

## JMS-K9 Application Data

新水道法に基づくホルムアルデヒドの測定  
～誘導体化-溶媒抽出-GC/MS法～

平成16年4月より施行される新しい水道水質基準ではホルムアルデヒドについて0.08mg/L(80 $\mu$ g/L)の基準値が設けられており、その測定方法には誘導体化-溶媒抽出-GC/MS法が採用されている。今回はGC/MSに”JMS-K9”を使用しホルムアルデヒド測定の感度・連続測定の再現性について検討した。尚、ホルムアルデヒドの分析方法については平成15年7月22日に公表された厚生労働省告示第261号一別表第19に記載されている方法(以下定法と省略)に準じて行った。

ホルムアルデヒドの分析方法の概略を図1に示した。まず分液ロートに50mLの検水を量り取り、そこに1mg/mLペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン(以下PFBOAと省略)塩酸塩溶液3mLを添加し混合した。2時間静置の後に硫酸(1+1)0.8mL、塩化ナトリウム20g、n-ヘキサン5mLをそれぞれ加え5分間激しく振り混ぜた。静置分相後にn-ヘキサン相を分取して適量の無水硫酸ナトリウムで脱水した。次に脱水処理したn-ヘキサン相から1mLを分取し100mg/L 1-クロロデカン 1 $\mu$ Lを添加しこれをGC/MSで測定した。尚、測定に使用したGC/MS条件は表1の通りである。

定法によると検量線の調製は、段階的に濃度調製したホルムアルデヒド水溶液を個別に誘導体化・溶媒抽出を行うこととなっているが、今回は高濃度のホルムアルデヒド水溶液(100 $\mu$ g/L)を定法により誘導体化・溶媒抽出を行い得られた溶液を母液として段階的にn-ヘキサンで希釈し検量線溶液を調整した。誘導体化・溶媒抽出の過程で水中のホルムアルデヒドはPFBOA-ホルムアルドキシム(以下PFBOA-CH<sub>2</sub>と省略)に誘導体化され、さらに10倍の濃縮を受けるが、今回の検討では便宜的にホルムアルデヒドはそのままの化学形態で10倍濃縮を受けたと仮定して濃度表示をしている。例えば、検量

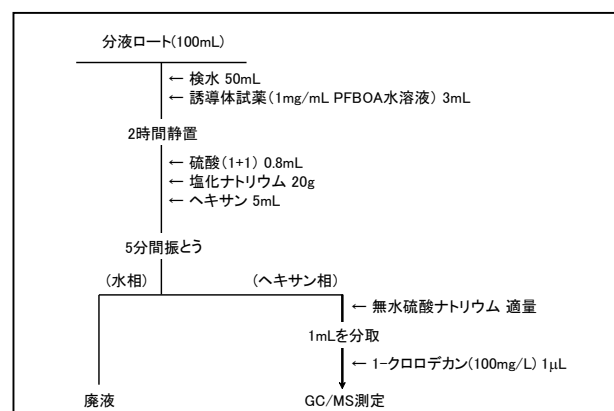
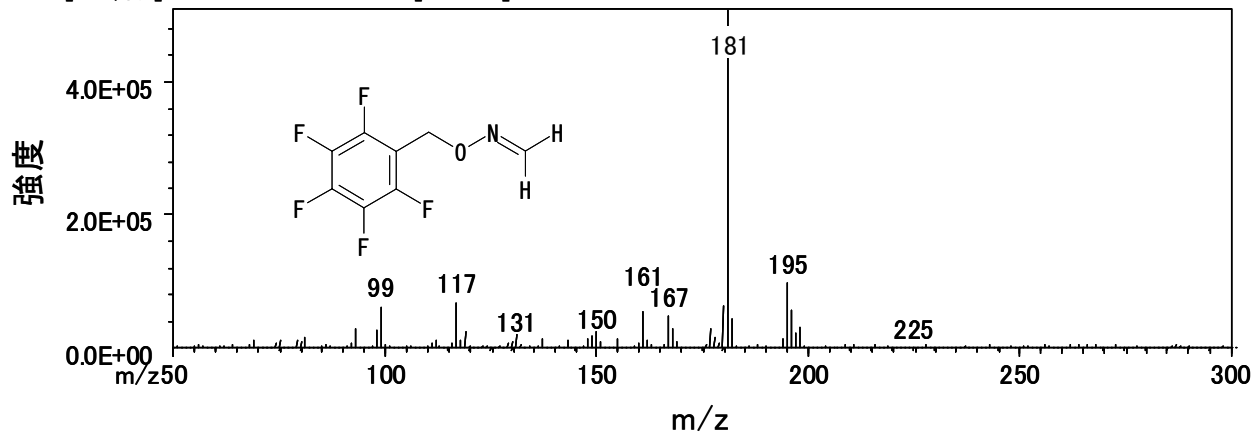


図1 ホルムアルデヒドの分析法

表1 GC/MS条件

使用カラム	: J&W DB-5MS 30m×0.25mm(膜厚:0.25 $\mu$ m)
カラム流量	: He, 1mL/min
昇温条件	: 50°C(4min) →10°C/min →150°C(0min) →30°C/min →300°C(0min)
測定モード	: スキャン(m/z50~300, 300msec)
インジェクター温度	: 200°C
注入量	: 2 $\mu$ L (Splitless)
イオン源温度	: 200°C
インターフェース温度	: 250°C

[スペクトル] 884 - 1081 BP = 181[508600] TIC = 1615752 R.T = 08:22

図2 PFBOA-CH<sub>2</sub>のマスペクトル

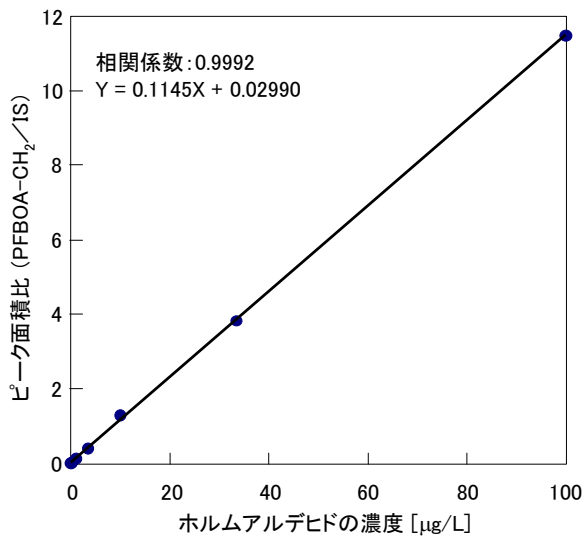


図3 ホルムアルデヒドの検量線

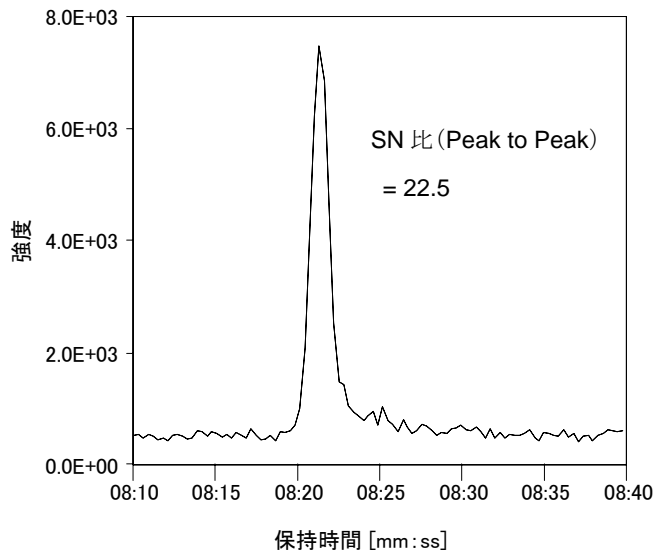


図4 ホルムアルデヒド標準溶液(1µg/L)のマスクロマトグラム(m/z 181)

線溶液の「100µg/L」はホルムアルデヒドが HCHO の化学形でn-ヘキサン中に溶解していると仮定した濃度ということになる。

PFBOA-CH<sub>2</sub>のマスペクトルを図2に示した。定法によると定量イオン及び確認イオンにはm/z181, m/z195, m/z225 を使用することとなっている。今回は最も強度の強いイオンのm/z181 を定量イオンに、次に強度の強いm/z195 を確認イオンに用いることとした。

水道法では各項目について①検出下限が基準値の 1/10 以下となることと、②ホルムアルデヒドのような有機物の項目については基準値の 1/10 付近における定量値の変動係数(C.V.)が20%以内であることが求められている。従ってホルムアルデヒドの場合は、80µg/L が GC/MS 分析の段階で求められる検出下限となる。

今回、0.10、0.33、1.00、3.33、10.00、33.33、100.00µg/L の標準溶液を検量線として調製した。図3に検量線を示した。更に各濃度の検量線溶液を5回連続測定し変動係数(C.V.)を計算し、その結果を表2に示した。検量線の相関係数は 0.9992 であり良好な直線性が得られた。その結果、上述のようにホルムアルデヒドの分析においてJMS-K9を用いる測定は十分な感度が得られることがわかった。図4には1µg/Lのホルムアルデヒド標準溶液を測定した際の m/z181 のマスクロマトグラムを示した。目的濃度の 1/80 の濃度にも関わらず S/N(Peak to Peak)は 22.5 と非常に高感度に測定できている。また連続分析の再現性は高濃度から 0.33µg/L の低濃度領域までまで 10%以下の C.V.であり、目的濃度の 80µg/L 以下でさえ測定可能であった。

以上のように新水道法に追加されたホルムアルデヒドについて、JMS-K9を用いた GC/MS 測定における感度、再現性を検討した。その結果、基準値の 1/800 である 1µg/L 以下まで再現性よく測定可能であった。

表2 ホルムアルデヒドの連続測定の再現性

標準溶液の濃度	実測濃度(図3の検量線より計算)					平均値	C.V. [%]
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目		
0.10	0.09	0.07	0.08	0.12	0.08	0.09	19.45
0.33	0.32	0.32	0.30	0.31	0.34	0.32	4.51
1.00	1.09	1.14	0.93	1.06	1.03	1.05	7.23
3.33	3.50	3.29	3.18	3.43	3.12	3.30	4.36
10.00	10.66	11.13	10.29	10.50	10.48	10.61	3.61
33.33	31.65	31.44	31.34	31.44	32.21	31.62	2.40
100.00	96.78	94.90	92.18	91.68	100.49	95.21	3.93

(単位: µg/L)