Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo ; ** Ebara Manufacturing Co., Ltd., Ohta-ku, Tokyo)

Various modifications of a photographic ultramicroscope were designed, constructed and tested. The most satisfactory design involved a xenon arc lamp and used a high-sensitivity film (such as SSS) at an exposure time of 1/4 to 1/2 second. The use of an objective with magnification factor of 5 to 10 and of an eye piece with magnification factor of 15 were found sufficient. The focus length was 20 μ . The maximum depth of space, where all of recognizable aerosol particles were contained, was called the effective counting depth.

The depth of this ultramicroscope was estimated as 1120 μ by measurement using an objectives of magnification 10 and an eye piece of magnification

15. Then the volume of cube space in which the visible particles are present estimated as 3×10^{-4} (cc). The saturation type temperature raising within the cell during illumination was found by measuring with a thermister. A method of measuring particle size from the measurement of variation of particle concentration with time at a given horizontal level within a cell and a method of measuring the dispersion of aerosol particles within a cell upon injection were both proposed.

The design was constructed so as to be able to measure the effect of scattering angle of beam illuminating particles upon measurement of size distribution of tobacco aerosol, but no remarkable effect was observed.

(Received June 12, 1963)

高沸点大気汚染成分のガスクロマトグラフィーによる分析

荒 木 峻 ， 加 藤 龍 夫*

大気中あるいは排ガス中の高沸点成分の分析にガスクロマトグラフィーを適用する目的で，試料濃縮方法および導入方法を検討した。濃縮管はシリコングリースを C-22 に 50 wt : 100 wt つけた充てん剤をガラス管につめたもので，多くの試料について 100% 捕そく条件を調べ，実用的な濃縮管の大きさを定めた。また，濃縮した高沸点成分をガスクロマトグラフに導入するため，シリコンゴムを弁に用いた試料導入管を考案し，その操作法を述べた。この方法は沸点 150°C から 250°C の範囲の成分の分析に最も適当であった。また，実際の汚染空気の分析に適用して満足な結果を得た。

1 緒 言

大気汚染源あるいは汚染空気の分析にガスクロマトグラフィーを適用することは，試料が通常多くの成分を含むものであり，その多成分分析という点で有利である。著者らはこのような考えのもとになるべく広範囲の試料に適用できる方法を研究し，低濃度成分を低温で捕そくしてガスクロマトグラフィーによって分析する方法についてすでに報告したり，低温凝縮を用いる方法は，沸点が -100°C から +100°C までのかなり広範囲の成分に対して最も適当であるが，それ以上の高沸点成分に対しては必ずしも有効ではない。この理由としてはつぎのことが考えられる。

(1) 炭酸ガス，水を除去する操作によって高沸点成分は妨害を受ける。すなわち低温凝縮によって濃縮する

場合，普通は炭酸ガスと水はアルカリと脱水剤を通して除去しなければならない。これらの試剤によって低濃度の高沸点成分の一部あるいは大部分が捕そくされてしまう。これに対する若干の改良はできる。たとえば寒剤にドライアイスを用いれば，炭酸ガスはつかまらないので，アルカリを通す必要はなくなる。しかしこの場合，ブタン以下の低沸点成分は捕そくが不完全になる。

(2) 濃縮した試料は試料管のガラス四方コックの操作によってガスクロマトグラフに導入する。このときコック部分を 100°C 以上に加熱することは困難であり，そのため高沸点成分を確実に導入することができない。コック部分で析出し，かりに導入できても徐々に蒸発してゆくので分離のよいピークは得られない。この方法ではキシレンまでが分析できる限度と考えられる。

ガスクロマトグラフ分離管で一度に分離できる物質の沸点範囲は限られているので，一つの濃縮操作によって集められる試料範囲も分離管で扱える範囲に一致してい

* 東京都立大学工学部工業化学科：東京都世田ヶ谷区深沢町 1

るのが好ましい。たとえば、ブタンとナフタリンをいっしょに集めることができて同時に分析することは困難である。それゆえ、高沸点の成分に対しては低温凝縮で集めるものとは別に取り扱うほうがよいと考えられる。以上のような理由にもとづいて、水より沸点の高い汚染成分を対象とし、ガスクロマトグラフ分析に適した濃縮法および試料導入法を検討した。

2 高沸点成分の濃縮操作

2.1 方法の検討

従来、大気汚染の測定において、高沸点成分の蒸気あるいはミストの捕集に利用されている方法には、吸収法、電気集じん法、ろ過法などがある²⁾。これらの方法がガスクロマトグラフに対する試料準備として使用できるかどうか検討した結果、いずれも不適当であることがわかった。電気集じん法は蒸気状態のものの捕集に対して無力である。ろ紙あるいはガラスウールを用いるろ過法も同様な欠点があり、使用できる対象は非常に高沸点の成分に限られる。これらは現在ガスクロマトグラフィーによって分析することが必ずしも適当であるとはいえない。吸収法では試料を水あるいは溶剤に溶かして集めるが、一般に数十 ml の吸収液を用いるので、ガスクロマトグラフに導入するにはこの液をさらに濃縮する必要がある。このため揮発性の溶剤としてエーテルを用い、試料空気を通し、つぎに溶剤を蒸発濃縮して 1 ml 程度にして、その一部をとってガスクロマトグラフに導入する操作を試みたが、吸収および蒸発の過程で試料は著しく失われ、また、溶剤のピークが妨害することがわかった。このような方法に従って定量性のよい操作法を定めることは困難であった。それゆえ全く別の方法を採用した。

この方法の原理はガスクロマトグラフの分離管と類似の管を濃縮管とし、これに試料ガスを通して高沸点成分のみ捕そくし、ガスクロマトグラフに導入するものである。濃縮条件の検討、操作法について得られた結果をつぎに述べる。

2.2 予備実験

濃縮管につめる充てん剤はシリコングリースを C-22 につけたものを採用した。シリコングリースを選んだ理由は、高温での操作に耐え、性質（大体沸点順の保持容量を示す）がよく知られており、かつ比較的廉価なことである。レオプレックス-400 は極性が強く極性のある成分の捕そくに適当であるが、水を保持しやすく、また操作温度がやや低い難点がある。アピエゾン-L は高価

で大型の濃縮管を作る場合適当でない。使用目的によっては他の液相の使用も考えられる。

種々の試料に対する濃縮管としての最適条件（充てん剤必要量、流速、温度、管形など）を求めるために、まずガスクロマトグラフを用いて、シリコングリースの分離管について、各試料の温度と保持容量の関係を求めた。分離管はシリコングリース、5 wt/C-22, 100 wt, 5mm ϕ $\times$ 1 m を用意し、キャリアガスは水素 50 ml/min で操作した。温度は 2 点ずつとり、 $1/T$ (T は絶対温度) と保持容量の対数が直線関係にあるものとして、おおよその傾向を求めることにした。この結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Relation of temperature and retention volume

- ① Ether ② Benzene ③ Toluene ④ Water
⑤ Ethyl benzene ⑥ Styrene ⑦ Phenol
⑧ Nitrobenzene ⑨ Naphthalene ⑩ Diphenyl
⑪ Benzoic acid ⑫ D. O. P.

この結果によれば、いま試料採取の温度を 20°C としたとき、そのほかの条件が同じとして各試料の保持容量が推定できる。すなわち、この保持容量は濃縮管の場合、最初にはいったある成分が濃縮管内に保持されることがができる最大限の試料ガス（空気）量と考えられる。この量をこえて試料を通すとその成分の一部は濃縮管から失われる。

2.3 濃縮条件の検討

上記の予備実験の結果によって、濃縮管として必要な充てん剤の大体の量を知ることができる。ここで用いた分離管の充てん剤量では試料濃縮に十分でないと考えられる。それゆえ、試験用濃縮管としてシリコングリース、50 wt/C-22, 100 wt の充てん剤を内径 10mm, 長さ 50 cm のガラス管につめたものを製作した。長さは操作しやすいように短くした。この濃縮管は予備実験で使用した分離管に対し、計算上 20 倍の保持容量をもつことが考えられる。しかしシリコングリース付着量、管径、温度などの条件が著しく異なるので、分離管として得られたデータをそのまま適用するのは無理である。それゆえ、この濃縮管についていろいろな物質の濃縮条件を定める実験を行なった。

この装置を Fig. 2 に示した。なお、実際の空気試料を濃縮する場合も同じ操作に従った。

Fig. 2 Concentration and injection method

- (I) Concentration (II) Collection (III) Injection
 ① Sample inlet ② Concentration tube
 ③ Suction pump ④ Heater ⑤ N₂ bomb ⑥ Sample injection tube ⑦ Heater ⑧ Dewar bottle, dry-ice+alcohol
 ⑨ Flow-meter ⑩ Mariotte bottle
 ⑪ Gas chromatograph ⑫ Carrier gas

まず定量性を検討するための試料はおのおの 1 μ l を用い、Fig. 2 (I) の試料導入部から注射器で注入した。1 μ l 以下の試料量では注入の際の誤差が多くなり適当でなかった。試料導入部は径 1 cm, 長さ 20 cm のガラス管にシリコングリースをはめた枝をつけたものであり、全体をガラステープで保温し、ニクロム線によって加熱できるようにした。試料注入ののち、空気は 500 ml/min の速度で吸引した。空気通過量は 2 l から 40 l まで実験した。なお、ガスクロマトグラフィーでピークが水の妨害を受ける試料（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）については、試料導入方向から空気のかわりに窒素ボン

ベガスを送った。濃縮管の温度は室温 18~21°C であった。

つぎに Fig. 2 (II) のように結合して、濃縮管の反対側から窒素ガスを送り、捕そくされた成分をガスクロマトグラフ用試料導入管に移す操作を行なう。この試料導入管および導入操作は後述する。濃縮成分の追出しの際には、濃縮管は電気炉によって 200°C に加熱し、窒素ガスは 200 ml/min の速度で 2 l 流した。この量は Fig. 1 に示した結果から 200°C において追出しに十分と考えられるものである。

以上の操作により、各試料について空気あるいは窒素量を変化させ、それぞれ捕そくされた試料をガスクロマトグラフィーによって定量した。これを同じ試料をそのままガスクロマトグラフィーによって定量した値と比較した結果を Table I に示した。数値はピーク面積である。

Table I 濃縮管の捕そく効果

化 合 物	注入量	捕 そ く 量						分離管 操作温度
		空気通過量 (l)						
		3	5	10	20	30	40	
ク レ ゴ ー ル	33.5		32.2		35.0	34.8	35.4	140°C
ニトロベンゼン	37.6		36.8		37.7	37.2	37.2	
フ ェ ノ ー ル	39.9		40.4		39.6	38.7	39.2	
ベンズアルデヒド	32.9		32.3			33.0	33.8	
シクロヘキサノン	43.8	42.3	43.3	43.6	44.4			60°C
クロルベンゼン	54.3	54.0	55.1	53.4	40.4			
ス チ レ ン	50.3	51.9	52.3	49.8	0.0			
キ シ レ ン	56.3	54.3	56.0	55.3	0.0			45°C
ト ル エ ン	58.7	58.0	59.0	0.0	0.0			
ベ ン ゼ ン	64.4	38.8†	0.0	0.0				

数値はピーク面積, cm² † 2 l

これによれば、 μ l オーダーの試料注入の誤差による若干の数値の不一致は見られるが、点線より上の条件では 100% の捕そく効果が示されており、また、ガスクロマトグラフ分離管で得られた同じ傾向が認められた。ただ、実験結果では試料の保持容量は、分離管によって推定された値より小さくなっており、分離管についての値をそのまま濃縮管に適用できないことがわかった。Fig. 1 にこの濃縮管として補正した値を入れてみると、縦軸（右側）の目盛になる。また、この濃縮管によって各化合物が 100% 捕そくされる限界の空気通過量を求め、これを Table II に示した。これより多い空気量を処理する場合は濃縮管を大きくする（充てん剤量を増す）必要がある。

上記の実験において 1 μ l の試料はガスクロマトグラ

ムのピーク面積として 50 cm^2 前後であり、この $1/50$ は定量可能である。いま大体の計算として $1 \mu\text{l} \approx 1 \text{ mg} \approx 0.2 \text{ ml}$ (気体) とすると、この $1/50$ が 40 l の試料空気について定量的に捕そくされたことは、この場合約 0.1 ppm の成分の定量ができることになる。なお、検知の限界はさらにこの $1/5$ ぐらいと考えられる。Table II には 1 ppm の成分の濃縮に必要な濃縮管の大きさを示した。熱伝導度セル検出器の感度では 1 ppm の成分には 10 l の試料空気を処理すれば十分であるとして求めた。

Table II 濃縮管の性能

化 合 物	充てん剤：シリコングリース 50wt/C-22 100wt	
	1 cm ϕ $\times$ 50 cm 濃縮管における空気処理量 (l)	1 ppm の試料の濃縮に必要な濃縮管の大きさ (cm)
エーテル, アセトン	< 1	
ベンゼン, トリクレン	1	$3\phi \times 50$
水, トルエン	5	$2\phi \times 25$
エチルベンゼン, <i>p</i> -キシレン, モノクロルベンゼン, スチレン	10	$1\phi \times 50$
シクロヘキサノン, イソプロピルベンゼン, アニソール	20	$1\phi \times 25$
フェノール, アニリン, ベンズアルデヒド, インデン, フルフラール	50	$1\phi \times 10$
塩化ベンジル, ニトロベンゼン, クレゾール	100	< $1\phi \times 10$
ナフタリン, ジフェニル, 安息香酸, フタル酸, DOP	>200	< $1\phi \times 10$

高沸点汚染成分に関しては、濃度が確実な低濃度標準試料を用意することが困難であり、実際の汚染空気と同じ条件で濃縮効果を調べることはできなかった。より大量の空気を処理する場合を考えて、さらに大型の径 2 cm 、長さ 50 cm の濃縮管を作り、大量の空気について試験し、汚染空気に対してはこの程度の濃縮管が適当であることを認めた。すなわち、試料：ニトロベンゼン、フェノール、クレゾール、試料空気量： 100 l 、処理速度： 2 l/min 、前述と同様な操作により、試料は注入誤差範囲内 ($\pm 4\%$) で完全に捕そくされることを確かめた。ただ、大きな濃縮管では、水の捕そく量が多くなり妨害を受けるので、必要以上濃縮管を大きくするのは好ましくなかった。水はトルエンと同程度の保持容量を示し、キシレンくらいまでピークの分離を妨害する。

3 ガスクロマトグラフ導入方法

濃縮管に捕そくした汚染成分は一度試料管に集めて、これをガスクロマトグラフに導入した。この目的の試料管は高温に耐えるものでなければならない。いろいろの型のものを試作し試験した結果、Fig. 3 に示したもの

Fig. 3 Sample injection tube

- ① Glass tube ② Steel rod ③ Silicone rubber
- ④ Cu wire fixing rubber ⑤ Injection needle
- ⑥ Glass wool ⑦ Glass tape ⑧ Nichrom wire
- ⑨ Heating at sample collection
- ⑩ Heating at sample injection

を採用した。

試料管は内径 7 mm の U 字ガラス管にガラスウールをつめ、試料の入口と出口用の枝をつけ、上部にバイパス管を備えたものである。入口の管にはスリ合わせジョイントをつけ、出口の管には注射針を溶射してつけた。U 字管部の内部には Fig. 3 のような鋼線にシリコンゴム 4 個をとめたものを入れ、弁とした。シリコンゴムはワッシャーで上下から押えて、針で堅く巻いてとめ、スポットウェルダで簡単に溶接した。ゴムの部分はシリコングリースをわずかにつけ気密にした。全体をガラステープで保温し、ニクロム線で加熱できるようにした。

操作にあたっては、スリの部分を濃縮管に接続し、入口管の部分のみ 200°C に加熱し、U 字部分はドライアイス-アルコール寒剤につける。シリコンゴムの弁は上へ引き上げておき、濃縮管から追出されたガスは U 字部分を通って針へ抜けるようにする。このとき高沸点汚染成分は U 字部分に凝縮する。全体の接続は Fig. 2(II) に示した。

つぎに、濃縮管をはずし、スリの部分をふさいで針の部分から真空ポンプで脱気し、弁を下げてバイパス管に通じるようにする。この状態で寒剤からはずし、Fig. 2 (III) のようにスリ部分からキャリアガスをバイパスを通して流し、針によってガスクロマトグラフに接続する。つぎに全体を 200°C に加熱し、試料が蒸発した状

態で弁を引き上げてガスクロマトグラフに送り込む。

この操作によって沸点 250°C までの試料は定量的に導入することができた。ピークは直接注射器で導入したときとほとんど同じ保持時間を示し、またテーリングしないことがわかった。難点としては、200°C 以上に加熱するとシリコンゴムがやわらかくなって使えなくなること、高沸点結晶性の物質は針の部分をつまみおそれがあることである。これらは今後改良を要する点である。

4 実 施 例

つぎに実際の汚染試料について、この方法によって得られたガスクロマトグラムを Fig. 4, Fig. 5 に示した。

Fig. 4 Chromatogram of exhaust gas from wire coating process

Sample amount : 2 l Column : Reoplex 400, 5%, 2 m
Column temp. : 141°C Carrier gas : H₂, 50 ml/min
Cell current : 200 mA

① Pressure shock ② H₂O ③ Furfural 510 ppm
④ Benzaldehyde 490 ppm ⑤ Phenol 520 ppm
⑥ Cresols 1420 ppm

Fig. 5 Chromatogram of workroom air

Sample amount : 200 l Column : Reoplex 400 5%, 1 m
Column temp. : 114°C Carrier gas : H₂, 50 ml/min
Cell current : 250 mA

① Pressure shock ② H₂O ③ Change of sensitivity
④ Nitrobenzene 1.7 ppm ⑤ Unknown

Fig. 4 は電線塗装工場の排ガス 2 l を濃縮したものである。採取にあたっては真空にした 2 l の採取びんに濃縮管をつけ、コックを開いて試料を吸い込んだ。この

ときびんと濃縮管の間にキャピラリー管をつけて吸い込み速度を一定に保つようにした。濃縮管は 1 cm φ × 50 cm を使い、採取時間は 5 分を要した。なお、びん中の試料ガスは低沸点成分の分析に供した。

Fig. 5 はニトロベンゼンを取り扱う実験室内の空気を分析したもので、200 l の試料空気を濃縮し、1.7 ppm のニトロベンゼンが定量された。濃縮管は 2 cm φ × 50 cm, 2 l/min の速度で空気を吸引した。このとき室内ではかなり臭気を感じられた。水のピークに重なったいくつかの成分およびニトロベンゼンよりさらに高沸点の成分が認められるが、これらは確認されていない。

5 考 察

この研究で開発した濃縮法は、沸点 150°C から 250°C の範囲の成分に対してもっとも適していると考えられる。実験した範囲では、同じ操作によってすべての化合物の分析ができ、不都合な性質を示す化合物は認められなかった。また、濃縮管を通過する低沸点の成分は妨害を受けないので、全成分の分析という目的に対して有利であると考えられる。濃縮管が繰り返し使用できることも利点である。しかし、試料導入装置は 200°C の操作限度があるため、この点で制限を受ける。ただ濃縮だけに関しては沸点が高いほど容易であるので、導入方法をさらに検討したいと思う。また、水に近い沸点をもつ化合物はよい結果が得られなかったが、これに対しては水素炎イオン化検出器の使用で改善ができると考えられる。なお、低濃度分析に高感度検出器を適用するのは当然の方向であり、試料採取量も少なくすることができる。ただ、極微量の試料について、定量的な操作法を定めるのは簡単でない。この実験で扱った程度の試料量 (1/50 μl) については、定量的な検討も容易であり、各操作を通じて損失がないことが確かめられたが、水素炎イオン化検出器の検出限界近くの試料について定量的な取り扱いができるかどうかはなお疑問であろう。これらは今後の問題としたい。

なお、高沸点汚染成分の濃縮法はガスクロマトグラフィーによる全成分分析操作法の一部をなすものであることを付記する。

本研究にあたり、御協力下さった柳本製作所の菅原慧氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 荒木 峻, 加藤龍夫: 本誌, 11, 533 (1962).
- 2) 大気汚染研究全国協議会編: “大気汚染の測定”, p. 10, p. 21 (1962), (コロナ社).

☆

Analysis of high boiling air pollutants by gas chromatography. Shun ARAKI and Tatsuo KATO (Dept. of Ind. Chem., Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan Univ., Setagaya-ku, Tokyo)

In order to establish the analytical method of high boiling air pollutants by gas chromatography, a new method was investigated. Concentration tube was 10 mm ϕ $\times$ 50 cm glass tube packed with 33% wt. silicone grease coated on C-22, and its concentrating efficiency was tested for many compounds, with which the optimum size of the

tube was decided. It was confirmed that 1/50 ppm sample was detected from 40 l of air.

Injection tube to gas chromatograph was glass U-tube having a silicone rubber stopper instead of a usual glass cock, and could be operated at 200°C. With these apparatus, high boiling pollutants such as furfural, nitrobenzene, phenol, cresol etc. were quantitatively analyzed.

This investigation was carried out as a part of the total analysis of air pollutants.

(Received June 11, 1963)

比濁法によるばいじん水溶成分中の硫酸イオンの定量*

大 道 貞 男**

比濁法による微量硫酸イオンの定量法は、これまで多くの研究がなされているが、その利用として、降下ばいじん水溶分に適応した定量法を検討し、精度よく、操作が簡便であり、分析所要時間も1回の操作、約30分で行なえる条件を求めることができた。すなわちグリセリン系安定剤を用い、塩酸酸性下に粉末塩化バリウムを加え20分後に吸光度測定をする方法で、硫酸イオンの10~100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 濃度範囲に対して $\pm 5\%$ 以内の誤差範囲で測定でき、日常分析法として川崎市の実測に適用した。

1 緒 言

デボジットゲージによって捕集した降下ばいじんのうち、水溶性成分の定量は大気汚染の調査において意義が深く^{1,2)}、ことに硫酸イオンの測定は、都市大気汚染における二酸化イオウの測定とともに重要な項目と考えられる。

降下ばいじん水溶分中の硫酸イオン量を求める定量法は従来標準的な重量法によるのが一般的であるが、水溶分中の硫酸イオン量は5~150 ppmの広い濃度にわたっているため、重量法でも操作は手数と時間を要するため適当な方法とはいえない。硫酸イオンの定量法については、そのほかベンジジン法³⁾、EDTA法⁴⁾の容量法、比色法としてクロム酸バリウム法⁵⁾、クロラニル酸バリウム法⁶⁾、モリブデン酸バリウム法⁷⁾など多くの方法が報告され、それぞれ特長があるが、操作が相当繁雑であり、降下ばいじん水溶分中の硫酸イオンの定量法として利用するには一長一短があるように思われる。

比濁法による硫酸イオンあるいはイオウの定量法は、すでに数多くの研究報告^{8)~11)}、提案^{12)~14)}がなされてい

るが、大気汚染物質中の定量法としての利用は Jacobs 法¹⁵⁾、U. S. Public Health の分析法¹⁶⁾があげられる。しかし、両法とも浮遊粉じん中の硫酸イオンの定量法である。

著者は降下ばいじん水溶分中の硫酸イオン量を求める方法として、重量法に代わる比濁法を用いて10~100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の広い濃度範囲の定量に適した分析条件を検討することを目標とし、あわせて簡易な日常分析法を確立することを目的として本研究を行ない、よい結果を得たので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

1N 塩酸：塩酸(35%以上) 9.5 ml を水で 100 ml にうすめる。

懸濁安定剤：グリセリン 1 容と 95% エチルアルコール 2 容を混合する。

粉末塩化バリウム：塩化バリウム(試薬特級)を20~30メッシュにそろえたもの。

硫酸イオン標準溶液：硫酸カリウム(試薬特級)を110°Cで乾燥したもの1.815 gを精ひょうし、水に溶かして1 lとする(この溶液1 mlは硫酸イオン1 mgを含む)。これを更に10倍にうすめて標準溶液(1 ml = 0.100 mg SO_4^{2-})とする。

* ばいじん成分の衛生化学的研究(第2報)

** 川崎市立衛生試験所：川崎市砂子