

吸着捕集法による大気中の ニトリル類の測定方法

竹内 庸夫

要 旨

大気中の低沸点ニトリル類であるアセトニトリル、アクリロニトリル、プロピオニトリル、メタクリロニトリルの常温吸着捕集による大容量試料採取方法と分析方法について検討した。

捕集用の吸着剤としては、カーボシープSⅢが大容量採取に適し、乾燥空気では、充てん量0.1gにつき160ℓの通気まで全ニトリル類が破過なく捕集できた。水分の存在により通気可能量は5ℓ程度まで低下するが、乾燥剤として水酸化ナトリウム等を使用して前処理することにより、この影響を減らすことができた。また、加熱導入時にカラム上で室温程度の初期凍結を行うことにより、吸着剤の充てん量を増やすことが可能であった。

これらのことにより、従来使用されていた方法に比べて大容量の試料空気を採取することができるようになり、より低濃度のニトリル類の測定が可能になった。

1 はじめに

ニトリル類は、溶剤や有機合成の原料等として広く使用されている。これらは一般に有害であり、アクリロニトリルには発ガン性があるといわれている。しかし、大気環境中の濃度についてはあまり把握されておらず、近年いくつかの測定例が報告されているにすぎない^{1, 2)}。

現在行われている主な測定法は、吸着捕集により試料採取をし、ガスクロマトグラフィー(GC)によって分析を行うものである³⁻⁵⁾。しかし、捕集剤の吸着能力の問題から試料ガス採取量はいずれも5-10ℓ程度以下であるため、大気中に比較的多く存在するアセトニトリル、アクリロニトリルでさえも捕捉された量が定量限界を超えない場合があり、それ以上の沸点のニトリル類はほとんどが定量限界以下となっている¹⁾。また、この試料ガス採取量の制約から採取時間も10-25分程度である。

そこで、100℃以下の低沸点のニトリル類として、アセトニトリル、アクリロニトリル、プロピオニトリル及びメタクリロニトリルを対象に、これらを同時に測定できる方法を検討し、あわせて、大容量試料採取の可能性についても検討した。

2 実験方法

2・1 試 薬

標準溶液用試薬は、和光純薬製(アクリロニトリルは1級、その他は特級)を使用し、蒸留水を溶媒として50ng/μℓの標準原液を調製した。これを適宜希釈して、標準溶液とした。

捕集用吸着剤としては、テナックスGC(日本クロマト工業製・60-80メッシュ)、カーボトラップ(スベルコ製・20-40メッシュ)、カーボシープSⅡ(同・60-80メッシュ)、カーボシープSⅢ(同・60-80メッシュ)を使用し、乾燥剤としては粒状シリカゲル、過塩素酸マグネシウム(Mg(ClO₄)₂)、和光純薬製・元素分析用24-48メッシュ及び6-14メッシュ)、塩化カルシウム(CaCl₂)、和光純薬製・水分測定用)、水酸化ナトリウム(NaOH、和光純薬製・元素分析用10-20メッシュ及び関東化学製・ペレット状特級)を使用した。

2・2 装 置

分析には次の装置を使用した。

GC 島津GC-7AG

検出器 熱イオン化検出器 (FTD)
 水素炎イオン化検出器 (FID)
 加熱導入装置 島津FLS-1

2・3 破過容量の推定

内径4mmのガラス管に吸着剤を0.2g充てんし、両端を石英ウールで保持した。これにステンレス管を接続したものをカラムとしてGCに装着し、各ニトリル類の保持容量を求めた。この保持容量の対数とカラム温度(絶対温度)の逆数の関係をプロットし、これを室温付近に外挿して求めた保持容量を破過容量の推定値とした⁶⁾。

2・4 捕集管

内径5mm、長さ18cmのガラス管で、一方の開口部に注射針を装着してGC注入口に接続できるものを使用した。このガラス管に吸着剤を充てんし、両端を石英ウールで保持した。

試料ガスの採取はGC注入口接続側から行い、GCへの導入と逆方向になるようにした。

2・5 添加回収

各ニトリル類の標準溶液を捕集管の試料ガス入口側に窒素気流下で添加し、窒素を約4ℓ通気した後、窒素、乾燥空気及び湿潤空気を通気した。

乾燥空気の通気は、乾燥管(シリカゲル+Mg(ClO₄)₂)とニトリル除去管(テナックスGC0.1g+カーボシープSⅢ0.4g)を前段に接続し、ポンプで室内空気を吸引して行った。この場合、乾燥管とニトリル除去管の圧力損失が大きいため、捕集管単独で吸引したときと同じ吸引圧力になるように、乾燥管の前に吐出用のポンプを配置した(図1)。

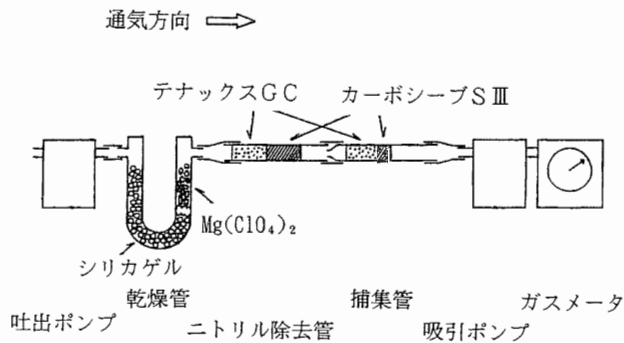


図1 乾燥空気通気装置

湿潤空気は、乾燥空気通気装置の中の捕集管の直前にインピンジャーを2本接続し、1本目に蒸留水を入れ、これに通気することにより調製した。

これらの実験はいずれも常温(20-25℃)で行った。

また、回収率と脱離率は標準溶液を直接GCに注入して得られた量と比較して計算した。

2・6 分析

捕集管に注射針を取り付けてGC注入口に接続し、キャリアガスを流して、加熱導入装置により加熱を行った。このときの流路の概要を図2に示す。

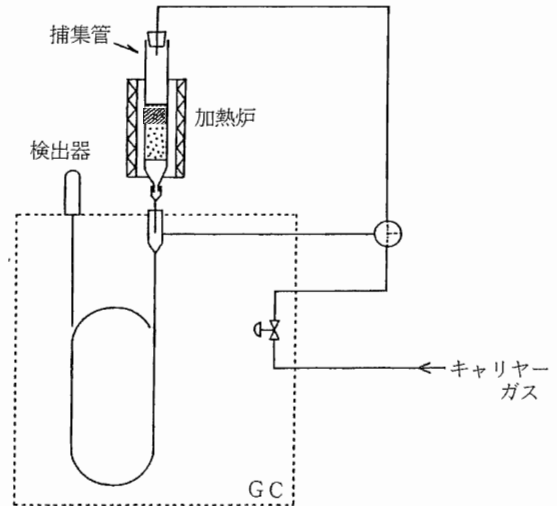


図2 GCへの試料導入流路

GCの分析条件は次のとおりである。

カラム ガスクロパック54 60-80メッシュ
 2.1m×3mmガラスカラム

検出器 FTD

注入口温度 220℃

検出器温度 220℃

カラム温度 30℃-180℃(4℃/min昇温)

キャリアーガス N₂40ml/min

なお、分析条件の検討等は、一部FIDを用いて行った。

3 結果及び考察

3・1 吸着剤の選択

大容量の大気採取に適する吸着剤を検討するために、

表1 ニトリル類の破過容量推定値

| 吸着剤 | アセトニトリル | アクリロニトリル | プロピオニトリル | メタクリロニトリル |
|----------|---------|----------|----------|-----------|
| テナックスGC | 0.5 | 1.1 | 2.5 | 4.5 |
| カーボトラップ | 0.04 | 0.3 | 0.4 | 2.9 |
| カーボシープSⅡ | 2,100 | 4,200 | 20,000 | 40,000 |
| カーボシープSⅢ | 1,000 | 4,800 | 21,000 | 130,000 |
| 単位ℓ | 推定対象温度 | 25℃ | 吸着剤重量 | 0.2g |

テナックスGC, カーボトラップ, カーボシープSⅡ及びカーボシープSⅢについて温度と保持容量の関係から推定した破過容量を表1に示す。

常温吸着によく用いられるテナックスGCに比べてカーボシープはニトリル類に対して非常に大きな破過容量が得られている。カーボシープSⅡはカーボシープSⅢよりアセトニトリルの破過容量が大きい、これはカラム充てん剤であり、最高使用温度は225℃である。これに対してカーボシープSⅢは常温捕集用吸着剤として市販されており、400℃までの加熱が可能である。したがって、捕集後の加熱脱離の容易さ及びそれにより充てん量を増すことも可能であることを考慮し、ニトリル類の捕集にはカーボシープSⅢを主な吸着剤として使用することにした。この場合、高沸点成分が吸着すると、脱離が困難になることが考えられるため、テナックスGCを前段に配置することにした。

3・2 加熱導入条件

破過容量の大きい吸着剤を使用して試料を捕集した場合、加熱脱離に時間がかかるため、再濃縮を行わなければならない。この方法として佐藤らはGCのカラムを低温にして初期凍結することを採用している⁴⁾。

ここではこの方法を踏襲し、まず、加熱導入時のカラム温度を検討した。カラム温度を一定に保ち、20分間隔で2回標準溶液をGCに直接注入し、その後140℃まで速やかに昇温して、以後等温で2回注入による同一成分ピークの分離の程度を調べた。この結果を図3に示す。アセトニトリルでは、カラム温度を40℃に保持したときにピークの分離が認められる。これは、この条件で実試料を加熱導入した場合には、初期凍結時にアセトニトリルがカラム上で移動してしまい、その結果、濃縮が不十分となってピークが広がることを示している。30℃ではピークが分離しなかったため、保持時間の差は求められなかったが、やや広がりが見られた。

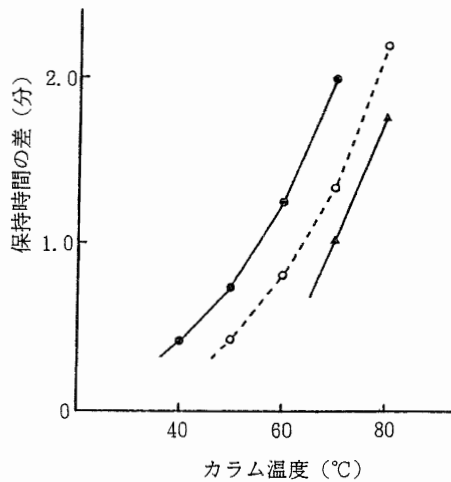


図3 カラム温度と、試料の2回注入による同一成分ピークの保持時間差との関係

●: アセトニトリル, ○: アクリロニトリル,
▲: プロピオニトリル
試料注入間隔: 20分間

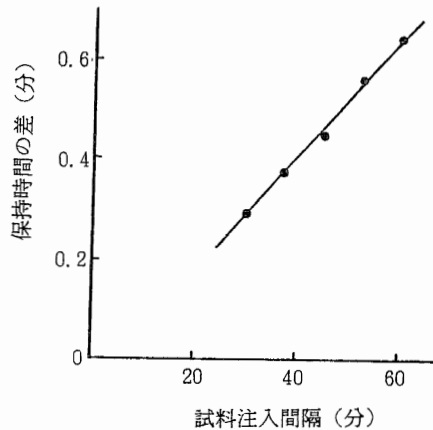


図4 試料の2回注入時の注入間隔とアセトニトリルの保持時間差との関係
カラム温度: 30℃

GCの恒温槽の扉を開放すれば季節によらず30℃以下の温度を保つことができるので、導入時のカラム温度を30℃に固定して、上と同様に注入間隔と同一成分ピークの分離度との関係を求めた。アセトニトリルについての結果を図4に示す。30分以上の間隔があるとピークは分離するが、20分では上述のようにやや広がるだけであり、15分以下では広がりが認められなかった。したがって、30℃以下にカラムを保持した場合、

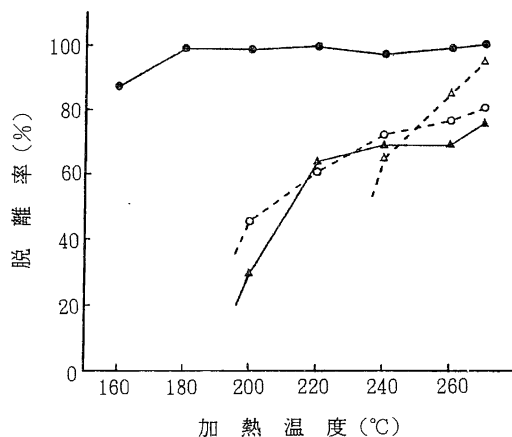


図5 加熱導入時の加熱温度と脱離率との関係
●：アセトニトリル，○：アクリロニトリル，
▲：プロピオニトリル，△：メタクリロニトリル
加熱時間：5分間

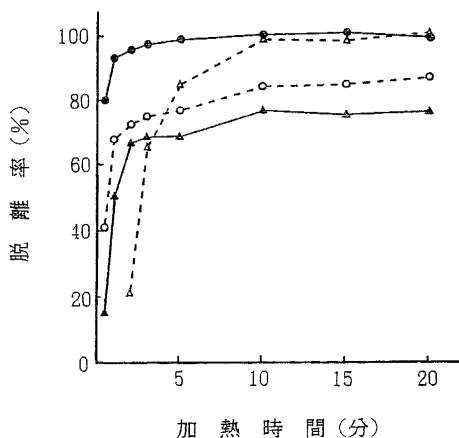


図6 加熱導入時の加熱時間と脱離率との関係
●：アセトニトリル，○：アクリロニトリル，
▲：プロピオニトリル，△：メタクリロニトリル
加熱温度：260℃

15分程度以下の加熱導入時間であれば、初期凍結の効果は十分であるといえる。

つづいて、捕集管の加熱脱離に必要な温度と時間を検討した。使用した捕集管は、テナックスGC0.1g、カーボシープSⅢ0.2gを充てんしたものである。捕集管をGCの注入口に接続し、カーボシープSⅢの側（捕集時の反対側）から標準溶液（各ニトリル類140ng）を注入し、脱離率を求めた。高温になるほど脱離率は向上するが（図5）、導入装置の制約から加熱温度を260℃とした。この温度では、アセトニトリルは5分、メタクリロニトリルは10分で定量的に脱離するが、アクリロニトリルとプロピオニトリルは10分程度で頭打ちになっている（図6）。テナックスGCのみを捕集管に充てんした場合には1分間の加熱で両成分とも約100%の脱離率であったことから、このことはアクリロニトリルとメタクリロニトリルはカーボシープSⅢの層全体を通過することが困難であることを示している。しかしながら、試料ガスの捕集はこの実験とは逆のテナックスGCの側から行い、また、3・1で求めた温度と保持容量の関係が各ニトリル類ともほぼ平行であり、各ニトリル類間の吸着剤上の移動割合は温度によらずほぼ一定であることが推定できるため、アセトニトリルの全量が脱離できれば他のニトリル類も定量的に脱離するものと考えられる。

カーボシープSⅢを増量し、0.6g充てんした捕集管についても同様の実験を行なったが、加熱時間5、7及び10分の時のアセトニトリルの脱離率はそれぞれ、91、93及び92%であった。加熱導入は15分間まで許容されるので、さらに充てん量を増して試料採取量を多くすることも可能であろう。

これらのことから、カーボシープSⅢの充てん量が0.6g以下の場合、加熱導入時間は5分間以上とすれば十分であるので、以後の実験では7分間に設定した。

3・3 添加回収及び通気量

カーボシープSⅢは非常に大きな破過容量が見込まれるため、実際の大气への適用を検討するには前述の半分の量を充てんした捕集管（テナックスGC0.1g、カーボシープSⅢ0.1g）を使用した。標準溶液の添加量は各ニトリル類140ngとし、通気流量は0.2ℓ/minとした。

窒素を通気したときは400ℓまで全ニトリル類が97%以上回収され、3・1で推定した破過容量程度までの通気が可能であると思われる。

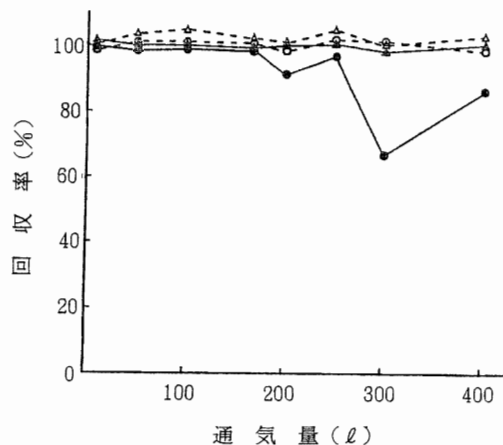


図7 乾燥空気の通気による回収率の変化
 ●：アセトニトリル，○：アクリロニトリル，
 ▲：プロピオニトリル，△：メタクリロニトリル
 通気流量0.2 l/min

乾燥空気を通気したときの結果を図7に示す。この場合は、200 l程度からアセトニトリルの回収率が低下し、かなりばらつきがみられた。ばらつきの原因は通気中の温度を一定に制御していないためと考えられ、この通気量では破過が起きていることが分かる。乾燥空気の方が窒素よりも早く破過が起こるのは、ガスの組成のほか、窒素の通気は加圧系、乾燥空気の通気は減圧系で行っているためと考えられる。

また、このように試料ガス入口側から展開した場合には、アセトニトリルが破過しているような通気量でも他のニトリル類は98%以上回収されている。このことは、3・2で考察したとおり、設定した加熱導入条件が十分なものであることを示している。

3・4 吸引流量

3・3と同じ捕集管を使用し、乾燥空気を1.0 l/minで通気したときの結果を図8に示す。0.2 l/minで通気したときと同等以上の結果となっており、1.0 l/min程度までは吸引流量の影響はあまりないといえる。

3・5 水分の影響

3・3と同じ捕集管を使用し、0.2 l/minで湿潤空気を通気したときの結果を図9に示す。このときの水分量は、同一条件でCaCl₂の吸湿量により測定した結果、2.2%であった。これは実験時の室温20℃にお

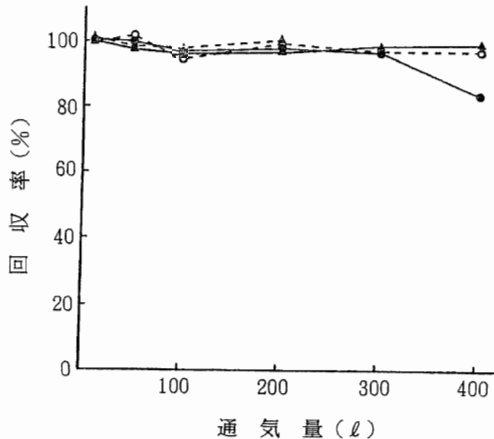


図8 1.0 l/minの流量における乾燥空気の通気による回収率の変化
 ●：アセトニトリル，○：アクリロニトリル，
 ▲：プロピオニトリル，△：メタクリロニトリル

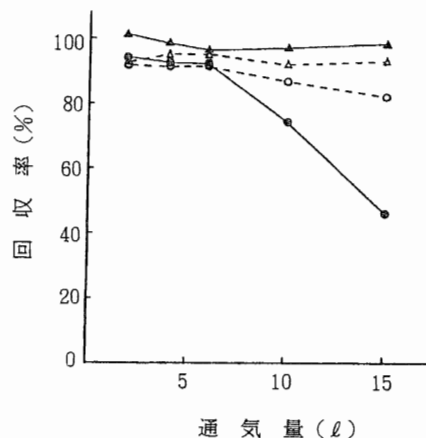


図9 湿潤空気の通気による回収率の変化
 ●：アセトニトリル，○：アクリロニトリル，
 ▲：プロピオニトリル，△：メタクリロニトリル
 通気流量：0.2 l/min
 水分：2.2%

ける飽和水分量にはほぼ相当する。

乾燥空気に比べてわずかに回収率が低下しているが、6 lまでは各ニトリル類が90%以上回収されている。しかし、10 lの通気ではアセトニトリルとアクリロニトリルで破過が認められる。乾燥空気では160 l程度まで破過なく通気できているので、水分の存在により

カーボシーブSⅢの吸着性能が著しく低下することが分かる。したがって、捕集管を単独で使用して実際の大气試料へ適用するときの最大通気量は、温度と湿度により変動するが、この実験条件（20℃、2.2%）に相当する気候の場合、カーボシーブSⅢ0.1gにつき5ℓ程度と考えられる。

水分を除去できれば試料採取量が約30倍になることが期待できるので、採取管の前段に乾燥剤を使用することを検討した。そこで、乾燥剤によるニトリル類の捕捉の有無を確認した。添加回収実験と同様に、乾燥剤を詰めたガラス管の先端に標準溶液（各ニトリル類5ng）を添加し、窒素を約2ℓ（0.2ℓ/min, 10分）通気したものを捕集管で捕集して分析した。いくつかの乾燥剤について行った結果を表2に示す。

吸湿能力が高く、取扱いが容易な乾燥剤であるMg(ClO₄)₂は、通気の過程でニトリル類を捕捉し、多量に使用した場合にはこのことは無視できない。CaCl₂はプロピオニトリル、メタクリロニトリルを捕捉し、アセトニトリルについては既に吸蔵していたものを放出するものと思われる。NaOHは、吸湿能力、取扱いの容易さともにMg(ClO₄)₂に劣るものの、多量に使用してもニトリル類の捕捉はみられない。

ここで使用したニトリル類は水溶性のため、乾燥剤の表面に付着した水分に吸収されることが考えられる。しかし、Mg(ClO₄)₂を使用して標準溶液の添加と窒素の通気を繰り返しても、溶媒である水は蓄積されているにもかかわらず、ニトリル類の通過率は減少しない。また、NaOHの場合でも、あらかじめ水で湿潤させた後であっても通過率は減少しない。したがって、付着水ではなく乾燥剤自体との相互作用により、ニトリル類が捕捉されていると考えられる。

このことから、乾燥剤としてはNaOH又は0.2g以

下のMg(ClO₄)₂を使用することが有効である。しかし、それぞれ、吸湿能力又は重量の制限があり、高温多湿な気候のときの試料採取を行う場合には、乾燥空気をういたときの破過容量までの通気は困難と思われる。

3・6 試料の保存

アセトニトリルの標準溶液（140ng）を添加した後、窒素を8ℓ通気した捕集管を室温、冷蔵庫内、及び冷凍庫内（-20℃）で保存したときの吸着量の変化を図10に示す。室温で保存したときは1日7%程度の割合で減少している。しかし、添加回収実験では、窒素を通気しながら24時間経過してもアセトニトリルは98%回収されている。したがって、8ℓ程度の通気では入口のわずかの部分に吸着されただけであり、これが

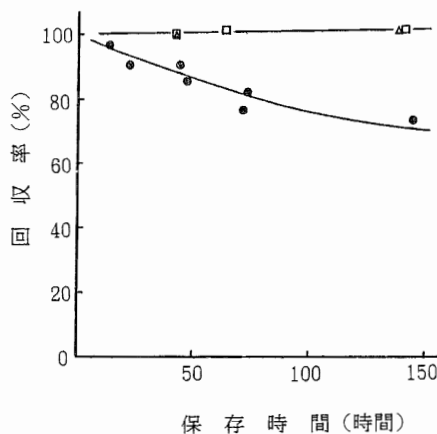


図10 アセトニトリル吸着量の保存中の変化
●：室温，□：冷蔵庫，△：冷凍庫

表2 乾燥剤のニトリル類通過率

| 乾燥剤 | 重量 (g) | 通過率 (%) | | | | |
|------------------------------------|-----------|---------|----------|----------|-----------|----|
| | | アセトニトリル | アクリロニトリル | プロピオニトリル | メタクリロニトリル | |
| Mg(ClO ₄) ₂ | 24-48メッシュ | 0.1 | 95 | 102 | 95 | 99 |
| | | 0.2 | 89 | 97 | 87 | 92 |
| | | 0.5 | 80 | 95 | 68 | 78 |
| | | 1.0 | 67 | 84 | 50 | 65 |
| | | 13*) | 10 | 26 | <4 | <4 |
| CaCl ₂ | | 1.0 | 174 | 109 | 27 | 75 |
| NaOH | 10-20メッシュ | 1.0 | 97 | 103 | 96 | 98 |
| | | 7*) | 95 | 92 | 96 | 96 |
| | ペレット | 15*) | 98 | 93 | 95 | 95 |

*) 内径9mmのU字管使用。その他は捕集管用ガラス管使用

徐々に脱離していくものと思われる。しかし、実際の試料採取ではアセトニトリルは吸着剤に広く分布するようになるため、保存中の減少はこの結果よりも少なくなることが期待できる。また、冷蔵庫内及び冷凍庫内の低温では6日以上の保存が可能であった。

他のニトリル類も類似の傾向を示し、冷凍保存では6日後でもいずれも99-101%の回収率であった。

3・7 大気試料への適用

テナックスGC0.1g, カーボシーブSⅢ0.4gを充てんした捕集管を使用して大気試料の採取を行った。

捕集管は260℃で2時間以上空焼きした後、使用した。ここでは、乾燥管としてペレット状NaOH15gを充てんしたU字管を用いた。さらに、同時に乾燥管を用いずに採取した試料との比較も行った。採取条件と結果を表3に示す。また、クロマトグラム例を図11に示す。

ほぼ類似した値が得られているが、乾燥管なしで大量に採取するほど、各ピークの保持時間が短くなり、分離が悪化する傾向がみられた。この場合、捕集管に吸着された水分が、加熱導入時に、室温に保ったカラムの入口側に多量に凝縮していた。したがって、ピーク形状の変化の理由として、この多量に導入された水分により、濃縮中のニトリル類が移動していることが考えられる。

この測定では、捕集管を2段に配置して採取したが、2段目からはいずれの場合も、ニトリル類はほとんど検出されなかった。乾燥管なしでもカーボシーブSⅢ0.1g当たり20ℓの採取が可能であったが、これは、3・5の条件(20℃, 2.2%)よりも気温と水分が低いためと思われる。しかし多量の水分の導入を防ぐために、捕集管単独ではできるだけ少量の採取が望ましい。乾燥管を用いた場合は、水分の凝縮はほとんどなく、さらに通気量を増すことも可能であると考えられる。

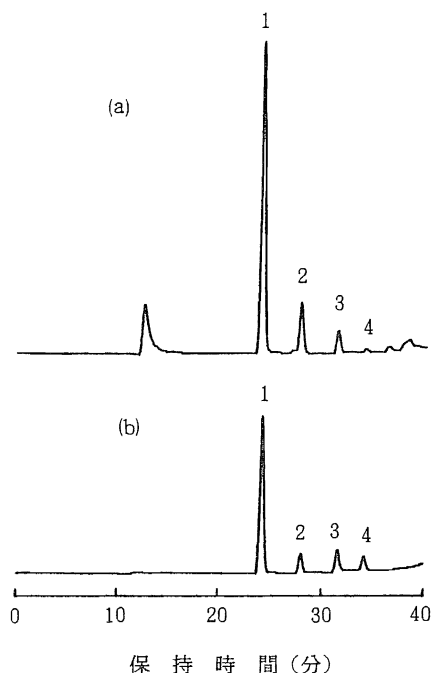


図11 大気中のニトリル類のクロマトグラム

(a)大気試料(乾燥管使用, 70ℓ採取)

(b)標準物質(1:50ng, 2-4:10ng)

1:アセトニトリル, 2:アクリロニトリル,
3:プロピオニトリル, 4:メタクリロニトリル

4 まとめ

大気中における低沸点ニトリル類の分析方法及び採取方法を検討した結果、次のことが分かった。

- (1) 試料捕集用の吸着剤としてはカーボシーブSⅢがよく、0.1g当たりの破過容量の推定値は、アセトニトリル; 500ℓ, アクリロニトリル; 2400ℓ, プロ

表3 大気試料採取条件と測定結果

| 気温 (℃) | 水分 ^{*)} (%) | 乾燥管 | 流量 (ℓ/min) | 採取量 (ℓ) | 濃 度 (ng/m ³) | | | |
|-----------|-------------------------|-----|---------------|------------|--------------------------|----------|----------|-----------|
| | | | | | アセトニトリル | アクリロニトリル | プロピオニトリル | メタクリロニトリル |
| 16 | 1.3 | 有 | 0.5 | 50 | 1,700 | 360 | 64 | < 4 |
| | | 無 | 0.2 | 20 | 1,900 | 330 | 70 | <10 |
| 18 | 1.3 | 有 | 0.6 | 80 | 460 | 280 | 42 | 18 |
| | | 無 | 0.6 | 80 | 490 | 220 | 35 | 22 |

^{*)}気温と湿度からの計算値

ピオニトリル；10500ℓ，メタクリロニトリル；65000ℓであった。この吸着剤は最高使用温度が高く，加熱脱離にも有利であった。

- (2) ガスクロパック54をカラムとして使用して，加熱導入時にカラム温度を30℃以下に保持した初期凍結を行った場合，15分間まではニトリル類のピークは広がらなかった。また，カーボシープSⅢの充てん量が0.6g以下の場合，260℃で5分間以上の加熱導入を行えば，ニトリル類は定量的に脱離した。
- (3) テナックスGC0.1gとカーボシープSⅢ0.1gを充てんした捕集管を使用すると，アセトニトリルは，400ℓの窒素，160ℓの乾燥空気の通気が，アクリロニトリル，プロピオニトリル，メタクリロニトリルはそれ以上の通気が可能であった。通気のときの吸引流量が0.2ℓ/minから1.0ℓ/minの間では通気可能量に特に変化がなかった。
- (4) 上記の捕集管を使用した場合，20℃で2.2%の水分があるとアセトニトリルの通気可能量は約5ℓまで低下した。これを防ぐための乾燥剤としては，ニトリル類を捕捉しないNaOHが適し，Mg(ClO₄)₂を使用する場合は，少量に限られる。

文 献

- 1) 環境庁保健調査室：化学物質と環境，60-62，昭和63年版
- 2) 未規制化学物質大気保全調査，茨城県公害技術センター年報，[21]，56-57，1988
- 3) 環境大気中における有機化合物の分析法に関する研究，富山県公害センター年報，[13]，41-46，1980
- 4) 環境庁保健調査室：昭和61年度化学物質分析法開発調査報告書，135-152，1987
- 5) 柏平伸幸ら：吸着捕集-化学発光窒素検出器付きガスクロマトグラフィーによる大気中のアセトニトリルとアクリロニトリルの測定，分析化学，**33**，402-406，1984
- 6) 田中敏之：常温吸着捕集法による大気中のガス状有機化学物質のサンプリングについて，環境と測定技術，**16**(2)，63-68，1989