

监测与评价

# 自动固相萃取-超高压液相色谱— 三重四极杆质谱法测定饮用水源地中的 亚硝胺类污染物

甘志永,于佩,李艳荣,徐蕾

(徐州市环境监测中心站,江苏 徐州 221018)

**摘要:**亚硝胺类化合物具有潜在的致癌性,是近年来广泛受公众关注的一类饮用水污染物,本文建立了自动固相萃取-超高压液相色谱-三重四极杆质谱法(UPLC-MS/MS)测定饮用水源地中 9 种亚硝胺类污染物的方法。实验结果表明,在测试范围内,目标物的线性相关系数均 $>0.995$ ,方法检出限为  $0.44\text{ ng/L}$ ~ $1.49\text{ ng/L}$ ,实际水样加标回收率为  $62\%$ ~ $102\%$ ,6 次平行测定的  $\text{RSD}<6\%$ 。实际样品均未检出亚硝胺类化合物。

**关键词:**超高压液相色谱串联质谱 亚硝胺类 饮用水源地

中图分类号:X703

文献标识码:B

文章编号:1006-8759(2017)06-0056-03

## DETECTION OF NITROSAMINES IN DRINKING WATER RESOURCES BY ASPE- UPLC-MS/MS

GAN Zhi-yong, YU Pei, LI Yan-rong, XU Lei

(Xuzhou Environmental Monitoring Central Station, Xuzhou 221018, China)

**Abstract:**Due to their potentially high carcinogenicity, nitrosamines has been widely publicized in recent years as a kind of drinking water pollutant. To detect the nitrosamines in drinking water, a method based on automated solid-phase extraction (ASPE)ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was developed. The results indicated that: all of the calibration curves showed good linear relationship with a correlation coefficient above 0.995, the determination limits of the targets were from  $0.44\text{ ng/L}$  to  $1.49\text{ ng/L}$ , the recoveries ranged from  $62\%$  to  $102\%$ , and the relative standard deviation(RSD)was less than  $6\%$  ( $n=6$ ).Nitrosamines were not detected in the collected water samples.

**Key words:** UPLC-MS/MS; Nitrosamines ; Drinking water resources.

近年来,随着相关报道的出现和公众环保意识的增强,亚硝胺类消毒副产物由于其巨大危害性,正越来越引起人们的重视。毒理学研究表明,其潜在的致癌风险远远高于卤代烃等其他消毒副产物<sup>[1]</sup>。建立一种准确快速的水中亚硝胺类消毒副产物的定量分析方法是开展其他相关研究工作

的基础。由于亚硝胺类消毒副产物在水中一般以  $\text{ng/L}$  的浓度水平存在,因此,前处理过程中样品的富集效率和高灵敏度的仪器检测方法是对亚硝胺类消毒产物进行定量分析的关键。以前学者对亚硝胺类化合物的分析测试方法进行了大量研究,前处理方法有固相萃取<sup>[2]</sup>和液液萃取等<sup>[3]</sup>,检测仪器有气相色谱法、液相色谱法等<sup>[4,5]</sup>,但是,都存在回收率低,有机试剂消耗量大,只能检测一种或者两种亚硝胺类污染物等缺点。近年来,随着检测

收稿日期:2017-06-20

第一作者简介:甘志永(1982-),男,山东临沂人,硕士研究生,工程师,主要从事环境中污染物的仪器分析工作。

仪器的发展进步,检测能力也逐步提高<sup>[6]</sup>。目前,我国环保部发布了亚硝胺类的气相色谱分析方法,采用液液萃取前处理方式,且只针对四种亚硝胺类化合物<sup>[7]</sup>。本文在前处理阶段,参考了EPA的监测方法<sup>[2]</sup>,采用自动固相萃取法(ASPE)对样品进行富集,可以减少有机溶剂的使用量,并提高工作效率;采用梯度洗脱,利用超高压液相色谱-三重四极杆质谱(UPLC-MS/MS)多重反应监测模式(MRM)对水中9种亚硝胺类化合物进行分析测试,增加了监测种类,以期能推进饮用水中亚硝胺类污染物监测方法的进步。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和材料

9种亚硝胺类化合物混合标准溶液(2000 mg/L, 甲醇溶剂, 116780-05, 美国o2si公司);内标NDPA-d14(1000 mg/L, 二氯甲烷溶剂, 011106-01, 美国o2si公司);甲醇(UPLC, 美国TEDIA);屈臣氏蒸馏水;二氯甲烷(UPLC, 美国TEDIA);椰壳活性炭固相萃取小柱, 美国Supelco公司。

9种亚硝胺类化合物混合标准溶液组分:N-亚硝基二甲胺(Nitrosodimethylamine, NDMA)、N-亚硝基二乙基胺(N-nitrosodiethylamine, NDEA)、N-亚硝基甲基乙基胺(N-nitrosomethylethylamine, NMEA)、N-亚硝基二丙基胺(N-nitrosodi-n-propylamine, NDPA)、N-亚硝基二丁基胺(N-nitrosodi-n-butylamine, NDBA)、N-亚硝基吡咯烷(N-nitrosopyrrolidine, NPyr)、N-亚硝基吗啉(N-nitrosomorpholine, NMor)、N-亚硝基哌啶(N-nitrosopiperidine, NPip)和N-亚硝基二苯胺(N-nitrosodiphenylamine, NDPheA)。

### 1.2 主要仪器

Agilent 1290-6460超高压液相色谱-三重四极杆质谱联用仪, 美国安捷伦有限公司;全自动固相萃取仪Auto Trace 280, 美国戴安(Dionex)科技有限公司;TurboVap II全自动氮吹有机样品浓缩仪, 美国, Biotage/Caliper。

### 1.3 水样采集和保存

用棕色玻璃瓶、实心磨口瓶塞, 水样应注满采样瓶, 上方不留气泡。样品瓶应保持密封状态直至实验室分析。采样设备避免使用塑料或橡胶制品。采样前加入80 mg~100 mg 硫代硫酸钠固体以除

余氯, 样品在运输过程中确保样品温度不超过10℃。样品在到达实验室后应保存在6℃以下, 14 d内必须进行前处理。

### 1.4 样品前处理

取水样1000 mL, 首先将活性炭固相萃取柱依次用20 mL二氯甲烷、20 mL甲醇、20 mL超纯水活化, 然后将水样以5 mL/min~10 mL/min的流速通过活化好的活性炭固相萃取柱, 水样全部通过后, 用10 mL超纯水淋洗活性炭柱; 活性炭柱在微弱氮气流下吹干, 用20 mL二氯甲烷洗脱。为尽量减少氮吹浓缩过程中样品损失, 洗脱液经氮浓缩仪以微弱气流(水浴温度40℃, 0.5psi)吹至200 μL左右, 用甲醇定容至1.0 mL, 然后加入NDPA-d14内标液, 浓度为20 μg/L。将上述样品用一次性注射器经0.45 μm滤膜过滤, 转移至2 mL棕色样品瓶中进行仪器分析。

### 1.5 标准溶液

取一定量亚硝胺类标准使用液于甲醇中, 配制2 μg/L、4 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L 6个浓度点的标准系列于2 mL棕色样品瓶中, 然后加入内标NDPA-d14, 加入内标标准使用液的浓度均为20 μg/L。

### 1.6 UPLC-MS/MS 数据采集

NDPheA用大气压电喷雾离子源(ESI)分析, 其他8种目标物采用大气压化学电离离子源(APCI)分析, 都采用正离子模式。APCI源参数: 干燥气流量5 L/min, 干燥气温度325℃, 蒸发器温度350℃, 雾化气压力20 psi, 电晕针电流4.0 μA, 毛细管电压3500v; 液相色谱参数: 色谱柱为Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18柱(2.1×100 mm, 1.7 μm), 流动相A为超纯水, 流动相B为甲醇, 流速0.40 mL/min, 柱温35℃, 进样量2 μL。流动相梯度见下表1, 多重反应监测(MRM)参数见表2。

表1 流动相梯度比例

Time/min	A (%)	B (%)
	95	5
1	95	5
3	70	30
8	0	100
9	0	100
9.1	95	5
10	95	5

表2 APCI正离子模式多重反应监测(MRM)参数

名称	母离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	内标
NDMA	75.1	43.1	58.0	100	15	NDPA-d14
NMor	116.9	86.1	73.0	100	12	NDPA-d14
NMEA	89.1	61.1	43.1	100	15	NDPA-d14
NPyr	101.1	55.1	59.1	100	21	NDPA-d14
NDEA	103.2	75.0	47.0	100	12	NDPA-d14
NPip	115.0	41.1	69.1	100	21	NDPA-d14
NDPA	131.0	43.1	89.0	100	12	NDPA-d14
NDBA	159.0	57.2	103.0	100	12	NDPA-d14
NDPA-d14	145.0	50.2	50.2	100	14	-

NDPheA 采用 ESI 源正离子模式监测, ESI 源参数:干燥气流量 5 L/min,干燥气温度 300 °C,雾化气压力 45 psi,毛细管电压 4 000 v;液相色谱参数:色谱柱为 Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 柱(2.1×100 mm, 1.7 μm),流动相 A 为超纯水,流动相 B 为甲醇,流速 0.40 mL/min,柱温 35 °C,进样量 2 μL。多离子反应监测方式(MRM),具体条件见表 3。

表3 ESI正离子模式多重反应监测(MRM)参数

名称	母离子 (m/z)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)	碎裂电压 (V)	碰撞能量 (V)	内标
NDPheA	75.1	43.1	58.0	100	15	NDPA-d14
NDPA-d14	116.9	86.1	73.0	100	12	NDPA-d14

## 2 结果与讨论

### 2.1 UPLC-MS/MS 采集参数的优化

为实现各目标化合物较好的分离效果,采用梯度洗脱的方法进行分析,图1为 100 μg/L 标准点,8种目标化合物及内标物 NDPA-d14 的MRM总离子流图,可以看出,各目标物实现了分离。图2为 NDPheA 及内标物 NDPA-d14 的MRM总离子流图。

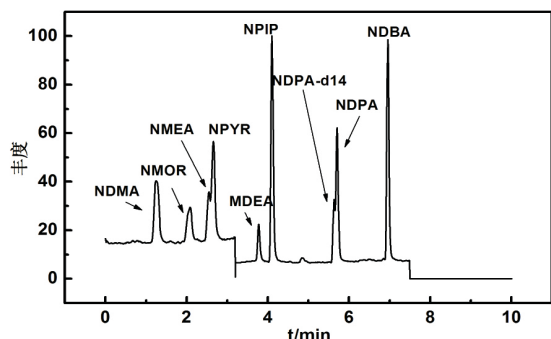


图1 8种目标化合物(100 μg/L)及内标物 NDPA-d14 的MRM总离子流

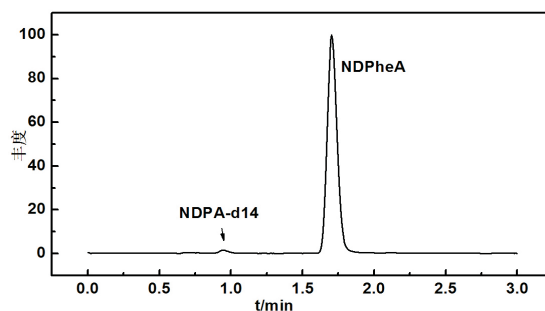


图2 NDPheA(100 μg/L)及内标物 NDPA-d14 的MRM总离子流

由于 APCI 源对热不稳定的 NDPheA 不能进行电离产生母离子<sup>[8]</sup>,因此 NDPheA 采用 ESI 电离源。

由于各目标物的性质不同,因此无法采用单一的质谱模式进行数据采集,先采用 MS2 Scan 模式确定各目标化合物的母离子,然后采用子离子扫描模式(Product Ion Scan)优化各目标物的最佳碰撞能量(Collision Energy),优化标准为经过碰撞后剩余母离子的响应值达到定量离子的十分之一为宜,最后利用多重反应监测(MRM)模式,对碎裂电压(Fragmentor)进行优化,比较发现碎裂电压为 100 V 时色谱峰得到最大响应,灵敏度得到显著改善。各目标化合物的母离子、子离子、碎裂电压和碰撞能量见表 2 和表 3。

### 2.2 方法适用性验证及实际水样测试

采用仪器定量软件对 MRM 数据处理,得到各目标物的标准曲线线性方程,各目标物的线性相关系数均>0.995,在 2 μg/L ~100 μg/L 范围内线性良好;平行测定 7 次各目标化合物的空白低浓度加标样品,并计算标准偏差 s,根据《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)<sup>[9]</sup>关于检出限计算的规定,检出限 MLD=3.143s;各取 1 000 mL 所采三个水样按照 1.4 前处理后进行测定,目标化合物均未检出;其中,当加标浓度为 4.0 ng/L 时,加标样品回收率在 62% ~102% 之间,6 次平行测定的 RSD<6%。结果见表 4。

### 参考文献

- [1] US EPA. Intergrated Risk Information Service (IRIS) Substance File, 1997.
- [2] US EPA. EPA Method 521, 2004.
- [3] Michth W A, Sedlak D L. Formation of N-nitrosodimethylamine from Dimethylamine during Chlorination. Environ, Sci, Technol, 2002, 36: 588 ~595.

(下转第 64 页)

根据以上预测数据比较分析可知<sup>[6]</sup>：

在同为水平排列时，采用同相序排列时对地面 1.5 m 处的电磁场强度影响最大，混相序排列时其次，逆相序排列时最小。

在同为垂直排列时，采用不同相序排列方式对地面 1.5 m 处的电磁场强度影响变化不明显；同相序产生的电场强度相对较大，而混相序产生的磁感应强度相对较大。

无论何种排列方式，在下导线离地 7.5 m（居民区设计线高要求）时，输电线路对周围地面 1.5 m 处的电场强度值均超过 4 kV/m 的限值。

比较各种不同的排列方式，在水平逆相排列时输电线路对周围地面 1.5 m 处的电磁场影响最小，水平同相排列时电磁场影响最大。

### 4 结论

目前输电线路架设的方式的选取，主要考虑的因素是建设成本，而对环境的影响因素并不是选取架线首要考虑因素。而因输电线路的特殊性，建成后再更改的可能性较小，故通过本文的研究在可研设计阶段，最大可能的进行合理选择，能对对周围环境的影响尽可能的减小。

在线路走廊相对狭窄的区域，一般可选择垂

直逆相序的排列方式，减小超过电磁场评价标准的影响范围。

在人员活动相对频繁的区域，在走廊相对较宽的前提下，可选择水平逆相序排列的方式，减小对输电线路周围地面的电磁场强度影响。

在同等投资条件下，不建议选择同相序排列的架线方式。

在符合最优化原则的前提下，尽可能提高架线高度。

### 参考文献：

[1]Silverman C.Epidemiology of in microwave effects in humans epidemiology and quantitation of environmental risk in humans from radiation and other agents.New York:Plenum. 1 985:433\_458

[2]赵玉峰.现代环境中的电磁污染[M].北京:电子工业出版社. 2003:2-4;

[3]杨资明.电磁辐射的环境影响评价[J],上海环境科学,1989,8 (12):17-21

[4]. 国家环境保护总局《环境影响评价技术导则》(HJ/T2.1-2.2-93,2.4-1995,HJ/T19-1999);

[5]国家环境保护总局监督司《中国环境影响评价培训教材》[Z].北京:化学工业出版社,2000.4;

[6]国家环保总局环境工程评估中心《环境影响评价案例分析》,中国环境科学出版社,2005.

[7]《环境影响评价导则 输变电工程》(HJ24-2014)附录.

(上接第 58 页)

表 4 亚硝胺类化合物的线性关系及检出限

名称	线性方程	相关系数 r	检出限/ng/L	加标回收率/%	RSD/%
NDMA	y=1.6076x + 0.0378	0.9997	1.49	89.7	5.56
NMor	y=0.6073x + 0.0011	0.9990	1.03	90.7	3.22
NMEA	y=0.7756x + 0.0079	0.9986	0.63	64.2	4.33
NPyr	y=1.3139x + 0.1514	0.9961	0.58	98.0	3.71
NDEA	y=0.2495x + 0.0376	0.9967	1.74	62.3	3.95
NPip	y=1.7646x + 0.1339	0.9994	0.44	83.5	4.77
NDPA	y=1.0412x + 0.0435	0.9996	0.86	68.4	3.43
NDBA	y=1.2968x + 0.0435	0.9996	0.81	75.8	2.89
NDPheA	y=20.298x + 6.338	0.9994	0.81	102.0	3.33

[4]Grebel J E, Youn g C C, Suffet I H. Solid phase micr oext ration of N-nitrosamines. Journal of Chromatography A, 2006, 1117(1):11~18.

[5]Lee C, Yoon J, Gunten U V. Oxidative degradation of N-nitrosodemethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide. Water Research, 2007, 41(3): 581~590.

[6]梁闯,徐斌,夏圣骥,等. SPE/LC/MS/MS 检测水中痕量二甲氨基亚硝胺.中国给水排水, 2009, 25(14):82~85.

[7]中华人民共和国环境保护部.HJ806-2016. 水质 亚硝胺类化合

物的测定 气相色谱法[S].北京:中国环境科出版社,2016.

[8]Saha S, Mistri R, Ray B C. Rapid and sensitive method for simultaneous determination of six carcinogenic aromatic amines in mainstream cigarette smoke by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216:3059-3063.

[9]中华人民共和国环境保护部.HJ168-2010. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].北京:中国环境科出版社,2010.