

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定水中的丙烯酰胺

尹燕敏, 顾海东, 秦宏兵

(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

摘要: 将含有丙烯酰胺的水样过滤后加入甲酸酸化, 然后直接进样, 使用超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法测定, 通过选择离子反应监测, 可实现定性和外标法定量分析。该方法测定生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的最低检测浓度为 0.15 g/L, 对实际样品的加标回收率在 92% ~ 123%, 该方法绿色环保、简单方便, 且具有较高的灵敏度和较低的检出限。

关键词: 丙烯酰胺; 超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法; 直接测定

中图分类号: X131.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-06-0020-03

Determination of Acrylamide in Drinking Water by Ultra Performance Liquid Chromatography Coupled with Triple Quadrupole Mass Spectrometry

YIN Yan-min, GU Hai-dong, QIN Hong-bing

(Suzhou Environmental Monitoring Central Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

ABSTRACT: Water samples containing acrylamide were filtered and acidized by formic acid, then directly injected and finally detected by ultra performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry. Qualitative and quantitative analysis by external standard were achieved by electrospray ionization in positive mode using multiple reaction monitoring. The limit of determination for acrylamide in drinking water was 0.15 g/L. The average recovery rate of real samples was in the range of 92% ~ 123%. This method was environment friendly, simple and sensitive.

KEY WORDS: acrylamide; ultra performance liquid chromatography coupled with triple Quadrupole mass spectrometry; directly determination

丙烯酰胺 ($H_2=CHCONH_2$), 俗称丙毒, 是一种水溶性的神经性毒素, 容易被人体的消化道、呼吸道、皮肤等组织吸收, 可损坏神经、DNA 等, 对人体有较大危害。2002 年 5 月, 英国食品标准局 (FSA) 将丙烯酰胺定级为“人类可能致癌物”。

为了有效的评价丙烯酰胺对人体健康的影响, 各国科学家对其给予了充分的关注。目前, 丙烯酰胺的测定方法主要以仪器分析为主, 经过一定的提取、净化处理后采用 GC、HPLC 及与 MS 的联用, 包括 GC-ECD、GC-FID、GC-NPD、GC-MS、GC-MS/MS、HPLC-UV、HPLC-MS、HPLC-MS/MS 等, 尤其是色谱-质谱联用技术大大提高了测定的灵敏度和准确度, 已成为国际主流的检测技术^[1-3]。尽管 GC 灵敏度高、检测限满足分析要求, 但是测定需要进行衍生, 存在测定步骤冗长、干扰因素多等缺点, 而采

用 LC 方法则不需要衍生, 可直接对丙烯酰胺进行测定, 简化了分析过程, 而且测定在常温下进行, 克服了热不稳定的问题^[4,5]。采用 UPLC-MS/MS 测定饮用水源地水中丙烯酰胺, 样品过滤后直接进样, 由 UPLC 分离, MS/MS 检测, 不需要富集、净化即可进样测定。该方法快速、准确、简便、环保, 可应用于实际水样的分析。

1 实验部分

1.1 试剂和溶液

乙腈: 色谱纯; 甲酸: 色谱纯; 0.1% 甲酸 (1 mL 甲酸用纯水定容到 1 000 mL); 丙烯酰胺: 色谱标准

收稿日期: 2011-06-27; 修订日期: 2011-08-25

作者简介: 尹燕敏 (1981—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境监测有机分析及研究工作。

物质;蒸馏水或去离子水。

1.2 仪器和设备

超高效液相色谱三重四极杆质谱联用仪(UP-LC-XEVO-TQMS);美国 Waters 公司;色谱柱:UPLC HSS T3, 1.8 μm , 21 \times 100 mm;真空泵;抽滤瓶;分析天平。

1.3 分析步骤

1.3.1 水样的采集和保存

水样用 125 mL 棕色玻璃磨口瓶采集,在采集前用水样将样品瓶洗涤 2~3 次后,将瓶内注满水样赶出气泡,塞紧瓶塞,尽快分析,如不能立刻测定必须置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存。

1.3.2 水样的处理

将水样经 0.2 μm 滤膜过滤后,取 10 mL 水样加入 10 μL 甲酸酸化,直接进样测定。

1.3.3 测定

色谱条件:柱温:35 $^{\circ}\text{C}$;流动相:乙腈与 0.1% 甲酸溶液以体积比 2:98 混合;流速:0.3 mL/min。

质谱条件:见表 1。

表 1 测定丙烯酰胺的质谱条件

Source	ESI +
Capillary/kV	0.8
Cone/V	48
Source temperature/ $^{\circ}\text{C}$	150
Desolvation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	500
Cone gas flow/(L \cdot Hr $^{-1}$)	0
Desolvation gas flow/(mL \cdot min $^{-1}$)	1 000
Collision gas flow/(mL \cdot min $^{-1}$)	0.15
parent	72
daughter	55.1
LM 1 resolution	2.73
HM 1 resolution	14.61
Ion energy 1	0.4
LM 2 resolution	2.73
HM 2 resolution	14.86
Ion energy 2	0.8

2 结果与讨论

2.1 方法效能评价

2.1.1 标准曲线

称取丙烯酰胺标准品 0.1 g,并用 10% 的乙腈水

溶液稀释至 100 mL,得到丙烯酰胺储备液 1 000 mg/L。用前将此储备液用 0.1% 甲酸溶液稀释至 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 系列标准溶液,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线,结果表明在 0.5~50.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内,丙烯酰胺线性关系良好,其线性方程为 $y = 1272x + 154.4$, 相关系数 r 为 0.999 4(见表 2 及图 1)。

表 2 丙烯酰胺工作曲线

丙烯酰胺(保留时间 1.45min)						
标准溶液浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.5	1	5	10	25	50
曲线	$Y = 1272.12x + 154.1$					
相关系数/ r	0.999 4					

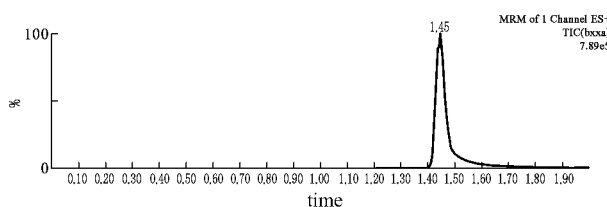


图 1 丙烯酰胺标准样品的色谱图(2 $\mu\text{g}/\text{L}$)

2.1.2 方法检出限和精密度的测定

以 2~5 倍基线噪音响应对应的浓度进行空白加标,计算 7 个测定结果的标准偏差,以 3.143 倍标准偏差作为检出限。测得分析水样中的丙烯酰胺的检出限为 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$,精密度为 4.9% (表 3)。

表 3 方法检出限和精密度

平行号	2~5 倍信噪比 对应的浓度	
	丙烯酰胺	
1	0.54	
2	0.58	
测定结果/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3	0.59
4	0.60	
5	0.56	
6	0.54	
7	0.53	
平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.56	
标准偏差/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.03	
相对标准偏差(RSD,%)	4.9	
检出限/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.15	

2.1.3 加标回收率

准确度以测定空白加标和实际饮用水源地水样的加标回收率(%)表示(表4)。实际饮用水源地水样中均未检出,丙烯酰胺的实际样品的加标回收率为92%~123%。

表4 实际水样加标回收率

		丙烯酰胺			
		样品一	样品一	样品二	样品二
样品 加标	样品浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	未检出	未检出	未检出	未检出
	加标后浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1	1	1	1
	回收浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.23	1.07	1.01	0.92
	回收率/%	123	107	101	92

2.2 注意事项

(1) 丙烯酰胺分子量偏小,可采用内标法定量。

(2) 实验室的自来水在水厂处理工艺中,若处理效果不好会加入少量的助凝剂聚丙烯酰胺(PAM),可能带来丙烯酰胺的残留。

(3) LC-MS/MS使用前,色谱柱用流动相平衡20 min,质谱高压稳定1 h后,开始做样;实验结束,色谱柱用乙腈水冲洗30 min。

3 结论

采用超高效液相色谱三重四极杆质谱联用法对生活饮用水源水中丙烯酰胺进行快速分析方法,丙烯酰胺的检出限为 $0.15\mu\text{g}/\text{L}$,精密密度为4.9%,实际样品的加标回收率为92%~123%。该方法样品的前处理操作简单、快速,具有较高的灵敏度和较低的检出限,精密度和准确度均满足要求,对于水体中痕量丙烯酰胺的准确测定有很好的实用性。

[参考文献]

- [1] 葛宇,赵旭丽,巢强国.超高效液相色谱-串联质谱法测定高温加工食品中的丙烯酰胺[J].食品与发酵工业,2008,34(7):132-140.
- [2] 陈砚朦,钟淑婷,尹艳梅,等.超高效液相色谱-电喷雾串联四极杆质谱法测定高温烘烤食品中丙烯酰胺的方法研究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(6):972-974.
- [3] Zhang Y, Jiao J, Cai Z. An improved method validation for rapid determination of acrylamide in foods by ultra-performance liquid chromatography combined with tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2007, 1142(2):194-198.
- [4] Wenzl T, Karasek L, Rosen J. Collaborative trial validation study of two methods, one based on high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry and one on gas chromatography-mass spectrometry for the determination of acrylamide in bakery and potato products[J]. J Chromatogr A, 2006, 1132(1-2):211-218.
- [5] 向仲朝.食品中丙烯酰胺的高效液相色谱测定法[J].现代预防医学,2007,34(11):2144-2145.

· 时讯快递 ·

江苏正式上线发布所有国控子站空气质量新标准试运行监测数据

2012年12月1日起,江苏省环保厅正式上线发布13个省辖城市72个国控子站空气质量新标准试运行监测数据。发布内容包括AQI日报和AQI实时报(包括各污染物小时浓度、空气质量分指数、指数、24小时浓度曲线)。江苏省9月底已完成72个国控点 $\text{PM}_{2.5}$ 、 CO 、 O_3 仪器的增配,全面形成空气质量新标准监测能力。江苏作为第一阶段实施新标准的省份,此次按照国家对长三角地区率先统一发布 $\text{PM}_{2.5}$ 监测信息的要求,联手江浙沪同步率先发布空气质量新标准监测信息,发布时间和发布内容相对统一,表现形式更为直观,目的是早日让百姓了解到与自身感受更为一致的空气质量信息,同时也意味着区域空气联防联控上有了更好的支撑和基础。

(摘自江苏环保网)