

# 生活饮用水中丙烯酰胺残留量的测定

应用及技术服务部

**摘要:** **目的** 参照新版 GB/T 5750.8 建立生活饮用水中丙烯酰胺残留量的检测方法。**方法** 100mL 水样经活性炭固相萃取柱 Cleanert ACA 净化和富集, 洗脱液浓缩, 定容和过滤后, 采用 Luna Omega Palor C18 色谱柱进行分离, 液相串联质谱在+ESI 模式下采用 MRM 进行分析, 同位素内标法定量。**结果** 丙烯酰胺在水样中最低检出限 0.02 µg/L, 标曲浓度在 0~50 µg/L 间, 线性相关系数  $R^2 > 0.998$ , 目标物在 0.02 µg/L、0.1 µg/L、0.5 µg/L 三个加标水平下回收率为 90%~108%, 相对标准偏差均在 5% 内。**结论** 该方法灵敏度高、准确度高, 重复性好, 可自动富集大体积水样, 满足方法中丙烯酰胺最低残留限量的检测。

**关键词:** 丙烯酰胺; Cleanert ACA; Luna Omega Palor C18; LC-MS/MS; 同位素内标

## 一、背景

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, 急性毒性实验证明丙烯酰胺有神经毒性、生育、发育毒性, 可导致遗传物质的改变和癌症的发生。世界卫生组织规定饮用水中的丙烯酰胺最高限量不得超过 0.5 µg/L。自然水源受到丙烯酰胺的污染问题已是一个很突出的问题。这些饮用水及其水源水中存在的丙烯酰胺可能会通过饮用水摄入被人体吸收, 给健康带来极大的危害。为了评价丙烯酰胺对水生态环境和饮用水源的影响, 建立一种快速、有效且高灵敏度的方法进行定量分析饮用水及其水源样品中丙烯酰胺残留是必然要求。

## 二、化合物信息

表 1. 化合物信息

中文名称	英文名称	CAS 号	分子式	分子量
丙烯酰胺	Acrylamide	79-06-1	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO	71.08
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -丙烯酰胺	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -Acrylamide	287399-26-2	<sup>13</sup> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO	74.06

### 三、实验部分

#### 3.1 仪器、试剂与材料

##### 3.1.1 主要仪器设备

液相色谱串联质谱仪（AB SCIEX Triple Quad™3500），配有电喷雾离子源（ESI）；

大体积上样固相萃取装置（Agela MULTI-SPE M08）；

氮吹浓缩仪（Agela Cleanert V96）。

##### 3.1.2 试剂材料

活性炭固相萃取柱：Cleanert ACA，500 mg/6mL，P/N:ACA5006；

微孔滤膜：0.22 μm 水系滤膜；

实验用水、甲醇、甲酸均为色谱级。

##### 3.1.3 样品

纯净水样作为空白样品，备用。

##### 3.1.4 标准品

丙烯酰胺、<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酰胺单标溶液（100 mg/L）外购，避光-18 °C保存；

丙烯酰胺、<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酰胺中间溶液（1 mg/L）由原液稀释而成，避光 4 °C保存；

丙烯酰胺、<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酰胺工作溶液（100 μg/L）现用现配。

#### 3.2 样品前处理方法

活化：活性炭固相萃取柱使用前依次用 5 mL 甲醇、5 mL 水活化；

富集：取备用水样 100 mL，加入 50 μL 浓度为 100 μg/L <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酰胺内标工作液，混匀，内标物在水中浓度为 0.050 μg/L，水样以约 5 mL/min 速度通过固相萃取柱。

干燥：用氮气吹 2 min，使固相萃取柱干燥；

洗脱：用 10 mL 甲醇洗脱；

洗脱液浓缩：洗脱液在 40 °C 用氮气吹至近干，再用水定容至 1 mL，过 0.22  $\mu\text{m}$  水系滤膜。

### 3.3 仪器检测条件

#### 3.3.1 色谱条件

色谱柱： Luna Omega Palor C18 (3 $\mu\text{m}$   $\times$  100mm, 2.1 $\mu\text{m}$ , 100 $\text{\AA}$ ) ;  
P/N:00D-4760-AN

流动相 A 相：0.1% 甲酸水；

流动相 B 相：甲醇；

流 速：0.35 mL/min；

柱 温：40 °C；

进样量：10  $\mu\text{L}$ ；

梯度程序见表 2：

表2. 梯度条件

时间 (min)	流速 (mL/min)	A (%)	B (%)
0	0.35	90	10
2.0	0.35	20	80
3.5	0.35	20	80
3.6	0.35	90	10
5.0	0.35	90	10

#### 3.3.2 质谱条件

离子源类型：电喷雾离子源 (ESI+)

扫描方式：多反应监测正负离子模式 (MRM)

喷雾针电压：5000 V

离子源温度：450 °C

加热器 (GS1)：50 psi

辅助加热气 (GS2)：50 psi

气帘气 (CUR)：25 psi

碰撞气 (CAD)：9 psi

为获得较好的稳定和灵敏度，各化合物监测离子对的去簇电压（DP）和碰撞电压（CE），目标化合物定量离子对以及内标监测离子对等参数均经过系统优化，优化信息参见表3。

表3. 化合物定性、定量离子和质谱分析参数

化合物	Q1	Q3	DP/V	CE/V
Acrylamide	72	55*	38	15
	72	44	38	26
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -Acrylamide	75	58*	38	15
	75	45	38	26

注：表3中标“\*”为定量离子。

### 3.4 结果与讨论

#### 3.4.1 线性范围

准确吸取丙烯酰胺及 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酰胺内标工作液，以纯水定容，配制丙烯酰胺浓度为 0 μg/L、2 μg/L、5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L，内标浓度为 5 μg/L 的标准线性溶液，以丙烯酰胺峰面积与内标峰面积的比值为纵坐标，丙烯酰胺浓度为横坐标，绘制标准曲线。得到  $y=0.16921x+0.03020$  ( $R^2=0.9983$ ) 的线性回归方程，线性良好。

#### 3.4.2 方法精密度与准确度

根据《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2022）中对丙烯酰胺的限量要求不得超过 0.0005mg/L，本实验分别选择为 0.02、0.1、0.5 μg/L 三个梯度进行加标测定，每组添加浓度平行测定 6 次，计算回收率与精密度结果，由表 4 可得，丙烯酰胺添加浓度的回收率均在 90%~108%之内，相对标准偏差 RSD 小于 5%；同位素内标 <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-丙烯酰胺回收稳定；本实验色谱图见图 1、2。

表 4. 加标回收实验结果

化合物	理论加标浓度 (μg/L)	平均检测结果 (μg/L)	回收率%	RSD%
Acrylamide	0.02	0.0206	103.2	4.3
	0.1	0.1068	106.8	1.9
	0.5	0.4643	92.9	2.5

### 3.5 实验谱图

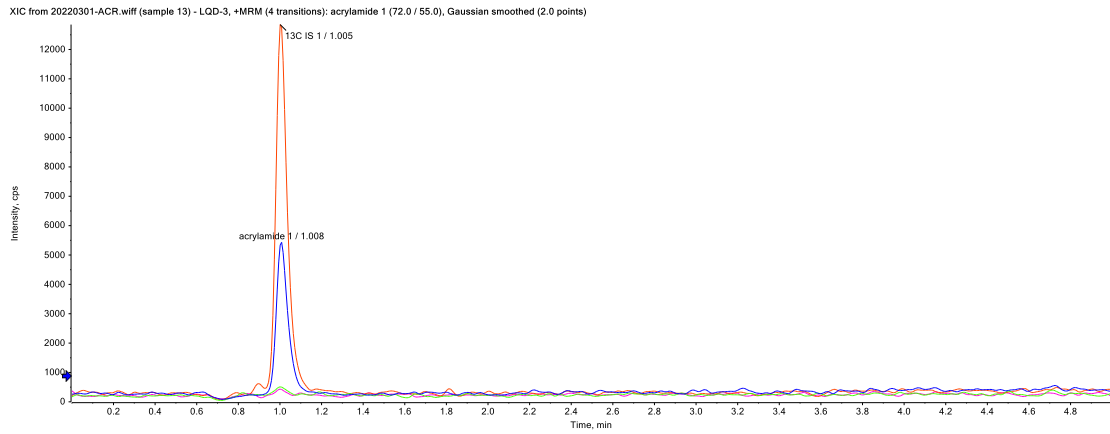


图 1. 浓度为 0.02  $\mu\text{g/L}$  加标总 XIC 色谱图

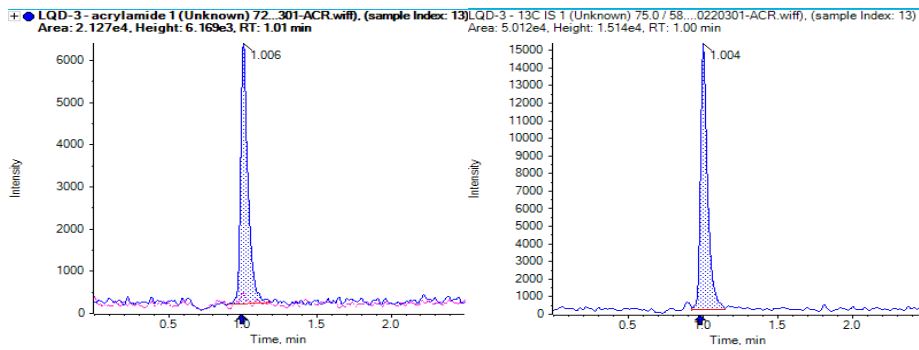


图 2. 加标浓度为 0.02  $\mu\text{g/L}$  丙烯酰胺及其内标提取色谱图

#### 四、结论

本文重现了新版 GB/T 5750.8 生活饮用水中丙烯酰胺残留量的测定。使用 MULTI-SPE M08 大体积上样固相萃取装置搭配 Cleanert ACA 活性炭固相萃取小柱对水样进行净化和富集，液相色谱串联质谱同位素内标法检测。实验中线性良好，平行性稳定，最低检出限为 0.02  $\mu\text{g/L}$ ，三水平添加回收率在 90%~108% 之间，RSD 值均小于 5%，能够满足标准检测方法要求。