

# LC-MS/MS 测定环境水体中的丙烯酰胺

## LCMSMS-997

**摘要：** 本文使用岛津液相色谱三重四极杆质谱仪，参考生态环境标准《水质 丙烯酰胺的测定 高效液相色谱 - 三重四极杆质谱法》征求意见稿，建立了环境水中丙烯酰胺的测定方法。水样过滤后即可上机，采用内标法定量。方法验证结果表明：在考察的线性范围内，其相关系数为 0.9999，线性良好；高中低标准溶液重复进 6 次，保留时间和峰面积相对标准偏差 RSD% 分别在 0.02~0.09%、0.91~0.99% 之间，仪器精密度高，加标回收率在 108.6~114.0% 之间，方法准确可靠。该方法可为环境水中丙烯酰胺检测提供良好参考。

**关键词：** 三重四极杆液质联用仪 丙烯酰胺 环境水

### 技术特点：

- ❖ LCMS-TQ RX 系列离子源 CoreSpray 技术，使雾化气流更稳定，提高仪器重复性；
- ❖ 通过系统优化质谱参数，提升丙烯酰胺响应，灵敏度远高于标准检测限 0.02 ng/mL 的要求。

丙烯酰胺 (Acrylamide) 是聚丙烯酰胺的单体，是一种用途广泛的重要有机化工原料，以丙烯酰胺为单体合成的产品中，聚丙烯酰胺具有较好的稳定、絮凝作用，在污水处理、石油开采、造纸工业等行业都有十分广泛的应用，由于丙烯酰胺具有很强的水溶性，人类生产、生活中排放的丙烯酰胺可直接进入河流湖泊，或淋溶进入地下水并在水体中进行富集。

研究表明，丙烯酰胺水溶性强，可通过皮肤、黏膜、呼吸道和胃肠道等进入体内具有遗传毒性、免疫毒性、神经毒性、生殖毒性、致癌性，国际癌

症研究机构 (IAF) 于 1994 年将其定为二类致癌物，并被列入 REACH 法规第二批高关注度物质之一。2017 年 10 月 27 日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布致癌物清单：丙烯酰胺在 2A 类致癌物中。因此，建立环境水体中的丙烯酰胺有重要的实际意义。

本文使用岛津 LCMS-8050RX，参考生态环境标准《水质 丙烯酰胺的测定 高效液相色谱 - 三重四极杆质谱法》征求意见稿，建立了环境水中丙烯酰胺的测定方法。该方法灵敏度高，准确性好，可以为环境水中丙烯酰胺检测提供良好参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津超高效液相色谱仪 LC-40 与三重四极杆质谱仪 LCMS-8050RX 联用系统。具体配置为：

系统控制器：	CBM-40	输液泵：	LC-40B X3
柱温箱：	CTO-40C	自动进样器：	SIL-40C X3
检测器：	LCMS-8050RX	色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.128

### 1.2 分析条件

液相色谱条件

色谱柱：Shim-pack GIST-HP C18-AQ 柱 (100 mm x 2.1 mm I.D., 1.9 μm) (P/N 227-30807-02); 岛津 (上海) 实验器材有限公司

流动相：A-0.1% 甲酸水溶液; B- 甲醇

流速：0.3 mL/min 柱温：40°C

进样体积：10 μL

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 2%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time (min)	Module	Command	Value
2.00	Pump	B.Conc	2
2.10	Pump	B.Conc	95
3.00	Pump	B.Conc	95
3.10	Pump	B.Conc	2
6.00	Control	Stop	

质谱条件

离子化模式：	ESI+	接口温度：	350℃
接口电压：	0.3 kV	D L 温度：	150℃
雾化气流速：	氮气 3.0 L/min	加热块温度：	400℃
加热气流速：	空气 10 L/min	喷雾针位置：	+3 位
干燥气流速：	氮气 10 L/min	扫描模式：	多反应监测 (MRM)
碰撞气：	氙气 230 kPa	MRM 参数：	见表 2

表 2 MRM 参数

序号	名称	CAS 号	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bais (V)	CE (V)	Q3 Pre Bais (V)
1	丙烯酰胺	79-06-1	71.80	55.10	-29	-14	-21
				44.20	-26	-25	-18
2	丙烯酰胺 -D3	122775-19-3	74.80	58.10	-30	-13	-22
				44.10	-13	-25	-15

\* 代表定量离子对。

### 1.3 样品前处理方法

取 10 mL 水样于 15 mL 离心管中，加入 100 μL 的 100 ng/mL 内标工作液，涡旋混匀，过滤后供液相色谱 - 串联质谱测定。

### 1.4 校准曲线的制备

取丙烯酰胺标准溶液，使用超纯水逐级稀释获得校准曲线标准溶液，溶液浓度依次为 0.05、0.1、0.5、1、2、5、10、20 ng/mL，再按照 100: 1 加入 100 ng/mL 内标工作液，混匀后供液相色谱 - 串联质谱测定。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 MRM 色谱图

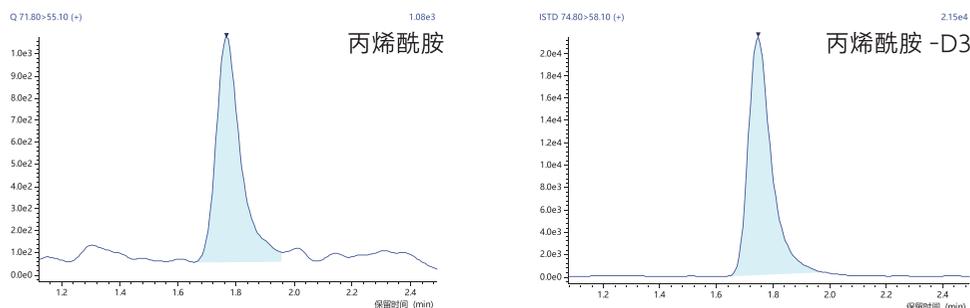


图 1 标准曲线最低点 MRM 色谱图

## 2.2 校准曲线

将上述混合标准系列工作溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，使用内法定量。以浓度比为横坐标，峰面积比值为纵坐标，绘制校准曲线如图 2 所示，丙烯酰胺线性相关系数 R 为 0.9999，线性良好。以 0.05 ng/mL 环境水样加标溶液重复进 7 次，采用  $MDL=t(n-1,0.99) * S$  计算方法检出限为 0.008 ng/mL，其中  $t(n-1,0.99)$  为自由度为 n-1，置信度为 99% 时的 t 分布，S 为 7 次平均测定的标准偏差，远低于征求意见稿 0.02 ng/mL 的方法检出限的要求。

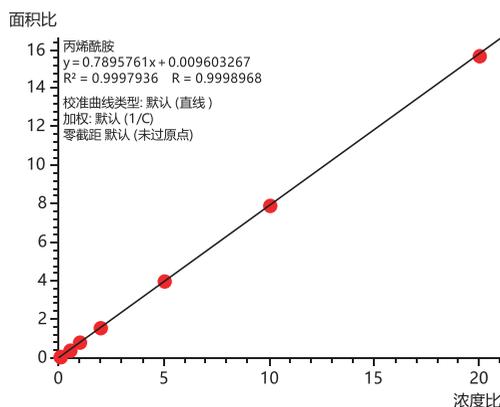


图 2 校准曲线结果

## 2.3 精密度实验

分别取 0.1、1、10 ng/mL 丙烯酰胺标准溶液，重复分析 6 次，保留时间重复性相对标准偏差 RSD% 在 0.02~0.09% 之间，峰面积重复性在 0.91~0.99% 之间，仪器精密度良好，并将 LCMS-TQ RX 系列仪器与岛津旧型 LC-MS/MS 的数的重复性数据对比；说明 LCMS-8050RX 离子源的 CoreSpray 技术，雾化气更加稳定，大大提高了仪器稳定性。具体数据见表 3 和图 3。

表 3 LCMS-TQ RX 液质质丙烯酰胺保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

化合物	RSD% (0.1 ng/mL)		RSD% (1 ng/mL)		RSD% (10 ng/mL)	
	R.T	Area	R.T	Area	R.T	Area
丙烯酰胺	0.09	0.91	0.06	0.96	0.02	0.99

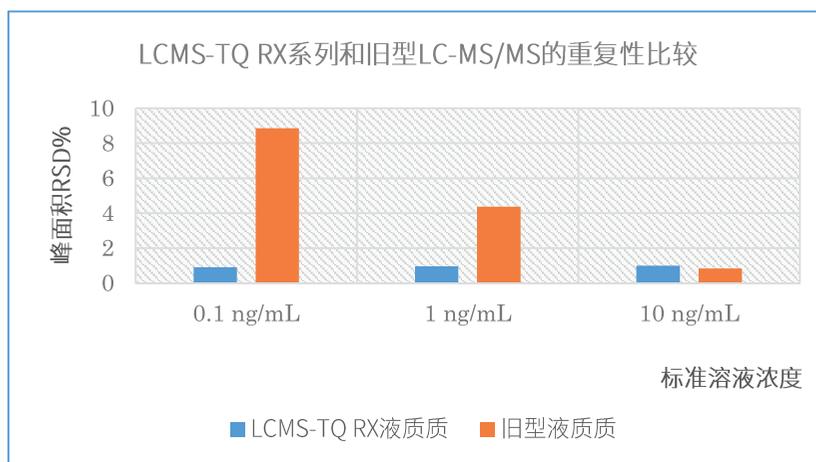


图 3 LCMS-TQ RX 液质质和旧型液质质重复性比较

## 2.4 样品和加标回收测试

按照 1.2 中的分析条件和 1.3 中前处理方法对环境水样进行分析和加标回收测试，结果如表 4 所示。分别进行 0.1、2、10 ng/mL 的加标回收测试，每个条件重复 3 次，回收率在 108.6~114.0% 之间，重复性在 0.59~5.34% 之间，说明该方法准确性良好。

表 4 样品和加标回收测试结果 (n=3)

化合物名称	样品浓度 (ng/mL)	加标浓度 (µg/mL)	回收率 /%	RSD/%
丙烯酰胺	0.02	0.1	114.0	5.34
		2	109.4	1.62
		10	108.6	0.59

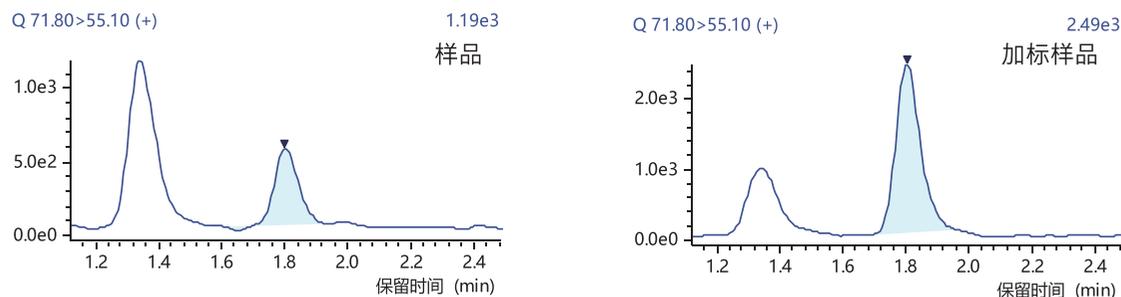


图 4 样品及加标样品色谱图

## ■ 结论

本文参考生态环境标准《水质 丙烯酰胺的测定 高效液相色谱 - 三重四极杆质谱法》征求意见稿，建立了环境中丙烯酰胺的测定方法。方法验证结果表明：在考察的线性范围内，线性良好，高中低标准溶液重复进 6 次，仪器重复性良好，加标回收率在 108.6~114.0% 之间，方法准确可靠。该方法可为水中丙烯酰胺的检测提供良好的参考。

岛津应用云

