

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.16.025

响应面法优化在线SPE/UPLC/MS测定水中丙烯酰胺

张 晨, 余娇娇, 刘 磊, 吴 健, 徐 进, 王奕岚
(芜湖华衍水务有限公司, 安徽 芜湖 241000)

摘 要: 基于响应面法优化在线固相萃取/超高效液相色谱/质谱法检测饮用水中丙烯酰胺的新方法,通过萃取优化、质谱条件优化确定最佳检测条件,并进行了方法技术指标评价。结果表明,当固相萃取柱为HLB柱、富集流动相为0.5%氨水溶液、洗脱液为0.1%甲酸溶液和95%甲醇溶液时,萃取回收率最高,达到80.2%。单因素实验和响应面曲线拟合表明:当离子源毛细管电压为0.57 kV、离子源温度为110.17 °C、锥孔电压为29.10 kV、脱溶剂气温度为613.42 °C时,仪器灵敏度达到4.83E6。基于最优条件下得出的方法检出限为0.002 9 μg/L,检测限为0.012 μg/L,方法平均回收率为100.38%,相对标准偏差为0.19%,相较于国标方法,具有预处理时间短、测定精密度高等优点。

关键词: 饮用水; 丙烯酰胺; 响应面; 在线固相萃取; 质谱

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)16-0147-08

Optimization of Online Solid-phase Extraction/Ultra Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry for Determination of Acrylamide in Drinking Water Using Response Surface Methodology

ZHANG Chen, YU Jiao-jiao, LIU Lei, WU Jian, XU Jin, WANG Yi-lan
(Hua Yan Water Co. Ltd., Wuhu 241000, China)

Abstract: This paper developed a new method for the detection of acrylamide in drinking water based on online solid-phase extraction-ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry optimized by response surface methodology. The optimal detection conditions were determined by extraction optimization and mass spectrometry optimization, and the technical indicators of the method were evaluated. When the solid-phase extraction column was HLB column, the enrichment mobile phase was 0.5% ammonia solution and the eluent was 0.1% formic acid solution and 95% methanol solution, the extraction recovery rate reached the highest of 80.2%. The single factor experiment and response surface curve fitting showed that the sensitivity of the instrument reached 4.83E6 when the ion source capillary voltage was 0.57 kV, the ion source temperature was 110.17 °C, the cone hole voltage was 29.10 kV and the desolvation gas temperature was 613.42 °C. Based on the optimal conditions, the detection limit was 0.002 9 μg/L, the limit of detection was 0.012 μg/L, the average recovery rate was 100.38%, and the relative standard deviation was 0.19%. Compared with the national standard method, this method has the advantages of short pretreatment time and high precision.

Key words: drinking water; acrylamide; response surface; online solid-phase extraction; mass spectrometry

通信作者: 王奕岚 E-mail: wang.yilan@huayanwater.com

丙烯酰胺(C_3H_5NO)是一种常见有机合成和高分子材料的原材料,对人体有显著的神经毒性,被国际癌症机构列为2A类致癌物^[1],其聚合物广泛应用于水处理、印刷工业、石油工业和玻璃纤维工业等行业。在制水工艺中聚丙烯酰胺常作为饮用水絮凝过程的助凝剂,虽然聚丙烯酰胺无毒,但实际制造过程中其聚合反应不完全,残留的单体会进入水中,因此,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定丙烯酰胺单体限值为0.5 $\mu g/L$ 。

目前,《生活饮用水标准检测方法 有机物指标》(GB/T 5750.8—2006)中规定丙烯酰胺的检测方法为气相色谱法,由于丙烯酰胺极易溶于水,无法对其直接定量,故将丙烯酰胺与新生溴进行加成反应,使丙烯酰胺转化为 α,β -二溴丙酰胺,通过测定 α,β -二溴丙酰胺间接测定丙烯酰胺的含量。该方法的预处理阶段包括溴化衍生、手动萃取、净化干燥、氮吹浓缩,用到大量乙酸乙酯等有机溶剂,会对实验人员和环境产生影响,且操作过程复杂繁琐,容易出现丙烯酰胺衍生不完全造成检测误差的现象。其他文献报道检测水中丙烯酰胺的方法有高效液相色谱法^[2-3]、高效液相色谱-质谱联用法^[4-5]、超声提取-气相色谱-质谱法^[6],这些方法的检测限范围为0.005~1.0 $\mu g/L$ 不等,原因在于各实验室预处理过程中所使用的洗脱剂、萃取剂不同,人员操作存在系统误差,不利于在实验室大规模推广使用。

在线固相萃取是一种离线SPE萃取柱的全自动在线模式^[7],该系统仅需微量的有机溶剂即可将原本复杂冗长的预处理过程大幅简化,具有回收率高、省时省材、环境友好等优点。本研究将在线固相萃取(SPE)与超高效液相色谱-质谱仪联用,开发检测饮用水中丙烯酰胺的新方法,先通过优化SPE萃取柱、洗脱剂、流动相的选择,提高萃取回收率,再选取质谱条件中的离子源温度、离子源电压、锥孔电压、脱溶剂气温度作为仪器灵敏度影响因素,进行单因素实验,绘制响应面曲线,得出最佳检测条件。在最佳检测条件下预处理时间短、回收率高、检出限低、精密度和准确度良好,满足饮用水中丙烯酰胺的测定要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

在线固相萃取仪(美国Waters公司,C2V-360-

CTC);超高效液相色谱仪(美国Waters公司);质谱联用仪(美国Waters公司,TQ-S);液体自动进样装置(美国Waters公司,2777C);氮气发生器(东宇电机股份有限公司,TJ30-97S);C8、C18、HLB固相萃取柱(美国Waters公司,20 μm);HSS T3色谱柱(美国Waters公司,1.8 μm);移液器(Eppendorf research,20~200 μL ,100~1 000 μL)。

100 mg/L甲醇中丙烯酰胺标准物质(北京迪科马科技有限公司);内标物为1 000 mg/L甲醇中 $^{13}C_3$ -丙烯酰胺标准溶液(First standard);甲醇(质谱纯,Fisher Scientific);甲酸(质谱纯,Fisher Scientific);乙腈(质谱纯,Fisher Scientific);氨水(质谱纯,Fisher Scientific);蒸馏水(屈臣氏);醋酸铵(质谱纯,Sigma Aldrich);磷酸(质谱纯,Supelco)。

1.0 mg/L丙烯酰胺标准中间液:取1.0 mL的100 mg/L丙烯酰胺标准物质至100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度。

10 $\mu g/L$ 丙烯酰胺标准使用液:取1.0 mL的1.0 mg/L丙烯酰胺标准中间液至100 mL容量瓶中,用纯水定容至刻度。

10 mg/L $^{13}C_3$ -丙烯酰胺标准内标中间液:取1.0 mL的1 000 mg/L $^{13}C_3$ -丙烯酰胺标准物质至100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度。

100 $\mu g/L$ $^{13}C_3$ -丙烯酰胺标准内标使用液:取1.0 mL的10 mg/L丙烯酰胺标准内标中间液至100 mL容量瓶中,用甲醇定容至刻度。

1.2 实验方法

1.2.1 液相色谱条件

色谱柱:HSS T3(2.1 mm \times 50 mm);柱温:35.0 $^{\circ}C$;富集流动相:0.1%甲酸水溶液;洗脱流动相:乙腈;流动相流速:0.35 mL/min。

1.2.2 在线固相萃取条件

萃取温度:30.0 $^{\circ}C$;萃取时间:4.0 min;进样量:5.0 mL;洗脱剂:0.1%甲酸溶液和95%甲醇溶液。

① 固相萃取柱选择。为提高丙烯酰胺在SPE柱上的富集效果,选取C8、C18、HLB三种固相萃取柱,其他条件不变(富集流动相为0.5%醋酸铵溶液),对浓度为1.0 $\mu g/L$ 的丙烯酰胺标准液进样,计算回收率,确定最佳萃取柱。

② 富集流动相选择。在选定最佳萃取柱的基础上,选取0.5%氨水溶液、0.5%醋酸铵溶液、0.5%磷酸溶液三种SPE柱富集流动相,对浓度为

1.0 $\mu\text{g/L}$ 的丙烯酰胺标准液进样,计算回收率,确定最佳富集流动相。

1.2.3 质谱条件

离子源:ESI源;脱溶剂气:氮气(99.99%);碰撞气:高纯氩(99.99%);四极杆温度:150 $^{\circ}\text{C}$;锥孔扫描气流:150 L/h;脱溶剂气流:900 L/h;扫描模式:多反应离子监测(MRM);离子模式:正离子模式;目标物质扫描母离子: $m/z=72$;定量离子: $m/z=55, 27$;内标物质扫描母离子: $m/z=75$;定量离子: $m/z=58$;溶剂延迟时间:1 min。

① 离子源电压选择。为提高仪器灵敏度,将离子源电压分别设置成0.2、0.6、1.0、1.4 kV,并保持离子源温度为80 $^{\circ}\text{C}$,锥孔电压为5 V,脱溶剂气温度为400 $^{\circ}\text{C}$ 。将浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 的丙烯酰胺标准液直接质谱进样,记录仪器响应值,重复三次取平均值,确定最佳离子源电压。

② 离子源温度选择。在选定的最佳离子源毛细管电压条件下分别设置四种离子源温度:80、100、120、140 $^{\circ}\text{C}$,并保持锥孔电压为5 V,脱溶剂气温度为400 $^{\circ}\text{C}$ 。将浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 的丙烯酰胺标准液直接质谱进样,记录仪器响应值,重复三次取平均值,确定最佳离子源温度。

③ 锥孔电压选择。在选定的最佳离子源毛细管电压、离子源温度条件下分别设置四种锥孔电压:5、15、25、35 V,并保持脱溶剂气温度为400 $^{\circ}\text{C}$ 。将浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 的丙烯酰胺标准液直接质谱进样,记录仪器响应值,重复三次取平均值,确定最佳锥孔电压。

④ 脱溶剂气温度选择。在选定的最佳离子源毛细管电压、离子源温度、锥孔电压条件下分别设置四种脱溶剂气温度:400、500、600、700 $^{\circ}\text{C}$ 。将浓度为1.0 $\mu\text{g/L}$ 的丙烯酰胺标准液直接质谱进样,记录仪器响应值,重复三次取平均值,确定最佳脱溶剂气温度。

1.2.4 标准曲线绘制

以纯水为溶剂,分别将10 $\mu\text{g/L}$ 丙烯酰胺标准使用液稀释为10 mL的0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g/L}$ 梯度校正标样,再加入0.1 mL $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺标准内标使用液,进样检测并绘制标准工作曲线,得出线性方程和相关系数。

1.2.5 方法技术指标

使用8组纯水空白加标进行平行加标实验,计

算本方法的检出限、检测限、准确度和精密度。检出限根据美国标准EPA SW—846中规定的方法进行计算,以四倍的检出限作为方法的检测限,方法的准确度和精密度分别通过平均加标回收率和相对标准偏差(RSD)评价。

1.2.6 实际水样检测

对地表水水样中的丙烯酰胺进行检测,将20 mL长江源水水样经0.45 μm PVDF滤膜过滤,取10 mL过滤水样加入0.1 mL $^{13}\text{C}_3$ -丙烯酰胺标准内标使用液后检测。

水样加标:分别加入三组0.2、2.0 $\mu\text{g/L}$ 标准水样,计算加标回收率和RSD。

2 结果与讨论

2.1 在线固相萃取条件优化

2.1.1 萃取柱的选择

由于丙烯酰胺在天然水体中含量较低,因此需富集后再进行检测。探究在线固相萃取系统中C8柱、C18柱、HLB柱对丙烯酰胺的富集效果。

实验结果表明,C8柱、C18柱对丙烯酰胺的富集效果较差,回收率分别为19.8%和5.6%,而HLB柱回收率达到62.5%。这是由于丙烯酰胺为极性亲水小分子化合物^[8],C8和C18柱均为弱极性柱,对其保留能力较弱,而极性HLB柱采用改性聚苯乙烯-二乙烯苯作为基质,适用于亲水性化合物的萃取。有研究者曾使用HLB柱与阳离子交换柱MCX联用对土豆片中的丙烯酰胺进行纯化,回收率达到98%^[9]。因此本研究选用HLB柱作为固相萃取柱。

2.1.2 富集流动相的选择

考察了不同流动相对丙烯酰胺在SPE柱上的富集效果,包括0.5%氨水溶液、0.5%醋酸铵溶液、0.5%磷酸溶液。

实验结果表明,0.5%氨水溶液对丙烯酰胺的保留最好,回收率达到80.2%,0.5%醋酸铵溶液其次,回收率为46.7%,0.5%磷酸溶液富集率仅有16.9%。这说明碱性环境会提高固相萃取柱对丙烯酰胺的富集效果,增强其保留能力,故选用0.5%氨水溶液作为SPE柱的流动相。SPE柱洗脱剂的选择要考虑到质谱的监测模式及洗脱效果,研究表明洗脱剂中加入少量的水可提高洗脱效果^[10],故本实验选取0.1%甲酸溶液和95%甲醇溶液作为SPE柱的洗脱剂。

2.2 质谱条件优化

2.2.1 离子源电压

当样品进入离子源时,离子源放电使样品液滴带电。不同离子源电压对应的仪器响应值如图1所示。

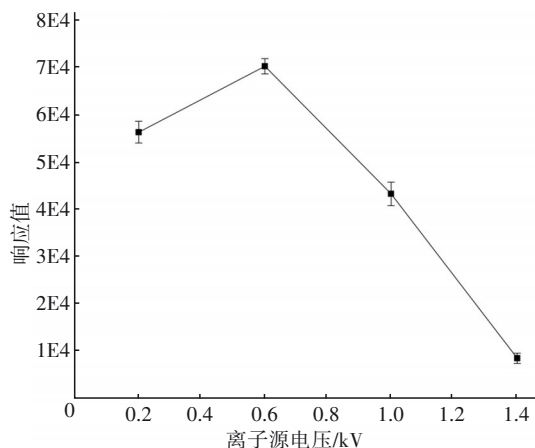


图1 不同离子源电压的仪器响应值

Fig.1 Instrument response values for different ion source voltages

由图1可见,离子源电压由0.2 kV升到0.6 kV时,仪器响应值提高,最高达 $(7.03 \pm 0.16)E4$ 。随着电压的不断增大,响应值不断衰减,推测因为电压的提高,样品分子在高电压的轰击下碎裂成质荷比更小的碎片离子。因此选择0.2、0.6、1.0 kV分别作为优化实验中离子源电压值的低值(-1)、中值(0)、高值(+1)。

2.2.2 离子源温度

合理设置离子源温度有利于加速样品汽化,增大样品受电表面积。不同离子源温度对应的仪器响应值见图2。

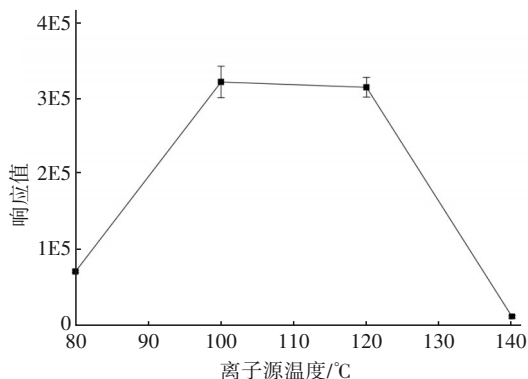


图2 不同离子源温度的仪器响应值

Fig.2 Instrument response values for different ion source temperatures

由图2可见,随着离子源温度提高,仪器响应值先增大后减小,离子源温度为100 °C和120 °C时仪器响应值较好,但当温度达到140 °C时,响应值衰减严重,这是由于温度过高样品分子发生源内裂解现象^[11]。故选择80、100、120 °C分别作为优化实验中离子源温度的低值(-1)、中值(0)、高值(+1)。

2.2.3 锥孔电压

适当提高锥孔电压可以提高离子的稳定性与强度,离子在经过锥孔时速度较慢,相互碰撞几率增强,导致弱电荷吸引产生的一些加合物发生解离,单体强度增加。不同锥孔电压条件下的仪器响应值如图3所示。

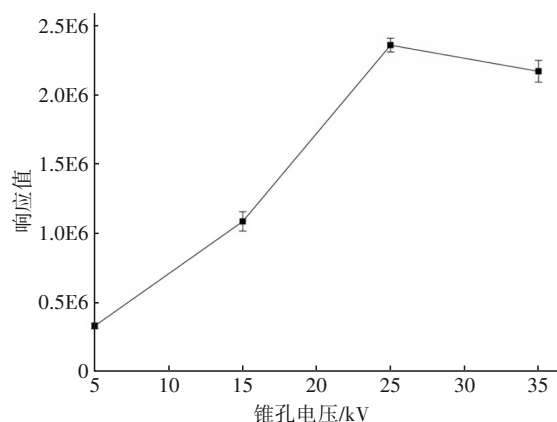


图3 不同锥孔电压的仪器响应值

Fig.3 Instrument response values for different cone hole voltages

由图3可见,锥孔电压由5 kV到25 kV时,仪器响应值不断提高,最高达 $(2.36 \pm 0.05)E6$ 。锥孔电压继续增大,其促进作用达到饱和,可能由于电压过大碎裂成更小质荷比的碎片离子,因此选择15、25、35 kV分别作为优化实验中锥孔电压值的低值(-1)、中值(0)、高值(+1)。

2.2.4 脱溶剂气温度

样品在脱溶剂气的作用下形成带电小液滴,当液滴逐渐变小到一定程度后,液滴表面电荷斥力大于表面张力,随即发生库仑爆炸形成带电离子,进入锥孔,提高脱溶剂气温度有利于促进这一进程。不同脱溶剂气温度条件下对应的仪器响应值见图4。可见,随着脱溶剂气温度提高,仪器响应值不断提高,最高达到 $(4.23 \pm 0.08)E6$,最终达到饱和,因此选择500、600、700 °C分别作为优化实验中脱溶剂气温度的低值(-1)、中值(0)、高值(+1)。

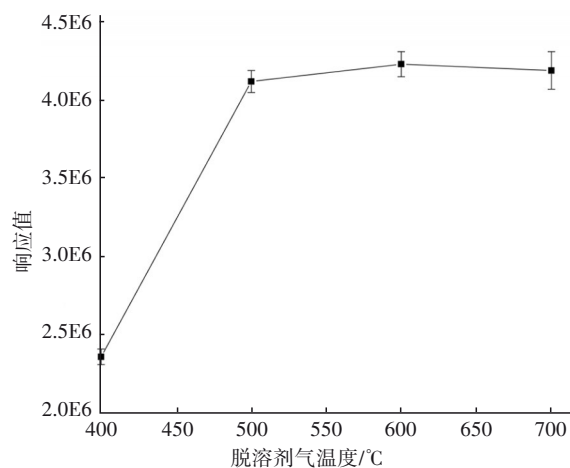


图4 不同脱溶剂气温度的仪器响应值

Fig.4 Instrument response values for different desolvation gas temperatures

2.2.5 响应面优化质谱条件

① 响应面实验因素及水平选择。选择离子源电压、离子源温度、锥孔电压和脱溶剂气温度作为响应面优化实验的影响因素,仪器响应值为指标,设计4因素3水平响应面实验,使用Design-Expert 8.0软件中Box-Behnken模式建立响应面模型,实验的因素及水平如表1所示。

表1 响应面的因素及水平

Tab.1 Factors and levels of response surfaces

因素	水平		
	-1	0	+1
离子源毛细管电压/kV	0.2	0.6	1.0
离子源温度/°C	80	100	120
锥孔电压/kV	15	25	35
脱溶剂气温度/°C	500	600	700

② 响应面实验设计及结果分析。以A(离子源电压)、B(离子源温度)、C(锥孔电压)和D(脱溶剂气温度)为自变量,仪器的响应值为Y(响应值),建立考核因子和响应值之间的数学模型。Box-Behnken Design(BBD)实验结果如表2所示。

若考虑交互效应和二次效应,对表2中的仪器响应值进行多元回归拟合,则得到二次多项回归拟合方程^[12]:

$$Y_{\text{响应值}} = +4.196E6 - 1.625E5A + 1.202E6B + 7.649E5C + 1.775E4D - 1.082E5AB - 1.675E4AC - 2.500AD + 4.4E5BC + 2.925E4BD + E4CD - 1.338E6A^2 - 1.369E6B^2 - 1.21E6C^2 - 1.372E5D^2 \quad (1)$$

表2 BBD实验结果

Tab.2 BBD experimental results

实验编号	A/kV	B/°C	C/kV	D/°C	仪器响应值
1	0.20	80.00	25.00	600.00	6.42E5
2	1.00	80.00	25.00	600.00	5.45E5
3	0.20	120.00	25.00	600.00	2.98E6
4	1.00	120.00	25.00	600.00	2.45E6
5	0.60	100.00	15.00	500.00	1.92E6
6	0.60	100.00	35.00	500.00	4.04E6
7	0.60	100.00	15.00	700.00	1.97E6
8	0.60	100.00	35.00	700.00	4.13E6
9	0.20	100.00	25.00	500.00	3.08E6
10	1.00	100.00	25.00	500.00	2.58E6
11	0.20	100.00	25.00	700.00	3.05E6
12	1.00	100.00	25.00	700.00	2.54E6
13	0.60	80.00	15.00	600.00	3.78E5
14	0.60	120.00	15.00	600.00	1.68E6
15	0.60	80.00	35.00	600.00	8.58E5
16	0.60	120.00	35.00	600.00	3.92E6
17	0.20	100.00	15.00	600.00	9.07E5
18	1.00	100.00	15.00	600.00	7.84E5
19	0.20	100.00	35.00	600.00	2.03E6
20	1.00	100.00	35.00	600.00	1.84E6
21	0.60	80.00	25.00	500.00	9.72E5
22	0.60	120.00	25.00	500.00	3.82E6
23	0.60	80.00	25.00	700.00	9.85E5
24	0.60	120.00	25.00	700.00	3.95E6
25	0.60	100.00	25.00	600.00	4.02E6
26	0.60	100.00	25.00	600.00	4.31E6
27	0.60	100.00	25.00	600.00	3.98E6
28	0.60	100.00	25.00	600.00	4.44E6
29	0.60	100.00	25.00	600.00	4.23E6

对回归模型进行方差分析,结果见表3。可见,模型具有显著性($P < 0.0001$),表明其拟合较好;失拟项不显著($P > 0.05$),表明误差较小。其中,自变量一次项B、C极显著,二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 极显著。通过F值比较各因素对仪器响应值的影响大小,顺序依次为:离子源温度>锥孔电压>离子源电压>脱溶剂气温度。

为了更直观说明各因素及其交互作用对仪器响应值的影响及表征响应曲面函数的性状,将其中两个因素条件保持不变,获得任意两个因素及其交互作用对仪器响应值影响的响应曲面图(见图5),响应曲面图颜色越深,则响应值越高^[13],仪器灵敏度越好。结果表明,离子源温度是影响仪器响应值的重要参数,在合理范围内提高离子源温度,有利于液态样品分子转变为气态离子。在相同离子源

温度下,锥孔电压越大,仪器响应值提高越明显。尤其是离子源电压为 0.6 kV、脱溶剂气温度为 600 °C、离子源温度为 110 °C、锥孔电压为 28 kV 时,曲面颜色最深,仪器响应值最高。此外,离子源毛细管电压对离子源温度和锥孔电压的三维响应面有显著影响,适当提高离子源电压会增加液滴的带

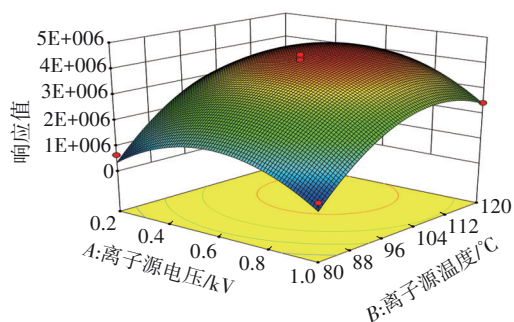
电,利于目标组分离子化。当毛细管电压过大时会造成响应面明显下移,这是由于带电离子碎裂成更小的碎片离子,而一定范围内的离子源温度和锥孔电压提高了这些碎片离子的稳定性和强度,从而使仪器响应值降低。最后,脱溶剂气温度与其他因素之间的交互作用表现不明显,对响应值影响不显著。

表 3 响应面实验的方差及分析结果

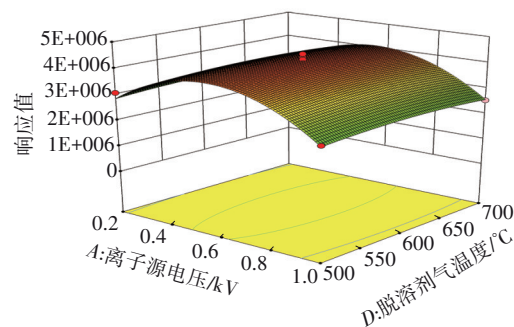
Tab.3 Variance and analysis results of response surface experiments

来源	平方和	Df	均方	F 值	P 值	显著性
模型	5.081E+013	14	3.629E+012	25.21	< 0.000 1	**
A-A	3.169E+011	1	3.169E+011	2.20	0.160 1	
B-B	1.733E+013	1	1.733E+013	120.35	< 0.000 1	**
C-C	7.021E+012	1	7.021E+012	48.77	< 0.000 1	**
D-D	3.781E+009	1	3.781E+009	0.026	0.873 6	
AB	4.687E+010	1	4.687E+010	0.33	0.577 3	
AC	1.122E+009	1	1.122E+009	7.795E-003	0.930 9	
AD	2.500E+007	1	2.500E+007	1.736E-004	0.989 7	
BC	7.744E+011	1	7.744E+011	5.38	0.036 0	*
BD	3.422E+009	1	3.422E+009	0.024	0.879 7	
CD	4.000E+008	1	4.000E+008	2.778E-003	0.958 7	
A ²	1.162E+013	1	1.162E+013	80.69	< 0.000 1	**
B ²	1.216E+013	1	1.216E+013	84.47	< 0.000 1	**
C ²	9.492E+012	1	9.492E+012	65.93	< 0.000 1	**
D ²	1.220E+011	1	1.220E+011	0.85	0.372 8	
残差	2.016E+012	14	1.440E+011			
失拟项	1.864E+012	10	1.864E+011	4.93	0.069 0	
纯误差	1.513E+011	4	3.783E+010			
总离差	5.283E+013	28				

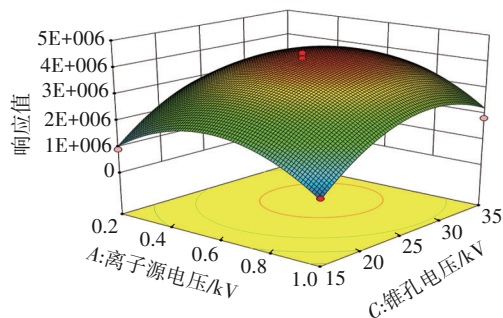
注: $P < 0.05$ 时,影响显著; $P < 0.000 1$ 时,影响极显著,分别用*和**表示。



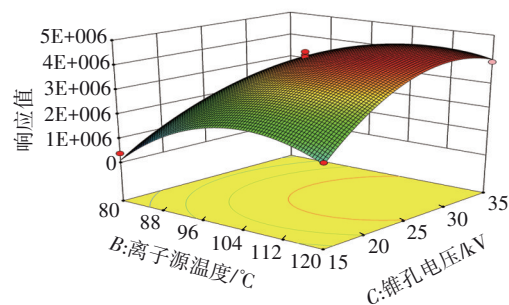
a. 离子源电压和离子源温度对仪器响应值的影响



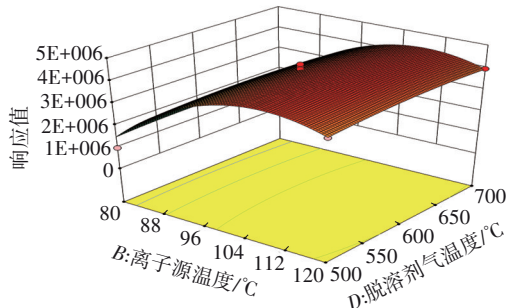
c. 离子源电压和脱溶剂气温度对仪器响应值的影响



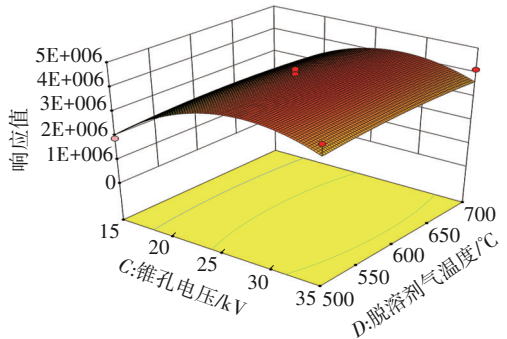
b. 离子源电压和锥孔电压对仪器响应值的影响



d. 离子源温度和锥孔电压对仪器响应值的影响



e. 离子源温度和脱溶剂气温度对仪器响应值的影响



f. 锥孔电压和脱溶剂气温度对仪器响应值的影响

图 5 各因素对仪器响应值的影响

Fig.5 Influence of various factors on the instrument response value

③ 质谱最优条件的确定。用 design expert 8.0 拟合得到最佳质谱条件:离子源毛细管电压为 0.57 kV,离子源温度为 110.17 °C,锥孔电压为 29.10 kV,脱溶剂气温度为 613.42 °C时,仪器响应值预测达到 4.66E6。通过进一步实验优化,可达到预期标准,仪器响应值高达 4.83E6。

2.3 检测方法技术指标评价

采用优化过的仪器参数进行实验,包括标准曲线的绘制以及方法技术指标参数的计算,结果表明,标准曲线展现出良好的线性,相关系数 R 为 0.997。

方法技术指标参数如表 4 所示,参数与国标对比如表 5 所示。

由表 5 可见,该方法的检测限为 0.012 $\mu\text{g/L}$,优于国标方法 (0.05 $\mu\text{g/L}$),该方法的回收率范围为 99.98%~100.64%,相对标准偏差为 0.19%,均明显优于国标方法,展现出良好的准确度与精密度。此外,由于方法采用在线固相萃取,使得预处理时间大幅缩短,提高了检测效率,并避免了手动萃取造成的目标物损失。

表 4 本方法的技术指标参数

Tab.4 Technical index parameters of the method

检测值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)								检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/%
1	2	3	4	5	6	7	8				
0.501 8	0.502 4	0.502 8	0.499 9	0.501 3	0.502 2	0.501 7	0.503 2	0.002 9	0.012	100.38	0.19

表 5 本方法与国标方法对比结果

Tab.5 Comparison results between this method and national standard method

项 目	检测限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性范围/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	预处理时间/min	回收率/%	RSD/%
GB/T 5750.8—2006 国标方法	0.05	0.3~3.0	180	93.1~106.9	3.3
本方法	0.012	0.1~2.0	10	99.98~100.64	0.19

2.4 实际水样检测效果

对长江源水水样进行加标实验,实验结果表明,长江源水中丙烯酰胺含量为未检出,0.2 $\mu\text{g/L}$ 三次样品的平均加标回收率为 102.07%,相对标准偏差为 1.60%;2.0 $\mu\text{g/L}$ 三次样品的平均加标回收率为 101.71%,相对标准偏差为 0.79%。

3 结论

建立了使用在线固相萃取-超高效液相色谱-

质谱仪检测饮用水中丙烯酰胺的新方法。

① 优化在线固相萃取实验表明,HLB 柱具有最佳富集效果,回收率达到 62.5%。使用 0.5% 氨水溶液作为 SPE 柱的富集流动相,萃取回收率可达 80.2%。

② 通过建立响应面模型得到仪器的最佳质谱条件:离子源毛细管电压为 0.57 kV,离子源温度为 110.17 °C,锥孔电压为 29.10 kV,脱溶剂气温度为 613.42 °C,此时仪器响应值最高可达到 4.83E6。

③ 方法检测限为 0.012 $\mu\text{g/L}$,回收率范围为 99.98%~100.64%,相对标准偏差为 0.19%,展现出良好的准确度与精密度。

参考文献:

[1] TÖLGYESI Á, SHARMA V K. Determination of acrylamide in gingerbread and other food samples by

- HILIC-MS/MS; a dilute-and-shoot method[J]. *Journal of Chromatography B*, 2020, 1136:121933.
- [2] 李玉波. 丙烯酰胺的高效液相色谱检测方法研究[D]. 保定:河北大学, 2009.
- LI Yubo. Study on the Determination of Acrylamide by High Performance Liquid Chromatography [D]. Baoding: Hebei University, 2009 (in Chinese).
- [3] 李杨. 聚丙烯酰胺水凝胶中丙烯酰胺单体的提取及高效液相色谱测定[D]. 西安:第四军医大学, 2007.
- LI Yang. Extraction and Determination of Acrylamide in Polyacrylamide Gel by High Performance Liquid Chromatography [D]. Xi'an: Forth Military Medical University, 2007 (in Chinese).
- [4] 周永芳, 陈际, 杜双双, 等. 应用液质联用技术直接进样测定不同水体中的丙烯酰胺[J]. *当代化工研究*, 2017 (4): 124-125.
- ZHOU Yongfang, CHEN Ji, DU Shuangshuang, *et al.* Measurement of acrylamide in different water bodies by the direct injection method of LC-MS technology [J]. *Modern Chemical Research*, 2017 (4): 124-125 (in Chinese).
- [5] 李宗来, 何琴. 液质法测定饮用水中丙烯酰胺时应对水体基质干扰的办法[J]. *环境化学*, 2012, 31(4): 563-564.
- LI Zonglai, HE Qin. Methods to deal with the interference of water matrix in the determination of acrylamide in drinking water by liquid mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(4): 563-564 (in Chinese).
- [6] 郭娟娟, 唐熙, 陈丽娟, 等. 超声提取-气相色谱-质谱法同时测定尼龙等食品接触材料中5种酰胺类物质[J]. *理化检验(化学分册)*, 2020, 56(6): 696-700.
- GUO Juanjuan, TANG Xi, CHEN Lijuan, *et al.* GC-MS determination of 5 amides in nylon and other food-contacting materials with separation by ultrasonicated extraction [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Chemical Analysis)*, 2020, 56 (6): 696-700 (in Chinese).
- [7] 万巧玲, 王龙, 余薇薇. 在线 SPE-UPLC-MS-MS 同时快速检测水样中6种优先控制痕量有机物[J]. *给水排水*, 2018, 44(S2): 227-230.
- WAN Qiaoling, WANG Long, YU Weiwei. Rapid quantification of 6 trace organic contaminants in water samples by online SPE-UPLC-MS-MS [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2018, 44(S2): 227-230 (in Chinese).
- [8] GHIASVAND A R, HAJIPOUR S. Direct determination of acrylamide in potato chips by using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detection [J]. *Talanta*, 2016, 146: 417-422.
- [9] RUFÍAN-HENARES J A, MORALES F J. Determination of acrylamide in potato chips by a reversed-phase LC-MS method based on a stable isotope dilution assay [J]. *Food Chemistry*, 2006, 97 (3): 555-562.
- [10] 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(6): 972-974.
- CHEN Yanmeng, ZHONG Shuting, YIN Yanmei, *et al.* Determination of acrylamide in baked food by UPLC/MS/MS [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2008(6): 972-974 (in Chinese).
- [11] XUE J C, DOMINGO-ALMENARA X, GUIJAS C, *et al.* Enhanced in-source fragmentation annotation enables novel data independent acquisition and autonomous METLIN molecular identification [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(8):6051-6059.
- [12] BOWERMAN B L. Statistical design and analysis of experiments with applications to engineering and science [J]. *Technometrics*, 2012, 33(1): 105-106.
- [13] 黄新仁. 响应面法在生物过程优化中的应用[D]. 长沙:湖南大学, 2011.
- HUANG Xinren. Application of Response Surface Methodology on Biological Process Optimization [D]. Changsha: Hunan University, 2011 (in Chinese).

作者简介:张晨(1995-),男,安徽芜湖人,硕士,初级工程师,化验员,主要研究方向为环境监测及有机分析。

E-mail:490970616@qq.com

收稿日期:2022-10-18

修回日期:2022-11-17

(编辑:孔红春)