排ガス中の有害物質の測定方法の検討 (VI) — GC/MS及びGC/FTIDによるアクリルアミドの分析 —

古賀 清美, 中戸 靖子*, 多々野秀二*, 服部 幸和, 牧 定雄

大阪府公害監視センター (〒537-0025 大阪市東成区中道1-3-62)

*大阪府環境農林水産部 (〒540-0008 大阪市中央区大手前2-1-22)

[平成10年 6 月 5 日受理]

Determination of Toxic Chemicals in Exhaust Gas (VI) — Determination of Acrylamide by GC/MS and GC/FTID —

Kiyomi KOGA, Yasuko NAKATO*, Shuji TADANO*, Yukikazu HATTORI
and Sadao MAKI

Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefectural Government
(1-3-62 Nakamichi, Higashinari-ku, Osaka 537-0025)

*Department of Environment, Agriculture, Forestry and Fisheries,
Osaka Prefectural Government
(2-1-22 Otemae, Chuo-ku, Osaka 540-0008)

[Received June 5, 1998]

Summary

Study on the determination of acrylamide in exhaust gas was conducted for two methods. In one method, acrylamide was collected by using Sep-Pak Plus PS-2 cartridge conditioned with methanol and was eluted with methanol. Propionamide was added to the eluate as an internal standard for capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and gas chromatography-flame thermoionic detection (GC/FTID). In the other method, acrylamide was collected by bubbling the sample through 20ml of water. After dibromination, extraction, dehydrobromination and addition of the internal standard, acrylamide was determined by GC/MS and GC/FTID. The detection limits, the relative standard deviations and the recoveries in the former method were $21.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 3.2~6.6%, 99.8%~102% in the GC/MS, and $89.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 5.3~9.0%, 99.9%~108% in the GC/FTID, respectively. Those in the latter method were $37.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 6.6~7.8%, 88.7%~97.6% in the GC/MS, and $63.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 3.7~9.1%, 79.6%~94.0% in the GC/FTID, respectively. The both methods were successfully applied to determine acrylamide in exhaust gas.

Key words: acrylamide, GC/MS, GC/FTID, exhaust gas

1. はじめに

近年有害化学物質の低濃度長期暴露による健康影響が注目されている。大気に関しては、平成8年5月に大気汚染防止法の改正があり、234物質が有害大気汚染物質としてリストアップされ、そのうち22物質が優先取組物質として、各自治体によりモニタリングが開始されている。また指定物質については排出が抑制されているところである。

また大阪府においても、従来より有害化学物質の規制について検討をしてきたが、平成6年より大阪府生活環境の保全等に関する条例において有害物質として規制される22物質以外にも、多種多様な化学物質の大気への排出を抑制するために123物質が管理物質として指定され適正な管理が義務づけられている¹⁾。

アクリルアミドは国の有害大気汚染物質のリストにも、大阪府の定める管理物質のリストにも挙がっており、その発ガン性の評価は、国際がん研究機関（IARC）においては2A、日本産業衛生学会においては2Aである。またアクリルアミドは沈降促進剤、土壤硬化剤、土壤改良剤、紙力増強剤等として使用されているが²⁾、アクリルアミドの大阪府下の事業場での平成8年度の使用量は約4000t、製造量は約19000t（大阪府大気課調査による）とかなりの量であり、分析法の開発が急務となっている。

アクリルアミドについて、これまで作業環境³⁾、水質^{4,5)}などの測定法については検討されているが、排ガスに適した測定法に関するものはなかった。そのためまずポリスチレン樹脂の捕集管による捕集方法について検討した。この方法は水分量のあまり多くないガスについては十分適用できる測定法であるが、水分量が4ないし5%以上のガスを捕集する場合回収率が低下するため、その場合に適した吸収液による捕集方法の検討も併せて行った。この吸収液捕集による測定方法は、Andrewesらによって行われた水試料の分析の検討⁴⁾を大気測定用に検討を加えたものである。今回、これら両測定法による検討結果を報告する。

2. 捕集管により捕集した場合の測定方法

2. 1 実験方法

2. 1. 1 試薬及び標準溶液の調製

メタノールは和光純薬工業製の残留農薬試験用を用いた。アクリルアミドは和光純薬工業製の一級試薬を酢酸エチルで再結晶して用いた。プロピオンアミドは和光純薬工業製の試薬を用いた。

アクリルアミドはメタノールで希釈して1000mg/lの溶液とし、冷暗所に保存した。使用時にメタノールで適宜希釈して標準溶液とした。またプロピオンアミド（内標準）は1000mg/lのメタノール溶液を標準原液とした。

2. 1. 2 捕集管

捕集管としてスチレンジビニルベンゼン共重合体の多孔質ビーズを充填した Waters 社製の Sep-Pak Plus PS-2を使用した。これをメタノール5mlで洗浄後高純度窒素ガスを1ℓ/minで5分程度通気して乾燥させ、両端を密栓し、使用するまで冷暗所に保存した。この方法により調製した捕集管からはアクリルアミドのブランクは検出されなかった。

2. 1. 3 試料採取方法

試料採取には、2連にした捕集管とニードルバルブ、吸引ポンプ、流速計、積算流量計の順にシリコンチューブで接続した装置を用いた。試料採取量は1ℓ/minで30分間程度とした。試料採取後は捕集管の両端を密栓しアルミ箔等で遮光しチャック付きポリ袋にいれ、分析まで冷暗所に保存した。

2. 1. 4 分析操作

捕集管に1ml/min程度の溶出速度でメタノールを3ml通して、アクリルアミドを溶出させた。このメタノール溶液に内標準原液を添加（原則として15μℓ）し分析用試料溶液とした。このうち1μℓをGC/MS、GC/FTIDで分析した。

2. 2 結果および考察

2. 2. 1 GC/MS 及び GC/FTID の分析条件の検討

GCに使用するカラムとしてDB-1、DB-5、DB-17、DB-WAXを用いて分離条件や再現性等を検討した。その結果、DB-WAXで膜厚が0.5μm以上のカラムのみ使用可能であることが確認された。GC/MSのSIMクロマトグラムをFig.1に、GC/FTIDのクロマトグラムをFig.2に示す。

またアクリルアミド及びプロピオンアミドのマススペクトルをFig.3に示す。アクリルアミドはm/z=71と55のイオン強度が強いのでこれらをモニターイオンに選んだ。そして定量にm/z=71、確認にm/z=55を用いた。プロピオンアミドはm/z=73を定量用イオンに選択した。

GC/MSの分析条件をTable1に、GC/FTIDの分析条件をTable2に示す。

2. 2. 2 検量線

標準溶液1～100μg/mlにおけるGC/MS法の内標準法による検量線をFig.4に、GC/FTID法の内標準法による検量線をFig.5に示す。これにより1～100μg/mlの範囲で良好な直線性が確認された。

2. 2. 3 添加回収率及び定量下限

本分析法におけるアクリルアミドの定量下限について

Fig. 1 SIM chromatogram in the GC/MS

Fig. 2 Chromatogram in the GC/FTID

Fig. 3 MS spectra of acrylamide and propionamide

A: acrylamide B: propionamide

Table 1 Analytical conditions in the GC/MS

Gas chromatograph	Hewlett-Packard model HP5890 II	
Mass spectrometer	Hewlett-Packard model HP5972	
Column	J&W, 30m × 0.25mm I.D., 0.5 μm film thickness, DB-WAX chemically bonded fused-silica capillary column	
Carrier gas	He 8.0psi	
Oven Temperature	50 °C for 1min, programmed from 50 to 180 °C at 20 °C/min and held at 180 °C for 5min	
Injection temperature	180 °C	
Injection mode	Splitless	
Purge-off time	1min	
Injection volume	1.0 μl	
Ion source temperature	250 °C	
Ionization Voltage	70V	
Monitor Ion (m/z)	acrylamide	71, 55
	propionamide	73

Table 2 Analytical conditions in the GC/FTID

Gas chromatograph	Hewlett-Packard model HP5890 II	
Column	J&W, 30m × 0.25mm I.D., 0.5 μm film thickness, DB-WAX chemically bonded fused-silica capillary column	
Carrier gas	He 9.0psi	
Oven Temperature	50 °C for 1min, programmed from 50 to 180 °C at 20 °C/min and held at 180 °C for 5min	
Injection temperature	180 °C	
Injection mode	Splitless	
Purge-off time	1min	
Injection volume	1.0 μl	
Detector temperature	250 °C	

検討した。GC/MS 法では0.80~1.00 μg の範囲で、GC/FTID では1.64~4.46 μg の範囲でマイクロシリンジで標準溶液を捕集管に添加し、清浄空気を1 l/min で30分通気した捕集管を各々3種類の添加量について4~5回分析し、得られた標準偏差から検出力を求め、検出力の10倍を定量下限値として大気30 l 吸引時の定量下限値を計算した⁶⁾。同時に分析精度、添加回収率を求めた。GC/MS 及び GC/FTID による結果を Table 3 に示す。定量下限は GC/MS 法で21.8 μg/m³、GC/FTID 法で89.0 μg/m³と、日本産業衛生学会や米国産業衛生専門会議 (ACGIH) による許容濃度の勧告値 (それぞれ0.3, 0.03mg/m³) と同レベルであり、排ガス試料の分析には十分適用できることが示された。また相対標準偏差は数%以内であり良好で、平均回収率もほぼ100%に近く良好な結果であった。

2. 2. 4 捕集管中のアクリルアミドの保存性

アクリルアミドを11.2 μg 添加し、清浄空気を30 l 通気して調製した捕集管を、調製当日、1日後、5日後及び8日後に分析し回収率を求めた。その結果を Table 4 に示す。これにより少なくとも8日間の保存性が可能であることが確認された。

2. 2. 5 破過容量

捕集管を2本連結し、1段目にアクリルアミドを11.7 μg 添加し、清浄空気 (25°C) を110 l 通気し分析を行った。その結果、2段目からは検出されず、1段目における回収率の低下も見られなかった。よって100 l 程度まで採取が可能であることが確認できた。

2. 2. 6 捕集効率に及ぼす排ガス中の水分の影響

排ガス中の水分量が多い場合、捕集管の捕集効率の低

下やアクリルアミドの凝縮水への溶解などで採取に支障をきたすことが考えられるため捕集管の捕集効率に及ぼす排ガス中の水分の影響について検討した。

水分を含有するガスは既に報告した方法⁷⁾により調製し、そのガスをアクリルアミド10.0g添加した捕集管に30ℓ通気し回収率を求めた。その結果をTable 5に示す。この結果から水分量3～4％程度までなら捕集管で採取

が可能であることが確認された。

2. 2. 7 実排ガスへの適用

本法を化学工場の排ガスの測定に適用した。そのときのGC/MSのクロマトグラムをFig.6に、GC/FTIDのクロマトグラムをFig.7に示す。この工場はアクリルアミド製造工場であり、スクラバー出口より200から300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度のアクリルアミドが検出された。

3. 吸収液により捕集した場合の測定方法

3. 1 実験方法

3. 1. 1 試薬及び標準溶液の調製

標準物質及び内標準物質については、捕集管による捕集の場合と同様の試薬を用いた。酢酸エチルは残留農薬

Fig. 4 Calibration curve of acrylamide in the GC/MS

Ca: concentration of acrylamide

Cp: concentration of propionamide (5 $\mu\text{g}/\text{m}\ell$)

Aa: peak area of acrylamide

Ap: peak area of propionamide

Fig. 5 Calibration curve of acrylamide in the GC/FTID

Ca: concentration of acrylamide

Cp: concentration of propionamide (5 $\mu\text{g}/\text{m}\ell$)

Aa: peak area of acrylamide

Ap: peak area of propionamide

Table 3 Detection limits, relative standard deviations (R.S.D.) and recoveries of acrylamide in the GC/MS and GC/FTID

	spiked (μg)	R.S.D. (%)	recovery * (%)	Detection limit ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
GC/MS	1.00	6.6	102	21.8
	2.01	3.2	100	
	0.80	3.7	99.8	
GC/FTID	1.64	9.0	99.9	89.0
	2.34	5.3	100	
	4.46	5.9	108	

* sampling volume : 30ℓ , temperature : 25℃

試験用、硫酸については有害金属測定用、その他の試薬については特級を用いた。

アクリルアミドは超純水で希釈して1000mg/ℓの標準原液とし、プロピオンアミドは酢酸エチルで希釈して1000mg/ℓの内標準原液とした。これらは冷暗所に保存した。標準溶液については、標準原液を段階的に分取し、

20ml 定容とし、これを3. 1. 4 分析操作の項に従って操作をしたものとする。

3. 1. 2 吸収液

超純水を吸収液とした。吸収液10ml をバブラーに入れ、2 連にして試料の捕集に用いた。

Table 4 Stability of acrylamide on PS-2 cartridge

	Initial	after 1 day	after 5 days	after 8 days
recovery (%)	95.3	107	93.3	97.0

Amount spiked : 11.2 μ g

Table 5 Effect of water content in gas on the recovery of acrylamide

Water content in gas (%)	1.8	2.1	2.7	2.9	4.3	4.6	9.9
Recovery (%)	117	112	92.9	100	86.9	76.9	27.8

sampling volume : 30 ℓ , temperature : 25 °C

Fig. 6 SIM chromatogram of acrylamide in exhaust gas sample in the GC/MS

Fig. 7 Chromatogram of acrylamide in exhaust gas sample in the GC/FTID

3. 1. 3 試料採取方法

試料採取用の装置は捕集管による採取と同様のものを用い、試料採取速度、採取時間も同様とした。試料採取後はバブラーの出入り口を密栓し、分析時まで冷暗所に保存した。

3. 1. 4 分析操作

分析操作の簡単なフローチャートを Fig. 8 に示す。試料捕集後の吸収液 20ml に硫酸 (1+2) 600 μ l を加えて pH1.0 以下にした後、臭化カリウム 8g を加える。これに 0.1mol/l 臭素酸カリウム 2ml を加えた後、30分冷蔵庫に静置する。その後、1N チオ硫酸ナトリウム 15 滴程度加えて臭素の色が消えたのを確認後、酢酸エチル 10ml で抽出する。酢酸エチル層を分離し、さらに酢酸エチル 5ml を水層に加えて抽出する。再度酢酸エチル層を分離後、酢酸エチル 5ml を水層に加えて抽出する。酢酸エチル層を合わせ、約 8g の無水硫酸ナトリウムを加えて脱水する。デカンテーションにより分離した酢酸エチル溶液は場合により 1ml まで高純度窒素で吹き付け濃縮後にトリエチルアミンを酢酸エチル溶液の体積の 5% (濃縮操作を行った場合は 50 μ l) と 1000mg/l プロピオンアミドを 5mg/l になるように (濃縮操作を

行った場合は 5 μ l) 添加後、20分程度放置後 GC に注入する。

3. 2 結果および考察

3. 2. 1 GC/MS 及び GC/FTID の分析条件の検討

GC に使用するカラムとして、DB-WAX を用いた。GC/MS の SIM クロマトグラムを Fig. 9 に GC/FTID のクロマトグラムを Fig. 10 に示す。

またアクリルアミドの誘導体 (2-ブロモプロペンアミド、以下 2-BPA とする。) のマススペクトルを Fig. 11 に示す。2-BPA は $m/z=149$ と 151 のイオン強度が強いのでこれらをモニターイオンに選んだ。そして定量に $m/z=149$ 、確認に $m/z=151$ を用いた。プロピオンアミドは $m/z=73$ を定量用イオンに選択した。

GC/MS の分析条件を Table 6 に、GC/FTID の分析条件を Table 7 に示す。

3. 2. 2 検量線

標準溶液 1 ~ 50 μ g/ml における GC/MS 法の内標準法による検量線を Fig. 12 に、GC/FTID 法の内標準法による検量線を Fig. 13 に示す。これにより 1 ~ 50 μ g/ml の範囲で良好な直線性が確認された。

Fig. 8 Flowchart of analytical procedure

Fig. 9 SIM chromatogram in the GC/MS

Fig. 10 Chromatogram in the GC/FTID

Fig. 11 MS spectrum of 2-bromopropenamide

Table 6 Analytical conditions in the GC/MS

Gas chromatograph	HP5890 II (Hewlett-Packard)
Mass spectrometer	HP5972 (Hewlett-Packard)
Column	J&W, 30m × 0.25mm I.D., 0.5 μm film thickness, DB-WAX chemically bonded fused-silica capillary column
Carrier gas	He 8.0psi
Oven Temperature	65 °C (1min) -10 °C/min-180 °C (5min)
Injection temperature	180 °C
Injection mode	Splitless
Purge-off time	1min
Injection volume	1.0 μl
Ion source temperature	250 °C
Ionization Voltage	70V
Monitor Ion (m/z)	2-bromopropenamide 149, 151 propionamide 73

3. 2. 3 添加回収率及び定量下限

捕集管法と同様に、吸収液法におけるアクリルアミドの定量下限について検討した。GC/MS法では0.80~1.60 μgの範囲で、GC/FTIDでは1.50~3.00 μgの範囲で吸収液に添加したものを分析し、定量下限値、分析精度、添加回収率を求めた。GC/MS及びGC/FTIDによる結果をTable 8に示す。定量下限はGC/MS法で37.3 μg/m³、GC/FTID法で63.7 μg/m³と排ガス試料の分析には十分適

用できることが示された。また相対標準偏差は数%以内であり良好で、平均回収率も85%以上はあり、良好な結果であった。

3. 2. 4 吸収液中のアクリルアミドの保存性

アクリルアミドを10.6 μg添加し清浄空気を30ℓ通気した吸収液を、数日後に分析した。添加当日からの経過日数と回収率の結果をTable 9に示す。これにより8日

Table 7 Analytical conditions in the GC/FTID

Gas chromatograph	HP5890 II (Hewlett-Packard)
Column	J&W, 30m $\times$ 0.25mm I.D., 0.5 μ m film thickness, DB-WAX chemically bonded fused-silica capillary column
Carrier gas	He 9.0psi
Oven Temperature	65 $^{\circ}$ C (1min) -10 $^{\circ}$ C/min-180 $^{\circ}$ C (5min)
Injection temperature	180 $^{\circ}$ C
Injection mode	Splitless
Purge-off time	1min
Injection volume	1.0 μ l
Detector temperature	250 $^{\circ}$ C

Fig. 12 Calibration curve of acrylamide in the GC/MS

Ca: concentration of acrylamide
Cp: concentration of propionamide (5 μ g/ml)
Aa: peak area of acrylamide
Ap: peak area of propionamide

間程度の保存が可能であることが確認された。

3. 2. 5 破過容量

バブラーを2本連結し、1段目にアクリルアミドを10.6 μ g 添加し、清浄空気を110 ℓ 通気し分析を行った。その結果、2段目からは検出されず、1段目における回収率も89%と良好な結果であった。よって100 ℓ 程度まで採取が可能であることが確認できた。

Fig. 13 Calibration curve of acrylamide in the GC/FTID

Ca: concentration of acrylamide
Cp: concentration of propionamide (5 μ g/ml)
Aa: peak area of acrylamide
Ap: peak area of propionamide

3. 2. 6 実排ガスへの適用

本法を化学工場の排ガスの測定に適用した。そのときの GC/MS のクロマトグラムを Fig.14 に、GC/FTID のクロマトグラムを Fig.15 に示す。捕集管による捕集と同様、200から300 μ g/m³ 程度のアクリルアミドが検出された。

要 約

排ガス中のアクリルアミドの測定方法について、捕集管による捕集方法と、吸収液による捕集方法の2方法について検討した。捕集管による捕集方法では、Sep-Pak Ps-2カートリッジ(2連)に排ガスを採取し、メタノール3mlで溶出後、内標準を添加しGC/MS、GC/FTID分析した。また吸収液による捕集方法では、水10ml入りバブラー(2連)に排ガスを採取し、ジプロモ化、酢酸エチルによる抽出、脱臭化水素、内標準添加の操作を行った後、GC/MS、GC/FTID分析した。

両測定法とも、直線性、定量下限値、相対標準偏差及び回収率について良好な結果が得られており、また排ガスの測定に適用できることが明らかとなった。

Table 8 Detection limits, relative standard deviations and recoveries of acrylamide in the GC/MS and GC/FTID

	spiked (μ g)	R.S.D (%)	recovery *	Detection limit (μ g/m ³)
GC/MS	0.80	7.5	88.7	37.3
	1.60	7.8	97.6	
	1.00	6.6	92.2	
GC/FTID	2.00	9.1	86.6	63.7
	1.50	8.0	79.6	
	3.00	3.7	94.0	

* sampling volume : 30 ℓ , temperature : 25 $^{\circ}$ C

Table 9 Stability of acrylamide collected in absorption liquid

	Initial	after 5 days	after 7 days	after 8 days	after 11days
recovery (%)	95.2	85.3	91.6	89.5	68.5

Amount spiked : 10.6 μ g

Fig. 14 SIM chromatogram of acrylamide in exhaust gas sample in the GC/MS

Fig. 15 Chromatogram of acrylamide in exhaust gas sample in the GC/FTID

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) 化学工業日報社：5072の化学商品（1972）
- 3) 菅野誠一郎：作業環境中のアクリルアミドの捕集および分析法，作業環境，**8**，No.3，66-69（1986）
- 4) Andrawes, F., Greenhouse, S. and Draney, D. Chemistry of Acrylamide bromination for Trace Analysis by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, **399**, 269-275（1987）
- 5) 環境庁環境保健部保健調査室：平成2年度化学物質環境調査分析方法（アクリルアミド），24，「化学物質分析法開発調査報告書総覧」（1990）
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室：Ⅶ 検出限界及び定量限界の算定方法，186-188，化学物質分析法開発マニュアル（1987）
- 7) 中戸靖子，西村貴司，服部幸和，高林幸和：排ガス中の有害物質の測定方法の検討（Ⅰ）－*N*-メチルアニリン，*N*-エチルアニリン，*o*-アニシジン，*p*-アニシジン－，環境化学，**5**，605-616（1995）