

水道水中のホルムアルデヒドの分析についてご紹介します。

平成28年3月30日、厚生労働省告示第261号のホルムアルデヒド検査方法に『誘導体化-高速液体クロマトグラフ法及び誘導体化-液体クロマトグラフ-質量分析法』が公示され、4月1日に施行されました。

誘導体化にはDNPH(2,4-ジニトロフェニルヒドラジン)を使用しますが、使用するODSカラムによっては分析時に未反応のDNPH試薬のテーリングが大きくなり、解析に影響を及ぼしたり、またLC-MS(/MS)の汚染につながる事があります。

今回はより不活性度の高いODSカラム『InertSustain C18』を使用することにより、上記のような症状を軽減できるアプリケーションをご紹介します。

また、ホルムアルデヒドの前処理には10 mLにメス目盛がついている『GL-SPE試験管』、濃度調製済の『2,4-ジニトロフェニルヒドラジン 1 mg/mL アセトニトリル溶液』を使用しています。

作業性の効率化が図れますのでぜひお試しください。

前処理操作

前処理フロー

試料水 10 mL

リン酸(1+4) 0.2 mL (*)
(*) 85%リン酸:水=1:4(V/V)で調製したもの

1 mg/mL DNPH溶液 0.5 mL

混合

静置

20 min

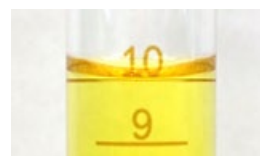
HPLC-UV
LC-MS(/MS)

濃度調製済 DNPH試薬 (1本/10 mL)

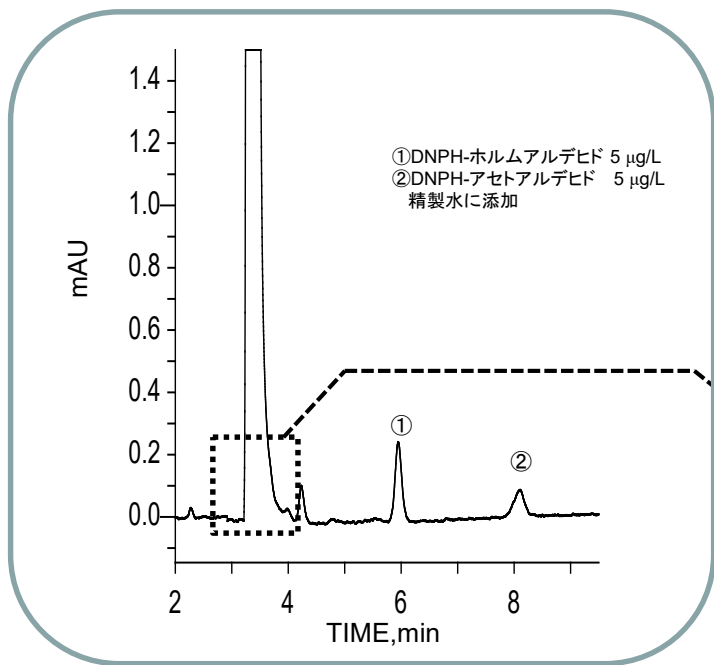


GL-SPE試験管

5.0&10 mLメス/16 mL

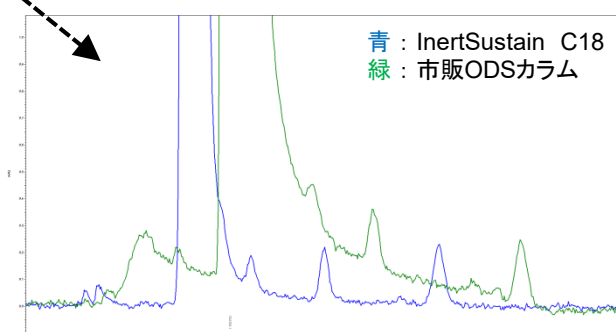


HPLC-UV



不活性度の高いカラムを使用する事により未反応のDNPH試薬によるカラムの汚染を軽減することができ、カラムの寿命を延ばすことが可能です。
また、未反応のDNPH試薬のテーリングを抑えることができる為、解析時のベースラインへの影響を減らすことができます。
InertSustain C18は上記を満たし、カラムロットのばらつきも少ない為、耐久性、精度管理の問題を解消することができます。

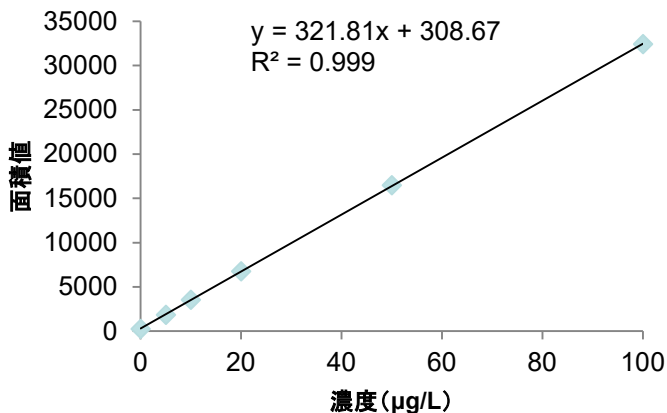
未反応DNPH試薬テーリング比較



HPLC条件

- システム : GL7700 HPLC system
- カラム : InertSustain C18 (5 μm, 150×4.6 mm I.D.)
- 溶離液 : CH₃CN/H₂O = 50/50, v/v (isocratic)
- 流量 : 1.0 mL/min
- カラム温度 : 40 °C
- 検出 : UV 360 nm (UV7750 UV Detector)
- 注入量 : 10 μL

ホルムアルデヒド 検量線

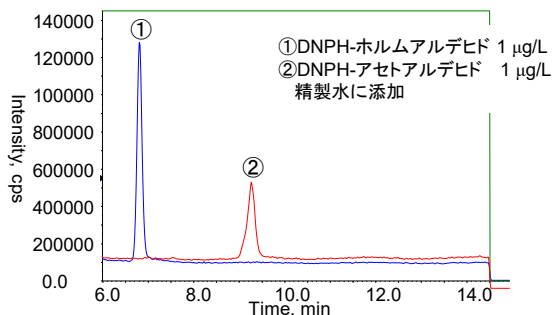


再現性 (5 μg/L、面積値)

1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	%RSD
2087	2039	2081	2082	2107	2079	1.2

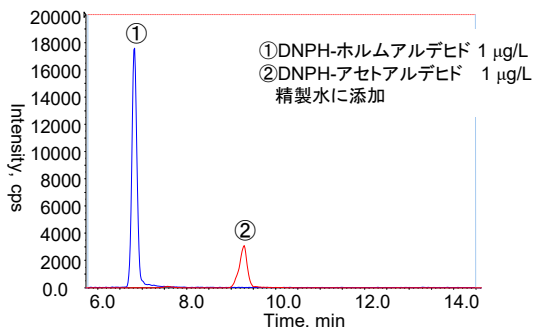
LC/MS/(MS)

SIM データ



検出: 4000 Q TRAP® : ESI, Negative, SIM
CUR IS TEM GS1 GS2
50 -4500 400 60 70

MRM データ



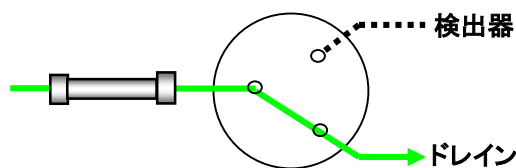
検出: 4000 Q TRAP® : ESI, Negative, MRM
CUR CAD IS TEM GS1 GS2
50 5 -4500 500 60 70

MRMはSIMに比べてノイズが小さい為、S/Nも約3倍向上した結果が得られました。

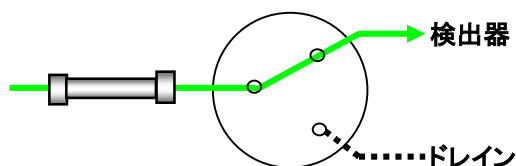
また、分析の際に未反応のDNPHがLC-MS/(MS)に導入されないように、バルブスイッチングシステムを用いる事により、検出器の汚染を軽減することが可能です。

バルブスイッチングシステムの仕組み

ドレイン時(0~3.7分、9.6分~)



LC-MS/MS 導入時(3.8~9.5分)



HPLC条件

カラム : InertSustain C18 (3 µm, 100×2.1 mm I.D.)

溶離液 : CH₃CN/H₂O = 50/50, v/v(isocratic)

*3.8 ~ 9.5分までをMSIに導入

流量 : 0.2 mL/min

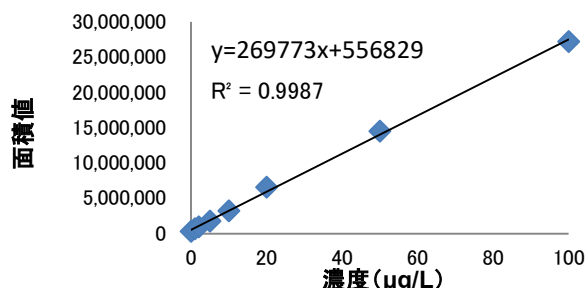
カラム温度 : 40 °C

注入量 : SIM: 1 µL、MRM: 2 µL

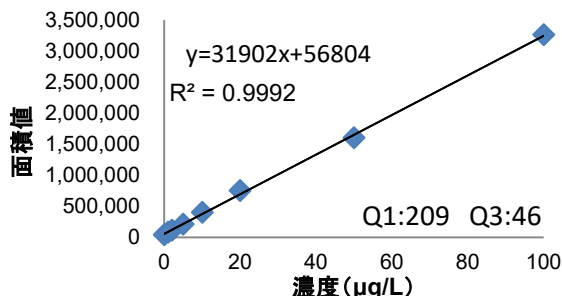
Analyte : ホルムアルデヒド (Q1: 209 / Q3: 46)

アセトアルデヒド (Q1: 223 / Q3: 46)

ホルムアルデヒド SIM 検量線



ホルムアルデヒド MRM 検量線



再現性(1 µg/L、面積値)

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	%RSD
Q1:209	65000	67000	71000	72200	73400	69720	5.1

再現性(1 µg/L、面積値)

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均値	%RSD
Q1:209 Q3:46	26500	26100	25900	27800	27500	26760	3.2

GL Selection! 2015 上水・環境水分析編に関連製品を掲載しています。

分析カラム

品名	Cat.No.
InertSustain C18(5um、150×4.6mmI.D)	5020-07345
InertSustain C18 HP(3um、100×2.1mmI.D)	5020-14414



GL-SPE試験管

品名	Cat.No.
GL-SPE 試験管5.0&10mLメス/16mL 透明(テーパード)10本入り	5010-51039

誘導体化試薬

品名	容量(入数)	Cat.No.
2,4-ジニトロフェニルヒドラジン	10ml × 1	1022-10001
1mg/mL アセトニトリル溶液	10ml × 5	1022-10002
2,4-ジニトロフェニルヒドラジン	5g	5040-21103

HPLC装置: 日立Chromaster シリーズ

番号	品名	型式
①	送液ポンプ	5110
②	オートサンプラー	5280
③	カラムオーブン	5310
④	UV-VIS検出器	5420
⑤	オーガナイザー	



高速液体クロマトグラフ
Chromaster®



ジールサイエンス株式会社

〒163-1130 東京都新宿区西新宿 6-22-1 新宿スクエアタワー 30F
TEL.03-5323-6611 FAX.03-5323-6622

※各試験法は、変更される場合がありますので、分析の前に確認されることをお勧めします。

データに起因し、直接的または間接的に生じたいかなる損害に対しても、当社が責任をおうものではありません。また、記載事項につきましては、予告無しに改訂する場合がありますので、あらかじめご了承ください。

カスタマーサポートセンターでは、ノウハウのご提供と分析に関するフォローを行っております。お困りの際には、カスタマーサポートセンターまでお気軽にお問い合わせください。

カスタマーサポートセンター (土・日・祝除く 9:00-17:00)

☎ 04-2934-1100 ✉ info@glsc.co.jp



【アプリケーションの検索はこちら】

https://www.glsc.co.jp/technique/app/app_search.html