



Agilent 6460トリプル四重極型 LC/MS を 用いた水道水中ホルムアルデヒドおよび アセトアルデヒドの同時分析



<要旨>

平成 28 年 4 月改正厚生労働省告示第百五十号「別表十九の三」に基づき、DNPH 誘導体化-LC/MS/MS 法を用いた水道水中ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの同時分析を行いました。いずれの化合物も 0.005mg/L で S/N 比が 200 以上で検出され、濃度範囲 0.005-0.1mg/L において良好な直線性（決定係数 $r^2 > 0.999$ ）を示しました。また、水道水中からの回収率および併行精度はいずれも基準に適合しました。

Key Words: 水道水、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、DNPH 誘導体化、LC/MS/MS

1. はじめに

平成 28 年 4 月に改正された水道水質の検査方法においてホルムアルデヒドの分析法が告示されました（平成 28 年 3 月厚生労働省告示第百五十号「別表十九の二又は別表十九の三」）。

本告示法では、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを DNPH（2,4-ジニトロフェニルヒドラジン）で誘導体化後、反応溶液を LC/UV 法（別表十九の二）または LC/MS(MS)法で測定する方法を採用しています（別表十九の三）。

ここでは、「別表十九の三」に準じて、水道水中ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを DNPH 誘導体化後、Agilent6460 トリプル四重極型 LC/MS で分析した例をご紹介します。

2. 実験条件

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの各標準溶液（1000mg/L メタノール溶液、和光純薬工業製）を等量混合後、アセトニトリルで定容し、混合標準溶液を作成しました。精製水で混合標準溶液を適宜希釈し、検量線用試料としました。検査用試料（検水）は水道水 100mL に対して 0.1%塩化アンモニウム水溶液 0.5mL を加え、脱塩素処理を行いました。検量線用

試料および検水をそれぞれ「別表十九の三」に準じて、DNPH 誘導体化処理した後（Fig.1 参照）、その反応溶液 1 μ L を測定に供しました（Table I 参照）。

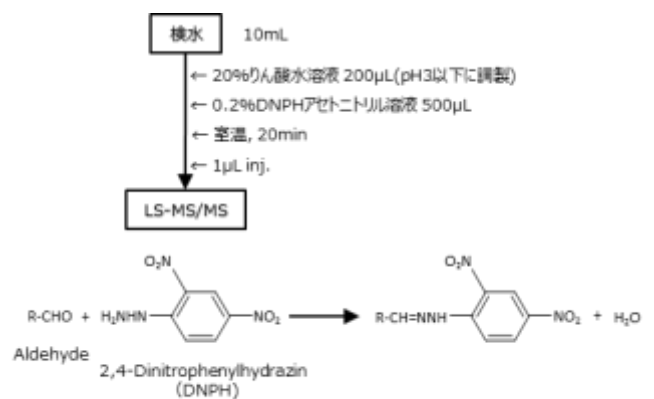


Table I LC/MS/MS分析条件

Liquid Chromatography	
Instrument:	Agilent 1260 Infinity HPLC system (Binary Pump System)
Column:	ZORBAX Eclipse Plus C18 (Agilent Technologies, 2.1 mm i.d. x 150 mm, 3.5 μ m)
Mobile Phase:	H ₂ O/Acetonitrile = 50:50
Flow Rate:	0.2mL/min
Column Temp.:	40 °C
Injection Vol.:	1 μ L
Mass Spectrometry	
Instrument:	Agilent 6460 Triple Quad LCMS System
Ionization:	Agilent Jet Stream Electrospray
Polarity:	Negative
Drying Gas:	N ₂ (300 °C at 10 L/min)
Nebulizer Gas:	N ₂ (50 psi)
Sheath Gas:	N ₂ (400 °C at 11 L/min)
Nozzle Volt.:	0V
Capillary Volt.:	3,500V
MRM Transition:	Formaldehyde (m/z 209→163, Frag.80V, CE 4V) Acetoaldehyde (m/z 223→163, Frag.80V, CE 6V)



3. 結果および考察

Fig.2 に DNPH 誘導体化後のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの標準混合溶液(各 0.005mg/L)の MRM クロマトグラムを示しました。

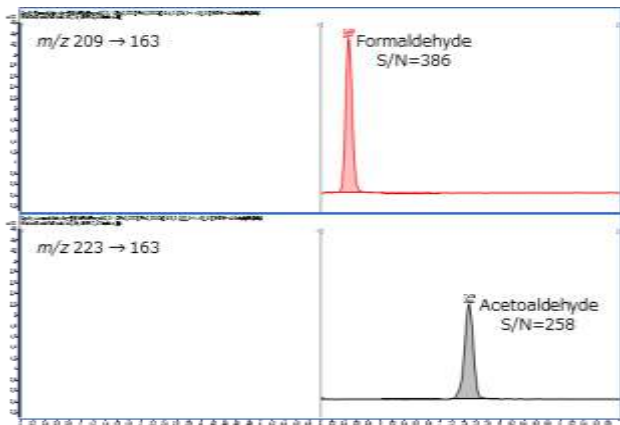


Fig.2 ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのMRMクロマトグラム (各0.005mg/L)

いずれの化合物も管理目標値 (0.08mg/L) の 1/10 以下の濃度において SN 比 200 以上で検出されました。また、濃度範囲 0.005-0.1mg/L において、いずれの化合物も決定係数 (r^2) は 0.999 以上と良好な直線性を示しました (Fig.3 参照)。また、検量線用試料を繰り返し 5 回測定した結果、いずれの化合物、濃度ポイントにおいても相対標準偏差 (RSD) は 2% 以下と良好な再現性を示しました。

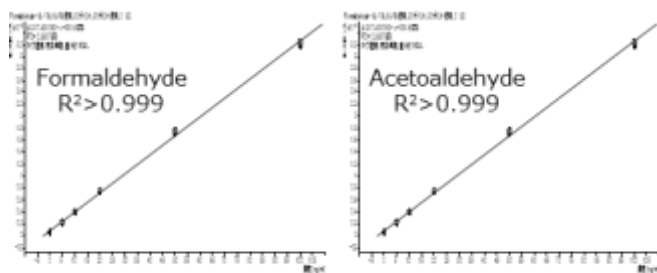


Fig.3 ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの検量線 (0.005-0.1mg/L)

超純水および塩化アンモニウム処理済み水道水に各アルデヒド標品を最終濃度 0.008 および 0.08mg/L になるように調製した検水を DNPH 誘導体化した後、その反応溶液 1 μ L を LC-MS/MS で測定しました。得られた MRM クロマトグラムを Fig.4 に示しました。

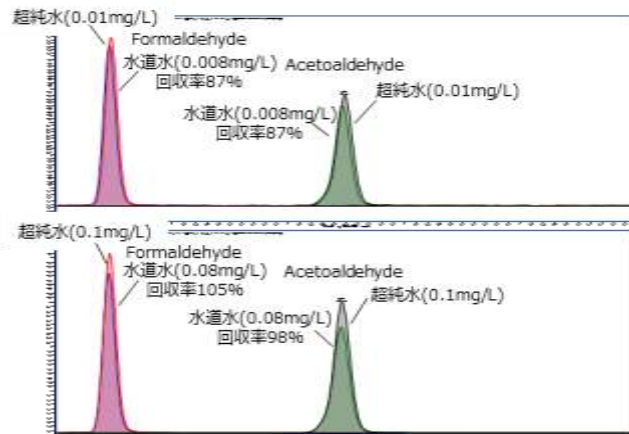


Fig.4 標準添加 (0.008および0.08mg/L相当) 超純水および塩化アンモニウム処理水道水のMRMクロマトグラム

添加回収試験の結果、いずれの化合物も 80% 以上の回収率が得られました。また、標品添加水道水を前処理・測定を繰り返し 5 回行い、併行精度を求めたところ、いずれの化合物も RSD は 15% 以下となりました。以上の結果より、添加回収、併行精度はいずれも基準 (それぞれ $100 \pm 20\%$ 、20% 以下) に適合することが確認されました (Table II 参照)。

Table II 水道水からのホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの添加回収率 (n=5)

Compounds	Conc. (mg/L)	
	0.008	0.08
Formaldehyde	87 \pm 2%	108 \pm 7%
Acetaldehyde	89 \pm 2%	106 \pm 14%

4. まとめ

厚生労働省告示第百五十号「別表十九の三」に基づき、DNPH 誘導体化-LC/MS/MS 法を用いた水道水中ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの同時分析を行った結果、管理目標値の 1/10 以下の濃度において定量性が確保されることが確認されました。また、添加回収および併行精度いずれも基準に適合し、本検査の妥当性が確保されました。

【LC-MS-201604KY-001】

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>