

GC-MS/MS 法分析饮用水中的 N-亚硝胺类化合物

GCMSMS-016

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。

实验部分

1.1 仪器

岛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 (1 min)

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 $^{\circ}\text{C}$

色谱-质谱接口温度: 240 $^{\circ}\text{C}$

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。

结果讨论

2.1 色谱图

配制浓度为 100 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液,参照上述条件进行分析,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 $\mu\text{g/L}$ 再进行分析,各组份色谱图如图 2 所示。结果表明,GCMS-TQ8030 对 0.1 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液有着很好的响应。

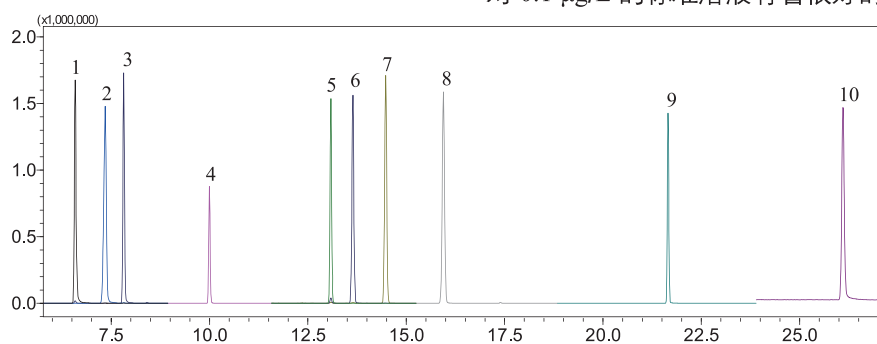
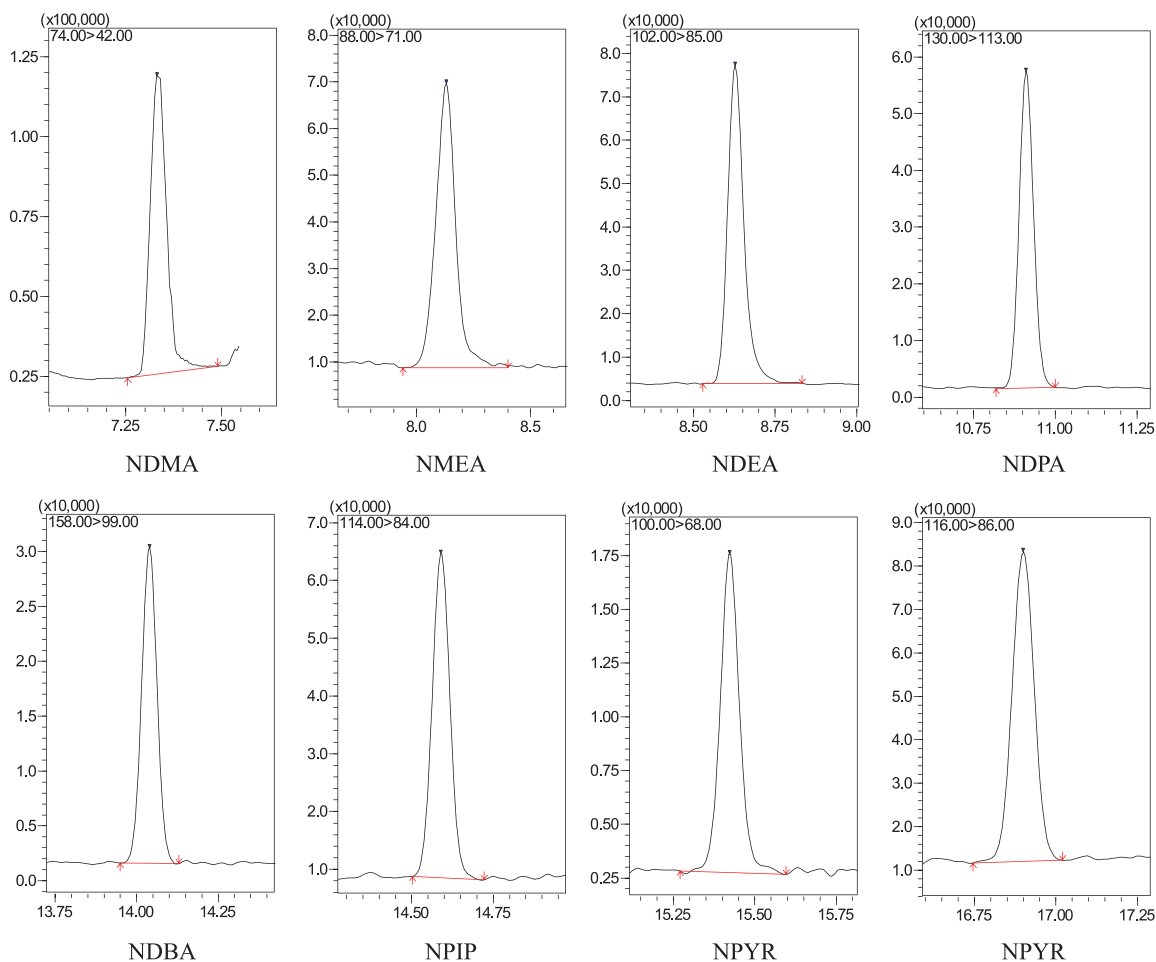


图 1 N-亚硝胺类化合物的出峰谱图 (浓度 100 $\mu\text{g/L}$)

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>86.00 116.00>56.00	5 12
9	N-亚硝基二苯胺	NDPhA	15.467	169.00>141.00 169.00>115.00	26 30
10	N-亚硝基二苄胺	NDBzA	16.942	226.00>181.00 226.00>166.00	20 5



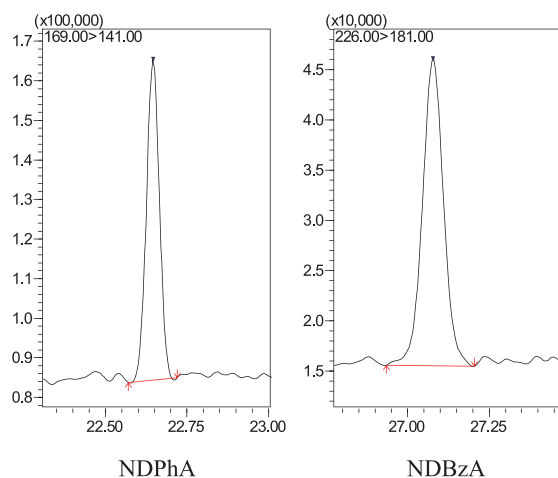


图 2 10 种 N- 亚硝胺类化合物的色谱图 (浓度 0.1 $\mu\text{g/L}$)

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 $\mu\text{g/L}$ 的 N- 亚硝胺混合标准溶液。以 MRM 的方式进行采集。各组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 pg/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。

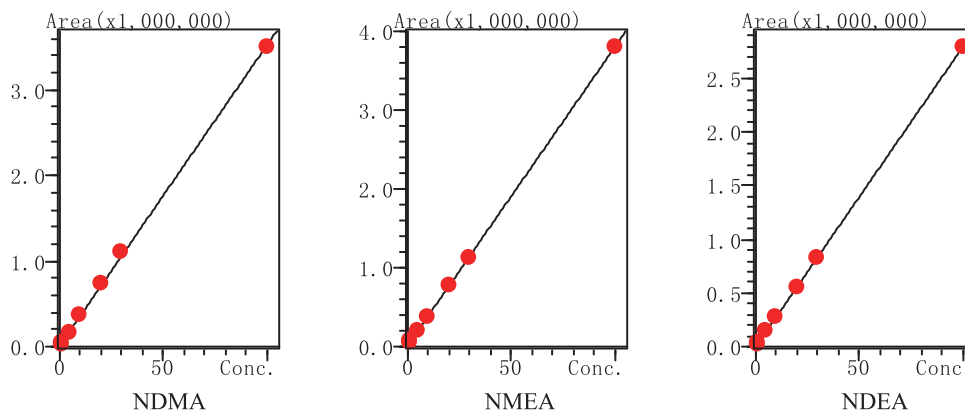


图 3 NDMA、NMEA 和 NDEA 校准曲线

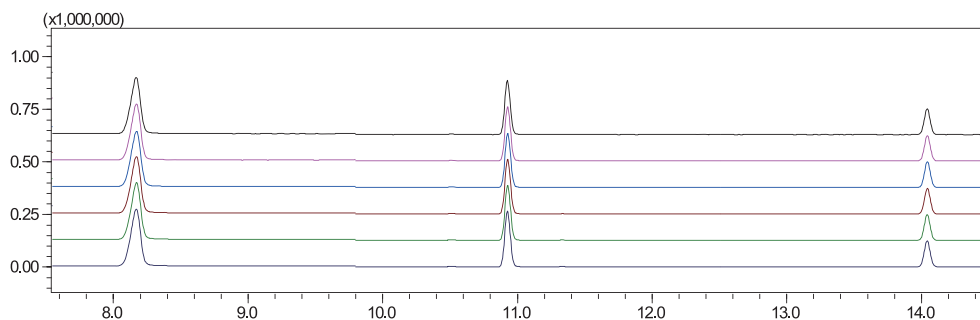


图 4 NMEA、NDPA 和 NDBA 的重复性 (浓度 0.5 $\mu\text{g/L}$)

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 µg/L, n=5)	平均回收率 (%, n=3)	检出限 (pg/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

■ 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 µg/L 范围内线性良好, 0.5 µg/L 标准溶液连续 5 针进样, 峰面积 RSD 小于 2%, 重现性良好。