

活性炭超声萃取—毛细管柱 气相色谱法测水中痕量丙烯酰胺

王峰慧¹, 汤建新², 魏巍²

(1. 西安水业运营有限公司, 陕西 西安 710082;

2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘 要:建立了一种活性炭超声萃取—毛细管柱气相色谱联用的方法,对水中痕量丙烯酰胺进行定量分析.通过对乙酸乙酯液液萃取,Agilent ODS-C18 固相萃取柱(500 mg, 6 mL)萃取以及活性炭超声萃取这三种方法进行了比较与优化,实验结果表明活性炭超声萃取方法对大体积水样的萃取效果最佳,并通过精密密度,重现性和加标回收率等实验得到了论证.该方法最低检测限达到 0.05 $\mu\text{g/mL}$,灵敏度高,重现性好,适用于痕量丙烯酰胺的分析.

关键词:丙烯酰胺; 气相色谱; 活性炭; 超声

中图分类号: X502

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)01-0081-04

丙烯酰胺(Acrylamid)是一种白色晶体物质,分子量为 70.08,熔点 85 $^{\circ}\text{C}$,室温下稳定,易溶于水、甲醇、乙醇、二甲醚、丙酮、氯仿等溶剂.很容易经消化道、皮肤、肌肉或其他途径吸收,并能通过胎盘屏障,是一种公认的神经毒素和准致癌物,已被 WHO 国际癌症研究中心列为可能致癌物质(II A 类)^[1].世界卫生组织(WHO)对丙烯酰胺使用时的投量做出了严格的限制,要求每升水中聚丙烯酰胺的投量不超过 1 mg,我国《生活饮用水卫生规范》(2006)规定饮用水中丙烯酰胺不得高于 0.5 $\mu\text{g/L}$.在如此低的浓度要求下,对其直接定量分析是很困难的.

Rosen 和 Hellenas^[2]首次采用液—质联用法测定丙烯酰胺并讨论了丙烯酰胺质谱解离方式.章宇^[3]等人通过自制十六醇/聚己二酸乙二醇酯固相微萃取探头,建立了油炸淀粉类食品中丙烯酰胺的 SPME-GC 测定方法,该法需要经过样品分离、提取、净化,再与新生态溴进行加成反应,步骤繁琐,且质谱仪价格昂贵.史箴^[4]等以毛细管气相色谱法用活性炭小柱富集,甲醇分次洗脱,再将洗脱液合并,回收率可达 92%,但样品体积增大,富集倍数降低,检测限相对较高.张颖^[5]等人利用活性炭超声萃取方式富集,以加压毛细管电色谱测定,虽然回收率只达到 60%左右,但是回收率稳定,可做定量分析,但其未对大体积低浓度水样做进一步的研究.

本文采用活性炭超声萃取—毛细管柱气相色谱联用的分析方法测定痕量丙烯酰胺,对活性炭超声萃取方法进行了进一步研究.利用活性炭超声萃取避免了大体积萃取液的浪费及其对环境的污染,同时提高了萃取速度,缩短了样品预处理时间.该法简单、快速、灵敏、准确,适合批量检测,分析结果可靠.

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和样品

Agilent 6890N 气相色谱仪(带 FID 检测器)购自美国安捷伦公司,数据分析采用安捷伦化学工作站. photoelectron technology C9860A 超声清洗机购自 CBL 公司. 氮气浓缩装置购自天津奥特赛公司. 丙烯酰胺为天津科密欧化学试剂开发中心生产,其含量 $\geq 99\%$ (分析纯). 色谱甲醇购自 Fisher Scientific

收稿日期:2010-05-25 修改稿日期:2010-12-31

基金项目:国家重大科技专项资助项目(2009ZX07424-006)

作者简介:王峰慧(1962-),男,陕西佳县人,高级工程师,主要从事城市供水技术和工程建设及其管理工作.

ic 公司(色谱纯), 活性炭粒径为 $75\ \mu\text{m}$, 实验用水为蒸馏水。

1.2 样品预处理

活性炭用浓盐酸煮沸 30 min, 用蒸馏水洗至中性, 在 $120\ ^\circ\text{C}$ 下烘干, 放入干燥器中备用。

于 1 L 水样中加入 2 g 活性炭, 在 $30\ ^\circ\text{C}$ 下超声 10 min, 超声后再次以 $0.45\ \mu\text{m}$ 水系滤膜过滤, 用 10 mL 甲醇清洗下滤膜上的活性炭, 将此含甲醇的活性炭在 $30\ ^\circ\text{C}$ 左右下超声 10 min 后用 $0.22\ \mu\text{m}$ 的有机相滤膜过滤, 将过滤后的甲醇洗脱液用氮气浓缩装置浓缩至 0.5 mL, 重新用 $0.22\ \mu\text{m}$ 有机相滤膜过滤, 并定容至 1 mL, 于气相色谱仪上检测。

1.3 气相色谱仪测定条件

色谱柱为 Agilent 19091-133 HP-INNOWAX(Polyethylene Glycol; $30.0\ \text{m} \times 250\ \mu\text{m} \times 0.25\ \mu\text{m}$ 标称); 流量为 $0.8\ \text{mL/min}$; 进样量为 $2\ \mu\text{L}$; 进样口温度为 $200\ ^\circ\text{C}$; 分流比为 1:1; 柱箱温度为程序升温, 初始 $50\ ^\circ\text{C}$ 保持 1 min, 然后以 $10\ ^\circ\text{C/min}$, 上升到 $65\ ^\circ\text{C}$ 并保持 1 min, 继而以 $15\ ^\circ\text{C/min}$, 上升到 $165\ ^\circ\text{C}$ 并保持 1 min, 最后以 $20\ ^\circ\text{C/min}$, 上升到 $200\ ^\circ\text{C}$ 并保持 20 min; FID 检测器温度为 $250\ ^\circ\text{C}$; 氢气流量为 $35\ \text{mL/min}$; 空气流量为 $350\ \text{mL/min}$; 尾吹气为 $45\ \text{mL/min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

丙烯酰胺为强极性化合物, 因此选择了型号为 Agilent 19091-133 HP-INNOWAX 的色谱分离柱, 其固定相为聚乙二醇, 适用于分离强极性化合物。由于甲醇与丙烯酰胺的沸点分别在 $65\ ^\circ\text{C}$ 与 $165\ ^\circ\text{C}$, 在程序升温时, 在这两个温度时分别停留 1 min 以保证其在色谱柱上充分挥发, 以形成良好的峰形。丙烯酰胺在 1.3 条件下的出峰时间为 $11.93(\pm 0.01)\ \text{min}$, 将分流比定为 1:1, 是由于实验室中 Agilent 6890N 气相色谱仪进样方式为手动进样, 在不分流进样时, 手动进样误差较大, 重现性差。

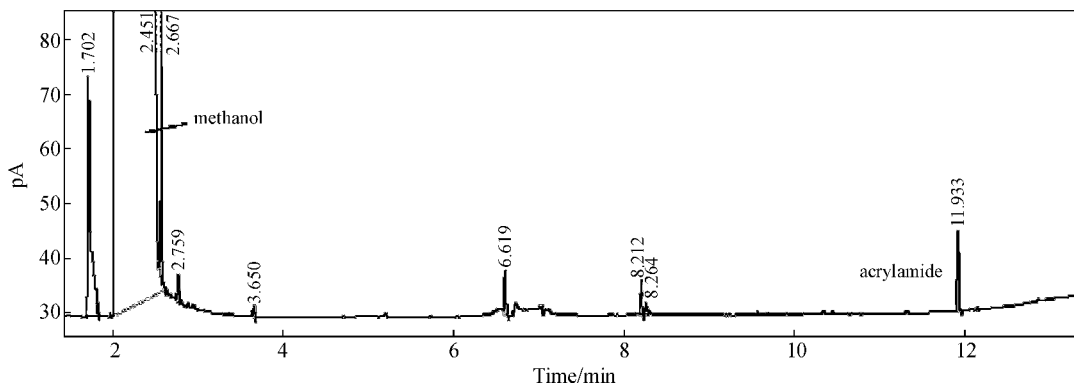


图1 丙烯酰胺出峰时间 GC 图谱

Fig.1 GC map for peak time of acrylamide

2.2 样品预处理方法的优化

本研究样品预处理的关键因素是提高提高丙烯酰胺的回收率, 而这主要取决于萃取条件的优化。本实验采用三种萃取方式作为对比, 分别是乙酸乙酯液液萃取, Agilent ODS-C18 固相萃取柱(500 mg, 6 mL)萃取以及活性炭超声萃取。

用乙酸乙酯液液萃取方式参考中华人民共和国国家标准 GB 11936-89 中的步骤 6.1.3—6.1.4(乙酸乙酯体积随水样体积成倍数增加), 通过实验发现当浓缩水样体积在 100 mL 时, 其萃取效果较好, 可达到 80% 左右, 当水样超过 200 mL 后, 萃取浓缩后的回收率急剧下降, 当水样体积在 1 000 mL 时, 其萃取浓缩后的回收率约为 18%~23%。此方法将会浪费大体积的萃取液及无水硫酸钠。

采用 Agilent ODS-C18 固相萃取柱萃取时, 首先用 6 mL 蒸馏水清洗, 然后用 6 mL 甲醇活化后, 以 6~10 mL/min 的速度控制水样经过萃取柱, 以 10% 的甲醇清洗杂质后, 以 10 mL 的甲醇分三次洗脱, 收集萃取液后, 于氮气浓缩装置上浓缩至 0.5 mL, 重新定容至 1 mL, 经气相色谱测定后发现, 当水样体

积为 1 000 mL 时,回收率在能达到 13%~30.5%,比较不稳定.分析此原因为,C18 柱为非极性柱,对丙烯酰胺这种强极性的物质萃取效果较差.此方法萃取时间过长,且萃取效果较差.

采用活性炭超声萃取时,按照样品预的方法 1.2(活性炭投加量与甲醇洗脱体积为变量)对浓度为 10 $\mu\text{g}/100\text{ mL}$,10 $\mu\text{g}/500\text{ mL}$,10 $\mu\text{g}/1\,000\text{ mL}$ 的样品进行处理,实验条件与结果如表 1.

如表 1 所示,随着水样体积增加,活性炭投量也需增加,这是因为当水样体积增加时,活性炭易吸附水样中其他物质,使其饱和,使吸附量降低.当甲醇洗脱体积增加时,回收率反而降低,是由于在浓缩过程中洗脱液体积越大,洗脱液浓缩时损失越大.除损失外,回收率难以提高的另一原因为活性炭表面的活性基团对丙烯酰胺发生了化学吸附.

表 1 活性炭投量与甲醇洗脱体积优化试验
Tab. 1 The amount of activated carbon and methanol elution volume optimization test

Concentration of water samples/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Carbon dosage/g	Methanol elution volume/mL	Volume concentration ratio	Recycling levels/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Recovery/%
100	0.2	10	100	8.17	81.7
20	0.5	10	500	4.39	43.9
20	0.5	20	500	3.61	36.1
20	1.0	10	500	8.05	80.5
20	1.0	20	500	6.34	63.4
10	1.0	10	1000	5.71	57.1
10	1.0	20	1000	5.07	50.7
10	2.0	10	1000	7.21	72.1
10	2.0	20	1000	4.95	49.5

2.3 线性关系的考察

准确称取 25 mg 丙烯酰胺标准品(精确到 0.01 mg),用甲醇溶解并定容到 25 mL 棕色容量瓶中(约 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$),于 4℃ 冰箱中冷藏保存.取 2.5 mL 标准液(1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$)定容至 25 mL,此时约 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$,于 4℃ 冰箱中冷藏保存.适量吸取上述两种溶液,配制成标样浓度为 0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0、16.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,依次取 2 μL 进样,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标绘制标准曲线(图 2).由图可见,AM 浓度与出峰面积具有很强的线性相关性.

2.4 精密度与稳定性实验

取 0.2、8、20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液分别代表低、中、高各浓度溶液分别连续进样 6 次,计算三个浓度的相对标准偏差分别为 6.7%、1.8%、1.0%.取 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液于一天内早、中、晚三个不同时段内进行进样分析;同时,分 5d 连续测定,取平均值并进行相对标准偏差.日内相对偏差为 1.9%,日间相对标准偏差为 2.7%.

2.5 加标回收率实验

按照样品预处理方法 1.2 对浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、1 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的 1 L 水样进行处理,结果如表 2.由测试结果可见,采用本文 1.2 节的加标回收方法,对丙烯酰胺具有较高且较为稳定的回收率,回收率随丙烯酰胺浓度的升高而提高.

2.6 系统干扰性实验

向 1 L 蒸馏水中加入 20 μL 的 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的丙烯酰胺标准溶液,同时以相同体积的蒸馏水做空白样,

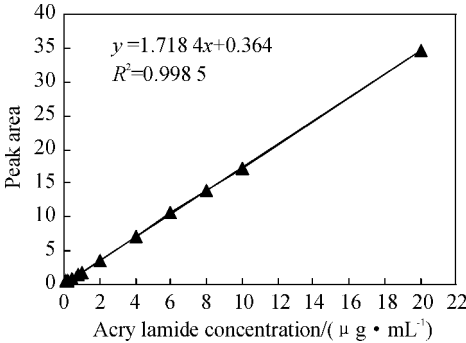


图 2 丙烯酰胺标准曲线

Fig. 2 Standard curve of acrylamide

表 2 加标回收率实验
Tab. 2 The recovery experiments

Concentration of water samples ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Volume concentration ratio	Recycling levels ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	Recovery /%
10	1 000	7.21	72.1
5	1 000	3.48	69.6
1	1 000	0.65	65.0

按 1.2 进行试样处理后进样分析,其 GC 图谱如图 3 所示.从图中可以看出,在丙烯酰胺出峰的位置上无杂峰存在,说明此测定方法不受干扰.

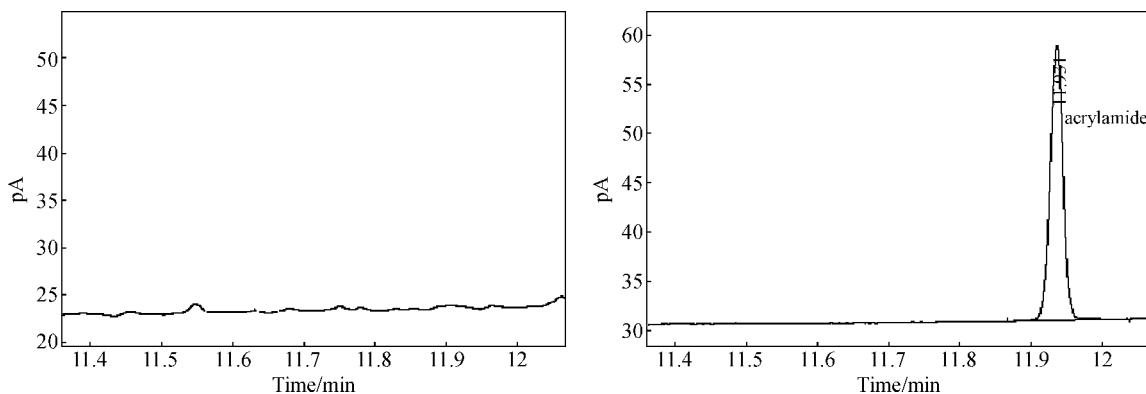


图 3 丙烯酰胺测定的干扰性实验 GC 图谱

Fig. 3 GC map for determination of acrylamide in the interference experiment

2.7 实际样品分析

选择试验用某 PAM,采用 GB12006.3-89 中 6.2 方法提取 PAM 中的丙烯酰胺单体,用本文 1.3 中的方法对其进行检测,结果表明此中 PAM 的单体残留量为 0.083%.应用本研究建立的方法,使用此 PAM 进行烧杯搅拌试验.在 30 r/min,15 min 的条件下,向 1L 蒸馏水中投加 1、2、4、8、16 mL 浓度为 1‰ 的 PAM 溶液,进行搅拌试验,水样经过 0.45 μm 滤膜过滤后按 1.2 进行处理后分析,结果如图 4.由图 4 可见,本文所建立的方法具有较为稳定的萃取回收率,萃取回收率基本保持在 65%左右.

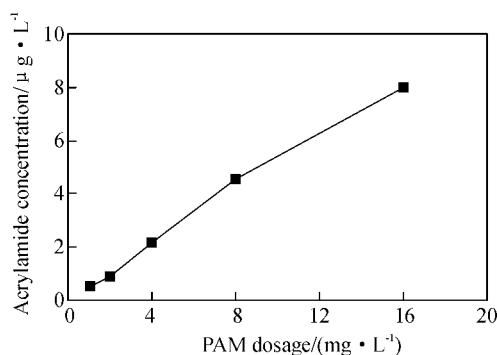


图 4 实际水样分析实验

Fig. 4 Analysis experiment of real water samples

3 结 论

本实验利用活性炭超声萃取—毛细管柱气相色谱法测水中痕量丙烯酰胺.所采用的粒径为 75 μm 的粉末活性炭萃取水样中的丙烯酰胺较乙酸乙酯和 ODS-C18 固相萃取柱萃取效果更好,并且较好地去除杂质干扰.本方法适用水样中丙烯酰胺含量的测定,方法灵敏度高,适合于痕量分析.

参考文献 References

- [1] IARC. Monographs on the evaluation of carcinogen risk to humans: some industrial chemicals [J]. International agency for research on cancer, 1994(1):389-433.
- [2] ROSÉN J, HELLENÅS KE. Analysis of acrylamide in cooked foods by liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Analyst, 2002, 127(7): 880-882.
- [3] 章 宇,焦晶晶.液相色谱—串联质谱法测定焙烤和油炸食品中丙烯酰胺的含量[J].中国食品学报,2007,7(1): 131-137.
ZHANG Yu, JIAO Jing-jing. Determination of Acrylamide in Baked and Fried Foods by Liquid Chromatography-tandem Mass Spectrometry[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2007, 7(1): 131-137.
- [4] GB 11936-89,气相色谱法测定水源水中的丙烯酰胺[S].北京:中国标准出版社,1989.
GB 11936-89, Standard method for hygienic examination of acrylamide in drinking water sources-Gas chr[S]. Standards press of China, 1989.
- [4] 史 箴,李抗美.毛细管气相色谱法测定水和废水中的丙烯酰胺[J].中国环境监测,1998,14(6):26-28.
SHI Zheng, LI Kang-mei. Determination of the acrylamide in water and wastewater by capillary chromatography [J]. Environmental Monitoring in China, 1998, 14(6): 26-28.

(下转第 105 页)

Quantitative evaluation index system of highway landscape based on landscape spatial pattern

ZHANG Yang, XIAO Jing, ZHANG Ke, WANG Tian-wen

(School of Architecture, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: In view of the evaluation of environmental influence, based on the analysis of quality on highway landscape in China and the confusing content of evaluation, there is no uniform, normative and feasible method for quantitative evaluation. Through investigation, research, and practice of a large number of environmental highway landscape, the research method can be used for our reference landscape ecology. To explore the on landscape environment along the highway, this paper analyzed landscape spatial pattern in small scale, chose some index systems such as the number patches, size and scale of landscape spatial pattern, the landscape crake index and landscape richness index to evaluate highway landscape environment quantitatively. Meanwhile, the paper used an evaluation index system, drew the support from ArcGis9.2 (geographical information system) and Fragstats3.0 (The landscape pattern analysis software) in calculating, evaluating and analyzing the index of feature on the spatial pattern tourist highway landscape of Shen Nong-jia.

Key words: *landscape spatial pattern; landscape type; highway landscape; quantitative evaluation*

Biography: ZHANG Yang, Associate Professor, Xi'an 710061, P. R. China, Tel: 0086-13629284859, E-mail: great-mebo@sina.com.

(上接第 084 页)

- [5] 张 颖, 钱晓敏, 张钱丽, 等. 固相微萃取—加压毛细管电色谱测定痕量丙烯酰胺[J]. 常熟理工学院学报, 2007, 21(10): 65-69.

ZHANG Ying, QIAN Xiao-min, ZHANG Qian-li, et al. Determination of acrylamide by joint utilization of solid phase micro-extraction and pressurized capillary electrochromatography[J]. Journal of Changshu Institute of Technology[J]. 2007, 21(10): 65-69.

Determination of trace acrylamide in water by ultrasonic extraction of activated carbon capillary gas chromatography

WANG Feng-hui¹, TANG Jian-xin², WEI Wei²

(1. Xi'an Water Operation Co., Ltd., Xi'an 710082, China;

2. Scholl of Envir. and Muni Eng, Xi'an Univ. of Arch. & Tech., Xi'an 710055, China)

Abstract: An ultrasonic extraction of activated carbon-capillary gas chromatography method is established for the determination of trace acrylamide in water by comparing and optimizing ethyl acetate liquid-liquid extraction, agilent ODS-C18 solid phase extraction column (500 mg, 6 mL) extraction with ultrasonic extraction of activated carbon. The results showed that ultrasonic extraction of activated carbon was the best for extraction of water samples generally, which was demonstrated through the precision, reproducibility and recovery experiments. The detection limit of the method was 0.05 $\mu\text{g/mL}$. This method is desirable for high sensitivity and good reproducibility, and it can be applied to determine the trace acrylamide.

Key words: *acrylamide; gas chromatography; activated carbon; ultrasound*

Biography: WANG Feng-hui, Senior Engineer, Xi'an 710082, P. R. China, Tel: 0086-029-88633810; E-mail: wfhui8695@126.com