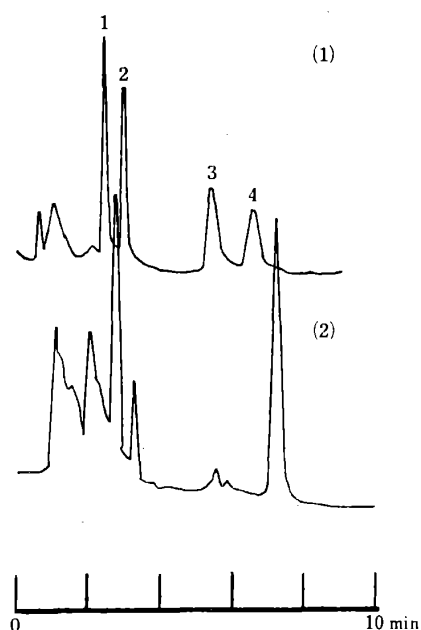


Fig. 2 Typical chromatograms of 4 standard lower fatty acids (1) and urban air (2)

(1) 4 standard lower fatty acids, peaks no.—1: *iso*-butyric acid (9 ng), 2: *n*-butyric acid (9 ng), 3: *iso*-valeric acid (10 ng), 4: *n*-valeric acid (10 ng); (2) Urban air (in the Nagoya area), concentration volume: 1 liter; Analytical column: 0.3% FFAP+0.3% H₃PO₄ on Carbopack B (60/80 mesh), 1.5 m×3 mm i.d., glass, 200°C, N₂ 65 ml/min; Precolumn: 0.3% SP-1000+0.3% H₃PO₄ on Carbopack B (60/80 mesh), 18 cm×4 mm i.d., glass, FID, range 8 (×0.01 V), sens. 10³ (×MΩ)

Table 3 Recovery test of 4 lower fatty acids from 10 m³ odor free room† (n=6)

Compounds	Concentration		Average recovery (%)	C. V.†† (%)
	Calc. (ppb)	Found (ppb)		
<i>n</i> -Butyric acid	13.3	7.8±0.8	58.6	10.3
<i>iso</i> -Butyric acid	13.4	10.6±1.2	79.1	11.3
<i>n</i> -Valeric acid	11.2	4.2±0.3	37.5	7.1
<i>iso</i> -Valeric acid	11.1	7.0±0.2	63.1	2.9

† 25°C, relative humidity 55%; †† Coefficient of variation

た. しかしながら, 計算値と実測値から求めた回収率 (実測値/計算値×100) は (37.5~79.1)% とやや低く, 回収率は沸点が上昇するにつれて低下した. これは既報¹⁵⁾のアルコールの場合と同様に, 気化した低級脂肪酸の一部が無臭室の壁面へ凝縮するためではないかと考えられる. 又, この無臭室内の臭気感覚からは明りょうな汗臭が感じられ, これらの低級脂肪酸のきゅう覚いき値が ppb レベルであることとよい一致を得た.

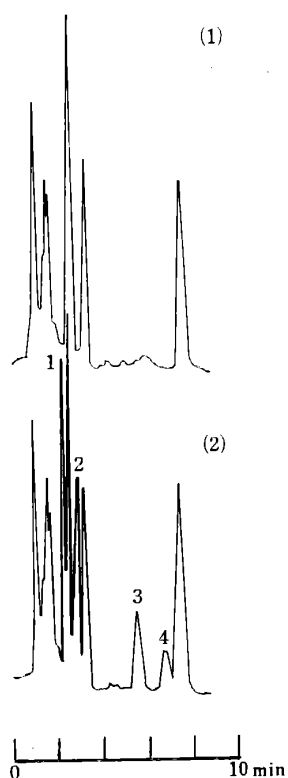


Fig. 3 Typical chromatograms of blank (1) and 4 lower fatty acids (2) containing in the 10 m³ odor free room using SP-1000+H₃PO₄ precolumn

(1) Blank, concentration volume : 1 liter; (2) 4 lower fatty acids containing air, concentration volume : 1 liter, peaks no.—1: *iso*-butyric acid (detected concentration 10.5 ppb), 2: *n*-butyric acid (detected concentration 7.2 ppb), 3: *iso*-valeric acid (detected concentration 6.8 ppb), 4: *n*-valeric acid (detected concentration 4.5 ppb); GC conditions are the same as Fig. 2.

5 結 論

カーボパック B に SP-1000 とリン酸を塗布した充てん剤を充てんしたプレカラム、及びカーボパック B に FFAP とリン酸を塗布した充てん剤を充てんしたメインカラムを用いるガスクロマトグラフ法により、無臭室内空气中に調製された ppb レベルの *n*-, *iso*-酪酸及び *n*-, *iso*-吉草酸の分析法を検討した。試料空気(1 l) は、室温で、真空ポンプ及びガスメーターを用いてプレカラムに吸引捕集後、これを 200°C に加熱して FID 付きガスクロマトグラフに導入し分析する。

本法によれば、10 m³ 無臭室内に調製された ppb レベルの 4 種の低級脂肪酸を先鋭なしかもテーリングのないピークとして完全に分離し、変動係数で約 11% 以下の繰り返し再現性で、精度よく測定することができた。

又、一般の都市空気中の各成分は 4 種の低級脂肪酸の分析を妨害しなかった。試料捕集操作を含めた 1 試料当たりの分析時間は約 15 分であり、無臭室内の低級脂肪酸の濃度を迅速に、かつ精度よく測定できるので、低級脂肪酸に関する種々のきゅう覚試験を正確に実施できると思われる。

しかし、未知試料の低級脂肪酸の分析については、本法のガスクロマトグラフ分析条件では低級脂肪酸に若干の炭化水素、エステルなどのピークが重複するので保持時間のみの同定では不十分である。

終わりに、本研究に対し種々御指導いただいた名城大学薬学部教授立松 晃先生並びに本研究に対して終始御援助と御助言をいただいた愛知県公害調査センター所長吉本健二博士に深謝します。

文 献

- 1) W. E. Burnett : *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 744 (1969).
- 2) 岡林南洋, 石黒智彦, 長谷川隆, 重田芳広 : 本誌, **25**, 436 (1976).
- 3) A. Yasuhara, K. Fuwa : *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **50**, 731 (1977).
- 4) 法律第 91 号 (昭和 46 年 6 月 1 日).
- 5) 昭和 47 年度環境庁委託研究“悪臭物質の測定に関する研究”昭和 48 年 3 月, 昭和 48 年度環境庁委託研究“悪臭物質の測定に関する研究”昭和 49 年 3 月, 昭和 50 年度環境庁委託研究“悪臭物質の測定等に関する研究”昭和 51 年 3 月, 昭和 51 年度環境庁委託研究“悪臭物質の測定等に関する研究報告書”昭和 52 年 3 月.
- 6) R. G. Ackman, L. D. Metcalfe : *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, Special Issue, Analysis of fatty acids and fatty acids esters; Part I, September, p. 397 (1975); part II, October, p. 453 (1975).
- 7) J. Krupčík, J. Hrivňák, J. Janák : *ibid.*, **14**, 4 (1976).
- 8) A. DiCorcia, D. Fritz, F. Bruner : *Anal. Chem.*, **42**, 1500 (1970).
- 9) A. DiCorcia, F. Bruner : *ibid.*, **43**, 1634 (1971).
- 10) A. DiCorcia : *ibid.*, **45**, 492 (1973).
- 11) A. DiCorcia, R. Samperi : *ibid.*, **46**, 140 (1974).
- 12) S. P. Cram, R. S. Juvet, Jr. : *ibid.*, **48**, 411R (1976).
- 13) S. K. Pierce, H. L. Gearhart, D. Payne-Bose : *Talanta*, **24**, 473 (1977).
- 14) Y. Hoshika : *J. Chromatogr.*, **144**, 181 (1977).
- 15) 星加安之 : 本誌, **26**, 577 (1977).
- 16) P. G. Robinson : *J. Chromatogr.*, **74**, 13 (1972).

☆

Gas chromatographic determination of traces of *n*-, *iso*-butyric and *n*-, *iso*-valeric acids in air using precolumn. Yasuyuki HOSHIOKA (Aichi Environmental Research Center, 7-6, Nagare, Tsuji-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi)

The gas chromatographic determination of the traces of *n*-, *iso*-butyric and *n*-, *iso*-valeric acids in air at ppb

level was performed using a precolumn. The chromatographic conditions were as follows: main analytical column packing, 0.3% FFAP+0.3% H_3PO_4 on Carbowack B (60/80 mesh); column size, 1.5 m $\times$ 3 mm i.d., glass; column temperature, 200°C; carrier gas, nitrogen flow rate, 65 ml/min. The four fatty acids were separated within 8 min without tailing. The precolumn packing, 0.3% SP-1000+0.3% H_3PO_4 on Carbowack B (60/80 mesh); column size, 18 cm $\times$ 4 mm i.d., glass. The trapping was operated at room temperature (about 20°C) and the temperature was elevated to 200°C in 24 s. The acids were detected with a flame ionization detector (FID). The coefficient of variation of the retention times and the peak areas (as the counts of digital integrator) of (9~1000) ng of the four fatty acids in this method were less than 3.8% and 9.7%, respectively. The linear relationship was obtained between the peak areas and the amounts

of four fatty acids over the range (2~4000) ng. The minimal detectable quantity of the four lower fatty acids was about 0.5 ng. The present method was applied to the determination of known concentrations {about (11~13) ppb} of the four lower fatty acids in 10 m³ odor free room. The coefficient of variation of the determination was less than 11%.

(Received May 28, 1977)

Keywords

Air analysis
Butyric acid
Gas chromatography
Lower fatty acid
Precolumn trapping method
Valeric acid

銅(II)キレート-ジエチルジチオカルバミン酸配位子交換抽出による水中の強キレート剤の吸光光度定量

佐々木 与志実*

(1977 年 11 月 24 日受理)

水中の強キレート剤は、pH 10 で当量の酸化銅(II) の沈殿を可溶化する。遠心分離後、上澄液を分取し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (NaDDTC) を加えると、配位子交換により $Cu(DDTC)_2$ を生じ、四塩化炭素に抽出される。抽出相の吸光度を 436nm で測定して、河川水や排水中の強キレート剤の間接定量を行った。この方法では、試料水中の強キレート剤の含量が求められる。実際の試料中では、強キレート剤の種類が不明なことが多いので、これと当量の銅(II) の量で表示することを提案する。

1 緒 言

近年、水中の微量の重金属の存在に関心が持たれ、天然水や排水中の重金属が広い範囲にわたって調べられた。この場合、重金属の量が溶解度に基づいて予想される値より高い場合が多い。水中にキレート剤が共存すると、重金属イオンの沈殿は妨げられ、更に重金属沈殿物を溶解する。又金属表面の腐食を増加させ、金属の酸化数に影響を及ぼす。水中生物にも影響を与えるであろう。

合成洗剤には、ビルダーとしてトリポリリン酸ナトリ

* 福井工業高等専門学校：福井県鯖江市下司町

ウム (STP) が多量に含まれているが、これが湖水や海水の富栄養化の原因となり、臭い水¹⁾²⁾ や赤潮の原因となっている。STP の代わりにニトリロ三酢酸 (NTA) を使用している国³⁾ もあるので、今後、合成洗剤に加えられる可能性もある。更に現在、油脂やバターなどに防腐剤の助剤⁴⁾ として、農薬や医薬には、金属イオン封鎖剤⁵⁾ として EDTA などが加えられている。これらは、いずれ排水中に現れると思われる。又動植物の腐敗によって、フルボ酸、フミン酸、アミノ酸などを生成する。これらもキレート剤であり水中に現れる。従って、これらの定量が重要になると思われる。しかし、これらのキレート剤を定量した例は少なく、粒状洗剤中の NTA