

GC-FID 法による DNPH 誘導体化を用いた 気相中ホルムアルデヒドの分析

ホルムアルデヒドは最も簡易な構造のアルデヒドであり、有害大気汚染物質としても知られています。そのため、各種前処理を用いて、微量なホルムアルデヒドを分析する手法が考案されています。

GC で最も一般的な検出器である水素炎イオン化検出器 (FID) は、ホルムアルデヒドに感度を持ちませんが、DNPH 誘導体化を行ったホルムアルデヒドは検出可能です。本稿では、気相中のホルムアルデヒドに対し DNPH 誘導体化を行い、GC-FID にて分析した結果をご紹介します。

Y. Nagao

■ 標準試料分析

本実験の装置構成および分析条件を表 1 に示しました。大気汚染物質測定 (HPLC) 用の 2 種アルデヒド-DNPH 混合標準液 (各 DNPH 誘導体化アルデヒド 100 ng/μL) をアセトニトリルで希釈し、標準試料としました。2 種アルデヒド-DNPH 混合標準液のクロマトグラムを図 1 に示しました。なお、DNPH 誘導体化したアセトアルデヒドには *cis-trans* の異性体があるため、二つのピークに分離され検出されています。

表 1 装置構成および分析条件

Model	: Nexis™ GC-2030AF/AOC-20i
Injection Mode	: スプリット (1:30)
Injection Volume	: 1.0 μL
Injection Temp.	: 280 °C
Carrier Gas	: He
Carrier Gas Control	: 線速度一定 (35 cm/sec)
Purge Gas	: 3.0 mL/min
Column	: SH-Rtx™-1 (30 m × 0.32 mm I.D., 1.00 μm)
Column Temp.	: 240 °C (8 min) - 20 °C/min - 260 °C (2 min)
Detector	: 水素炎イオン化検出器 (FID)
Detector Temp.	: 280 °C
Detector Gas	: H ₂ 32.0 mL/min, Air 200 mL/min
Makeup Gas	: He 24 mL/min

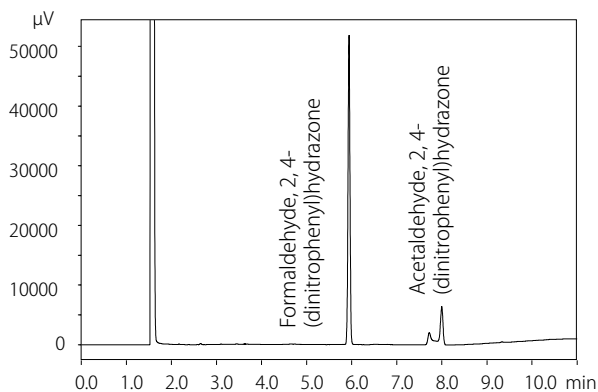


図 1 2 種アルデヒド-DNPH 混合標準液 (100 ng/μL) クロマトグラム

1, 5, 10, 50, 100 ng/μL の標準溶液を 5 回ずつ連続分析し、検量線を作成しました (図 2)。R² 値は 0.9999 であり、直線性は良好でした。またすべての濃度で良好な再現性が確認できました (表 2)。なお、本分析条件において DNPH-ホルムアルデヒド 1 ng/μL の S/N は 25.4 であり、検出下限 (S/N=2) は、約 0.1 ng/μL と算出できます。

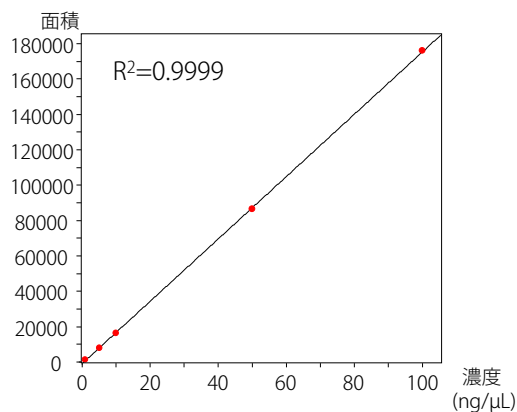


図 2 DNPH-ホルムアルデヒドの検量線

表 2 DNPH-ホルムアルデヒドの面積再現性 (n=5)

濃度 (ng/μL)	1	5	10	50	100
面積値 RSD(%)	2.02	0.48	0.80	0.20	0.12

■ 気相中ホルムアルデヒドの分析フロー

気相中のホルムアルデヒドの分析フローチャートを図 3 に示しました。ホルムアルデヒドを含む気相を、2,4-ジニトロヒドラジン (2,4-DNPH) コーティングされたシリカゲルを充填したカートリッジを通してポンプ吸引し、捕集および誘導体化します。その後カートリッジからアセトニトリルで溶出し、GC 分析を行います。

■ 実試料の調製と分析

テドラ® バッグに約 10 L の周辺空気を捕集し、ホルムアルデヒド水溶液をマイクロシリンジで添加して、ホルムアルデヒド約 1, 10 ppm (v/v)* の気体試料を調製しました。

ホルムアルデヒドの捕集および DNPH 誘導体化には、アルデヒド捕集用カートリッジ InertSep® mini AERO シリーズ (GL サイエンス社製) を用いました。図 4 に気体捕集および誘導体化の方法を示しました。オゾンスクラバーは大気由来のオゾンを除去し DNPH 誘導体化物の分解を防ぐために使用します。ホルムアルデヒドを捕集する誘導体化カートリッジは、破過などの可能性を考慮し、2 連で使用しました。なお、カートリッジ捕集中は遮光しました。

* 理想気体として濃度を算出しました。

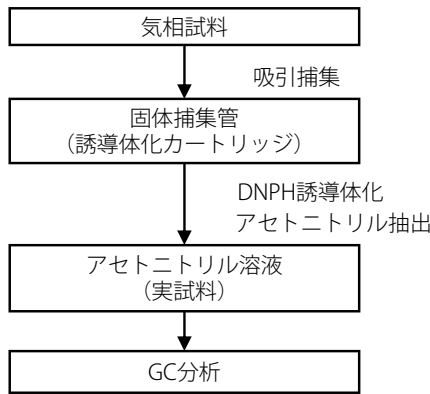


図3 気相中ホルムアルデヒドの分析フローチャート

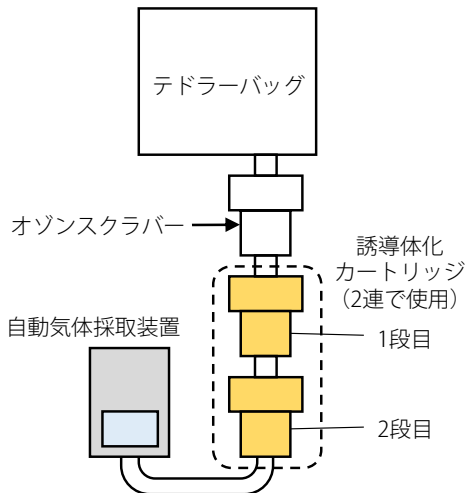


図4 気相中ホルムアルデヒドの捕集、誘導体化 概略図

誘導体化カートリッジとイオン交換カートリッジを直列につなぎ、アセトニトリル5 mLをゆっくりと送液し、実試料を溶出しました(図5)。イオン交換カートリッジは未反応のDNPHの除去に必要です。なお、GC-FTD法では多量のアセトニトリルによる検出器への影響を考慮し、アセトニトリルから酢酸エチルに転溶する必要があります(アプリケーションニュース: No. G292)、GC-FID法では転溶の必要はありません。

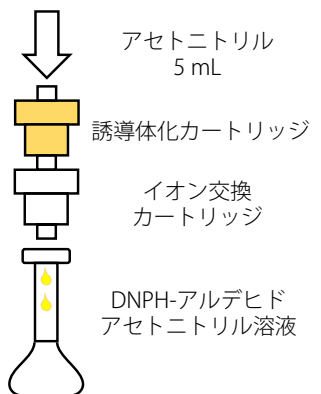


図5 DNPH-ホルムアルデヒドの溶出

気体濃度、カートリッジの段数に応じて、3種の実試料を準備しました(表3)。また、ホルムアルデヒドを吸引捕集をしていない誘導体化カートリッジについても同様の溶出操作を行い、ブランク溶液としました。

図6に各試料のクロマトグラムを、表3にn=5における定量結果を示しました。①、②の面積再現性について、前処理を行った実試料についても良好な結果が得られました。①、②は異なる濃度の気体試料を、捕集量を変更して作成した実試料ですが、それぞれの気体試料濃度と捕集量に相関のある定量結果が得られました。③の結果から、1段目の誘導体化カートリッジが破過していないことが確認できました。

なお、誘導体化飽和量に近い量のホルムアルデヒドを、水分を含む条件で捕集すると、誘導体化生成物が不安定になる場合があるため、注意が必要です。

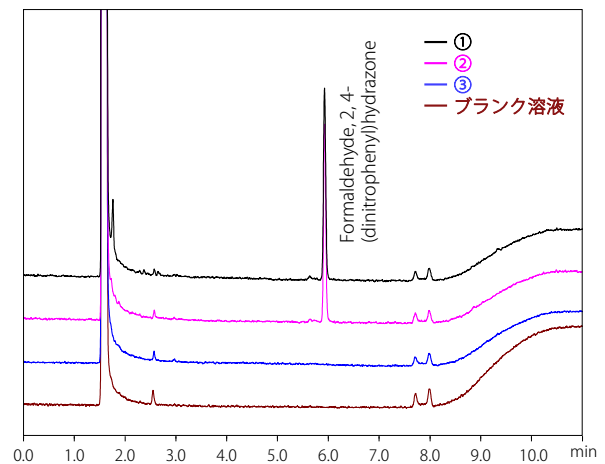


図6 実試料(①、②、③)とブランク溶液のクロマトグラム

表3 実試料詳細および定量結果と再現性

No.	気相中ホルムアルデヒド濃度 ppm (v/v)	捕集量 L	カートリッジの段数	定量値 ng/μL (n=5の平均値)	面積再現性 RSD (%)
①	1	約10	1	2.96	0.60
②	10	1	1	3.02	0.97
③	10	1	2	-	-

まとめ

有害大気汚染物質として知られるホルムアルデヒドを、DNPH誘導体化を行い、GC-FID法を用いて分析しました。

DNPH-アルデヒド標準試料を用いて、1~100 ng/μLの濃度域で直線性の高い検量線が作成でき、良好な再現性が確認できました。また、実試料として、約1, 10 ppm (v/v)の大気中ホルムアルデヒドを用意し、DNPH誘導体化処理を行い定量分析したところ、良好な再現性が確認できました。

一般にDNPH誘導体化ホルムアルデヒドの分析にはHPLCやGC-FTD、GC-MSが選択されますが、GC-FIDでも分析可能です。一方、GC-FIDはGC-FTDやGC-MSと比較すると検出感度が低いため、測定対象の濃度域によって使用装置を適切に選択する必要があります。

Nexisは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。
Rtxは、Restek Corporationの米国およびその他の国における商標または登録商標です。
InertSepは、ジーエルサイエンス株式会社の日本における登録商標です。
テドラーは、米国デュボン社または関連会社の商標あるいは登録商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年6月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。