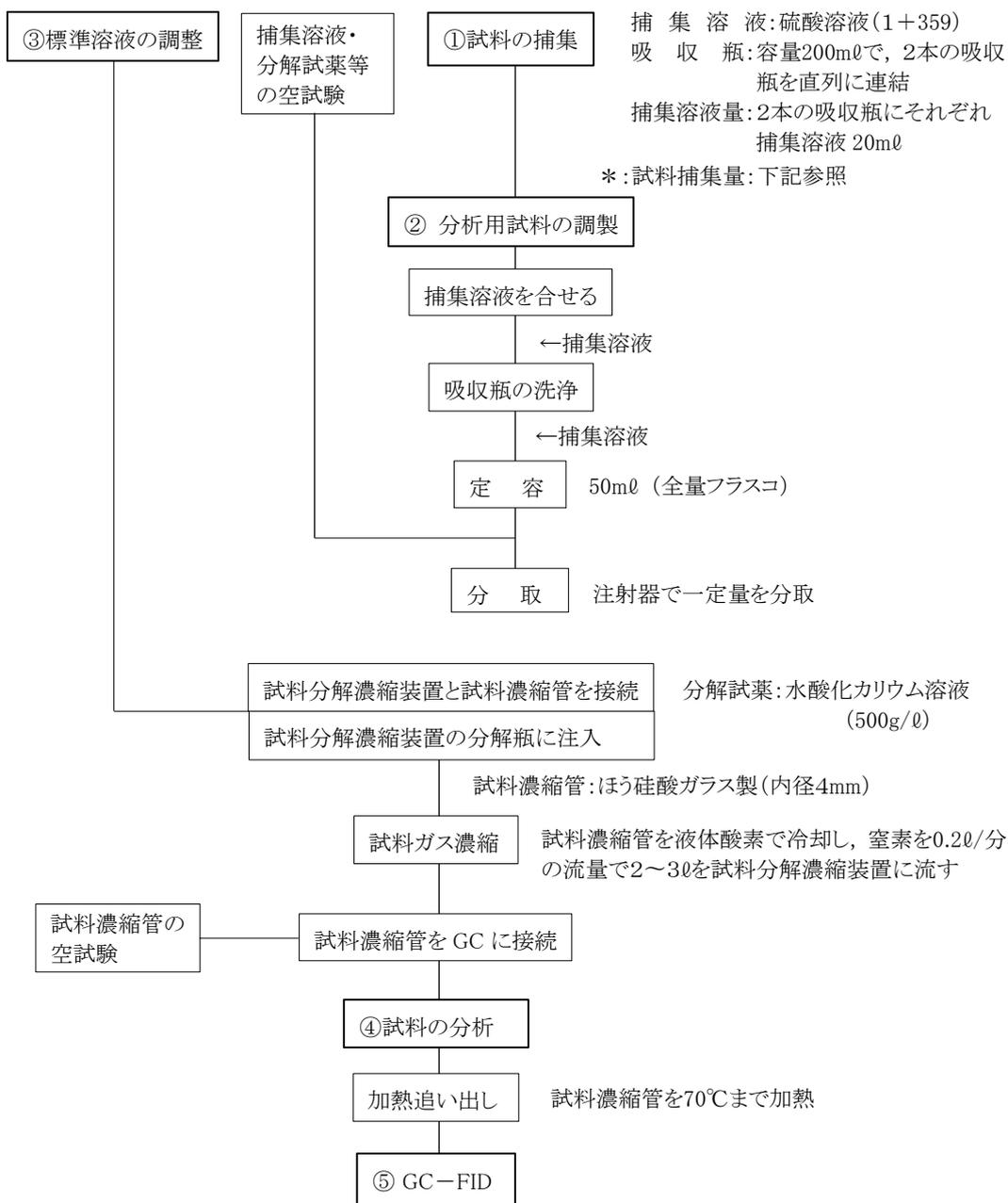


## 2.3 トリメチルアミン

### 2.3.1 試料採取から分析に至るまでの全体的な操作手順（測定方法）

『敷地境界線における濃度の測定』

『気体排出口における流量の測定』

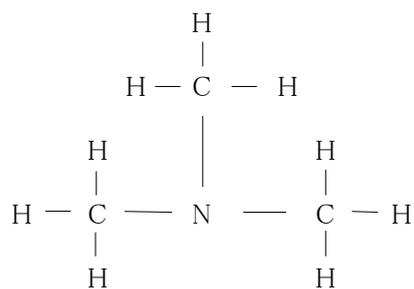


\*: 試料捕集量

『敷地境界線における濃度の測定』の場合: 10l/分の流量で5分間吸引

『気体排出口における流量の測定』の例: 特に規程はない(1l/分程度の流量で10分間程度吸引)

### 2.3.2 構造式



トリメチルアミン(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N

### 2.3.3 性状

物質名	化学式	分子量	比重	融点℃	沸点℃	溶解度
トリメチルアミン	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	59.11	—	-124	3	易溶

### 2.3.4 『敷地境界線における濃度の測定』

#### 【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第3の第1（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

#### 【測定方法の概要】

試料を硫酸溶液に吸収させ、トリメチルアミンを捕集する。この捕集溶液を水酸化カリウム溶液が入った分解瓶に入れ、分解瓶から発生したトリメチルアミンを液体酸素で冷却した試料濃縮管に低温濃縮した後、試料濃縮管を水素炎イオン化検出器を備えたGCに接続し、試料濃縮管を加熱してカラムに導入しトリメチルアミンを分析する。

#### 【①試料の採取】

2本の吸収瓶を直列につなぎ、試料を10ℓ/分程度の流量で5分間通気することにより全量50ℓを採取する。

#### 【捕集溶液の調製】

水359mlをフラスコに取り、濃硫酸1mlを静かに滴下し混合する。

#### 【②分析用試料の調製】

捕集後2本の吸収瓶中の捕集溶液を合わせて容量50mlのメスフラスコに移し、更に吸収瓶の内部を新たな捕集溶液で洗浄し、洗浄液を加えて定容し分析用試料とする。

#### 【③標準溶液の調製】

原液5mlを水でうすめて50mlとし、そのうち10mlをとって指示薬約1mlを加え、0.1mol塩酸で標定（消費量：amℓ）する。

$$\text{算出式(\%)} = \frac{a \times 0.1 \times f(\text{ファクター})}{1000} \times 59 \text{g/ml} \times 100$$

#### 【試料濃縮管の調製】

試料濃縮管（ほう娃酸ガラス製，内径 4 mm 程度，外部にニクロム線を等間隔に巻いて加熱できる構造）に充てん剤（注1）を充てんし，充てん剤がこぼれないように両端を石英ガラスウールで止める。試料濃縮管に窒素を流しながら70℃程度で2～3時間空焼きした後，使用する。

（注1）充てん剤としては，カラム充てん剤と同様のものを用いる。

#### 【分解瓶】

分解瓶（ほう硅酸ガラス製）（詳細は，2.3.6 特定悪臭物質の測定の方法の解説を参照）

#### 【④試料の分析】

分析用試料 1～10ml（濃度によって調製する）を，水酸化カリウム溶液が入った分解瓶に入れ，分解瓶から発生したトリメチルアミンを液体酸素で冷却した試料濃縮管に低温濃縮する。その後液体酸素で冷却した試料濃縮管をGCに接続する。GCの三方コックを切り替えて試料濃縮管にキャリアガスを流し，その流量が安定し，かつ，検出器の応答が十分安定していることを確認した後，液体酸素を外して試料濃縮管を-183℃から70℃程度まで約1分間で加熱脱着させ，トリメチルアミンをカラムに導入し分析する。

#### 【試料の保存】

試料を捕集した捕集溶液は，キャップ付き容器に入れ冷蔵庫に保管する。

#### 【⑤分析方法】

##### 1) GC分析条件例

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

カラム：ガラス製，内径 3 mm，長さ 3 m

カラム充てん剤：15%ジグリセロール+15%テトラエチレンペンタミン+2%水酸化カリウムUniport HP

注入口温度：130℃

カラム温度：70℃

キャリアガス：窒素，50ml/分

##### 2) 検量線

検量線の作成は，【③標準溶液の調製】の溶液を10 μg/ml程度に希釈したものを，マイクロシリンジを用いて5～50 μlを分解瓶に入れて，【④試料の分析】で分析する。

注入量と得られたピーク面積から検量線を作成する。

### 3) 定量

分析用試料を【④試料の分析】で分析し、ピーク面積を求め、検量線に照らしてトリメチルアミン量 (ng) を求める。

### 4) 濃度の算出

濃度の算出は、3) 定量で求めたトリメチルアミン量 A (ng) から、試料採取時の気温 t (°C) , 気圧 P (kPa) 及び吸引ガス量 V (ℓ) を用いて, ppmとして求める。

$$C(\text{ppm}) = \frac{22.4A}{59,000 \times V \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.3}}$$

$$A = \frac{50}{V} \times m \quad \begin{array}{l} V: \text{分析用試料 (mℓ)} \\ m: \text{検量線から求めたトリメチルアミン量 (ng)} \end{array}$$

### 5) 定量下限

試料採取量を50ℓとした場合の定量下限は、0.0005ppm程度である。

### 6) 試薬

- (1) トリメチルアミン水溶液
- (2) 硫酸：特級試薬
- (3) 水酸化カリウム：特級試薬
- (4) 塩酸：特級試薬
- (5) ブロムクレゾールグリーン：特級試薬
- (6) メチルレッド：特級試薬
- (7) 炭酸水素カリウム：特級試薬
- (8) エチルアルコール：特級試薬
- (9) イオン交換水または蒸留水

### 7) 装置・器具

- (1) メスフラスコ (50mℓ, 100mℓ, 500mℓ)
- (2) ホールピペット 1 mℓ, 10mℓ, 20mℓ, 40mℓ)
- (3) メスピペット (5 mℓ)
- (4) ビュレット (50mℓ)
- (5) 注射器 (10mℓ)
- (6) 吸収瓶 (インピンジャー) (容量200mℓ程度, 液量20mℓ)
- (7) ステンレス製注射針

- (8) 試料濃縮管
- (9) 温度調節器
- (10) 試料分解濃縮装置（分解瓶，不純物除去管等）
- (11) ジュワー瓶（0.5ℓ及びタンク10ℓ）
- (12) 液体酸素
- (13) GC（FID装備）
- (14) 試料ガス採取装置（吸引ポンプ，流量計）

### 2.3.5 『気体排出口における流量の測定』

#### 【測定方法】

昭和47年環境庁告示第9号別表第3の第2（第2部 3.悪臭防止法施行規則参照）

2.3.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法】と同様。

#### 【測定方法の概要】

2.3.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【測定方法の概要】と同様。

#### 【⑤分析方法】

2.3.4 『敷地境界線における濃度の測定』の【⑤分析方法】と同様。

#### 【日本工業規格Z8808に定める方法】

2.1 アンモニアの項と同様。

### 2.3.6 特定悪臭物質の測定の方法の解説

#### 2.3.6.1 昭和47年環境庁告示第9号別表第3の第1

（敷地境界線における濃度の測定）

#### 第1 敷地境界線における濃度の測定

##### 1 試薬

(2) トリメチルアミン標準溶液

#### 《解説》

1) トリメチルアミン原液の濃度の求め方を，下記に示す。

(0.1モル塩酸)

0.1モル塩酸を用いる。

(ブロムクレゾールグリーン)

ブロムクレゾールグリーン100mgをエチルアルコール100mℓに溶かす。

(メチルレッド)

メチルレッド100mgをエチルアルコール100mlに溶かす。

(指示薬)

ブロムクレゾールグリーンの0.1%エチルアルコール溶液及びメチルレッド0.1%エチルアルコール溶液を体積比5対1で混合する。

(トリメチルアミンの滴定)

原液5mlを水でうすめて50mlとし、そのうち10mlをとって指示薬約1mlを加え、0.1モル塩酸で標定する。

$$\text{算出式(\%)} = \frac{a \times 0.1 \times f(\text{ファクター})}{1000} \times 59\text{g/ml} \times 100$$

2) 標定し終えたトリメチルアミン標準溶液を長期間使用するためには、希釈用の水の代わりに1モル程度の塩酸を用いて希釈する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

1 試薬

(4) 捕集溶液

《解説》

試薬規格は特級以上のものを使用する。蒸留水等を500mlのビーカーに359mlとり、濃硫酸1mlをピペットで少量ずつ滴下する。一度に濃硫酸を滴下すると発熱したり、濃硫酸が飛び散る危険があるので注意する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(1) 試料捕集装置

《解説》

2.1 アンモニアの項と同様。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(2) 試料濃縮管

《解説》

硫黄化合物測定の場合と同形式の試料濃縮管を使用する。ただし、内部を10%程水酸化カリウム溶液で洗浄した後、少量の水（10ml程度）で過剰の水酸化カリウムを除去した後、乾燥させる。乾燥しない場合（べとべととしている状態）には、更に洗浄し、乾燥させる。試料濃縮管の充てん剤は、カラム充てん剤と同様のを使用する。アルカリ処理を十分しておかないと分析の再現性が悪くなるので注意する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(3) 試料分解濃縮装置

《解説》

試料分解濃縮装置はできるだけ簡単な構造の方がブランクが少なくなる。

ブランクを少なくするため、加圧状態にしてバブリングし、発生するトリメチルアミンを濃縮する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(3) 試料分解濃縮装置

ア 不純物除去管は・・・・・・・・

《解説》

不純物除去管は、発生するトリメチルアミンを追い出すために使用する窒素中に含まれる炭化水素のピークがトリメチルアミンのピークと保持時間が一致し、妨害する恐れがあるので、これを除くために取り付ける。分析に支障のない場合は取り付けなくてもよい。トリメチルアミンを追い出すために使用するガスとしては、窒素以外にヘリウムやアルゴン等が挙げられ、これらのガスを1～2ℓ濃縮した際、妨害成分のピークがトリメチルアミンのピークと一致しないものを使用する。不純物除去管を長期間使用した場合は、新たにモレキュラーシーブ5A等を充てんしなおすか、不純物除去管に窒素等を流しながら200℃程度に加熱して妨害成分や水分を除去した後再生使用する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(3) 試料分解濃縮装置

イ 分解瓶は・・・・・・・・

《解説》

分解瓶の容量はできるだけ小さいものを使用し、分解試薬（50%水酸化カリウム）は、ガラス製のシリンジ（注射器）を用いて20ml程度分解瓶に入れる。追い出し流量は、分解瓶の状況により異なるので、回収試験を行い適正条件を求めておく。分解試薬は、プランクの点から水酸化ナトリウムよりも水酸化カリウムの方が適している。

分解瓶の構造概要及び試料分解濃縮装置例を、図2.3-1に示す。

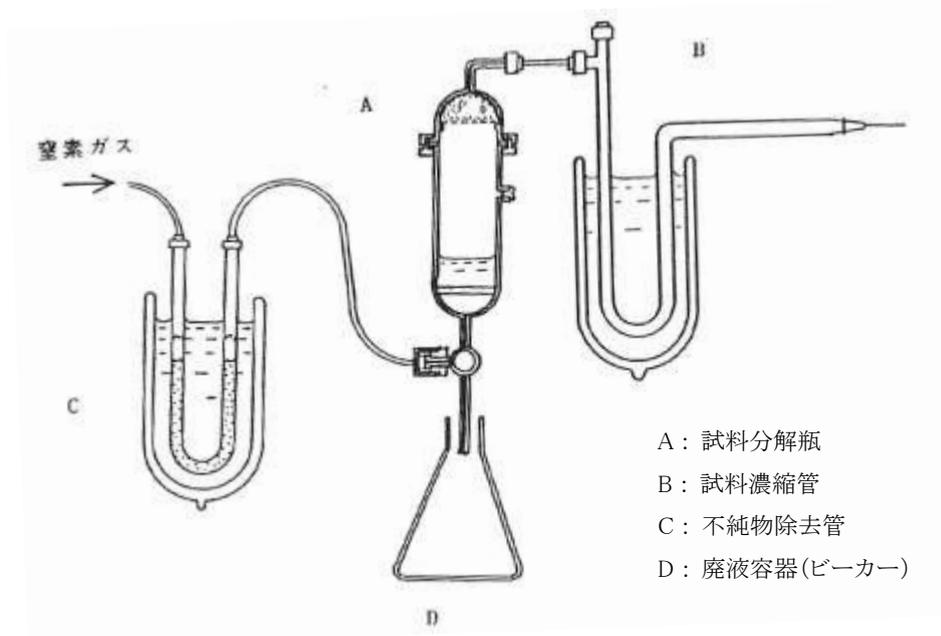


図2.3-1 分解瓶の構造概要及び試料分解濃縮装置例

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(3) 試料分解濃縮装置

ウ 試料濃縮管が . . . . .

《解説》

分解瓶からかなりの水分が発生し、その水分により試料濃縮管が短時間で詰まってしまふので、分解瓶の直後に水酸化カリウムを充てんした脱水管をつける。一回一回取り換える必要はなく、10g充てんした場合10検体位は測定可能である。脱水管を取り付ける場合には、水分の付着状況が判るガラス製を用いるとよい。脱水剤は、水酸化ナトリウムよりもトリメチルアミンの妨害の少ない水酸化カリウムが適している。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

イ ガスクロマトグラフのキャリアーガス流路・・・

《解説》

2.2 メチルメルカプタンの項と同様。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

ウ 不純物除去管は・・・

《解説》

2.2 メチルメルカプタンの項と同様。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

エ カラムは・・・

《解説》

第1敷地境界線における濃度の測定 2 装置及び器具(2) 試料濃縮管の項で説明したようにアルカリ処理する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

2 装置及び器具

(4) ガスクロマトグラフ分析装置

エ キャリヤーガスは・・・

《解説》

キャリアーガスは、窒素と記載されているがヘリウムでも分析に支障はない。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(2) 試料の捕集

別表第1・・・

《解説》

2.1 アンモニアの項と同様な吸収瓶を使用し，硫酸溶液でトリメチルアミンを捕集する。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(3) 捕集試料の分解及び濃縮

ア 捕集後2本の・・・・・・

《解説》

2.1 アンモニアの項と同様に，ろ過球を十分に洗浄したそのろ液をメスフラスコに移す。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(3) 捕集試料の分解及び濃縮

イ 分析用試料溶液を……

《解説》

分解瓶に水酸化カリウム20g程度と蒸留水40ml程度入れる。分解瓶の蓋をして底部から窒素ガスを，30分間程度流して水酸化カリウム溶液や分解瓶空間の炭化水素類を追い出す。その後，液体酸素で冷却した試料濃縮管と分解瓶をつなぎ，分析用試料溶液1～10mlの一定量を注射器で正確に分取する。分取した分析用試料溶液を分解瓶の横にある注入口から入れ，窒素を毎分0.2～0.3lの追い出し流量で10～15分間程度バブリングして，発生したトリメチルアミンを試料濃縮管に低温濃縮する。なお，分解追い出し時間は，分解瓶の形状によって異なるので，あらかじめ分解追い出し時間と回収率の関係を調べておく。分解瓶の形状は，簡単な構造にし，試料濃縮管と分解瓶の連結部をできるかぎり短くする。5検体程度連続して測定する場合には，水酸化カリウムの濃度を通常の3倍程度に調製（例：水酸化カリウム30g程度を蒸留水20ml程度で溶解）すれば分解試薬を交換しないで済む。

第1 敷地境界線における濃度の測定

3 測定の手順

(5) 検量線の作成

《解説》

トリメチルアミンの標準溶液を、エチルアルコールで適宜段階的に希釈することになっているが、エチルアルコールのピークの保持時間が長いためGC分析に時間がかかる。そこで、滴定で求めた溶液を1モル程度の塩酸で希釈し、トリメチルアミンの標準溶液として用いてもよい。この操作により、使用の都度トリメチルアミンの濃度を求める必要がない。

検量線の作成は、分析用試料溶液の分解及び濃縮と同様の操作を行う。ただし、注入量は、10ng/ $\mu\text{l}$ の標準溶液を調整して、5 $\mu\text{l}$  (50ng) ~50 $\mu\text{l}$  (500ng) 程度の範囲内で4段階程度の検量線を作成する。

検量線の例を、図2.3-2に示す。

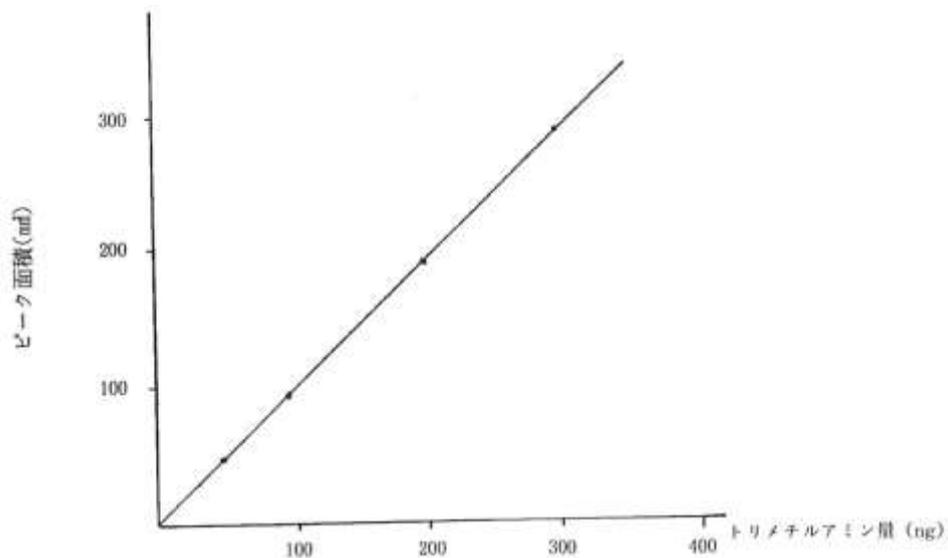


図2.3-2 検量線の例

備考

3 試料の水分が . . . . .

《解説》

この説明は、短時間（6~30秒以内）で採取する場合についての採取方法を示している。同一採取袋から、他の悪臭物質との濃度比較を行う必要がある場合には有効である。

備考

4 分離定量が可能な場合 . . . . .

《解説》

今後キャピラリーカラムの使用が高まることが予想されるので、この項が入れられている。

2.3.6.2 昭和47年環境庁告示第9号別表第3の第2

(気体排出口における流量の測定)

気体排出口における流量の測定は、2.3.6 地境界線における濃度の測定（昭和47年環境庁告示第9号別表第3の第1）と同様に行う。

2.3.7 アンケートの質問に対する回答及び解説

Q1 標準溶液は、エタノール溶媒ではなく、水溶液あるいは他の分析に支障のないものを採用すべきである。

Q2 標準溶液は、水溶液（20～40％）を希釈し濃度を求める必要があるが、濃度の減少が著しく、滴定操作が煩わしいため、トリメチルアミン塩酸塩を水に溶かして使用してはどうか。

《A1》 《A2》

3測定の手順(5)検量線の作成で説明したように、トリメチルアミンの標準溶希釈する溶媒は、水でも良い。トリメチルアミン塩酸塩の使用は、トリメチルアミン酸塩が水溶性のため正確に秤量できないことから使用には難点がある。

Q3 全体的に操作が煩雑である。

Q4 分析操作が、繁雑である。

《A3》 《A4》

低濃度のトリメチルアミンと他の炭化水素とを分離カラムで分離することは、大変難しい。そこで、選択性をもたせてトリメチルアミンと炭化水素を分離する必要があるため、どうしても操作が複雑になる。

Q5 試料の分解濃縮を行い、GC FID法で分析すると、トリメチルアミンの出現する付近に、アルコール、炭化水素等の多数の被検成分以外のものが出現し、特にトリメチルアミンが低濃度の場合は同定しにくい事が多い。そこで、GCの検出器には、含窒素化合物に選択性の優れたFTDを使用してはどうか。

Q6 アンモニアとの同時採取及び分析を望む。

Q7 試料分解濃縮を必要としない、高感度分析法の公定化を望む。

《A5》 《A6》 《A7》

- 1) アンモニアの項で解説したように、GC-FTD法を使用することにより、今までよりも高感度分析は可能である。
- 2) トリメチルアミンとアンモニアの同時採取及び分析は、現在の公定法により試料捕集から試料の分解濃縮までを行い、検出器をFIDから炭化水素に対する感度として含窒素化合物に対する感度が数千倍あるといわれているFTDに変えることにより対応できる。また、感度をあげるためにキャリアガスとしてメタンを1%含むヘリウムを使用する。FTDを用いたトリメチルアミンのn-ペンタンに対する感度特性を、**図2.3-3**に示す。

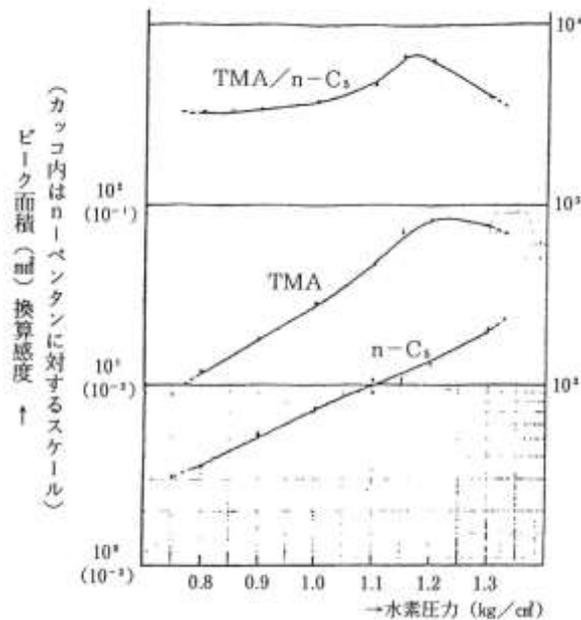


図2.3-3 FTDを用いたトリメチルアミンのn-ペンタンに対する感度特性<sup>15)</sup>

- 3) FTDを用いたトリメチルアミンの検量線の例を、図2.3-4に示す。  
 トリメチルアミンの検出感度は、0.025ngである。

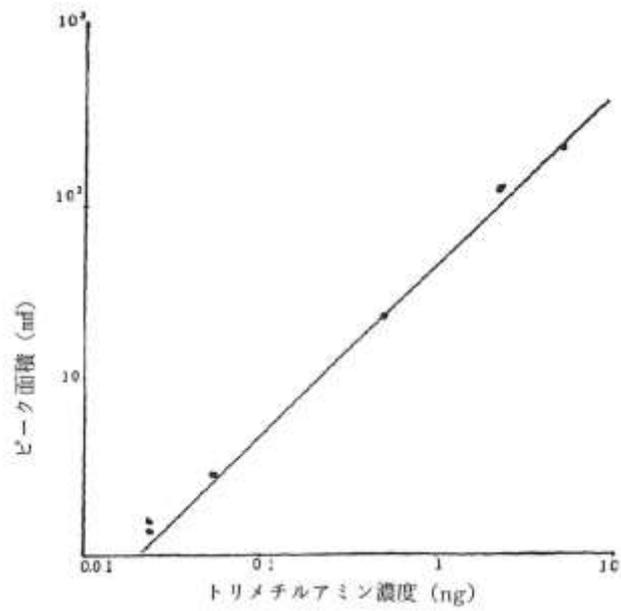


図2.3-4 FTDを用いたトリメチルアミン検量線例<sup>16)</sup>

- 4) FTDを用いたトリメチルアミンの分析例を、図2.3-5に示す。

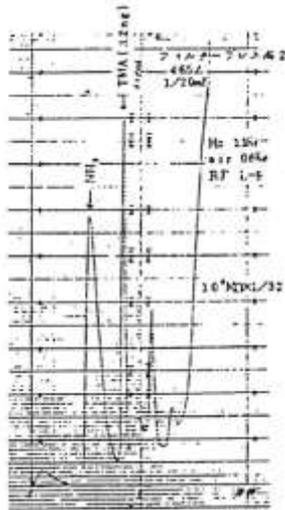


図2.3-5 FTDを用いたトリメチルアミンの分析例（し尿処理施設）<sup>16)</sup>

### 2.3.8 その他の留意事項

その他 1

トリメチルアミンの繰り返し精度について

《解説》

風洞実験におけるトリメチルアミンの繰り返し精度を、表 2.3-1 に示す。風洞中のトリメチルアミンの計算濃度は、15ppbである。

表 2.3-1 トリメチルアミンの繰り返し精度<sup>17)</sup>

		濃度 (ppm)
繰 り 返 し	1	0.014
	2	0.014
	3	0.012
	4	0.012
	5	0.014
平 均 値		0.013
標 準 偏 差		0.0011
変 動 係 数		8.5%