

高速液体クロマトグラフィー No. L252

HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

環境大気中のホルムアルデヒド，アセトアルデヒドの分析

Determination of Formaldehyde and Acetaldehyde in Environmental Air

空気中のアルデヒド類の分析については、すでにアプリケーションニュースNo.L240において「室内および大気環境中アルデヒド/ケトン類の分析」のタイトルで紹介しました。今回は有害大気汚染物質としてのホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを、その公的な測定マニュアル¹²⁾に添った形で分析した例を紹介します。

方法は前回と同様で、アルデヒド類を2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNPH)で誘導体化し、これをHPLCで分離・検出するというものです。ポンプを用いて大気を吸引し、2,4-DNPHを含ませたシリカゲルカートリッジあるいは2,4-DNPHを含む溶液を通過させ、

捕集と誘導体化を同時に行います。

実際の分析において問題となるのは、カートリッジや試薬に由来するブランク値のコントロールです。ブランク値をいかに低く、一定に抑えるかということが、目標とする定量下限値を達成できるかどうかの鍵を握ります。

今回は、上述の2つの捕集法(固相捕集法、溶液吸収法)による実際の分析例のほかに、操作ブランクのクロマトグラムをあわせて紹介します。なお、ここに示す操作ブランクのデータはあくまでも一例であり、実験環境や試薬などにより変動しうることをお断りしておきます。

(T. Goto)

標準試料の分析

Analysis of Standard Solution

Table1には分析条件を、Fig.1には2,4-DNPHによるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの誘導体化物の標準品のクロマトグラム例を示しました。

検量線用の標準溶液は、市販のホルムアルデヒド-2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン(以下-2,4-DNPHz)およびアセトアルデヒド-2,4-DNPHz標準品をアセトニトリルに溶解して調製しました。

HPLC法により、目的の感度が得られるかどうかについて計算してみましょう。

有害大気汚染物質としてのアルデヒドの目標定量下限値は、ホルムアルデヒドが $0.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ (暫定値)、アセトアルデヒドが $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ です¹²⁾。この濃度の大気を $0.1\text{L}/\text{min}$ で24時間採取し、最終的に 10mL の溶液としてHPLCにその $20\mu\text{L}$ を注入したときの絶対量は、それぞれ 0.23ng 、 0.14ng と計算されます。

Fig.1Aを見ると、アルデヒドとしてそれぞれ 0.2ng をHPLCに注入したときに、十分なピークレスポンスが得られています。このことから、HPLC法が目的を十分に達成できる感度を有することがわかります。

本分析において定量下限値に影響を与える要因は、装置の感度よりもむしろ操作ブランク値のパラッキにあると言えるでしょう。この点については次のページで詳しく紹介します。

Table 1 分析条件
Analytical conditions

Column	: STR ODS-II (4.6mm I.D. × 150mm L.)
Mobile phase	: Acetonitrile/Water(6/4,v/v)
Flow rate	: 1.0mL/min
Temperature	: 40
Detection	: SPD-10A at 360nm

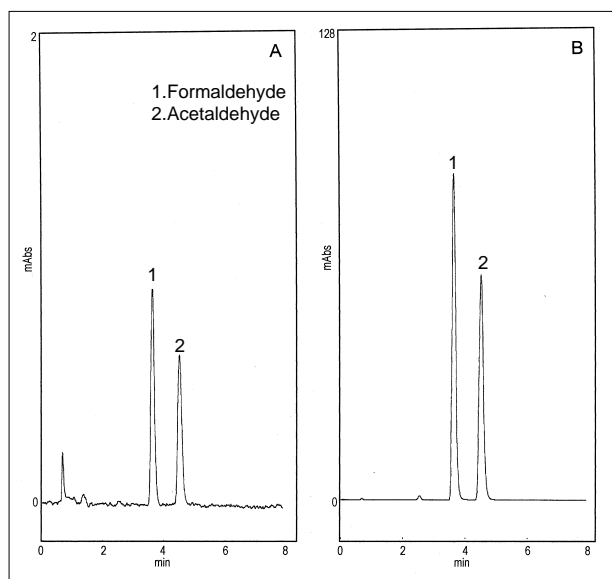


Fig.1 ホルムアルデヒド-2,4-DNPHzおよびアセトアルデヒド-2,4-DNPHz標準品のクロマトグラム
Chromatograms of Formaldehyde-2,4-DNPHz and Acetaldehyde-2,4-DNPHz Standard Mixture.
A: each 0.2ng, B: each 20ng injected as carbonyl compounds.

固相捕集法による分析

Analysis by DNPH-coated Silica Cartridge Method

2,4-DNPH含浸カートリッジにアルデヒドを捕集し、誘導体化合物をアセトニトリルで脱離して、HPLCにより分析しました。

Fig.2Aは操作ブランクのクロマトグラム例です。分析対象物質の溶出位置にピークが現れており、カートリッジや試薬に由来する汚染があることが推察されます。本分析における定量下限値は操作ブランク値の標準偏差の10倍の値(10s)とされるため^{1,2)}、これを引き下げるためにはブランク値の低減とそのバラツキの抑制が必要になります。

Table 2は、同一ロットの5個の市販2,4-DNPH含浸カートリッジを用いて操作ブランク値を測定した結果の例です。この例ではホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの両方に関して10sの値が前述の目標定量下限値を下回りましたので、分析値の精度管理の観点からみて適切な結果といえます。10sの値が目標定量下限値を上回るようであれば、その原因を追求して取り除く必要があります。

Fig.2Bは1997年6月に神奈川県秦野市の大気を0.1L/min, 24時間捕集して得られたクロマトグラムです。ここで得られた値から操作ブランク値を差し引いてホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの大気中濃度を計算したところ、それぞれ3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ という値が求められました。

溶液吸収法による分析

Analysis by DNPH Solution Impinger Method

2,4-DNPHを含む希塩酸水溶液をインピンジャーに入れ、これに大気を吸引・パブリングしてアルデヒドを吸収・誘導体化させたのち、溶媒抽出により誘導体化合物を濃縮分離してHPLCにより分析しました。

Fig.3Aは操作ブランクのクロマトグラム例です。縦軸(吸光度軸)のスケールを見ても明らかなように、固相捕集法に比べてブランク値がかなり大きくなっています。したがって、徹底したブランク低減対策を行わない限り、溶液吸収法で目標定量下限値を達成するのは困難といえます。

Fig.3Bには、アセトアルデヒド標準ガス(約18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を、実際の大気測定に準じた方法で捕集・前処理し、HPLC分析した例を示します。

【参考文献】

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：『有害大気汚染物質測定方法マニュアル』1997
- 2) 有害大気汚染物質測定の実績編集委員会 編：『有害大気汚染物質 測定の実績』7 日本環境衛生センター，1997

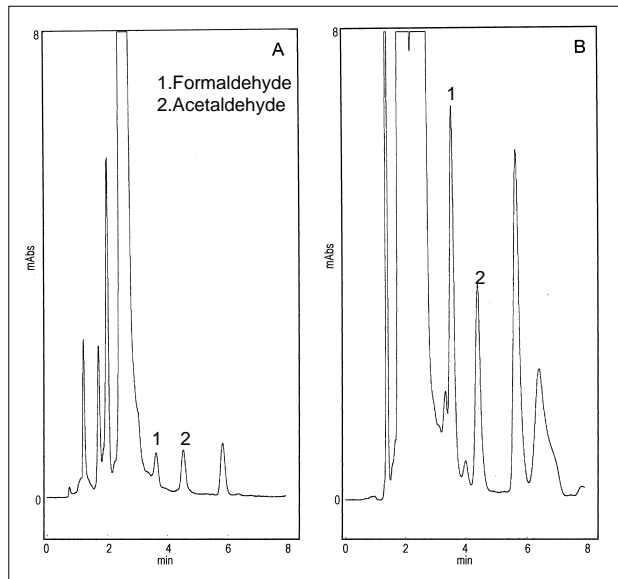


Fig.2 固相捕集法による操作ブランク(A)、環境大気(B)の分析例
Chromatograms of Operation Blank (A) and Environmental Air (B) with DNPH-coated Silica Cartridge Method.

Table 2 固相捕集法における操作ブランクの再現性の例 (n=5)
Repeatability of Operation Blank with DNPH-coated Silica Cartridge Method (n=5).

	Formaldehyde	Acetaldehyde
Average*	0.0120	0.0569
s**	0.0048	0.0036
R.S.D. [%]	39.7	6.3
3s**	0.0143	0.0108
10s**	0.0477	0.0360

* μg as carbonyl compound per cartridge. **s: standard deviation.

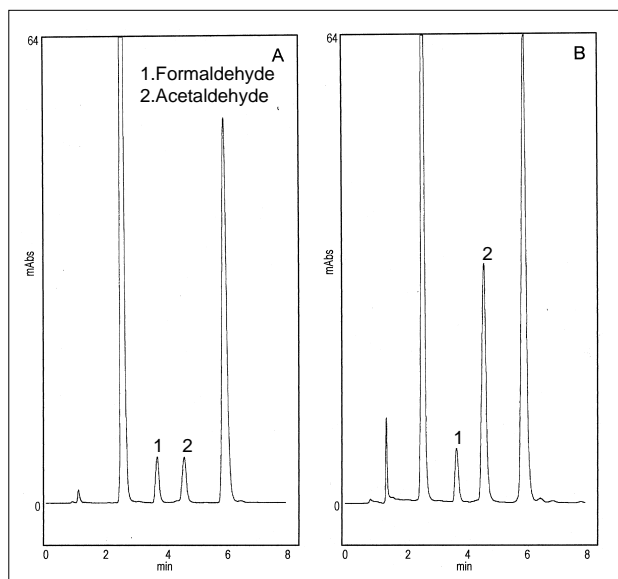


Fig.3 溶液吸収法による操作ブランク(A)、標準ガス(B)の分析例
Chromatograms of Operation Blank (A) and Standard Gas (B) with DNPH Solution Impinger Method.

初版発行：1997年10月

島津製作所 分析計測事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)
● 携帯電話専用番号(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。