

GC-MS/MS 法分析饮用水中的 N-亚硝胺类化合物

摘要: 本文建立了三重四极杆气质联用仪测定饮用水中的 N-亚硝胺类化合物的方法。结果表明, 采用 GCMS-TQ8030 分析 N-亚硝胺类化合物, 仪器在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的标准品溶液的峰面积 RSD 基本小于 2%(n=5), 并对 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液有着很好的响应。

关键词: N-亚硝胺 饮用水 GC-MS/MS

N-亚硝胺是一类具有 N-N=O 结构的化合物。目前在已发现的 130 多种 N-亚硝胺类化合物中, 80% 以上的都是强致癌物。近年来, 人们开始采用氯胺代替氯气对饮用水进行消毒。但研究表明, 氯胺消毒会产生副产物 N-亚硝胺。

早在 1994 年, 首次于加拿大安大略湖饮用水中检出 N-亚硝基二甲胺。随后, N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二苯胺等几种亚硝胺类化合物相继在饮用水中发现。2005 年, 美国环保署将 6 种具有遗传毒性的 N-亚硝胺列为饮用水中需要检测的非限定污染物, 规定饮用水中 N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基甲基乙基胺和 N-亚硝基二乙胺的限量值分别为 7、20 和 2 ng/L 。

本文建立了三重四极杆气相色谱质谱联用法测定饮用水中 N-亚硝胺的方法。方法采用固相萃取的方法, 对饮用水中的 N-亚硝胺类化合物进行富集。结果表明, GCMS-TQ8030 分析 N-亚硝胺类化合物, 仪器在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性关系良好, 0.5 $\mu\text{g/L}$ 的标准品溶液的峰面积 RSD 基本小于 2%(n=5), 且对 0.1 $\mu\text{g/L}$ 浓度的标准溶液有着良好的响应。

1 实验部分

1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030

1.2 分析条件

色谱柱: Stabilwax, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm

进样口温度: 230 $^{\circ}\text{C}$

进样方式: 不分流进样 (1min)

柱温程序: 60 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _140 $^{\circ}\text{C}$ (8 min)_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _240 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

恒线速度: 36.5 cm/sec

高压进样: 250kPa (1 min)

进样量: 2 μL

离子化方式: EI

离子源温度：200℃

色谱-质谱接口温度：240℃

溶剂延迟时间：5.5 min

采集方式：MRM 多反应检测模式，特征离子见表 1

1.3 样品制备

取 100 mL 水样，用 0.45 μm 尼龙膜过滤。将 Lichrolut®EN 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 的速度过柱。抽干后用 10 mL 二氯甲烷淋洗，定容至 1 mL，上机分析。

2.结果讨论

2.1 色谱图

配制浓度为 100 μg/L 的标准溶液，参照上述条件进行采集，得到的色谱图如下图 1 所示。

将 N-亚硝胺标准溶液稀释至 0.1 μg/L 再进行分析，各组分散谱图如图 2 所示。结果表明，GCMS-TQ8030 对 0.1 μg/L 的标准溶液有着很好的响应。

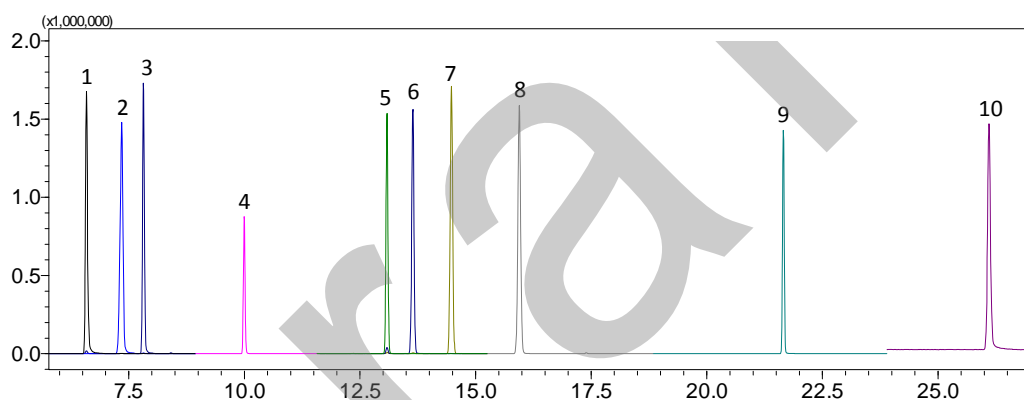


图1 N-亚硝胺类化合物的出峰谱图(浓度100 μg/L)

表1 各组分保留时间及MRM条件

ID	中文名称	简称	保留时间 (min)	前体离子>产物离子 (m/z)	碰撞能量 (V)
1	N-亚硝基二甲胺	NDMA	7.350	74.00>42.00 74.00>44.00	21 7
2	N-亚硝基甲基乙基胺	NMEA	8.158	88.00>71.00 88.00>57.00	5 10
3	N-亚硝基二乙胺	NDEA	8.658	102.00>85.00 102.00>57.00	5 13
4	N-亚硝基二丙胺	NDPA	10.942	130.00>113.00 130.00>102.00	5 5
5	N-亚硝基二丁胺	NDBA	14.075	158.00>141.00 158.00>99.00	5 9
6	N-亚硝基哌啶	NPIP	14.258	114.00>84.00 114.00>55.00	9 20
7	N-亚硝基吡咯烷	NPYR	14.350	100.00>70.00 100.00>68.00	7 9

8	N-亚硝基吗啉	NMOR	14.625	116.00>86.00	5
				116.00>56.00	12
9	N-亚硝基二苯胺	NDPhA	15.467	169.00>141.00	26
				169.00>115.00	30
10	N-亚硝基二苯胺	NDBzA	16.942	226.00>181.00	20
				226.00>166.00	5

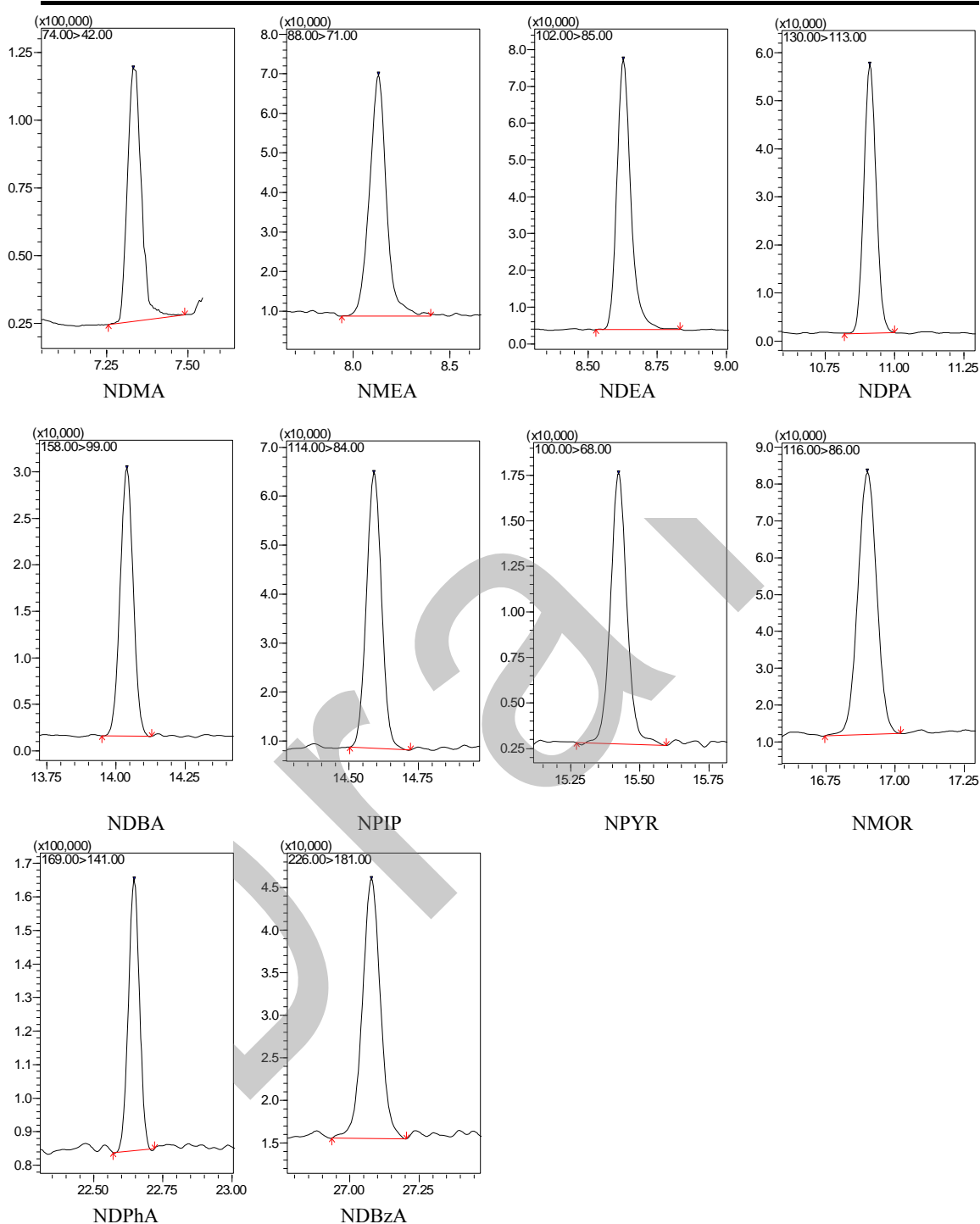


图 2 10 种 N-亚硝胺类化合物的色谱图 (浓度 0.1 µg/L)

2.2 标准曲线、重现性、回收率及检出限

分别配制浓度为 0.5、1、5、10、20、30、100 µg/L 的 N-亚硝胺混合标准溶液。以 MRM 的方式进行采集。各组分标准曲线和重现性结果如下所示。由于篇幅限制，在此仅列出 NDMA、

NMEA 和 NDEA3 个组分的标准曲线。

取三份空白水样，添加浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ 的 N-亚硝胺标准溶液，添加浓度 10 $\mu\text{g/L}$ ，按照上述步骤进行前处理，计算其回收率。以 3 倍信噪比计算方法检出限，结果见表 2。

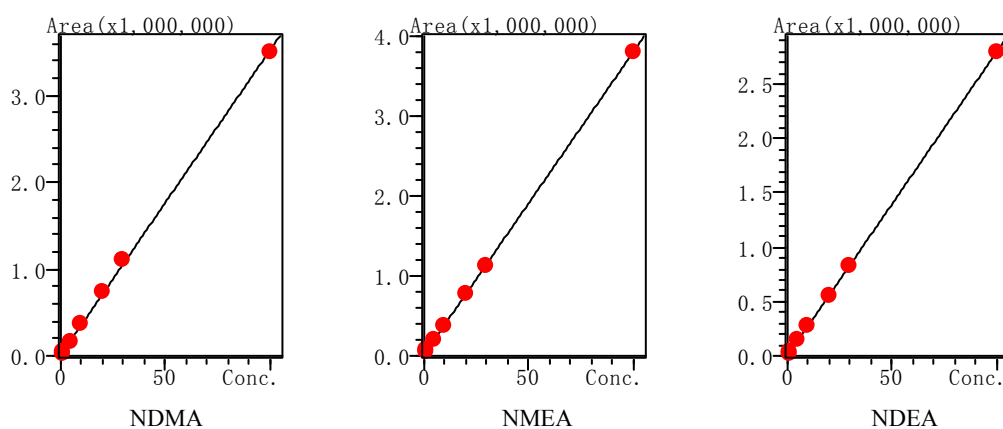


图 3 NDMA、NMEA 和 NDEA 校准曲线

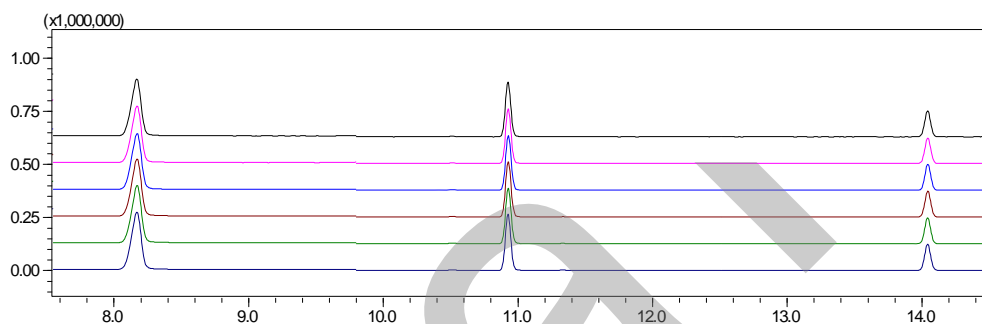


图 4 NMEA、NDPA 和 NDBA 的重复性 (浓度 0.5 $\mu\text{g/L}$)

表 2 标准曲线相关系数、重现性、回收率及检出限结果

No.	化合物名称	相关系数r	峰面积RSD% (0.5 $\mu\text{g/L}$, n=5)	平均回收率 (%, n=3)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	NDMA	0.9998	1.37	83.51	0.31
2	NMEA	0.9998	1.19	74.96	0.01
3	NDEA	0.9999	1.17	88.78	0.17
4	NDPA	0.9999	1.65	78.73	0.03
5	NDBA	0.9999	1.35	82.62	0.03
6	NPIP	0.9999	1.18	73.12	0.03
7	NPYR	0.9999	1.55	78.52	0.09
8	NMOR	0.9999	1.37	81.71	0.04
9	NDPhA	0.998	5.89	74.69	0.09
10	NDBzA	0.9999	2.21	97.57	0.06

3 结论

采用岛津公司三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8030 对饮用水中的 N-亚硝胺类化合物进行分析，该方法样品处理简单，灵敏度高；在 0.5~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好，0.5 $\mu\text{g/L}$ 标准溶液连续 5 针进样，峰面积 RSD 小于 2%，重现性良好。