

气相色谱三重四极杆气质联用系统分析水样中的 N-亚硝基二甲胺 (NDMA)

应用简报

作者

Alandra Kahl、Darryl Jones、Lisa Lowe 和 Shane Snyder

美国

亚利桑那州图森市

亚利桑那大学

Anthony Macherone

美国

特拉华州威尔明顿

安捷伦科技有限公司

摘要

本文使用 Agilent 7890A 系列气相色谱仪与 Agilent 7000B 三重四极杆气质联用系统以正化学电离 (PCI) 模式开发了灵敏度可达 PPT 或更低的 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 的分析方法。该方法还为需要采用常规离子阱质谱法分析但又没有离子阱仪器的实验室提供了一种可行的替代方案。方法的检测限 (LOD) 达 0.20 ppt, 定量限 (LOQ) 达 0.56 ppt。



Agilent Technologies

前言

氯胺消毒法在污水处理中用来降低水中三卤甲烷 (THM) 的含量，这些物质会增加患膀胱癌的风险，常通过工业排放和人为释放到水源中。然而，采用氯胺处理污水会无意中产生如 NDMA 的亚硝胺类化合物。国家和国际监管机构已将 NDMA 本身列为可能的人类致癌物，大量的实验动物研究表明接触 NDMA 会诱发各种癌症。

NDMA 被视为重点污染物，但缺乏针对环境尤其是饮用水中的 NDMA 规定的浓度限。然而，许多国际、国家和地方机构已经制定了关于饮用水中亚硝胺类化合物的监管方针或评定等级。1989 年，人们在加利福尼亚州北部的饮用水水井中发现了 NDMA，从那时起，加利福尼亚州确立了饮用水中 NDMA 的通报浓度为 10 ng/L (ppt)，响应浓度为 300 ng/L，当达到该响应浓度时，则建议停止使用相应水源。在国际方面，世界卫生组织 (WHO) 于 2008 年将 NDMA 列入其饮用水质量控制指导原则中。2010 年 3 月，加拿大卫生部提议饮用水中 NDMA 的最大可接受浓度为 40 ng /L。

截至 2009 年 10 月，美国环境保护局 (EPA) 在其需重点控制的饮用水污染物候选名单中列出了五种亚硝胺类化合物（包括 NDMA），并将研究是否需要制定相应的监管标准。如果 NDMA 或其他亚硝胺类化合物成为受监管的饮用水污染物，则需要稳定性好、灵敏度高的分析方法进行法规认证监测 [1]。

本应用简报介绍采用 GC/MS/MS 方法分析 NDMA 的 LOD 为 0.20 ppt 和 LOQ 为 0.56 ppt。

实验部分

标准品和试剂

NDMA 标准品购自 Supelco 公司，d6-NDMA 替代标准品和氘代 N-亚硝基二正丙胺 (NDPA- d14) 内标购自剑桥同位素实验室。将标准品按重量比配制成二氯甲烷溶液。椰壳活性炭 SPE 小柱 (80/120 目) 购自瑞斯泰克公司。二氯甲烷和甲醇购自飞世尔科技公司。HPLC 级水用于配制校准曲线标准溶液。

仪器

采用配有分流/不分流进样口的 Agilent 7890A 系列气相色谱仪与 Agilent 7000B 三重四极杆气质联用系统在正化学电离 (PCI) 模式下建立了本方法。仪器条件见表 1。

表 1. Agilent 7890A 系列气相色谱与 Agilent 7000B 三重四极杆质谱条件

气相色谱条件

分析柱	DB-WAXETR 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm (部件号 122-7332)
进样口温度	200 °C
进样模式	5 µL 不分流进样
流速	1.7 mL/min 恒流
柱箱温控程序	在 40 °C 下保持 3 分钟 以 10 °C/min 升至 110 °C, 保持 0 minutes 以 15 °C/min 升至 200 °C, 保持 0 minutes 以 40 °C/min 升至 240 °C, 保持 0 minutes
载气	超高纯氮气, 恒流
传输线温度	240 °C

PCI MS 条件

调谐	PCI 自动调谐
EMV 增益	15
采集参数	单反应监测 (SRM) 正化学电离 (PCI) 模式
反应气	氮气, 流量 20 %
碰撞气体	氮气, 1.5 mL/min 恒流
失超 Quench 气体	氮气, 2.25 mL/min 恒流
溶剂延迟	6.0 min
MS 温度	离子源 200 °C, 四极杆 150 °C

样品前处理

在每个 0.5 L 水样中加入已知浓度的 NDMA 标准品，采用与文献 [1] 中相似的固相萃取 (SPE) 方法进行萃取。将 NDMA-d6 作为替代标准品在样品前处理前加入样品中，以监测萃取效率。在室温下，采用稳定的氮气流将 SPE 柱的洗脱液减至 0.5 mL，然后用二氯甲烷将样品稀释至 1.0 mL。最终浓缩因子为 500 倍。最后加入 NDPA-d14 作为内标。

采集参数

质谱仪单反应监测 (SRM) 的采集参数见表 2。

表 2. Agilent 7000B 三重四极杆 GC/MS 系统数据采集参数

亚硝胺	保留时间 (min)	氮气为反应气的正化学电离			
		SRM	驻留时间 (ms)	碰撞能量 (EV)	增益
N-亚硝基二甲胺 (NDMA)	9.141	92 → 75	30	12	15
氘代 N-亚硝基二甲胺 (NDMA-d6)	9.133	98 → 81	30	12	15
氘代 N-亚硝基二正丙胺 (NDPA-d14)	11.862	162 → 50 162 → 145	30	12	15

$\times 10^2$ 噪音 (峰间) = 17.02; 信噪比 (9.010 min) = 12.7

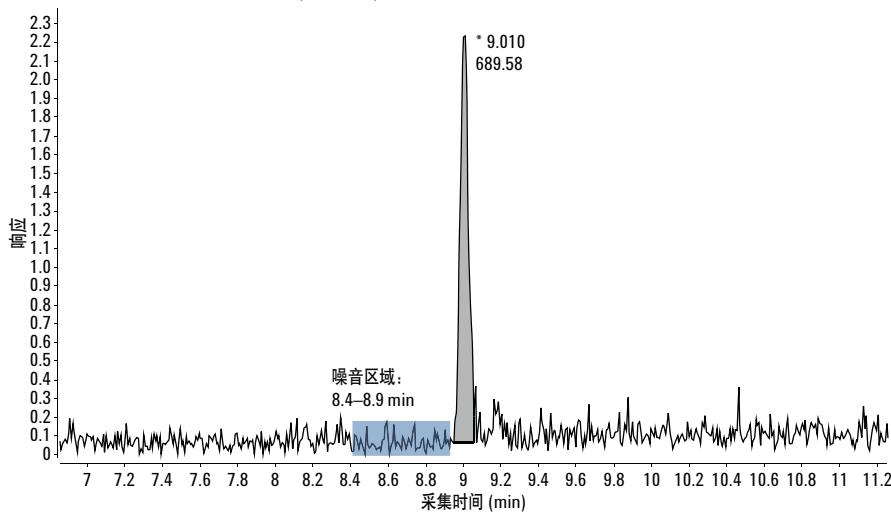


图 1. 0.56 ppt NDMA 标准品的单反应监测 (SRM) 谱图

结果与讨论

以氨气为 PCI 的反应气

本方法采用 Agilent 7000 三重四极杆 GC/MS 系统，以氨气为反应气，在正化学电离 (PCI) 模式下采用单反应监测 (SRM) 获得监测环境水样中的 NDMA 所需的低检测限。图 1 显示了 NDMA 的 LOQ 为 0.56 ppt，信噪比 (S/N) 为 12:1 (峰高，峰间，8.4-8.9 min 的 30 秒噪音区域)。

图 2 为七个校准水平的 SRM 叠加色谱图, 图 3 为相应的校准曲线, 线性相关系数 > 0.999 。

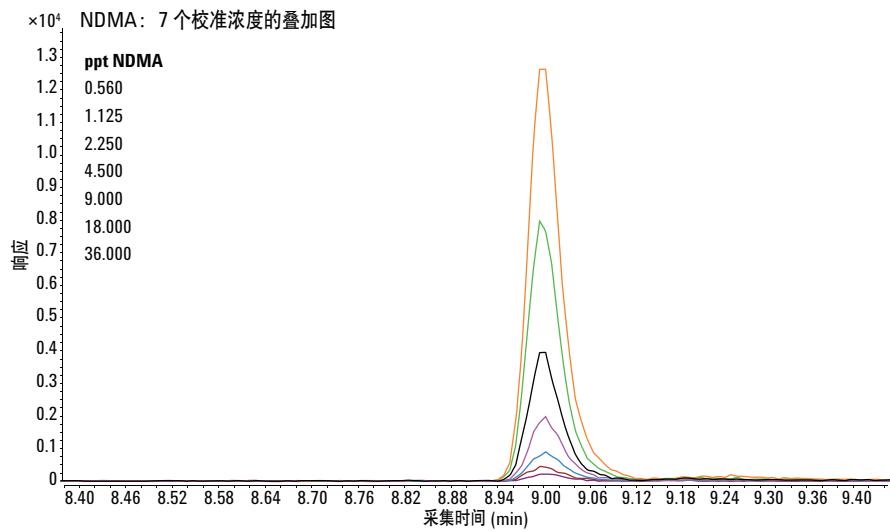


图 2. NDMA 标准品的 SRM 叠加色谱图

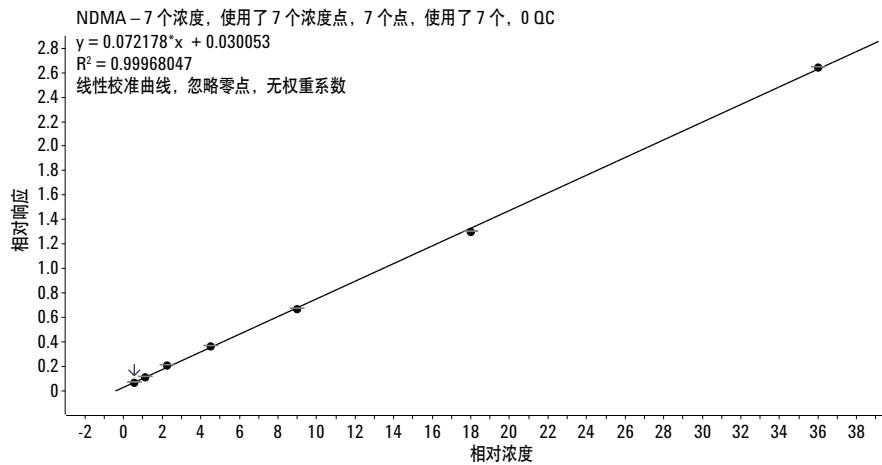


图 3. 样品前处理中的 500 倍浓缩后, 在氨气为反应气的 PCI 模式下 0.56 至 360 ppt 的 NDMA 标准溶液的校准曲线

据此数据, 10 个重复进样的样品, 在 95% 的置信水平下在, 以 $n-1$ 的自由度, 使用单边 Student-T 统计测试, 得到最低报告限, 如 LOD 为 0.20 ppt, LOQ 为 0.56 ppt。图 4 显示了 NDMA 的典

型实验室与现场空白样检测水平。图 5 为二氯甲烷溶剂空白样和取自美国西部某城市的经测定含 3.4 ppt NDMA 的实际饮用水样品的 NDMA 和 NDMA-D6 SRM 通道。

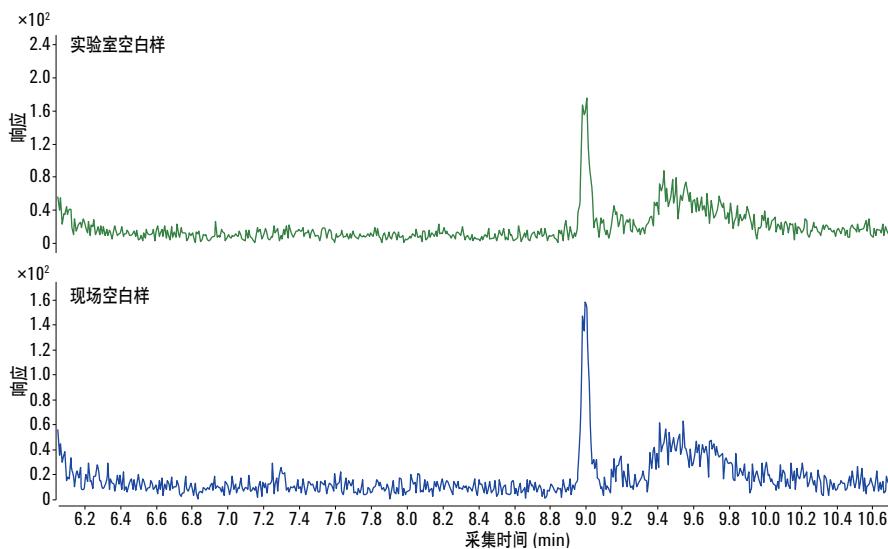


图 4. 实验室和现场空白样的 NDMA SRM 谱图

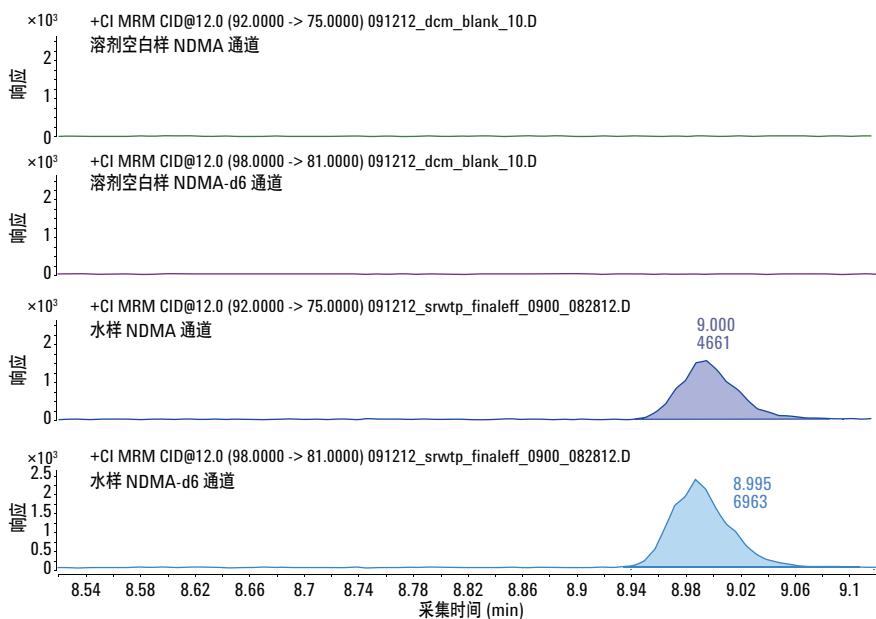


图 5. 二氯甲烷溶剂空白样和水样的 NDMA 和 NDMA-D6 SRM 通道, 显示了干净的溶剂背景和水样中 3.4 ppt 的 NDMA

结论

本文采用 Agilent 7890A 气相色谱仪与 Agilent 7000B 三重四极杆 GC/MS 系统建立了检测水基质样品中的 NDMA 的方法，得到了低于 1 ppt 的检测和定量限。

参考文献

1. J.W. Munch, M.V. Basset. US EPA Method 521, Version 1. September, 2004.

更多信息

这些数据代表典型结果。有关我们的产品和服务的详细信息，请访问我们的网站：www.agilent.com/chem/cn。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2013
中国印制
2013 年 1 月 22 日
5991-1801CHCN



Agilent Technologies