

HPLC 以及 LC/MS/MS 法分析自来水中的甲醛

Analysis of Formaldehyde in tap water by HPLC and LC/MS/MS methods

日本厚生劳动省公告第 261 号附表第 19 条, 将“溶剂萃取-衍生化气相色谱-质谱联用法”规定为自来水中甲醛的检测方法。但是该方法中待测样品与衍生化试剂(五氟苯基羟胺)的反应时间长达 2 个小时, 所以, 2016 年 4 月日本厚生劳动省在公告第 150 号规定中的附表第 19 条方法 2 以及第 19 条方法 3 中分别追加了“衍生化-高效液相色谱法”、“衍生化-液相色谱质谱联用法”。上述方法中衍生化试剂使用了 2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)。

中国在《GB/T 5750.10-2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物指标》中采用 AHMT(4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂)分光光度法测定甲醛。

本报告介绍了参照上述公告中追加的检测方法, 对自来水中的甲醛和乙醛进行同时分析的实例。并规定自来水中甲醛的检测限为 0.08 mg/L。

分析条件如表 1 所示。分析柱采用了 TSKgel ODS-120H, 以水和乙腈的混合溶剂作为淋洗液进行分离。检测器使用了紫外-可见分光光度检测器和质谱仪。

图 1 显示了自来水样品的前处理过程。脱氯剂使用了氯化铵。有报告显示, 常用的抗坏血酸钠和亚硫酸氢钠会对 DNPH 衍生化反应造成影响, 而硫代硫酸钠会生成硫磺, 故不建议在 EPA Method 554 中使用。

图 2 所示为使用紫外-可见分光光度检测器, 对添加了各种分析物标准物质的自来水进行测定的色谱图。加标浓度分别为 0.08 mg/L 及 0.008 mg/L (检测限 1/10 浓度)。图 3 所示为使用质谱仪作为检测器, 测定自来水以及 0.008 mg/L 浓度加标的自来水的谱图。使用质谱仪作为检测器时, 在过剩的 DNPH 洗脱后, 过 5 分钟再将洗脱液导入检测器。

表 2 和表 3 分别为 HPLC 法和 LC/MS/MS 法测定校准曲线的浓度范围、重现性以及自来水(加标样品)的回收率以及重现性。所有分析物在 0.005~0.1 mg/L 浓度范围内, 呈良好的线性关系, 相关系数为 $r^2 = 0.998$ 以上。自来水样品的加标回收率为 95~103%、变动系数(RSD、n=5)在 3.0% 以下, 结果良好。

表 1 分析条件

| | | |
|--------------------|---|---------|
| Column : | TSKgel ODS-120H (2.0 mmI.D. × 150 mm, 1.9 μm) | |
| Eluent : | CH ₃ CN/H ₂ O = 50 / 50 | |
| Flow rate : | 0.2 mL/min | |
| Column temp. : | 40 °C | |
| Injection volume : | 10 μL | |
| Detection : | UV 360 nm | |
| Instrument : | TripleTOF 5600+ (SCIEX) | |
| Ionization : | ESI | |
| Polarity : | Negative | |
| Temperature : | 500 °C | |
| m/z : | Formaldehyde-DNPH | 209/151 |
| | Acetaldehyde-DNPH | 223/163 |

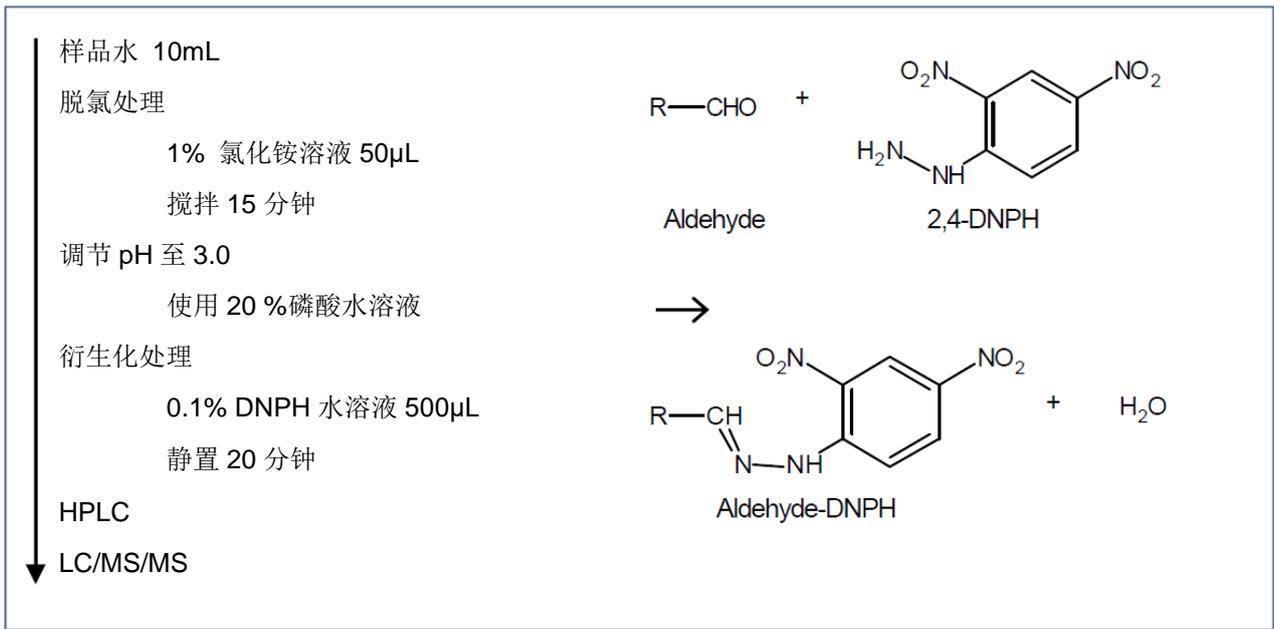


图 1 自来水样品的前处理

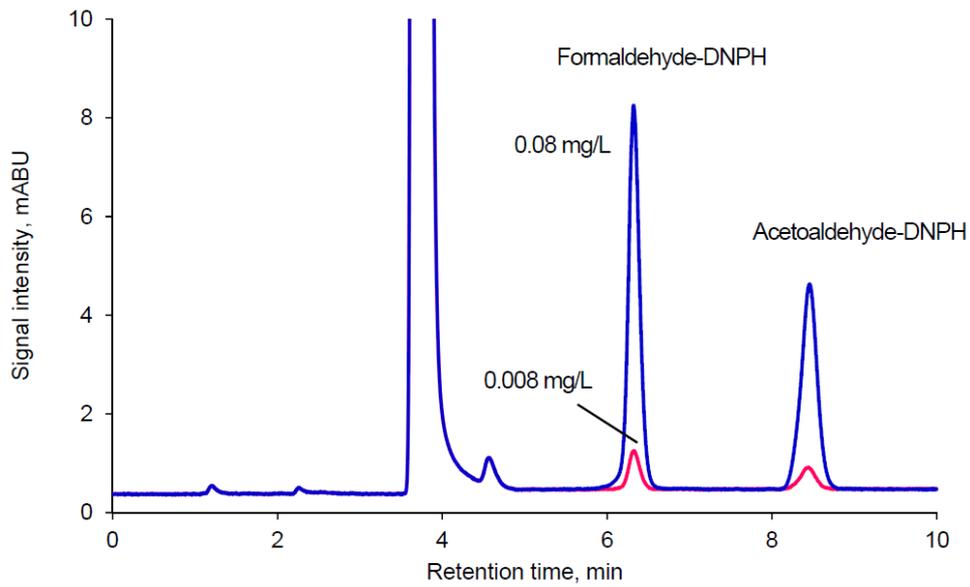


图 2 自来水样品（加标样品）的色谱图（HPLC 法）

表 2 校准曲线的浓度范围、重现性以及自来水的加标试验结果（HPLC 法）

| Analytes | Standard sample | | | |
|---------------|-------------------|----------------|------------|--|
| | Calibration curve | | 0.005 mg/L | |
| | Range(mg/L) | r ² | RSD(n=5) | |
| Formaldehyde | 0.005-0.1 | 0.998 | 1.5 | |
| Acetoaldehyde | 0.005-0.1 | 0.998 | 1.8 | |

| Analytes | Tap water (spiked) | | | |
|---------------|--------------------|----------|--------------|----------|
| | 0.008 mg/L | | 0.08 mg/L | |
| | Recovery (%) | RSD(n=5) | Recovery (%) | RSD(n=5) |
| Formaldehyde | 98 | 2.1 | 101 | 1.7 |
| Acetoaldehyde | 102 | 2.7 | 103 | 2.5 |

Tap water spiked analytes
at 0.008 mg/L

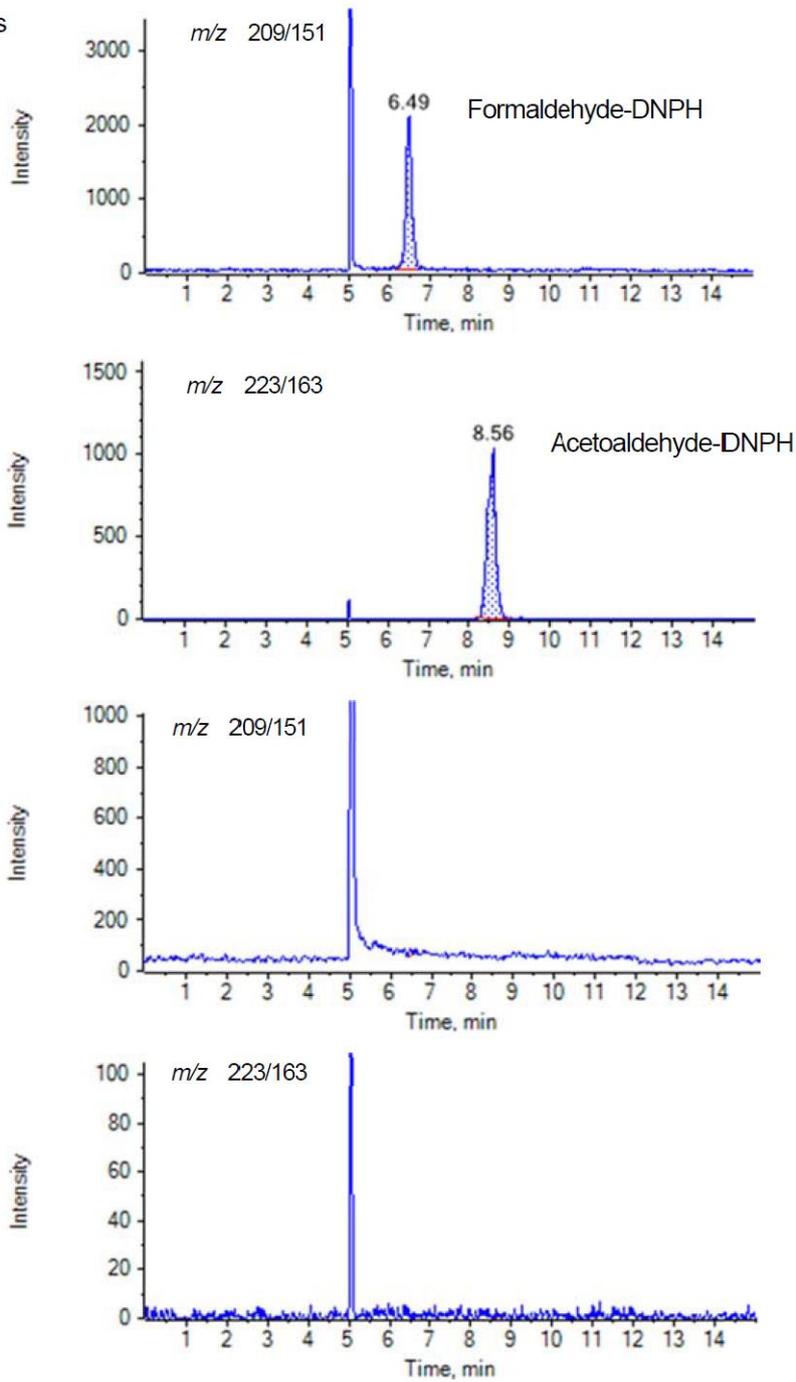


图 3 自来水样品（加标样品及自来水）的色谱图（LC/MS/MS 法）

表 3 校准曲线的浓度范围、重现性以及自来水的加标试验结果（LC/MS/MS 法）

| Analytes | Standard sample | | | |
|---------------|-------------------|-------|------------|--|
| | Calibration curve | | 0.005 mg/L | |
| | Range(mg/L) | r^2 | RSD(n=5) | |
| Formaldehyde | 0.005-0.1 | 0.999 | 2.1 | |
| Acetoaldehyde | 0.005-0.1 | 0.999 | 1.3 | |

| Analytes | Tap water (spiked) | | | |
|---------------|--------------------|----------|--------------|----------|
| | 0.008 mg/L | | 0.08 mg/L | |
| | Recovery (%) | RSD(n=5) | Recovery (%) | RSD(n=5) |
| Formaldehyde | 95 | 2.8 | 100 | 1.2 |
| Acetoaldehyde | 97 | 2.1 | 99 | 1.8 |