

ICS 13.060

C 51

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T 4145—2020

水质 丙烯酰胺的测定 液相色谱-串联质谱法

Water quality—Determination of acrylamide—Liquid chromatography-Tandem mass spectrometry

2020 - 09 - 25 发布

2020 - 10 - 25 实施

山东省市场监督管理局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 方法原理 1

4 试剂和材料 1

5 仪器与设备 2

6 样品 2

7 分析步骤 2

8 结果计算与表示 4

9 精密度与准确度 5

10 质量保证和质量控制 5

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省住房和城乡建设厅提出并组织实施。

本标准由山东省城镇给水排水标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省城市供排水水质监测中心、国家城市供水水质监测网青岛监测站、国家城市供水水质监测网杭州监测站、山东省分析测试中心、山东省济南生态环境监测中心、国家城市供水水质监测网武汉监测站。

本标准主要起草人：辛晓东、贾瑞宝、孙韶华、赵清华、许燕、宋艳、王晓芳、黄允河、赵汝松、张厚勇、陈露、葛璇、王晓利、李小敏、梁玉。

水质 丙烯酰胺的测定 液相色谱-串联质谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定的毒性，对健康具有潜在的危害，应尽量避免与这些化学品的直接接触。样品制备过程应在通风橱中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了测定生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的液相色谱-串联质谱法。

本标准适用于生活饮用水及其水源水中丙烯酰胺的测定。

进样量10 μL 时，本标准的方法检出限为0.036 $\mu\text{g/L}$ ，测定下限为0.15 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 5750.2—2006 生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存

GB/T 5750.3—2006 生活饮用水标准检验方法 水质分析质量控制

GB/T 32465 化学分析方法验证确认和内部质量控制要求

GB/T 33087 仪器分析用高纯水规格及试验方法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

样品经0.22 μm 滤膜过滤后直接进样，经液相色谱仪分离后进入串联质谱仪，采用多反应监测(MRM)模式，根据保留时间和特征离子峰进行定性分析，内标法定量分析。

4 试剂和材料

4.1 一次性针头过滤器：0.22 μm ，聚四氟乙烯(PTFE)材质。

4.2 一次性注射器：2.5 mL。

4.3 高纯水：水质应满足 GB/T 33087 的规定。

4.4 甲醇：色谱纯。

4.5 载气：高纯氮，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

- 4.6 丙烯酰胺标准溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。
- 4.7 丙烯酰胺同位素（ D_3 -丙烯酰胺）标准溶液： $\rho=1000\text{ mg/L}$ ，溶剂为甲醇，有证标准物质。
- 4.8 丙烯酰胺标准贮备液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。取 1.00 mL 丙烯酰胺标准溶液（4.6），用甲醇（4.4）稀释并定容至 100 mL ，配制 10.0 mg/L 丙烯酰胺标准贮备液。于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏密封避光保存。
- 4.9 D_3 -丙烯酰胺标准贮备液： $\rho=10.0\text{ mg/L}$ 。取 1.00 mL D_3 -丙烯酰胺标准溶液（4.7），用甲醇（4.4）稀释并定容至 100 mL ，配制 10.0 mg/L D_3 -丙烯酰胺标准贮备液。于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏密封避光保存。
- 4.10 丙烯酰胺标准使用液： $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。取 $100\text{ }\mu\text{L}$ 丙烯酰胺标准贮备液（4.8），用高纯水（4.3）稀释并定容至 100 mL ，配制 $10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 丙烯酰胺标准使用液。
- 4.11 D_3 -丙烯酰胺标准使用液： $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 。取 $100\text{ }\mu\text{L}$ D_3 -丙烯酰胺标准贮备液（4.9），用高纯水（4.3）稀释并定容至 100 mL ，配制 $10.0\text{ }\mu\text{g/L}$ D_3 -丙烯酰胺标准使用液。

5 仪器与设备

- 5.1 液相色谱-串联质谱仪：配有电喷雾离子源。
- 5.2 色谱柱： C_{18} 色谱柱或其他性能等效的色谱柱。
- 5.3 样品瓶： 2 mL 。
- 5.4 容量瓶： 100 mL 和 10 mL 。
- 5.5 采样瓶：棕色玻璃瓶，具玻璃塞。
- 5.6 微量注射器： $1000\text{ }\mu\text{L}$ 。

6 样品

6.1 样品的采集与保存

按照HJ/T 91和HJ/T 164的相关规定采集样品。用采样瓶（5.5）采集样品。

按照GB/T 5750.2—2006的相关规定保存样品。样品采集后在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏保存， 24 h 内完成水样过滤处理并上机测试。若水样中存在残留氯，加入抗坏血酸去除余氯。

6.2 试样制备

样品经一次性针头过滤器（4.1）过滤，取样品于 10 mL 容量瓶中，加入 $400\text{ }\mu\text{L}$ D_3 -丙烯酰胺标准使用液（4.11），用样品定容至刻度。置于进样瓶中，待测。如水样浓度较高或基体复杂，可将样品适当稀释后，再经过一次性针头过滤器过滤。

6.3 空白试样制备

用高纯水（4.3）代替样品，按照与试样制备（6.2）相同的步骤制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 色谱分析条件

7.1.1 流动相：A 相——甲醇（4.4），B 相——水（4.3），A:B=10:90（V:V），等度洗脱。

7.1.2 流速：0.3 mL/min。

7.1.3 柱温：30℃。

7.1.4 进样体积：10 μL。

7.2 质谱分析条件

7.2.1 离子源：电喷雾离子源，正离子模式。

7.2.2 离子源温度：350℃。

7.2.3 扫描方式：MRM，多反应监测条件见表 1。

表1 质谱分析参考条件

物质名称	母离子	子离子	Fragment V	CE V
丙烯酰胺	72.1	55.1	43	9
		27.1	43	17
D ₃ -丙烯酰胺	75	58	44	9
		43.8	44	15

7.3 校准曲线的绘制

7.3.1 本方法使用内标法定量。

7.3.2 校准系列的配制：取 5 个 10 mL 容量瓶，用微量注射器（5.6）依次准确加入 200 μL、500 μL、1 000 μL、1 500 μL 和 2 000 μL 丙烯酰胺标准使用液（4.10）及 400 μL D₃-丙烯酰胺标准使用液（4.11），用高纯水（4.3）定容至刻度，配制浓度为 0.20 μg/L、0.50 μg/L、1.00 μg/L、1.50 μg/L 和 2.00 μg/L 的校准曲线系列。现用现配。

7.3.3 按照质量浓度从低到高依次进样，以标准系列溶液中目标组分的浓度与内标物浓度的比值为横坐标，以其对应的峰面积与内标物峰面积的比值为纵坐标，建立校准曲线。

7.4 试样测定

7.4.1 采用自动进样器进样，进样量为 10 μL。

7.4.2 按照与校准曲线的绘制（7.3）相同的步骤进行试样（6.2）的测定。

7.4.3 丙烯酰胺和 D₃-丙烯酰胺 MRM 色谱图见图 1、图 2 所示。

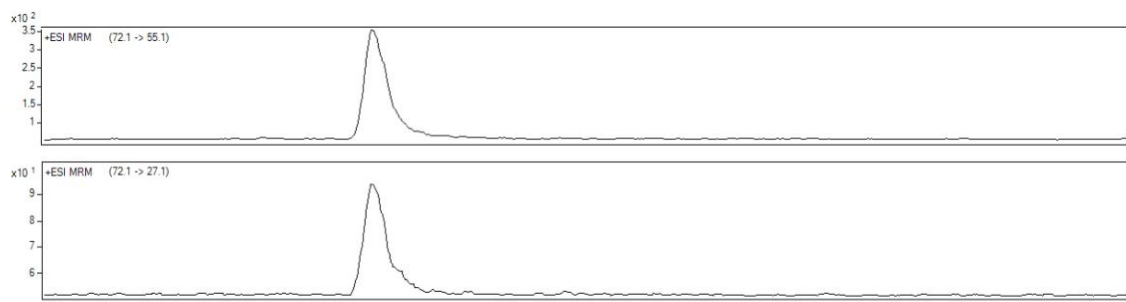
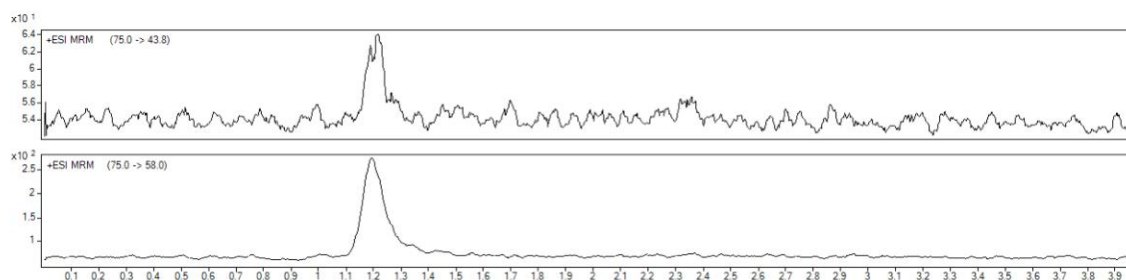


图1 丙烯酰胺 MRM 色谱图

图2 D₃-丙烯酰胺 MRM 色谱图

7.5 空白试验

按照与试样测定（7.4）相同的步骤进行空白试样（6.3）的测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性结果

根据丙烯酰胺和D₃-丙烯酰胺MRM色谱图中的保留时间和特征离子对进行定性分析。

8.2 定量结果

根据计算公式（1）计算样品中组分的含量，结果以微克每升（μg/L）表示。丙烯酰胺的定量离子对为72.1>55.1，D₃-丙烯酰胺的定量离子对为75>58。测定结果位数的保留与测定下限一致，最多保留三位有效数字。

$$\rho = \frac{A_x \times \rho_{is} \times f}{A_{is} \times RF} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——水样中目标化合物的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

ρ_{is} ——水样中同位素内标化合物的质量浓度，单位为微克每升（μg/L）；

A_x ——水样中目标化合物对应的离子峰面积；

A_{is} ——水样中同位素内标化合物对应的离子峰面积；

$\overline{RF}$ ——目标化合物的平均相对响应因子；
 f ——稀释倍数。

9 精密度与准确度

9.1 精密度

5家实验室分别测定浓度为0.1 μg/L~2.0 μg/L的纯水加标样品，实验室内相对标准偏差为2.0%~12%；实验室间相对标准偏差为6.8%~12%；重复性限为0.029 μg/L、0.07 μg/L和0.35 μg/L；再现性限为0.042 μg/L、0.078 μg/L和0.80 μg/L。

9.2 准确度

5家实验室分别测定地表水、地下水及生活饮用水加标样品。加标浓度为0.1 μg/L~2.0 μg/L，加标回收率为85.6%~119%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批次样品应做空白试验，测定结果不能超过方法的检出限。

10.2 校准曲线要求

分析样品之前，应建立能够覆盖样品浓度范围的至少5个浓度点的校准曲线，曲线的相关系数 r^2 应大于0.995。

10.3 平行样

平行双样测定结果的相对偏差满足GB/T 5750.3—2006的要求。

10.4 基体加标

基体加标样品的加标回收率范围满足GB/T 32465的要求。
