

GC-MS/MS法测定水中多种N-亚硝胺类化合物

张纯淳

(上海市普陀区环境监测站, 上海 200062)

摘要:采用固相萃取-GC-MS/MS法测定水中10种N-亚硝胺类化合物,通过试验优化前处理和测定条件,使方法在0.500 μg/L~100 μg/L范围内线性良好。方法检出限为0.6 ng/L~2.1 ng/L,混合标准溶液6次测定结果的RSD<5%。将该方法用于测定实际水样,结果除N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基甲基乙基胺和N-亚硝基二丙胺以外,其余目标物均为未检出,加标回收率为73.1%~97.6%。

关键词:N-亚硝胺;固相萃取;气相色谱串联质谱法;水质

中图分类号:O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2019)03-0057-03

Determination of N-nitrosamine Compounds by GC-MS/MS

ZHANG Chun-chun

(Shanghai Putuo District Environmental Monitoring Station, Shanghai 200062, China)

Abstract: The solid phase extraction-GC-MS/MS method was used to determine 10 N-nitrosamines in water. The pretreatment and determination conditions were optimized by experiments. The linearity of the method was good in the range of 0.500 μg/L to 100 μg/L. The method detection limits were 0.6 ng/L~2.1 ng/L, the RSD of 6 duplicate measurements for mixed standard solution was less than 5%. The method was applied in actual water samples. The results showed that all the target compounds were undetected except N-nitroso-dimethylamine, N-nitroso-methyl ethylamine and N-nitroso-dipropylamine. The recoveries were in range of 73.1%~97.6%.

Key words: N-nitrosamine; Solid phase extraction; GC-MS/MS; Water quality

N-亚硝胺类物质由亚硝化试剂(亚硝酸盐、氮氧化物等)与胺类物质(主要是次级胺类物)反应生成。目前已发现的130多种N-亚硝胺类化合物,80%以上都是强致癌物^[1]。N-亚硝胺类化合物在自然界中含量很低,最早被发现在食品加工及某些工业产品加工过程中产生^[2-4]。近年来在地表水和饮用水中也发现了N-亚硝胺^[5-7],主要来源于消毒工艺^[8]。由于水体安全直接关系到公众健康,已有多个国家对饮用水中N-亚硝胺类化合物进行限值控制^[9]。

环境水体中N-亚硝胺类化合物含量很低,一般在ng/L级别^[10-12],常用的化学分析方法无法对其进行检测,这也是我国未对环境中的N-亚硝胺类化合物限值进行规定的重要原因。如何准确、快速监测N-亚硝胺类物质已成为环境领域的一项重

要课题。今采用固相萃取^[13-14]处理水样,用三重四极杆气相色谱质谱联用法测定水中10种N-亚硝胺类化合物,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

GC/MS-TQ 8030型三重四极杆气质联用仪,日本岛津公司;Lichrolut[®] CN型固相萃取装置,氰基小柱(500 mg, 3 mL),德国默克公司。

1 g/L的N-亚硝胺类混合标准溶液,包括N-亚硝基二甲胺(NDMA)、N-亚硝基甲基乙基胺(NMEA)、N-亚硝基二乙胺(NDEA)、N-亚硝

收稿日期:2018-03-07;修订日期:2019-05-02

作者简介:张纯淳(1986—),男,江苏苏州人,工程师,工程硕士,从事环境监测工作。

基二丙胺 (NDPA)、*N*-亚硝基二丁胺 (NDBA)、*N*-亚硝基哌啶 (NPIP)、*N*-亚硝基吡咯烷 (NPYR)、*N*-亚硝基吗啉 (NMOR)、*N*-亚硝基二苯胺 (NDPhA)、*N*-亚硝基二苄胺 (NDBzA), 西班牙 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 样品采集与前处理

参照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91—2002) 和《地下水环境监测技术规范》(HJ/T 164—2004) 的相关规定,用硬质磨口玻璃瓶或具聚四氟乙烯材质盖垫的螺纹口玻璃瓶采集水样,水样应充满样品瓶并加盖密封,于 4 ℃ 以下冷藏,避光保存和运输。采样后应在 7 d 内对样品萃取,萃取后若不能及时测定,则应于 4 ℃ 以下冷藏,避光和密封保存,30 d 内完成测定。

样品前处理:取 100 mL 水样,用 0.45 μm 尼龙膜过滤。将 Lichrolut[®] CN 小柱置于固相萃取装置上,分别用 10 mL 二氯甲烷、10 mL 甲醇和 10 mL 蒸馏水淋洗,将水样以 3 mL/min 的流量过柱。抽干后用 10 mL 二氯甲烷淋洗,收集淋洗液,定容至 1 mL,上机测定。

1.3 仪器条件

Stabilwax 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度 230 ℃,进样方式为不分流进样 (1 min);柱温程序:60 ℃ 保持 2 min,以 8 ℃/min 升温至 140 ℃ 保持 8 min,再以 40 ℃/min 升温至 240 ℃ 并保持 10 min;恒线速度为 36.5 cm/s;高压进样为 250 kPa (1 min),进样体积为 2 μL;离子化方式为 EI,离子源温度为 200 ℃;色谱-质谱接口温度为 240 ℃;溶剂延迟时间为 5.5 min;采集方式为 MRM 多反应检测模式。

2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

分别比较了 DB-5ms 型色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、DB-1 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 和 Stabilwax (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 3 种毛细管色谱柱对样品的峰形和检测灵敏度的影响。结果表明,10 种 *N*-亚硝胺类化合物在 Stabilwax 色谱柱上峰形最好,灵敏度最高。

2.2 萃取条件优化

分别考察 Lichrolut[®] CN 小柱、C₁₈ 小柱和活性炭小柱对 10 种 *N*-亚硝胺类化合物回收率的影响。结果表明,上述 3 种小柱回收率分别为

59%~95%、32%~86%、35%~85%。对于大多数极性的 *N*-亚硝胺类化合物来说,3 种不同小柱回收率差别不大,均高于 70%,可对于分子量较大,难解吸的 NDPhA 和 NDBzA 回收率均偏低。综合考虑,选择 Lichrolut[®] CN 小柱萃取水样。

二氯甲烷是较为理想的洗脱和浓缩试剂,也有用甲醇作为洗脱溶剂^[10]。前处理中比较二氯甲烷和甲醇的回收率,两者回收率差别不大。由于甲醇溶于水,提取液中的水分会对后期 GC-MS/MS 产生干扰,故采用二氯甲烷作为洗脱和浓缩试剂。

2.3 质谱条件

通过对 10 种 *N*-亚硝胺类化合物目标物的最佳碰撞能和保留时间进行优化选择,最后确认各组分 MRM 参数,见表 1。其中选择前体离子作为定量离子,产物离子作为参考离子进行定性定量分析。将 *N*-亚硝胺混合标准溶液稀释至 0.1 μg/L,按照优化后的参数设置进样分析,结果表明,在该条件下 0.1 μg/L 的混合标准溶液峰形尖锐、响应度高、信噪比低。

表 1 各组分 MRM 条件

Table 1 MRM conditions of each components

化合物	定量离子 > 参考离子质荷比	碰撞能量 <i>Q</i> /eV
NDMA	74.00 > 42.00, 74.00 > 44.00	21, 7
NMEA	88.00 > 71.00, 88.00 > 57.00	5, 10
NDEA	102.00 > 85.00, 102.00 > 57.00	5, 13
NDPA	130.00 > 113.00, 130.00 > 102.00	5, 5
NDBA	158.00 > 141.00, 158.00 > 99.00	5, 9
NPIP	114.00 > 84.00, 114.00 > 55.00	9, 20
NPYR	100.00 > 70.00, 100.00 > 68.00	7, 9
NMOR	116.00 > 86.00, 116.00 > 56.00	5, 12
NDPhA	169.00 > 141.00, 169.00 > 115.00	26, 30
NDBzA	226.00 > 181.00, 226.00 > 166.00	20, 5

2.4 方法效能验证

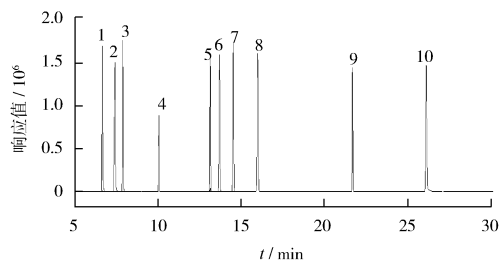
配制 0.500 μg/L、1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、20.0 μg/L、30.0 μg/L、100 μg/L 的 *N*-亚硝胺混合标准系列,在 1.3 条件下测定,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线,结果见表 2。100 μg/L 的混合标准溶液总离子流见图 1。

在 7 份 1 L 空白水样中添加 1 mL 5 μg/L 的 *N*-亚硝胺混合标准溶液,配制成 5 ng/L 的样品,按照 1.2 所述前处理,在 1.3 条件下测定,计算 7 次测定结果的标准偏差 *s*,按照公式 MDL = *s* × *t* 计算方法检出限,结果见表 2。由表 2 可知,方法

表2 方法效能验证结果

Table 2 Method validation results

化合物	回归方程	相关系数 r	检出限 ρ /(ng·L ⁻¹)	RSD/%
NDMA	$y = 1.09 \times 10^5 x - 80.7$	0.999 8	0.7	1.2
NMEA	$y = 9.33 \times 10^4 x - 73.8$	0.999 8	0.9	1.4
NDEA	$y = 1.68 \times 10^4 x - 34.1$	0.999 9	0.7	1.0
NDPA	$y = 9.05 \times 10^4 x - 66.7$	0.999 9	0.6	1.8
NDBA	$y = 1.44 \times 10^5 x + 40.5$	0.999 9	0.6	1.7
NPIP	$y = 1.64 \times 10^5 x + 97.3$	0.999 9	0.7	1.5
NPYR	$y = 2.41 \times 10^5 x - 45.8$	0.999 9	0.6	1.8
NMOR	$y = 2.97 \times 10^5 x - 80.7$	0.999 9	0.6	1.5
NDPhA	$y = 6.75 \times 10^4 x + 107$	0.999 4	2.1	2.2
NDBzA	$y = 9.68 \times 10^4 x - 120$	0.999 9	1.2	2.1



1—NDMA; 2—NMEA; 3—NDEA; 4—NDPA; 5—NDBA; 6—NPIP;
7—NPYR; 8—NMOR; 9—NDPhA; 10—NDBzA。

图1 N-亚硝胺类化合物的总离子流

Fig. 1 TIC of N-nitrosamine compounds

检出限为 0.6 ng/L ~ 2.1 ng/L。

用上述方法测定 1 μg/L 的混合标准溶液, 平行测定 6 次, 计算方法的精密度, 结果见表 2。由表 2 可知, 测定 6 次结果的 RSD 为 1.0% ~ 2.2%, 说明方法的精密度良好。

2.5 实际样品测定

按照 1.2 所述采集污水厂实际样品, 在 1.3 条件下测定, 并对其做加标回收试验 (加标量为 1 μg), 平行分析 7 次。结果表明, 除 NDMA、NMEA 和 NDPA 测定值分别为 1.02 μg/L、12.0 μg/L 和 15.0 μg/L 以外, 其余目标物均为未检出, 加标回收率为 73.1% ~ 97.6%。

3 结语

采用固相萃取前处理, GC-MS/MS 分析水中的 N-亚硝胺类化合物, 通过试验比较不同色谱柱及 MRM 参数, 对方法进行优化。该方法前处理过程简单, 灵敏度高, 检出限与国标^[15]相比降低了几个数量级, 也能适用于实际样品测定, 可为水中 N-亚硝胺类化合物测定提供一定帮助。

[参考文献]

- [1] 魏法山, 徐幸莲, 周光宏. 挥发性 N-亚硝基化合物的分析方法[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 479-484.
- [2] WU D, LU Y, LIN H, et al. Selective determination of tobacco-specific nitrosamines in mainstream cigarette smoke by GC coupled to positive chemical ionization triple quadrupole MS: Gas chromatography[J]. Journal of Separation Science, 2013, 36(16): 2615-2620.
- [3] CHOWDHURY S. N-nitrosodimethylamine (NDMA) in food and beverages: A comparison in context to drinking water[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2014, 20(5): 1291-1312.
- [4] 杨荣静, 戴雪伟, 卫碧文, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱联用法检测婴儿奶嘴中 11 种 N-亚硝胺物质的迁移量[J]. 环境化学, 2012, 31(8): 1283-1286.
- [5] MCCURRY D L, KRASNER S W, VON G U, et al. Determinants of disinfectant pretreatment efficacy for nitrosamine control in chloraminated drinking water[J]. Water Research, 2015, 84: 161-170.
- [6] 李婷, 鲜啟鸣, 孙成, 等. 水中 N-亚硝胺类消毒副产物的污染现状及分析技术[J]. 环境化学, 2012, 31(11): 1767-1774.
- [7] QIAN Y, WU M, WANG W, et al. Determination of 14 nitrosamines at nanogram per liter levels in drinking water[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(2): 1330-1336.
- [8] PRESSMAN J G, RICHARDSON S D, SPETH T F, et al. Concentration, chlorination, and chemical analysis of drinking water for disinfection by product mixtures health effects research: U. S. EPA's four lab study[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(19): 7184-7192.
- [9] Government of Ontario. Safe drinking water act[S]. Ontario: Ontario Regulation, 2002.
- [10] ZHAO Y Y, BOYD J M, WOODBECK M, et al. Formation of N-nitrosamines from eleven disinfection treatments of seven different surface waters[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13): 4857-4862.
- [11] WANG W, YU J, AN W, et al. Occurrence and profiling of multiple nitrosamines in source water and drinking water of China[J]. Science of The Total Environment, 2016, 551-552: 489-495.
- [12] MA F, WAN Y, YUAN G, et al. Occurrence and source of nitrosamines and secondary amines in groundwater and its adjacent Jialu River basin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(6): 3236-3243.
- [13] 董军, 武法伟, 刘文, 等. 不同前处理方法对 GC-MS 法测定水中多种 SVOCs 效率的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(6): 50-53.
- [14] 郭敏, 吴文铸, 宋宁慧, 等. 固相萃取-GC/MS 法测定水中持久性有机污染物[J]. 环境监测管理与技术, 2016, 28(2): 45-49.
- [15] 环境保护部. HJ 809—2016 水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

本栏目编辑 吴珊