

JMS-Q1000GC Mk II Application Data

アルデヒド類 11 種の一斉分析法の検討

【はじめに】

厚生労働省の定める水道水質基準では、水質基準項目としてホルムアルデヒドが、要検討項目としてアセトアルデヒド⁽¹⁾が登録されている。ホルムアルデヒドの基準値は 0.08 mg/L であり、アセトアルデヒドでは目標値は設定されていない。厚生労働省告示第 261 号の別表 19 に記されているホルムアルデヒドの分析法は、溶媒抽出-誘導体化-GC-MS での分析であり、溶媒抽出-誘導体化の工程において、約 10 倍に濃縮される。また、一般的に水道水質基準では、基準値又は目標値の 1/10 を検出下限値と設定することが求められる。そのため、GC-MS で測定する最終溶液としての目標定量下限値はホルムアルデヒドで 0.08 mg/L となる。今回は、水質基準項目、および要検討項目に挙げられているアルデヒド類 2 種に、上水試験方法⁽²⁾にて記載されているアルデヒド類 9 種を加えた計 11 種について GC-MS での一斉同時分析の検討を行った。

【測定条件】

ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの標準溶液は、ホルムアルデヒド標準原液(関東化学)とアセトアルデヒド標準原液(和光純薬)を用いて調製した。そして、その他のアルデヒド類は、原体試薬(関東化学)をメタノールにより溶解希釈し、標準溶液を調製した。前処理は、上水試験方法⁽²⁾に準じた方法により、ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン(PFBOA)誘導体化を行い、最終的には n-ヘキサン抽出溶液とした。また、内部標準物質として 1-クロロデカンを用いた。検量線は、抽出したブランクと、誘導体化する前の水中濃度として、0.001 mg/L、0.002 mg/L、0.005 mg/L、

Table 1 GC-MS measurement conditions

Instrument	JMS-Q1000GC Mk II (JEOL Ltd.)
GC column	ZB-5ms (30m × 0.25mm, d.f. 0.25 μm)
Injection mode	Splitless
Inlet temp.	250 °C
Oven temp.	50 °C(1 min) → 5 °C/min → 130 °C(0 min) → 40 °C/min → 280 °C(2 min)
Carrier gas	He (1 mL/min, Constant flow)
Ionization mode	EI (70 eV, 100 μA)
Measurement mode	SIM
Chamber temp.	220 °C
Interface temp.	220 °C

0.01 mg/L、0.02 mg/L の濃度範囲で 6 点作製した。誘導体化効率と抽出効率が 100%であったと仮定し、誘導体化による分子量変化を考慮しなかった場合、濃縮後の濃度は、ブランク、0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L の濃度になる。なお、本検討では、便宜上 10 倍濃縮後の濃度で示す。

GC-MS の測定条件としては、Table 1 に示した条件を用いた。また、本測定は、抽出溶液 2 μL を GC 注入した。モニターイオンについては、Table 2 にまとめたように、上水試験方法に従った。

Table 2 SIM channels and results of Aldehydes

SIM Group	Compound	Q ion (m/z)	I ion(s) (m/z)	R.T. (min:sec)	S/N (R.M.S.) 0.02 mg/L	C.V. (%) 0.02 mg/L n=5	R (Calibration curve)
1	Formaldehyde	181	195, 255	7:50	36,123	2.0	0.9992
2	Acetaldehyde 1	181	209, 239	10:27	11,4378	2.2	0.9992
2	Acetaldehyde 2	181	209, 239	10:38	12,363	2.6	0.9992
3	Propionaldehyde 1	181	236, 235	12:47	6,803	3.9	0.9996
3	Propionaldehyde 2	181	236, 235	12:58	3,727	3.7	0.9996
4	1-Chlorodecane	91	105	15:07	-	-	-
4	n-Butylaldehyde 1	181	239, 195	15:11	6,104	3.3	0.9998
4	n-Butylaldehyde 2	181	239, 195	15:22	3,440	3.7	0.9999
5	n-Valeraldehyde 1	181	239, 281	17:29	7,359	3.3	0.9999
5	n-Valeraldehyde 2	181	239, 281	17:34	5,239	4.2	0.9999
6	Capronaldehyde	181	239, 295	18:33	11,878	4.9	0.9999
7	Heptylaldehyde	181	239, 309	19:12	13,123	3.4	0.9997
8	Octylaldehyde	181	239, 323	19:41	13,678	3.5	0.9999
9	Benzaldehyde	181	301	19:49	2,692	2.6	0.9993
10	Nonylaldehyde	181	239, 337	20:04	17,152	2.8	0.9999
11	Glyoxal dimer	181	448	20:39	6,362.0	2.4	0.9992

【結果および考察】

n-ヘキサン抽出溶液中の濃度として 0.02 mg/L の検量線用抽出溶液を測定した結果得られた SIM クロマトグラムを Fig.1 に示した。クロマトグラム中のラベルは、各ピークの成分名を示す。SIM クロマトグラムからは、幾何異性体の分離が不十分な成分があるものの、各アルデヒド間では成分分離する結果が得られた。アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、そして n-吉草酸アルデヒドでは、シン型とアンチ型の幾何異性体由来のピーク 2 本が確認できる。そのため、幾何異性体ピークのラベルには番号をふり区別した。各成分のリテンションタイム(R.T.)、0.02 mg/L の抽出溶液を測定した結果得られた SIM クロマトグラム (m/z 181) 上の各成分ピークの S/N (R.M.S.)、0.02 mg/L の抽出溶液を 3 回測定して得られたピーク面積の C.V. 値、検量線から得られた相関係数をそれぞれ Table 2 に示した。C.V. 値の算出には、ホルムアルデヒドの GC-MS での目標定量下限値 0.08 mg/L の濃度以下である 0.02 mg/L の抽出溶液測定結果を用いた。尚、幾何異性体の分離が不十分な成分の検量線は、2 本のピーク面積の合算値を用いて作成した。その結果、全てのアルデヒド類は、0.02mg/L 濃度で十分な感度が得られた。また、ピーク面積の C.V. 値が 5 %以内という再現性が得られた。さらに、ブランクを含む 0.01 mg/L ~ 0.2 mg/L の濃度範囲における全ての成分において、相関係数 0.999 以上の良好な直線性が得られた。

【参考文献】

- (1) 平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号
- (2) 上水試験方法-2001 年版- 社団法人 日本水道協会 平成 13 年 8 月 23 日発行, P457-463.

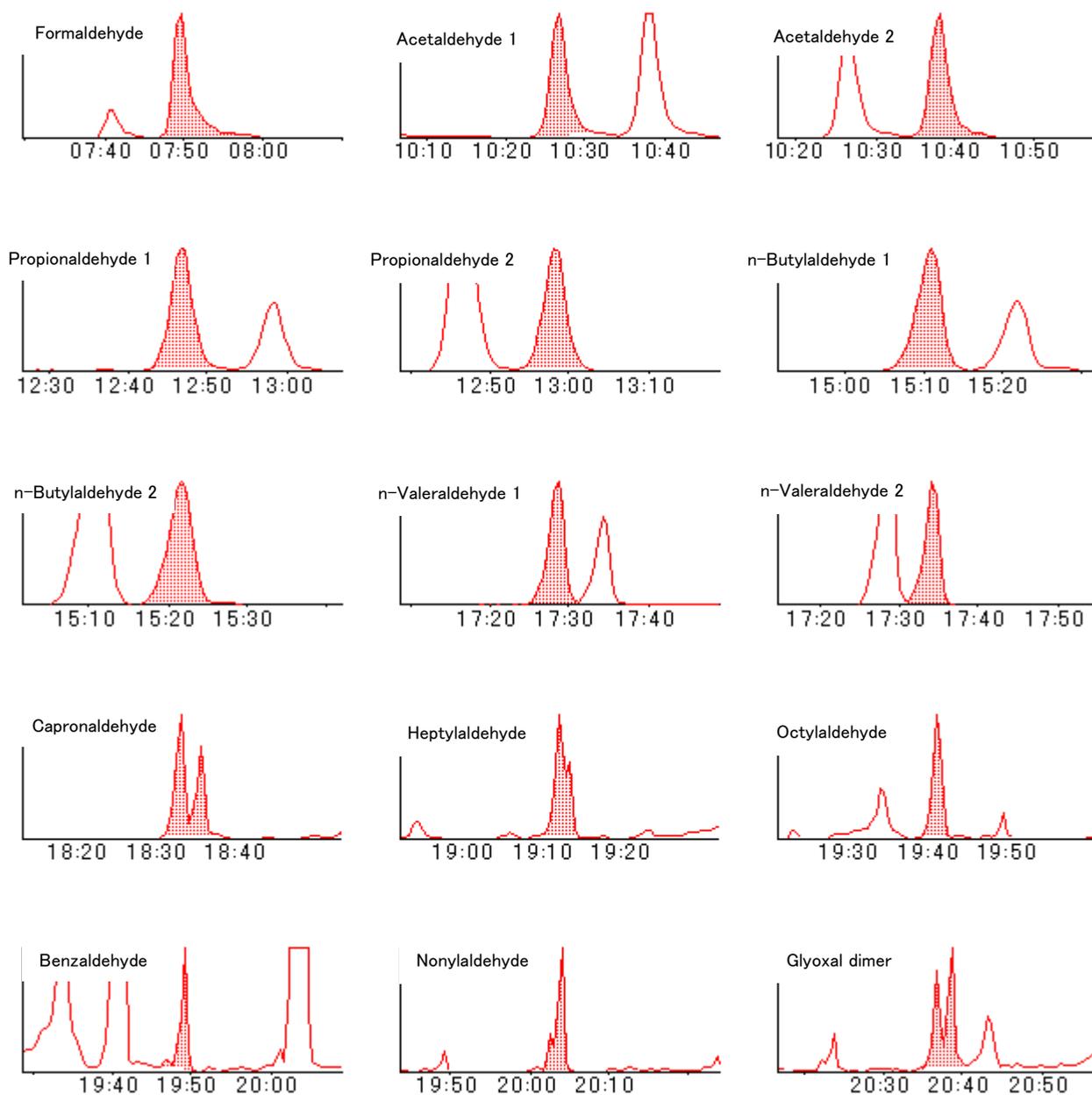


Fig.1 SIM chromatograms of 11 Aldehydes (0.02 mg/L)