

報 文

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー/負イオン化学イオン
化質量分析法による水道水及び河川水中アルデヒド類の分析羽田三奈子^{®*}, 滝埜 昌彦^{*}, 代島 茂樹^{**}Determination of aldehydes in drinking water and river water by
headspace GC/negative-ion chemical-ionization MSMinako HADA, Masahiko TAKINO and Shigeki DAISHIMA^{*}^{*}Yokogawa Analytical Systems Inc., 3-3-11, Niitaka, Yodogawa-ku, Osaka 532-0033

(Received 13 January 2000, Accepted 20 February 2000)

A method for the analysis of 7 aldehydes in drinking water and river water was developed using an headspace sampler in combination with a GC/MS with negative-ion chemical ionization (NICI). A sample (15 ml) was simply transferred to a 20 ml headspace vial, followed by the addition of a 0.1% *O*-(pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBOA) solution (1 ml) and NaCl (2 g), in which aldehydes were converted to their *O*-(pentafluorobenzyl) oximes with PFBOA within two hours. A sample was put in the headspace sampler, which was set to heat at 80 °C for 20 min. The gas of PFBOA derivatives was then injected into the GC/NICI-MS with methane as the reagent gas by high-pressure pulsed split injection. The detection limits of the 7 aldehydes ranged from 3.7 pg/ml to 15.3 pg/ml. The overall recoveries of the aldehydes in drinking water and river water samples were from 82% to 103% {RSD ($n = 5$) were from 3.4% to 7.1%} and from 89% to 95% {RSD ($n = 5$) were from 3.2% to 6.5%}, respectively.

Keywords : aldehydes; headspace sampler; GC/MS; negative-ion chemical-ionization; pentafluorohydroxylamine; drinking water; river water.

1 緒 言

アルデヒド類は、環境中の様々な有機化合物が酸化分解される過程で生ずる物質で、大気¹⁾、排ガス²⁾や河川水、海水³⁾といった環境水中でのアルデヒド類の分析が報告されている。近年、水道原水の塩素処理により生成するホルムアルデヒドが、消毒副生成物として上水試験方法⁴⁾にも記載され、更に水道原水の高度処理に使用されているオゾン処理においても、 α -不飽和脂肪族アルデヒドをはじめとするアルデヒド類が多数生成することが報告されている⁵⁾⁶⁾。従来これらアルデヒド類の測定法としては、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) の誘導体を、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)⁷⁾⁸⁾ やガスクロマトグラフ

イー (GC)⁹⁾¹⁰⁾ などで分析する方法であった。しかし GC による方法では、DNPH 誘導体が熱に不安定であり、注入口で異性化が生じたり、沸点が高く高温での操作が必要であるため、HPLC を用いた報告が多い。しかし、分離したアルデヒド類の同定や分離能力から、現在はん用的に使用されている GC/質量分析法 (MS) を用いる方法が望まれており、より揮発性の高い誘導体化合物が必要とされる。

O-ペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン (PFBOA) は、ケトステロイドの GC 用誘導体化試薬として開発されたものであるが、アルデヒド類と揮発性の高い誘導体を生成することから、DNPH 誘導体に代わって環境試料中の微量アルデヒド類の分析に使用されてきた^{1)~3)}。

しかし従来の報告では検出器に電子捕獲検出器 (ECD)¹¹⁾¹²⁾ や電子イオン化 (EI) 法³⁾¹³⁾ を使用した GC/MS 法であり、環境試料中のアルデヒド類の微量分析には選択性や感度が不十分である。一方、イオン化法として電子捕獲型の反応

^{*} 横河アナリティカルシステムズ(株)関西支店: 532-0033 大阪府大阪市淀川区新高 3-3-11 金陵ビル

^{**} 横河アナリティカルシステムズ(株): 180-0006 東京都武蔵野市中町 2-11-13 三鷹ビル

Table 1 GC, MS and headspace conditions for aldehyde-PFBOA analysis

GC (HP6890)			
Column	HP-5MS, 30 m × 0.25 mm id × 0.25 μm film thickness		
Column temperature	80°C (1 min) → 5°C/min → 250°C		
Injection mode	pulsed split(250°C), 206.8 kPa(1 min), split ratio: 3/1		
Carrier gas	Helium (1.2 ml/min, constant flow mode)		
Interface temperature	280°C		
MS (HP5973)		Headspace sampler (HP7694)	
Ionization mode	CI negative	Bath temperature	80°C
Reagent gas	Methane	Loop temperature	150°C
Reagent gas flow rate	3 ml/min	Transferline temperature	200°C
Ion source temperature	150°C	Equivalent time	20 min
Electron accelerating volt	230 V	Sample volume	15 ml
SIM monitoring ion	m/z 178, (M-HF) ⁻	Injection volume	3 ml

を利用する負イオン化学イオン化 (NICI) 法は、電子親和性の高い化合物に対して、高感度・高選択的検出が期待できることから、NICI 法はポリハロゲン化合物、ニトロ化合物、多環芳香族、リン酸エステルなどが対象化合物となる環境分野の微量分析に利用されている^{14)~16)}。アルデヒド類は本質的には電子親和性の低い化合物であるが、PFBOA 誘導体は電子親和性が高く、ペンタフルオロベンジルブロミド (PFBBBr) を用いた PFB 誘導体同様^{17)~19)}、NICI での高感度・高選択的分析が期待できる。しかしアルデヒド-PFBOA 誘導体の NICI による詳細な検討はほとんど報告されていない。そこで今回アルデヒドの PFBOA 誘導体の NICI による最適条件の検討を行った。また、環境中のアルデヒド類の従来の前処理法は、操作が煩雑な溶媒抽出法³⁾が用いられていたが、より簡便な方法として、河川水中揮発性有機化合物²⁰⁾²¹⁾の微量分析に適用されているヘッドスペース (HS) 法の最適条件を検討し、今回確立した方法を用いて水道水及び河川水への適用を図った。

2 実験

2.1 試薬

実験に使用した分析用標準品は、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒドの 7 種 (いずれも東京化成製) ですべて試薬特級を使用した。これら 7 化合物をそれぞれメタノールに溶解して 1.0 mg/ml の一次標準液を調製し、この標準液を更にメタノールに溶解混合し、各アルデヒド類の濃度が 1 μg/ml の二次標準混合溶液を調製した。また、アルデヒドの PFBOA 誘導体化の最適化及び、アルデヒド-PFBOA の最適分析条件の検討には、市販のアルデヒド-PFBOA 標準品 (和光純薬製) を使用し、アルデヒド標準品と同様に二次標準混合溶液を調製した。標準品や試液の調製には試薬特級メタノール (和光純薬製) 及び市販ガラス瓶入りミネラルウォーターを用いた。PFBOA 塩酸塩は東京化成製 10 mg を上記ミネラルウォーター 10 ml に溶

解し 0.1% 水溶液を用時調製した。塩化ナトリウムは和光純薬製試薬特級品を 300°C で 4 時間加熱して使用した。NICI で使用する試薬ガスは高純度メタン (99.999%, 住友精化製) を使用した。

2.2 装置及び測定条件

測定には 3 ml ニッケル製サンプルループを装着した Hewlett Packard 製 HP7694 ヘッドスペースサンプラー (HSS) 及び、CI イオン源を装着した同社製卓上四重極型 HP6890/5973 GC/MS を使用した。その測定条件を Table 1 に示した。質量スペクトルの測定では、全イオン検出 (TIM) モード (測定質量範囲; m/z = 50 ~ 400, 走査速度; 1.5 scan/s) で、定量には選択イオン検出 (SIM) モード (ホールド時間; 50 ms) で測定を行った。

2.3 分析操作

河川水 (大阪市神崎川で採取) は、浮遊物が存在すると HSS のニードルが詰まる可能性があるため、あらかじめ 0.45 μm のフィルターで汙過を行い、水道水は直接 14 ml を 20 ml 試料瓶に採り、添加回収実験では更に各アルデヒド二次標準混合溶液 (1 μg/ml) を添加した。この試料溶液に 0.1% PFBOA 溶液 1 ml 及び、塩析のため塩化ナトリウム 2 g を添加しセプトラムとアルミキャップで密閉し、塩化ナトリウムが完全に溶解するまで振り混ぜた後、室温で 2 時間放置することで PFBOA 化を行った。反応が完了後、HSS に装着し Table 1 の条件で測定を行った。定量には絶対検量線法を用いたが、検量線はアルデヒド二次標準混合溶液 (1 μg/ml) を適宜希釈し、同様の操作を行って得られたピーク面積から作成した。

3 結果と考察

3.1 NICI 法での最適イオン化条件の検討

3.1.1 試薬ガス流量の影響 試薬ガス流量のイオン生成量に及ぼす影響について、アルデヒド-PFBOA 二次標準混合溶液 1 μg/ml を希釈して 10 ng/ml の標準混合溶

液を用いて直接 GC/MS に注入し, 試薬ガス流量を 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 ml/min (イオン源温度は 150℃ 一定) で検討を行った. その結果を Fig. 1 に示した. ピーク面積値は *syn*, *anti* 体の総面積値であるが, 全化合物とも試薬ガス流量の増加に伴いピーク面積は増加し, 3.0 ml/min で最大値を示した. しかしその増加量は化合物により異なり, 1.5 ml/min では各化合物のピーク面積の違いは小さかったが, 3.0 ml/min では大きな違いが生じ, オクチルアルデヒド-PFBOA が最も高い値を示した. また, これ以上試薬ガス流量を増加することで更にピーク面積が増加することも予想されたが, 3.0 ml/min 以上試薬ガスをイオン源に導入すると質量分析装置の真空度が著しく低下することから, 試薬ガス流量は 3.0 ml/min とした.

3.1.2 イオン源温度の影響 イオン源温度のイオン生成量に及ぼす影響についても, 3.1.1 と同一標準混合溶液を用いて, 150, 170, 190, 210℃ (試薬ガス流量は 3.0

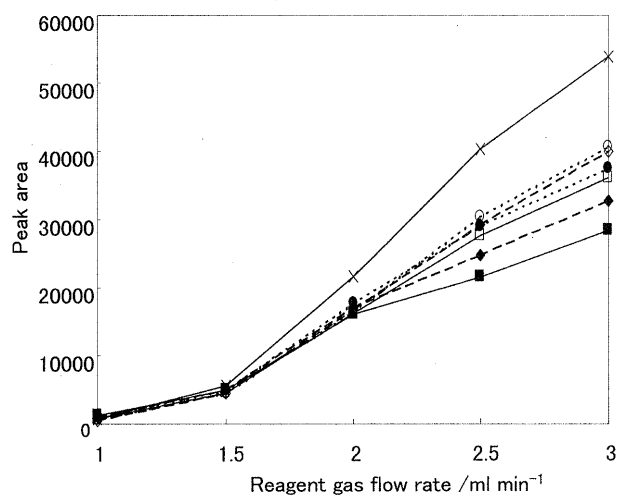


Fig. 1 Dependence of the flow rate of reagent gas on peak area of 7 aldehyde-PFBOA standards

Ion source temperature: 150℃; Concentration of each aldehyde-PFBOA: 1 ng/ml; ■: acetaldehyde-PFBOA; ◆: propionaldehyde-PFBOA; ●: butylaldehyde-PFBOA; □: pentylaldehyde-PFBOA; ◇: hexylaldehyde-PFBOA; ○: heptyldehyde-PFBOA; ×: octylaldehyde-PFBOA

ml/min 一定) で検討を行った. その結果, すべてのアルデヒド-PFBOA でイオン源温度依存性が認められ, イオン源温度の上昇に伴いピーク強度は低下した. また, ピーク強度の低下傾向の化合物による違いは認められなかった. したがって, 低温での各アルデヒド-PFBOA のイオン源内での吸着の影響はなかったと考えられる. 以上の結果イオン源温度は 150℃ とした.

3.2 EI 及び NICI によるアルデヒド-PFBOA の測定

3.2.1 EI 及び CI の質量スペクトル 今回対象とした 7 種アルデヒド-PFBOA の EI 及び NICI での質量スペクトルの測定には, 二次標準溶液を用い直接 GC/MS に注入した. GC/MS の測定条件は NICI では Table 1 のとおりであるが, EI についてはイオン化電圧を 70 V, イオン源温度を 230℃ とし, その他の条件は NICI と同一とした. 結果の質量スペクトルは EI の場合, Cancilla¹³⁾ らの報告どおり, ペンタフルオルベンジルイオン (PFB)⁺ である $m/z = 181$ がすべてのアルデヒド-PFBOA で基準ピークとして観察された. 一方, 分子イオン, M^+ (M を分子量とする) はアセトアルデヒド-PFBOA とプロピオンアルデヒド-PFBOA では観察されたが, その他の化合物においては観察されなかった. また, フラグメントイオンに関しては, アルキル基が小さいアセトアルデヒド-PFBOA とプロピオンアルデヒド-PFBOA では $(M - CH_2O)^+$ イオンが特徴的に観察されたが, ブチルアルデヒド-PFBOA より大きい化合物での共通フラグメントイオンとしては $m/z = 239$ が観察された. このイオンは, McLafferty 転移により分子イオンから $R - CH = CH_2$ (R は H 又はアルキル基) が脱離したイオンと推定される. また, PFBOA 誘導体化においては *syn*, *anti* の異性体が生成されるが, これら異性体の質量スペクトルには違いは認められなかった. 一方, NICI での結果は *anti* 体のみを Table 2 に示したが, 基準ピークは EI 同様 $m/z = 181$ もしくは特徴的なフラグメントイオン $(PFB - 3H)^+$, $m/z = 178$ が観察された. 分子イオンに関しては *anti* 体でのみ観察され, その相対強度は 10~20% であった. 分子イオン以外に分子量推定可能なイオンとしては, $(M-HF)^-$ が 18~85% 観察さ

Table 2 Relative intensities (RI) of the main ions formed in NICI-MS of *anti*-aldehyde-PFBOAs m/z (RI, %)

<i>anti</i> -Aldehyde-PFBOA	(M) ⁻	(M-H-HF) ⁻	Others		
Acetaldehyde-PFBOA	239(8)	219(27)	196(43)	181(100)	178(82)
Propionaldehyde-PFBOA	253(19)	233(18)	196(45)	181(100)	178(89)
Butylaldehyde-PFBOA	267(17)	247(32)	196(46)	181(92)	178(100)
Pentylaldehyde-PFBOA	281(21)	261(56)	196(51)	181(67)	178(100)
Hexylaldehyde-PFBOA	295(4)	275(71)	196(68)	181(52)	178(100)
Heptylaldehyde-PFBOA	309(5)	289(85)	196(53)	181(42)	178(100)
Octylaldehyde-PFBOA	323(7)	303(45)	196(37)	181(34)	178(100)

Table 3 S/N of aldehyde-PFBOA with EI and NCI

anti-Aldehyde-PFBOA	EI ^(a)	NCI ^(b)	NCI/EI
Acetaldehyde-PFBOA	9	32	3.4
Propionaldehyde-PFBOA	7	38	5.4
Butylaldehyde-PFBOA	5	42	8.4
Pentylaldehyde-PFBOA	3	35	11.6
Hexylaldehyde-PFBOA	6	52	8.6
Heptylaldehyde-PFBOA	4	64	16.0
Octylaldehyde-PFBOA	2	58	24.0

concentration: 1 ng/ml. SIM monitor ion: a) = 209,223 and 239. b) = (M-HF)⁻

れ EI と比較してより安易に分子量の推定が可能であった。

3・2・2 SIM 法による測定 SIM 法でのモニターイオンは基準ピークを選択するが多いが、今回のアルデヒド-PFBOA の EI, NCI での基準ピークは、各々 (PFB)⁺; $m/z = 181$ 及び (PFB-3H)⁺; $m/z = 178$ である。しかしこれらイオンは PFBOA から生成するため、実際に誘導体化して測定した場合 S/N の低下が予想される。そこでこれらのイオン以外に、EI 法では特徴的なイオンである $m/z = 209, 223, 239$ を選択し、NCI 法では (M-HF)⁻ イオンを選択した。測定にはアルデヒド二次標準混合溶液を希釈し、1 ng/ml 濃度の標準混合溶液を平山ら²²⁾の方法に従って PFBOA 化後、ヘキサン抽出し測定を行った。結果は予想どおり $m/z = 181$ や 178 ではベースラインの強度が非常に高くなり S/N が低下した。したがってモニターイオンは、EI 法は $m/z = 209, 223, 239$, NCI 法では (M-HF)⁻ イオンを選択した。Table 3 に EI, NCI での各アルデヒド-PFBOA の S/N を示した。この結果から NCI の感度は EI と比較して S/N が 3.4~24.0 倍高かった。したがって、以降の検討ではすべて NCI で測定を行った。

3・3 ヘッドスペースの最適条件の検討

水試料中の揮発性化合物を分析する場合、HS 法は前処理が簡単で有効な手法であるが、試料量、試料の加熱温度・時間、注入方法、及び塩類の添加など様々な要素が感度に影響を与える。しかし試料量及び加熱温度は高い値ほどアルデヒド-PFBOA のピーク強度は高くなるが、試料量は使用バイアル (20 ml) から 15 ml が最大量であり、加熱温度は対象とした試料が水試料であるため沸点を考慮して 80℃ とした。そこで本実験では試料加熱時間、注入方法及び塩類の添加量のピーク強度への影響について、空試験液 (15 ml) にアルデヒド-PFBOA 二次標準混合溶液 (1.5 µl) 及び塩類を添加した試料を用いて検討を行った。

3・3・1 加熱平衡時間 各ピーク強度に与える加熱時間の影響を調べるため、HSS オープン温度 80℃ で 20~40 分加熱し、各ピーク強度の比較を行った。その結果、すべてのアルデヒド-PFBOA において 20 分で最大値を示し、

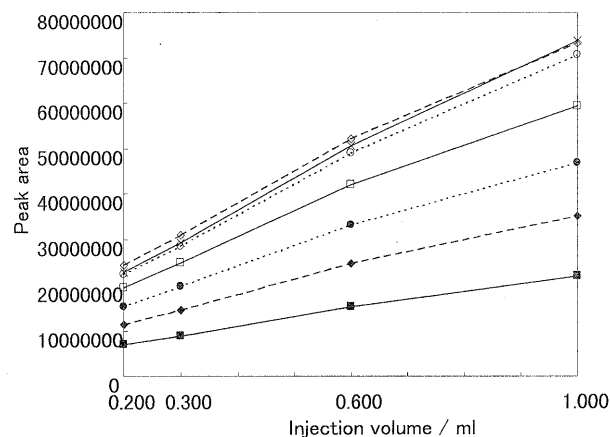


Fig. 2 Effect of injection volume on peak area of 7 aldehyde-PFBOA standards

Each aldehyde: 1 ng/ml; ■: acetaldehyde-PFBOA; ◆: propionaldehyde-PFBOA; ●: butylaldehyde-PFBOA; □: pentylaldehyde-PFBOA; ◇: hexylaldehyde-PFBOA; ○: heptylaldehyde-PFBOA; ×: octylaldehyde-PFBOA

それ以上加熱することで化合物により違いはあるが、ピーク強度の低下が生じた。したがって、加熱平衡時間は 20 分とした。

3・3・2 試料ガス注入量 HSS を使用した場合、ガス化したアルデヒド-PFBOA を効果的に GC 注入する必要があるため、注入法は高圧パルスドスプリット注入法が有効である。本実験では、パルスドスプリット法におけるスプリット比を 15:1, 10:1, 5:1, 3:1 と変化させ、注入量がピーク強度、及びピーク形状に与える影響について調べた。その結果を Fig. 2 に示した。注入量の増加 (スプリット比の低下) に伴い、ピーク強度は増加し、スプリット比が 15:1 から 3:1 に変更することで、すべての化合物でピーク強度が 3.04~3.2 倍に増大し、その増加率の違いはなかった。一方、ピーク形状に関しても、注入量が増加してもピーク形状のひずみはなく良好であった。したがって、試料ガス流入量は 1 ml とした。

3・3・3 塩類添加量 HSS 法において塩化ナトリウム等の塩類を添加することは、塩析効果による感度向上が期待できる。そこで塩類として塩化ナトリウムを使用し、その添加量 0~4 g とした場合にピーク強度に及ぼす影響を調べた。結果を Fig. 3 に示したが、添加量の増加に伴いアセトアルデヒド-PFBOA からペンチルアルデヒド-PFBOA まではピーク強度が増大した。しかしヘキシルアルデヒド-PFBOA では増加量が小さく、ヘプチルアルデヒド-PFBOA 及びオクチルアルデヒド-PFBOA は塩化ナトリウムの添加によりピーク強度は減少した。この現象は、水溶性の高いアルデヒド-PFBOA に関しては、塩化ナトリウムの添加による塩析効果が有効であったが、水溶

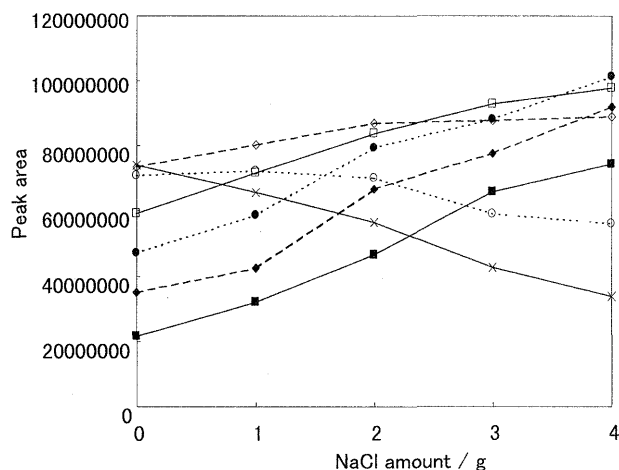


Fig. 3 Effect of NaCl amount on peak area of 7 aldehyde-PFBOA standards

Each aldehyde: 1 ng/ml; ■: acetaldehyde-PFBOA; ◆: propionaldehyde-PFBOA; ●: butylaldehyde-PFBOA; □: pentylaldehyde-PFBOA; ◇: hexylaldehyde-PFBOA; ○: heptylaldehyde-PFBOA; ×: octylaldehyde-PFBOA

性の低いアルデヒド-PFBOA では, ほかのアルデヒド-PFBOA の気相部分への移行が増大することによるモル分率の低下が, ピーク強度に対して逆効果を生じたのではと考えられる. しかしさらなる詳細な調査が必要である. 以上の結果, すべての化合物のピーク強度を考慮して, 塩化ナトリウムの添加量は 2 g とした.

3.4 誘導体化条件の検討

水中でのアルデヒド類の PFBOA 誘導体化条件の検討には, 各アルデヒドの二次混合標準溶液を用いて, 2・3 項の分析操作に従って PFBOA を 1 mg 含有したアルデヒド濃度が 1 ng/ml の試料溶液を作製して用いた. はじめに HSS での加熱温度が 80℃ であったため, 80℃ での反応時間の影響を調べた. 結果を Fig. 4 に示したが, 化合物によりピーク強度の挙動は異なり, ペンチルアルデヒドより分子量の大きいアルデヒドについては 60 分で最大値を示した. この結果は馬場ら³⁾の報告による室温での誘導体化より短時間であったが, アルデヒド-PFBOA 標準溶液での結果と比較した反応効率は, 最大でもアセトアルデヒドの 88% であった. 特に分子量の大きなアルデヒドの反応効率は低かった. 原因は測定試料を直ちに加熱するため, 水溶性の低いアルデヒドが水中で PFBOA と反応する前に気相に移行したと推定される. 一方室温での誘導体化を想定すると, HSS を使用し複数の試料を一度に誘導体化した場合, 試料の加熱平衡時間を一定にするために, 試料は長時間 (分析時間×検体数) 室温にさらされることとなる. そこで室温で 1~10 時間放置させた試料溶液で, 放置時

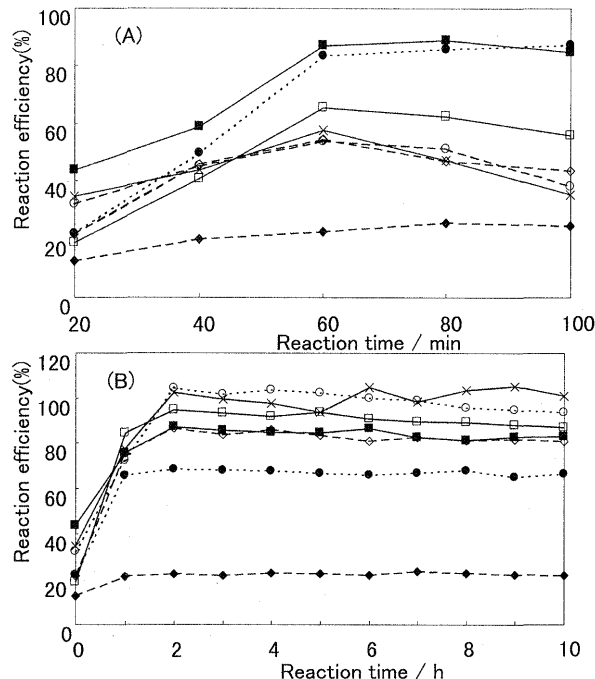


Fig. 4 Effect of reaction time on yield of 7 aldehyde-PFBOA

Reaction temperature: (A) 80℃; (B) room temperature; Each aldehyde: 1 ng/ml; ■: acetaldehyde-PFBOA; ◆: propionaldehyde-PFBOA; ●: butylaldehyde-PFBOA; □: pentylaldehyde-PFBOA; ◇: hexylaldehyde-PFBOA; ○: heptylaldehyde-PFBOA; ×: octylaldehyde-PFBOA

間のピーク強度に与える影響について調べた. 結果は Fig. 4 のとおりで, すべてのアルデヒドが 2 時間で最大値に達し, 10 時間後でもピーク強度の低下はなかった. したがって, 誘導体化は室温 (25℃) で 2 時間とした. また, 反応効率についてはプロピオンアルデヒドとブチルアルデヒドが 25% と 68% と低い値であったが, その他のアルデヒドは 80% 以上であった. これまでアルデヒド-PFBOA 標準と比較した反応効率の報告はなく, プロピオンアルデヒドとブチルアルデヒドの反応効率の低さの原因は不明であるが, 2 時間では安定していたので, アルデヒド-PFBOA の標準による検量線ではなく, アルデヒド標準による同一操作で測定した検量線を使用することで, 定量分析は可能と考えられる.

3.5 直線性, 感度, 再現性

3.4 項での検討の結果, 直線性, 感度, 再現性については, アルデヒド標準溶液を用いて HS-GC/NICI-MS で測定した. 測定には SIM 法を使用した. モニターイオンには前述のとおり, 各アルデヒド-PFBOA 特有のイオンである (M-HF)⁻ イオンを選択した. 結果を Table 4 に示した. 感度はアルデヒド-PFBOA 標準溶液では, 0.1 pg/ml

Table 4 Detection limits, linearity, repeatability of aldehydes

Aldehydes	SIM ion (<i>m/z</i>)	<i>r</i> ²	Detection limit/ pg ml ⁻¹	Instrument precision (RSD, %)	
				Repeatability ^{a)}	Reproducibility ^{b)}
Acetaldehyde	219	0.996	10.4	3.1	7.4
Propionaldehyde	233	0.998	15.3	3.4	6.8
Butylaldehyde	247	0.998	5.4	3.5	7.7
Pentylaldehyde	261	0.998	3.7	3.7	8.4
Hexylaldehyde	275	0.998	4.2	4.2	8.3
Heptylaldehyde	289	0.998	7.6	5.5	8.9
Octylaldehyde	303	0.998	13.4	4.8	7.4

a) Repeatability was calculated on the basis of five replicates at 50 pg/ml within one day. b) Reproducibility was calculated on the basis of one times per one day for five days at 50 pg/ml per.

で全化合物の *S/N* が 3 以上で検出され、空試験では全く検出されなかった。しかしアルデヒド標準液から測定した場合、空試験液に PFBOA を添加して誘導体化を行うため、誘導体化試薬や空試験液に存在するアルデヒドが、アルデヒド-PFBOA 標準で作成した検量線から換算した濃度で 5~30 ppt 検出された。しかしこの空試験値は安定であり、空試験の標準偏差を指標として用いる計算方法による最小検出限界は極端に低い値となる。したがって、本法での最小検出限界値の計算には、空試験値を差し引いたクロマトグラムから *S/N* = 3 とした際の値とした。結果は 3.7~15.3 pg/ml であった。この値はアルデヒド-PFBOA 標準での最小検出限界値と比較して 10~50 程度と高かった。したがって、反応効率や誘導体化剤である PFBOA の影響によるベースラインの上昇だけでなく、pg/ml 以下の超微量領域においては、アルデヒドが試料瓶中の気相部分への移行するためと推定される。直線性に関しては、10~1000 pg/ml の範囲内での検量線の相関係数は 0.996 以上であった。また、再現性に関しては、50 pg/ml の標準液を用いて同日での繰り返し再現性は連続 5 回注入したときの相対標準偏差で示し、日間での再現性は 5 日間で 1 日 1 回測定し、相対標準偏差を求めた。これらすべての結果は Table 4 に示した。再現性に関しては連続測定で 3.1~5.5%，日間再現性で 6.8~8.9% であった。

3・6 河川水、水道水での添加回収率及び定量値

添加回収実験として、あらかじめアルデヒド類が添加量よりはるかに少量であることを確認した河川水及び水道水 14 ml に、アルデヒド二次標準溶液を希釈した 100 ng/ml 混合標準溶液を 15 µl 添加して 2・3 項の分析操作を行い、同一濃度の空試験液での結果と比較し添加回収率を測定した。結果を Table 5 に示した。添加回収率は 82~103% で、繰り返しの再現性 (*n* = 5) は相対標準偏差で 3.2~7.1% であった。したがって、試料のマトリックスによる反応効率の低下もなく、アルデヒドの標準溶液を使用する絶対検量線法での定量が可能であると思われる。Fig. 5 に

Table 5 Recovery(%) and repeatability of aldehydes in drinking water and river water

Aldehydes	Recovery, % (RSD ^{a)} , %)	
	Drinking water	River water
Acetaldehyde	82(5.4)	89(3.2)
Propionaldehyde	92(3.4)	95(4.1)
Butylaldehyde	89(5.4)	90(5.7)
Pentylaldehyde	92(3.9)	93(4.1)
Hexylaldehyde	90(6.2)	91(6.5)
Heptylaldehyde	97(7.1)	89(3.9)
Octylaldehyde	103(6.7)	94(5.3)

a) Repeatability was calculated on the basis of five replicates at 100 pg/ml spiked within day.

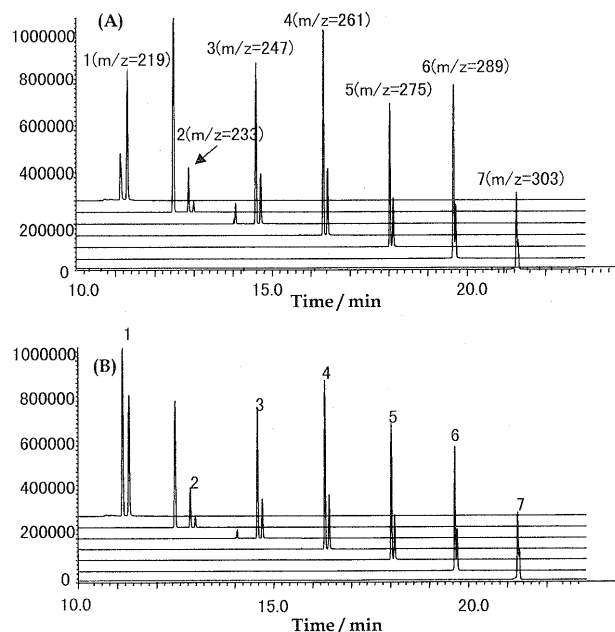


Fig. 5 SIM chromatogram of 7 aldehyde-PFBOA in drinking water(A) and river water(B) spiked at 100 pg/ml

1: acetaldehyde; 2: propionaldehyde; 3: butylaldehyde; 4: pentylaldehyde; 5: hexylaldehyde; 6: heptylaldehyde; 7: octylaldehyde

Table 6 Analytical results of aldehydes in drinking water and river water

Aldehydes	Amount, ppt	
	Drinking water	River water
Acetaldehyde	26.7	35.4
Propionaldehyde	9.3	6.5
Butylaldehyde	8.2	7.7
Pentylaldehyde	N.D	N.D
Hexylaldehyde	8.3	7.5
Heptylaldehyde	N.D	N.D
Octylaldehyde	N.D	N.D

アルデヒド標準を添加した河川水及び水道水の SIM 法でのクロマトグラムを示したが, 両 SIM クロマトグラム共に妨害ピークの影響もなく, 今回対象とした全アルデヒド類の検出が可能であった. また, この誘導体化で生成する *syn*, *anti* の異性体の分離に関しては, ヘプチルアルデヒドとオクチルアルデヒドでは完全分離はしなかったが, 両異性体の総量がアルデヒドの存在量と一致することから, すべて総量での測定で定量が可能であった. 以上の実験の結果, 本法が河川水や水道水においてもサブ ppt レベルでの測定が可能であることが確認されたので, 実試料として河川水及び水道水中のアルデヒド類の測定を行い, 測定結果を Table 6 に示し, 河川水の SIM クロマトグラムを Fig. 6 に示した. 測定結果は, 水道水, 河川水共にアセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, ブチルアルデヒド及びヘキシルアルデヒドが ppt レベルで検出され, 特にアセトアルデヒドは 35.4 ppt と高い値であった.

以上, 本研究において HS-GC/NICI-MS によるアルデヒド類の分析法の検討を行った結果, NICI 法が EI 法と比較して感度が優れていることが判明し, HS 法も抽出などの試料の煩雑な前処理を必要とせず, 試料を試料瓶に詰め塩化ナトリウム及び PFBOA を添加し, 室温で放置後 HSS のサンプルトレイに置くだけで, 水道水や河川水中のアルデヒド類の高感度分析を可能にした. 更に今回確立した PFBOA 誘導体化による HS-GC/NICI-MS 法は, 今回対象としたアルデヒド類に限らず, ケトン類などの高感度分析にも有効であり, 様々な水試料中のカルボニル化合物の簡易高感度測定法になりうるものと考えられる.

文 献

- 1) 西川治光, 高原康光, 森 仁, 早川友邦: 大気汚染学会誌, **19**, 387 (1984).
- 2) 西川治光, 早川友邦, 酒井忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 381 (1987).

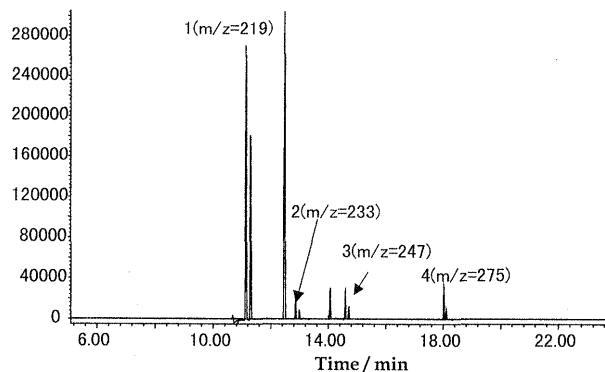


Fig. 6 Typical SIM chromatogram of river water

1: acetaldehyde; 2: propionaldehyde; 3: butylaldehyde; 4: hexylaldehyde

- 3) 馬場謙三, 石川精一, 花田喜文, 内村 豊, 末田 新太郎, 城戸浩三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 519 (1988).
- 4) 日本水道協会編: 上水試験方法, p. 384 (1993).
- 5) W. H. Glaze: *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 224 (1987).
- 6) H. Yamada, I. Somiya: *Ozone Sci. Eng.*, **11**, 125 (1989).
- 7) I. Ogawa, J. S. Frite: *J. Chromatogr.*, **329**, 81 (1985).
- 8) K. Takami, K. Kuwata, A. Sugimae, M. Nakamoto: *Anal. Chem.*, **57**, 33 (1983).
- 9) 斎藤 貫, 高品 徹, 柳沢三郎, 白井恒雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 1577 (1985).
- 10) Y. Hoshika, Y. Takata: *J. Chromatogr.*, **120**, 376 (1976).
- 11) K. Kobayashi, M. Tanaka, S. Kawai: *J. Chromatogr.*, **187**, 413 (1980).
- 12) K. Kobayashi, E. Fukui, M. Tanaka, S. Kawai: *J. Chromatogr.*, **202**, 93 (1980).
- 13) D. A. Cancilla, C. C. Chou, R. Barthel, S. S. Hee: *J. AOAC Int.*, **75** (5), 842 (1992).
- 14) M. Yasin, P. J. Baugh, P. Hancock, G. A. Bonwick, D. H. Davies, R. Armitage: *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **9**, 1411 (1995).
- 15) G. A. Bonwick, C. Sun, P. Abdul-Latif, P. J. Baugh, C. J. Smith, R. Armitage, D. H. Davies: *J. Chromatogr. A*, **707**, 293 (1995).
- 16) 中村貞夫, 滝埜昌彦, 代島茂樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 181 (2000).
- 17) C. H. Lindh, B. A. G. Jonsson: *J. Chromatogr. B*, **691**, 331 (1997).
- 18) G. A. Bormett, M. J. Bartels, D. A. Mrkham: *J. Chromatogr. B*, **665**, 315 (1995).
- 19) 滝埜昌彦, 山上 仰, 代島茂樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 559 (1996).
- 20) 神野透人, 埴岡伸光, 豊岡利正, 安藤正典, 大湾雅一, 羽生 努: 第 28 回水環境学会講演要旨集, p. 558 (1994).
- 21) 田辺顕子, 川田邦明, 水戸部英子, 坂井政昭: 環境化学, **69**, 7 (1997).
- 22) 平山晃久, 加島淳子, 渡辺徹志: 食品衛生学雑誌, **205**, 34 (1993).

要 旨

ヘッドスペースサンプラーを用いたガスクロマトグラフィー/負イオン化学イオン化質量分析法による、水試料中 7 種類のアルデヒドの一斉分析法を開発した。試料の前処理は 0.1% PFBOA 水溶液及び塩化ナトリウムを添加し、室温で 2 時間放置することで PFBOA 化を行い、アルデヒド-PFBOA をヘッドスペースサンプラーにて 80℃ で 20 分加熱後、そのヘッドスペースガスを高圧スプリット注入法にて GC に導入し、メタンを試薬ガスとする負イオン化学イオン化法で測定した。その結果、この方法によれば各アルデヒドをサブ ppt レベルでの測定が可能であることが分かった。また、河川水及び水道水に各アルデヒドを 100 pg/ml を添加し、本法で得られた回収率は、水道水で 82～103%，河川水で 89～95%，また繰り返しの再現性 ($n=5$) は相対標準偏差でそれぞれ 3.4～7.1%，3.2～6.5% であった。これらのことから今回開発した分析法を用いれば、水試料中のアルデヒド類を ppt レベルで精度良く一斉分析することが可能であった。