

細孔（メソ孔）を有している。Zの方がXより細孔が多いので、破過容量が大きくなったことが推測される。

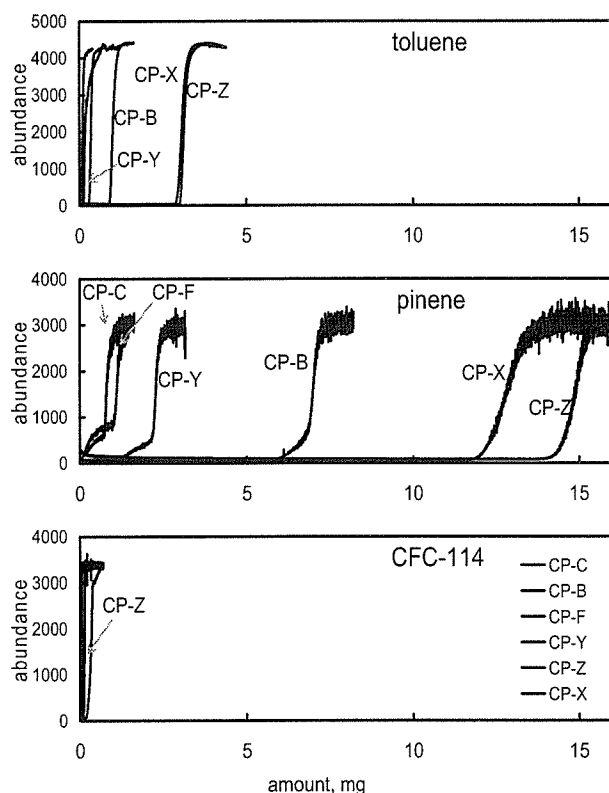


Fig. 4. Breakthrough curves of toluene,  $\alpha$ -pinene and CFC-114 for **CarboPacks** at 30°C.

グラファイトカーボン類は、多環芳香族炭化水素のように炭素原子が6個連なった平面結晶の積層構造を持ち、カーボパックZとカーボパックX以外は非多孔性である。したがって、試料分子の吸着・脱離速度は細孔内での拡散速度の影響を受けることがなく、速い速度で吸着・脱離が行われる。表面は均質であり、表面試料分子は分散力により保持される。吸着に関与する機構が単一であることは、被吸着分子の種類に依らず、破過容量はカーボパックZ, X, B, Y, F, Cの順になることが予測される。また、脱離の際に保持されていた物質が、一定以上のエネルギーで速やかに脱離する要因にもなると推測される。

### 3. 炭素系吸着剤の吸着特性と溶媒脱離特性

破過曲線の測定から得られた破過容量（BV, ml/g）、破過点（BP, mg）および、飽和状態の吸着剤から二硫化炭素で抽出したときの抽出量（EA, mg）を Table 2

Table 2. Characteristics of carbon adsorbents obtained from experimental data.

adsorbent	SA m <sup>2</sup> /g	$\alpha$ -pinene				Toluene				CFC-114	
		BV ml/g	BP mg	EA mg	RR %	BV ml/g	BP mg	EA mg	RR %	BV ml/g	BP mg
Carbosieve	105	53	29	1.7	5.8	86	32	26	80	8.3	5.7
Carbosieve	820	0.0	0.0	0.0	—	78	29	20	69	0.0	0.0
Carbosieve	116	49	27	1.4	5.2	97	36	30	83	9.6	6.6
Carboxen	510	2.0	1.1	1.1	97	11	4.2	9.2	220	0.1	0.1
Carboxen	400	2.9	1.6	1.8	110	24	9.0	13	150	0.1	0.1
Carboxen	485	3.8	2.1	1.5	73	14	5.0	5.2	110	0.0	0.0
Carboxen	120	78	43	25	59	100	37	27	73	11	7.8
Carboxen	500	6.7	3.7	1.9	50	11	4.0	3.8	95	0.3	0.2
Carboxen	110	110	59	32	55	94	35	32	92	13	8.6
Carboxen	100	68	37	24	66	78	29	28	96	11	7.5
Carboxen	75	7.1	3.9	3.1	79	3.2	1.2	0.8	68	0.0	0.0
CarboPack B	100	11	5.9	4.0	68	2.4	0.9	0.7	79	0.0	0.0
CarboPack C	10	0.3	0.2	0.4	200	0.1	0.0	0.1	130	0.0	0.0
CarboPack F	5	0.1	0.1	0.3	410	0.4	0.1	0.0	32	0.0	0.0
CarboPack X	240	22	12	8.3	69	7.8	2.9	2.0	69	0.3	0.2
CarboPack Y	24	2.4	1.3	1.6	130	0.8	0.3	0.2	87	0.1	0.1
CarboPack Z	220	26	14	10	71	8.1	3.0	1.7	58	0.2	0.1

SA: surface area, BV: breakthrough volume, BP: breakthrough point, EA: extract amount with solvent (CS<sub>2</sub>)  
RR: recovery rate (EA/BP)

に示す。BP は言い換えれば吸着剤 100 mg あたりの破過量(g)を表しているの、飽和量より小さい値である。EA を BP で除した値を回収率 (RR, %) で表示した。BP は吸着量ではないので、この回収率は真の値を表してはいない。カーボキセン 563, 564, 569 を除く吸着剤の破過点と飽和点の差はあまりないので、破過容量は実際に吸着した量にほぼ等しい。トルエンを飽和させた吸着剤を二硫化炭素で抽出させた場合、カーボキセン 563, 564, 569 を除く吸着剤に関しては、回収率が 68~96%を示しほぼ完全に抽出された。特にカーボキセン 1001, 1002, 1003 は回収率が 92~96%を示し、良好な溶媒脱離が確認された。カーボキセン 563, 564, 569 の場合は、破過点と飽和点の差が大きいの、破過量 (g) より多い回収率 (110~220%) を示したことが考えられる。一方、 $\alpha$ -ピネンに関しては、カーボンモレキュラーシブ類がトルエンに比べ全体的に低い回収率を示した。カーボキセン 1001, 1002, 1003 は回収率が 50~66%を示し、トルエンより劣るものの安定した溶媒脱離が確認された。また、カーボシブ SIII は  $\alpha$ -ピネンを全く吸着しなかったため、回収率を求めることはできなかった。

#### 4. 吸着剤の破過量と表面積の関係

トルエン、 $\alpha$ -ピネン、CFC-114 に対する各吸着剤の表面積と破過量の関係を Fig. 5 に示す。カーボンモレキュラーシブ類の場合、概ね表面積の増加に伴い破過量は大きくなるが、明確な相関関係は認められなかった。特に  $\alpha$ -ピネンは変動が大きく、特定の吸着剤に対し特異な挙動を示した。一方、グラファイトカーボン類の場合は、吸着剤の表面積と破過量の間に明確な相関関係が認められた。

例えば、トルエン、 $\alpha$ -ピネンに対する表面積と破過量の相関係数は、それぞれ 0.979, 0.973 であった。

グラファイトカーボン類はカーボンモレキュラーシブ類と異なり非多孔性であるため、吸着分子の分散力により保持する単一な吸着機構である。そのため、吸着剤の種類による破過量の差が認められず、単純に吸着剤表面積と吸着破過量が比例したことが推測される。

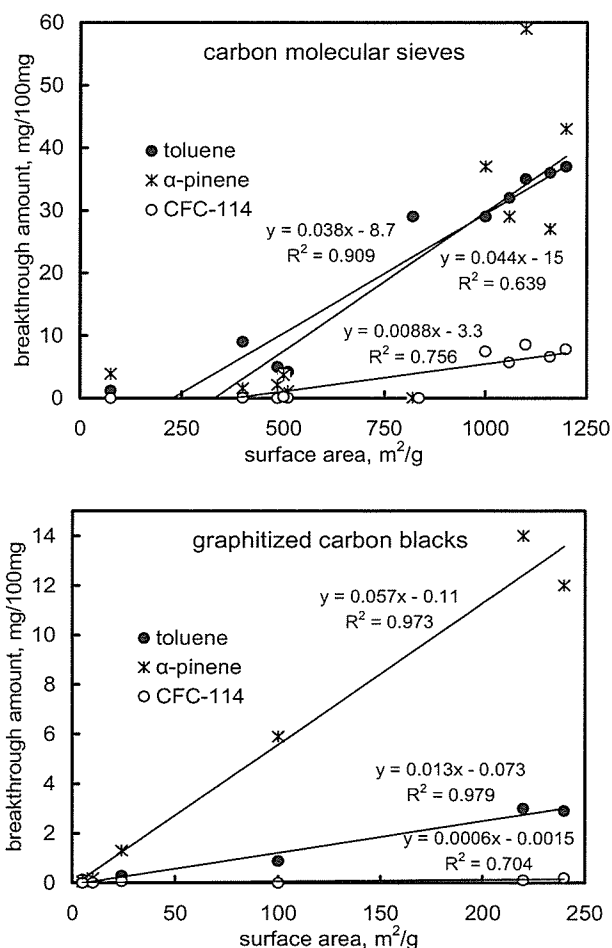


Fig. 5. Relationship between the surface area and the breakthrough volume for carbon molecular sieves and graphitized carbon blacks.

#### 5. カーボンモレキュラーシブ類の熱脱離特性

カーボシブ G, カーボシブ SII, カーボシブ SIII の熱脱離曲線を Fig. 5 に、カーボキセン 1000, カーボキセン

1001, カーボキセン 1002, カーボキセン 1003, カーボキセン 1016 の熱脱離曲線を Fig. 6a に, カーボキセン 563, カーボキセン 564, カーボキセン 569 の熱脱離曲線を Fig. 6b に示す。

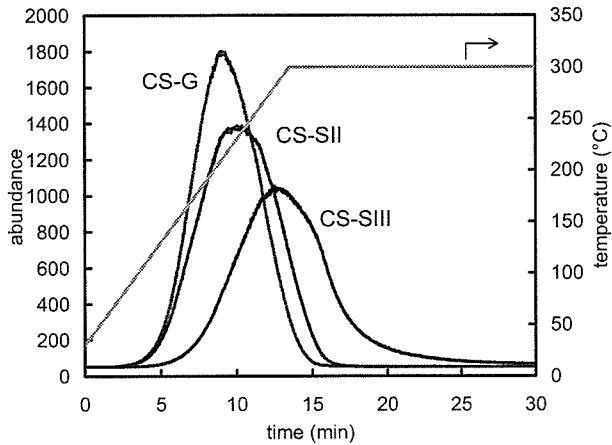


Fig. 5. Thermal desorption curves of toluene for **Carbosieves**.

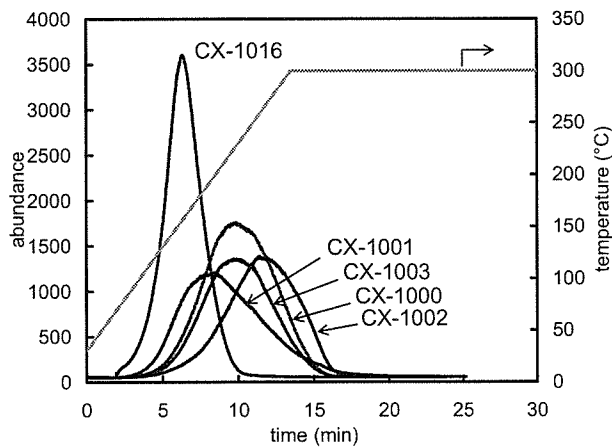


Fig. 6a. Thermal desorption curves of toluene for **Carboxens**.

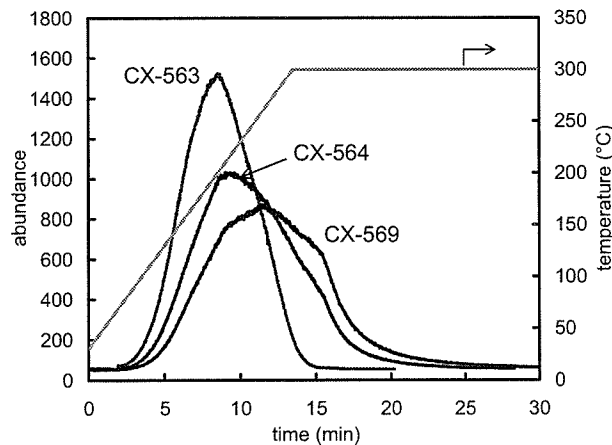


Fig. 6b. Thermal desorption curves of toluene for **Carboxens**.

脱離曲線のピークが鋭いほど, 脱離能力が優れていることになるが, カーボキセン 1016 はピークが鋭く 10 分 (230°C) で脱離が完了した。カーボキセン 1016 は表面積が小さく, ミクロ孔を持たないので吸着したトルエンを熱脱離させやすいと思われる。一方, カーボシブ SIII の熱脱離曲線は, なだらかなピークとなり, 吸着したトルエンを完全に脱離させるのに 30 分間要した。カーボシブ G, カーボシブ SII, カーボシブ SIII を比較すると, 表面積が大きいほど熱脱離能力が優れている結果になった。

## 6. グラファイトカーボン類の熱脱離特性

カーボパック B, カーボパック C, カーボパック F, カーボパック X, カーボパック Y, カーボパック Z, の熱脱離曲線を Fig. 7 に示す。

いずれの吸着剤も, カーボンモレキュラーシブ類より低い温度で脱離した。また, 熱脱離が完了する時間は吸着剤の表面積に依存し, 表面積の大きい吸着剤ほど脱離に時間を要した。

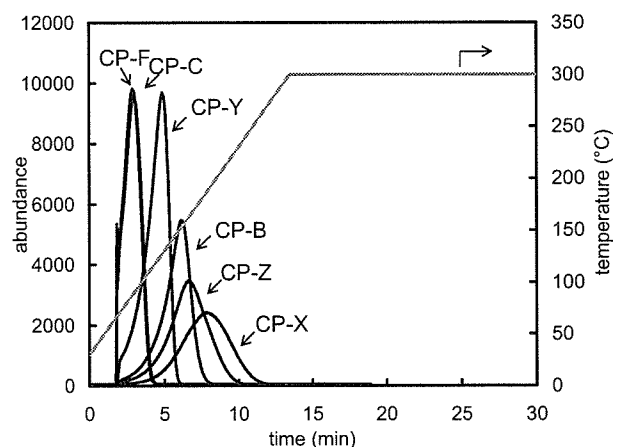


Fig. 7. Thermal desorption curves of toluene for **Carbopacks**.

## 7. 吸着後の放置時間が熱脱離に与える影響

カーボキセン 1000 に 0.1 mg のトルエンを吸着させ、直ちに熱脱離した場合と、24 時間室温で放置後熱脱離した場合を比較した (Fig. 8)。標準ガス (トルエン) 吸着させた後、直ちに熱脱離すると 30°C で一部が脱離してしまった。吸着後 24 時間放置することにより、この現象 (漏れ) は無くなり、約 100°C から脱離が始まった。カーボキセン 1000 のようにマイクロ孔を持つカーボンモレキュラーシーブ類に吸着した分子は、吸着剤の表面だけでなく、細孔内部においても吸着されるが、20 Å 以下の細孔に移動、拡散するには時間がかかることが推測される。したがって、大気試料を測定するときには、捕集後 24 時間放置してから、熱脱離分析を行うことが必要である。

なお、本研究においては、全ての実験で、試料気体を吸着させた吸着管は室温で 24 時間放置してから、熱脱離曲線を測定した。

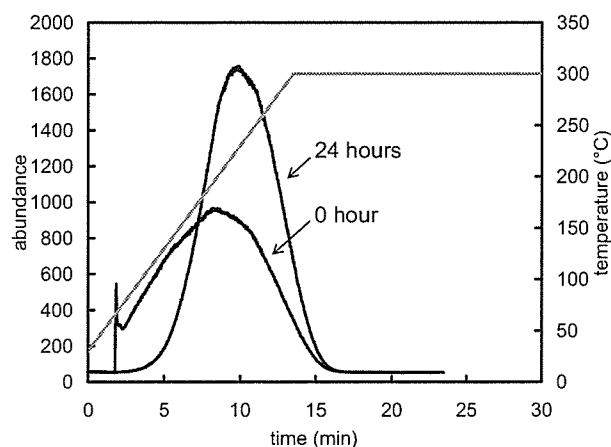


Fig. 9. The effects of the different standing times on thermal desorption.

## 8. カーボシーブ SIII とカーボトラップ B によるテルペン類の実測定

全国 148 戸の住宅で、カーボシーブ S III を吸着剤とした捕集管とカーボトラップ B を吸着剤とした捕集管で室内空気を捕集し、二硫化炭素抽出で分析を行った。捕集時間は全て 24 時間である。両者による比較を Fig. 10 に示す。なお、カーボトラップはカーボパック B のメッシュサイズを 20/40 にしたグラフアイトカーボン類である。

3-カレン、カンフェン、カンフル、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンはカーボシーブ S III による測定値が極端に低く、ほとんど吸着していないことが明らかになった。特に  $\alpha$ -ピネンの吸着量が著しく低かった。これらの物質は全て 2 環式化合物である。単環式化合物であるリモネンではそれほどの差が認められなかったことから、2 環式化合物の立体構造がカーボシーブ S III による吸着を阻害していることが推測される。

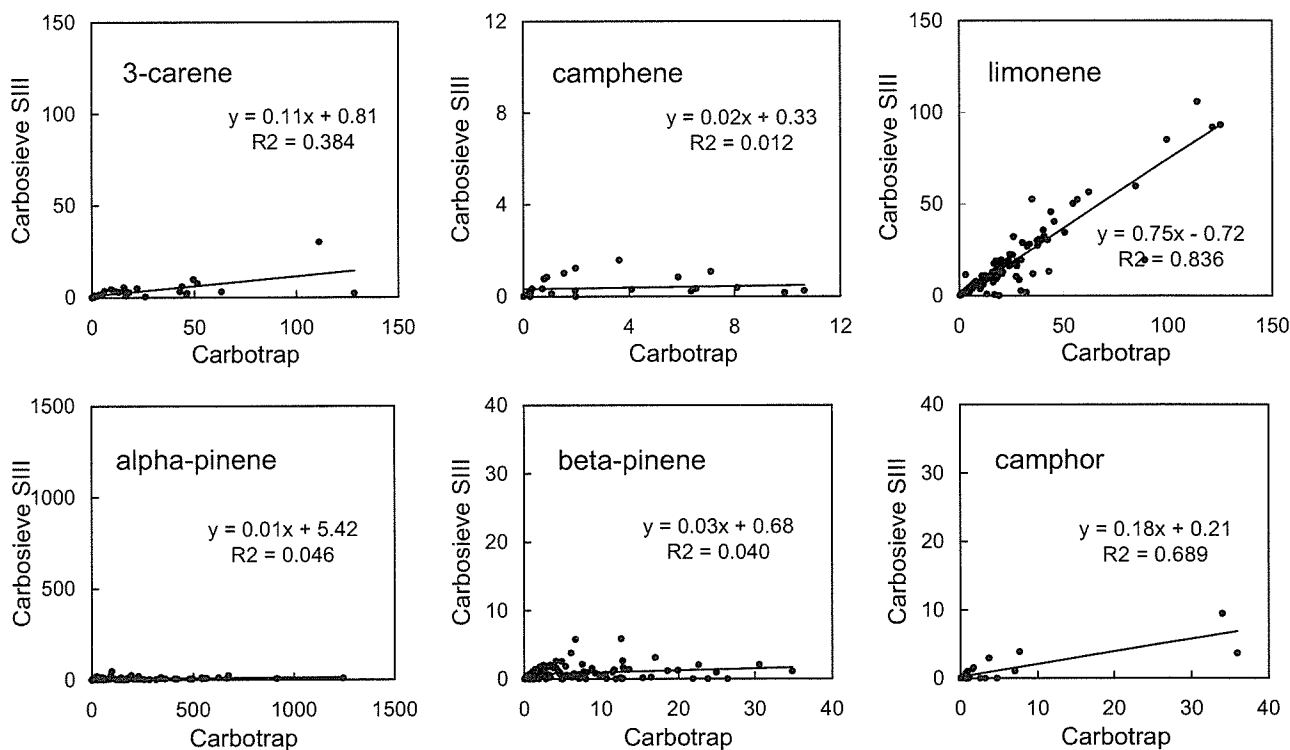


Fig. 10. Relationship between Carbotrap B and Carbosieve SIII in case of terpenes in indoor

### C. 結 論

大気汚染物質の測定に使用される吸着剤は、現在様々な種類のものが使用されているが、吸着剤の吸着・脱離特性などの基礎情報が測定されておらず、適切な吸着剤や捕集管の選定を困難にしている。本研究で開発された、GC/MSを利用した吸脱着特性測定装置は、これらの基礎情報を得るのに最適な装置であった。そして、この装置により以下のことが明らかになった。

1)カーボシーブ SIIIは表面積が大きく強力な吸着剤であるが、 $\alpha$ -ピネンな

どの2環式構造のテルペン類をほとんど吸着することができない。2)カーボシーブ SII,カーボシーブ SIII,カーボシーブ Gに吸着した $\alpha$ -ピネンは、溶媒脱離による回収率が低い。グラファイトカーボン類では表面積と破過容量が比例する。4)標準ガスを吸着した直後は低い温度で熱脱離してしまうので、大気を捕集した後、24時間程度放置してから分析すべきである。5)テナックスTAの場合、吸着剤の粒子径による熱脱離の差は認められない。

#### IV-1. 2. 放散試験のための分析方法の検討

##### ii) アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性化

分担研究者 大坪 泰文 千葉大学 工学部 教授

内山 茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師

協力研究者 松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所

環境衛生化学部 協力研究員

**研究要旨** 現在広く利用されているアルデヒド類、ケトン類の分析法は 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を用いた誘導体化法である。しかし、ホルムアルデヒド以外の非対称アルデヒド類やケトン類の DNPH 誘導体は幾何異性体 (*E*, *Z*) を有するので、HPLC 分析時に問題が生じる。そこで、これら DNPH 誘導体の酸や光による異性化反応を定量的に追究し、最良の分析条件を検討した。また、二重結合を有するアルデヒドの異性化についても検討した。

合成直後のアルデヒド-DNPH 誘導体は全て *E*-体のみであった。この溶液に少量のリン酸溶液を添加すると、瞬時に異性化反応を起こし *Z*-体を生成した。この異性化反応は比較的速く平衡状態になり、一定の異性体比に収束する。アセトアルデヒド誘導体の異性体比 (*Z/E*) は 0.32 と大きく、他のアルデヒドの場合は 0.14~0.16 であった。また、共役二重結合を有するアルケナールの場合は、アクロレイン誘導体が 0.018、他は 0.035~0.036 であった。共役二重結合を有しないアルケナールは 0.14~0.21 のアルカナール誘導体と同程度の値を示した。また、3-アルケナールは DNPH と反応する時、対応する 2-アルケナール誘導体に異性化するため DNPH で個別に分析することは不可能であった。一方、364 nm の紫外光を照射すると、酸添加と同様に異性化し *Z*-体を生成した。しかし、異性体比はヒドラゾンの初期濃度によって異なる。たとえば初期濃度 100  $\mu\text{mol/l}$  の時、アセトアルデヒド誘導体の異性体比 (*Z/E*) は 400 分で平衡状態になり 0.55 を示した。

DNPH 誘導体の実試料には必然的に酸が含まれ、異性化が起こる。標準試料にも酸を添加し、試料溶液と異性対比を同一にすることが最良の HPLC 分析方法である。

#### A 研究目的

空気中のカルボニル化合物の分析方法として、最も広く使用されているのは 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) による誘導体化法である。これは、DNPH がアルデヒド類やケトン類と選択的に反応し、

対応するアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体を生成することを利用している。DNPH 誘導体化法は Allen<sup>1)</sup> と Brady<sup>2)</sup>により最初に報告された。この方法の特徴は、様々なアルデヒド類、ケトン類を同時に分析できることである。測定

方法は DNPH の酸性溶液を用いたインピンジャー法<sup>3)</sup>と、DNPH と酸を固体の担体に保持させたカートリッジを用いる固体捕集方法に大別することができる。気体の分析には、大量の試料を導入できる利点から固体捕集方法が多く使用されている。DNPH と酸の担体には XAD-2<sup>4,5)</sup>、シリカゲル<sup>6,7)</sup>、ガラスビーズ<sup>8)</sup>、ODS<sup>9)</sup>、フロリジル<sup>10)</sup>、グラスファイバー<sup>11)</sup>が報告されている。最近では、DNPH と酸を含浸させたシリカゲルをカートリッジに充填した「DNPH-カートリッジ」が主流になり、アクティブサンプリング<sup>12)</sup>、拡散サンプリング<sup>13,28)</sup>として広く使用され、環境省、厚生労働省をはじめ多くの公定法にも採用されている。この方法の問題点としては、大気中に共存するオゾン<sup>14-16)</sup>や二酸化窒素<sup>17)</sup>による DNPH やアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの分解が報告されている。これらの問題点は、オゾンスクラバーの使用やカラム分離能の改良などで対処している。

非対称のアルデヒド類、ケトン類から生成した 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、その分子構造から幾何異性体の存在が考えられる。Behforouz ら<sup>19)</sup>や Tayyari ら<sup>20)</sup>はアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の融点が、極少量の酸が残留することによって異なることを発見し、この現象が *E*、*Z*-異性体の物性の差によると報告している。しかし、現在まで、これら異性体の、空気中のアルデヒド類、ケトン類の分析に与える影響は全く報告されていない。通常、捕集を終えた DNPH-カートリッジは、溶媒でヒドラゾン誘導体を溶出し、高速液体クロマトグラフィーで分離定量する。したがって、溶出液には必然的に酸が含まれるので異性化が起こり、HPLC 分析に影響を与える恐れがある。そこで、本研究では、アルデヒド-2,4-

-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性化に及ぼす紫外光、酸の影響を明らかにし、HPLC 分析に最も適した条件を検討した。

## B. 研究方法

装置：LC-10ADvp 送液ポンプ，SIL-10ADvp オートサンプラー，SPD-10Avp 紫外検出器，SPD-M10Avp フォトダイオードアレイ検出器（島津製作所製）から構成される高速液体クロマトグラフを使用した。分析カラムは ZORBAX Bonus-RP (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)，Discovery RP-Amide C16 (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm)，Discovery C18 (250 mm × 4.6 mm i.d., 5 μm) を使用した。移動相はアセトニトリル / 水を使用し、2液グラジエントで分析を行った。グラジエントのプログラムは以下の通りである。

time (min)	0	5	25	40	60
acetonitrile (%)	40	40	58	70	70

移動相の流速は 1.5 ml/min，カラム温度は 40℃，試料注入量は 20 μl である。

この他、紫外線照射装置は 365 nm に設定した UVP 社製 TFL-40 UV トランスイルミネーター，LC/MS はサーモクエスト社製 Finnigan AQA を使用した。

### 1. 紫外光によるアルデヒド類の異性化 (*E*→*Z*)

100, 10, 1 μmol のアセトアルデヒド-DNPH，プロピオンアルデヒド-DNPH 誘導体を 100ml のアセトニトリルに溶かし試験溶液とした。これらの溶液を、光路長 20mm の円筒状石英セル(セル容量 35ml,

ジーエルサイエンス社製)に満たした後、UV トランスイルミネーターの表面に設置した。365nm の光を照射しながら 30 分ごとに試料を分取し、HPLC で分析した。異性体比はそれぞれのピーク面積の比から算出した。

## 2. リン酸によるアルデヒド類の異性化 (E→Z)

5ml の 100 μmol/l アセトアルデヒド-DNPH, プロピオンアルデヒド-DNPH 誘導体アセトニトリル溶液を 10ml のメスフラスコに入れる。リン酸のアセトニトリル溶液 (0.01~10 % v/v) を 10~1000 μl 添加し、直ちに 10 ml に定容する。0.5, 9, 18, 27 時間後に試料を分取し、HPLC で分析した。異性体比はそれぞれのピーク面積の比から算出した。

## 3. 大気試料の分析

空気中のアルデヒド類の測定はアクティブサンプリング TO-11<sup>12)</sup>に準じて行った。DNPH-カートリッジに室内空気を 100 ml/min の流速で 24 時間通気した後、5ml のアセトニトリルで抽出した。抽出液の 20 μl を分取し HPLC で分析した。

## C. 結果と考察

### 1. アルカナルの異性化

#### 1. 1. HPLC による Z/E 異性体の分離

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の 3 種類のカラムによる分離を Fig. 1 に示す。

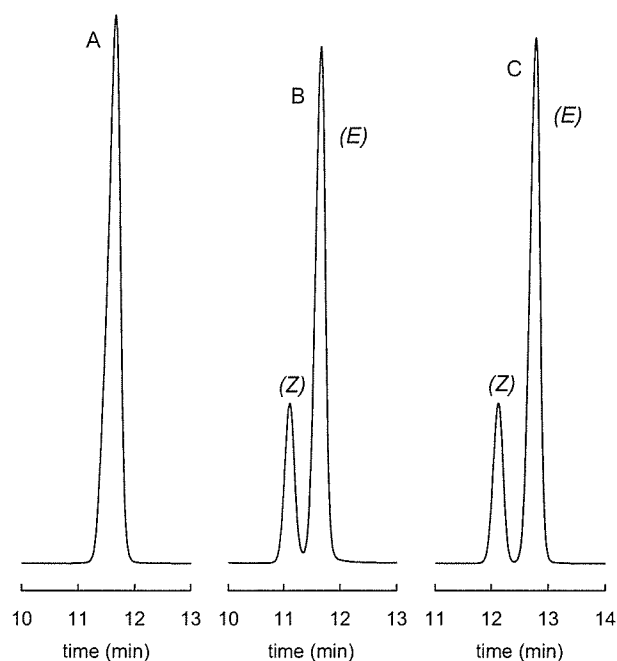
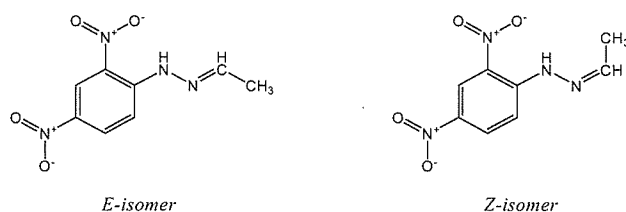


Fig. 1. Chromatographic profiles of acetaldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazone on three columns (A: C18, B: Amide C16, C: Bonus)

C18 カラムでは 1 つのピークしか現れないが、Bonus RP や RP-Amide カラムでは 2 つのピークが現れた。LC/MS で分析したところ、これらのピークは全く同じスペクトルであった。従って、それぞれ、アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの幾何異性体 (E,Z) であることが推測される。



アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性体は、従来の ODS カラムでは分離不可能であった。Bonus-RP や RP-Amide などのアミドカラムを用いて、初めて分離が可能になった。

これらのアミドカラムは高純度シリカをベースにしたアルキルアミド逆相カラムである。アルキルアミド基は、ODS のアルキル基による疎水性親和力に比べ異なった選



択性を持つ<sup>23)</sup>。アミドカラムのアルキル基とアルキルアミド基の両方が存在することにより、アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の極性基とアミド基の間の相互作用、およびアルキル基による疎水性親和力の2つの保持機構が存在する。それゆえ、アミドカラムは ODS と異なった特有の選択性を持ち、従来、分離が困難であったアセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの異性体の完全分離が可能になったと思われる。C<sub>2</sub>以上のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの場合は、ODS でも必然的に幾何異性体を分離した。そして、分離させずにシングルピークにすることは不可能であった。

### 1. 2. 異性体の紫外吸収スペクトル

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の *E*-異性体、*Z*-異性体の紫外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。*E*-、*Z*-異性体のスペクトルプロファイルは異なり、極大吸収波長はそれぞれ 365 nm, 360 nm を示した。

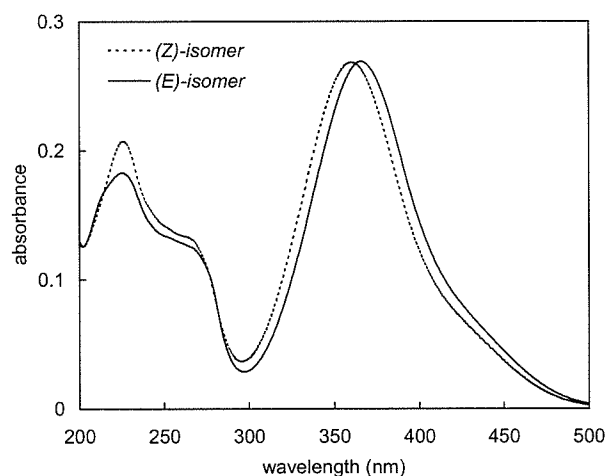


Fig. 2. UV spectra of (Z)- and (E)-acetaldehyde 2,4-dinitrophenylhydrazone.

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体と同様に、他のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体のスペクトルプロファイルは、*E*

-異性体の方が *Z*-異性体より 5~8 nm 長波長側に偏った。(Table 1)

正確な異性体比 (*Z*/*E*) は、それぞれの濃度から求めるべきであるが、*Z*-異性体だけの標準物質を得ることが非常に困難なので、*Z*-異性体の濃度を求めることは出来ない。そのため、異性体比は *E*-、*Z*-異性体の中間の極大吸収波長 (362 nm) で検出し、それぞれのピーク面積から計算した。

Table 1. The wavelengths of maximum absorption of *E*- and *Z*-isomers

derivatives	(Z)-isomer $\lambda_{\text{max}}$ , nm	(E)-isomer $\lambda_{\text{max}}$ , nm
(formaldehyde-DNP H)		(356)
acetaldehyde-DNPH	360	365
propanal-DNPH	358	366
butanal-DNPH	358	365
pentanal -DNPH	358	365
hexanal-DNPH	358	365
heptanal -DNPH	358	365
octanal -DNPH	358	364
nonanal-DNPH	358	364
decanal-DNPH	358	364

### 1. 3. 紫外光照射による *E* → *Z* 異性化

純粋なアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は *E*-異性体しか存在しない。しかし、この溶液に紫外光を照射すると、*Z*-異性体が生成した。アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体に波長 365 nm の光を照射したときの *Z*/*E* 異性体比の変化を Fig. 3 に示す。

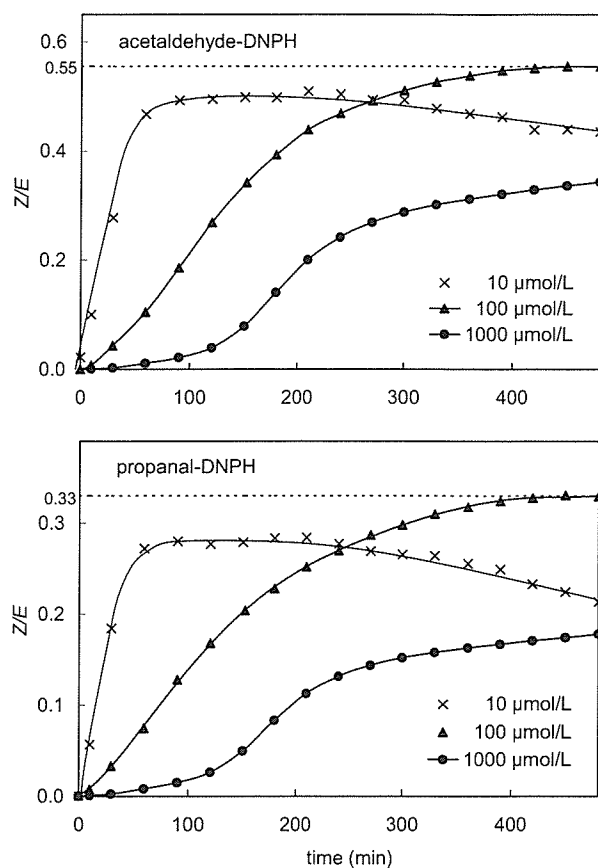


Fig. 3. The changes in the isomer ratios with UV ( $\lambda = 364 \text{ nm}$ ) irradiation time

アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の場合、初期濃度  $1000 \mu\text{mol/l}$  のとき、照射時間とともに異性体比は増加し、480分で0.35に達した。初期濃度  $100 \mu\text{mol/l}$  のとき、異性化速度は  $1000 \mu\text{mol/l}$  のときより速く、最大の異性体比0.55で平衡状態になった。初期濃度  $10 \mu\text{mol/l}$  のとき、異性化速度は  $100 \mu\text{mol/l}$  のときよりさらに速く、60分で異性体比0.51に達したが、その後、徐々に異性体比が減少した。プロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンは相対的にアセトアルデヒド誘導体と同じ挙動を示したが、 $1000 \mu\text{mol/l}$  のとき、0.18、 $100 \mu\text{mol/l}$  のとき0.33の低い異性体比(平衡時)を示した。

$350 \text{ nm} \sim 390 \text{ nm}$  の強い紫外線吸収帯は X で示される共鳴励起による電子移動によるとされている<sup>18)</sup>。紫外光によるアルデヒ

ド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの異性化は次の反応が推測される。

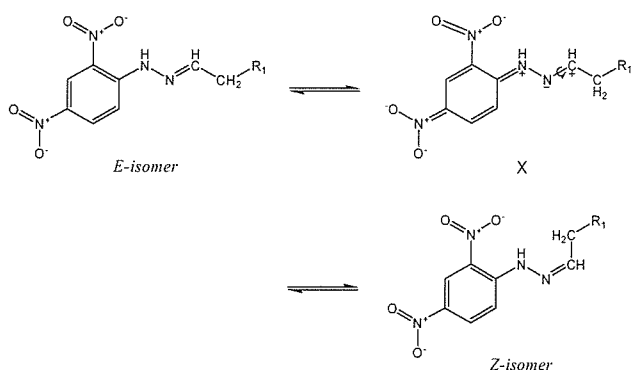


Fig. 3におけるアセトアルデヒドとプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの異性体比の差は、 $\text{sp}^2$ 炭素原子に結合したアルキル基の立体障害によるものと考えられる。

$364 \text{ nm}$  の光を照射したとき、アルデヒド誘導体の減少が観測されたが、アセトアルデヒドとプロピオンアルデヒド誘導体は0次の減少であった。すなわち、減少速度は初期濃度に依存しなかった。例えば、初期濃度が  $1000, 100, 10 \mu\text{mol/l}$  のアセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの減少速度は、それぞれ  $-0.020, -0.019, -0.013 \mu\text{mol/l/min}$  であった。同様に、初期濃度が  $1000, 100, 10 \mu\text{mol/l}$  のプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの減少速度は、それぞれ  $-0.017, -0.018, -0.013 \mu\text{mol/l/min}$  であった。一方、ホルムアルデヒドの場合、 $1000, 100 \mu\text{mol/l}$  の初期濃度のときは、0次の減少が観測され、減少速度は  $-0.051 \mu\text{mol/l/min}$  であった。波長  $365 \text{ nm}$  の光を照射したときのアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の濃度変化を Fig. 4 に示す。初期濃度が  $10 \mu\text{mol/l}$  のとき、ホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの減少は0次ではなく、一次の減少を

示し、480 分間照射すると 0.72  $\mu\text{mol/l}$  まで減少した。

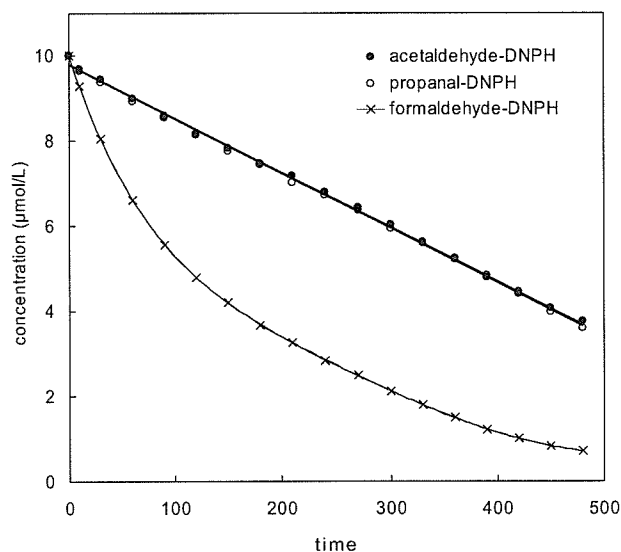


Fig. 4. The decreases of aldehydes-2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives dependent on the UV irradiation at 364 nm.

#### 1. 4. 酸（リン酸）による $E \rightarrow Z$ 異性化

前述したように、純粋なアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体には  $E$ -異性体しか存在しないが、紫外光を照射すると異性化が起こり、 $Z$ -異性体が生成した。異性化はこの他に少量の酸（リン酸）を添加すると起こり、 $Z$ -異性体が生成した。アセトアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとプロピオンアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの、リン酸濃度による異性体比の変化を Fig. 5 に示す。非常に低濃度のリン酸（0.0001%）によって僅かな異性化が観測され、続いて 0.005% のリン酸濃度で異性体比が激増し、約 0.32 で平衡状態に達した。より低いリン酸濃度でも、反応時間が長くなると、この平衡異性体比（0.32）に達した。18 時間以上の反応時間では、同様の曲線が描かれ、0.0001~1% の幅広いリン酸濃度範囲において平衡状態に達した。プロピオンアルデヒドおよび他の  $C_4$  以上のアルデヒドの 2,4-

ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体も同様な挙動を示した。これらの結果を含め、リン酸を使用した全ての実験で、アルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの分解による濃度減少は観測されなかった。

酸性溶液において、プロトネートしたアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、次の反応により異性化が起こると考えられる。すなわち、プロトネートした  $E$ -異性体にリン酸等の求核試薬が付加することにより、異性化が起こり  $Z$ -異性体が生成する<sup>24)</sup>。

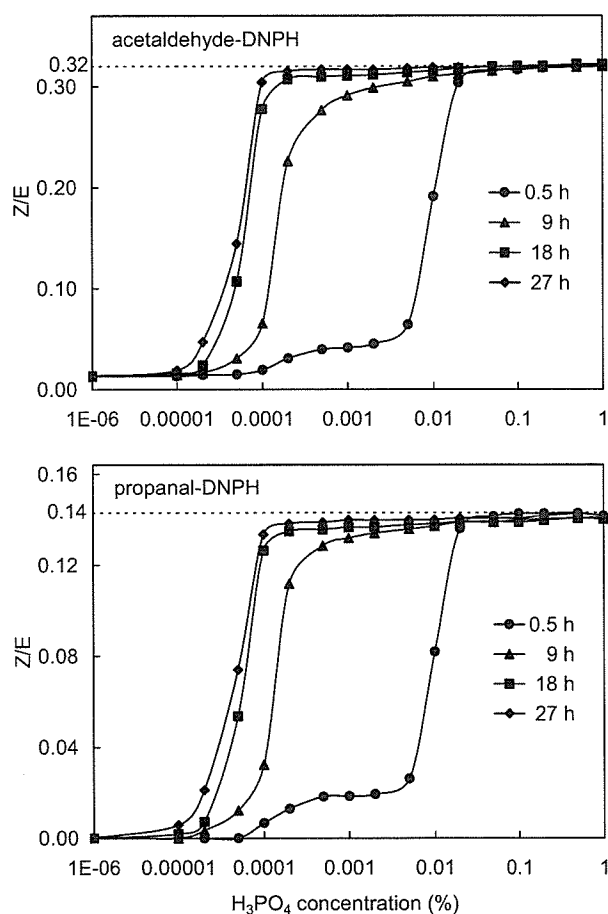


Fig. 5. The changes in the isomer ratios with phosphoric acid.

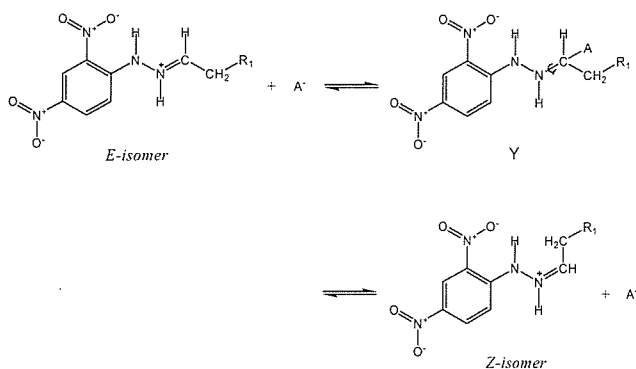


Fig. 6にC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体 (50 μmol/l) のアセトニトリル溶液と0.1%リン酸-アセトニトリル溶液,そして,典型的な室内空気試料から得られたクロマトグラムを示す。DNPD-カートリッジには必ず触媒としてリン酸等の酸が含まれている。したがって,捕集を終えたDNPD-カートリッジをアセトニトリル等の溶媒で抽出すると,抽出液には必然的に酸が含まれる。その結果,必ず試料溶液中のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体には*E*-,*Z*-異性体の両方が存在する。HPLC分析において,酸を含まない標準溶液には*E*-異性体しか存在せず,これを標準とすると大きな測定誤差を生じる。したがって,標準試料に酸を添加し,異性体比を試料溶液と同一にすべきである。

## 2. アルケナールの異性化

### 2. 1. HPLCによる*Z/E*異性体の分離

アルカナールと同様にC=N二重結合を持つアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンも幾何異性体を有する。

これらの異性体はアルカナール誘導体のHPLC分析と同様に,アミドカラムを使用することで,完全な分離が可能であった。Fig. 7に100 μmol/lのアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン標準溶液(0.1%リン酸含有,アセトニトリル溶液)のクロマトグラムを示す。2-アルケナール

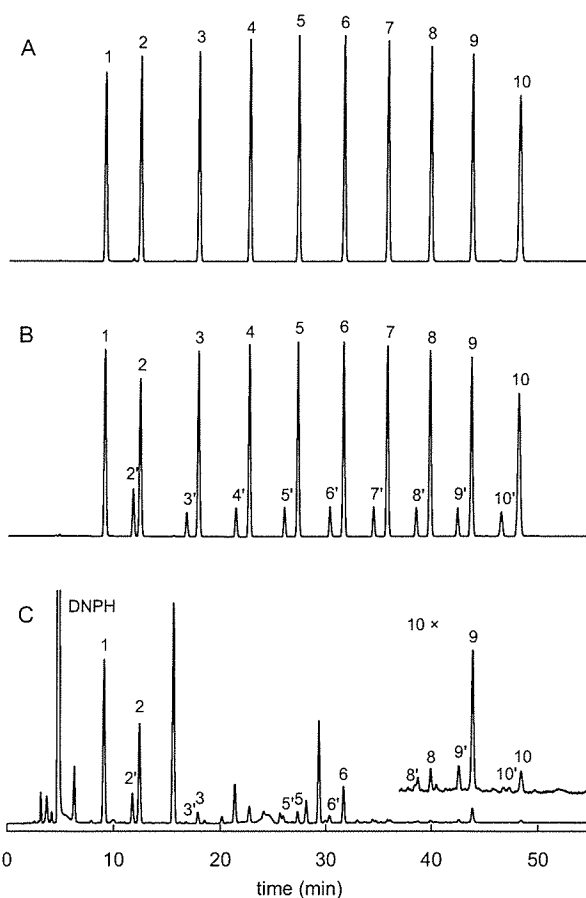
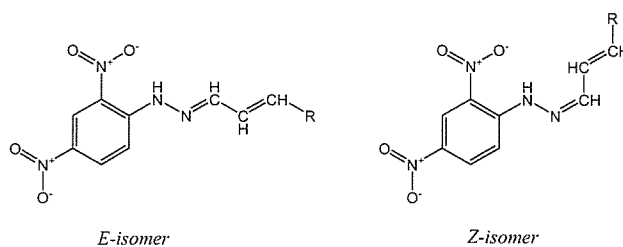


Fig. 6. Chromatograms of C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> aldehyde-2,4-dinitrophenylhydrazones. (A) Standard solution. (B) Standard solution containing 0.1 % of phosphoric acid. (C) Sample solution from indoor air.

1: formaldehyde-D, 2: acetaldehyde-D, 3: propanal-D, 4: butanal-D, 5: pentanal-D, 6: hexanal-D, 7: heptanal-D, 8: octanal-D, 9: nonanal-D, 10: decanal-D



ル, 3-アルケナール, 4-アルケナール誘導体の検出波長は,*E*-,*Z*-異性体の中間値を測定しそれぞれ, 378, 378, 362 nmを使用した。図中で, T2C3は2-プロペナール(アクロレイン), T2C4はトランス-2-ブテナール(クロトンアルデヒド), T2C5はトランス-2-ペンテナール, T2C6はトランス-2-ヘキサナール, T2C7はトランス-2-ヘプ

テナール, T2C8 はトランス-2-オクテナール, T2C9 はトランス-2-ノネナール, T2C10 はトランス-2-デセナール, 3C4 は 3-ブテナール, T3C6 はトランス-3-ヘキセナール, 4C5 は 4-ペンテナール, T4C10 はトランス 4-デセナールを示す。

酸を含まない純粋なアルカナル-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は *E*-異性体だけから構成されるが, 酸が存在すると異性化し *Z*-体を生成する<sup>25)</sup>。同様に, アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体も, 酸の存在により *E*-体から *Z*-体に異性化した, 3-アルケナールである T3C4 誘導体と T3C6 誘導体のクロマトグラムは, それぞれ 2-アルケナールである。T2C4 誘導体と T2C6 誘導体のクロマトグラムと完全に一致した。

## 2. 2. 異性体の紫外吸収スペクトル

C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>10</sub> アルケナール (20 μmol/l) の 紫 外

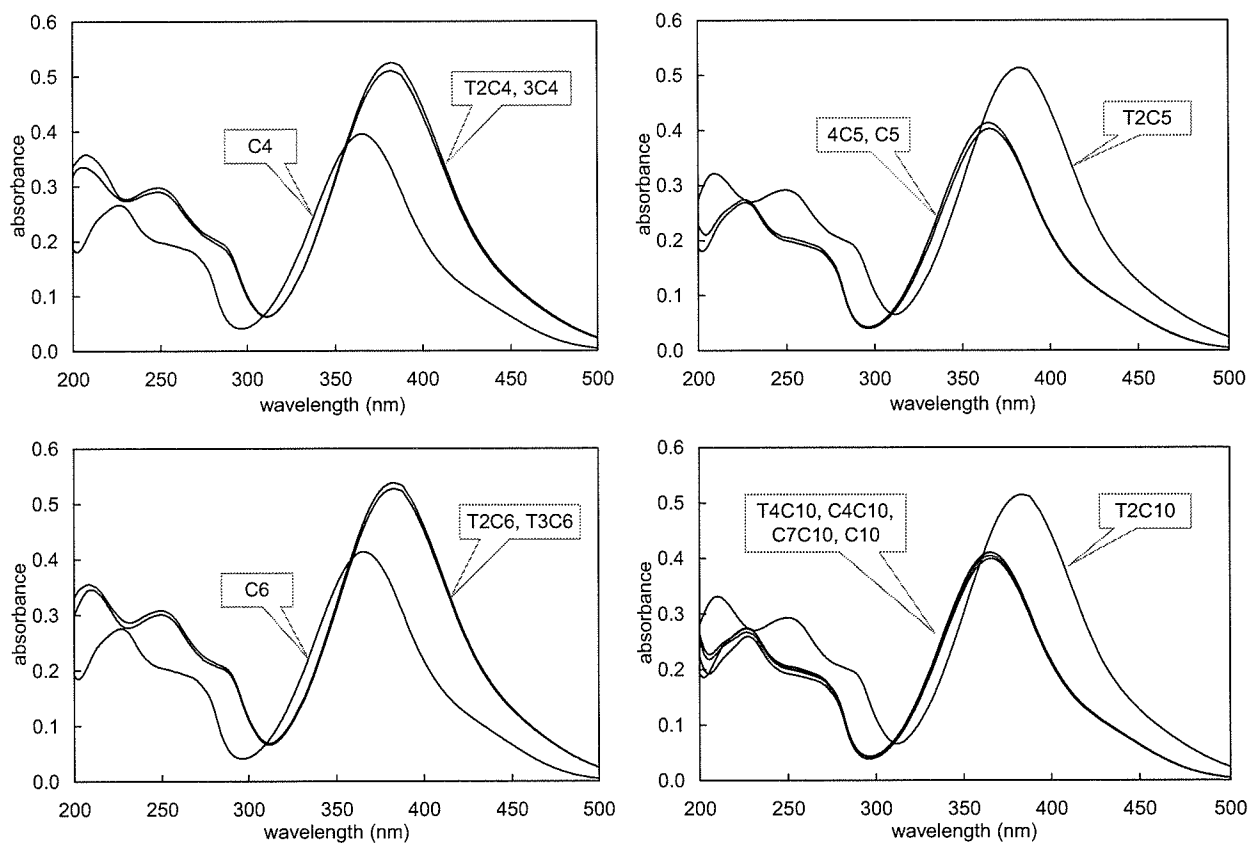


Fig. 8. UV- visible absorption spectra of alkenal-2,4-dinitrophenylhydrazones in 50/50 v/v mix solution of acetonitrile/water. (20 μmol l<sup>-1</sup>)

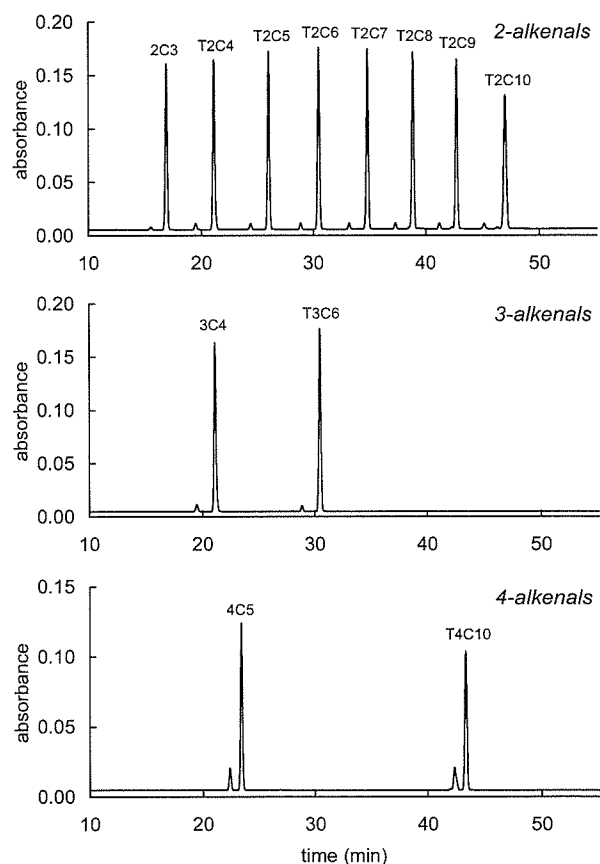


Fig. 7. Chromatograms of alkenal-2,4-dinitrophenylhydrazones.

吸収スペクトルを Fig. 8 に示す。参考として同じ炭素数のアルカナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体 (C4, C5, C6, C10) の紫外吸収スペクトルも表示した。一般に、紫外吸収スペクトルは溶媒の組成で異なる。例えば T2C4 誘導体の場合、10~100 % v/v のアセトニトリル/水溶液で、極大吸収波長は 375~388 nm まで変動した。(Fig. 9)

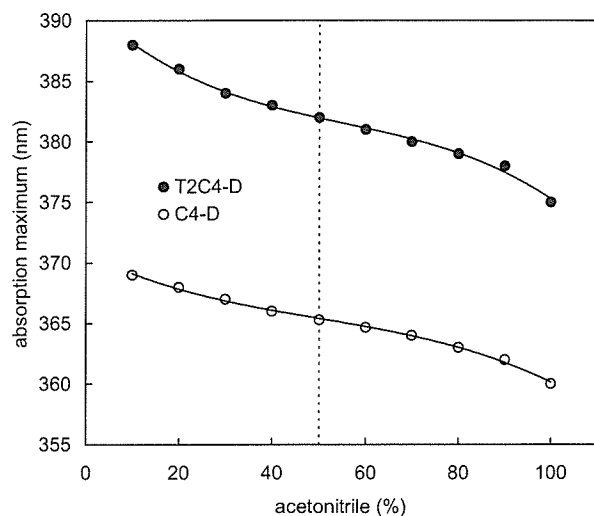
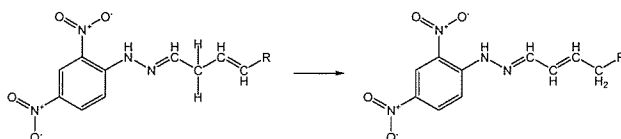


Fig. 9. The changes of the maximum absorption wavelength with water-acetonitrile ratio

Fig. 8 のスペクトルスキャンデータは 50 % v/v アセトニトリル/水で測定した結果である。

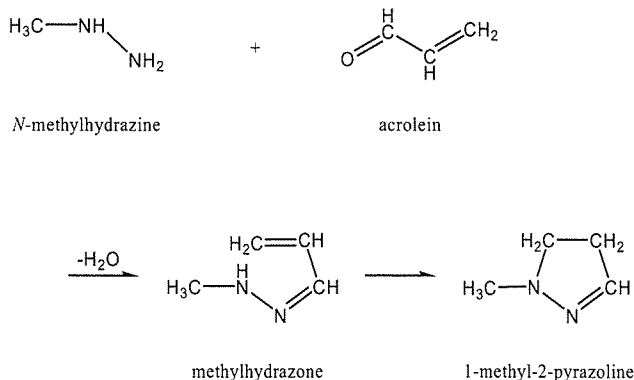
各種アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体のスペクトルスキャンを測定した結果、紫外吸収スペクトルは二つのグループに分けられた。383 nm 付近に極大吸収波長を持つ誘導体: T2C4-D, 3C4-D, T2C5-D, T2C6-D, T3C6-D, T2C10-D, 362 nm 付近に極大吸収を持つ誘導体: 4C5-D, T4C10-D, C4C10-D, C7C10-D。前述した HPLC の保持時間とピーク面積, 紫外吸収スペクトルの測定結果から, 3C4-D, T3C6-D はそれぞれ T2C4-D, T2C6-D と同一物質であることが推測される。また, NMR の分析結果でも, それぞれの物質のスペクトルは同一であった。

C=C 二重結合と C=N 二重結合が共役になる 2-アルケナール誘導体 (T2Cn-D) は非常に安定である。3C4 や T3C6 を DNPH と反応させヒドラゾン誘導体を合成する時、最初は黄色い沈殿が生成したが、数分後により長波長のオレンジ色に変色した。これらの結果から、3-アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンは C=N 二重結合と共役安定するために 2-アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンに二重結合の位置が移動することが推測される。



C=N 二重結合と共役ではない C=C 二重結合を有するアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の紫外吸収スペクトルはアルカナール誘導体に類似した。

ヒドラジンやその誘導体はカルボニル化合物と反応してヒドラゾン誘導体を生成する。N-メチルヒドラジンは 2-アルケナール (2-プロペナール, 2-ブテナール, 2-ヘキセナール, 2-ノネナール) と反応し、環状の 1-メチル-2-ピラゾリンとメチルヒドラゾン誘導体を生成する<sup>26,27</sup>。これらの反応から、C=N 二重結合と共役な C=C 二重結合を有する 2-アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、2,4-ジニトロフェニルピラゾリン誘導体に異性化することが予測される。



しかし、NMR による 2C3-D, T2C4-D の分析結果からはピラゾリン誘導体は確認されなかった。

*E*-異性体と *Z*-異性体のスペクトルプロフィール、極大吸収波長はそれぞれ異なった。*Z*-異性体の極大吸収波長は *E*-異性体より 6~10 nm 短くなった。Table 2 にアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体における *E*-異性体と *Z*-異性体の極大吸収波長を示す。

Table 2. The maximum absorption wavelengths of (*E*)- and (*Z*)-isomers of hydrazone derivatives at 50/50 v/v acetonitrile/water.

derivatives	( <i>Z</i> )-isomer $\lambda_{\max}$ , nm	( <i>E</i> )-isomer $\lambda_{\max}$ , nm
<i>trans</i> -2-propenal-DNPH	367	374
<i>trans</i> -2-butenal-DNPH	373	383
<i>ttrans</i> -2-pentenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-hexenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-heptenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-octenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-nonenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -2-decenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -3-butenal-DNPH	373	383
<i>trans</i> -3-hexenal-DNPH	373	383
4-pentenal-DNPH	359	365
<i>trans</i> -4-decenal-DNPH	359	365
<i>cis</i> -4-decenal-DNPH	359	365
<i>cis</i> -7-decenal-DNPH	359	365

なお、測定は 0.1 % v/v リン酸溶液, 50/50 v/v アセトニトリル/水の条件下で行った。2C3-D を除いて 2-または 3-の位置に二重結合を持つアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、同じ極大吸収波長を示した (*Z*-異性体: 373 nm, *E*-異性体: 383 nm)。4-または 7-の位置に二重結合を持つアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、2-, 3-アルケナール誘導体より短波長側に偏った (*Z*-異性体: 359 nm, *E*-異性体: 365 nm)。また、これらのスペクトルプロフィールは、 $C_3 \sim C_{10}$  のアルケナール-2,4-ジニトロフ

エニルヒドラゾン誘導体と類似した<sup>33)</sup>。

長い共役二重結合を持つベンズアルデヒド類の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、長波長側に偏るスペクトルプロフィールを示した。例えば、ベンズアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、*m*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の極大吸収波長は、それぞれ 384, 387, 386, 387, 388 nm であった。

### 2. 3. 酸 (リン酸) による *E* → *Z* 異性化

前述したように、純粋なアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体には *Z*-異性体は存在しない。しかし、少量の酸が存在すると異性化が進行する。Fig. 10 に T2C5-D (*ttrans*-2-pentenal-DNPH) と 4C5-D (4-pentenal-DNPH) のリン酸濃度による異性体比の変化を示す。また、平衡状態に達したときの異性体比 (*Z/E*) を Table 3 に示す。

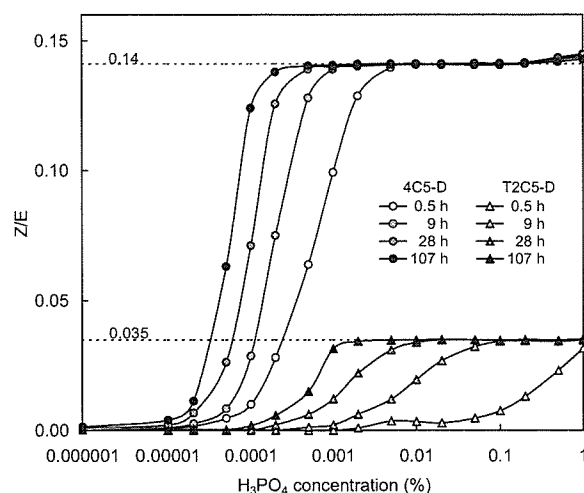


Fig. 9. The changes in the isomer ratios with phosphoric acid.

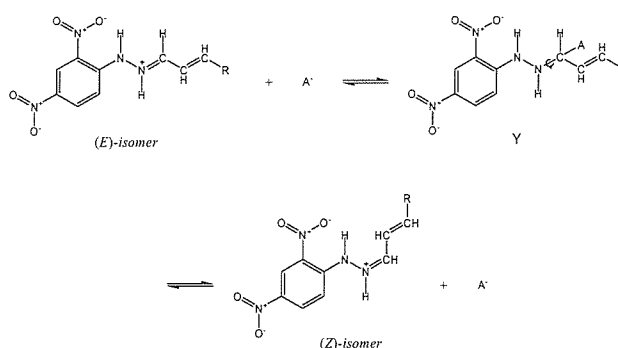
Table 3. The maximum Z/E isomer ratios achieved for various hydrazone derivatives

derivatives	Z/E	derivatives	Z/E
T2C3-D	0.018	4C5-D	0.14
T2C4-D	0.035	T4C10-D	0.21
T2C5-D	0.035	C4C10-D	0.13
T2C6 -D	0.035	C7C10-D	0.15
T2C7-D	0.035		
T2C8-D	0.035		
T2C9 -D	0.036		
T2C10-D	0.036		

T2C5-D の場合、0.005%のリン酸濃度では僅かな異性化しか観測されなかった。しかし、リン酸濃度の増加とともに急激に異性体比が大きくなり、一定の異性体比（0.035）に達し平衡状態になった。107時間後では、幅広いリン酸濃度（0.002～1%）で平衡状態に達した。他の2-アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体も T2C5-D と同様の曲線が得られた。4C5-D の場合は T2C5-D のときよりも、さらに低いリン酸濃度（0.0001%）で異性化が観測された。そして、T2C5-D と同様に、リン酸濃度の増加とともに急激に異性体比が大きくなり、一定の異性体比（0.14）に達して平衡状態に至った。リン酸濃度が0.5～1.0%を超えると異性体比が0.14より高くなったが、このときのクロマトグラムは歪んでしまったため正確な異性体比を表していない。他の、4-アルケナール、7-アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体も同様の曲線が得られた。4C5-D の異性化速度は、全てのリン酸濃度で T2C5-D より速く平衡状態に達し、アルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の異性体比と同じ値であった<sup>33)</sup>。

酸性溶液では、プロトネートしたアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン

誘導体は次の反応により異性化することが推測される。



プロトネートした E-異性体にリン酸等の求核試薬が付加することにより、異性化が起こり Z-異性体が生成する<sup>24)</sup>。そのため、異性化速度と平衡異性体比はアルケナールの二重結合の位置に依存することが推測される。C=N 二重結合と共役な C=C 二重結合を持つアルケナール-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、他のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体に比べ異性化速度が遅く平衡異性体比も小さい。そして、共役二重結合の多いベンズアルデヒド類の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は、非常に小さい異性体比を示した。例えば、ベンズアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、*m*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、2,5-ジメチルベンズアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の平衡異性体比は、それぞれ 0.0011, 0.0039, 0.00096, 0.0011, 0.0041 であった。

### C. 結 論

純粋なアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体は E-異性体しか存在しないが、少量の酸を添加することで異性化が進行し Z-異性体を生成する。そして、異性体比 Z/E は幅広い酸濃度で平衡状態に達した。また、これらの E-, Z-異性



体は、それぞれ極大吸収波長やモル吸光係数が異なった。

一般に空気中のアルデヒド類の分析にはDNPH-カートリッジが使用されているが、DNPH-カートリッジには必ず触媒としてリン酸等の酸が含まれている。したがって、捕集を終えたDNPH-カートリッジをアセトニトリル等の溶媒で抽出すると、抽出液には必然的に酸が含まれる。その結果、必ず試料溶液中のアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体にはE-, Z-異性体の両方が存在する。HPLC分析において、酸を含まない標準溶液はE-異性体しか存在せず、これを標準とすると大きな分析誤差を生じる。したがって、標準試料に酸を添加し、異性体比を試料溶液と同一にしてから、HPLCで分析すべきである。

#### D. 文 献

- 1) Allen, C. F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2955-2959.
- 2) Brady, O. L. *J. Chem. Soc.* **1931**, 756-759.
- 3) Grosjean, D. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, *16*, 254-262.
- 4) Andersson, G., Andersson, K., Nilsson, C. A., Levin, J. O. *Chemosphere*, **1979**, *8*, 823.
- 5) Andersson, K., Hallgren, C., Levin, J. O., Nilsson, C. A., *Chemosphere*, **1981**, *10*, 275.
- 6) Beasley, R. K., Hoffmann, C. E., Rueppel, M. L., Worley, J. W. *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1110-1114.
- 7) Guenier, J. P., Simon, P., Delcourt, J., Didierjean, M. F., Lefevre, C., Muller, J. *Chromatographia*, **1984**, *18*, 137-144.
- 8) Grosjean, D. Fung, K. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1221-1224.
- 9) Kuwata, K., Uebori, M., Yamasaki, H., Kuge, Y., Kiso, Y. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 2013-2016.
- 10) Lipari, F., Swarin, S. J. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 70-74.
- 11) Levin, J. O., Andersson, K., Lindahl, R., Nilsson, C. A. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1032-1035.
- 12) Method for the determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC); 1998; U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development; Research Triangle Park, NC; Compendium method TO-11.
- 13) Uchiyama, S.; Hasegawa, S. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1999-2005.
- 14) Arnts, R.R.; Tejada, S.B. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 1428-1430.
- 15) Smith, D.F.; Kleindienst, T. E.; Hudgens, E.E. *J. Chromatogr.* **1989**, *483*, 431-436.
- 16) Rodier, D.R.; Nondek, L.; Birks, J.W. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2814-2820.
- 17) Karst, U.; Binding, N.; Cammann, K.; Witting, U. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, *345*, 48-52.
- 19) Ramirez, F.; Kirby, A. F. *J. Amer. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 1037-1044.
- 20) Behforouz, M.; Bolan, J. L.; Flynt, M. S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1186-1189.
- 22) Tayyari, S. F.; Speakman, J. L.; Arnold, M. B.; Cai, W.; Behforouz, M.

- J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1998, 2195-2200.
- 23) Kallury, K.; Shieh, P.; Paschal, R.; Cooke, N. *Supelco Rep.* 1998, 17, 5-7.
- 24) Karabatsos, G.J.; Vane, F.M.; Taller, R.A.; Hsi, N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 3351-3357.
- 25) Uchiyama, S., Ando, M., Aoyagi, S. *J. Chromatogr. A* 2003, 996, 95-102.
- 26) Tamura, H., Shibamoto, T. *Anal. Chim. Acta* 1991, 248, 619-623.
- 27) Yasuhara, A., Dennis, K.J., Shibamoto, T. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1989, 72, 749-751.
- 28) Uchiyama, S.; Aoyagi, S.; Ando, M. *Atmos. Environ.* 2004, 38, 6319-6326.

## IV-1. 2. 放散試験のための分析方法

### iii) カルボン酸とアルデヒド・ケトン類の同時分析

分担研究者 大坪 泰文 千葉大学 工学部 教授

内山 茂久 千葉大学 工学部 非常勤講師

協力研究者 松島江里香 国立医薬品食品衛生研究所

環境衛生化学部 協力研究員

**研究要旨** カルボン酸とアルデヒド、ケトン類を同時に分析する方法を開発した。本研究の最も重要な発見は、カルボン酸が 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンと反応し、安定なヒドラジド誘導体を生成することである。このヒドラジド誘導体は、対応するヒドラゾン誘導体より 32~50°C 程度融点が高く熱安定性に優れていた。また、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>カルボン酸-2,4-ジニトロフェニルヒドラジン誘導体は 331~334 nm の極大吸収波長と 1.4×10<sup>4</sup> L/mol/cm の比較的大きいモル吸光係数を示したことから、HPLC-UV で検出することが可能である。RP-AmideC16, Ascentis RP-Amide などのアミド系のカラムを用いることで、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> のカルボン酸、アルデヒド類を完全に分離することができた。大気の捕集には 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) 含浸シリカを充填したカートリッジを使用した。大気中のカルボン酸は完全にカートリッジに吸着するが、DNPH との反応は非常に遅い。しかし、捕集後のカートリッジを 80°C で 4 時間加熱することで、未反応のカルボン酸は全てヒドラジド誘導体に変化した。このヒドラジド誘導体はヒドラゾン誘導体と共にアセトニトリルで抽出できる。試料空気を 100ml/min の流速で 24 時間吸引した場合、LOD は 0.4 ug/m<sup>3</sup> であった。

#### A. 研究目的

カルボン酸類、アルデヒド類、ケトン類などのカルボニル化合物は対流圏に偏在する物質であり、多くの分析方法が報告されている。カルボン酸分析の最初の報告は、“バブラーを用いた水酸化ナトリウム水溶液捕集—シリカゲルカラムクロマトグラフィー滴定<sup>1)</sup>”である。その後、多くの分析法が開発されたが、空気中のカルボン酸を捕集する媒体としては、水<sup>2)</sup>や水酸化ナトリウム水溶液<sup>3)</sup>などの液体を用いるものが多い。また、水酸化カリウム<sup>4)</sup>や炭酸ナトリウム<sup>5)</sup>を含浸させたろ紙、シリカゲル<sup>6)</sup>や水

酸化カリウム含浸 C18<sup>7)</sup>を充填したカートリッジなども使用されている。この他、ガスと粒子の拡散係数の大きな差を利用した拡散デニューダー<sup>8,9)</sup>も空気中カルボン酸の捕集に利用されている。抽出溶液の分析には、イオンクロマトグラフィー<sup>10)</sup>、イオン排除クロマトグラフィー<sup>11)</sup>、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)<sup>12)</sup>、キャピラリー電気泳動<sup>13)</sup>、ガスクロマトグラフィー (GC)<sup>4)</sup>、SPME-GC/MS<sup>14)</sup>など多くの方法が使用されている。

アルデヒド、ケトン類の分析として最も広く利用されているのは、アミノ基(NH<sub>2</sub>)

を持つ化合物のカルボニル(C=O)炭素への求核付加反応，及び安定なシッフ塩基(C=N)生成反応である。この誘導体化法はGCやHPLCにおいて非常に有用であり，O-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシルアミン<sup>15)</sup>，O-ベンジルヒドロキシルアミン<sup>16)</sup>，2-ジフェニルアセチル-1,3-インダンジオン-1-ヒドラジン<sup>17)</sup>，5-ジメチルアミノナフタレン-1-スルホヒドラジン(ダンシルヒドラジン)<sup>18)</sup>，N-メチル-4-ヒドラジノ-7-ニトロベンゾフラザン<sup>19)</sup>，ペンタフルオロフェニルヒドラジン<sup>20)</sup>，2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)<sup>21-23)</sup>などの多くの誘導体化試薬が使用されている。特に，DNPHとアルデヒド，ケトン類の反応は80年近く前から研究されている<sup>24,25)</sup>。アルデヒド，ケトン類のDNPH誘導体は360 nm付近に極大吸収波長をもつため，UV検出器を備えたHPLCで分析されることが多い<sup>26,27)</sup>。近年，DNPH-HPLC法は大気中のカルボニル化合物の分析方法として最も広く利用されている。食品，生体試料，液体試料中のカルボン酸，アルデヒド，ケトン類の分析において，2-ニトロフェニルヒドラジンによる誘導体化法が広く使用されている<sup>28,29)</sup>。しかし，この方法は脱水縮合剤としてDCC，触媒としてアニリンを使用し，操作が煩雑であるばかりではなく，空気試料に応用することは困難である。

以上のように，カルボン酸，アルデヒド，ケトン類の分析方法は非常に多くの種類があるが，大気中の同時分析を行った報告は全く無い。しかし，アルデヒドからカルボン酸への酸化反応は，大気光化学反応を解明する上でも重要であり，分析値の整合性を計る上でも同時分析が好ましい。本研究では，C1～C4のカルボン酸，アルデヒド，ケトン類をDNPHと反応させ同時分析する新しい手法を開発した。

## B. 研究方法

装置：HPLCは2台の送液ポンプLC-10Advp，オートサンプラーSIL-10Advp，紫外検出器SPD-10Avp，フォトダイオードアレイ検出器SPD-M10Avpを備えたLC-10(島津製作所製)を使用した。分離カラムはDiscovery RP-Amide C16(250 mm L × 4.6 mm i.d. 5µm particle size, スペルコ社製)を用いた。送液は移動相A:アセトニトリル/水，40/60 v/v，移動相B:アセトニトリル/水，60/40 v/vを用い，下記のグラジエントプログラムで2液グラジエント分析を行った。

Time (min)	0	8	30	45
A (%)	100	100	0	0

流速は1.5 mL/minであった。この他，Discovery C18(5µm particle size 250 mm L × 4.6 mm i.d., スペルコ社製)も比較のため使用した。

誘導体の融点測定にはQ10示差走査熱量計(DSC, TA Instruments社製)を窒素気流中で使用した。

カルボン酸-DNPH誘導体の同定，構造解析には核磁気共鳴装置(NMR JNM-ECX400, 日本電子社製)を400 MHzで使用した。

試薬：HPLCおよび試薬の調整にはMilli-Q Water Systemを使用した。アセトニトリルはHPLC grade(和光純薬工業製)，ギ酸(96%)，酢酸(99.8%)，プロピオン酸(99.5%)，酪酸(99%)，ホルムアルデヒド(37%水溶液)，アセトアルデヒド(99.5%)，プロピオンアルデヒド(97%)，ブチルアルデヒド(99.5%)，シリカゲル(Davisil™ grade 635, 60-100 mesh)はアルドリッチ社製を使用した。DNPH