

Application News

No. C128A

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた 水道水中のホルムアルデヒド分析

Analysis of Formaldehyde in Drinking Water Using Triple Quadrupole LC/MS/MS [LCMS-8050]

ホルムアルデヒドは、毒性が強くシックハウス症候群の原因物質の一つであることから室内環境（作業環境）をはじめ、化粧品、繊維製品、家庭用品に至るまで広い分野で含有量が規制されています。

水道水においても、現在ホルムアルデヒドは水質基準値（0.08 mg/L）が設定されており、検査法として平成 15 年厚生労働省告示 261 号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」別表第 19 に「溶媒抽出 - 誘導体化 - ガスクロマトグラフ - 質量分析法」が定められています。

平成 28 年 3 月 30 日付で水質基準に関する省令の改正が公布され（厚生労働省告示第 115 号 平成 28 年 4 月 1 日施行）、「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」におけるホルムアルデヒドの検査法として、新たに「別表 19 の 2 誘導体化 - 高速液体クロマトグラフ法」および「別表 19 の 3 誘導体化 - 液体クロマトグラフ - 質量分析法」の 2 法が追加されました。今回は、追加された誘導体化 - 液体クロマトグラフ - 質量分析法に従って、ホルムアルデヒドと、要検討項目であるアセトアルデヒドを同時分析した例をご紹介します。

H. Horiike

試料の前処理

Preparation of Sample

別表 19 の 3 として示された新検査法の誘導体化 - 液体クロマトグラフ - 質量分析法の前処理は、現行法である別表第 19 「溶媒抽出 - 誘導体化 - ガスクロマトグラフ - 質量分析法」で行うヨウ素滴定やヘキサンによる溶媒抽出作業の操作が不要となります。

さらに誘導体化後の静置時間も約 1/6 になるなど大幅な前処理効率の向上が見込めます。

これらそれぞれの前処理操作フローの簡略図を Fig. 1 に示しました。

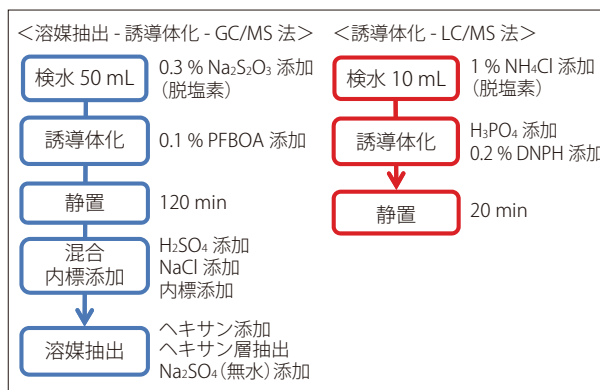


Fig. 1 前処理操作 Preparation Flow

ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド混合標準溶液の分析

Analysis of Formaldehyde and Acetaldehyde Standards

ホルムアルデヒドの水質基準値 0.08 mg/L の 1/10 濃度より低い 0.005 mg/L におけるアセトアルデヒドとの混合標準溶液を DNPH 誘導体化して測定した MRM クロマトグラムを Fig. 2 に示しました。

DNPH 誘導体化したホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの面積再現性 (n=6) は共に %RSD < 20 % を十分に満たし良好な結果が得られました。

分析条件は次頁の Table 2 に示しました。

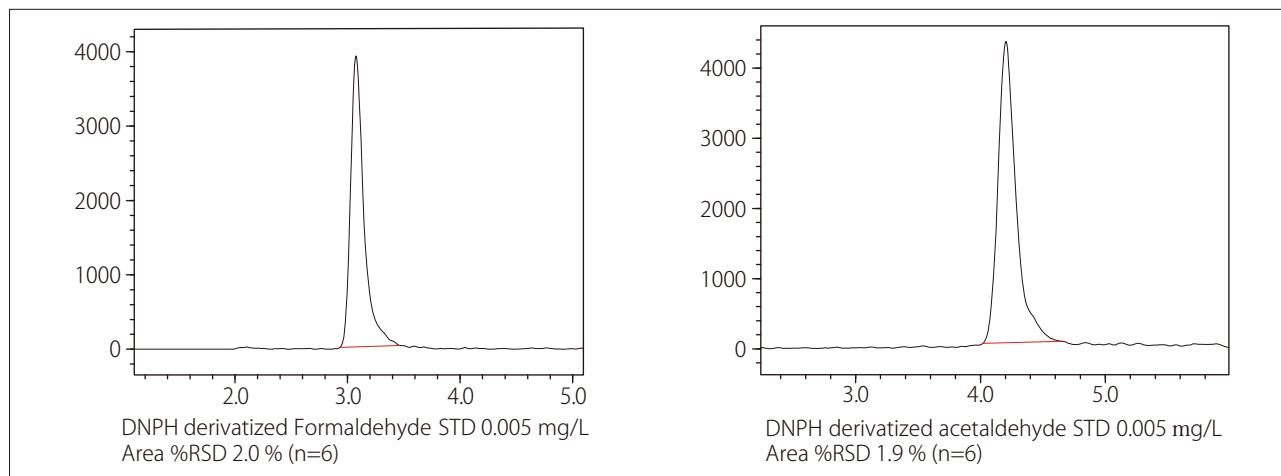


Fig. 2 DNPH 誘導体化ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの各標準溶液の MRM クロマトグラム MRM Chromatograms of DNPH Derivatized Formaldehyde and Acetaldehyde Standards

Fig. 3 にホルムアルデヒドの基準値の 1/10 濃度である 0.008 mg/L を含む濃度範囲 0.005 ~ 0.100 mg/L における DNP 誘導体化したホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド

ドの各 5 点の検量線 (n=6) を示しました。両検量線ともに決定係数 (R²) > 0.999 以上と良好な直線性が得られました。

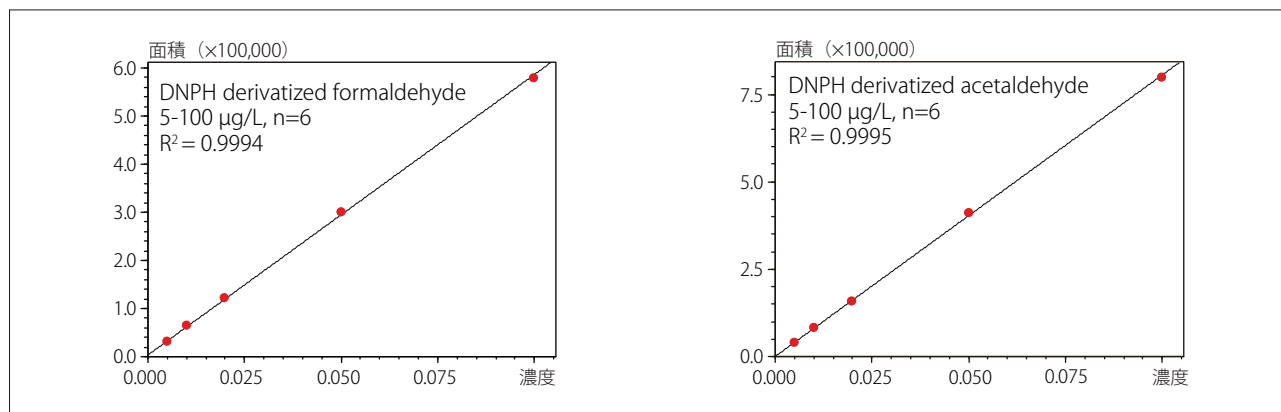


Fig. 3 5 点の絶対検量線
Absolute Calibration Curves of Five Points

■ 水道水を用いた添加回収試験

Spike and Recovery Test in Drinking Water

実際に水道水を用いてホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの添加回収試験を行いました。ホルムアルデヒドの基準値 0.08 mg/L およびその基準値の 1/10 濃度である 0.008 mg/L になるように水道水にホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを添加した後、DNP 誘導体化を行いました。

0.008 mg/L 濃度になるように 2 成分を添加した水道水の MRM クロマトグラムを Fig. 4 に示しました。水道水ブランクにおける 2 成分の面積値は共に 1/3 以下であることから、選択性を有することも確認できました。

添加回収率においても、ホルムアルデヒドの基準値および 1/10 濃度において 2 成分ともに 101 ~ 105 % と良好な結果が得られました。

Table 1 添加回収試験結果 (n=6)
Result of Recovery Test (n=6)

回収率	0.08 mg/L 添加	0.008 mg/L 添加
(DNP derivatized) Formaldehyde	103.0 %	101.4 %
(DNP derivatized) Acetaldehyde	104.3 %	101.1 %

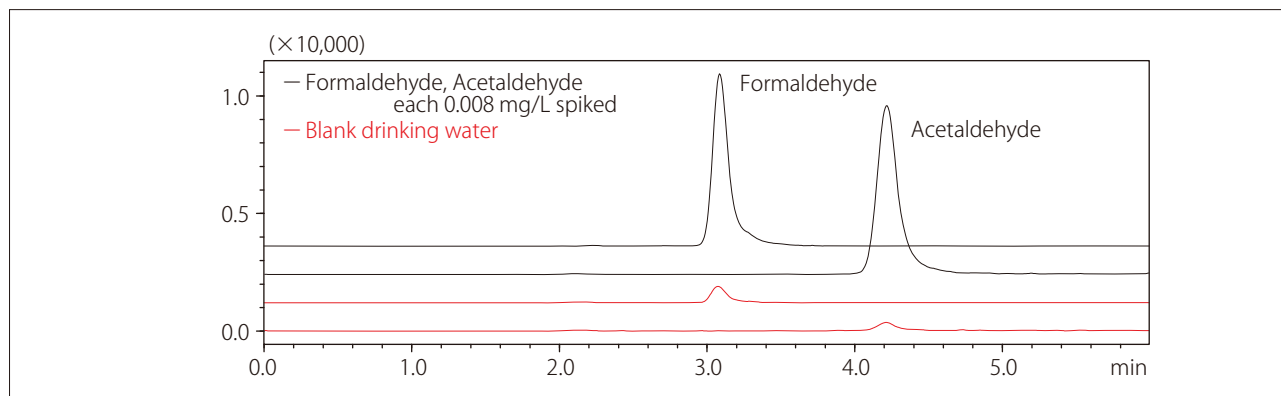


Fig. 4 DNP 誘導体化による水道水ブランクおよびホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド添加の水道水の MRM クロマトグラム
MRM Chromatograms of Drinking Water Blank and Spiked Formaldehyde and Acetaldehyde by DNP Derivatization

Table 2 分析条件
Analytical Conditions

Column	: Shim-pack FC-ODS (75 mm L. × 2.0 mm I.D., 3 μm, Shimadzu)	DL Temperature	: 150 °C
Mobile Phases	: Water / Acetonitrile = 50 / 50 (v/v)	Block Heater Temperature	: 300 °C
Flow Rate	: 0.20 mL/min	Interface Temperature	: 200 °C
Column Temperature	: 30 °C	Nebulizing Gas Flow	: 2 L/min
MS program	: FCV2 = 1 (0.001 min) → FCV2 = 0 (2.000 min)	Drying Gas Flow	: 10 L/min
Injection Volume	: 1.0 μL	Heating Gas Flow	: 10 L/min
Probe Voltage	: -3 kV (ESI-Negative)	MRM Transition	: Formaldehyde m/z 209.00>151.00 Acetaldehyde m/z 223.00>163.00

A改訂版発行：2016年7月
初版発行：2016年5月

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。