

ヘッドスペース・ガスクロマトグラフィー法による トリメチルアミンの簡易分析法

海 野 益 郎
生 重 哲 男

Gas Chromatographic Determination of Trimethylamine by Head-Space Analysis

Masuo UMINO
Tetsuo IKUSHIGE

Head-space analytical method has been applied to the determination of trimethylamine (TMA) at the ppm level. The use of highly concentrated aqueous solution of sodium hydroxide as a liquid phase permitted satisfactory analysis of trace quantities of TMA without the aid of special devices for thermal control and sample introduction.

Several factors such as sodium hydroxide concentration, shaking time, standing time, and temperature, which affect TMA concentration in the gas phase, were evaluated and discussed.

1. 結 言

環境、食品そして、高純度物質中の不純物の定量は、現在も分析化学にとって重要な課題である。この問題の複雑さは、極微量のものを選択的に定量しなければならないことにある。ところで、ガスクロマトグラフィー (GC) がこの種の問題の解決に大きく寄与していることは明らかである。しかし GC の検出感度にも限界があり、種々の前処理、そして技術を駆使しなければ GC でも解決できない問題があるのが現状である。

この度、陰イオン交換樹脂 (IRA 900) を濃厚苛性で処理すると苛性に臭がつき、その臭の原因となる化合物の定性そして定量が必要となった。臭の原因は五大悪臭物質として著名なトリメチルアミン (TMA) であることを確認し、その定量法について検討した。嗅覚による TMA の検出限界は 0.2 ppb^{*)} と言われている。従って高感度分析法の確立が必要である。一般に GC は分析試料を溶解した溶媒について分離定量する手段である。しかし、溶媒を用いる限り多量の試料を GC へ供試することは不可能である。すなわち、溶媒を濃縮しなければならない。ところが、TMA は揮発性に富むため溶媒の濃縮は

容易でない。たとえできたとしても、溶媒の溶出に必要な以上の時間を要するのが現状である。ところが、ヘッドスペース法を採用することによりこれらの問題を解決することができた。

ヘッドスペース法 (HS 法) とは、試料を溶解した溶媒を密閉容器内において、温度一定のもとに気液平衡に到達せしめたのち、その気相* を採取し分析機器へ供試する方法である。従って蒸気圧の低い溶媒を用いて、温度効果、塩析効果等の利用により、気相における分析対象物質の濃度を大幅に変えることが可能となり、気体試料は多量 (10 ml 程度) を GC へ供試できることとあいまって、感度の上昇が期待できる。特に溶媒に水を検出器に FID を用いると分析時間の短縮が容易となり、高感度かつ迅速な分析が期待できる方法である。

ところで、TMA は、沸点 3°C と室温において非常に揮発性に富む物質である。室温において容易に酸性水溶液に捕集され、かつ強塩基により容易に遊離できる。以上3点に着眼し、HS 法の応用を試みたところ、試料からの TMA の捕集濃縮そして定量と良好な結果を得ることができた。試料 1 kg を処理することにより、1 ppb の TMA の検出が可能となった。

* この時の気相をヘッド・スペース (Head Space) と呼ぶ。

HS 法は、FID の開発に伴い、GC へ広く応用されるようになり、1965年、Morgan と Day 一派の定量への応用¹⁾を契期に新しい方法として特に食品分析に応用されはじめ、1970年、B. Kolb の理論的研究^{2), 3)}を経て現在に至っている。最近、食品中の芳香成分の分析⁶⁾のみならず、ポリマーに残留するモノマーの分析^{4), 5)}および物理化学の実験方法^{7), 10)}として、重要視されはじめた。本法の問題は平衡に達した気相をいかに定量的に GC へ供試するかにある。すなわち、気相採取から GC への注入までの試料の凝縮あるいは漏れによる誤差をいかに防ぐかにある。従ってこのための気相採取・注入方法が種々考案され、その理論的裏づけにより定量へ応用されている。

今回、溶媒として濃厚苛性水溶液を用いることにより室温において TMA が著しく気相へ移行することが明らかとなった。すなわち、温度制御装置が不要になり、かつ、シリンジによる従来の気相採取方法が可能となった。従って、高感度、簡便、そして迅速な分析法が確立できたので報告する。

2. 試薬、器具および装置

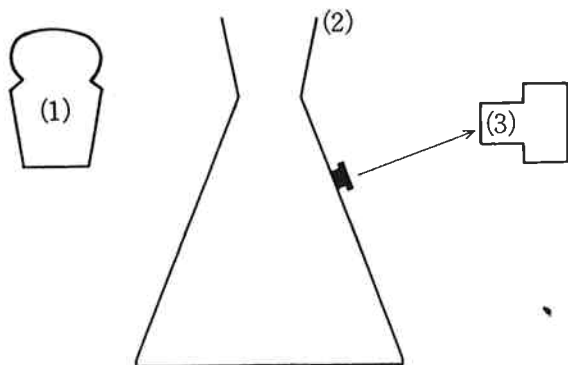
[1] 試薬

TMA 標準液：2 ml アンブル入り TMA (2 ug/ul エタノール)を、希塩酸中にて破壊して TMA を塩酸塩として捕集する。濃縮操作を施してエタノールを除去して水にて正確に 200 ml とし標準液 (TMA 10 μg/ml) とした。使用のつど適宜布積して用いた。

雁皮紙：離合社製雁皮紙

その他の試薬はすべて特級品を使用した。

[2] 器具



(1) Size 24/40 glass cap

(2) Size 24/40 neck

(3) Silicon rubber septum

Fig. 1 Flask for headspace analysis fitted with silicon rubber septum

気化器：共栓付き 50, 100 そして 200 ml 三角フラスコに GC 用ガラスカラム注入口を取りつける、シリコンゴムセプタムを装着して、シリンジ針注入口とした。

Fig. 1 参照

シリンジ：ハミルトン N 型 (容量 5 ml) を使用。

[3] 装置

ガスクロマトグラフ：島津製、GC 4 APTF (FID)

振盪機：Iwaki KM 式万能シェーカー

恒温槽：Taiyo Coolnit CL-20

乾燥器：ヤマト科学製

3. 原理

試料が X 密閉系内で $T^{\circ}\text{C}$ において気液平衡に達したとする。この時の気相および液相容量をそれぞれ V_g, V_l とし、試料 X の気相および液相濃度をそれぞれ C_g, C_l として系内の X の全量を M とすると、(1)式の関係が成り立つ。

$$M = V_g \cdot C_g + V_l \cdot C_l \quad \dots\dots(1)$$

この時の X の気相と液相との分配比を K_T とすると

$$K_T = C_g / C_l \quad \dots\dots(2)$$

で表示できる。(1)と(2)の式により、(3)式が得られる。

$$M = (V_g + V_l / K_T) \cdot C_g \quad \dots\dots(3)$$

X がヘンリーの法則に従うと仮定すると、すなわち K_T が、濃度に関係なく一定とすると、(3)式において $(V_g + V_l / K_T)$ は一定となり、(4)式で表わされる。

$$M = k_1 \cdot C_g \quad \dots\dots(4)$$

すなわち、系内の X の全重量は気相内の X 量に比例する。ここで、気相にシリンジを注入し、気相を V 採取して、GC へ供試した場合得られる試料 X のピーク高を H とすると、 H は次式にて表わすことができる。

$$H = C_g \cdot V / (V + V_g) \quad \dots\dots(5)$$

V を一定にすると、 $V / (V + V_g)$ は一定となり(6)式を得る。

$$H = k_2 \cdot C_g \quad \dots\dots(6)$$

(4)と(6)式より

$$M = k \cdot H$$

が得られる。すなわち、ピーク高による検量線により、 M を求めることができる。容量が同一の容器が入手し難い場合は、気相容量 V_g と気相採取容量 V を正確に把握し(5)式にて、補正すればよいことになる。

4. 実験・結果および考察

[1] 実験操作

(1) TMA 標準液、あるいは TMA を捕集した希塩酸水溶液を気化器に採り、液量が A ml になるように水を加える。

- (2) 固形苛性 B_g を雁皮紙に* に包んで投入後すみやかに栓をして密閉する。
- (3) 水にて数分間冷却後、C分間振盪機にて振盪する。
- (4) D分間放置後、シリンジにて気相(ヘッドスペース)を $V\text{ ml}$ 採取し GC へ供試する。
- (5) TMA 重量と TMA 発生量 (C_g) とから得られる絶対検量線法にて、定量を行う。

[2] ガスクロマトグラフ条件

カラムは常法に従って作製し、 200°C で8時間コンディショニングした。GC 条件を **Table 1** に、上記操作にて得られるガスクロマトグラムを **Fig. 2** に示す。

[3] シリンジの前処理

TMA は非常に吸着性が強くシリンジ内面への吸着が認められ誤差の原因となった。従って金属部の少ないシリンジを使用し、シリンジ内面にポリエチレンイミンと苛性ソーダをコーティングした結果、TMA の吸着が認められなくなった。10%ポリエチレンイミン、1%苛性ソーダ水溶液にシリンジを浸漬し、 80°C にて乾燥して用いた。

Table 1 Operational condition for GC

Column : Glass 3m x 4 mm, O. D.
Stationary Phase : Apiezone L (15%) + KOH (10%)
Supporter : Chromosorb W AW DMCS 60/80 mesh
Column Temperature : 60°C
Sample size : 2-5 ml
Chart speed : 10 mm/min.

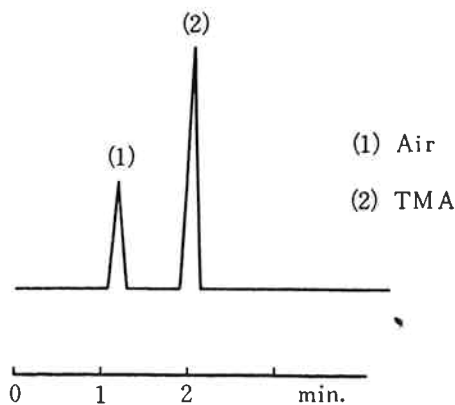


Fig. 2 Gas chromatogram of TMA in head space

* すみやかに固形苛性を投入するために雁皮紙に包む。
 ** NaOH 濃度は33%となる。

[4] 検討事項および結果の表し方

TMA は 20°C で約 $1,300\text{ mmHg}$ の蒸気圧を示す。密閉系(気化器内部)における TMA の気化条件について検討を加えた。従って、(1)振盪時間と放置時間の影響 (2)液相および気相容量の影響 (3)苛性濃度と TMA 発生量 (4)温度の影響 以上4点について検討した。結果の表示は、気相に存在する TMA 量(C_g)を次式にて行った。

$$C_g = \text{TMA のピーク高} \times f \times \text{GCの感度補正}$$

$$f = \frac{V_g + V}{V} \quad \begin{matrix} V: \text{気相採取容量(ml)} \\ V_g: \text{ヘッドスペース容量(ml)} \end{matrix}$$

[5] 振盪時間と放置時間の影響

C_g に及ぼす振盪時間と放置時間の影響を調べた。すなわち $A=10\text{ ml}$, $B=5\text{ g}^{**}$, $V=5\text{ ml}$, $V_g=110\sim 120\text{ ml}$ における C と D の影響を **Fig. 3** に示した。標準操作における(3)の操作、すなわち振盪操作を施さない場合に得られた検量線を **Fig. 4** に点線にて示し、振盪操作を施して得られた検量線を同じく **Fig. 4** に実線にて示した。

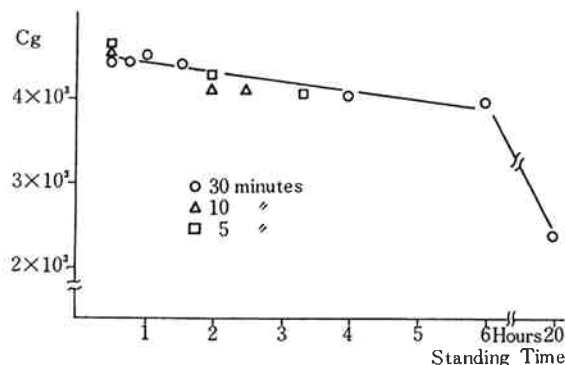


Fig. 3 Influence of standing time and shaking time

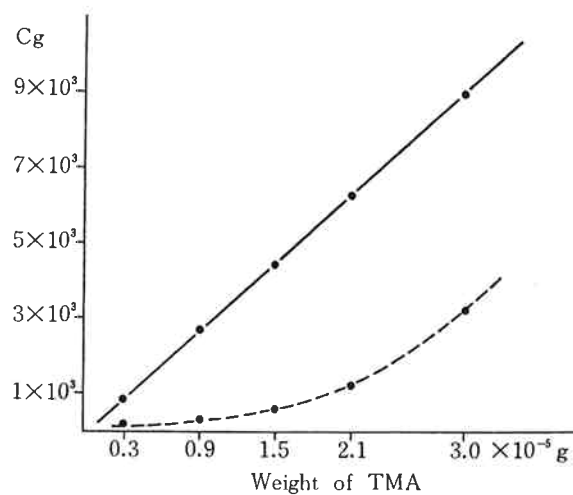


Fig. 4 Calibration curve of TMA

Table 2 Effect of headspace volume and liquid phase volume on C_g

	Liquid Phase Volume	Concentration of NaOH	Headspace Volume	Shaking Time	Standing Time	Sampling Volume	Peak Height	C_g Value
1	14 ml	33%	56ml	5 min.	200 min.	5 ml	164 mm	1.00
2	14 ml	33%	110ml	5 min.	200 min.	5 ml	90 mm	1.04
3	14 ml	33%	241ml	5 min.	200 min.	5 ml	40 mm	0.99
4	7 ml	33%	114ml	5 min.	200 min.	5 ml	78 mm	0.89
5	2.2ml	33%	122ml	5 min.	200 min.	5 ml	57 mm	0.73

Fig. 4 より明らかなように振盪操作は C_g に大きな影響を及ぼしている。すなわち振盪操作は TMA の発生促進効果だけでなく、液相の NaOH 水溶液の容器内壁への拡散により、容器内壁の TMA 吸着活性点を失活せしめる効果があると考えている。Fig. 3 には表わしていないが、振盪しない場合、長く放置しても C_g の増加が認められないばかりか減少の傾向を示したことから、液相容量の少ない場合振盪効果が認められなかったこと* から、発生した TMA が容器内部に吸着されたと考えるのが妥当であろう。振盪時間の顕著な影響が認められなかったが、放置時間については時間の増加とともに C_g の減少が認められた。さらに用いた気化器に吸着速度に差がある傾向があり、かつセプタムの履歴も重要な因子であるという報告¹⁾ もあり、従って、器具の洗浄、セプタムの交換時期等に留意する必要がある。振盪時間は5分で十分であるが、放置時間については、標準と試料との放置時間を統一した方が望ましい。

[6] 液相および気相容量の影響

実験条件と結果を Table 2 に示した。結果は実験1の C_g を1.00として相対比で表示した。 C_g はヘッドスペース容量の変化にもかかわらずほぼ一定値を示していることと、 1×10^{-4} g の TMA が完全に気化したと仮定した場合、TMA 蒸気の示す分圧は約 4×10^{-3} mmHg で気化器内圧の増加は無視できること、以上2点から気相中の TMA 量は C_g で表示しても問題ないとする。従って以後の実験は V_g と V を正確に把握し、 C_g にて結果の比較を行った。液相が少ない場合 C_g 値が低いがこの原因は振盪による、NaOH 水溶液の気化器内壁への拡散が不十分となり振盪効果が認められなかったと考えている。結果より明らかなようにヘッドスペース容量が小さい程、TMA のピーク高すなわち検出感度は上昇する。

[7] 苛性濃度と TMA 発生量

A = 10ml, C = 5分, D = 150分, V = 5 ml の時 B を変

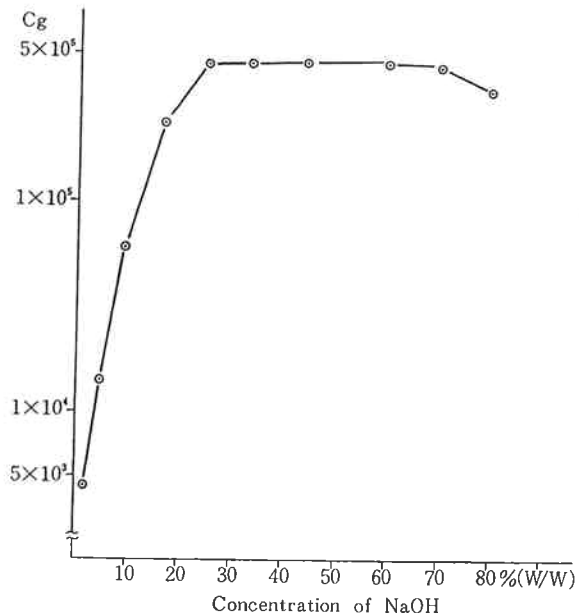


Fig. 5 The relation between C_g and concentration of NaOH

化させた場合の C_g の変化を図示したのが Fig. 5 である。図より明らかなように C_g は液相苛性濃度**により変化するが液相苛性濃度が25%から70%と広い範囲で一定値を示したことは注目値する。すなわち TMA の定量に際し苛性濃度の影響は受けにくく、定量条件が緩やかとなる点、分析法の簡便性そして迅速性に寄与することになる。苛性濃度25%未満において C_g が苛性濃度の増加により上昇しているが、これは NaOH の塩析効果によるところが大であると考えている。苛性濃度が70%を越えると C_g が減少し始めるが、これは液相の粘度の上昇により振盪効果が不十分となるためであろう。

[8] 温度の影響

振盪を室温にて行い放置時の温度の影響をみたのが、Table 3 である。気化器内圧は温度とともに増加するためシリンジによる採取方法ではヘッドスペースの正確な

* Table 2 参照。

** 実験結果には、NaOH についてのみ示したが KOH についても同様な結果を得ている。

情報を得がたいであろうが、次式にて圧の補正を行って見たところ、 C_g は温度の影響をさほど受けていないようである。前項において得られた結果、苛性濃度25%~70%において C_g が一定値を示したことを考慮すると、TMA は室温においてほとんどヘッドスペースに存在していると考えられる。すなわち、本法は加温による感度の上昇は期待できず室温にて最高感度が得られることになる。従って、ヘッドスペース法の欠点とも言える温度制御の必要がなく簡便そして迅速な方法と言える。

補正式

$$f^v = \frac{V + V_g + V(P_1/P_2 - 1)}{VP_1} \times P_2$$

P_1 : 容器内圧 P_2 : 実験室の圧力

Table 3 Effect of the standing temperature on C_g value

	Concentration of NaOH	Temperature	Shaking Time	Standing Time	T Value
1	33 %	5°C	5 min.	200 min.	1.00
2	33 %	27°C	5 min.	200 min.	1.10
3	33 %	60°C	5 min.	200 min.	1.11

[9] 検量線と再現性

以上の検討結果により、 $A=10\text{ ml}$, $B=5\text{ g}$, $D=150\text{分}$, $V=5\text{ ml}$, $V_g=110\sim 120\text{ ml}$ の条件により得られた検量線を、Fig. 4 に示した。 $1.5 \times 10^{-4}\text{ g}$ の TMA についての標準偏差率は、6.3% ($n=5$)であった。

[10] 検出限界

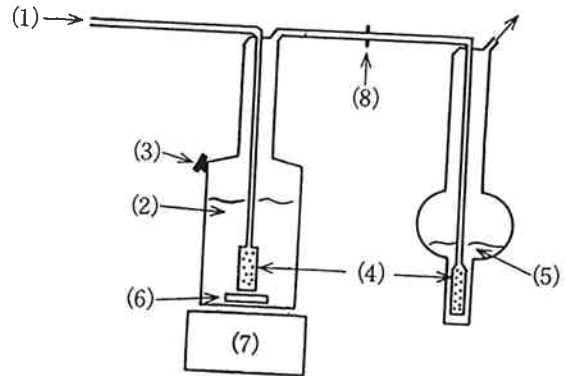
$1 \times 10^{-6}\text{ g}$ の TMA について本法を適用した結果 GC の最高感度で約 10 mm のピーク高 ($V=5\text{ ml}$, $V_g=110\text{ ml}$ の時) が得られた。1 kg の試料を処理したとすると 1 ppb の TMA の検出が可能となる。 V_g を小さくすることにより検出限界を上げることは可能である。

[11] 回収実験

Fig. 6 に示す装置を用いて TMA の回収実験を行った。吸収液に 5% 塩酸 20 ml を用いて窒素ガス流量を 10~300 ml/min まで変化させて吸収時間60分で良好な結果を得た。TMA 追い出しの終了は、臭により容易に知ることができた。TMA の添加はシリンジにてシリコンゴム栓から行い、追い出し効果を高めるためにマグネチックスターラーを用いた。

[12] 実試料の分析

陰イオン交換樹脂 (IRA 900) を濃厚苛性で処理すると苛性に臭がつき、着臭物の定性および定量が必要となった。同重量の IRA 900 と 60°C にて3時間攪拌して得られた30%苛性液について分析を行った。Fig. 6 の



- (1) Nitrogen Gas, Flow rate: 10-300 ml/min.
- (2) NaOH solution
- (3) Injection port of TMA. HCl fitted with silicon rubber septum
- (4) Glass Filter to bubble Gas
- (5) 5% HCl solution, Volume: 20ml
- (6) Magnet chip
- (7) Magnetic stirrer
- (8) Ball joint

Fig. 6 Schematic diagram of the apparatus

装置を用いて TMA を濃縮後、捕集液の一部を本法により定量した結果、最高 0.3 ppm の TMA が苛性に溶出していることが明らかとなった。

5. 結 語

簡便、迅速、高感度そして高精度の分析法の開発は、我々にとって第一の目標である。今回、精度の面では多少不満であるが、古典的ヘッドスペース法によりほぼ満足できる結果を得ることができた。すなわち、TMA は高濃度苛性により室温において、定量的にヘッドスペースに移行することが明らかとなった。従って、温度制御装置が不必要となり分析が容易となった。

ヘッドスペース法は既述の如く非常に興味ある方法であり、現在市販されている温度制御つき自動サンプリング装置の使用により種々の問題を容易に解決できると確信している。

文 献

- 1) M. E. Morgan, E. A. Day; *J. Dairy Sci.*, **48**, 1382 (1965).
- 2) B. Kolb; *CZ Chem. Tech.*, **1**, 87 (1972).
- 3) B. Kolb; *J. of Chromatography*, **112**, 287 (1975).
- 4) Richard. J. Steichen; *Anal. Chem.*, **48**, (9), 1398 (1976).
- 5) A. R. Berens; *J. of Applied Polymer Sci.*, **19**, 3169

- (1975).
- 6) Miller, Alexander, III, Scanlan, Richard. A.; *J. Agric. Fd Chem.*, 21, (3), 451 (1973).
ibid., 20, (3), 709 (1972).
- 7) A. G. Vitenborg, B. V. lotte., V. N. Borisov; *Chromatographia.*, 7, (10), 610 (1974).
- 8) 栗原四郎; “用水と廃水”, 14, (9), 1165 (1972).
- 9) “防災指針” VI—8, メチルアミン類.
- 10) Lutz. Rohrschneider; *Anal. Chem.*, 45, (7), 1241 (1973).
- 11) P. J. Gilliver; *Chem. and Industry*, 1, (7), 541 (1972).