

イオン対HPLC法による排ガス中の フェニレンジアミンの定量

長谷川次郎^{*}、吉村 恵史^{*}、服部 幸和^{**}

Determination of phenylenediamines in exhaust gas
by using ion-paired HPLC

Jirou Hasegawa、Keiji Yosimura
Yukikazu Hattori

Phenylenediamines (PDs) were sampled by bubbling exhaust gas through 0.1v/v% HCl-0.1M KH₂PO₄ aqueous solution (ca. pH3.5). The trapped sample was analyzed by ion-paired HPLC using mobile phase of 0.1M KH₂PO₄/5mM octanesulfonic acid-methanol (75:25). The peaks of O-, m- and p-PD were completely resolved. The PDs could be stored in methanol for 30 days without change. The recoveries and coefficient of variation in the use of the sampling solution were 100-104% and 2.0-2.8, respectively. The detection limits with UV and fluorescence detector were 48 µg/m³, 3.8 µg/m³. These were much lower than the emission standards (100 µg/m³).

^{*} 大阪府公害監視センター 大気環境課

^{**} 大阪府公害監視センター 化学環境課

Air Analysis Section, Osaka Prefectural Environmental Pollution Control Center

Environmental Chemistry Section, Osaka Prefectural Environmental Pollution Control Center

はじめに

「大阪府生活環境の保全等に関する条例」において、大気汚染に係る有害物質対策の一環として「大阪府化学物質適正管理指針」が策定されており、有害な１２３種類の化学物質（以下「管理物質」という）が定められている。

フェニレンジアミンは管理物質に指定されており、ACGIHの許容濃度は $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に毒性が強く、発ガン性や肝障害などの危険性が懸念されている。このように毒性が強いにもかかわらず、排ガスにおける測定方法が確立されていないため、大阪府は平成７年度から測定方法の開発を行ってきた。当初、逆相HPLC法によりフェニレンジアミンの分析方法を検討したが、フェニレンジアミンはイオン性が強くカラムに保持されにくいため、分析方法の改善が必要とされた。

本報告は、イオン対HPLC法を用いて諸条件を検討した結果、フェニレンジアミンの異性体３物質について良好な分離と測定精度が得られたので報告するものである。

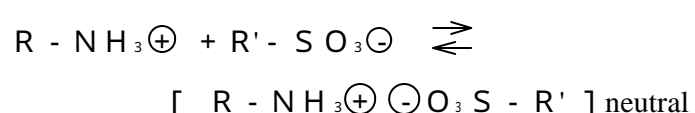
実験方法

１．測定方法の原理について

（１）イオン対HPLC法について

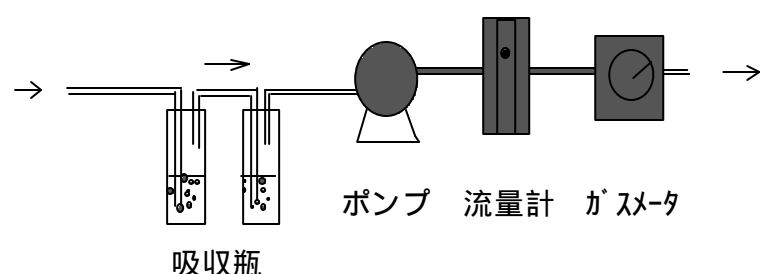
HPLCの移動相中に、フェニレンジアミン由来のアミノ基に対立する非極性を持つ陰イオンを共存させてイオン対を形成させフェニレンジアミンを疎水化し、カラムへの保持を強くする。この分析方法は、イオン性物質がカラムの充填剤に殆ど保持されない場合に用いられる手法で、一般にイオン対HPLC法として知られている。

イオン対形成の模式を次に示す。



（２）測定方法の概要について

測定方法の概要は、図－１のように排ガス中のフェニレンジアミンを吸収液に捕集し、これをイオンペアー試薬を添加した緩衝溶液／メタノールを移動相とし、HPLC／UV法またはHPLC／蛍光法により分析する。



図－１ 試料採取装置

２．装置および分析条件について

本実験で使用したHPLC装置および分析条件は次のとおりである。

装置：waters社製616LCシステム

検出器：waters 486 UV出器

波長 230 nm

waters 474 蛍光検出器

励起波長 276 nm、蛍光波長 365 nm

カラム：waters Puresile C-18

(5 μm 、4.6 mm、250 mm)

カラム温度：40

流量：1.0 ml/min

注入量：10 μl

結果と考察

１．移動相について

移動相の成分として、緩衝溶液とイオン対試薬であるメタンスルホン酸、ヘキサンスルホン酸およびオクタンスルホン酸について以下の条件で検討した。

0.1 M KH_2PO_4 ：メタノール＝90：10

0.1 M KH_2PO_4 ／5 mMメタンスルホン酸
：メタノール＝80：20

0.1 M KH_2PO_4 ／5 mMヘキサンスルホン酸
：メタノール＝80：20

0.1 M KH_2PO_4 ／5 mMオクタンスルホン酸
：メタノール＝80：20

～ の移動相については、移動相に由来するクロマトグラム上のピークがp-、m-フェニレンジアミンのピークと重なり定量できなかった。また、メタノールの組成比を変えたり、メタノールをアセトニトリルに換えても同様の結果であった。

その一例として の移動相におけるブランクと標準物質のクロマトグラム（UV法）を図－２、図－３に示す。

検証の結果、 の移動相のみがブランクの影響を受けずに、フェニレンジアミンの異性体３物質を良好に分離した。

さらにメタノールとの組成比を検討した結果、0.1 M KH_2PO_4 ／5 mM オクタンスルホン酸：メタノール＝75：25が最も適切なものであった。そのHPLC／UV法およびHPLC／蛍光法のクロマトグラムを図－４、図－５に示す。

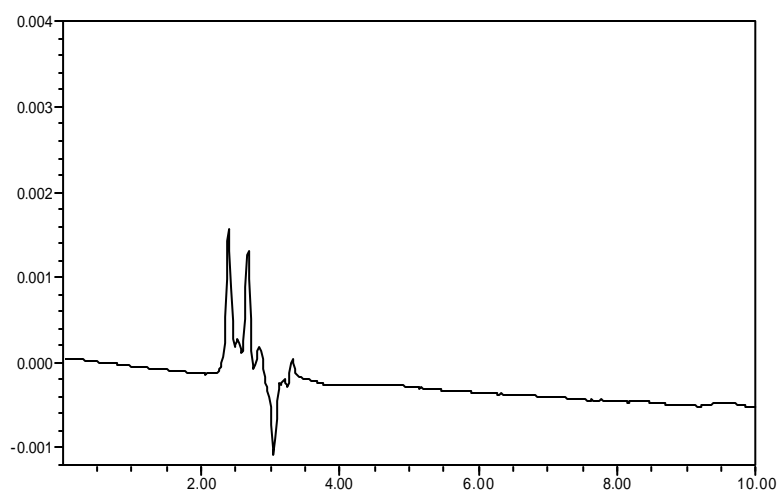


図 - 2 の移動相におけるブランクのクロマトグラム（UV法）

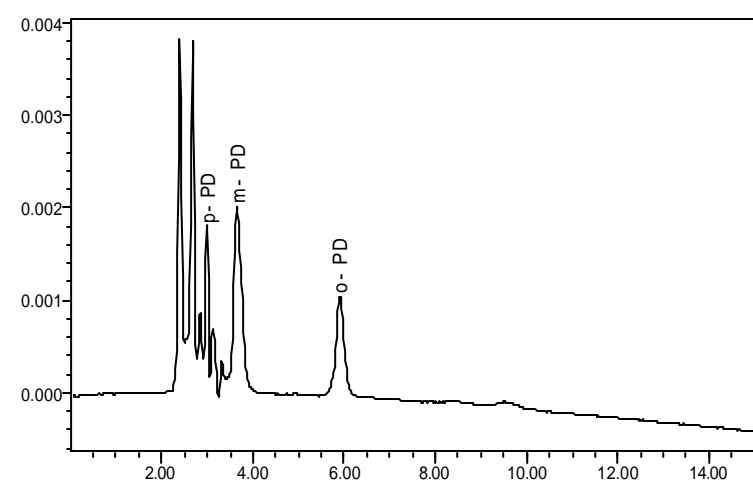


図 - 3 の移動相におけるフェニレンジアミンのクロマトグラム（UV法）

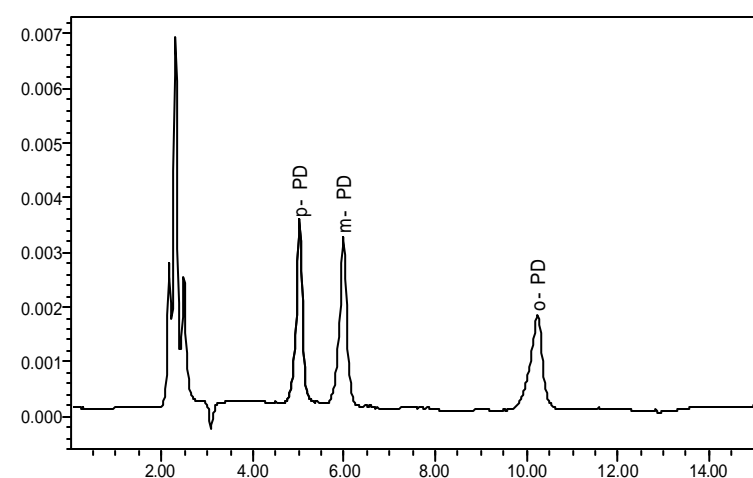


図 - 4 の移動相におけるフェニレンジアミンのクロマトグラム（UV法）

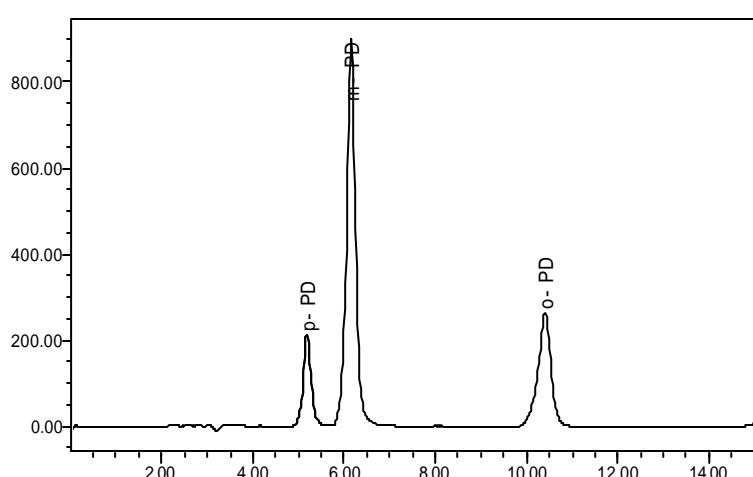


図 - 5 の移動相におけるフェニレンジアミンのクロマトグラム（蛍光法）

2．吸収液の捕集率について

吸収液として水、0.05V/V % H C l（約p H 3.5）、0.1V/V % H C l および 0 . 1 M K H ₂ P O ₄（約p H 3.5）について、フェニレンジアミンの捕集率を求めた。

マイラーバッグに各標準原液を注入し、1 5 5 の恒温槽内でフェニレンジアミンを気化させ、吸収液 3 連に 1 L / m i n の流量で 3 0 L 捕集した。なお、フェニレンジアミンの沸点は約 2 6 0 と高く、検証温度ではフェニレンジアミンが 1 0 0 % 気化しているとは考えられないので、吸引量から試料ガスの想定濃度を算出した。結果を表 - 1 に示す。

マイラーバッグ内のフェニレンジアミンの大半は、それぞれの吸収液の 1 連に捕集されており、これら吸収液はどれを選択しても、吸収液としての十分な性能があることが確認された。なお、本法の吸収液には、移動相と同じ成分と p H を有する 0.1M K H ₂ P O ₄ 溶液を用いることにした。

表 - 1 吸収液の捕集率

吸収液		捕集率 %			想定濃度	
		o - P D	m - P D	p - P D	m g / m ³	
水	1 連	1 0 0	1 0 0	1 0 0	o -	1 0
	2 連	0	0	0	m -	6 . 7
	3 連	0	0	0	p -	8 . 0
0.05% H C l (pH3.5)	1 連	1 0 0	1 0 0	1 0 0	o -	2 4
	2 連	0	0	0	m -	5 . 3
	3 連	0	0	0	p -	6 . 2
0.1% H C l	1 連	1 0 0	9 8 . 6	9 8 . 6	o -	4 9
	2 連	0	1 . 4	1 . 4	m -	8 . 7
	3 連	0	0	0	p -	1 7
0.1M KHPO ₄ (pH3.5)	1 連	1 0 0	1 0 0	1 0 0	o -	2 2
	2 連	0	0	0	m -	5 . 7
	3 連	0	0	0	p -	1 0

3．フェニレンジアミンの保存性について

フェニレンジアミンは、常温では結晶の状態で存在し、これを水またはメタノールに溶解すると経日とともに分解し、表 - 2 のように変色する。このためフェニレンジアミン溶液の保存性を検証した。

表 - 2 フェニレンジアミンの物理的性質

	常 温	溶液中
o - フェニレンジアミン	淡黄色の板状晶	淡黄色 黄色
m - フェニレンジアミン	黒色の板状晶	青色 黒色
p - フェニレンジアミン	無色透明の柱状晶	無色 赤茶色

フェニレンジアミンの異性体 3 物質をメタノールに溶解し、冷凍保存（ - 2 0 ） 冷蔵保存（ 5 ） および室温保存（ 2 8 ） した状態で、それぞれの初濃度を 1 0 0 % と

した場合の経日変化を比較した。結果を図 - 6 ～図 - 8 に示す。

同様に、異性体 3 物質を 0 . 0 5 V/V % H C l に溶解し、冷蔵保存（ 5 ）および室温保存（ 2 8 ）した状態における経日変化を図 - 9、図 - 1 0 に示す。

メタノールを溶媒とした場合は、室温では 3 日間、冷蔵では 6 日間、冷凍では 3 0 日間は保存可能であった。

希塩酸を溶媒とした場合は、冷蔵で 3 日後に緩やかな減少がみられ、室温では経日とともに激しく減少し、特に o - フェニレンジアミンは 1 7 日目で完全に消滅した。

また、フェニレンジアミンの減少とともに、他の溶出時間に新たなクロマトグラムが出現した。（図 - 1 1 ）

これは、経日とともにフェニレンジアミンが分解し、その一部が別の物質に変化していると考えられる。

異性体別にみると、o - > p - > m - の順で分解しやすいことが判明した。

これらの結果から、標準溶液を作成する溶媒にはメタノールが適しており、冷凍保存すれば 3 0 日間は使用できることが確認された。また、フェニレンジアミンを捕集する吸収液は水溶液であるため、試料採取後は冷蔵保存し、できるだけ速やかな分析が必要である。

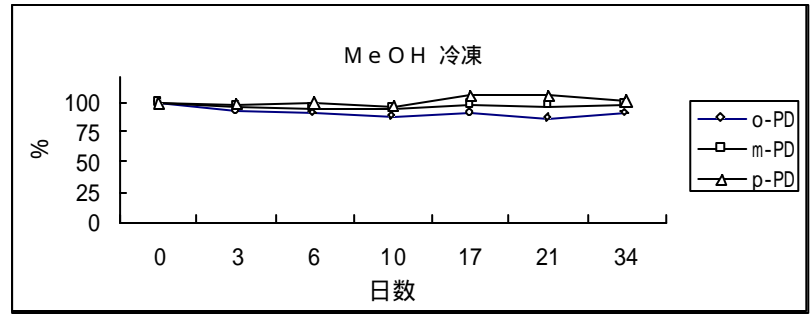


図 - 6 フェニレンジアミンの保存性（MeOH 冷蔵）

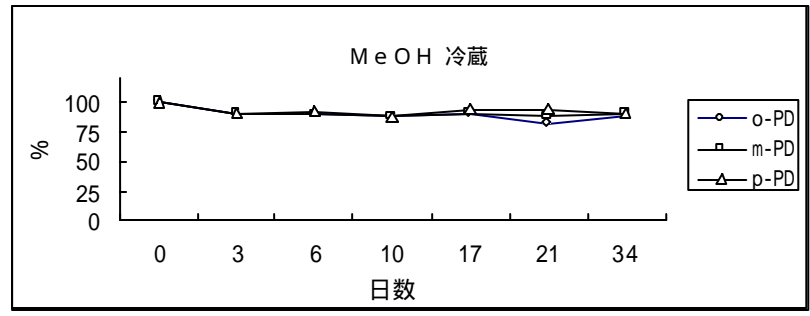


図 - 7 フェニレンジアミンの保存性（MeOH 冷蔵）

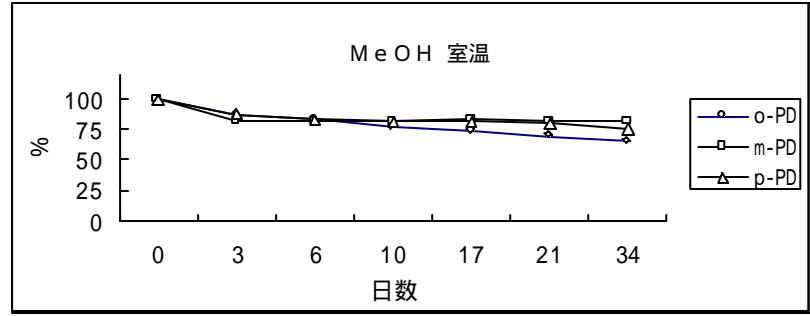


図 - 8 フェニレンジアミンの保存性（MeOH 室温）

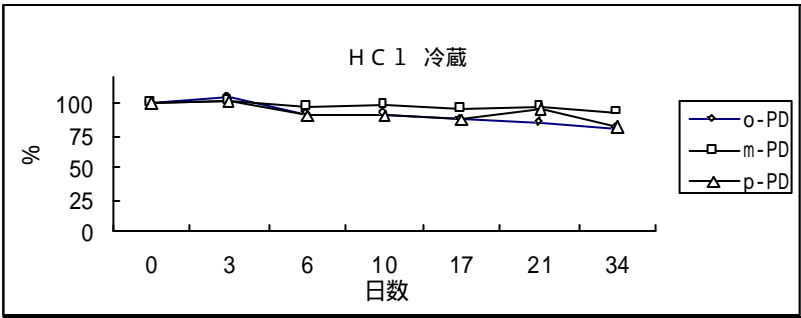


図 - 9 フェニレンジアミンの保存性（HCl 冷蔵）

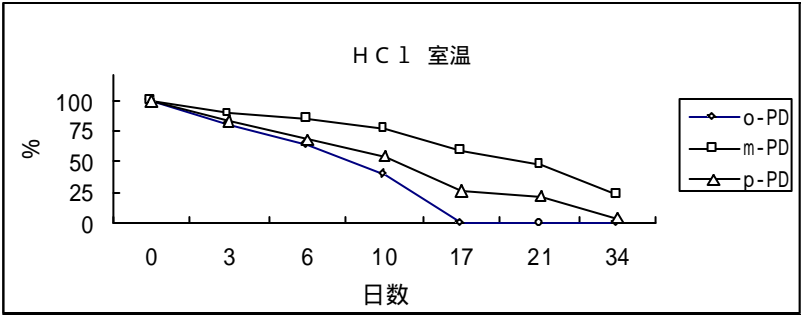


図 - 1 0 フェニレンジアミンの保存性（HCl 室温）

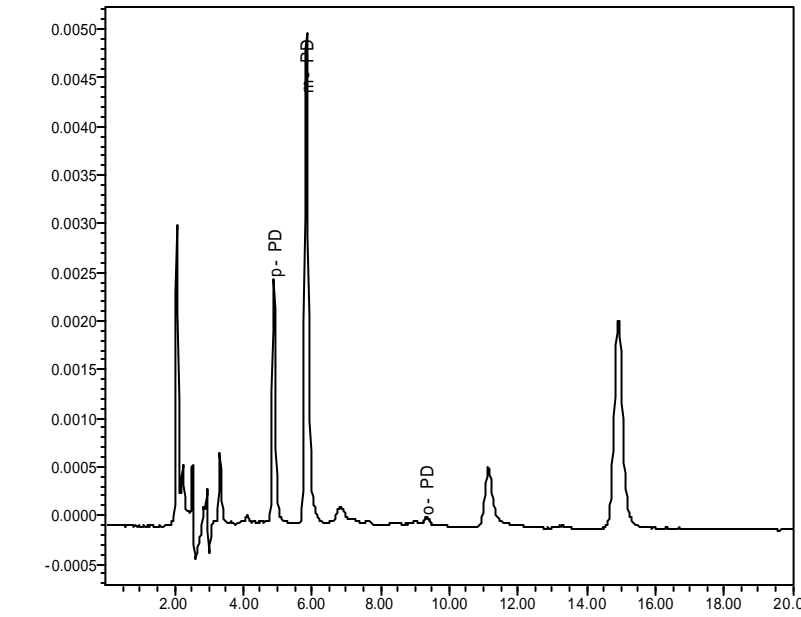


図 - 1 1 H C l 室温保存での 1 7 日後のクロマトグラム（U V 法）

4 . 添加試料の再現性について

各標準物質を添加した吸収液 5 検体に、室内空気 6 0 L を通気した後、回収率と変動係数を求めた。

結果を表 - 3 に示す。回収率 1 0 0 %、変動係数 2 . 8 % 以下という良好な再現性が得られた。

表 - 3 添加回収		n = 5
物質名	回収率 %	変動係数 %
o - P D	1 0 0 . 5	2 . 0
m - P D	1 0 4 . 1	2 . 1
p - P D	1 0 2 . 2	2 . 8

添加濃度 8 . 0 μ g / m l

5．検量線について

UV法と蛍光法により得られたフェニレンジアミンの異性体3物質の検量線を図-12、図-13に示す。いずれも良好な直線性が得られた。

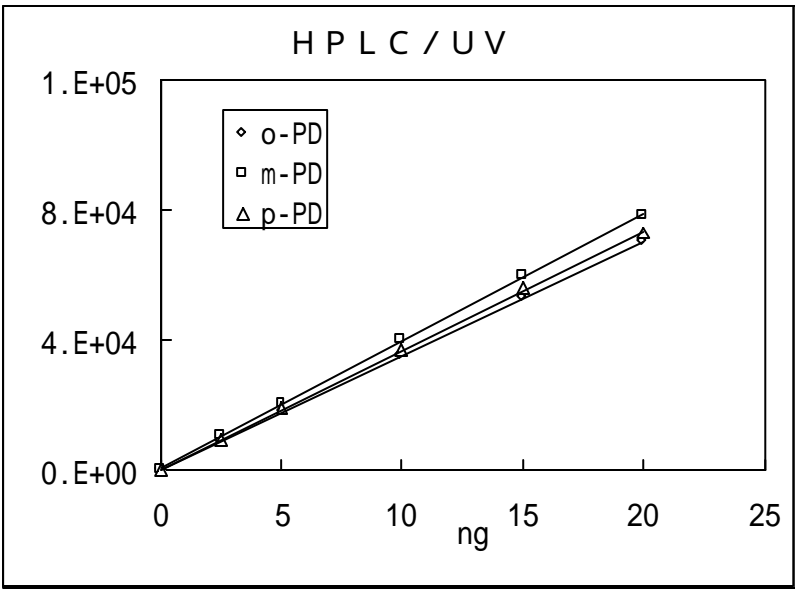


図-12 検量線（HPLC/UV法）

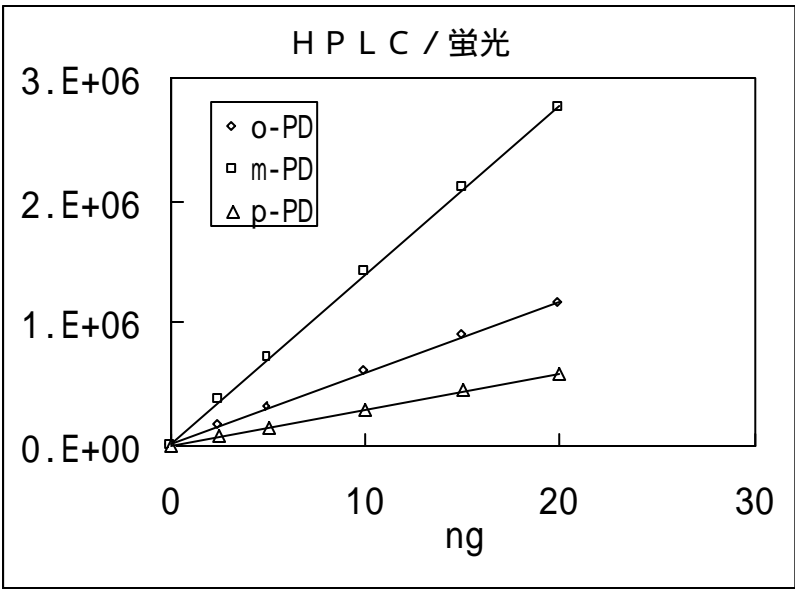


図-13 検量線（HPLC/蛍光法）

6．定量下限値について

各物質の低濃度溶液を6回測定し標準状態の排ガス濃度を求め、その標準偏差の10倍を定量下限値とした。なお、算出条件は排ガス30Lを捕集し、試験液量を25mlとした場合である。結果を表-4に示す。

定量下限値は、最大でUV法の48 μg / m³ であり、許容濃度の100 μg / m³ を十分に下回るものであった。

表-4 定量下限値 μg / m³ n = 6

物質名	UV法	蛍光法
o - P D	20	2.6
m - P D	27	2.4
p - P D	48	3.8

許容濃度（ACGIH） 100 μg / m³

まとめ

大阪府は、管理物質の中でも特に毒性が強く、測定方法の定められていない物質について、平成7年度から測定方法の開発を行ってきた。

対象物質であるフェニレンジアミンについて、イオン対HPLC法を試みたところ、移動相として、0.1M KH₂PO₄ / 5mMオクタンスルホン酸：メタノール = 75：25が最も適切なものであった。

吸収液は、水、HClおよびKH₂PO₄について捕集率を比較したところ、いずれの吸収液でも一連目で良好に捕集できることがわかった。

フェニレンジアミンの保存性については、MeOHを溶媒として冷凍保存すれば、30日間は保存可能であった。

吸収液への添加回収では、回収率100%、変動計数2.8%以下と良好であった。

定量下限値は、UV法で48 μg / m³ 以下、蛍光法で3.8 μg / m³ 以下と許容濃度（100 μg / m³）を下回った。

このような結果を踏まえ、本法は公定法として提示するのに十分に満足できる測定方法であることが明らかとなり、平成12年3月「有害物質測定法開発検討調査報告書」（測定方法マニュアル編）により、本府における排ガス中のフェニレンジアミンの測定要領となった。

参考文献

(1) 大阪府環境保健部環境局大気課：大阪府化学物質適正管理指針、(1995)

(2) 西村貴司、服部幸和、牧定雄：排ガス中の有害物質測定法の検討（ ） - HPLCによるフェニレンジアミンの定量 - 、環境化学、7、483-487、(1997)

(3) 大阪府環境農林水産部環境指導室、大阪府公害監視センター：有害物質測定法開発検討調査報告書（測定方法マニュアル編）(2000)

(4) 大阪府環境農林水産部環境指導室、大阪府公害監視センター：有害物質測定法開発検討調査報告書（クロスチェック編）(2000)

(5) 大阪府環境農林水産部環境指導室、大阪府公害監視センター：有害物質測定法開発検討調査報告書、(2000)