

となりサンプリング条件を規定する問題が残った。しかし、規定したサンプリング条件ではタバコ分析への本法の利用が可能であり、又その他の微量ホルムアルデヒドの定量にも利用が期待できる。

終わりに、本研究は文部省科学研究費による援助を得て行ったものであり、又けい光スペクトルの測定を本学部橋 正樹助手にお願いした。併せて厚く感謝します。

文 献

- 1) JIS L 1041 (1960).
- 2) 日本薬学会編: “衛生試験法注解”, p. 80 (1980), (金原出版).
- 3) A. Hantrsch: *Ann. Chem.*, **251**, 1 (1882).
- 4) M. Pesez, J. Bartos: *Talanta*, **14**, 1097 (1967).
- 5) T. Nash: *Biochem. J.*, **55**, 416 (1953).

☆

High performance liquid chromatography using a fluorometric detector for the trace amounts of formaldehyde. Yoshihito SUZUKI and Kazue TANI (Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi)

Determination of trace amounts of formaldehyde was investigated. Formaldehyde reacted with ethyl acetoacetate and ammonia to give 3,5-dicarbethoxy-1,4-dihydrolutidine. The solution diluted of its

compound was appeared strongly fluorescence in the blue, thus enabling the fluorometric determination of formaldehyde. But other aliphatic aldehydes obtained lutidine derivatives by the similar manner as above, which were given to correspondent fluorescence. Therefore in the presence of other aliphatic aldehydes, for determination of trace amounts of formaldehyde, it was necessary to separate their compounds. The separation of lutidine derivatives was completely achieved on a column packed with Hitachi gel #3011 (4.0 mm i.d., 25 cm length) by methanol containing 20%-water eluent. Consequently, trace amounts of formaldehyde could be fluorometric determined by high performance liquid chromatography even in the presence of other aliphatic aldehydes. In this paper, this method was applied to the determination of formaldehyde in cigarette smoke. As a result of this method, about 20×10^{-6} g of formaldehyde were found in cigarette smoke.

(Received July 18, 1980)

Keywords

Cigarette smoke

Fluorometric detection

Formaldehyde

High performance liquid chromatography

Lutidine derivatives

ガスクロマトグラフィーによる含窒素化合物の測定

——TENAX-GC 捕集-化学発光窒素検出器ガスクロマト

グラフィーによる大気中のトリメチルアミンの定量——

柏平 伸幸[®], 桐田久和子, 渡部 欣愛*, 田中 一好**

(1980 年 7 月 19 日受理)

TENAX-GC 捕集管による常温捕集法と窒素化合物に選択的でかつ感度のよい化学発光窒素検出器付きガスクロマトグラフ法 (CLD-GC) により大気中の微量なトリメチルアミンの測定法を開発した。

TENAX-GC 捕集管のトリメチルアミンに対する捕集効率は 20 °C 前後の捕集温度ではほぼ (90~100)% であり、ガスクロマトグラフへの加熱追い出しも定量的であった。又、捕集管に捕集したトリメチルアミンの保持率も 6 時間程度では変化がなかった。CLD-GC 法では、他の炭化水素からの妨害がないため、数 l の大気試料を直接捕集することによって数 ppb レベルのトリメチルアミンを定量することができた。

* 環境庁公害研修所: 埼玉県所沢市所沢 526

** 関東学院大学工学部: 神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834

1 緒 言

悪臭物質の一つであるトリメチルアミンの測定は現在悪臭防止法で指定された方法²⁾を用いて行われているが、炭化水素類の妨害を取り除くためトリメチルアミンを一度酸性ろ紙上に捕集後、アルカリで分解し、液体酸素トラップ中で濃縮、次いでガスクロマトグラフに加熱導入して定量している。ろ紙捕集の代わりに 0.1 N 硫酸による溶液吸収法による捕集法も報告されている³⁾。又、液体酸素トラップによる濃縮の代わりにアルカリ化シリカビーズに濃縮しガスクロマトグラフへ直接加熱導入する方法も採用されている⁴⁾。しかし、これらの方法では捕集、アルカリ分解、濃縮、加熱導入と前操作が複雑であり、かつブチルアミンなどの比較的沸点の高いものでは、アルカリ分解の回収率が不十分という欠点がある。最近、酒石酸塗布ガラスビーズに直接捕集後、アンモニアによってガスクロマトグラフに注入する方法が報告されている⁵⁾。

著者らは既報¹⁾で CLD-GC の開発とその窒素化合物に対する選択性及び高感度性について報告した。本報では CLD-GC 法が炭化水素の妨害がないことに注目し、トリメチルアミンの TENAX-GC 捕集管による常温捕集法と CLD-GC 法による測定法について検討し、数 1 の大気試料の採気で数 ppb レベルのトリメチルアミンを定量できたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

トリメチルアミン標準溶液：和光純薬製試薬特級の 30% 水溶液をエタノールで希釈後、ブランスウィック試液を指示薬として用いる 0.1 N 塩酸で滴定してその濃度を決定した。使用に際してエタノールで適宜希釈して標準溶液とした。

トリメチルアミン標準ガス：トリメチルアミン (30% 水溶液) の 5 μ l を脱気した 1 l 真空びんに採り気化した後、窒素で希釈した。真空びん中の気体 (1~2) ml をガスタイトシリンジを用いて直接ガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラム上のピーク面積をあらかじめトリメチルアミン標準溶液により作成した検量線と比較してトリメチルアミンの量を求め、その濃度を計算した。この標準ガスの濃度の経時変化を調べたが、十数時間の間での濃度変化はほとんどなく標準ガスとして十分使用できることが分かった。ガス濃度は毎日測定した。

2.2 器 具

ガスクロマトグラフ：島津 4BM 型及び日立 163 型に CLD を取り付けて使用した。CLD は内径約 6 mm、長さ (10~20) cm の石英管に白金網を充てんし、電気炉

で 950°C に加熱した試料分解部と分解管で生成した一酸化窒素を測定する化学発光式窒素氧化物計 (Bendix Model 8101-C) より成っている。日立 163 型ガスクロマトグラフに使用した CLD 用石英分解管を Fig. 1 に示した。この石英管はガスクロマトグラフの FPD 用出口に連結し、管の他端は窒素氧化物計の採気口に接続した。

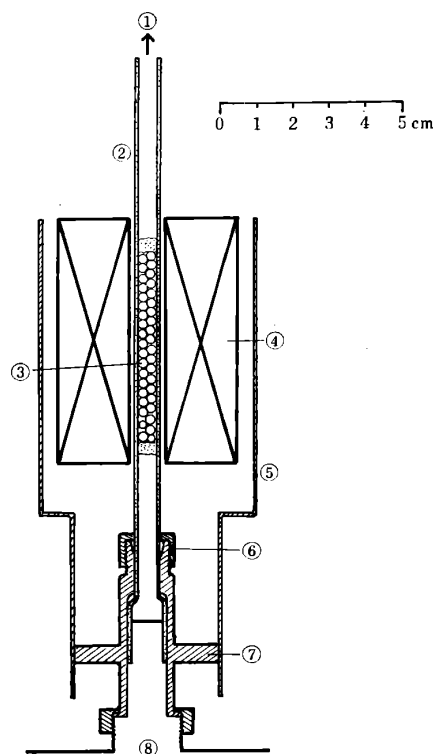


Fig. 1 A cross-sectional view of a pyrolyser for CLD attached to Hitachi 163 GC

① Chemiluminescent nitrogen oxide analyzer; ② Quartz tube; ③ Pt net; ④ Furnace; ⑤ Thermal shield; ⑥ Swage lock (3/8""); ⑦ Holder; ⑧ GC

分離カラム：ガラス管 (内径 3 mm、長さ 3 m) に 5% スクワラン+2% 水酸化カリウム/クロモゾルブ 104 {(80~100) mesh} を充てんした。

TENAX-GC 捕集管：悪臭物質の測定法⁶⁾に規定されたスチレン用の捕集管 (内径 6 mm×長さ 18 cm) に TENAX-GC 約 0.6 g を充てんし窒素を流しながら 250 °C で数時間空焼きした。

フリット付きバブラー付き吸収びん：悪臭物質の測定法⁷⁾でのアセトアルデヒド用の吸収びんを使用した。

アミン分解装置：島津製アミン分解びんを使用した。

2.3 分析操作

分離条件：カラム温度 130 °C、キャリアーガス 窒素流量 50 ml/min、CLD 採気量 200 ml/min。

捕集及び分析操作：空焼きした捕集管に試料大気数 1

を (0.5~1) l/min で通気させてトリメチルアミンを捕集後, 捕集管をガスクロマトグラフの流路内にセットし, 200 °C で加熱追い出しにより ガスクロマトグラフに導入してトリメチルアミンを分離定量した。

3 結 果

3.1 捕集法の検討

ガスクロマトグラフによりトリメチルアミンを分析するとき, 水素炎イオン化検出器 (FID) では炭化水素が妨害する。しかし, CLD は炭化水素に感応しないため, 直接, 大気試料の濃縮, 定量が可能と考えられる。トリメチルアミンの捕集法を検討するため, アミン類, 硫黄化合物, その他の試薬や溶液の保存されている冷蔵庫内の空気を直接, 濃縮管に低温捕集 (液体酸素トラップ) 後, FID-GC と CLD-GC でそれぞれ測定した。

FID-GC のガスクロマトグラムには予想どおりに種類の炭化水素からの大きなピークが存在した。一方, CLD-GC については FID-GC で観測された炭化水素のピークとは異なるが一つの大きなピークを得た。GC-MS を用いて調べた結果, CLD-GC でのピークは低温トラップで濃縮された水分に由来するものであることが分かった。相対湿度 80 %, 温度 15 °C として計算すると数十 mg 以上の水分がガスクロマトグラフに注入されたことになる。実際, 数十 μ l の水をガスクロマトグラフに注入すると同じような大きなピークが得られた。この濃縮管の前に水酸化カリウム充てんの乾燥管を取り付けるとこの水分量はかなり減少した。アルカリ化ポラシル捕集管⁴⁾を用いて室内大気を捕集した場合にも低温濃縮の場合と同様に水分のピークが見られた。TENAX-GC 捕集管による常温捕集後, CLD-GC 及び FID-GC で測定した場合, 前者では水分のピークはほとんどなく, 又炭化水素の妨害も受けなかった (Fig. 2)。一方, 後者では, 低温濃縮法に比べて炭化水素のピークは非常に小さくなったが, トリメチルアミンとジメチルアミンのピーク付近にかなり大きなピークが得られた。しかし, 保持時間及び硫酸捕集-FID-GC の測定結果から, これらのピークは他の炭化水素によることが分かった。

これまでの検討結果を基に, 以後は CLD-GC を用いる TENAX-GC 捕集管によるトリメチルアミンの常温捕集法について検討した。まず, TENAX-GC 捕集管のトリメチルアミンに対する捕集力を調べるため, ガスクロマトグラフの流路内に捕集管をセットし, 真空びん中のトリメチルアミンの一定量を注入した。2 l の窒素の通過によってもトリメチルアミンのピークは観測されず捕集管に保持された。次いで, この捕集管を 200 °C

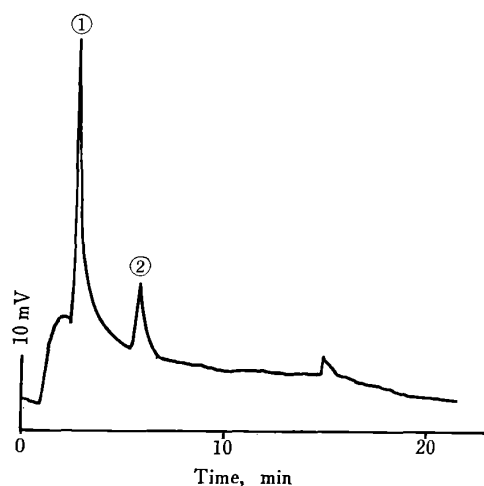


Fig. 2 Gas chromatogram for 6 l of a freezer's air with TENAX-GC preconcentration-CLD-GC

① NH_3 ; ② TMA; GC condition—Column : glass 2 m $\times$ 3 mm i.d., packed with 5 % Squalane+2 % KOH/Chromosorb 104[(80~100) mesh], column temp. : 120 °C, detector temp. : 150 °C, carrier gas : N_2 , 60 ml/min, detector gas : O_2 , 140 ml/min, detector range : 1 ppm f.s., recorder range : 10 mV f.s.

で加熱しガスクロマトグラフに導入した結果, 直接ガスクロマトグラフにガスを注入したときと同程度のピークが得られ, 加熱導入は定量的である。又, アルカリ処理をしなくてもピークのテーリングはなかった。捕集管の温度を変えて加熱追い出しの最適温度を調べた。加熱温度が 80 °C 以上では, トリメチルアミンの追い出しはほぼ 100 % 近いが, 温度が低くなるにつれてピークの保持時間は徐々に遅くなり, かつピーク幅がしだいに広がって定量が難しくなった (Fig. 3)。従って, 加熱追い出し温度は 150 °C 以上で行う必要がある。

3.2 通気量及び採気速度の影響

大気中の微量ガスの採取に当たって試料の採気量は捕集管の保持容量に関係があるため特に低濃度試料では重要である。TENAX-GC 捕集管にトリメチルアミンの標準ガス (~200 ppm) の 1 ml を注入し, 窒素を通気させて捕集管内での保持率について検討した。その結果, Fig. 4 に示すように 20 °C においては 5 l の窒素を流しても 90 % 以上のトリメチルアミンは保持された。実際の大気試料では, 一般にトリメチルアミンは一定濃度のものが連続的に吸引されるわけではないが, ある程度断続的に次々と捕集管に入ってくるので, はじめのほうで捕集されたものが 10 % 程度捕集管を通過しても全体の捕集効率は本結果より高くなると考えられる。

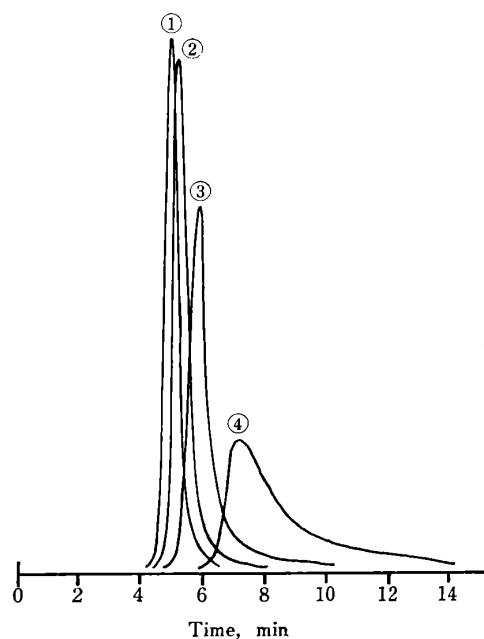


Fig. 3 Effect of temperature for thermal desorption of TMA from TENAX-GC collection tube

Temp.: ① 250 °C, ② 150 °C, ③ 100 °C, ④ 80 °C

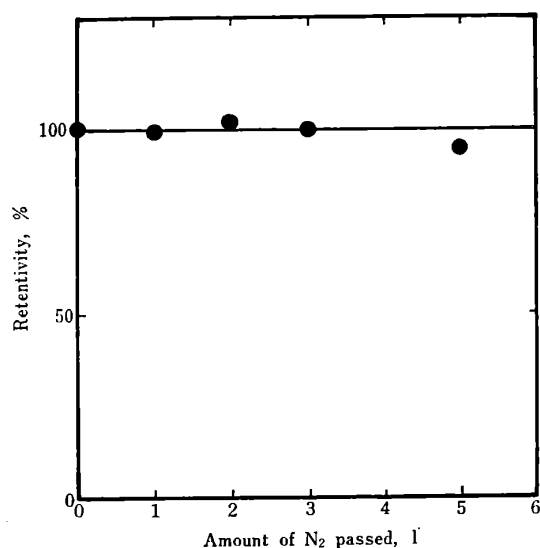


Fig. 4 Effect of a passage of nitrogen gas through TENAX-GC collection tube on a retentivity of TMA

従って、5 l 以上の採気も十分に可能である。

一般にガス試料を捕集するとき、採気速度が大きいと気体と吸着剤との間の平衡が成立しにくくなり、捕集効率が低下する。テドラーバッグに低濃度のガス (約 200 ppb) を調製し、ポンプにより TENAX-GC 捕集管に吸引捕集して捕集効率に対する採気速度の影響につい

て調べたが、1 l/min の採気速度でも十分捕集できた (Fig. 5)。捕集効率の計算に当たっては液体酸素で捕集したものを基準にした。悪臭防止法では採気時間が5分間と規定されているが、上の通気量の結果と合わせて、(1~1.2) l/min の採気速度で5分間捕集すると採気量は (5~6) l となり、検量線 (後述) から数 ppb レベルのトリメチルアミンを十分定量することができる。

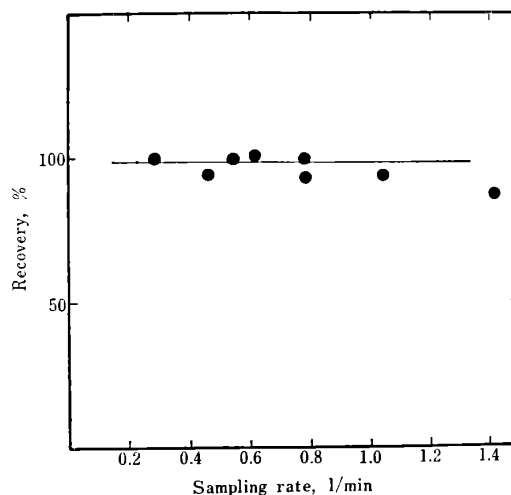


Fig. 5 Effect of sampling rate on recovery of TMA by TENAX-GC collection tube (22 °C)

3.3 捕集温度の影響

TENAX-GC 捕集などのポラスポリマービーズによる炭化水素類の捕集はこれら多孔性物質の表面での吸着を利用するものであるので、吸着量と吸着温度との間には逆比例の関係が成立し吸着は温度に大きく左右される。バッグに調製した低濃度ガス (約 210 ppb) を毎分約 0.5 l の採気速度で各設定温度の電気炉中の TENAX-GC 捕集管に 1 l 吸引して捕集効率を求めた。結果は Table 1 に示すとおりである。約 40 °C ではほぼ 100 % 捕集できるが、(80~90) °C では 23 % しか捕集できなかった。3.2 の結果から 20 °C では (5~6) l の

Table 1 Effect of adsorbent temperature on TENAX-GC collection of TMA

Temperature (°C)	Collect. efficiency† (%)
100~110	0
80~90	23.0
50~60	83.3
30~40	100.8
18	100

† Relative to 18 °C

採気も可能であったが, 一般に悪臭物質が問題になる夏期では外気が 30°C をこす条件での捕集となるので, 低濃度の試料を数 l 吸引するためには捕集管を 20°C 前後に冷却する必要がある。

3.4 TENAX-GC 捕集管中での保存性

捕集した捕集管内でのトリメチルアミンの保存性を調べるために, 標準ガスを TENAX-GC 捕集管に直接注入し, 一定時間経過後に残存したトリメチルアミンの量を測定した。Fig. 6 に示すように, 20°C 前後の温度では 6 時間経過しても 90 % 以上保持されていることから, 野外で捕集したものを実験室に持ち帰ってから測定してもよいことが分かった。

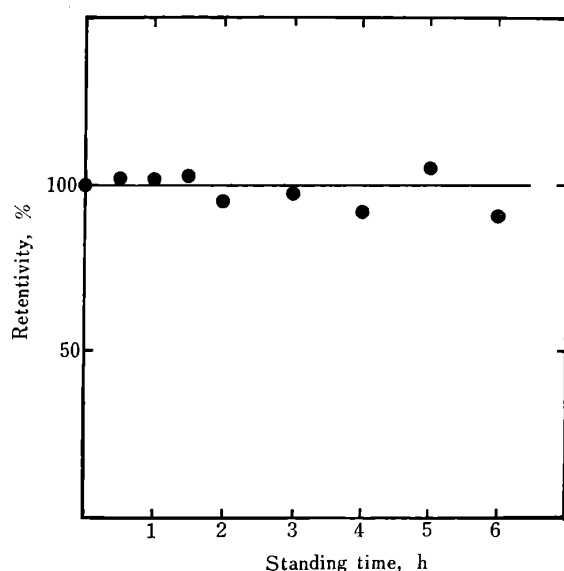


Fig. 6 Retentivity of TMA on TENAX-GC collection tube with time (23°C)

3.5 回収率

TENAX-GC 捕集管に標準ガスの一定量を注入しトリメチルアミンの回収率について調べた (Table 2, a). Table 2 から明らかなように, トリメチルアミンの量が少なくなるにつれて回収率は低下し, 数百 ng では (90 ~ 100) % であるが, 30 ng 付近では (70 ~ 80) % であった。これは小さなピークでは捕集管及びカラムへの吸着による損失とピークのテーリングによる影響が大きく響いてくるためと考えられる。このように回収率がトリメチルアミンの量によって影響を受けるため, 検量線は標準ガスを捕集管に注入して作成した。検量線は TMA の 500 ng まではほぼ原点を通る直線となった。バッグに封入した低濃度のトリメチルアミンを, 約 1 l/min

Table 2 Recovery of TMA with TENAX-GC collection tube

(a) Direct injection of sample with a gas-tight syringe

TMA taken (ng)	TMA found (ng)	Recovery (%)
14.7	13.0	88.4
64.8	49.5	76.4
149.2	135.2	90.6
194.3	182.1	93.7
259.0	257.7	99.5

(b) Concentration of 1 l of sample from a Tedlar-bag

TMA liq. O ₂ (ng)	TMA TENAX (ng)	Recovery (%)
336 (136.7)	310 (125.5)	92.3
525 (213.4)	498 (202.5)	94.9

Figures in parentheses are the concentration of TMA in ppb.

の採気速度で 1 l, TENAX-GC 捕集管に捕集し, CLD-GC で定量したが, 良好な回収結果 (Table 2, b) を得た。バッグ中のトリメチルアミンの濃度は, 低温濃縮-FID-GC で測定して求め, それを基準にして回収率を計算した。本報における最小検出量は 20 ng であり, 5 l 採気した場合の検出限界は 1.6 ppb である。

TENAX-GC 捕集管によっては, 捕集効率の低いもの (約 80 % 程度) もあるので, 前もって捕集効率を確認しておく必要がある。

3.6 応 用

これまで検討してきたトリメチルアミンの TENAX-GC 捕集管による常温捕集法と CLD-GC 法による分析法の応用として, 種々の試薬や溶液の保存されている冷蔵庫内空気中のトリメチルアミンを測定した。約 1 l/min の採気速度で 6 l 捕集した結果, 35 ng のトリメチルアミンを得た。これは大気中のトリメチルアミンの濃度として 2.4 ppb に対応している。同じ試料大気を 0.1 N 硫酸に 15 l 溶液吸収後, アミン分解装置を用いてアルカリ分解-液体酸素濃縮を行い, ガスクロマトグラフに加熱導入して FID-GC 法で求めたトリメチルアミンの濃度は 5.8 ppb, 1.3 ppb であった。冷蔵庫内では気体の発生は連続的でなく, はじめのほうほど濃度が濃く, 続けて測定するとき, トリメチルアミンの濃度がしだいに希薄になることを考えると, 両法の値は比較的良好一致しているものと考えられる。

4 結 語

TENAX-GC 捕集管による常温捕集法と窒素化合物に対し, 高感度かつ特異的な化学発光窒素検出器付きガスクロマトグラフ法を用いて数 l の試料ガス採取によ

て、大気中の数 ppb レベルのトリメチルアミンを定量することができた。本法では前処理操作を必要としないため測定が簡便かつ迅速であり、かつ試薬類を使用しないなどの利点がある。試料の分析に当たって、試料の捕集効率、捕集管の保存性などの点からできるだけ 20 °C 以下の温度で行うことが望ましい。本報ではトリメチルアミンのみについて検討したが、他のアミン類、特にトリメチルアミンと同程度又は分子量の大きいアミン類では同様に定量は十分可能であると考えられる。

(1980 年 10 月, 日本分析化学会)
第 29 年会において一部発表

文 献

- 1) 柏平伸幸, 田中一好, 桐田久和子, 渡部欣愛: 分化, **29**, 35 (1980).
- 2) “悪臭物質の測定の方法”(環境庁告示 9) 別表第 3 (1972).
- 3) 長谷川隆, 石黒智彦, 重田芳広: 日本環境衛生センター所報, No. 1, 48 (1974).
- 4) 桑田一弘, 山崎良明, 上堀美知子: 分化, **29**, 170 (1980).
- 5) 永瀬 誠: 分化, **29**, 293 (1980).
- 6) “悪臭物質の測定の方法”(環境庁告示 47) 別表第 5 (1976).
- 7) “悪臭物質の測定の方法”(環境庁告示 47) 別表第 4 (1976).

☆

Gas chromatographic measurement of N-containing compounds; Determination of trimethylamine in ambient air with TENAX-GC pre-concentration and chemiluminescent nitrogen detector-gas chromatography. Nobuyuki KASHIHIRA, Kuwako KIRITA, Yoshichika WATANABE* and

Kazuyoshi TANAKA** (*Training Institute for Environmental Pollution Control, 526, Tokorozawa, Tokorozawa-shi, Saitama; **Kantogakuin University, 4834, Mutsuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

A novel technique for a determination of trimethylamine (TMA) at a few ppb levels in ambient air has been investigated. TMA preconcentrated on TENAX-GC adsorbent from sample gas was injected into a gas chromatograph with thermal desorption at 200°C. Gas chromatographic separation was performed by the column packed with 5 % squalane and 2 % KOH on Chromosorb 104{(80~100) mesh} at 130°C. The eluent from the column was converted to nitrogen oxide by combustion and detected with a chemiluminescent nitrogen detector. There is no interference from other hydrocarbons, which is normally a serious problem in FID-GC. A collection on and a recovery from TENAX-GC adsorbent for TMA were nearly quantitative. The optimal conditions for TMA collection were established with respect to sampling rate, sample volume, adsorbent temperature and others. As an application of this technique, the air in a freezer storing organic compounds such as amines, sulfur compounds and hydrocarbons was analysed, and a concentration of 2.4 ppb for TMA was obtained by sampling 6 l of the air. This is comparable to the results of 5.8 ppb and 1.3 ppb with 15 l' sampling by conventional method.

(Received July 19, 1980)

Keywords

Ambient air

Chemiluminescent nitrogen detector

Gas chromatography

TENAX-GC collection

Trimethylamine