

mg 採り、ヘキサンに溶かして 100 mL とする。

- ・内標準液：内標準原液 10 mL を褐色メスフラスコ（100 mL）に採り、ヘキサンに溶かして 100 mL とする。本溶液 1 mL は内標準を 0.10 mg 含む。
- ・PFBOA ホルムアルドキシム標準原液：PFBOA ホルムアルドキシムを正確に 10 mg 採り、ヘキサンに溶かして 100 mL とする。市販の標準溶液を利用してもよい。

（6）測定

（ア）GC/MS 測定条件

- ・カラム：熔融シリカキャピラリーカラム（内径 0.2~0.25 mm、長さ 30 m 程度）
- ・液相：5%フェニルメチルシリコン、膜厚は 0.25 μm 程度
- ・カラム温度：一例として、60 $^{\circ}\text{C}$ （2分）→ 6 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ → 150 $^{\circ}\text{C}$
- ・注入口温度：250 $^{\circ}\text{C}$
- ・注入法：スプリットレス（1分後ページ開始）
- ・キャリアガス：ヘリウム（カラム流速は 1 mL/分）
- ・MS インターフェース温度：250 $^{\circ}\text{C}$
- ・イオン化法：EI
- ・イオン化エネルギー：70 eV
- ・イオン源温度：200 $^{\circ}\text{C}$ 位
- ・検出モード：SIM。定量用モニターイオンは m/z 181（PFBOA ホルムアルドキシム）、 m/z 136（内標準、ナフタレン- d_6 ）。確認用モニターイオンは m/z 195（PFBOA ホルムアルドキシム）。

（イ）検量線（注7）

毎測定時に検量線を作成する。検量線用標準液は下記の方法で調製する。PFBOA ホルムアルドキシム標準原液から調製した検量線用標準液に所定量の内標準を加える。検量線用標準液は分析対象媒体に応じて低濃度のもの（10 ng/mL~1000 ng/mL）と高濃度のもの（1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）のいずれか、あるいは両方を準備する（注8）。検量線用標準液の 1 μL を GC/MS に注入、対象物質と内標準との含有量比とピーク面積比から検量線を作成し、それを用いて試験液を定量する。検量線の濃度範囲は、検出下限及び定量上限と予想される濃度を含む 5 段階とする。

(ウ) 試料液の測定

検量線作成後、測定用試料液、空試験液及び添加回収試験液の各 1 μL を GC/MS に注入して測定を行う。一定時間ごとに、検量線の間濃度の標準液を測定し、期待値の 15% 以内の変動であることを確認する。もし、この範囲を外れた場合は、GC/MS を再調整後、検量線を作成し直して、測定を再開する。

7. 同定・定量及び計算

GC/MS の測定結果から、定量用及び確認用モニターイオンが当該保持時間に観察されたものについて、定量と計算を行う。試験液のピーク面積比を上記の検量線に照らしてホルムアルドキシムの量 (A μg) を求める。各試料中のホルムアルデヒドの濃度は

$$\text{ホルムアルデヒドの濃度 } (\mu\text{g/L}) = 0.133 \times A \times (1000 / \text{検体量}(\text{mL}))$$

必要ならば、空試験値を差し引いて補正を行う。

8. 分析精度管理

正確な分析値が得られていることを保証するために以下の作業を行い、その結果を記録・保存する。

10 検体又は 1 バッチ試験毎に空試験、二重分析及び添加回収試験を各 1 検体以上行う。

- ・空試験値が通常値を超えた場合は、原因を究明して対策を講じた後、全ての試料の再試験を行う。
- ・二重分析の結果が許容差 (注 9) を超えた場合は、その試料について再試験を行う。
- ・添加回収試験における回収率は、70%~120%であることが望ましい。この範囲を大きく逸脱した場合は、原因を究明して全ての試料の再試験を行う。

9. 注意事項

(注 1) ホルムアルデヒドは空試験において常時検出されるため、7 回の空試験を行い、平均値 (x) と標準偏差 (σ) から次式によって検出限界値を求める。

$$\text{検出限界値} = x + 1.943 \sigma$$

検出限界値の3倍を定量下限値とする。

(注2) GC/MS が利用できない時は、妨害物の存在に注意しながら、GC-ECD を利用して分析することも可能である。その際は内標準物質を適切なものに変える必要がある。

(注3) 100 mL 当たり、PFBOA ホルムアルドキシムとして 1 µg 程度以下のレベルが望ましい。試薬メーカーの純水や市販のミネラルウォーターあるいは清流の河川水などを分析して、ブランクレベルの低いものから選ぶのが便利である。

(注4) 実験室内の大気中ホルムアルデヒド濃度が高い場合は、窓を開けて外気を通気しながら分析操作する必要がある。

(注5) PFBOA ホルムアルドキシムは揮発性が高いために、濃縮操作を行うと散逸の起こる可能性がある。

(注6) 水質試料ではガラス器具や分析室内の空気、PFBOA 溶液 1 mL からブランクが入り込むので、空試験ではこの部分に焦点をあてている。

(注7) 上水試験法での検量線作成とは異なっているので注意が必要である。

(注8) 海水を分析する場合は低濃度の標準液を、それ以外の水質試料では高濃度の標準液を使用するのが一般的であるが、河川水などでも低濃度のホルムアルデヒドを分析する必要がある時は低濃度の標準液を使用する。

(注9) 許容差の求め方は、JIS Z8402、分析・試験の許容差通則、1974 を参照

10. 参考

微量のホルムアルデヒドはいたるところに存在しているために、低ブランクの水、試薬を入手することが不可欠である。

検量線を誘導体化された PFBOA ホルムアルドキシムで作成する方法を採用したために、装置的には極めて微量の PFBOA ホルムアルドキシムを定量できる。

サロゲート (PFBOA ホルムアルドキシム- d_2) を使用すると、GC/MS-SIM のモニターイオン m/z 181 での定量を妨害するピークが観察されるために、本分析法ではサロゲートを使用しない。多くの実験から誘導体化率、抽出率ともほぼ定量的である。

誘導体化試薬である PFBOA は硫酸 (1 + 1) で容易に分解されるため、試料中のホルムアルデヒドを誘導体化した後、残りの PFBOA を硫酸 (1 + 1) で分解することにより、他からのコンタミネーションを完全に無視できることになる。従って試薬類から持ち込ま

れるホルムアルデヒドのブランクは PFBOA 溶液 (1 mL) に起因する部分が大きく、PFBOA を溶かすのに使用するブランク水の影響がたいへん大きい。