

# GCMSMS 法结合 SPME 进样测定生活饮用水中亚硝胺类化合物

## GCMSMS-200

**摘要：** 本文利用岛津公司 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪以及 AOC-6000 自动进样器的 SPME Arrow 功能，建立了一种生活饮用水中亚硝胺类化合物的测定方法。水样经固相微萃取方式萃取后采用多反应监测模式 (MRM) 进行检测。11 种亚硝胺类化合物在线性范围内线性关系良好，标准曲线相关系数 (R) > 0.999，检出限在 0.55~79.58 ng/L。取校准曲线次低浓度点的标准品溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 10 %。该方法简单方便，能够有效的监测生活饮用水中亚硝胺类物质的含量。

**关键词：** 气相色谱三重四极杆质谱联用仪 固相微萃取 生活饮用水 亚硝胺

亚硝胺类物质经常在许多国家的饮用水氯胺消毒过程中被检测到。自来水厂的消毒过程常常使用含氯消毒剂，在氯的作用下水中有机氮化物会变成亚硝胺类的消毒副产物。另一方面，大量的工业废水和生活污水使得饮用水水源污染加重。有检测显示，原水中就已出现较高浓度的有机氮，导致出厂水亚硝胺浓度的升高。

亚硝胺类化合物由于其能够与 DNA 反应使其烷基化，进而导致癌症的发生，被国际癌症研究中心判定为 2A 类致癌物。另有很多流行病学研究表明，亚硝胺类化合物与消化系统癌症有较明显的相关性。

水中的亚硝胺类消毒副产物通常含量很低，并且具有亲水性，难以从复杂的水体环境中分离出来，因此，亚硝胺类物质通常不能直接进行仪器检测，需要进行样品预处理。一般采用液液萃取、固相萃取等前处理方法对 1 L 水样进行提取富集，操作过程复杂，耗费时间长，灵敏度低。

针对上述情况，本文采用岛津 AOC-6000+GCMS-TQ8050 NX，建立一种分析生活饮用水中亚硝胺类化合物的检测方法，该方法简单方便，抗干扰能力强，检出限低。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

三重四极杆气质联用仪：GCMS-TQ8050 NX

自动前处理装置：AOC-6000

### 1.2 分析条件

SPME：

萃取纤维：20mm/120 $\mu$ mDVB/CarbonWR/PDMS

萃取温度：30 $^{\circ}$ C

孵化时间：5 min

萃取平衡时间：50 min

震荡速率：500 rpm

进样口解析温度：250 $^{\circ}$ C

进样口解析时间：2 min

GCMSMS：

进样口温度：250 $^{\circ}$ C

载气控制方式：恒线速度 (36.1 cm/s)

进样方式：分流进样，分流比 5:1

色谱柱：InertCap Pure Wax，

(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m) (SGLC 公司)

柱温程序：40 $^{\circ}$ C \_10 $^{\circ}$ C /min \_80 $^{\circ}$ C \_1 $^{\circ}$ C /min

\_100 $^{\circ}$ C \_20 $^{\circ}$ C /min \_240 $^{\circ}$ C (5 min)

离子源温度：230 $^{\circ}$ C

接口温度：250 $^{\circ}$ C

采集方式：MRM，离子信息见表 1

### 1.3 样品前处理

准确移取 10 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中，压盖，平衡 5min 后，在 30  $^{\circ}$ C 下高速搅拌萃取 50 min，进样分析。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 标准色谱图

标准色谱图如图 1 所示，化合物相关信息见表 1，化合物质量色谱图见图 2

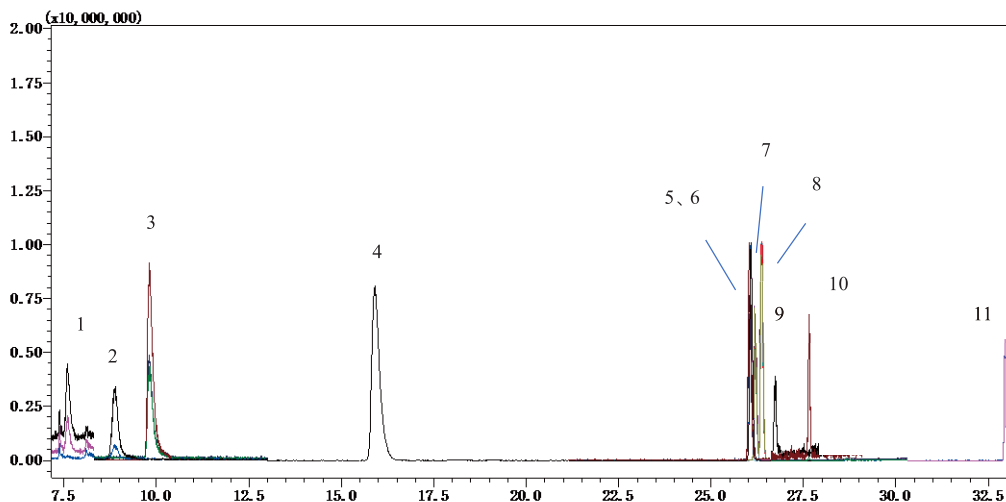
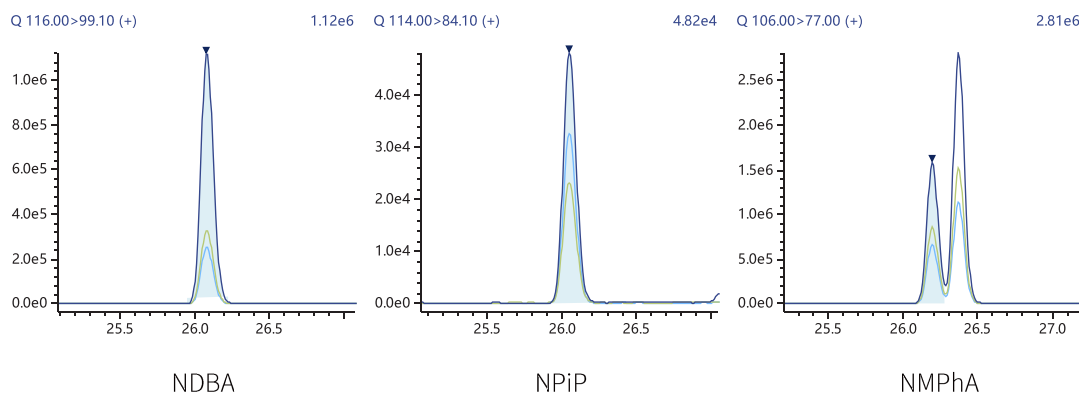


图 1 11 种亚硝胺类化合物 MRM 图 (浓度为 2.0 ng/mL)

表 1 目标物的保留时间及 MRM 模式下优化的质谱参数

| 编号 | 组分名称            | 英文简称  | CAS        | 保留时间 (min) | 定量离子对         | CE (V) | 定性离子对         | CE (V) |
|----|-----------------|-------|------------|------------|---------------|--------|---------------|--------|
| 1  | N- 亚硝基二甲基胺      | NDMA  | 62-75-9    | 7.620      | 74.00>44.10   | 6      | 74.00>42.10   | 21     |
| 2  | N- 亚硝基甲乙基胺      | NEMA  | 10595-95-6 | 8.900      | 88.00>71.10   | 6      | 88.00>43.10   | 9      |
| 3  | N- 亚硝基二乙基胺      | NDEA  | 55-18-5    | 9.833      | 102.00>85.10  | 6      | 102.00>44.10  | 12     |
| 4  | N- 亚硝基二丙基胺      | NDPA  | 621-64-7   | 15.922     | 130.00>113.10 | 6      | 130.00>43.10  | 15     |
| 5  | N- 亚硝基二丁基胺      | NDBA  | 924-16-3   | 26.087     | 116.00>99.10  | 6      | 116.00>74.00  | 12     |
| 6  | N- 亚硝基哌啶        | NPiP  | 100-75-4   | 26.055     | 114.00>84.10  | 9      | 114.00>97.10  | 6      |
| 7  | N- 亚硝基 -N- 甲基苯胺 | NMPhA | 614-00-6   | 26.203     | 106.00>77.00  | 21     | 106.00>51.10  | 30     |
| 8  | N- 乙基 -N- 亚硝基苯胺 | NEPhA | 612-64-6   | 26.378     | 106.00>77.10  | 21     | 121.00>106.10 | 12     |
| 9  | N- 亚硝基吡咯烷       | Npir  | 930-55-2   | 26.745     | 100.00>55.10  | 9      | 100.00>43.10  | 9      |
| 10 | N- 亚硝基吗啉        | Nmor  | 59-89-2    | 27.652     | 116.00>86.10  | 6      | 116.00>56.10  | 12     |
| 11 | N- 亚硝基二苯胺       | NDPhA | 86-30-6    | 32.966     | 169.00>167.20 | 24     | 169.00>66.10  | 24     |



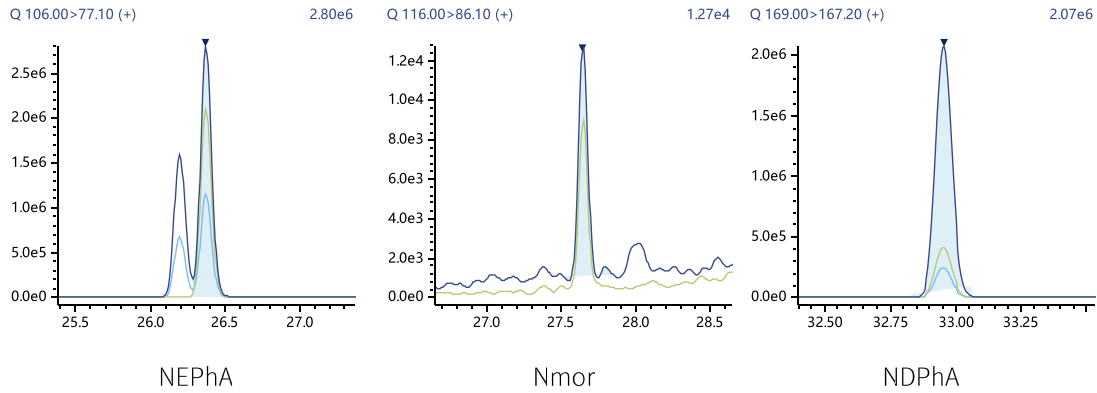


图2 部分亚硝胺类化合物 MC 图 (浓度为 2 ng/mL)

## 2.2 标准曲线和检出限

用超纯水为溶剂配制不同浓度的混合标准工作溶液，各组分浓度如下表 2 所示。按优化后的固相微萃取条件和仪器条件进行萃取分析。以浓度为横坐标，定量离子峰面积为纵坐标进行线性拟合，部分组分标准曲线如下所示。以 3 倍信噪比 (S/N) 计算各目标物的检出限，各物质标准曲线浓度梯度、检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示：

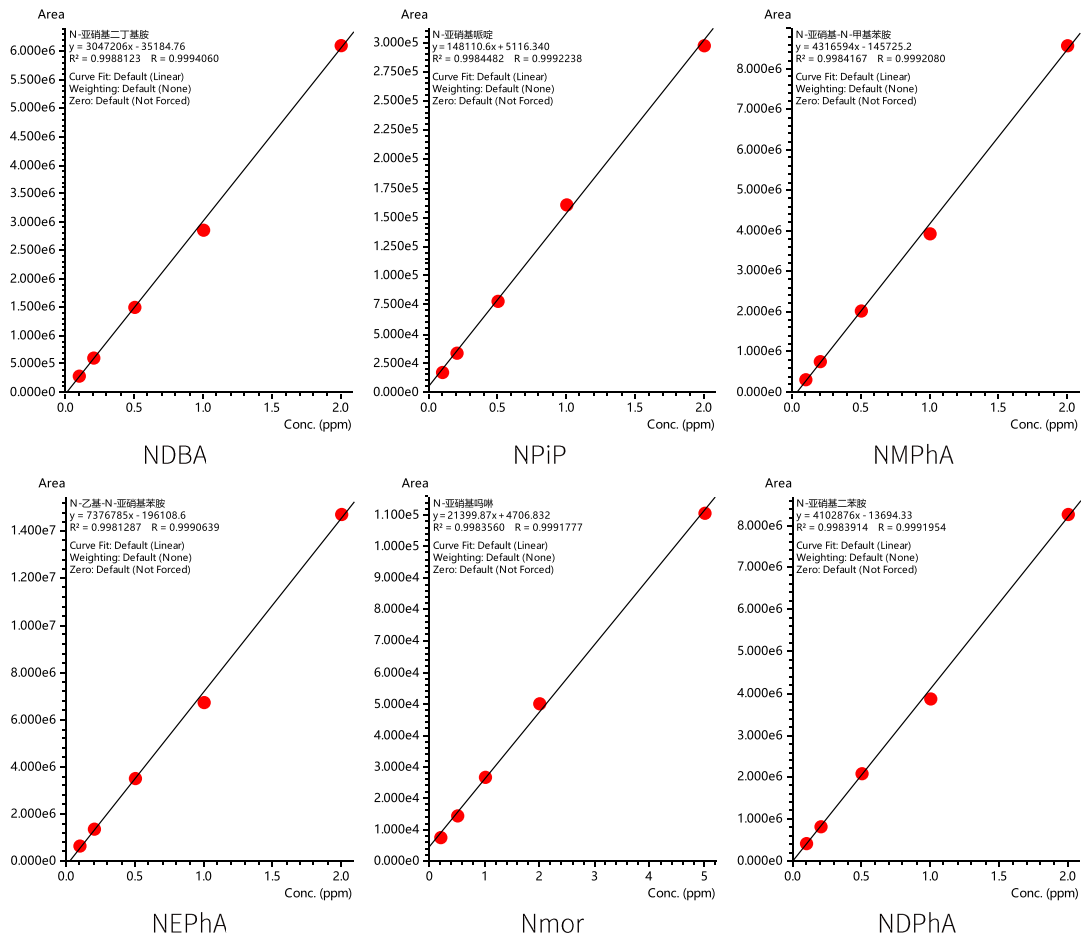


图3 部分亚硝胺类化合物标准曲线图

表 2 11 种亚硝胺类化合物相关系数、检出限

| 编号 | 组分名称  | 浓度系列 (ng/mL)    | 相关系数   | 检出限 (ng/L) |
|----|-------|-----------------|--------|------------|
| 1  | NDMA  | 0.2、0.5、1、2、5   | 0.9994 | 24.67      |
| 2  | NEMA  | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9997 | 13.16      |
| 3  | NDEA  | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9997 | 7.50       |
| 4  | NDPA  | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9999 | 0.69       |
| 5  | NDBA  | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9994 | 0.55       |
| 6  | NPIP  | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9992 | 8.16       |
| 7  | NMPhA | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9992 | 79.58      |
| 8  | NEPhA | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9990 | 32.86      |
| 9  | Npir  | 0.5、1、2、5、10    | 0.9996 | 25.23      |
| 10 | Nmor  | 0.2、0.5、1、2、5   | 0.9991 | 14.86      |
| 11 | NDPhA | 0.1、0.2、0.5、1、2 | 0.9991 | 0.95       |

### 2.3 重复性实验

取校准曲线浓度系列的次低浓度标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器重复性，各组分峰面积及 RSD% 见表 3。

表 3 11 种亚硝胺类化合物的重复性结果

| No. | 组分名称  | 峰面积     |         |         |         |         |         | RSD (%) |
|-----|-------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|     |       | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       |         |
| 1   | NDMA  | 11615   | 11524   | 11501   | 12578   | 11678   | 12692   | 4.61    |
| 2   | NEMA  | 23393   | 24736   | 23272   | 23838   | 22266   | 21570   | 4.86    |
| 3   | NDEA  | 63774   | 60473   | 60761   | 64971   | 62374   | 60958   | 2.94    |
| 4   | NDPA  | 282878  | 301559  | 283713  | 306267  | 284145  | 269262  | 4.73    |
| 5   | NDBA  | 521199  | 549998  | 530343  | 564354  | 527776  | 506095  | 3.91    |
| 6   | NPIP  | 31416   | 33999   | 33650   | 33156   | 28545   | 29882   | 6.97    |
| 7   | NMPhA | 779435  | 840996  | 817603  | 880653  | 800792  | 765240  | 5.19    |
| 8   | NEPhA | 1220366 | 1296895 | 1221726 | 1322022 | 1229027 | 1165563 | 4.60    |
| 9   | Npir  | 5939    | 6710    | 5652    | 6722    | 5348    | 5609    | 9.80    |
| 10  | Nmor  | 10551   | 11727   | 11435   | 10778   | 10698   | 11844   | 5.05    |
| 11  | NDPhA | 819424  | 860016  | 824507  | 906154  | 843844  | 793304  | 4.64    |

### 2.4 实际样品测试

取某地区的生活饮用水，采用以上方法进行 11 种亚硝胺类化合物的检测，得到样品色谱图，如图 4，均未检测出目标化合物。

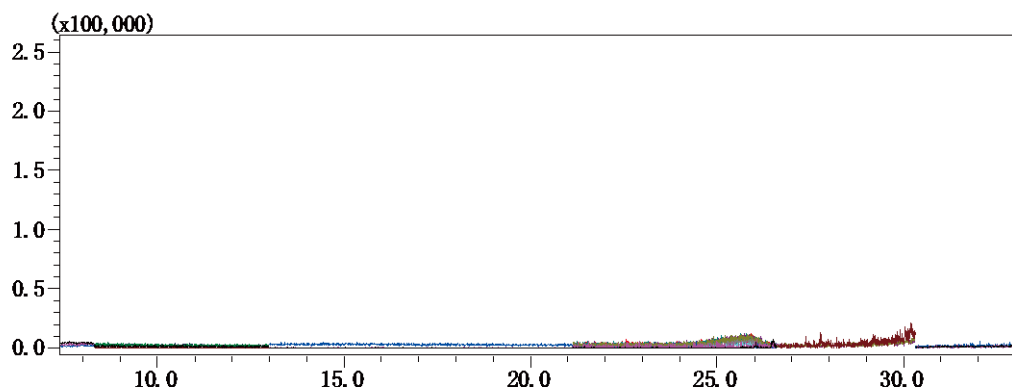


图4 样品色谱图

## ■ 结论

本方法采用岛津 AOC-6000+GCMS-TQ8050 NX 检测生活饮用水中亚硝胺类物质，在 0.1~10  $\mu\text{g/L}$  浓度范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，检出限在 0.55~79.58  $\text{ng/L}$ 。取校准曲线浓度系列的次低浓度标准溶液连续进样 6 针，峰面积 RSD 均小于 10%，精密度良好。该方法简单方便，无需使用有机溶剂，绿色环保，能够有效的检测生活饮用水中亚硝胺类物质的含量。

岛津应用云

