



2 position/6 port バルブを使用したホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド DNPH 誘導体分析における未反応 DNPH のオンライン除去

<要旨>

水中のアルデヒド類は DNPH (ジニトロフェニルヒドラジン) で誘導体化を行い、HPLC-UV もしくは LC-MS(MS)で分析を行います。しかし、試料中に存在する過剰量の未反応の DNPH が、テーリングした DNPH ピークがホルムアルデヒドの溶出時間にベースラインドリフトを起こしたり、LC-MS の場合はイオン源の汚染の原因となります。

ここではバルブソリューションを応用して、過剰量の DNPH を除去し、測定対象であるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド DNPH 体のみを逆相カラムに導入するシステムの検討を行いました。

Key Words: バルブソリューション、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、DNPH 誘導体、HPLC

1. はじめに

水中のアルデヒド類の分析は、検水をリン酸酸性下で DNPH 誘導体にして HPLC-UV もしくは LC-MS(MS)で測定を行います。試料中には未反応の DNPH とアルデヒド DNPH 体が存在し、逆相分離を行うと DNPH、ホルムアルデヒド DNPH、アセトアルデヒド DNPH の順に溶出します (Fig.1 参照)。過剰量の DNPH のピークがテーリングしており、ホルムアルデヒド DNPH 体はそのテーリング上に溶出しています。

一方、LC/MS(MS)法による測定の際には、DNPH ピークを MS 装置への導入前にバルブによりカットすることでイオン源の汚染を最小限にすることができますが、テーリングして溶出する DNPH をすべて除去することは不可能です。

ここでは、Fig.2 に示したシステムを用い、水中のアルデヒド類を DNPH 誘導体化した溶液を試料とし、過剰量の DNPH 体をイオン交換カラムでオンライン除去し、逆相カラムによりホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド DNPH 体の分離を検討しました。

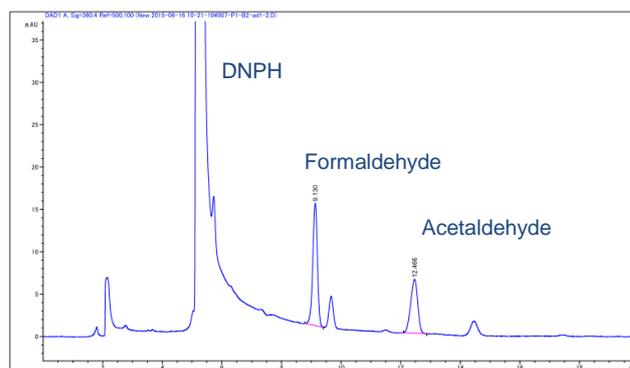


Fig.1 ODS カラムによる分析例
(4.6 x 250 mm, 5 μm, UV: 360 nm)

2. 実験条件

アルデヒドの標準品を超純水に所定量添加し、検水としました。検水 10 mL を試験管にとり、20% リン酸 200 μL および 0.2% DNPH アセトニトリル溶液 500 μL を添加し混合後、20 分静置して測定試料としました。

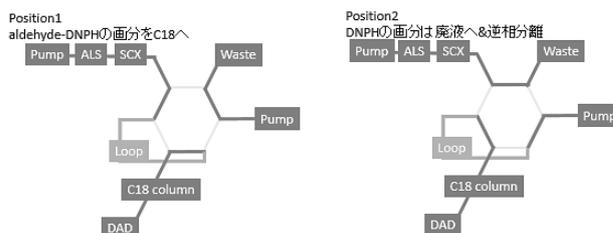


Fig. 2 システムの構成例

Table. 1 HPLC 分析条件

Pump1
Flow: 0.2 mL/min
Mobile phase: 0.1% formic acid/Acetonitrile=75/25
SCX: 2.1x 50mm, 5 μm (ZORBAX 300SCX)
Injection volume: 100.00 μL
Valve position
0 min(position1) -> 1.6 min(position 2)
Pump2
Flow: 0.5 mL/min
Mobile phase: Water/Acetonitrile=50/50
C18: 3.0x 150mm, 3 μm(Inertsil ODS3), 60°C
DAD 360 nm/ 4 nm, reference 500 nm/100 nm

3. 結果および考察

Fig.3 に DNPH 誘導体化ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド (各 0.05 mg/L) の UV クロマトグラムを示しました。SCX カラムで未反応の DNPH を除去することで、ベースラインのドリフトが大幅に軽減されました。

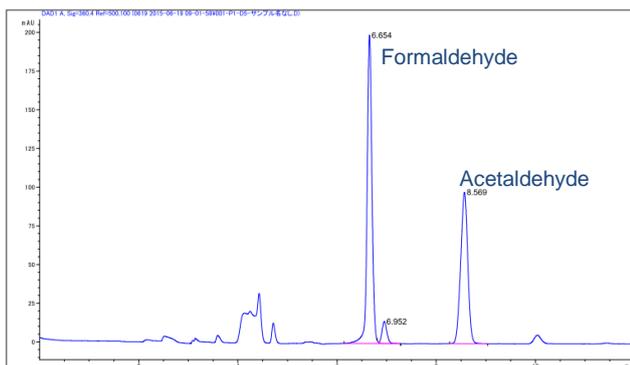


Fig. 3 0.05 mg/L のクロマトグラム

試料 (各 0.05 mg/L) を上記条件で 6 回繰り返し測定したところ、溶出時間、面積値ともに良好な再現性が確認されました (Fig.4 及び Table.2 参照)。

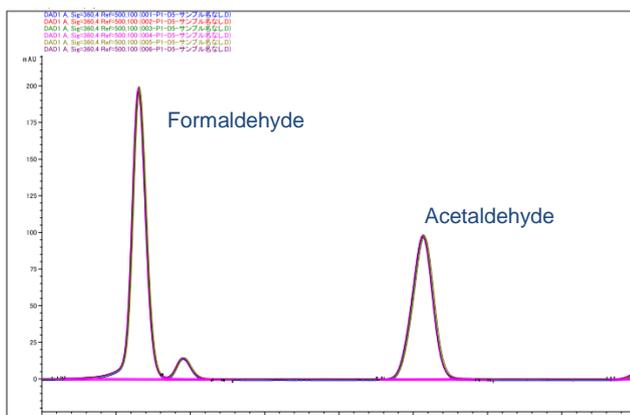


Fig. 4 0.05 mg/L 連続分析重ねがき

Table.2 再現性 (N=6, %RSD)

%RSD	Retention Time	Area
Formaldehyde	0.36	0.37
Acetaldehyde	0.05	0.37

また 0.005 -0.1 mg/L の濃度範囲でいずれの成分も良好な直線性 ($R^2 > 0.998$) を示しました (Fig.5 参照)。

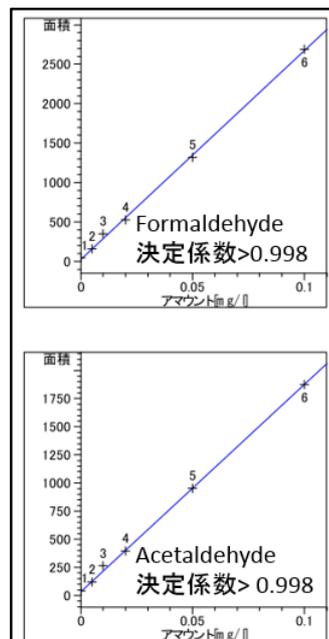


Fig.5 0.005 から 0.1 mg/L の直線性

4. まとめ

2 position/6 port バルブにより水中のアルデヒド分析の際の不要な DNPH を除去するシステムを構築し、このシステムにおいてホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの良好な直線性と再現性が得られることを確認しました。

UV 法ではベースラインドリフトを避けて分析を行うことができます。また、LC/MS のフロントとしてこのようなクリーンアップシステムを用いることで、イオン源の汚染を防ぐことが可能です。

【LC-201604HK-002】

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる障害について一切免責とさせていただきます。

また、本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

<http://www.agilent.com/chem/jp>



Agilent Technologies