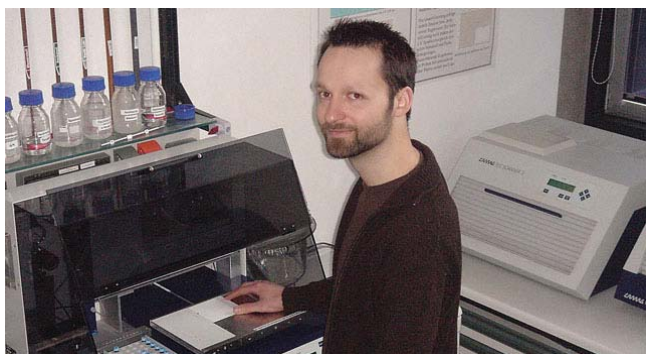


饮用水中聚丙烯酰胺的 HPTLC 含量测定



▲ 作者：博士研究生 Alexander Alpmann，导师 Dr. G. Morlock

德国斯图加特的霍恩海姆大学食品化学研究院教授 Dr. Wolfgang Schwack 的课题组一直致力于包括平面色谱在内的不同方向的研究（参见 CBS 杂志 93 期）。在这里，薄层色谱技术的灵活性通过一次次以简便的途径来解决复杂的问题而不断获得瞩目。

前言

聚丙烯酰胺广泛应用于造纸、化妆品和建筑行业，也用作处理饮用水的絮凝剂。聚丙烯酰胺的单体丙烯酰胺（AA）具有良好的水溶性，可在土壤及饮用水中检出。由于丙烯酰胺具有致癌性，欧盟指令 98/83/EC 规定其最大限量为 0.1 µg/L。

德国工业标准 DIN 38413-6 使用的 HPLC-MS-MS 方法成本太高，并不适合于小型实验室采用，并且由于质子化的丙烯酰胺质荷比较低（ m/z 72），常常受到基质碎片干扰，而紫外光谱又不适用于痕量（ng/L）物质的检测。因而开发出一种造价低廉的常规荧光高效薄层色谱检测方法替代原有方法。

供试品溶液制备

500 mL 水样加入 250 µL N,N-二甲基丙烯酰胺（浓度：1 ng/µL 的甲醇溶液）内标溶液，以球状活性炭（Bakerbond）固相萃取后，以甲醇-乙腈（1:1）洗脱 5

次，每次 2 mL，收集洗脱液，旋转蒸发后以氮气缓慢浓缩至约 1 mL。

对照品溶液制备及衍生化试剂的配制

500 mL 的超纯水加入 50 至 200 µL 的丙烯酰胺溶液（浓度：1 ng/µL 的甲醇溶液）和 250 µL 的内标溶液，同法处理，制成对照品溶液。500 mL 的超纯水同法处理，制成空白对照溶液。

衍生化试剂：丹亚磺酸（Dansulfinic acid）溶于甲醇，制成 3.2 µg/µL 的溶液（丹亚磺酸没有商品销售，可参考文献 1 合成）。

薄层板

HPTLC 硅胶 60 预制高效薄层板（10×10 cm，Merck）

点样

采用配备加热喷嘴的 CAMAG ATS4 全自动点样系统进行条带状点样，条带大小 6×3 mm，点样体积 100 µL，轨道数 8，轨道间距 10 mm，底边距 8 mm，点样速度 350 nL/s，各条带位置覆盖点上 20 µL 的衍生化试剂。

衍生化

将薄层板置于薄层板加热器上 120°C 加热 1 h。

色谱条件

先用甲醇展开聚焦后，再用乙酸乙酯展开，展距 70 mm（以底边计算，展开时间约 15 min），取出，干燥 2 min，以 25% 的聚丙二醇正己烷溶液浸渍以增强荧光（CAMAG 色谱浸渍仪 3 型，浸渍时间 1 s，浸渍速度 5 cm/s）。

成像

CAMAG DigiStore 2，紫外 366 / > 400 nm 成像。

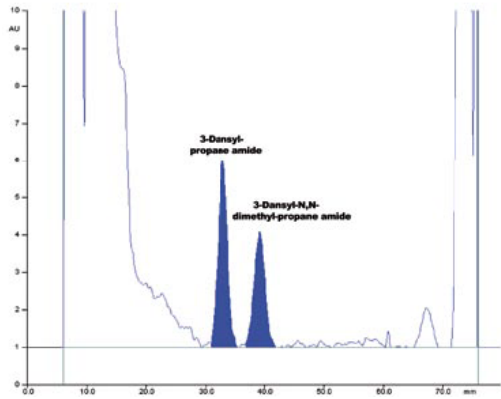
光密度评价

CAMAG TLC Scanner 3 荧光 366 / > 400 nm 模式扫

描，峰面积线性校正。

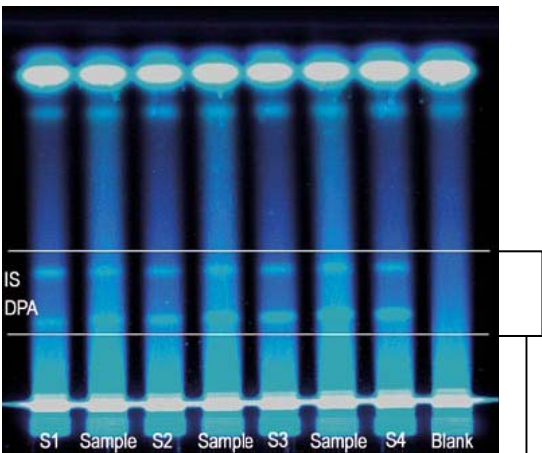
结果与讨论

丙烯酸胺经丹亚磺酸衍生化成为3-丹酰基-N,N-二甲基-丙烷酰胺(DPA)后，干扰小，检测灵敏度高。供试品溶液经内标校正后可准确定量。



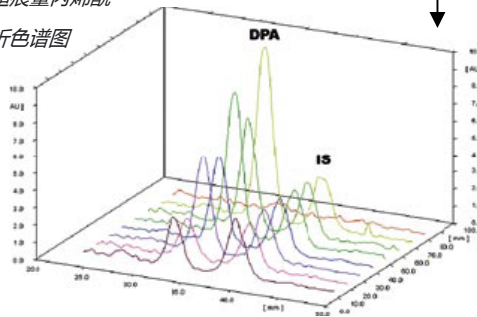
加入丙烯酸胺的超纯水荧光扫描图

3个不同浓度的水平的平均精密密度RSD为4.8% (n=3) ,
3个浓度 (0.1, 0.2 和 0.3 $\mu\text{g/L}$) 的平均回收率为96%。



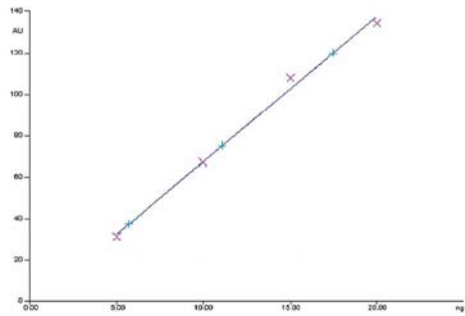
饮用水中超痕量丙烯酸

胺薄层分析色谱图



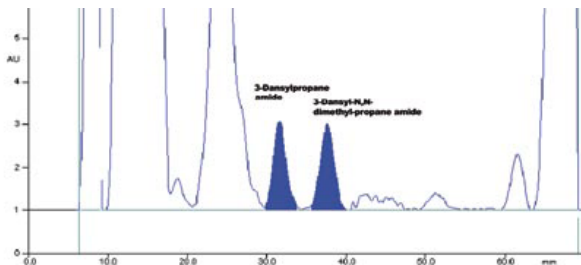
对照品区域荧光扫描。S1-S4: 0.1-0.4 $\mu\text{g/L}$; Sample 加入对照品的空白样品 (0.1-0.3 $\mu\text{g/L}$) ; Blank : 空白样品

线性回归曲线线性范围 : 0.1~0.4 $\mu\text{g/L}$, 相对标准偏差 $\pm 5.2\%$, 相关系数0.9957。



DPA校正曲线 (线性范围 : 5-20ng或者0.1-0.4 $\mu\text{g/L}$)

定量限为0.08 $\mu\text{g/L}$, 满足欧盟指令98/83/EC0.1 $\mu\text{g/L}$ 的限度要求。



低于定量限的加标样品光密度扫描图 (浓度0.05 $\mu\text{g/L}$)

该方法在测定饮用水中痕量丙烯酸胺与HPLC-MS-MS的方法具有可比性，具体结果如表所示：

方法比较	HPLC-MS-MS AA ($\mu\text{g/L}$)	HPTLC-FLD AA ($\mu\text{g/L}$)
样品1	<0.05	<0.05
样品2	0.07	0.09
样品3	0.18	0.24
样品4	0.59	0.60

相对来说，用简单的一级质谱系统代替二级质谱不仅能够实时在线检测 (< 1min/斑点) ，并且衍生化后产生的分子离子质荷比高 (m/z 307) ，干扰小 (丙烯酸胺 m/z 72) ，更有利于检测。

[1] F. Scully et al. Environ. Sci. Technol. 18, 787, 1984

致谢：Landesstiftung Baden-Württemberg (Project-No. P-LS-E2/25) and to Betriebs- und Forschungslaboratorium des Zweckverbandes Landeswasserversorgung, location Langenau, for the HPLC-MS/MS measurements.