

高分解能 GC-MS-SIM 法による 大気中アルデヒド類の分析

Analysis of aldehydes in ambient air by
a high-resolution GC-MS-SIM method

仲山 伸次* 石黒 智彦*

Shinzi Nakayama and Tomohiko Ishiguro

1. はじめに

大気中のアルデヒドの挙動は、光化学スモッグにおける反応機構の解明、燃焼時における臭気原因物質の追求に対して有力な情報を与えている。このうち臭気に関して述べれば、アセトアルデヒドは悪臭規制8物質の1つとなっており、他のアルデヒドに関しても、イソバレアルデヒドの臭気閾値が0.069ppbであるのをはじめとして、他のアルデヒドもかなり低い臭気閾値を示しており、低級脂肪酸と同等の臭気に対しての寄与を与える重要な物質である。

大気中のアルデヒドの分析法としては、低温濃縮—ガスクロマトグラフ法や、悪臭分析の告示法の2, 4—ジニトロフェニルヒドラジン溶液吸収—ガスクロマトグラフ法、あるいは液体クロマトグラフ法が行われている。このうち、前者は選択性に問題があり、また後者は捕集効率の不安定さや、C₆以上のアルデヒドに対する回収率の低さや、ガスクロマトグラフ法における分離の不十分さ等の問題点が挙げられる。

これらの選択性及び精度を向上させる方法として、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いたSIM法が報告されている^{1,2)}。この方法は、ある特定の質量数のみを検出するように、磁界の強さを設定した状態で質量分析計の出力信号を記録することによりクロマトグラムを得る方法で、アルデヒドに対しては $m/z=29$ の質量数を持ったフラグメントイオンを検出用イオンとして用いることになる。しかし、 $m/z=29$ のフラグメントイオンには、アルデヒド共通の CHO⁺ イオンの他にアルキル基を持つ炭化水素共通の C₂H₅⁺ イオンがあり、

この妨害のためとくにパラフィンが高濃度に存在する試料に対しては、分析の妨げとなる。ここに、PCDD, PCDF の分析において、他のハロゲン化合物との選択性を持たせるために用いられた高分解能 GC-MS-SIM 法^{3,4)} を適用することにより、妨害を除いて選択性を高めることを考えた。[CHO] の精密質量は29.018であり、[C₂H₅] は29.060である。質量分析計の分解能が700あれば、分離が可能ということになる。そこで、通常の SIM 法分析のように出口スリット幅を広くしてイオン強度を高める操作とは逆に、スリット幅をせばめて GC/MS の分解能を高め、CHO⁺ と C₂H₅⁺ を分離して検出を行った。その結果、パラフィンに対して選択性のよい分析条件を設定することができた。本報告では、以上の GC/MS 分析条件の検討の他、採取方法の検討も併せて行い、良好な結果を得ることができた。以下報告する。

2. 分析方法

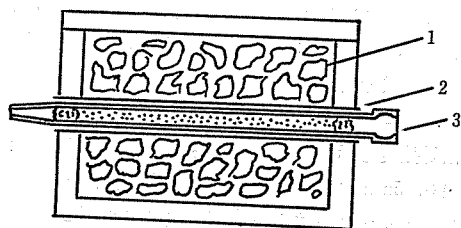
2・1 試料採取方法

試料採取は、環境庁告示47号に示された Tenax GC を充填したガラス管(内径5mm, 長さ180mm)を試料採取管とした。なお、アセトアルデヒドを分析対象とするときは図1に示すように、氷冷却装置を用いて試料採取管を冷却して採取を行い、プロピオンアルデヒドより高級なアルデヒドを対象とするときはそのまま用いた。環境大気の採取には、試料採取管と軽便な真空ポンプと乾式流量計を接続して1~2 l/min の流速で大気を吸引した。

2・2 試料導入方法

試料を採取した採取管は、注射針を接続した後、所定の方法で GC/MS に接続する。まず、三方コックを切換えて、キャリアーガスを採取管を通る流路にする。カラムから空気が流出した後、ヒータを入れ、常温から200°C まで約30秒で加熱追い出しを行い、GC/MS 分析

* 日本環境衛生センター公害部特殊公害課
Oder Laboratory, Department of Environmental
Pollution, Japan Environmental Sanitation
Center



1 : Ice, 2 : Copper tube, 3 : Sampling tube

図 1 Ice cooling apparatus of sampling tube

Table 1 Operation condition of GC-MS

Column	1,2,3-TCEP25% on chromosorbW AW, 60~80mesh, 3m×3mmφ
Temperature	Column : 30°C→105°C, 6°C Injection port : 180°C Separator : 180°C Ion source : 270°C
Carrier gas	He 30ml/min
Trap current	60 μA
Accelerating Voltage	3.5kV
Electron energy	50eV
Apparatus	Shimadzu LKB-9000, MID-PM

を行った。GC/MS は、MID-PM 付島津 LKB-9000 を用いた。分析条件を表 1 に示す。

3. 分析方法の検討

3・1 試料採取管の捕集条件の検討

常温吸着法に用いる採取管の量大採気量を求めるために、採取管中にアセトアルデヒド1500ppm, プロピオンアルデヒド1200ppm, イソブチルアルデヒド940ppm, n-ブチルアルデヒド930ppm, イソバレルアルデヒド800ppm, n-バレルアルデヒド780ppm に調製した標準ガス 1ml を添加した後、不純物を除去した空気を一定流量流して所定の方法により分析を行い、添加量と比較して回収率を求めた。通気流量ごとの結果を表 2 に示す。これによると、アセトアルデヒドは 0.1L, プロピオンアルデヒドは 1L, イソブチルアルデヒドは 2L, n-ブチルアルデヒドは 5L 採取においては保持容量内であり、バレルアルデヒドは 10L でも保持されることが示された。

次にアセトアルデヒドの保持容量を増加させるために、氷冷却装置を用いて、同様に回収率を求めた。結果を表 3 に示す。これより本法では 1L 採取において、アセトアルデヒドに対しても十分保持容量があり、他の成分も 5L 採取においても保持することが示された。

以上の結果より、アセトアルデヒドを分析対象とするときは、氷冷却装置を用いて行い、プロピオンアルデヒドより高級アルデヒドを対象とするときはそのまま採取することとした。

3・2 GC/MS 分析条件の検討

Table 2 Recovery of aldehyde at room temperature

Concentration volume (L)	Recovery (%)					
	Acet-aldehyde	Propion-aldehyde	Isobutyr-aldehyde	n-Butyr-aldehyde	Isovaler-aldehyde	n-Valer-aldehyde
0.1	98	99	100	100	97	97
0.2	—	98	99	100	99	100
0.5	—	90	99	97	99	96
1	—	87	98	96	99	99
2	—	27	86	97	97	96
5	—	—	75	99	100	98
10	—	—	14	47	92	94

Table 3 Recovery of aldehyde at the condition of ice cooling

Concentration Volume (L)	Recovery (%)					
	Acet-aldehyde	Propion-aldehyde	Isobutyr-aldehyde	n-Butyr-aldehyde	Isovaler-aldehyde	n-Valer-aldehyde
0.5	100	94	100	99	100	98
1	90	100	100	99	100	98
2	35	100	93	91	92	96
5	7.0	81	88	93	90	94

前記した本分析において妨害となる $C_2H_5^+$ フラグメントイオンとの分離条件について検討を行った。分析に用いたカラムについては、TCP, PEG 1000, Reoplex 400, 1, 2, 3-TCEP について検討を行った結果、バックグラウンド値は他のカラムに比較して高い欠点があったが、テーリングがほとんどないため、1, 2, 3-TCEP を用いることとした。質量分析計のスリット幅を狭くすることにより、分解能を高めることができる。そこで、スリット幅を0.3mm, 0.2mm, 0.1mm, 0.05mm と変化させたときの $C_2H_5^+$ フラグメントによる強度と CHO^+ による強度を比較することにより、選択性の検討を行った。 $C_2H_5^+$ フラグメントを有する代表的な成分として、

しかも同じリテンションタイムを持つ $C_8 \sim C_{10}$ の n-パラフィンと、アルデヒドを GC/MS に導入して分析を行い、各々成分間の相対強度を求めた。表 4 (a), (b), (c), (d) に各スリット幅ごとのパラフィンとアルデヒドの相対強度を示す。これに示されているように、スリット幅 0.05mm では、アセトアルデヒドが 10~20倍、n-バレルアルデヒドは 1~2倍、他のアルデヒドは 3~7倍の選択性を有することが示された。図 2 に本実験に用いた標準ガスのクロマトグラムを示す。

イオン化エネルギーの最適条件を求めるため、15eV ~50eV について検討を行ったが、S/N 比についてそれほど差が認められなかったため、イオン強度を高めるた

Table 4 Relative intensity of aldehydes to hydrocarbons

(a) Slit Width 0.3 mm

Hydrocarbon	Relative intensity					
	Acet-aldehyde	Propion-aldehyde	Isobutyr-aldehyde	n-Butyr-aldehyde	Isovaler-aldehyde	n-Valer-aldehyde
n-Nonane	0.77	0.29	0.23	0.29	0.30	0.10
n-Decane	1.2	0.47	0.37	0.46	0.48	0.17
n-Undecane	2.7	1.0	0.81	1.0	1.0	0.36

(b) Slit width 0.2 mm

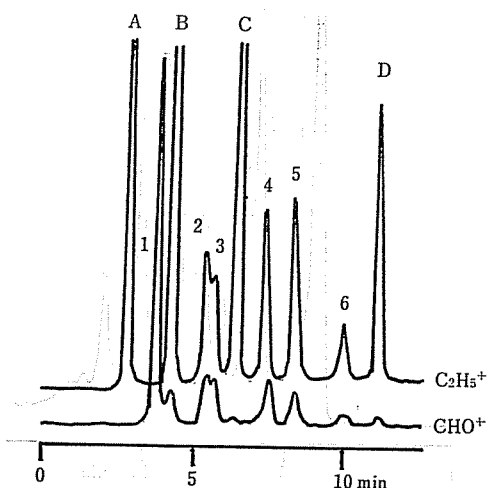
Hydrocarbon	Relative intensity					
	Acet-aldehyde	Propion-aldehyde	Isobutyr-aldehyde	n-Butyr-aldehyde	Isovaler-aldehyde	n-Valer-aldehyde
n-Nonane	0.73	0.15	0.12	0.15	0.13	0.04
n-Decane	4.9	0.99	0.80	1.0	0.87	0.28
n-Undecane	17	3.4	2.7	3.4	3.0	0.97

(c) Slit width 0.1 mm

Hydrocarbon	Relative intensity					
	Acet-aldehyde	Propion-aldehyde	Isobutyr-aldehyde	n-Butyr-aldehyde	Isovaler-aldehyde	n-Valer-aldehyde
n-Nonane	5.8	1.0	0.84	0.98	0.77	0.24
n-Decane	6.3	1.1	0.93	1.1	0.85	0.27
n-Undecane	22	3.8	3.2	3.7	2.9	0.92

(d) Slit width 0.05 mm

Hydrocarbon	Relative intensity					
	Acet-aldehyde	Propion-aldehyde	Isobutyr-aldehyde	n-Butyr-aldehyde	Isovaler-aldehyde	n-Valer-aldehyde
n-Nonane	13	3.2	3.6	3.6	3.7	1.0
n-Decane	17	4.1	4.7	4.7	4.8	1.3
n-Undecane	25	5.5	7.0	7.0	7.1	1.9



1: Acetaldehyde, 2: Propionaldehyde, 3: Isobutyraldehyde, 4: n-Butyraldehyde, 5: Isovaleraldehyde, 6: n-Valeraldehyde,

A: n-Octane, B: n-Nonano, C: n-Decane, D: n-Undecane

図 2 Typical chromatogram of aldehyde

め50eV で行うこととした。

3・3 再現性の検討

本分析方法についての安定性を検討するために、試料採取管に標準ガス（アセトアルデヒド15ppm, プロピオンアルデヒド12ppm, イソブチルアルデヒド9.4ppm, n-ブチルアルデヒド9.3ppm, イソバレルアルデヒド8.0ppm, n-バレルアルデヒド7.8ppm）1ml を添加し5回繰り返し分析を行った。結果を表5に示す。変動係数が1~6%であり良好な結果を得た。

Table 5 Reproducibility of aldehydes from standard sample

Aldehydes	Coefficient of variation (%)
Acetaldehyde	1.1
Propionaldehyde	2.3
Isobutyraldehyde	2.5
n-Butyraldehyde	4.6
Isovaleraldehyde	5.8
n-Valeraldehyde	6.3

3・4 検量線と検出限界

3・3で用いた標準ガスを0.2ml~1ml GC/MS に導入し、試料量とピーク面積についての検量線を求めた。図3に示す。この結果から、本法におけるアルデヒド類の検出限界は、S/N 比を3とした場合、アセト

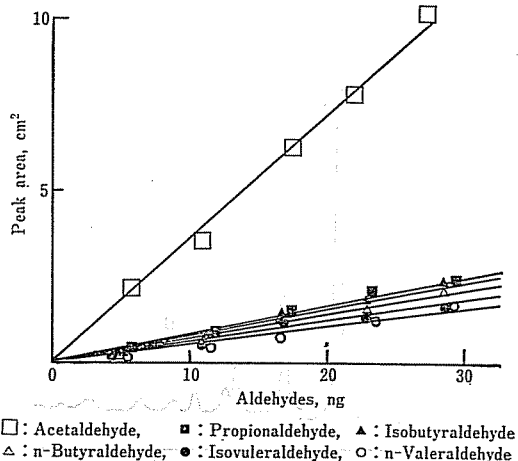


図 3 Calibration curve

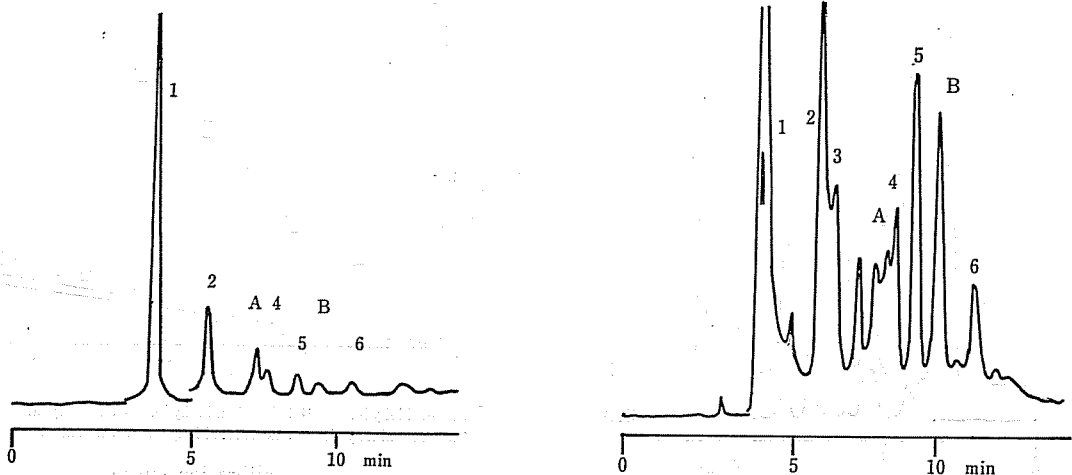
ルデヒド0.27ng, プロピオンアルデヒド1.4ng, イソブチルアルデヒド1.6ng, n-ブチルアルデヒド1.6ng, イソバレルアルデヒド1.8ng, n-バレルアルデヒド2.2ng であり、この量は採取量を1lとした場合各々0.15ppb, 0.57ppb, 0.52ppb, 0.52ppb, 0.50ppb, 0.60ppb に相当する。

4. 応用例

以上検討を行った方法を用いて、下水処理場の湿式酸化処理排気ガスと污泥焼却炉排気ガスについて分析を行った。その結果、湿式酸化処理排気ガスからは、アセトアルデヒド1.2ppm, プロピオンアルデヒド380ppb, n-ブチルアルデヒド94ppb, イソバレルアルデヒド86ppb, n-バレルアルデヒド190ppb が検出された。また、污泥焼却炉排気ガスからは、アセトアルデヒド1.2ppm, プロピオンアルデヒド540ppb, イソブチルアルデヒド260ppb, n-ブチルアルデヒド150ppb, イソバレルアルデヒド360ppb, n-バレルアルデヒド140ppb が検出された。結果のクロマトグラムを図4に示す。

5. まとめ

大気中アルデヒド分析の検出手段として、GC/MS のSIM 法の適用に際し、これまで行われてきたマス単位の m/z を利用するのではなく、ミリマス単位の m/z を用いる高分解能 GC-MS-SIM 法を用いて行った。その結果、従来の SIM 法と比較して炭化水素類との選択性を増すことが可能となった。とくにアセトアルデヒドは10倍以上の選択性を有することができた。この高分解能 GC-MS-SIM 法は、まだダイオキシン等にしか適用された例は報告されていないが、有機塩素系化合物、含酸素、含窒素化合物等のミリマス単位での質量数の異なる



(a) Sewage disposal exhaust gas by zin. pro.-method

(b) Sludge incinerator exhaust gas

1 : Acetaldehyde, 2 : Propionaldehyde, 3 : Isobutyraldehyde, 4 : n-Butyraldehyde,
5 : Isovaleraldehyde, 6 : n-Valeraldehyde,
A : Acetone, B : Methyl ethyl ketone

図 4 SIM chromatogram of exhaust gas

成分に対しての適用に多くの成果を得ることができ、GC-MS-SIM 法の選択性をより完全なものとする事ができるものと考えられる。

引用文献

- 1) Sweely, C. C., Elliott, W. H., Fries, I. and Ryhage, R.: Mass spectrometric determination of unresolved components in gas chromatographic effluents, *Anal. Chem.*, 38: 1549~1553, 1966.
- 2) Hammar, C. C., Holmstadt, B. and Ryhage, R.: Identification of chlorpromazine and its metabolites in human blood by a new method, *Anal. Biochem.*, 25: 532~548, 1968.
- 3) Harless, R. L., Oswald, E. O. Wilkinson, M. K., Dupuy, A. E., McDaniel, D. D., Han Tai: Sample preparation and gas chromatography-mass spectrometry determination of 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin, *Anal. Chem.*, 52: 1239~1245, 1980.
- 4) Phillipson, D. W., Puma, D. J.: Identification of chlorinated methoxybiphenyls as contaminants in fish and as potential interferences in the determination of chlorinated dibenzo-p-dioxins, *Anal. Chem.*, 52: 2328~2332, 1980.

Summary

Sampling procedures using porous polymer adsorbents (Tenax-GC) and a gas chromatography-high-resolution mass spectrometry-single-ion monitoring method are presented for determination of acetaldehyde, propionaldehyde, isobutyraldehyde, n-butyraldehyde, isovaleraldehyde and n-valeraldehyde. Glass tubing (5 mm ϕ ×180 mm length) packed with Tenax-GC was used as the sampling tube. The sampling procedure was as follows: the sampling tube was connected to a vacuum pump and a flow meter, for sampling acetaldehyde, the sampling tube was cooled with ice and 1 l of air was sampled.

Fragment ions of CHO⁺ were used for monitoring aldehyde and the GC/MS magnetic field was adjusted to monitor for m/z=29.018 in order to separate the fragment ions of C₂H₅⁺ (m/z=29.060). Using this procedure, the aldehydes were sensitized about ten times to n-paraffines. The quantitative limit of this method for aldehydes was 0.27 ng to 2.2 ng, allowing aldehyde analysis at the 0.2 to 0.6 ppb level.