

diethyldithiocarbamate (Ag-DDTC), this base has preferably used, despite of the low sensitivity. In this paper, the use of cinchonidine, as 0.1% chloroform solution containing 0.25% Ag-DDTC, was proposed from our study on various organic bases, because of less odor and relatively high sensitivity. The apparent molar extinction coefficient of the colored species is $1.56 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at 510 nm, which is higher than that with brucine and is somewhat lower than that with pyridine. The color developed is stable at least for an hour at room temperature. Amounts of arsenic up to 20 μg are determined by measuring the absorbance at 510 nm and by using a linear calibration curve with good reproducibility, the coefficient of variation being 2% at 10 μg level. Cinchonine can also be used as an alternative base.

(Received Mar. 22, 1979)

Keywords

Arsenic
Cinchonidine
Cinchonine
Organic base
Silver-diethyldithiocarbamate method
Spectrophotometry

Tenax-GC 濃縮管を用いたガスクロマトグラフィーによる大気中の極微量スチレンの定性

星 加 安 之*

(1979 年 5 月 14 日受理)

1 緒 言

大気中 ppm レベルのスチレンの分析法は、これまでに幾つかの方法が報告^{1)~5)}されているが、都市大気中⁶⁾、炭化水素燃料又は排気ガス中⁶⁾、各種樹脂工場⁶⁾などからの極微量のスチレンは主にガスクロマトグラフィーにより測定されている。又、濃縮はカーボンブラック⁶⁾、ポラパック Q⁹⁾を用いる常温吸着により主に行われている。

最近、我が国では悪臭物質の一つとしてスチレンが工

場敷地境界線上で規制され、液体酸素を用いる低温濃縮法又は Tenax-GC を用いる常温吸着法を前処理とした水素炎イオン化型検出器 (FID と略記) 付きガスクロマトグラフで測定されている¹⁰⁾。これらの方法は濃縮法及び検出法ともに非選択的であるが、キシレン、プロピルベンゼン、ノナン、デカンなどとスチレンの分離に高分離能を有する分離カラム (SP-1200+Bentone 34)¹¹⁾を用いること、ガソリン中や環境大気中などに含まれるスチレンは極めて微量であること、更にスチレンのきゆう覚いき値が比較的高いことなどから発生源を限定して現場調査を行う方法としては優れている。しかしながら、多くの現場調査の結果からは、化学工場や食品関連工場付近の大気中にもスチレンの存在が認められる場合もあり、多くの悪臭発生源からのスチレンの分析に際して利用できる、簡便で、濃縮と同時に定性分析の可能な方法の開発はピークの誤認を避けるうえからも必要であると考えられる。そこで、約 190 物質の保持時間を求めた結果、酪酸イソブチル、ギ酸ヘキシル、メタクリル酸イソブチル、カプロン酸メチル、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンの 6 物質がスチレンのピークに重複することが分かった。エステル類は、Tenax-GC 濃縮管の中にアルカリを含む反応管 (アルカリ反応管と略記) を通過することにより完全に消失し、相当するアルコールとカルボン酸に分解する。カルボニル化合物は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン試薬を充てんした反応管 (2,4-DNP 反応管と略記) を通過することにより完全に消失する。一方、スチレンはこれらの反応管を定量的に通過することが明らかになったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

既報⁷⁾と同じものを用いた。

2.2 濃縮管及び反応管

Tenax-GC 濃縮管は既報¹²⁾と同じものを用いた。アルカリ反応管は Tenax-GC 濃縮管 (長さ 18cm, 内径 4mm, ガラス製) と同じ形状のものに 60/80 メッシュの Tenax-GC を先端側に 8cm の長さに充てんし、その後方に {(2~20)%} NaOH on Shimalite W (AW) 60/80 メッシュ を 8cm の長さに充てんして作製した。窒素 (170 ml/min) を流しながら 250°C で 2 時間エージングを行い、更に使用直前に窒素を流しながら 220°C で 5 分間 エージングを行ってから使用した。2,4-DNP 反応管は、2,4-DNP 0.1 g とガラスビーズ 5 g (30/60 メッシュ) を十分混合した後、6cm, 内径 5mm のガ

* 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

ラス管に充てんし、室温で窒素を2時間流した後、シリコンゴムセンで外気と断した。

2,4-DNP 反応管の使用に当たっては、Tenax-GC 濃縮管の前部に置いて用いた。

Tenax-GC 濃縮管及びアルカリ反応管は、室温から200°Cまで24秒間で加熱昇温し、200°Cに30秒間保って捕集試料をガスクロマトグラフに導入した。

3 結果及び考察

3.1 保持時間

Fig. 1 にはスチレンを含む約190物質の直接導入法による保持時間のデータを示した。この結果、スチレンのピークには酪酸イソブチル、ギ酸ヘキシル、メタクリル酸イソブチル、カプロン酸メチル、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンの6物質がそれぞれ重複することが分かった。

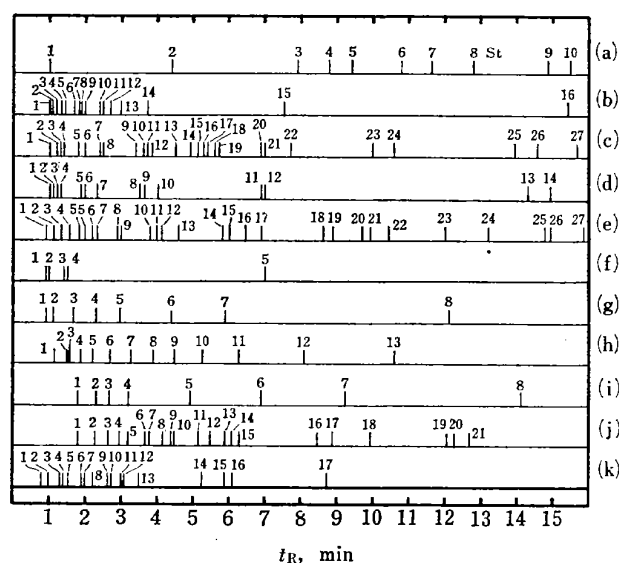


Fig. 1 Retention times data using the direct injection method

(a) 1: benzene, 2: toluene, 3: ethylbenzene, 4: *p*-xylene, 5: *m*-xylene, 6: *o*-xylene, 7: isopropylbenzene, 8: styrene (st), 9: propylbenzene, 10: allylbenzene; (b) 1: 2,2-dimethylbutane, 2: 2-methylpentane + 2,3-dimethylbutane, 3: 3-methylpentane, 4: hexane, 5: 2,4-dimethylpentane, 6: cyclohexane, 7: 3-methylhexane + 2,3-dimethylpentane, 8: 2,2,4-trimethylpentane + isooctane, 9: heptane, 10: 2,4 + 2,5-dimethylhexane, 11: methylcyclohexane, 12: 2,3,4-trimethylpentane, 13: 3-methylheptane, 14: octane, 15: nonane, 16: decane; (c) 1: methanol, 2: ethanol, 3: 2-propanol, 4: 2-methyl-2-propanol, 5: 1-propanol, 6: 2-butanol, 7: 2-methyl-2-butanol, 8: 2-methyl-1-propanol, 9: 1-butanol, 10: 3-pentanol, 11: 2-pentanol, 12: methyl cellosolve, 13: 3,3-dimethyl-2-butanol, 14: 3-methyl-3-pentanol, 15: 2-methyl-1-butanol, 16: 3-methyl-1-butanol, 17: cellosolve, 18: 2-methyl-3-pentanol, 19: 4-methyl-2-pentanol, 20: 1-pentanol, 21: 3-hexanol, 22: 2-hexanol, 23: 2-methyl-1-pentanol, 24: 2-ethyl-1-butanol, 25: 2,2-dimethyl-1-pentanol, 26: 1-hexanol, 27: 2-heptanol; (d) 1: isoprene, 2: 4-methylpentene-1 + 4-methylpentene-2 (*cis*, *trans*), 3: hexene-1 + 2-methylpentene-1, 4: hexene-2 (*cis*, *trans*) + 2-ethylbutene-1, 5: heptene-1 + heptene-3, 6: heptene-2 (*cis*, *trans*), 7: 2,4,4-trimethylpentene-1 + 2,4,4-trimethylheptene-2, 8: 2-ethylhexene-1, 9: octene-1, 10: octene-2, 11: nonene-4 (*cis*, *trans*), 12: nonene-1, 13: β -pinene, 14: decene-1; (e) 1: acetaldehyde,

2: propionaldehyde, 3: acetone + isobutyraldehyde + acrolein, 4: butyraldehyde, 5: 2-butanone, 5': diacetyl, 6: isovaleraldehyde, 7: 3-methyl-2-butanone, 8: valeraldehyde + crotonaldehyde + 3,3-dimethyl-2-butanone + 3-pentanone, 9: 2-pentanone, 10: 2-methyl-3-pentanone, 11: 4-methyl-2-pentanone, 12: 3-methyl-2-pentanone, 13: 2,2-dimethyl-3-pentanone, 14: capronaldehyde, 15: 2-hexanone, 16: cyclopentanone, 17: 4-methyl-3-pentene-2-on, 18: 4-methyl-2-hexanone, 19: 4-heptanone, 20: 5-methyl-2-hexanone, 21: acetylacetone, 22: 3-heptanone, 23: 2-heptanone, 24: cyclohexanone, 25: 5-methyl-3-heptanone, 26: 3-octanone, 27: 3-methyl-2-heptanone + 2,6-dimethyl-4-heptanone; (f) 1: ethyl ether, 2: furan, 3: trimethylene oxide, 4: 2-methylfuran, 5: butyl ether; (g) 1: methyl formate, 2: ethyl formate, 3: propyl formate + allyl formate, 4: isobutyl formate, 5: butyl formate, 6: isoamyl formate, 7: amyl formate, 8: hexyl formate; (h) 1: methyl acetate, 2: vinyl acetate, 3: ethyl acetate, 4: isopropyl acetate, 5: *tert*-butyl acetate, 6: propyl acetate + allyl acetate, 7: *sec*-butyl acetate, 8: isobutyl acetate, 9: *tert*-amyl acetate, 10: butyl acetate, 11: *sec*-amyl acetate, 12: isoamyl acetate, 13: amyl acetate; (i) 1: methyl propionate, 2: vinyl propionate, 3: ethyl propionate, 4: isopropyl propionate, 5: propyl propionate, 6: isobutyl propionate, 7: butyl propionate, 8: isoamyl propionate; (j) 1: methyl acrylate, 2: methyl isobutyrate, 3: ethyl acrylate, 4: methyl methacrylate + methyl butyrate, 5: ethyl isobutyrate, 6: isopropyl isobutyrate, 7: vinyl butyrate, 8: methyl isovalerate, 9: ethyl methacrylate, 10: ethyl butyrate, 11: isopropyl methacrylate, 12: isopropyl butyrate, 13: propyl isobutyrate, 14: methyl valerate, 15: ethyl isovalerate + *tert*-butyl methacrylate, 16: propyl butyrate, 17: ethyl valerate, 18: butyl acrylate, 19: isobutyl methacrylate, 20: isobutyl butyrate, 21: methyl hexanoate; (k) 1: vinyl chloride, 2: propyl chloride, 3: methylene chloride, 4: 3-chloro-1-butene, 5: isobutyl chloride + *sec*-butyl chloride + ethylidene chloride, 6: 1,1,1-trichloroethane + butyl chloride + chloroform + acrylonitrile, 7: methacrylonitrile, 8: *trans*-1-chloro-2-butene, 9: 1,2-dichloroethane, 10: isoamyl chloride + trichloroethane + propionitrile, 11: acetonitrile, 12: 1,2-dichloropropane, 13: amyl chloride + crotononitrile, 14: tetrachloroethylene, 15: 1,3-dichloropropane, 16: 1,1,2-trichloroethane, 17: 1,1,1,2-tetrachloroethane; Apparatus: Shimadzu Model GC5AP5FFpT; Column conditions: 5% SP-1200 + 1.75% Bentone 34 on Chromosorb W (AW, DMCS) 80/100 mesh, 3 m $\times$ 3 mm i.d. glass, 80°C, N₂ 50 ml/min, FID

3.2 アルカリ含量とエステル類の回収率

Fig. 2 にはアルカリ反応管のアルカリ含量とこれを通した各種エステルの回収率の関係を示した。(2~5)%の含量ではエステル類の消失は完全ではなく、10%以上のアルカリ含量で定量的にピークが消失し、相当するアルコールのピークが出現した。一方、Table 1 に示し

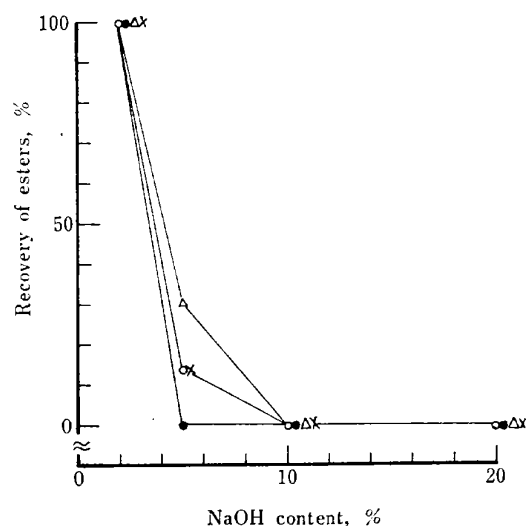


Fig. 2 Recovery percentage of four esters vs. alkaline (NaOH) content percentage in alkaline reaction precolumn

○ Represents isobutyl butyrate; ● Represents hexyl formate; △ Represents isobutyl methacrylate, × Represents methyl hexanoate; The sample gas was prepared by evaporating each reagents (2 μ l) in 1 liter dilution flask occupied with nitrogen gas. The sample volume injected was 0.5 ml of the each sample gases.

Table 1 Peak area of styrene, 2-heptanone and cyclohexanone with Tenax-GC, alkaline plus Tenax-GC precolumns

	Styrene	2-Heptanone	Cyclohexanone
Tenax-GC only ^{a)}	240 mm ²	157	132
2% NaOH ^{b)}	250	152	135
5% NaOH ^{c)}	240	170	140
10% NaOH ^{d)}	240	160	127
20% NaOH ^{e)}	240	165	127

a) Tenax-GC 60/80 mesh, 16 cm $\times$ 4 mm i.d., glass; b) 2% NaOH on Shimalite W(AW) 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass plus Tenax-GC 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass; c) 5% NaOH on Shimalite W(AW) 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass plus Tenax-GC 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass; d) 10% NaOH on Shimalite W(AW) 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass plus Tenax-GC 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass; e) 20% NaOH on Shimalite W(AW) 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass plus Tenax-GC 60/80 mesh, 8 cm $\times$ 4 mm i.d., glass; The peak area of each peaks was estimated with GC sensitivity (16 $\times$ 0.01 V); 10² ($\times$ M Ω) of FID The sample gas was prepared by evaporating each reagents (2 μ l) in 1 l dilution flask occupied with nitrogen The sample volume injected was 0.5 ml of the sample gas.

たようにスチレンやカルボニル化合物は、いずれもこれらのアルカリ反応管を定量的に通過した。

3.3 2,4-DNP 反応管通過後のクロマトグラム

Fig. 3 はスチレン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンの Tenax-GC 濃縮管と 2,4-DNP 反応管を通過した後のクロマトグラムを示した。用いた試料は、各試薬(液体) 2 μ l を窒素を充てんした 1 l ガラスびんに添加して気化させて得たガスであり、このうち 0.5 ml を 2,4-DNP 反応管又は Tenax-GC 濃縮管に添加した。2,4-DNP 反応管に添加した場合は窒素 (170 ml/min) を 1 分間流してから Tenax-GC 濃縮管と切り離し、加熱導入操作を行った。Fig. 3 から明らかなように、二つのカルボニル化合物は完全に消失するが、2,4-DNP 反応管を通過した後のスチレンのピーク面積は

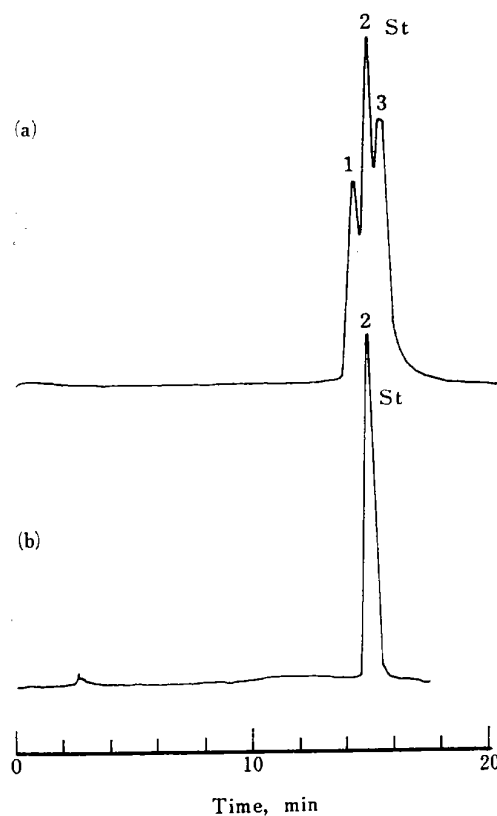


Fig. 3 Typical gas chromatograms of styrene (2), 2-heptanone (1) and cyclohexanone (3) using Tenax-GC precolumn, and 2,4-DNP reaction precolumn

(a) Tenax-GC precolumn (60/80 mesh, 16 cm $\times$ 4 mm i.d.); (b) 2,4-DNP reaction precolumn (2% 2,4-DNP on glass beads 30/60 mesh, 6 cm $\times$ 5 mm i.d. + Tenax-GC 60/80 mesh 16 cm $\times$ 4 mm i.d.); The sample gas was prepared by evaporating each reagents (2 μ l) in 1 liter dilution flask occupied with nitrogen. The sample volume injected was 0.5 ml of the each sample gases. GC conditions are the same as Fig. 1.

230 mm² であり、ほぼ定量的に回収される。2,4-DNP の代わりにペンタフルオロフェニルヒドラジン¹³⁾を用いた場合もカルボニル化合物は完全に消失するが、この試薬からは多量のベンゼンのピークが生じたので適当でなかった。

終わりに、本研究に助言をいただき、かつ発表を許可され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。

(1978 年 9 月、大気汚染学会において一部発表)

文 献

- 1) D. W. Fassett, D. D. Irish, F. A. Patty, Ed.: *"Industrial Hygiene and Toxicology"*, Vol. II, Toxicology, 2nd Ed., p. 1229 (1962), (Interscience, New York).
- 2) L. Fishbein: *"Chromatography of Environmental Hazards"*, Vol. II, Metals, Gaseous and Industrial Pollutants, p. 455 (1973), (Elsevier, Amsterdam).
- 3) H. Kirsch: *Z. Gesamte Hyg. Ihre Grenzgeb.*, **18**, 925 (1972).
- 4) G. I. Smirnova, V. V. Maltsev, V. K. Komlev, V. A. Plakhov, V. Yu. Gvildis: *Gig. Sanit.*, **37**, 58 (1972).
- 5) Analytical Guides, ACGIH-TLV 1969, Styrene monomer, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **33**, 122 (1972).
- 6) A. Raymond, G. Guiochon: *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 143 (1974).
- 7) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **136**, 95 (1977).
- 8) 長谷川隆, 重田芳廣: 日環セ所報, **No. 4**, p. 91 (1977).
- 9) E. Spinner: *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 181 (1975).
- 10) 環境庁告示第 47 号 (1976).
- 11) D. M. Ottenstein, D. A. Bartley, W. R. Supina: *Anal. Chem.*, **46**, 2225 (1974).
- 12) Y. Hoshika: *J. Chromatogr.*, **144**, 181 (1977).
- 13) Y. Hoshika, G. Muto: *J. Chromatogr.*, **152**,

224 (1978).

☆

Gas chromatographic identification of trace styrene in air using Tenax-GC precolumn.

Yasuyuki HOSHIKA (Aichi Environmental Research Center, 7-6, Nagare, Tsuji-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi)

A gas chromatographic identification of trace styrene in air was investigated using Tenax-GC precolumn (60/80 mesh, 16 cm × 4 mm i.d., glass), alkaline reaction precolumn (10% NaOH on Shimalite W, AW, 60/80 mesh, 8 cm × 4 mm i.d., glass plus Tenax-GC 60/80 mesh, 8 cm × 4 mm i.d., glass) and 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNP) reaction precolumn (2% 2,4-DNP on glass beads 30/60 mesh, 6 cm × 5 mm i.d., glass plus Tenax-GC 60/80 mesh, 16 cm × 4 mm i.d., glass). The peaks of styrene, isobutyl butyrate, hexyl formate, isobutyl methacrylate, methyl hexanoate, 2-heptanone and cyclohexanone overlapped, in the following analytical gas chromatographic conditions; stationary phase, SP-1200 + Bentone 34 (5% + 1.75%); support, Chromosorb W, AW, DMCS 80/100 mesh; glass column, 3 m × 3 mm i.d., glass; column temperature, 80°C; carrier gas (nitrogen) flow-rate, 50 ml/min. The peaks of esters have disappeared completely due to the formation of the corresponding alcohols and acids by using the alkaline reaction precolumn, whereas the peaks of carbonyl compounds have also disappeared completely using the 2,4-DNP reaction precolumn, however the styrene passed through quantitatively these reaction precolumns.

(Received May 14, 1979)

Keywords

Gas chromatography
Identification method
Styrene
Tenax-GC precolumn