

アルデヒド・ケトン類の一斉分析

神奈川県環境科学センター

対象物質

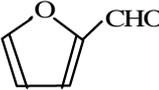
- | | | |
|--|---|---|
| (1) ホルムアルデヒド
formaldehyde (C1)
[50-00-0] MW:30.01

HCHO | (2) アセトアルデヒド
acetoaldehyde (C2)
[75-07-0] MW:40.05

CH ₃ CHO | (3) アクロレイン
acrolein (ac)
[107-02-8] MW:56.07

CH ₂ =CHCHO |
| (4) プロピオンアルデヒド
propionaldehyde (C3)
[123-38-6] MW:58.08

CH ₃ CH ₂ CHO | (5) フルフラール
furfural (ful)
[98-01-1] MW:96.09

 | (6) イソブチルアルデヒド
isobutylaldehyde (isoC4)
[78-84-2] MW:72.11

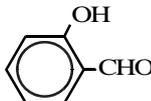
CH ₃ CH(CH ₃)CHO |
| (7) n-ブチルアルデヒド
n-butylaldehyde (nC4)
[123-72-8] MW:72.11

CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO | (8) 2-ブタノン
2-butanone (2-bu)
[78-93-3] MW:72.11

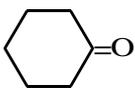
CH ₃ CH ₂ COCH ₃ | (9) クロトンアルデヒド
crotonaldehyde (cro)
[4170-30-3] MW:70.09

CH ₃ CH=CHCHO |
| (10) メタクロレイン
methacrolein (meth)
[78-85-3] MW:70.09

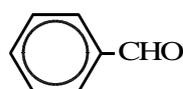
CH ₂ =CHCH ₂ CHO | (11) サリチルアルデヒド
salitylaldehyde (sar)
[90-02-8] MW:122.12

 | (12) イソバレルアルデヒド
isovaleraldehyde (isoC5)
[590-86-3] MW:86.14

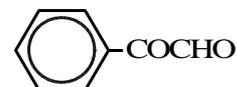
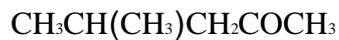
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ CHO |
| (13) シクロヘキサノン
cyclohexanone (cyc)
[108-94-1] MW:98.15

 | (14) n-バレルアルデヒド
valeraldehyde (nC5)
[110-62-3] MW:86.14

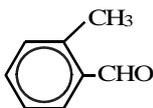
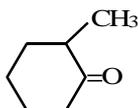
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO | (15) ベンズアルデヒド
benzaldehyde (benz)
[100-52-7] mw:106.12

 |

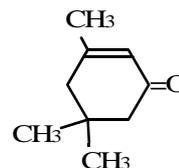
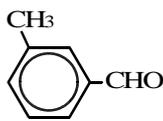
- (16) メチルイソブチルケトン (17) n-ヘキシルアルデヒド (18) アセトフェノン
 methylisobutylketone (MBK) hexylaldehyde (nC6) acetophenone (acph)
 [108-10-1] MW:100.16 [66-25-1] MW:100.16 [98-86-2] MW:120.15



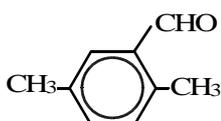
- (19) 2-メチルシクロヘキサノン (20) o-トルアルデヒド (21) グルタルアルデヒド
 2-methylhexanone (2Mc) o-tolaldehyde (oT) gultaraldehyde (gul)
 [583-60-8] MW:122.2 [529-20-4] MW:120.15 [111-30-8] MW:100.11



- (22) m-トルアルデヒド (23) p-トルアルデヒド (24) イソホロン
 m-tolaldehyde (mT) p-tolaldehyde (pT) isophorone (isop)
 [620-23-5] MW:120.15 [104-87-0] MW:120.15 [78-59-1] MW:138.2



- (25) 2,5-ジメチルベンズアルデヒド
 2,5-dimethylbenzaldehyde (25DMB)
 [5779-94-2] MW:134.18



物理化学的性状など

対象物質	*	融点()	沸点()	水溶解度	蒸気圧(hPa/20)	主な用途	その他
C1		-92	-19.3	易溶	14(-88)	防腐剤	1),3)
C2		-123	21	易溶	987	医薬中間体	1),3)
ac	×	-87	52.7	可溶	285	医薬中間体	2),3)
C3		-81	48.8	可溶	430(25)	殺菌剤	2)
ful		-31	162	易溶	1.4(18.5)	香料	2)
isoC4		-65	62.5	可溶		合成中間体	2)
nC4		-100	74.7	可溶		加硫剤	2)
2-bu		-87	79.3	可溶	133(25)	インキ溶剤	2)
cro		-76.5	104	可溶	26	医薬中間体	
meth		-81	68	可溶	160	合成中間体	
sar		-7	196	微溶		農薬	3)
isoC5		-51	92.5	微溶	40	合成中間体	
cyc		-26	115.6	可溶	13.3(38.7d)	溶剤	2)
nC5		-91	102	微溶	14	合成中間体	
benz		-26	178	難溶	1.33(26.2d)	香料	3)
MBK		-84.7	117	微溶	19.1	溶剤	2)
nC6		-56.3	130	微溶	11.5	香料	
acph		20	202	不溶	1.33(15d)	香料	
2Mc		-14	164	不溶		医薬中間体	2)
oT			200			香料	
gul	×	-14	188	可溶		架橋剤	3)
mT			199				
pT		-5.6	206				
isop	×	-8.1	214	不溶	0.51	顔料・塗料	2)
25DMB							

* ; × : 本法では測定不能である物質、 : 参考値のみ得られる物質
 1)優先取り組み物質、2)有害大気汚染物質、3)PRTR 対象物質

分析法

(1)分析法の概要

大気試料は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)を含浸させたカートリッジに環境大気を一定流量で 24 時間通気して対象物質を採取し、抽出、濃縮して LC/MS で分析する。

(2)試薬・器具

〔試薬〕

アセトニトリル：アセトニトリル 1L にリン酸 5mL と DNPH 1g を加え、40

で 1 時間以上おいてから蒸留する。初留から 300mL 以降の蒸留分を以下の操作に使用する。

各アルデヒド、ケトンの DNPH 誘導体もしくは市販の標準溶液

各アルデヒド、ケトンの純品もしくは市販の標準溶液（添加回収試験用）

〔試薬の安全性・毒性〕

アルデヒド、ケトン類は強い刺激性があるものが多いので、取り扱い時は局所換気を用いる。また DNPH には発ガン性の疑いがあるので曝露しないよう取り扱いに注意する必要がある。

〔器具〕

DNPH 含浸カートリッジ：Waters 社製 SEP-PAK DNPH-short

オゾンスクラバー：Waters 社製 ヨウ化カリウム 1.5g 入り

イオン交換樹脂カートリッジ：TOSOH 製 TOYOPAK IC-SP M

捕集管加温装置：ガステック製 GTH-1

(3)分析法

【大気試料捕集法】

図 1 に示すように、DNPH カートリッジにオゾンスクラバーを取り付け、加温しながら 100mL/min の流量で 24 時間大気試料を捕集する。

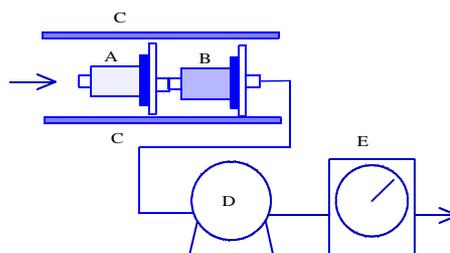


図 1 試料採取装置

A:オゾンスクラバー、B:DNPH カートリッジ
C:ヒーター、D:ポンプ、E:ガスメーター

【試験溶液の調製】

大気試料を採取したカートリッジにイオン交換樹脂カートリッジを接続し、アセトニトリル 5mL で抽出、未反応の DNPH を除去し、内標準溶液（アセトン *d6*-DNPH 1.0 μ g/mL アセトニトリル溶液）10 μ L を加えて 1mL 程度まで濃縮したものを試験溶液とし、LC/MS-SIM(selected ion monitoring)モードで分析し定量する。

【標準溶液の調製】

各対象物質の DNPH 誘導体をはかり取り、アルデヒド、ケトンとして 0.1mg/mL になるようにアセトニトリル 100mL で溶解して標準原液を調製する。各 DNPH 誘導体はかり取り量を表 1 に示す。なお市販の標準溶液を用いてもよい。各標準原液をアセトニトリルで適宜希釈、混合して 1.0 ~ 100ng/mL の検量線作成用標準溶液とする。各濃度の標準溶液には、内標準物質としてアセトン *d6*-DNPH を 10ng/mL の濃度となるよう添加する。

【測定】

〔測定条件〕

- ・ LC 条件 機種 : Agilent 1100
 - (1) カラム : 野村科学製 Develosil ODS-MG (2mm × 250mm)
溶離液 : A:水、B:CH₃CN
5%B-60%B (4min)-100%B (30min) 0.2mL/min
 - (2) カラム : 和光純薬製 Wakosil DNPH (2mm × 250mm)
溶離液 : A:水、B:CH₃CN
5%B-40%B (4min)-90%B (50min) 0.2mL/min
- カラム温度 : 40
- 注入量 : 10 μ L
- ・ MS 条件 機種 : Applied Biosystems API3000
 - イオン化法 : APCI negative
 - モニターイオン : 表 1 に示す。

対象物質をすべて良好に分離する LC 条件はみつからなかったため、iso-ブチルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、2-ブタノン、o-、m-、p-トルアルデヒドは条件(2)で、その他の物質は条件(1)で分析した。

〔検量線〕

各標準物質の混合標準液 10 μ L を LC/MS に注入して分析する。得られた各標準物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験溶液 10 μ L を LC/MS に注入して分析する。得られた各物質のピーク面積と内標準物質のピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

大気試料中の各項目の濃度 (ng/m³) は次式から算出する。

$$C \text{ (ng/m}^3\text{)} = (W - W_b) \times \frac{(273 + t)}{V \times (273+20)} \times \frac{101.3}{P}$$

W : 検量線から求めた測定物質質量 (ng)

W_b : 空試験溶液の測定物質質量 (ng)

t : 試料採取時の平均気温 ()

V : 大気採取量 (m³)

P : 試料採取時の気圧 (kPa)

〔検出下限及び定量下限〕

SIM 法を用いて分析したときの検出下限、定量下限及び IDL を表 1 に示す。
(大気採取 150L) (注 1)

表1 DNPH 標準はかり取り量、LC/MS モニターイオン、検出下限値など

対象物質	DNPH 標準はかり取り量(mg)	モニターイオン (m/z)	3s (標準溶液、ng/mL)	3s' (空試験溶液、ng/mL)	検出下限 (ng/m ³)	定量下限 (ng/m ³)	IDL (ng/mL)
C1	70.0	209	0.038	20	130	450	0.027
C2	50.9	223	0.073	22	150	520	0.058
ac	42.1	235	0.078	0.49	3.3	11	0.056
C3	41.0	237	0.14	3.6	24	81	0.098
ful	28.7	275	0.13	0	0.8	2.8	0.089
isoC4	35.0	251	0.51	1.6	11	36	0.36
nC4	35.0	251	0.28	3.8	25	84	0.20
2-bu	35.0	251	0.31	6.1	41	140	0.22
cro	35.7	249	0.039	0.27	1.8	6.1	0.028
meth	35.7	249	0.20	0	1.3	4.4	0.14
sar	24.7	301	0.11	0.15	1.0	3.3	0.081
isoC5	30.9	265	0.071	3.3	22	73	0.050
cyc	28.3	277	0.080	0.88	5.8	19	0.057
nC5	30.9	265	0.10	8.3	55	180	0.071
benz	27.0	285	0.090	2.2	15	49	0.064
MBK	28.0	279	0.083	2.2	15	50	0.059
nC6	28.0	279	0.092	5.2	35	120	0.065
acph	25.0	299	0.052	1.1	7.5	25	0.037
2Mc	23.9	291	0.096	0	0.6	2.1	0.068
oT	25.0	299	0.15	0.27	1.8	5.9	0.11
gur	46.0	459	0.13	0	2.0	6.8	0.090
mT	25.0	299	0.45	0.54	3.6	12	0.32
pT	25.0	299	0.40	0.90	6.0	20	0.28
isop	23.0	317	0.13	0	0.9	3.0	0.096
25DMB	23.4	313	0.10	2.3	15	51	0.073
aceto-d6	38.1	243					

(4) 注解

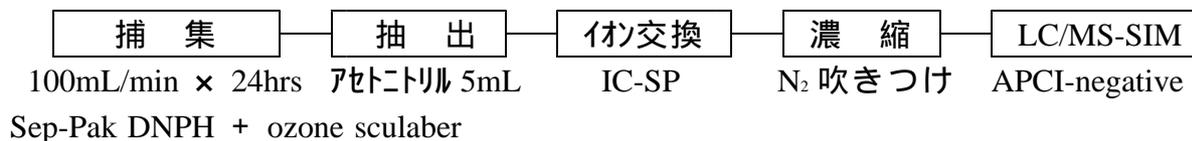
(注 1) 検出下限値及び定量下限値は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」(環境庁大気規制課：1997年)に定められた方法に準じて算出した。検量線作成時の最低濃度の標準溶液と空試験溶液をそれぞれ 5 回分析し、得られた定量値の標準偏差 (s) のうち大きい方の 3 倍 (3s) を検出下限値、10 倍 (10s)

を定量下限値とした。IDL は標準溶液から求めた標準偏差に $t(5-1,0.05)=2.132$ をかけて算出した。

解 説

【分析法】

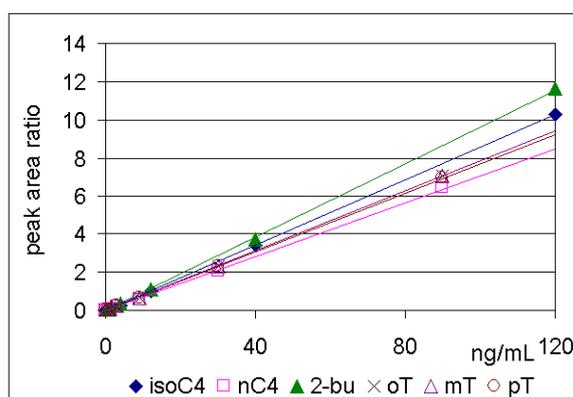
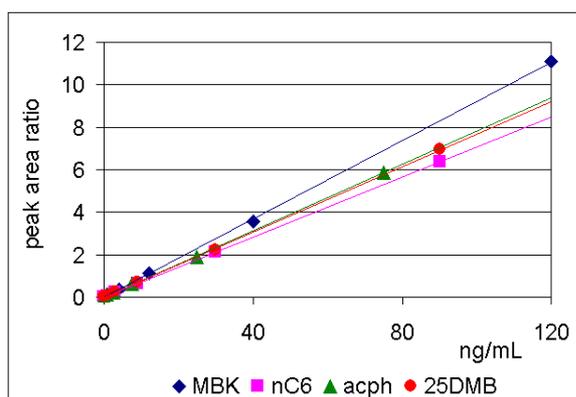
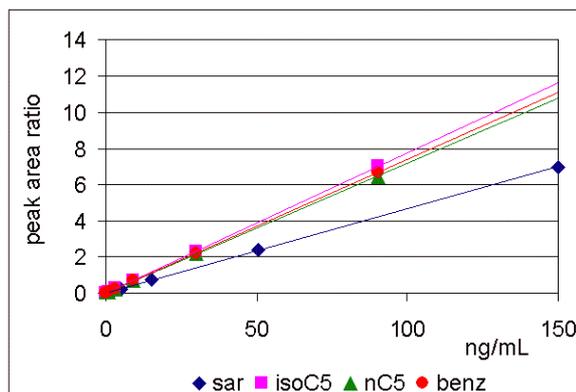
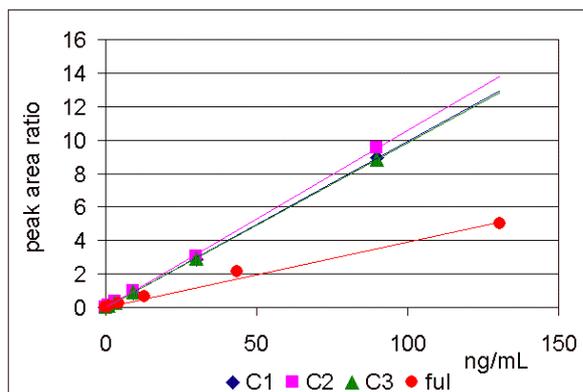
〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

・ 検量線

検量線は各物質とも概ね 1.0 ~ 100ng/mL の範囲で $R>0.999$ の良好な直線性を示した。



・ 添加回収実験

各対象物質（未反応のアルデヒド、ケトン類）の混合標準溶液(各 10 μg/mL) 10 μL をオゾンスクラバーに添加して【大気試料捕集法】に従って環境大気を吸引し、DNPH カートリッジで誘導体化して分析した。ホルム

アルデヒド、アセトアルデヒド、2-ブタノンは環境大気中の存在量が多く回収率計算の精度が落ちるため、オゾンスクラバーの上流に DNPH カートリッジを取り付け、環境大気中に含まれるアルデヒド類を除去してから通気して実験した。分析値と添加量から添加回収率を求めた結果を表 2 に示す。このように対象 25 物質のうち、良好な回収率を示したのは 18 物質で、アクロレイン、グルタルアルデヒド、イソホロンはこの方法で測定するのは困難であることがわかった。クロトンアルデヒド、メタクロレイン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノンは半分程度の回収率で、この方法では精度よい測定は困難であり、検出されても参考値として扱う必要がある。以後は回収率が良好だった 18 物質について検討した。

・試料の保存性

各対象物質の混合標準溶液(各 10 μ g/mL)を 10 μ L 添加した捕集管に【大気試料捕集法】に従って環境大気を採取した。試料を採取した捕集管を密栓しアルミ箔に包んで冷蔵庫内で保存し、13 日後に分析した。初日の定量値を 100 とした場合の定量値の変化を表 2 に示す。このように概ね 90~120%の範囲に入り安定であった。しかし保存が一ヶ月を超えると濃度が低下するものが多くなった。冷凍庫保存したものは比較的保存されていた。また保存中もパッシブサンプラーのように働き、アセトンの定量値が倍以上になったものもあった。前処理済みの試験溶液で保存すると、試料によっては数日のうちに濃度が大きく低下するものがあったので望ましくない。採取した試料はなるべく早く分析し、保存する場合は厳重に密栓して冷凍庫保存する。

・環境大気の測定例

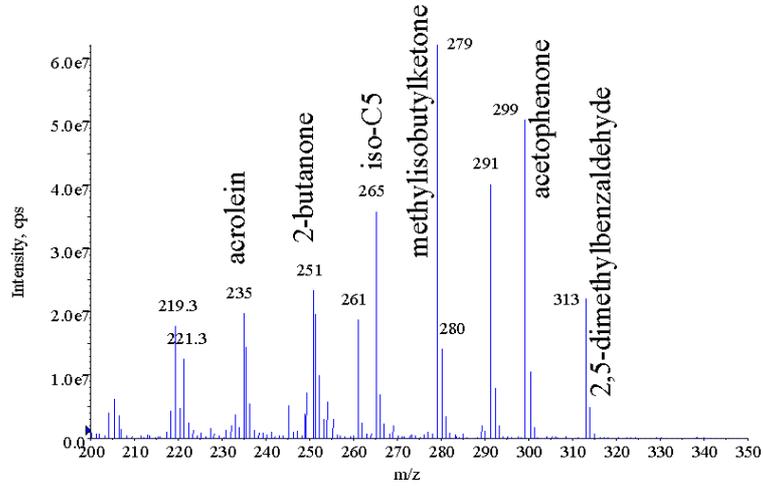
平成 15 年 8 月から平成 16 年 1 月にかけて神奈川県平塚市で大気環境濃度を測定した結果を表 2 に示す。このようにホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、2-ブタノンが高濃度に検出された。このほか溶剤として需要の多いメチルイソブチルケトンが比較的高濃度であった。大気中に高濃度で存在するトルエンが酸化して生成したと思われるベンズアルデヒド、キシレンが酸化したと思われるトルアルデヒドなどが検出されているが、大気中濃度が高い物質は捕集管のコンタミも大きく検出下限が高くなっている。

表2 添加回収実験、保存性試験結果、実測例

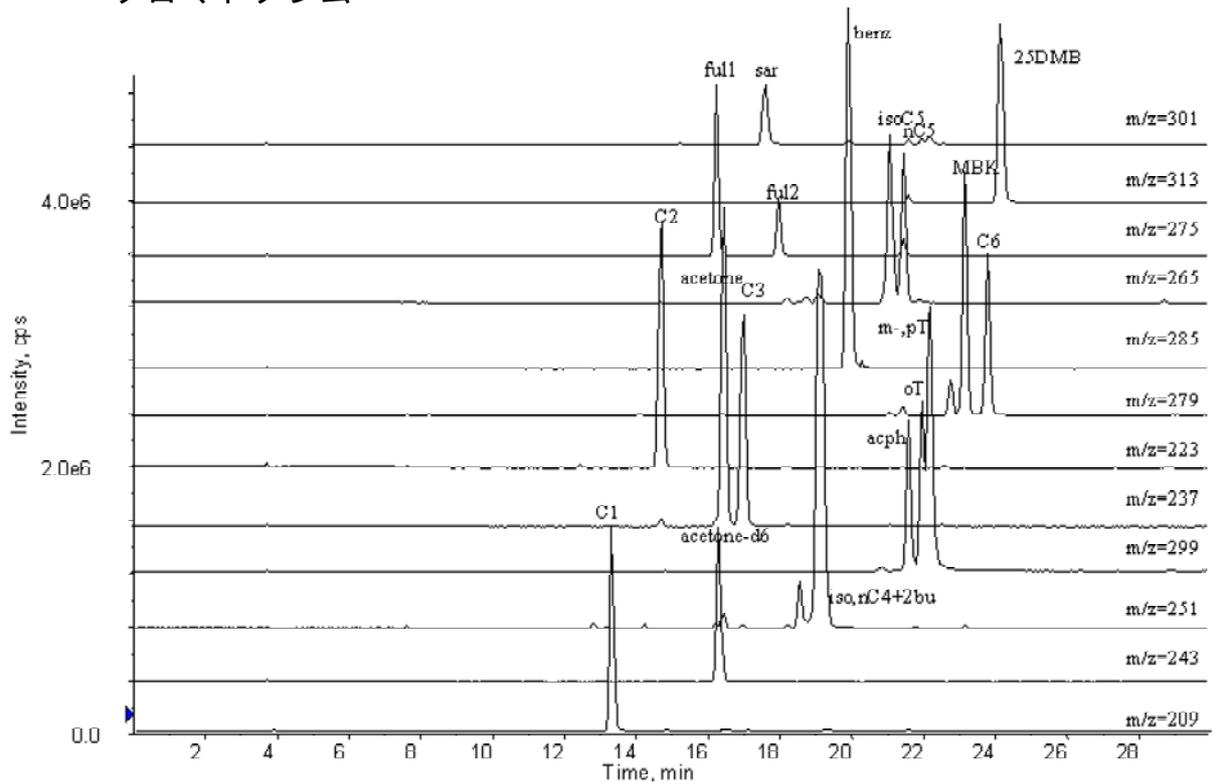
対象物質	回収率、%	変動係数、%	13日後	LC カラム	実測例、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
C1	98.8	12	114	ODS	0.34 ~ 6.2
C2	99.0	16	119	ODS	0.42 ~ 1.6
ac	8.3	34	—	ODS	—
C3	96.0	4.8	94.9	ODS	0.35 ~ 0.65
ful	94.8	4.6	98.6	ODS	<0.001 ~ 0.14
isoC4	109	9.9	103	DNPH	<0.04 ~ 0.76
nC4	107	6.8	102	DNPH	<0.08 ~ 0.32
2-bu	88.2	6.0	103	DNPH	0.18 ~ 3.3
cro	40.0	21	—	ODS	—
meth	61.3	16	—	ODS	—
sar	90.9	2.6	104	ODS	0.017 ~ 0.067
isoC5	107	1.8	99.6	ODS	<0.02 ~ 0.24
cyc	48.4	26	—	ODS	—
nC5	94.8	3.7	99.7	ODS	0.08 ~ 0.48
benz	98.3	5.0	109	ODS	<0.02 ~ 0.53
MBK	89.4	5.5	111	ODS	<0.02 ~ 1.3
nC6	102	4.9	94.8	ODS	0.13 ~ 1.1
acph	96.7	5.2	97.4	ODS	0.03 ~ 0.31
2Mc	48.8	25	—	ODS	—
oT	98.5	4.6	95.9	DNPH	<0.002 ~ 0.02
gul	19.3	75	—	ODS	—
mT	99.6	7.7	94.9	DNPH	<0.004 ~ 0.12
pT	104	7.6	95.7	DNPH	<0.006 ~ 0.06
isop	5.1	78	—	ODS	—
25DMB	87.4	4.4	99.3	ODS	<0.02 ~ 0.08

・マススペクトル

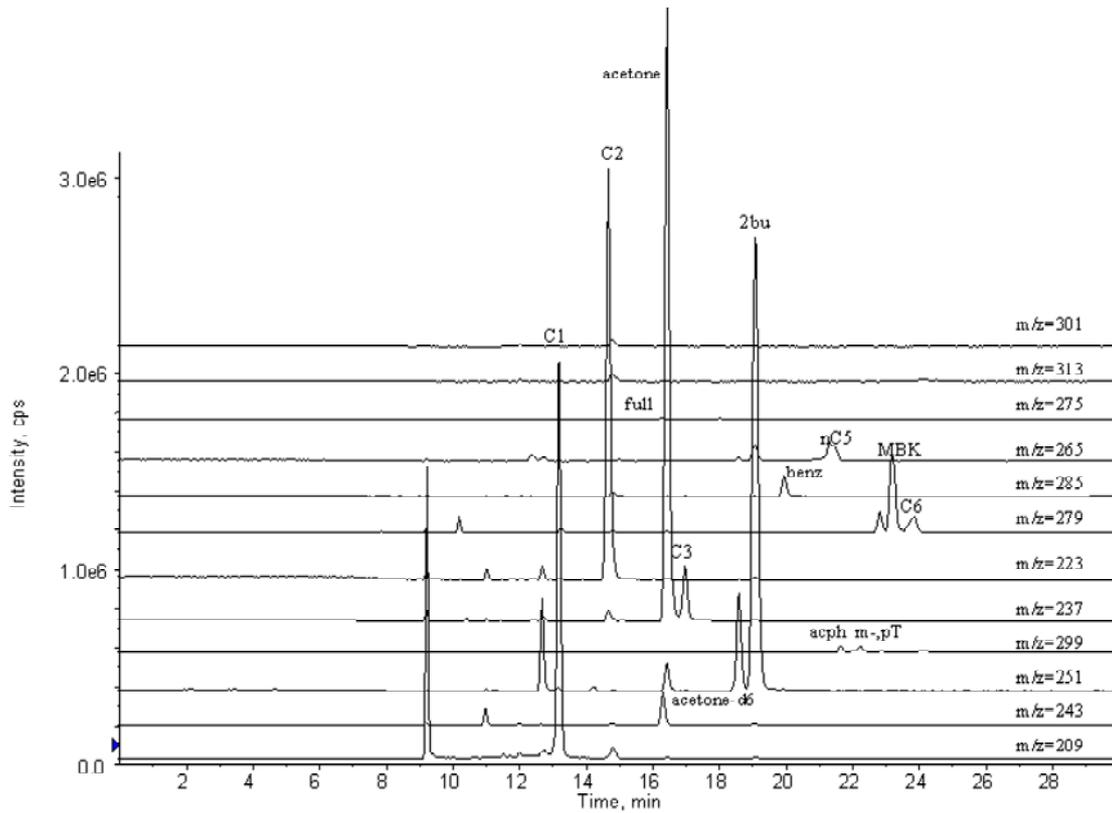
対象物質はいずれも[M-H]-イオンを生成した。一部物質について下図に示す。



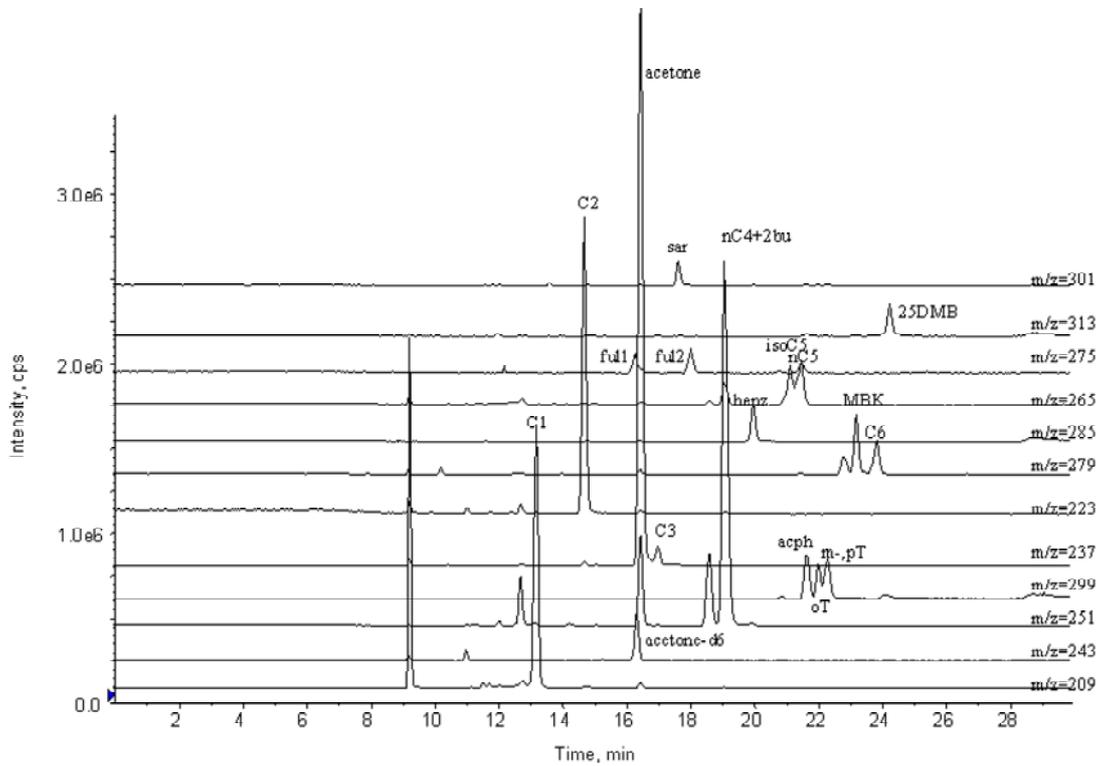
・クロマトグラム



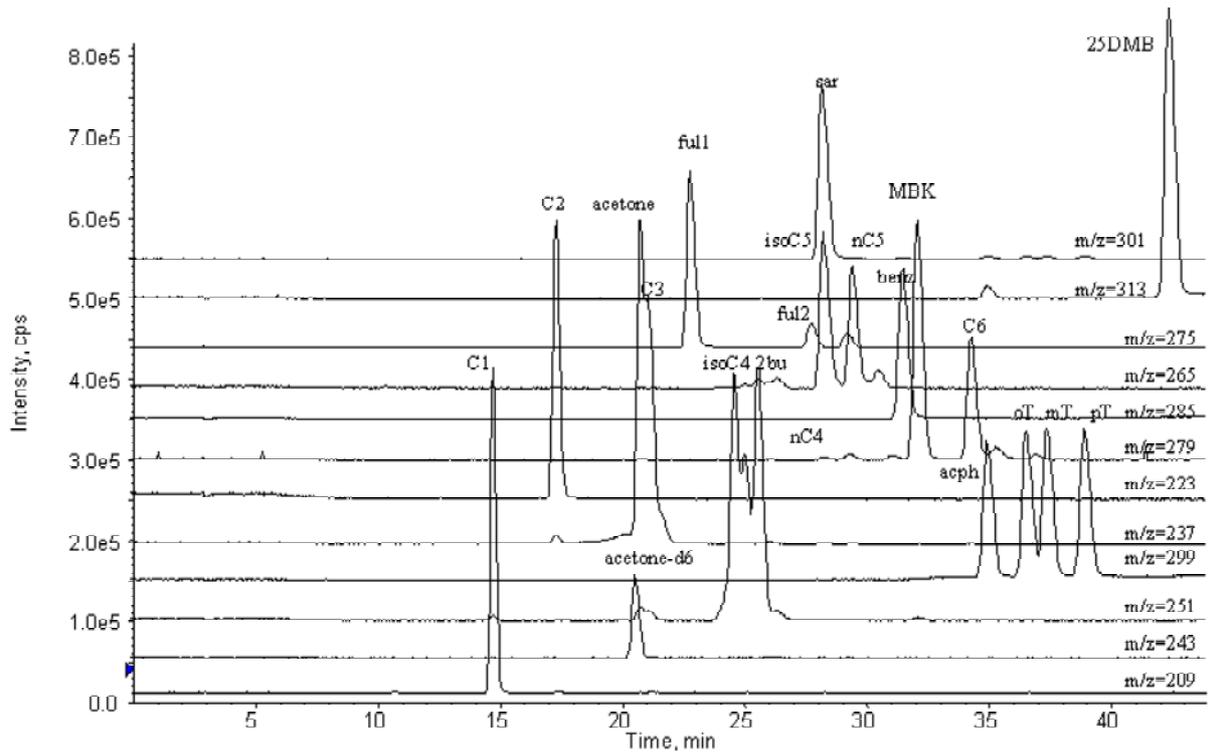
標準物質 (カラム(1)) 10 ~ 30ng/mL



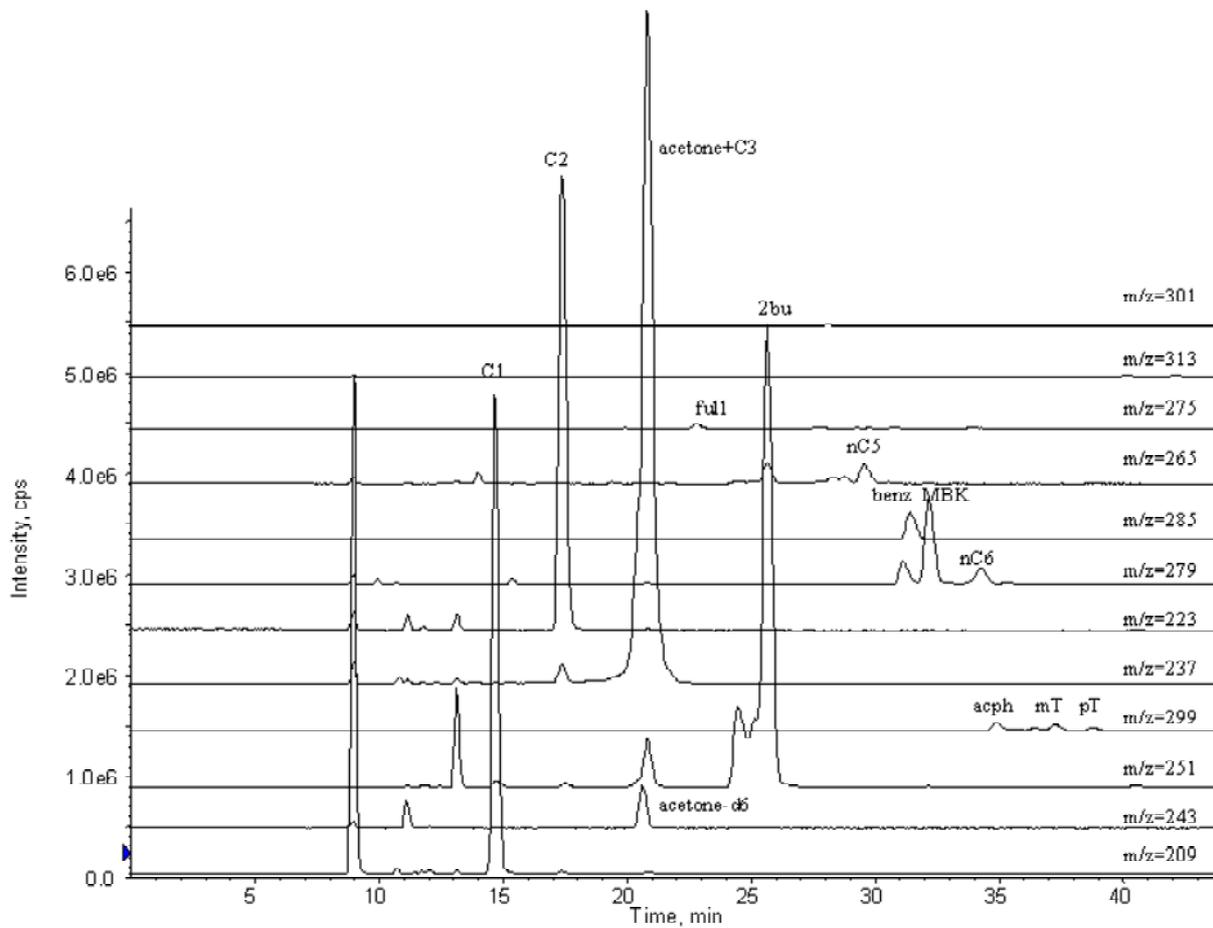
環境大気 (カラム(1)) 180L 試料溶液 5 倍希釈、注入量 2 μ L



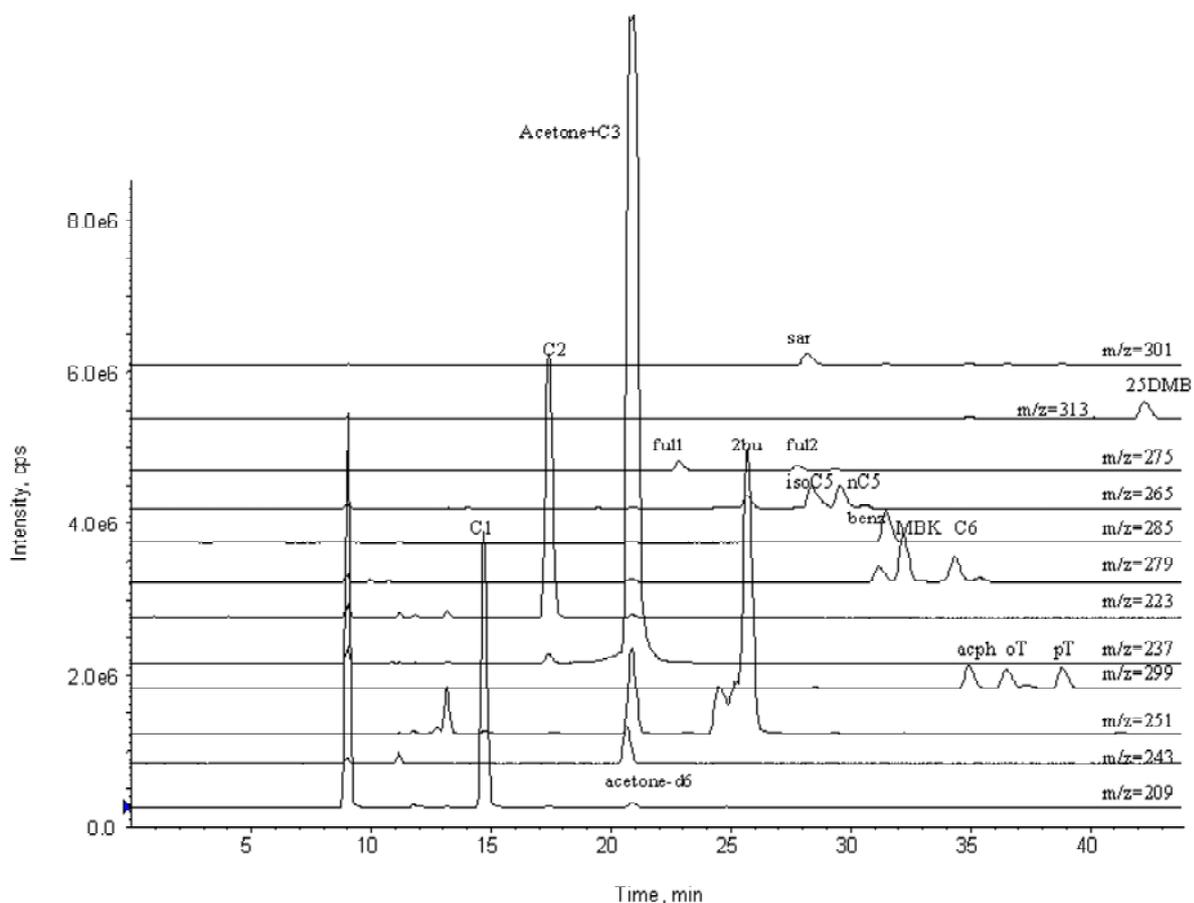
標準各 10 μ g/mL \times 10 μ L 添加 193L 大気採取 (カラム(1))
 試料溶液 5 倍希釈、注入量 2 μ L
 環境大気試料と標準添加試料は内標準溶液添加量 50 μ L



標準物質 (カラム(2)) 30 ~ 40ng/mL



環境大気 (カラム(2)) 180L 試料溶液 5倍希釈



標準各 10 μ g/mL \times 10 μ L 添加 193L 大気採取 (カラム(2))
 試料溶液 5 倍希釈
 環境大気試料と標準添加試料は内標準溶液添加量 50 μ L

・分析上注意すること

大気試料の捕集には市販の DNPH カートリッジの使用が適当と思われるが、コンタミが見られる。Waters 社の製品で最も多かったアセトアルデヒドは大気捕集量 100L として約 0.5 μ g/m³ に相当する。このためコンタミが見られる物質は感度を上げても定量下限は向上しない。

表 1 の 3s(標準溶液)はそれぞれ約 1ppb の標準を繰り返し分析し、標準偏差から算出したものである。物質毎の感度にかかなり差があるので S/N から求める検出下限とは開きがある。

環境大気中のホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの濃度は 1m³ あたり数 μ g を超えることが多く、本法の定量範囲を逸脱するので、必要に応じて注入量を減らしたり内標準を再添加するなどして再分析する必要がある。

対象物質のうちフルフラールは DNPH 誘導体のシン、アンチ型異性体の存在比が標準物質と捕集管内の反応生成物で大きく異なる。検出された場合は換算または 2 本のピークそれぞれで定量する必要がある。

イソブチルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、2-ブタノン分離が不十

分であり、低濃度域は定量精度が落ちる。環境試料から検出されるのはほとんど 2-ブタノンである。タンデム MS を用いるとイソ、n-ブチルアルデヒドと 2-ブタノンは生成するフラグメントイオンが異なるので、より精度よく分離定量することができる。

【評価】

本法は有害大気汚染物質モニタリングで実施しているホルムアルデヒド，アセトアルデヒドの測定法を応用して 18 種類の大気中アルデヒド，ケトン類を測定することができる。

【試料の送付方法】

試料採取した捕集管を厳重に密栓して、冷凍便で送付する。

開発担当 神奈川県
環境科学センター
〒 254-0014 平塚市四之宮 1-3-39
tel(0463)-24-3311 fax(0463)-24-3300
e-mail hasegawa@k-erc.pref.kanagawa.jp
大気環境部 長谷川 敦子

Determination of aldehydes and ketones in the ambient air by LC/MS

Abstract

An analytical procedure has been developed for the determination of 16 aldehydes and 2 ketones in the ambient air by liquid-chromatography mass spectrometry (LC/MS). Ionization mode was negative-APCI (atmospheric pressure chemical ionization). Sample air was drawn for 24 h at a constant flow rate (0.1L/min) through a Sep-Pak DNPH cartridge with ozone scuraber. After, the collected substances were extracted into acetonitrile, and acetone-*d6*-DNPH was added to that as an internal standard, subsequently determined by LC/MS. The recoveries, relative standard deviations (RSD) and limit of quantification (LOQ) were 87.4 ~ 107%, 3.7 ~ 16% and 33 ~ 450ng/m³, respectively.

Flowchart

