

Thermo 赛默飞世尔科技
SCIENTIFIC

离子色谱法测定环境水样中腐胺、尸胺、组胺、精胺、亚精胺

李刚¹ 方团团² 胡忠阳³ 叶明立³

(1. 绍兴市环境监测中心站, 绍兴, 312000; 2. 浙江环茂自控科技有限公司, 杭州, 310028;
3. 赛默飞世尔科技公司上海实验室, 上海, 201203)

摘要 建立了一种用离子色谱-电化学检测器测定环境水样中腐胺、尸胺、组胺、精胺、亚精胺的方法. 以 IonPac CS19 色谱柱为分离柱, 用甲磺酸梯度洗脱方式使待测组分分离, 流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 电化学检测, 外标法定量. 该方法线性范围 $10\text{—}1000 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 方法回收率在 $85.6\%\text{—}110.0\%$, 5 种生物胺检出限 ($S/N=3$) 小于 $6 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相关系数大于 0.9992, 适合于水体中腐胺、尸胺、组胺、精胺、亚精胺的检测.

关键词 离子色谱, 水体, 腐胺, 尸胺, 组胺, 精胺, 亚精胺.

生物胺是具有一定生物活性有机弱电离有机碱的一类低分子量化合物的总称. 少量生物胺是生物体内正常存在成分, 在生物细胞中具有重要的生理功能. 腐胺、尸胺、组胺、亚精胺和精胺是常见的生物胺, 剧毒, 极易溶解于水中. 生物体死亡后, 由细菌分解其尸体产生一定量的上述物质, 即造成水体污染. 如果水体大量污染, 会造成水生动植物的大量死亡, 同时也可能影响人体健康. 因此对水质中生物胺的监测具有很重要的意义.

高效液相色谱法采用衍生荧光检测法^[1-2]检测 5 种生物胺, 灵敏度高, 但衍生反应条件苛刻, 且衍生试剂具有毒性, 对人体、环境仍然造成二次污染. 高效液相色谱-质谱法测定价格昂贵^[3], 气相色谱法需要繁琐的衍生反应^[4]. 离子色谱法具有前处理方法简单、快捷、灵敏度高的特点, 在生物胺的分析测定上也有应用. 采用离子色谱电导检测法也可以对生物胺进行检测^[5-6], 但由于生物胺为有机弱碱, 灵敏度低.

本文根据待分析组分的结构特点, 确定了高选择性的色谱柱 CS19 分离, 采用高灵敏度的积分安培检测法, 实现了腐胺、尸胺、组胺、亚精胺和精胺的分离测定.

1 实验部分

仪器: ICS-5000 离子色谱仪(美国, ThermoFisher)配 EG 免试剂淋洗液发生器、电化学检测器、金电极、柱后衍生装置, 超纯水制备系统(美国, 密理博), RP 柱.

标准品: 腐胺、尸胺、组胺、精胺、亚精胺标准溶液(购自阿拉丁试剂), 超纯水(电阻率 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

色谱条件: IonPac CS19 阳离子交换柱以及保护柱, 柱温为 $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 电导池温度 $30.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 流速 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样 $250 \text{ }\mu\text{L}$, 流动相为甲基磺酸梯度淋洗, $0\text{—}15 \text{ min}$, $9\text{—}70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $15\text{—}16 \text{ min}$, $70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $16\text{—}20 \text{ min}$, $9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 柱后加碱 $\text{NaOH } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} 0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, pH $12\text{—}13$; 积分脉冲安培检测 IPAD, Au 电极, Ag/AgCl 参比电极, 氨基酸六电位波形; 以保留时间定性, 峰面积外标法定量.

样品经 $0.22 \text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤去除不溶物, 过 RP 柱净化样液, 弃去前 3 mL 滤液, 收集滤液上机测试.

2 结果与讨论

2.1 色谱选择的选择

IonPac CS19 是一支具有甲基磺酸选择性的、专门进行梯度淋洗分离碱金属、碱土金属与有机胺离子的阳离子交换分离柱, 其亲水性较强, 选择性好, 柱效高, 适合多种基体下对痕量阳离子的快速梯度分离.

本实验待测物质中 2 种离子相对比较弱保留, 3 种为强保留离子, 保留性质区别显著, 因此准确选择淋洗液浓度直接关系到待测组分的有效分离. 同时水样中成分复杂, 易受样品中含有的其他杂质离子干扰所以必须引入梯度淋洗. 采用两阶段梯度淋洗, 在选定的色谱条件下 5 种待测组分都实现了较好的分离, 且峰形尖锐, 分离度也较好.

2.2 工作曲线、相关系数及检出限

配制上述 5 种待测离子混合标准使用液, 根据定量要求确定合适的标准序列. 建立峰面积-质量浓度的线性方程. 同时用 3 倍信噪比计算方法检出限, 结果见表 1. 从线性关系和检测限可以看出, 在一定的浓度范围内 5 种待测物质均具有较好的线性相关性和较低检测限.

表 1 方法的线性关系和检测限

被测离子	线性关系	相关系数 r	检出限 / ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)
腐胺	$Y=0.1647x+0.0008$	0.9996	2.6
尸胺	$Y=0.2319x+0.0013$	0.9999	3.7
组胺	$Y=0.1938x-0.0002$	0.9992	1.8
精胺	$Y=0.1391x+0.0019$	0.9997	2.3
亚精胺	$Y=0.2136x+0.0003$	0.9998	4.1

注: y 为峰面积, x 为浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

2.3 样品结果测定与国标方法结果比较

分别取自来水、曹娥江水和瓶装饮用水各 100 mL, 用 0.22 μm 滤膜过滤后, 每个样品均测定 3 次, 结果所测样品均未检出 5 种生物胺。样品加标回收率如表 2 所示。以加标为 50.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的样品考察方法重现性, 连续 5 针进样, 得出各组分峰面积 RSDs < 1.3%, 保留时间 RSDs < 0.08%。表明该方法可用于实际水样中痕量生物胺的含量测定。

表 2 样品在不同加标浓度时回收率测定结果 ($n=3$)

	加标浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	曹娥江水 / %	自来水 / %	瓶装饮用水 / %
腐胺	10.0	87.6	94.3	91.0
	20.0	92.7	91.2	94.3
	50.0	94.8	93.9	97.6
尸胺	10.0	89.4	92.7	91.5
	20.0	91.3	93.4	96.7
	50.0	97.0	96.3	98.6
组胺	10.0	94.3	88.2	86.0
	20.0	91.0	96.7	97.4
	50.0	98.7	102.0	92.8
精胺	10.0	85.6	110.0	86.0
	20.0	98.4	97.4	98.9
	50.0	97.1	98.7	92.2
亚精胺	10.0	99.0	98.8	98.0
	20.0	97.2	94.0	91.9
	50.0	97.1	93.6	89.5

自来水样品及加标 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 色谱图如图 1 所示。向样品中添加一定浓度的混合标准溶液, 在相同色谱条件下测定加标样品的浓度, 计算回收率。各待测物质回收率集中在 85.6% 到 110.0% 之间; 同时对该加标样连续测定 6 次, 计算 RSD, 结果均小于 5%。从回收率和精密度实验结果分析, 该方法适合测定水体中生物胺的测定。

3 结论

本文建立了离子色谱法同时测定江水水体中等五种生物胺的方法。方法灵敏度高, 操作简单、快速、准确性高、适用性强, 具有一定的实用价值。可以为测定实际样品提供参考。

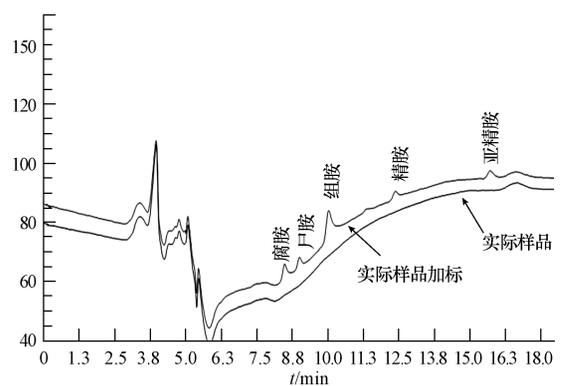


图 1 自来水样品及加标色谱图

参 考 文 献

- [1] 赵利, 苏伟, 刘建涛, 等. 水产品中生物胺的研究进展[J]. 水产学报, 2006, 30(2): 272-276
- [2] 徐杰, 薛长湖, 赵庆喜, 等. 凡纳滨对虾生物胺的变化[J]. 海洋水产研究, 2007, 28(4): 104-108
- [3] 吴云辉, 周爽, 徐敦明. 非衍生化液相色谱-串联质谱法测定动物源性食品中 8 种生物胺[J]. 色谱, 2013(2): 111-116
- [4] 温永柱, 范文来, 徐岩. GC-MS 法定性白酒中的多种生物胺[J]. 酿酒, 2013(1): 38-41
- [5] 姜荷, 王红青, 范文佳. 柱后加碱脉冲积分安培检测-离子色谱法测定水产品中十种生物胺[J]. 分析实验室, 2012, 32(2): 90-94
- [6] 贾丽, 陈舜琮, 曹英华, 等. 离子色谱法测定水体中生物胺的含量[J]. 环境化学, 2008, 27(6): 823-825