

化学発光検出器付きガスクロマトグラフィー による気相中の微量アクロレインの定量

柏平伸幸[®]， 牧野和夫， 桐田久和子， 渡部欣愛*

(1987 年 5 月 9 日受理)

アクロレインに選択的な化学発光検出器 (CLD) を開発し，たばこの煙や自動車排ガス中のアクロレインの測定に応用した。GC 分離は TCEP (25%)/Shimalite (内径 3 mm, 長さ 2 m) と TCP (25%)/Chromosorb W (内径 3 mm, 1 m) の 2 本のテフロンカラムを連結し，窒素 60 ml/min, 70 °C で行った。CLD の感度は 1 ng/s であり，GC-CLD の定量限界値は約 50 ng であった。たばこの煙は 1 ml を直接 GC 装置に注入し，測定したが，0.44~1.0 µg/ml (たばこ 1 本当たり平均 0.14 mg) のアクロレインを定量できた。自動車排ガスでは 0.2~0.5 l を Tenax-GC に捕集し加熱導入し，1.5~2.9 ppm のアクロレイン濃度を得た。本法は他の炭化水素の妨害を受けず分析時間も誘導体生成法に比べて大幅に短縮できる。

1 緒 言

大気中の微量成分の測定は他の共存物質の妨害を避けるために，(1) 選択的な濃縮捕集，(2) 選択的測定的一方又は両方を用いて行われる。光化学スモッグでの眼に対する刺激作用の主要因と考えられているアクロレインの定量においても，4-ヘキシルレゾルシンオール-吸光光度法¹⁾²⁾や *m*-アミノフェノール-蛍光光度法³⁾⁴⁾のようにアクロレインに対して選択的な測定法が用いられている。又，カルボニル化合物に特異的な誘導体を生成し，GC や HPLC で分離測定する方法もあるが，特にその内で 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン (DNPH) 誘導体生成法がよく用いられている^{5)~11)}。その他，アクロレインをメタノールで捕集後臭素化して電子捕獲型検出器付き GC で選択的に測定する方法についての報告もある¹²⁾。しかし，これらの方法では多量の試料ガスの採気と身体に有害な試薬や溶媒を使用するという欠点がある。水素フラームイオン化検出器 (FID) 付き GC により遊離のアクロレインそれ自体を測定する方法もあるが^{13)~15)}，他の炭化水素の妨害を受けやすい。この影響を除くためにキャピラリーカラムを用いる高分解能 GC や¹⁶⁾¹⁷⁾，アクロレインに選択的な検出器を使用すればよいが，アクロレインに対する選択的検出法としては高価な装置を必要とする GC/MS による測定例¹⁸⁾が報告されているだけである。

著者らは低級の含酸素化合物に選択的な検出器を開発し別に報告した¹⁹⁾。しかし，この方法でもアクロレインと他の含酸素化合物同士の分離を行う必要がある。本報では還元銅での接触分解反応を利用するアクロレインの選択的検出器を作製し，たばこの煙中や自動車排ガス中のアクロレインの定量に応用した。本法は選択的検出器の使用により炭化水素の妨害なく測定でき，化学薬品や溶媒を用いないので健康面からも優れており，分析時間も誘導体生成法に比べて大幅に短縮できる。

2 実 験

2.1 装置，器具，薬品

ガスクロマトグラフは島津 GC-4BM に化学発光検出器 (CLD) を取り付けて使用した。分離カラムはテフロン管 (内径 3 mm) に 25% 1,2,3-トリ(2-シアノエトキシ)プロパン (TCEP)/Shimalite (AW-DMCS) を充てんしたもの 2 m と，25% リン酸トリ-*m*-トリル(TCP)/Chromosorb W (AW-DMCS) を充てんしたもの 1 m を連結したものであり，GC 分離は窒素キャリアガス流量 60 ml/min で 75 °C の恒温で行った。

捕集管はガラス管 (内径 6 mm, 長さ 18 cm) に Tenax-GC (Akzo Research Lab. 製 60~80 メッシュ) を 0.6 g 充てんし両端を石英綿で止めて作製した。GC 装置に注入するため，一端をシリコンゴムで密栓し，他端に注射針を装着した。捕集管は使用に先立って窒素 (50 ml/min) を流しながら 250 °C で数時間空焼きして不純物を取り除いた。

アクロレインの標準ガスは，テフロン片を入れた真空瓶 (1 l) に窒素を封入後，アクロレイン原液 ($d=0.839$

* 環境庁公害研修所：359 埼玉県所沢市並木 3-3

g/ml, 純度 95% 以上) を 12.0 μ l 入れて気化し, よく振ってかき混ぜて調製した. 本標準ガスの濃度は 10 μ g/ml である. 他の含酸素化合物の標準ガスも同様に調製した.

還元銅でのエチレンの収率は, 生成物を活性炭カラム (内径 3 mm, 長さ 50 cm) で分離後, FID で測定し注入量と比較して求めた.

3 結果と考察

3.1 アクロレインの GC

アクロレインの GC は CLD の使用により炭化水素からの妨害は少なく, アクロレインと CLD に応答する化合物との分離ができればよい. エチレン用 CLD は水素気流中で還元銅上で生成するエチレンとオゾンとの間の化学発光を測定するものであり, 接触分解反応でエチレンを生成する化合物に応答する. Table 1 は含酸素化合物と低級脂肪族炭化水素及びベンゼン, ヘキサンなどの溶媒の CLD に対する応答と還元銅でのエチレンの収率である. 注入量が化合物により異なるため, CLD の応答はこれらの化合物に程度の差はあっても大体応答する FID を基準として, CLD と FID の面積の比 (R) とそのアクロレインに対する相対比で表した. 測定はアクロレインに対して CLD と FID の面積が大体同じ程度になるように両検出器の増幅器及び記録計のレンジを設定し, その条件で各化合物に対して R を計算した.

Table 1 Ethylene yields on reduced copper and responses of oxygen-containing compounds and hydrocarbons to chemiluminescent detector (CLD)

Compound	R^a	Relative R^b	C ₂ H ₄ yield, %
Acrolein	1.08	1.00	62.6
Acetaldehyde	0.14	0.13	3.0
Propionaldehyde	1.24	1.15	65.0
Acetone	0.38	0.35	0
Diethyl ether	0.37	0.34	15.8
Ethyl acetate	0.30	0.28	27.4
Methanol	0	0	0
Ethanol	0.08	0.08	0
2-Propanol	0.37	0.35	0
Ethylene	1.08	1.00	
Methane	0	0	
Ethane	0.01	0.01	
Propane	0.18	0.17	
Butane	0.01	0.01	
Isobutane	0.01	0.01	
Hexane	0.03	0.03	
Benzene	0	0	

a) R is a ratio between the peak areas by CLD and those by FID. b) Normalized to the value of acrolein

従って R は CLD と FID の感度を直接比較したものではない. アクロレインに対する CLD の感度は 1 ng/s であり, FID の約 10 分の 1 である. アクロレイン以外の含酸素化合物のうち, プロピオンアルデヒドは 60% 以上がエチレンに分解するのでアクロレインとほぼ同程度に応答した. アセトアルデヒドは 60% がメタンに分解するため CLD に対してアクロレインのわずかに 13% の応答しか与えない. 一般に 脂肪族炭化水素やヘキサンなどはほとんど応答しない. しかし, プロパンのみはアクロレインの 17% の応答をするのでエチレンは生成しないが 90% 以上がプロパンに分解するアセトンと 2-プロパノールはアクロレインの約 3 分の 1 の応答を与えた.

含酸素化合物の GC では, 一般にアクロレインとアセトンのピークが重なって分離が難しいが, 文献にはアクロレインの測定に Porapak Q⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, TCEP⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾, ポリエチレングリコール (PEG)-1500⁽²⁾ が使用されている. 吸着型充てん剤のうち, Tenax-GC, Chromosorb 103 ではアクロレインとアセトンの分離はできなかったが, Porapak Q では分離度 (R_s) が 1.065 と一応分離可能である. しかし, 両者の間にプロピオンアルデヒドのピークが位置し, アクロレインとプロピオンアルデヒドの分離 ($R_s=0.6$) は不十分であった. しかも, プロピオンアルデヒドは CLD に対しても応答するのでアクロレインの測定の妨害となるおそれがある. Porapak T では各成分は完全に分離できるが, ピークのテイリングが大きく分離カラムとして不適当であった.

TCEP, TCP, ポリフェニルエーテル (PPE) (5 rings), PEG-1500 などの分配型の充てん剤を用いる気-液 GC では, プロピオンアルデヒドはアクロレインの前に位置し両者は十分分離できた. しかし, TCEP, Reoplex-400, PPE (5 rings) ではアクロレインとアセトンのピークはほぼ重なり合って分離できなかった.

Table 2 は Porapak Q, TCEP+TCP, PEG-1500 をそれぞれ充てんしたカラムを用いて GC-FID により測定した含酸素化合物の相対保持時間 (アクロレインを 1.00) である. PEG-1500 と TCEP+TCP 充てんカラムのうち, PEG-1500 ではアセトンのピークはアクロレインの前に, 後者では後にそれぞれ現れたが R_s はいずれも 0.8 以上であり, 一応両者を分離できアクロレインの定量は可能であった. 更に CLD に対してアセトンはアクロレインの約 3 分の 1 の応答しか与えないので GC-FID よりその影響は小さくなる. 一般にアセトンはアクロレインの 5~10 倍量存在することが多くアセトンがアクロレインの後に出現するほうが測定は容易であ

Table 2 Relative retention times in GC of oxygen-containing compounds

Compound	Relative retention times ^{a)}		
	Porapak Q (ϕ 3 mm, 2 m) at 140 °C	TCEP/Shimalite (ϕ 3 mm, 2 m) and TCP/ Chromosorb W (ϕ 3 mm, 1 m) at 75 °C	PEG-1500/ Uniport B (ϕ 3 mm, 4 m) at 70 °C
Acrolein (T_R /min)	1.00 (7.52)	1.00 (6.42)	1.00 (3.48)
Acetaldehyde	0.39	0.52	0.62
Acetone	1.15	1.10	0.94
Propionaldehyde	1.09	0.78	0.80
Methanol	0.33	1.10	1.33
Ethanol	0.69	1.27	1.55
Isopropyl alcohol	1.30	1.19	1.49
Diethyl ether	1.69	0.29	0.48
Ethyl acetate	3.35	1.15	1.15
R_s ^{b)}	1.07	0.87	1.00

a) Normalized to T_R for acrolein. b) R_s is a resolution between acrolein and acetone, calculated as follows;

$$R_s = \frac{T_{R2} - T_{R1}}{1/2(W_1 + W_2)} = \frac{1.177\Delta T_R}{\omega_1 + \omega_2}$$

where T_{R1} and T_{R2} are the retention times, W_1 , W_2 the peak widths and ω_1 , ω_2 the peak widths at half height of the adjacent two peaks 1 and 2, respectively. TCEP: 1,2,3-tri(2-cyanoethoxy) propane; TCP: tri-*m*-tryl phosphate

るため、本報では TCEP+TCP 充てんカラムを使用した。しかし GC-CLD では接触分解管の影響のため分離は不十分になった ($R_s=0.71$) ので、アクロレインの定量に対してアセトンの影響を調べた。結果は Table 3 のようにアセトンが共存するとアクロレインのピーク高さは 2~5% 高くなったが、一応定量は可能であると考えられる。しかしアセトンの量が 10 倍以上になると読

Table 3 Effect of acetone on peak height of acrolein in GC-CLD

Volume ratio (acetone/acrolein)	Relative peak height ^{a)}
0	1.00
1	1.01
2	1.02
3	1.04
4	1.04
5	0.97
6	1.05
8	1.05
10	1.03

a) Normalized to the peak height without acetone. GC conditions—25% TCEP/Shimalite (AW-DMCS) (ϕ 3 mm, 2 m) and 25% TCP/Chromosorb W (AW-DMCS) (ϕ 3 mm, 1 m), N_2 60 ml/min, at 75 °C

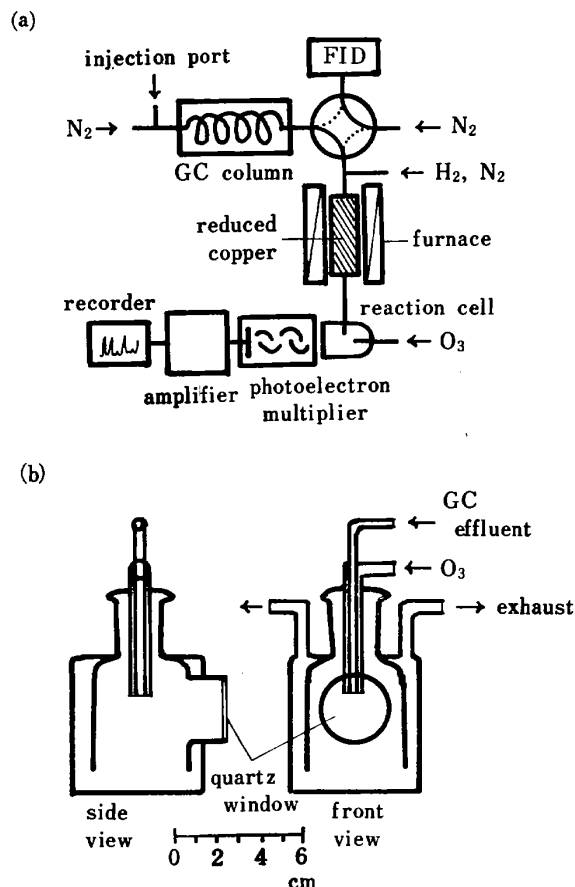


Fig. 1 Experimental equipment

(a) schematic view of GC-CLD; (b) a cell for reaction between ozone and ethylene

み取り誤差は大きくなるので、両化合物の分離に対して PEG-1500 などを用いて現在検討中である。本 GC 条件では最小検出量は $S/N=3$ として約 50 ng であり、検量線は 5 μ g までも良好な直線性を示した。

還元銅の後に 120 °C に加熱した活性炭カラム (0.5 g, 内径 8 mm, 長さ 10 cm) を連結するとアセトンから生成するプロパンの保持時間が遅れるのでアクロレインとアセトンを分離することができる。しかし活性炭カラムの使用により感度は数分の一に低下した。

3.2 実試料への応用

本法をたばこの煙と自動車排ガス中のアクロレインの定量に応用した。

3.2.1 たばこの煙中のアクロレイン たばこを喫煙状態において、その 1 ml をガスタイトシリンジで分取し、GC 装置に注入して測定するとアセトアルデヒド、アセトン、プロピオンアルデヒド、エタノール、アクロレインが同定できた。特にアセトアルデヒドとアセトンが主として生成しており、アセトンの量はアクロレインの 3~6 倍程度あるため GC-FID では Fig. 2 (1-a)

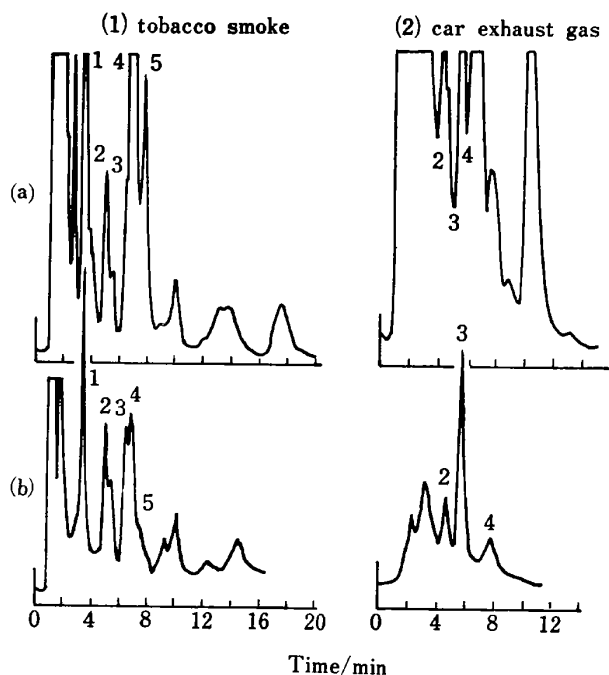


Fig. 2 Typical chromatograms for measurements of acrolein in tobacco smoke and car exhaust gas

(a) GC-FID, (b) GC-CLD. 1: acetaldehyde, 2: propionaldehyde, 3: acrolein, 4: acetone, 5: ethanol. GC conditions were slightly different for (1) and (2). For (2-b) active carbon trap was used at 120 °C.

のようにアクロレインの測定の妨害になった。しかし、GC-CLD ではアセトンはアクロレインのピーク高さの測定に影響を与えず {Fig. 2 (1-b) 参照}, 0.44~1.0 µg/ml (190~430 ppm) のアクロレインが定量できた。

1本のたばこを喫煙するときの総はき出しガス量は平均 200 ml であるので、平均1本当たり 0.14 mg のアクロレインが生成したことになる。しかし、わずかに 1 ml 採取するため喫煙方法や排気方法により試料中のアクロレイン濃度の変動が考えられる。たばこの煙中のアクロレインについては Manning ら⁶⁾及び Kuwata ら⁸⁾が DNPH-HPLC で測定し、それぞれ1本当たり 0.06~0.11 mg 及び 463~684 µg のアクロレインを得ている。又、直接測定により 125.7~289.2 µg/g の報告もある¹⁴⁾。

3.2.2 自動車排ガス中のアクロレイン 自動車排ガス中にも各種のアルデヒド類が生成しており、斎藤らは⁵⁾ ジーゼルエンジン及びガソリンエンジンの排ガスから、各々 0.254~0.559 ppm 及び 0.134~8.53 ppm のアクロレインの定量を報告している。更にガソリンエンジンの排ガス中のアクロレイン濃度として平均 2.01 ppm¹²⁾, 0.81 ppm⁸⁾ の報告もある。自動車排ガス中のアクロレインの濃度では、GC-CLD の感度から直接注

入して測定することはできず、Tenax-GC 充てん捕集管へ吸着濃縮した。Tenax-GC のアクロレインに対する捕集能力の目安として破過容量を測定した結果、25 °C では 0.7 l と小さかったが、捕集管を氷水で冷却することにより 3.8 l と大きくなり捕集剤として使用可能であることが分かった。200 °C において Tenax-GC からのアクロレインの加熱脱着による回収率はほぼ 100 % であった。本法の精度は、0.13 ppm の試験ガスを 1 l 濃縮して測定したときの相対標準偏差で 2.0% ($n=6$) であった。自動車排ガス中には、いろいろな炭化水素が存在して分析時間が 30 分から 1 時間に及ぶものもある。保持時間の大きい炭化水素の GC 装置への注入を防ぐことにより分析時間を短縮するために Tenax-GC 充てん捕集管を 2 本連結して使用し、分子量の大きな炭化水素は前置の捕集管 (プレカラム) に吸着除去した。一方、アクロレインは採気後窒素を通過しプレカラムから追い出し主捕集管に再濃縮した。50 °C においてプレカラムからアクロレインは 0.3 l から 1.5 l 程度の窒素の通気によりほぼ回収できるので、以後の測定では 0.5 l の窒素を通過した。T 社のガソリン車のマフラーにテフロン管を入れ排ガスを 3 l のテドラーバッグに採気後に、本法によりそのうちの 0.25~0.5 l を濃縮して測定した結果、A 車 (1500 cc) では 1.5~2.9 ppm, B 車 (1800 cc) では 0.44 ppm のアクロレイン濃度を得た。自動車排ガス中の生成物の量は自動車の型式と走行モード及び採気法で異なるが文献値とよく似ている。Fig. 2 (2) は自動車排ガス測定のカロマトグラムである。Fig. 2 (2-a) は GC-FID によるものであるが、炭化水素の大きなピークでアクロレインの測定は不可能である。一方、GC-CLD による測定では、Fig. 2 (2-b) のように炭化水素のピークは大きく低下している。又、還元銅の後に活性炭カラムを挿入し 120 °C に加熱することによりアクロレインとアセトンの分離ができ妨害なく測定できた。

本 GC-CLD の最小検出量は 50 ng と感度は不十分であり、環境大気に直接応用できない。しかし、試料ガス 5 l を採気すれば大気中 0.004 ppm のアクロレインの測定が可能であり、有効な試料の濃縮法があればよい。試料ガスの吸着濃縮法として Molecular Sieve 13X⁴⁾²⁰⁾ や Porapak N¹⁴⁾ の利用が報告されている。更に、アクロレインの 0.05 µg から生成するエチレンの反応セル内での濃度は約 0.1 ppm であるが、オゾンの代わりに O(P) との化学発光反応では数 ppb のエチレンの測定が可能であると言われており²¹⁾、最小検出量は向

上できると思われる。又、干渉フィルターの使用によりアクロレインに対する選択性の向上が期待できる。

(1985 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 34 年会において一部発表)

文 献

- 1) I. R. Cohen, A. P. Altschuller : *Anal. Chem.*, **6**, 726 (1961).
- 2) JIS K 0089, 排ガス中のアクロレインの分析方法 (1983).
- 3) 鈴木行夫, 今井佐金吾, 浜口 彰 : 分析化学, **28**, 445 (1979).
- 4) Y. Suzuki, S. Imai : *Anal. Chim. Acta*, **136**, 155 (1982).
- 5) 斎藤 貴, 高品 徹, 柳沢三郎, 白井恒雄 : 分析化学, **32**, 33 (1983).
- 6) D. L. Manning, M. P. Maskarinec, R. A. Kenkins, A. H. Marshall : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 8 (1983).
- 7) M. P. Maskarinec, D. L. Manning, D. O'dham : *J. Liq. Chromatogr.*, **4**, 31 (1981).
- 8) K. Kuwata, M. Uebori, Y. Yamazaki : *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 264 (1979).
- 9) B. Rietz : *Anal. Lett.*, **18**, 2369 (1985).
- 10) K. Andersson, C. Hallgren, J.-O. Levin, C.-A. Nilsson : *Chemosphere*, **10**, 275 (1981).
- 11) F. Lipari, S. J. Swarin : *J. Chromatogr.*, **247**, 297 (1982).
- 12) 西川治光, 早川友邦 : 分析化学, **34**, 729 (1985).
- 13) D. N. Campbell, R. H. Moore : *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **40**, 904 (1979).
- 14) M. Richter, J. Erfarth : *Ber. Inst. Tabakforsch., Dresden*, **26**, 36 (1979); {*Anal. Abstr.*, **40**, 6D117 (1981)}.
- 15) 星加安之, 五味エリーザ・エリカ, 村山忍三 : 公害と対策, **34**, 729 (1985).
- 16) D. E. Seizinger, B. Dimitriades : *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **22**, 47 (1972).
- 17) K. Grob, J. A. Voellmin : *J. Chromatogr. Sci.*, **8**, 218 (1970).
- 18) 加藤龍夫 : “大気汚染のガスクロマトグラフ技術”, p. 166 (1975), (三共出版).
- 19) 柏平伸幸, 牧野和夫, 桐田久和子, 渡部欣愛 : 分析化学, **34**, 373 (1985).
- 20) A. Gold, C. E. Duké, R. B. Peri : *Anal.*

Chem., **50**, 1839 (1978).

- 21) B. B. Krieger, R. C. Chawla, R. H. Kummer : *Environm. Sci. Tech.*, **12**, 810 (1978).

☆

Determination of gaseous acrolein in sub- μ g quantities by GC with chemiluminescent detector.
Nobuyuki KASHIHIRA, Kazuo MAKINO, Kuwako KIRITA and Yoshichika WATANABE (National Environmental Training Institute, 3-3 Namiki, Tokorozawa-shi, Saitama 359)

A simple and rapid method for determination of acrolein in the gas phase was developed by employing a chemiluminescent detector (CLD)-GC. CLD is based on detection of chemiluminescence from reaction between ozone and ethylene, which is produced *via* a catalytic process on reduced copper in a hydrogen stream. CLD is selective and has a sensitivity of about 1 ng/s to acrolein. GC separation was performed with two teflon columns, connected in series, packed with TCEP(25%) on Shimalite (3 mm i.d., 2 m long) and TCP(25%) on Chromosorb W (3 mm i.d., 1 m long), with a carrier gas of 60 ml/min at 70 °C. The minimum amount determined under the present GC conditions was about 50 ng. The present method was successfully applied to the determination of acrolein in cigarette smoke and car exhaust gas. For the former, 1 ml of the sample gas was directly injected into the GC column with a syringe, while for the latter acrolein was first enriched by adsorption on Tenax-GC. The results found were as follows: 0.44~1.0 μ g/ml (0.14 mg/cig., on average) and 1.5~2.9 ppm, respectively. The use of the selective detector to acrolein and the solid sorbent enrichment has advantages such as shortening of analysis time because of no interference from other hydrocarbons and injection of the whole amount collected, and also no use of chemicals which may be hazardous to human health. The latter is especially important from a viewpoint of a clean analysis.

(Received May 9, 1987)

Keyword phrases

acrolein; chemiluminescent detector-GC; cigarette smoke; car exhaust gas; adsorptive enrichment.