

# LCMSMS 法测定生活饮用水中的丙烯酰胺

## LCMSMS-452

**摘要：** 本文利用岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质联用系统建立了生活饮用水中丙烯酰胺含量测定的方法。该方法采用内标法定量，在 2~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，丙烯酰胺线性相关系数为 0.9999，仪器检出限可低至 0.03  $\mu\text{g/L}$ ；按照《生活饮用水卫生监测水质质标》标准上的前处理方法处理水样，并进行加标回收实验，当取样量为 100 mL 时，丙烯酰胺在 0.05~0.25  $\mu\text{g/L}$  三个不同浓度水平样品加标回收率在 94.7~103.0% 之间，平行处理三次的相对标准偏差在 1.54~2.11% 之间。方法准确可靠，灵敏度高，可用于实际饮用水样的检测。

**关键词：** LCMS-8050 三重四极杆液质联用系统 丙烯酰胺 生活饮用水

丙烯酰胺 (Acrylamide) 是聚丙烯酰胺的单体。聚丙烯酰胺用作絮凝剂，在饮用水的处理中有助于水的澄清。丙烯酰胺已被国家癌症中心 (IARC) 列为 II A 类致癌物，急性毒性试验证明丙烯酰胺有神经毒性、生殖、发育毒性。世界卫生组织规定饮用水中的丙烯酰胺最高限量不超过 0.5  $\mu\text{g/L}$ 。自来水源受到丙烯酰胺的污染已是一个很突出的问题，可能会给人类健康带来极大危害。

此前生活饮用水中丙烯酰胺的检测参照 GB 5750.8-2006《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》，采用 GC-ECD 法检测；该方法检测限为 0.5  $\mu\text{g/L}$ ，仅

能正好符合丙烯酰胺限值以上含量的测定，灵敏度不足，且测定结果容易受水中余氯的影响。2018 年，国家疾控中心开始修订《生活饮用水卫生标准》，其中丙烯酰胺的最新检测方法由 GC 法更新为 LCMSMS 法，灵敏度得到较大提升，且受基质干扰影响也显著减小。预计新版生活饮用水卫生标准将于 2020 年起正式实施。

本文采用岛津三重四极杆液质联用仪 LCMS-8050，建立了生活饮用水中丙烯酰胺的检测方法，供相关检测人员参考。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 LCMS-8050 三重四极杆液质谱联用系统。具体配置为 LC-30AD $\times$ 2 输液泵，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-20AC 柱温箱，FCV-20AH 流路切换阀，CBM-20A 系统控制器，LCMS-8050 三重四极杆质谱仪，LabSolutions Ver. 5.97 色谱工作站。

### 1.2 分析条件

液相色谱条件：

色谱柱：Shim pack GIST C<sub>18</sub> 柱 (100 mm  $\times$  2.1 mm I.D., 2  $\mu\text{m}$ )

流动相：A 相 -0.1% 甲酸水；B 相 - 乙腈

流速：0.2 mL/min

柱温：30 $^{\circ}\text{C}$

进样量：20  $\mu\text{L}$

洗脱方式：等度洗脱，B 相浓度为 10%。

LCMS-8050 质谱条件：

离子源：ESI(+)

雾化气流速：3 L/min

DL 温度：250 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$

MRM 参数：见表 1

接口电压：4.0 kV

加热模块温度：400 $^{\circ}\text{C}$

扫描模式：多反应监测 (MRM)

干燥气流速：10.0 L/min

表 1 MRM 参数

No.	名称	CAS	前体离子	产物离子	Q1 Pre Bias(V)	CE(V)	Q3 Pre Bias(V)
1	丙烯酰胺	79-06-1	72.1	55.0*	-12	-13	-22
				44.0	-12	-19	-20
2	丙烯酰胺 -d3	122775-19-3	75.0	58.0*	-26	-15	-23

注：\* 表示定量离子

### 1.3 标准溶液的配制

分别准确称取 10 mg 丙烯酰胺和 1 mg 丙烯酰胺 -d3 内标，用甲醇溶解并定容至 10 mL 容量瓶中，配成 1000 mg/L 丙烯酰胺标准储备溶液和 100 mg/L 丙烯酰胺 -d3 内标标准储备液。

将上述标准储备液逐级稀释，以 0.1% 甲酸为溶剂，并加入一定量内标工作液，配制成浓度为 2.0、5.0、10.0、20.0 和 50.0  $\mu\text{g/L}$  的标准曲线工作溶液，内标浓度为 5  $\mu\text{g/L}$ 。

### 1.4 样品前处理方法

将活性炭固相萃取小柱，先用 5 mL 甲醇、5 mL 水进行活化；取水样 100 mL，加入 100  $\mu\text{g/L}$  丙烯酰胺 -d3 内标溶液 50  $\mu\text{L}$ ，混匀，以约 5 mL/min 的流速通过固相萃取柱，氮气吹干萃取柱，用 10 mL 甲醇洗脱，洗脱液在 40 $^{\circ}\text{C}$  下用氮气吹至近干，用 1.0 mL 水溶解，过 0.22  $\mu\text{m}$  水相滤膜后上机测定。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准品 MRM 色谱图

按照 1.3 配制 2  $\mu\text{g/L}$  丙烯酰胺标准溶液，含 5.0  $\mu\text{g/L}$  丙烯酰胺 -d3 内标，所得色谱图如图 1 所示。

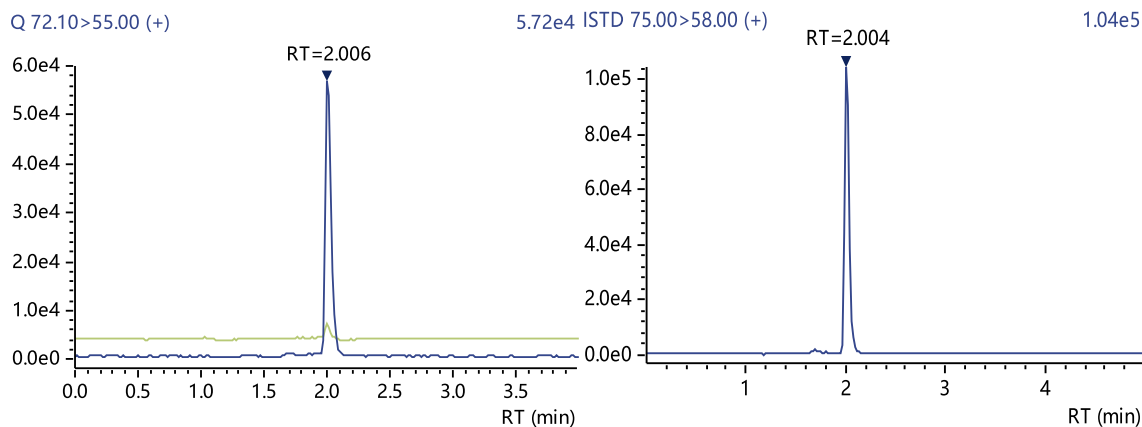


图 1 丙烯酰胺 MRM 色谱图 (2  $\mu\text{g/L}$ , 左图) 和丙烯酰胺 -d3MRM 色谱图 (5  $\mu\text{g/L}$ , 右图)

### 2.2 线性范围与检测限

按照 1.3 配制成各浓度标准溶液，以丙烯酰胺和丙烯酰胺 -d3 内标浓度的比值为横坐标，丙烯酰胺峰面积和丙烯酰胺 -d3 内标的峰面积比值为纵坐标，以内标法绘制标准曲线，所得校准曲线线性关系良好，线性相关系数为 0.999，准确度在 96.2%-101.9% 之间。曲线结果如图 2 和表 2 所示。以 2  $\mu\text{g/L}$  标准溶液的 S/N，推算出仪器的检出限，结果见表 2。

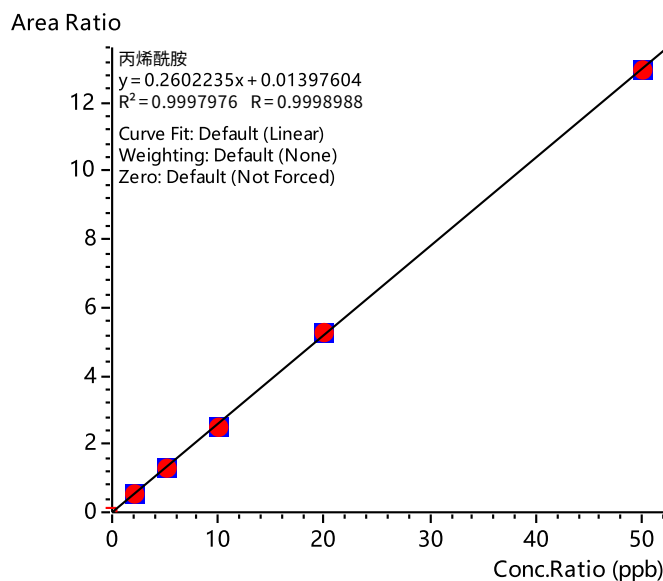


图 2 丙烯酰胺标准曲线图

表 2 丙烯酰胺标准曲线与检测限

化合物	线性范围 (μg/L)	相关系数 r	准确度 (%)	检出限 μg/L
丙烯酰胺	2-50	0.9999	96.2~101.9	0.03

### 2.3 准确度与精密度

取就近生活饮用水源，按照 1.4 前处理方法进行实验，得出该水中丙烯酰胺的大致含量，水样中丙烯酰胺 MRM 色谱图见图 3；向该水中添加丙烯酰胺标准溶液，并按照 1.4 方法进行前处理，每个浓度水平重复 3 次实验，每份样品重复两次进样，得出加标回收结果、方法的重现性和重复进样的保留时间重复性，结果见表 3。结果表明，当取样量为 100 mL、样品中丙烯酰胺添加浓度为 0.05 ~0.25 μg/L 时，加标回收率为 94.7%~103.0%，相对标准偏差为 1.54%~2.11%，保留时间重复性为 0.27%。

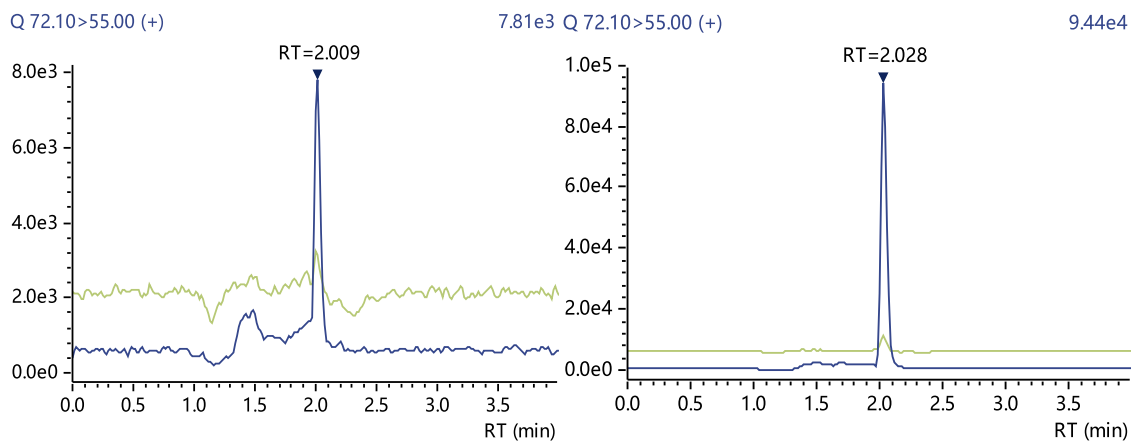


图 3 饮用水样品 MRM 色谱图（左）和加标回收 MRM 色谱图（右）

表 3 加标回收考察结果 (n=3)

序号	样品浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	添加浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	RSD, %	
				保留时间 (n=18)	回收率
1		0.05	94.7		2.04
2	0.0045	0.10	102.4	0.27	2.11
3		0.25	103.0		1.54

## ■ 结论

本实验建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 和三重四极杆质谱仪 LCMS-8050 联用测定生活饮用水中丙烯酰胺含量的方法，方法采用内标法定量，在 2~50  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内，线性相关系数为 0.9999，仪器检出限为 0.03  $\mu\text{g/L}$ ；按照标准规定的前处理方法，在 100 mL 水样中添加 0.05~0.25  $\mu\text{g/L}$  水平的丙烯酰胺并进行加标测试，加标回收率为 94.7%~103.0%，相对标准偏差 (RSD) 为 1.54%~2.11%，重复进样保留时间 RSD 为 0.27%；上述参数完全符合《生活饮用水卫生监测水质质标》中的规定。该方法简单、快速、灵敏度高，可以用于生活饮用水中丙烯酰胺的含量测定。

岛津应用云

