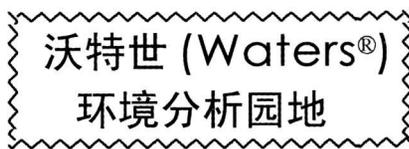


Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™



使用超高效液相色谱/串联质谱分析水样中的三聚氰胺

王 静 刘铮铮

(浙江省环境监测中心)

饮用水安全是食品安全的一个重要组成部分, 其通过饮水和食物链直接或间接影响人体健康, 因此, 开展水样中三聚氰胺分析方法的研究迫在眉睫。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

超高效液相色谱/串联质谱 (ACQUITY UPLC /PDA 沃特世公司); MassLynx™ 4.1 工作站; 固相萃取仪 (Zymark 公司); MCX 固相萃取小柱 (200 mg 6 ml) 购自沃特世公司; 氮吹仪 (Organomation 公司)。

甲醇、乙腈为液相色谱纯 (Fisher 公司); 水为 Millipore 纯水机出水; 醋酸铵为默克优级纯; 盐酸和氨水为分析纯 (购自华东医药公司); 标准品购自百灵威公司。

1.2 前处理

固相萃取: 分别用 5 ml 甲醇、水活化固相萃取小柱, 流量为 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。水样需经酸化: 0.25 ml 浓盐酸加入 500 ml 水样中。水样上样速度为 $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 上样量为 500 ml。分别用 5 ml 水、甲醇淋洗, 5 ml 甲醇 (含 5% 氨水) 洗脱两次, 氮吹仪浓缩至近干, 流动相定容至 1 ml 过滤后进样仪器分析。

1.3 仪器条件

超高效液相色谱/质谱法: 沃特世超高效色谱柱 (ACQUITY UPLC BEH HILIC $1.7 \mu\text{m}$, $2.1 \times 50 \text{ mm}$), 柱温 40°C ; 流动相为 90% 乙腈和 10% 水 ($10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸铵), 流速为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

采用 MRM 方式定量分析目标污染物。选用 ESI⁺ 检测目标物, 毛细管电压为 3.0 kV, 源温为 120°C , 脱溶剂气温度为 400°C , 流量为 $800 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, 锥孔气为 $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$; MRM 定量分析时氩气为 $0.38 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 锥孔电压为 40V, CID 为 17, 特征离子对为 $127 > 85$, 详见图 1。

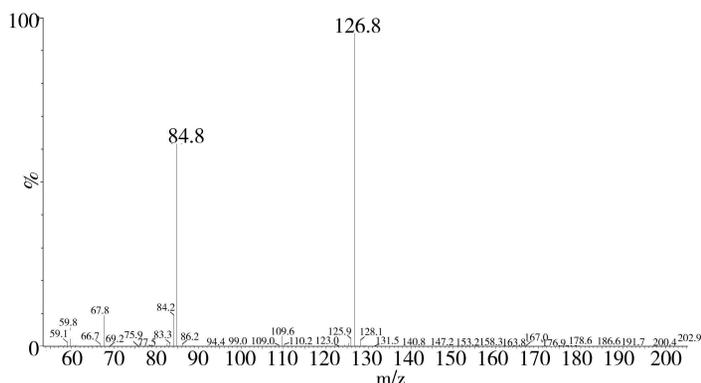


图 1 三聚氰胺质谱图

2 方法性能

2.1 准确度

向 500 ml 实际水样中加入 $6.0 \mu\text{g}$ 目标物, 经过一系列前处理后回收率为 $101.8\% \pm 10.7\%$ ($n = 6$), 见表 1。

2.2 精密度

$1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液重复进样 6 次, 精密度为 3.2%。

2.3 检测限

$1.0 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液的信噪比为 15, $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 标准溶液的信噪比为 3, 见图 2。结合前处理过程, 则该方法的定性检测限为 $0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 线性

在 $1.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ — $2400 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 之间配制 4 个不同浓度的标准溶液, 工作曲线为 $y = 1350.3x + 161822$, $R = 0.9925$.

2.5 空白

空白为小于检测限.

2.6 实际样品分析

样品取自省内某水库, 三聚氰胺浓度为 $< 0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 向该水样中加入少量标准溶液后对该加标水样进行分析, 浓度为 $0.03 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 总离子流图见图 3.

表 1 方法性能

物质	精密度 $\%$ ($n = 6$)	回收率 $\%$ ($n = 6$)	检测限 $/\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	线性
三聚氰胺	3.2	101.8 ± 10.7	0.4	$y = 1350.3x + 161822$ $R = 0.9925$

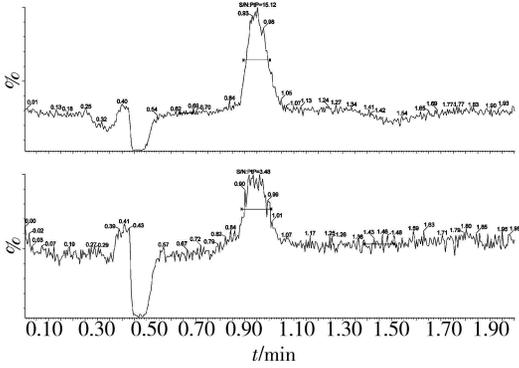


图 2 不同浓度三聚氰胺信噪比

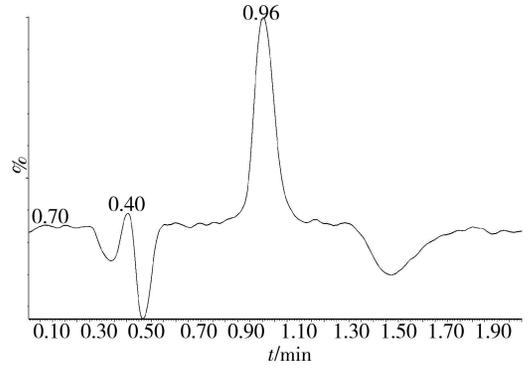


图 3 实际样品总离子流图

3 结论

本文证实了超高效液相色谱/串联质谱法分析水样中三聚氰胺是可行的, 在 1.0 min 内完成样品的分析, 回收率为 $101.8\% \pm 10.7\%$, 精密度为 3.2% , 在三个数量级范围内, 线性相关系数大于 0.99 , 检测限达 $0.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 可满足实际样品分析需要.