

周懿, 尹戈, 孙谦, 等. GC/MS/MS 法结合 SPME 进样测定饮用水中亚硝胺类化合物[J]. 环境化学, 2022, 41(2): 770-772.
ZHOU Yi, YIN Ge, SUN Qian, et al. Determination of nitrosamines in drinking water by GC/MS/MS combined with SPME injection[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (2): 770-772.

GC/MS/MS 法结合 SPME 进样测定饮用水中亚硝胺类化合物

周 懿 尹 戈 孙 谦 范 军 邓晓丽 黄涛宏

(岛津企业管理(中国)有限公司, 上海, 200233)

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 $0.55\text{—}79.58\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 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, 饮用水, 亚硝胺.

Determination of nitrosamines in drinking water by GC/MS/MS combined with SPME injection

ZHOU Yi YIN Ge SUN Qian FAN Jun DENG Xiaoli HUANG Taohong

(Shimadzu (China) Co., LTD, Shanghai, 200233, China)

Abstract A method for determination of nitrosamines in drinking water was established by using the GCMS-TQ8050 NX triple quadrupole GC/MS of Shimadzu company and the SPME arrow function of AOC-6000 automatic sampler. Water samples were extracted by solid phase microextraction (SPME) and detected by multi reaction monitoring mode (MRM). The linear relationship of 11 nitrosamines was good in the linear range, the correlation coefficient (R) of the standard curve was above than 0.999, and the detection limit was $0.55\text{—}79.58\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Take the standard solution at the lower concentration point of the calibration curve for six repeats, and the RSD of the peak area is less than 10%. The method is simple, convenient, and can effectively monitor the content of nitrosamines in drinking water.

Keywords triple quadrupole GC/MS, solid phase microextraction, drinking water, nitrosamines.

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^[1]. 自来水管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^[2-3]. 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^[4].

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^[5-6]. 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^[7].

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, 建立一种分析饮用水中亚硝胺类化合物的检测方法, 该方法简单方便, 绿色环保, 抗干扰能力强, 检出限低, 可为水质分析中亚硝胺含量的测定提供借鉴.

1 实验部分

1.1 仪器及分析条件

三重四极杆气质联用仪: GCMS-TQ8050 NX; 自动前处理装置: AOC-6000.

SPME: 萃取纤维:20 mm/120 μm DVB/CarbonWR/PDMS; 萃取温度 30℃; 孵化时间 5 min; 萃取平衡时间 50 min; 震荡速率 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样口解析温度 250℃; 进样口解析时间 2 min.

GC/MS/MS 分析条件: 进样口温度 250℃; 载气控制方式: 恒线速度($36.1\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$); 进样方式: 分流进样, 分流比 5 : 1; 色谱柱: InertCap Pure Wax, (30 $\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)(SGLC 公司); 柱温程序: 40℃_10℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ _80℃_1℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ _100℃_20℃ $\cdot\text{min}^{-1}$ _240℃(5 min); 离子源温度 230℃; 接口温度 250℃; 采集方式: MRM, 离子信息见表 1.

1.2 样品前处理

准确移取 10 mL 水样于 20 mL 顶空瓶中, 压盖, 平衡 5 min 后, 在 30℃ 下高速搅拌萃取 50 min, 进样分析.

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	CAS	保留时间/min	定量离子对	定量离子CE/V	定性离子对	定性离子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-亚硝基甲基乙基胺(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

2 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.

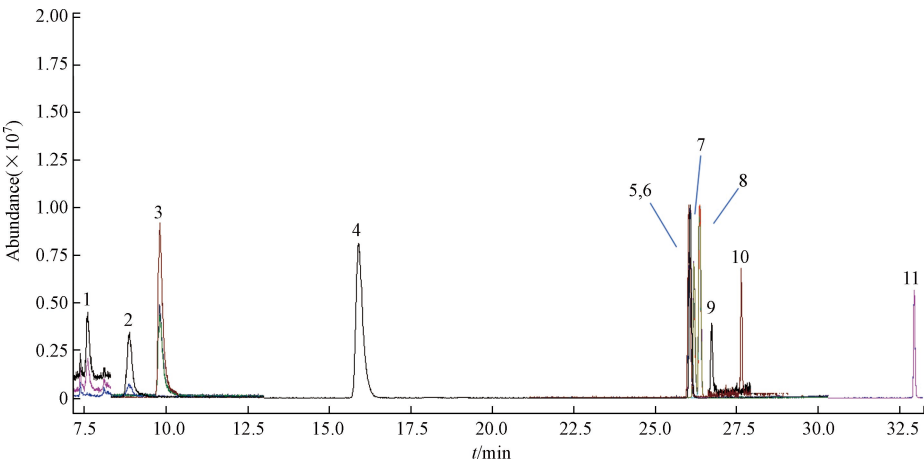


图 1 11 种亚硝胺类化合物 MRM 图(浓度为 2.0 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)

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.

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/ $(\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1})$	相关系数	检出限/ $(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
1	NDMA	0.2、0.5、1、2、5	0.9994	24.67

续表 2

编号	组分名称	浓度系列/(ng·mL ⁻¹)	相关系数	检出限/(ng·L ⁻¹)
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

编号.	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
12	NDPhA	819424	860016	824507	906154	843844	793304	4.64

2.4 实际样品测试

取某地区的饮用水,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,均未检测出目标化合物.

3 结论

本方法采用岛津 AOC-6000+GCMS-TQ8050 NX 检测饮用水中亚硝胺类物质,在 0.1—10 μg·L⁻¹ 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 ng·L⁻¹. 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,能够有效的检测饮用水中亚硝胺类物质的含量.

参考文献 (References)

[1] 汤庆会,余沛芝,陆坤,等. 固相萃取-气相色谱串联质谱测定饮用水中N-亚硝胺类消毒副产物[J]. 净水技术, 2018, 37(10): 28-32
TANG Q H, YU P Z, LU K, et al. Detection of N-nitrosamine disinfection by-products in drinking water by SPE-GC/MS[J]. Water Purification Technology. 2018, 37(10): 28-32.

[2] NAWROCKI J, ANDRZEJEWSKI P. Nitrosamines and water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189(1-2): 1 -18.

[3] BEI E, SHU Y, LI S, et al. Occurrence of nitrosamines and their precursors in drinking water systems around mainland China. Water Research, 2016, 50(1): 168 - 175.

[4] 科技. 中国消化道癌症高发或与喝水有关 [J]. 科学大观园, 2016(21): 6.
Technology. High incidence of gastrointestinal cancer in China may be related to drinking water [J]. Grand Garden of Science, 2016(21): 6(in Chinese).

[5] RICHARDSON S D. Water analysis: Emerging contaminants and current issues [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(12): 4645-4677.

[6] TRAFI K, WEILAND S, BUNGERS M, et al. Exposure to high concentrations of nitrosamines and cancer mortality among a cohort of rubber workers [J]. Occupation and Environmental Medicine, 2000, 57(3): 180-187.

[7] 张立峰. 咸鱼致癌, 都是亚硝胺惹的祸 [J]. 抗癌之窗, 2017(6): 32-34.
ZHANG L F. Salted fish cause cancer. It's all caused by nitrosamines [J]. Cancer Frontier, 2017(6): 32-34(in Chinese).