

## 臭素化による大気中アニリンの測定法

細野 繁雄 昆野 信也

### Determination Method for Atmospheric Aniline by Bromination

Shigeo Hosono and Shinya Konno

#### Abstract

A sensitive assay for atmospheric aniline using gas chromatography is developed. The atmospheric aniline is sampled by pulling the air through the absorber solution (0.2N hydrochloric acid aqueous solution), followed by dichloromethane extraction from the alkalified absorber solution. Extracted aniline is reacted with bromine in dichloromethane. Produced 2,4,6-tribromoaniline is brought into n-hexane solution by solvent exchange and analysed using gas chromatograph equipped with electron capture detector. In case of a 50 l sample gas volume, the minimum detectable concentration is about 25 ppt. The precision (as relative standard deviation) is less than 7%. The method is fully applicable to ambient air samples from source surroundings.

#### 1 緒 言

ガスクロマトグラフ(GC)を用いた環境中のアニリンに関する分析例は、排水中のアニリンを目的としたものが多く、臭素化により2,4,6-トリブロモアニリン(TBA)として分析する方法<sup>1)</sup>、トリフルオロアセチル化して分析する方法<sup>2)</sup>、及び誘導化を行わず熱イオン化検出器を用いて分析する方法<sup>3, 4)</sup>などが報告されている。

一方、大気中のアニリンについては、一般環境中の濃度が低いことや試料採取面でサンプルサイズに制限を受けることから例が少なく、臭素化によりTBAとして分析した例<sup>5, 6)</sup>が報告されている程度である。すなわち、大気中のアニリンを塩酸水溶液<sup>5)</sup>又はりん酸処理したSep-Pak C<sub>18</sub>カートリッジ<sup>6)</sup>に捕集後、共にエーテル抽出する。濃縮後酢酸溶液中で臭素化してTBAとし、n-ヘキサン抽出して電子捕獲型検出器(ECD)を用いて分析している。

著者らは、大気中の塩基性有機化合物を希塩酸水溶液に捕集後、溶液をアルカリ性としてからジクロロメ

タン抽出して水素炎イオン化検出器を用いて分析する実験に際し、アニリンも効率良く抽出され、さらに抽出溶媒中で容易に臭素化されること、生成したTBAはn-ヘキサンに溶媒を置換後ECDガスクロマトグラフ(ECD/GC)で高感度に分離定量できることを見出した。この方法の操作条件を確定すべく検討を行ったので報告する。

#### 2 方 法

##### 2・1 試薬

試薬は全て市販品を使用し、ジクロロメタン、n-ヘキサン、 $\delta$ -ヘキサクロロシクロヘキサン( $\delta$ -HCH)、無水硫酸ナトリウムは残留農業試験用、濃塩酸は精密分析用、TBAを除く全ての試薬は特級(いずれも和光純薬工業)とした。沸騰石はガラス焼結製(フナコシ薬品)を使用した。

捕集溶液は、濃塩酸を蒸留水で0.2Nに希釈して調製した。

臭素化剤(0.5%臭素/ジクロロメタン溶液)は、揮

発瓶にジクロロメタン20mlを分取し、これに臭素0.1 mlを溶解して調製し、保冷、遮光して保存した。

アニリン標準溶液は、アニリン20.4mg(0.22mmol)をエタノールに溶解し全量を100mlにして調製し、必要に応じて、適宜捕集溶液で希釈して使用した。

ガスクロマトグラフィーの内部標準には、 $\delta$ -HCHをn-ヘキサン溶液(内部標準溶液、濃度32ng/ml)として用いた。

## 2・2 装置及び分析条件

<装置>

ガスクロマトグラフ：島津GC-7A

検出器 :ECD ( $^{63}\text{Ni}$ )

<分析条件>

カラム :OV-17 1.5% Chromosorb W (AW-DMCS)80-100メッシュ, 3 mm  $\phi$   $\times$  2 m, ガラスカラム, 180 $^{\circ}\text{C}$

温度 :注入口 230 $^{\circ}\text{C}$ , 検出器 230 $^{\circ}\text{C}$

キャリアーガス :窒素 45ml/min

## 2・3 操作

### 2・3・1 捕集

インピンジャー2本を直列につなぎ、1段目に20ml, 2段目に15mlの捕集溶液を入れる。シリカゲル筒を介してポンプ(紀本電子製ハンディポンプHS-6)に接続し、1 l/minの速度で吸引して捕集する。

### 2・3・2 抽出

捕集操作後の捕集溶液を目盛付き比色管に移し、インピンジャー内部を捕集溶液で洗い、洗浄液と合わせて40mlに定容後分液ロートに移す。これにジクロロメタン5 mlを加えて振とうし、両液層が透明になるまで約20分間静置後分液して捕集溶液を洗浄する。洗浄操作を2回行った後に、2.2N水酸ナトリウム水溶液5 mlを加えて捕集溶液をアルカリ性とし、洗浄と同じ操作を行って抽出する。抽出操作を3回繰り返し、一緒にした抽出液に約2gの無水硫酸ナトリウムを加えて脱水する。デカンテーションして抽出液を目盛付き試験管に移し、無水硫酸ナトリウムをジクロロメタンで洗い、洗浄液と合わせて15mlに定容する。

### 2・3・3 臭素化

抽出液を入れた試験管はアルミホイルに包んで遮光

し、臭素化剤1 mlを加えて静置する。室温(約20 $^{\circ}\text{C}$ , 以下同じ)で15分間反応させた後に、20%亜硫酸ナトリウム水溶液5 mlを加えて振とうし、反応を停止させる。静置後分液してジクロロメタン層に約4gの無水硫酸ナトリウムを加えて脱水する。

### 2・3・4 溶媒置換

脱水後のジクロロメタン3 mlを沈澱管に分取し、n-ヘキサン0.2mlを加える。沸騰石を投入し50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中でジクロロメタンを沸騰除去後、内部標準溶液に溶媒を置換してガスクロマトグラフ用試料とする。

### 2・3・5 TBAの同定及びアニリンの定量

TBAの同定は、TBAの標準とアニリンを臭素化して調製した試料のクロマトグラムを比較して行った。

アニリンの定量は、TBAと $\delta$ -HCHのピーク面積比を用いた操作検量線によってTBA濃度を求め、これをアニリンに換算して行った。操作検量線はアニリンの標準溶液を用い、抽出、臭素化、溶媒置換の各操作を行って得た試料を分析して作成した。

## 3 結果と考察

### 3・1 クロマトグラム

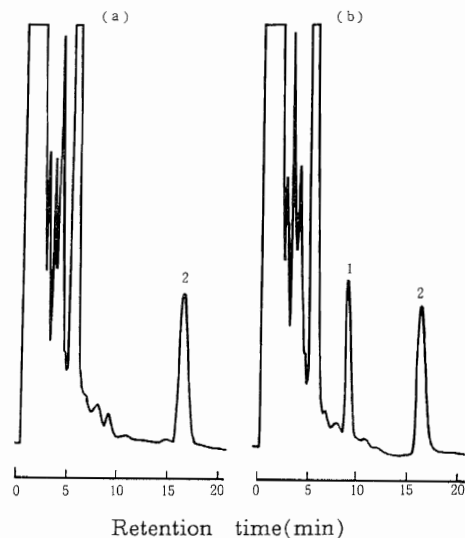


Fig.1. Typical gas chromatogram of nonspiked sample (a) and aniline spiked sample (b). (1) tribromoaniline, (2)  $\delta$ -hexachlorocyclohexane(internal standard).

捕集溶液のみ（ブランク）及びアニリンを添加した捕集溶液を用い、一連の操作を行って得たクロマトグラムをそれぞれFig.1(a)及び(b)に示す。溶媒置換時に残留したジクロロメタンの外にも、かなり大きなピークが認められる。

ブランクの場合にもTBAの位置にピークが認められ、 $\delta$ -HCHとのピーク面積比は0.1以下であった。TBAを内部標準溶液に溶解してTBA標準溶液とし、これを用いて作成した回帰検量線によると、このブランクはTBA濃度1.0ng/ml以下に相当した。

### 3・2 溶媒置換の方法

TBAの一定量をジクロロメタンに溶解し、これの3 mlを沈殿管に分取した。Table 1に示す各方法によってジクロロメタンを除去後、内部標準溶液1 mlに溶媒を置換して試料とした。溶解したTBA量は、溶媒置換後の濃度が20ng/mlとなるように調整した。結果をTable 2に示す。なお、回収率はTBA標準溶液を用いて作成した回帰検量線から算出した（以下、回収率はすべてこの方法によった。）。

3)及び4)は溶媒を沸騰除去するもので、飛沫同伴や熱変質等が危惧される方法である。これに比べ、1)及び2)はかなり穏やかな方法であると思われたが、結果は平均回収率、精度（変動係数）共に3)及び4)の方が好結果を与えた。これは1)及び2)では溶媒が完全に除去されるのに対し、3)及び4)では水浴から取り出した際に、気化していた溶媒が冷却されて液化し残存することによると思われる。この残存する溶媒量はわずかで、沈殿管にある沸騰石を漏らす程度であり、この後に加える内部標準溶液量に対して無視し得る。3)及び4)では複数試料を比較的短時間で処理できる利点もあり、外の方法については検討しなかった。ここでは、回収率が高いこと、試料数を増やして(n=10)行った追試験においても好結果（平均回収率、変動係数はそれぞれ99.4%,2.7%）が得られたことから4)を溶媒置換の方法として採用した。

Table 1 Method for solvent exchange

- 1) Place in 40 °C water bath under the nitrogen gentle stream
- 2) Permit to stand in the draft chamber
- 3) Add boiling stones and place in 50 °C water bath
- 4) After addition of 0.2 ml n-hexane, operate same as 3)

Table 2 Recovery and deviation of TBA by four different methods of solvent exchange (n=5)

Method* <sup>1</sup>	Mean recovery(%)	R. S. D. * <sup>2</sup> (%)
1)	65.6	23.8
2)	66.0	28.8
3)	82.9	2.1
4)	96.7	4.3

\*<sup>1</sup> Method as in Table 1

\*<sup>2</sup> Relative standard deviation

### 3・3 臭素化の反応条件

反応系のアニリン濃度及び臭素濃度別に、生成するTBAの回収率を反応時間について検討した。ただし反応温度は、無水硫酸ナトリウムで脱水した抽出液を0 °Cに保ち臭素化剤を加えたところ、溶液に濁りを生じTBAは全く回収されなかったため、全て室温で行った。また光ラジカル反応を抑えるためにアルミホイルに包んで遮光した。この結果の一部をFig.2に示す。

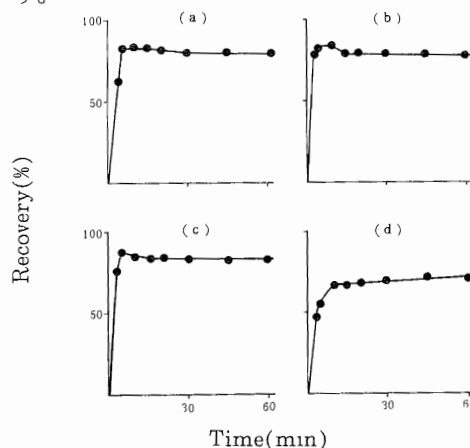


Fig.2. Effect of reaction period on recovery of tribromoaniline in various bromine and aniline concentrations. Each bromine and aniline concentrations are (a):160 ppm, 2.4ng/ml, (b): 240ppm, 1.0ng/ml, (c): 240ppm, 4.7ng/ml, (d): 160ppm, 4.7 ng/ml.

アニリン濃度を2.4ng/mlとし、臭素濃度を9.1ppm及び40ppmとした場合、TBAの回収率は反応時間に従って増し60分を経過しても安定しなかった。また臭素濃度を80ppmとした場合、回収率は反応時間30分で安定するが約70%にとどまった。これに対し臭素濃度160ppm、240ppm及び450ppmでは、反応時間5-15分で約80%の安定した回収率が得られた(Fig.2(a))。

また、アニリン濃度を1.0ng/mlとしても、臭素濃度160ppm以上では反応時間10-15分で80%以上の安定した回収率が得られた(Fig.2(b))。

さらに、アニリン濃度を4.7ng/mlとすると、臭素濃度240ppm以上では反応時間10分で約80%の安定した回収率が得られた(Fig.2(c))が、160ppmでは回収率は反応時間10分でかなり安定するが、以降も増する傾向にあり60分でも約70%にとどまった(Fig.2(d))。

臭素化反応の速いアミン類は分解速度も速い傾向にあり、分解反応も臭素との反応であるという報告<sup>1)</sup>があることから、450ppmを超える臭素濃度については検討を行わなかった。

これらの結果から、臭素濃度240-450ppmで15分以上反応させるのが適当であると判断された。実際の臭素化では、臭素化剤の調製及び分取のし易さから反応系における臭素濃度を約310ppmとし、15分間反応させた。

### 3・4 アニリンの抽出効率及び捕集効率

既知量のアニリンを捕集溶液40mlに溶解し、ジクロロメタン5mlを用いて洗浄を2回、2.2N水酸化ナトリウム水溶液5mlを加えて溶液をアルカリ性とした後に抽出を5回まで繰り返した。各抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、臭素化を行って生成するTBA量を比較し、アニリンの抽出効率を検討した。

1回の操作による抽出効率は70%を超え、操作を3回繰り返すことで95%以上を抽出することが可能であった。

また、捕集溶液20mlを分取したインピンジャーを2本直列につなぎ、アニリン使用工場近傍の空気を1ℓ/minの速度で60分間吸引し、各捕集溶液中のアニリン量を臭素化によりTBAに誘導して比較した。

1段目と2段目の比は99:1であり、捕集溶液20mlを入れたインピンジャー1本でも充分であったが、さらに大きな試料ガス量が必要な場合の飛沫同伴による損失に備えて、捕集溶液15mlを入れたインピンジャーを直列につなぎ2段で使用することにした。

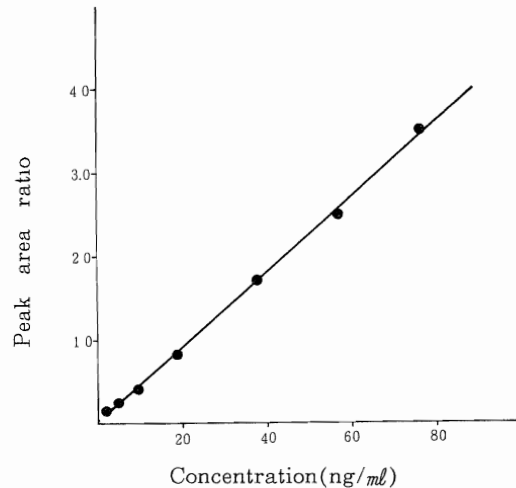


Fig.3. Working curve for tribromoaniline.

### 3・5 TBAの操作検量線

既知量のアニリンを溶解した捕集溶液を用い、一連の操作を行って作成した操作検量線をFig.3に示す。各濃度とも2回ずつ行ったが、結果にはほとんど差がなく、図中の各点は2回の平均値とし、横軸は溶解しているアニリンが全てTBAとして回収された場合の溶媒置換後のTBA濃度とした。

操作検量線は、6-75ng/mlの範囲で直線に近似できる。検出限界はブランクの2倍のピーク面積比を与える濃度とすると3.5ng/mlとなり、試料ガス量を50ℓとした場合の最小検出濃度は約25pptとなる。

また、TBA濃度9.50ng/ml、28.4ng/ml及び47.4ng/mlにおける精度は、変動係数(n=5)でそれぞれ7.20%、2.92%及び6.13%であった。

### 3・6 試料の安定性及び臭素化剤の保存性

捕集操作の前後で同一量のアニリンを捕集溶液に溶解し、捕集操作時のアニリンの安定性を、また捕集操作前に一定量のアニリンを捕集溶液に溶解し、捕集操作後実験室内に放置して抽出までの放置時間による影響を検討した。捕集操作は、すべて一般環境中1ℓ/minの速度で60分間行った。

捕集操作の前後でアニリンを捕集溶液に溶解した試料から回収されたTBA量は、全く差が認められなかった。また放置時間による影響は、検討した48時間までの間で2%以内の変化にとどまり、操作による誤差範囲内であった。

さらに、調製後保冷、遮光して22日間保存した臭素

化剤と当日調製した臭素化剤を用いて、同一条件でアニリンを臭素化して臭素化剤の保存性を検討した。

回収されたTBA量は2%未満の差にとどまり、臭素化剤の能力に差は認められなかった。

### 3・7 環境試料への適用

この測定法をアニリン使用工場近傍及び浦和市近郊の環境大気に適用した。1 l/minの速度で、それぞれ30分及び60分間吸引した。クロマトグラムをFig.4に示す。

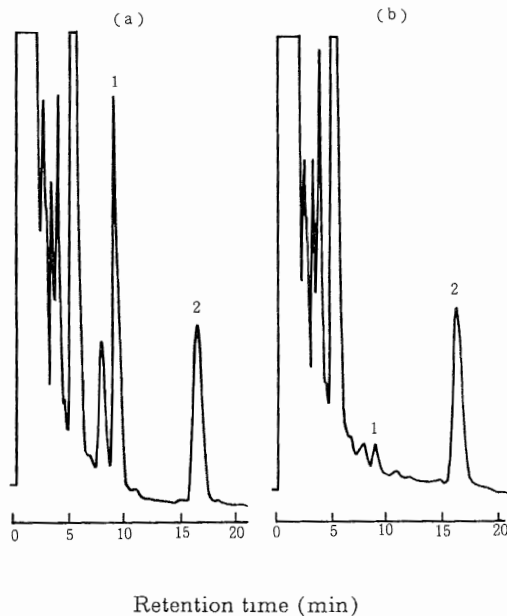


Fig.4. Typical gas chromatogram of ambient air sample near the factory (a) and in the suburbs (b). (1)tribromoaniline, (2)  $\delta$ -hexachlorocyclohexane (internal standard).

アニリン使用工場近傍の試料では、TBAと $\delta$ -HCHのピーク面積比は1.26であり、0.41ppbのアニリンが検出された(Fig.4(a))。また浦和市近郊の試料では、TBAと $\delta$ -HCHのピーク面積比は0.08であり、アニリンは検出されなかった(Fig.4(b))。

## 4 結 論

アニリンを臭素化し、TBAとして分析する一方法について検討した。この方法では、抽出溶媒中で臭素化を行うことができ、また臭素化剤を使用時に調整する必要もなかった。ただし、検出器としてECDを用いるため、ジクロロメタンから他に溶媒を置換する必要があるが、多少過酷とも思われた沸騰除去による溶媒置換で高い回収率と良好な再現性が得られたことから、この操作はかなり容易となった。

捕集を除く全操作を通じて約80%の回収率が得られ、精度も相対標準偏差で7%以下であった。試料ガス量が50 lの場合、最小検出濃度は約25pptであった。この方法を環境試料の分析に適用し、アニリン使用工場近傍の試料から0.41ppbのアニリンを検出した。このことから本法は、少なくとも発生源周辺の環境測定に充分適用できると判断された。

## 文 献

- 1) 奥村為男, 永井迪夫, 化学物質環境分析手法, 講談社, pp164-186, 1980
- 2) E.E.Hargesheimer et.al.: Gas-Liquid Chromatographic Determination of Aniline Metabolites of Substituted Urea and Carbamate Herbicides in Aqueous Solution, *J.Assoc. Off.Anal.Chem.*, **64**, 833-840(1981)
- 3) R.M.Riggin et.al.: Determination of Aniline and Substituted Derivatives in Wastewater by Gas and Liquid Chromatography, *Anal.Chem.*, **55**, 1862-1869(1983)
- 4) S.W.Cooper et.al.: Determination of Selected Nitrogen-Containing Hazardous Pollutants in Complex Matrices by Gas Chromatography with a Nitrogen-Phosphorous Detector, *J. Chromatogr. Sci.*, **24**, 204-209(1986)
- 5) 今村清ら: 臭素誘導体化法による大気中のトリイジンの分析, 第25回大気汚染学会講演要旨集, 455, (1984)
- 6) 今村清ら: 臭素誘導体化法による大気中のアニリン, トリイジンの分析, 第26回大気汚染学会講演要旨集, 234, (1985)