

## 大気中ニトロフェノール類の分析法

## Determination of Nitrated Phenols in Ambient Air

小塚 義昭 Yoshiaki KOTSUKA  
鈴木 茂 Shigeru SUZUKI

## 1 はじめに

ニトロフェノール類は、その一部が有機合成の原料として生産されているが、空気中のベンゼン、トルエンなどから光化学反応により2次生成される物質であり<sup>1)</sup>、大気中から雨水へ移行することが報告され、その環境に対する影響が懸念されている物質である<sup>2) 3) 4)</sup>。このためニトロフェノール類の大気中での濃度を把握することは、その環境中での挙動を知るうえで重要と考えられ、簡便に精度よく分析できる方法が必要である。今回、ニトロフェノール3物質及びニトロクレゾール6物質について、ポリマー系吸着剤のXAD-4樹脂を用いた吸着捕集、溶媒抽出、トリメチルシリル誘導体化(TMS化)、GC/MS(SIM)による分析法を検討したので報告する。

## 2 試薬等

標準物質：o-ニトロフェノール(oNP)、m-ニトロフェノール(mNP)、p-ニトロフェノール(pNP)、2-ニトロ-m-クレゾール(2NmCR)以上試薬特級、2-ニトロ-p-クレゾール(2NpCR)、3-ニトロ-p-クレゾール(3NpCR)、4-ニトロ-m-クレゾール(4NmCR)、5-ニトロ-o-クレゾール(5NoCR)、6-ニトロ-m-クレゾール(6NmCR)以上試薬1級

ジクロロメタン、トルエン、ベンゼン、アセトン：残留農薬試験用

無水硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：残留農薬試験用水酸化ナトリウム、塩酸：試薬特級

フルオレンd<sub>10</sub>：CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES

TMS化剤：TMS-HT(東京化成工業、GC用)

アンバーライトXAD-4：20~60メッシュのものを水洗後ソックスレー抽出器を用いメタノール、ジクロロメタンで各24時間洗浄しジクロロメタン中に保存

石英ウール：ジクロロメタンで超音波洗浄したもの

シリコン栓：ジクロロメタンで超音波洗浄したもの

標準液：標準物質50mgを精秤しトルエンを用いて50mlに定容し1000 $\mu$ g/ml標準原液とする。各標準原液の1mlを取りジクロロメタンを用いて100mlに定容し10 $\mu$ g/mlの混合標準液とする。定量には、これをジクロロメタンで適宜希釈して用いる。

内標準液：フルオレンd<sub>10</sub>の10 $\mu$ g/mlトルエン溶液を用いる。

## 3 実験

## 3.1 捕集方法

## 3.1.1 捕集管の調製

内径20mm程度のガラス製捕集管に石英ウールをつめ、捕集剤のXAD-4を3g充填する。充填に際しては、XAD-4は乾燥した状態では静電気の影響で捕集管入り口付近に付着して充填が困難となることからジクロロメタンによる湿式充填とし、これに窒素を流し乾燥後シリコン栓で密栓し、デシケータ中に保存する。

## 3.1.2 捕集方法

大気試料を流量10 $\ell$ /minで10~15m<sup>3</sup>程度捕集管に吸引捕集する。

## 3.2 分析方法

捕集剤をソックスレー抽出器を用いてジクロロメタン120mlで12時間以上抽出する。これに内標準液20 $\mu$ lを添加し、KD濃縮器で5mlに濃縮し、無水硫酸ナトリウムを加え脱水する。無水硫酸ナトリウムをろ過により除去し、ろ液を窒素吹き付けにより0.4mlまで濃縮する。これにTMS化剤0.1mlを加え室温で2時間反応させ、生成した塩化アンモニウムの沈澱を円心分離器で分離し上澄液をGC/MS(SIM)で測定する。

## 3.3 GC/MS(SIM)の条件

## 3.3.1 GC

使用カラム：DB5 30m $\times$ 0.25mmid,df0.25 $\mu$ m

カラム温度：60 $^{\circ}$ C(2min)-10 $^{\circ}$ C/min-240 $^{\circ}$ C

注入方法：スプリットレス(ページまで1.5min)

キャリアガス：He

## 3.3.2 MS

イオン源温度：200 $^{\circ}$ C

イオン化電圧：70eV

イオン化電流：300 $\mu$ A

モニターイオン：oNP(TMS誘導体、以下同様) 196, 151

mNP 196, 211

pNP 196, 211

2NmCR	210, 225
2NpCR	210, 225
3NpCR	208, 163
4NmCR	210, 225
5NoCR	210, 225
6NmCR	210, 225
7ルオレド <sub>1</sub>	176

### 3.4 クリーンアップ

環境試料に妨害物質が多く含まれる場合は、以下のクリーンアップの操作を行う。

3.2の分析方法においてKD濃縮器により5mlに濃縮した試料液を共栓付き遠沈管(10ml)に移し、0.1N水酸化ナトリウム水溶液2mlを加え激しく攪はんする。遠心分離後、水層をパスツールピペットで分取し、残った溶媒層に更に0.1N水酸化ナトリウム水溶液2mlを加え同様の操作を繰り返し先の水層に合わせる。これに1N塩酸1.5ml、塩化ナトリウム0.4g及びアセトン0.2mlを加え混合した後、ベンゼン2mlを加え激しく攪はんし、逆抽出する。遠心分離後、上澄のベンゼン層をパスツールピペットで取り、更にベンゼン2mlを加え抽出操作を繰り返し先のベンゼン層に合わせる。以降3.2の分析方法にしたがい脱水、濃縮、TMS化等の操作を行う。

### 3.5 添加回収実験

実験は捕集剤2gに各標準物質100ngを添加し、25°C、湿度50%の空気を流量10ℓ/minで15m<sup>3</sup>吸引する方法で行った。なお、空気中にはニトロフェノール類が存在しているため添加回収実験では捕集管を上下2段に接続し、上段で空気中のニトロフェノール類を除去し、下段の捕集管に標準物質を添加し、下段における回収率を求めた。

また、捕集剤の破過について検討するため、捕集剤2gを充填した捕集管を上下2段に接続し、上段の捕集管に各標準物質1000ngを添加し、25°C、湿度50%の空気を流量10ℓ/minで15m<sup>3</sup>吸引し、下段の捕集剤を分析することにより破過の有無を確認した。

## 4 結果及び考察

### 4.1 捕集方法について

ニトロフェノール類は蒸気圧が比較的高く大気中では気体として存在していると考えられる。予備実験として、ろ紙にニトロフェノール類を添加し、10ℓ/minの流速で2時間通気したところ、ろ紙からはニトロフェノール類は検出されず、すべて気化していた。このことから捕集手段としてはポリマー系吸着剤のXAD-4を用いることにした。

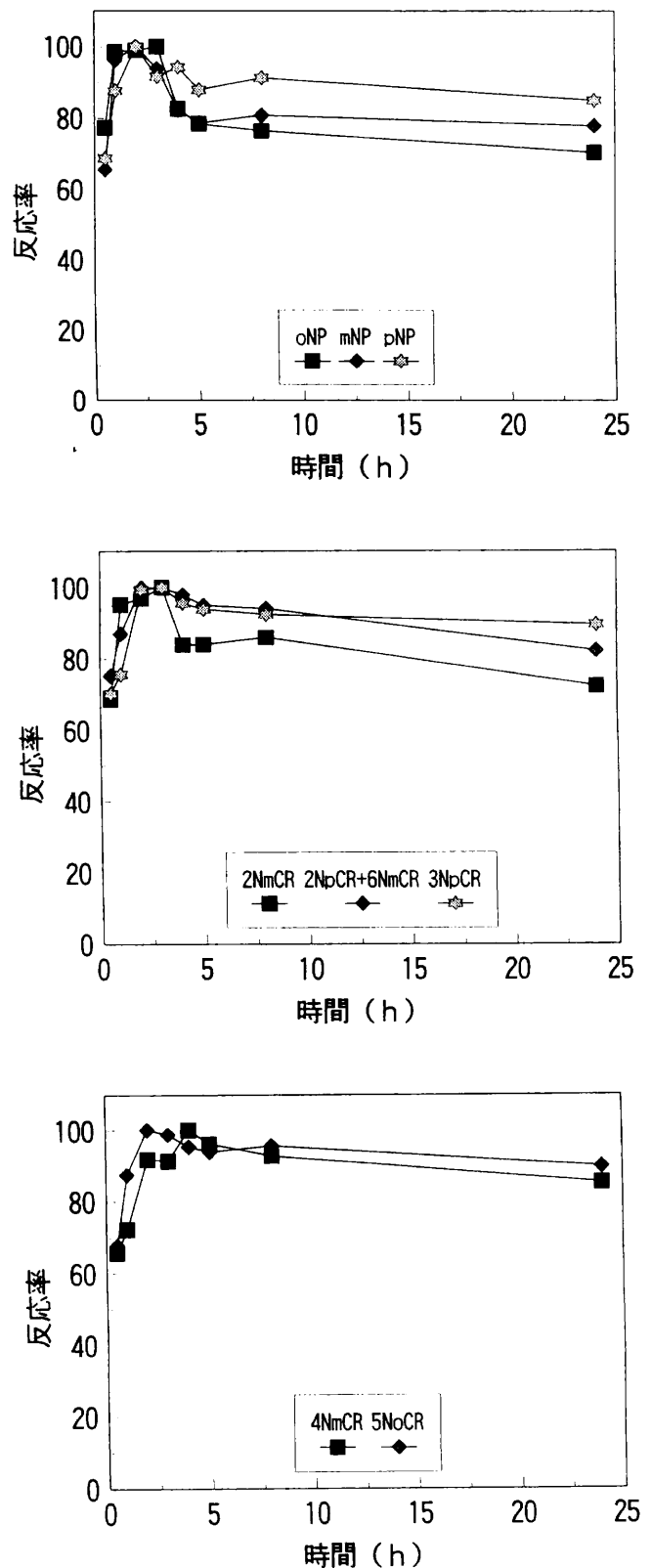


図1 TMS化の反応率

## 4.2 誘導体化の検討

ニトロフェノール類は極性が強くGCの注入口などに吸着するため、そのまま分析したのでは感度、再現性が悪く環境試料の分析には不十分である。そこで吸着の原因であるOH基を誘導体化し分析する方法を検討した。

誘導体化の方法としては、ジアゾメタンによるメチル化<sup>5)</sup>、無水酢酸によるアシル化<sup>6)</sup>等があるが、本実験では対象物質を効率よく誘導体化できるヘキサメチルジシラザン(HMDS)+トリメチルクロロシラン(TMCS)(TMS-HT)によるTMS化を採用した。TMS化の反応条件を検討するため300ng/mlの標準溶液1mlにTMS化剤0.2mlを添加し室温で反応させたところ図1のとおりであった。なお、図1では誘導体のピークが最も大きくなる時間の検出量を100としている。この結果から、反応時間は2時間あれば十分であり、24時間後でも分解はわずかであることがわかった。また、反応の副生成物として塩化アンモニウムの白色沈澱が生じるので、これを遠心分離により沈

澱させ、上澄液を分析に共する。

## 4.3 カラムの分離特性

本実験では微極性カラムのDB-5を用いた。ニトロフェノール類のTMS誘導体のクロマトグラムを図2に示す。2NmCRと6NmCRが分離しないが他のピークはよく分離している。

また、誘導体化したニトロフェノール類の検出限界は空気10m<sup>3</sup>を吸引した場合、S/N=3で表1のとおりであった。

## 4.4 添加回収実験

回収率は表1に示すとおり76.3~94.4%となり十分な回収率が得られた。また、捕集剤の破過については下段の捕集管からはニトロフェノール類は検出されず、吸引流量15m<sup>3</sup>では破過は認められなかった。したがって、環境試料の捕集に際しては、捕集剤の量を実験に用いた量

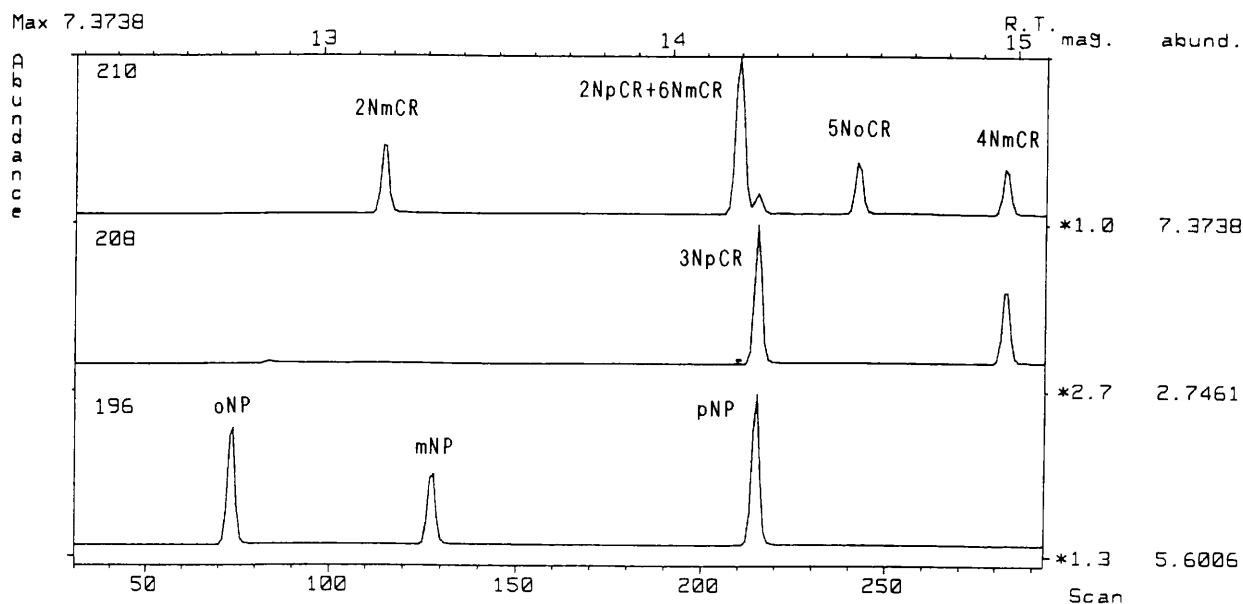


図2 標準物質 (TMS誘導体) のクロマトグラム

表1 回収率及び検出限界

物質名	回収率 (%)	C.V. (%)	回収率 <sup>a)</sup> (%)	C.V. <sup>a)</sup> (%)	検出限界 (ng/m <sup>3</sup> )
oNP	86.8	2.4	79.0	7.4	0.4
mNP	82.1	1.4	82.4	3.7	0.5
pNP	85.4	3.1	81.7	3.6	0.4
2NmCR	88.1	3.8	91.2	2.5	0.5
2NpCR+6NmCR	85.8	1.8	85.1	3.5	0.3
3NpCR	94.4	8.5	78.9	2.9	1.5
4NmCR	81.2	3.5	75.0	5.3	1.0
5NoCR	76.3	5.0	80.6	6.9	0.5

a) : クリーンアップ操作を含む

の1.5倍の3gとした。

なお、クリーンアップ操作を含めた添加回収実験の回収率は表1のとおりであり、クリーンアップなしの場合と比較して3NpCRの回収率が若干低下しているが、他の物質はほぼ同程度の回収率が得られた。

#### 4.5 環境試料の分析

本分析法による環境大気分析例を表2に示す。なお、この分析例ではクリーンアップ操作は行っていない。

### 5 まとめ

ニトロフェノール3物質及びニトロクレゾール6物質について環境大気試料の分析法を検討し、以下の結果が得られた。

- (1) ニトロフェノール類のTMS誘導体化を検討した結果、誘導体化試薬としてHMDS+TMCSを用い、室温で2時間反応させることで誘導体化が可能であり、24時間後でも分解はわずかであった。
- (2) 微極性カラムのDB-5を用いたところニトロフェノール類のTMS誘導体のうち2NpCRと6NmCRが分離しないが他の物質の分離は良好であった。
- (3) XAD-4を用いた吸着捕集、溶媒抽出、TMS誘導体化、GC/MS(SIM)測定により、ng/m<sup>3</sup> オーダーの定量が可能な分析法が開発できた。

### 文献

- 1) Daniel Grosjean: Atmospheric reactions of ortho cresol, *Atmospheric Environment*, 18, 1641-1652(1984)
- 2) Christian Leuenberger, Mary P. Ligoeki, James F. Pankow: Trace organic compounds in rain 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain, *Environ. Sci. Technol.* 19, 1053-1058(1985)
- 3) K. Kawamura, I. R. Kaplan: Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern california, *Atmospheric Environment*, 20, 115-124(1986)
- 4) R. Haerterich, R. Herrmann: Comparing the distribution of nitrated phenols in the atmosphere of two german hill sites, *Environmental Technology*, 11, 961-972(1990)
- 5) K. Nick, H. F. Schöler: Gas-chromatographic determination of nitrophenols after derivatisation with diazomethane, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343, 304-307(1992)
- 6) Roland Herterich: Gas chromatographic determination of nitrophenols in atmospheric liquidwater and airborne particulates, *Journal of Chromatography*, 549, 313-324(1991)

表2 環境大気濃度

物質名	濃度 (ng/m <sup>3</sup> )
oNP	95.2
mNP	ND
pNP	50.0
2NmCR	14.0
2NpCR+6NmCR	42.4
3NpCR	ND
4NmCR	12.4
5NoCR	ND