

赛默飞气质联用质谱仪 ISQ 测定饮用水中的 N-亚硝基二甲胺

邓桂凤 余翀天 梁立娜
赛默飞世尔科技（中国）有限公司

关键词

GC-MS, N-亚硝基二甲胺, 亚硝胺

引言

2013年的4月，中国高校再现投毒案，遭投毒的上海复旦大学医学院2010级硕士研究生黄洋经抢救无效在上海中山医院去世，投毒物为N-亚硝基二甲胺。N-亚硝基二甲胺又称二甲基亚硝胺（dimethylnitrosoamine; DMNA）由二甲胺与亚硝酸盐在酸性条件下反应而生成，微量存在于多种食品和消费品中，例如可食用腌制肉、鱼、啤酒和烟草烟雾中等^[1]。此外，N-亚硝基二甲胺还是用于自来水消毒的氯或二氧化氯的副产物。它不容易降解、吸附或挥发，不能被活性炭吸附，因此不容易从饮用水中去除。美国环保署也对饮用水中亚硝胺的含量作出规定。^[2]，故而建立一简便灵敏的检测方法尤为重要。本文采用固相萃取法（SPE），经过简单的前处理步骤后，建立GCMS法来检测饮用水中是否含有N-亚硝基二甲胺。

实验部分

主要仪器设备与试剂

仪器：Trace GC Ultra 气相色谱仪（ThermoFisher），ISQ 质谱检测器。

试剂：二氯甲烷，色谱纯（ThermoFisher）；甲醇，色谱纯（ThermoFisher）；Hypersep PGC 固相萃取柱（ThermoFisher）

样品：矿泉水。



对照液及供试液的配制

对照液：精密移取N-亚硝基二甲胺适量至25ml容量瓶中，二氯甲烷定容至刻度，得到对照品储备液。逐级稀释对照储备液，获得系列浓度对照工作液，浓度分别为1.0 μ g/mL、0.80 μ g/mL、0.60 μ g/mL、0.40 μ g/mL、0.20 μ g/mL、0.10 μ g/mL、0.05 μ g/mL、0.025 μ g/mL、0.01 μ g/mL。

供试液：使用配套的固相萃取装置，在使用前依次用甲醇、超纯水对制备好的固相萃取柱活化，负压抽干，再将样品上样（10ml），样品过柱，彻底抽干，用适量正己烷淋洗，彻底抽干，用2ml二氯甲烷洗脱，收集，定容后进样^[3]。

样品的测定

仪器条件见表1。

表 1. 仪器参数设置

色谱柱及柱温	TG-1701 MS, 30 m, 0.25 mm, 0.25 μm (P/N: 26090-1420; S/N: 979802)
检测器类型、工作参数	柱温: 35 $^{\circ}\text{C}$ (4 min) , 15 $^{\circ}\text{C}$ /min 到 110 $^{\circ}\text{C}$ (0min), 30 $^{\circ}\text{C}$ /min 到 240 $^{\circ}\text{C}$ (3min)
载气类型及流速	质谱 EI 源, 离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$, 传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。
进样方式及进样体积	选择离子检测 (SIM) , 每个离子驻留时间 0.1s
柱温程序	氦气, 恒流模式, 流速: 1.2mL/min
	SSL 进样口, 进样模式: splitless, 进样口温度: 250 $^{\circ}\text{C}$; 进样体积: 1 μL
	15 $^{\circ}\text{C}$ /min 升温到 160 $^{\circ}\text{C}$
	5 $^{\circ}\text{C}$ /min 升温到 210 $^{\circ}\text{C}$
	25 $^{\circ}\text{C}$ /min 升温到 280 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5min
	280 $^{\circ}\text{C}$

结果

方法的线性关系、检出限和定量限

取 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ N-亚硝基二甲胺进行全扫描, 得 N-亚硝基二甲胺的特征离子及保留时间, 总离子流图及质谱图见图 1, 和 NIST 谱库的匹配结果见图 2。而后配制系列浓度标准溶液, 由低浓度至高浓度依次进样检测, 以峰面积及浓度作标准曲线线性回归。N-亚硝基二甲胺的特征离子为 74、42、43; 结果表明, 在 0.01 ~ 1.00 mg/L 范围内 N-亚硝基二甲胺呈良好线性关系 (图 4)。依据特征离子质量色谱峰信噪比 $R_{S/N}=3$ 计算方法检出限, $R_{S/N}=10$ 计算方法定量限, 结果见表 2。N-亚硝基二甲胺 50ng/ml 提取离子图见图 3。

方法精密度和回收率的测定

移取矿泉水适量, 测定提取回收率, 在 3 份平行样品中分别添加适量对照液, 使最终进样溶液中对照液浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。结果表明, 提取回收率为 55.11~59.67%, 相对标准偏差 (RSD, n=3) 为 3.98%。回收率和精密度数据结果见表 3, 谱图见图 5。

样品检测

取矿泉水适量, 按上述前处理方法处理并检测样品中 N-亚硝基二甲胺含量, 样品测定结果表明, 样品中未检出 N-亚硝基二甲胺, 谱图见图 6。

结论

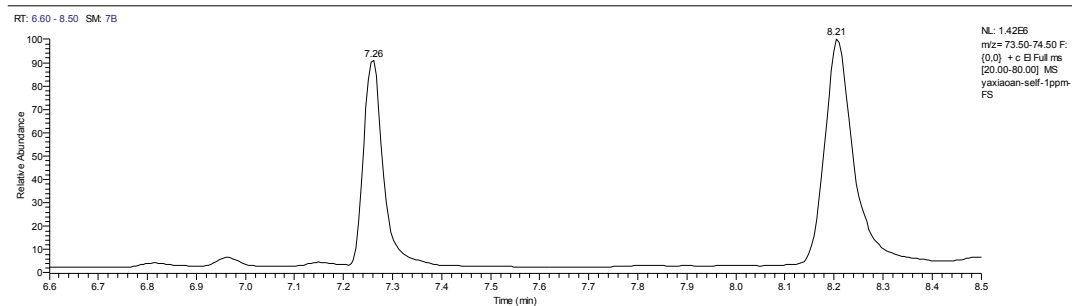
本方法采用二氯甲烷提取溶解样品, 经过简单的前处理步骤, 采用 Thermofisher 的 ISQ 气相色谱质谱联用仪检测的技术, 建立了食品中 N-亚硝基二甲胺的含量测定方法, 且经过验证, 该方法简便、快速、准确。

参考文献

- [1] Najm, I.; Trussell, R. R. NDMA Formation in Water and Wastewater. Journal American Water Works Association. 2001, 93 (2): 92-99.
- [2] Andrzejewski, P.; Kasprzyk-Hordern, B.; Nawrocki, J. The hazard of N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water disinfection with strong oxidants. Desalination. 2005, 176 (1-3): 37-45.
- [3] 刘清明, 张雪晨等 一种基于气相色谱质谱检测水中 N - 亚硝基二甲胺 (NDMA) 的固相萃取方法 环境化学 2011,30 (7) : 1327-1331

D:\Work-2\...yaxiaoan-self-1ppm-FS

2013/5/11 13:46:10



yaxiaoan-self-1ppm-FS #1080-1099 RT: 7.26-7.30 AV: 10 SB: 1 7.22 NL: 7.33E5

F: (0,0) + c EI Full ms [20.00-80.00]

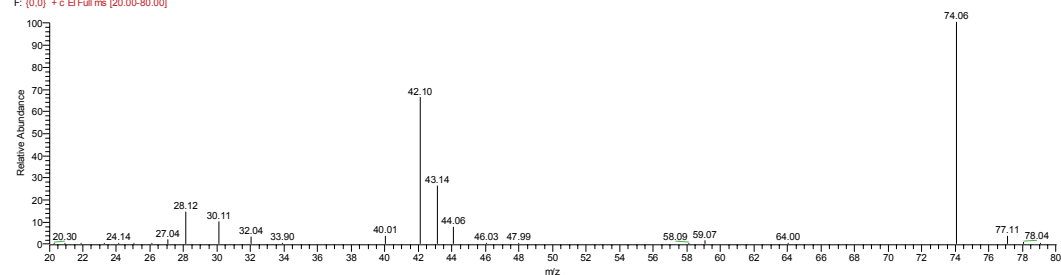


图 1. N-亚硝基二甲胺的全扫描总离子流图及对应的质谱图 (7.26min)

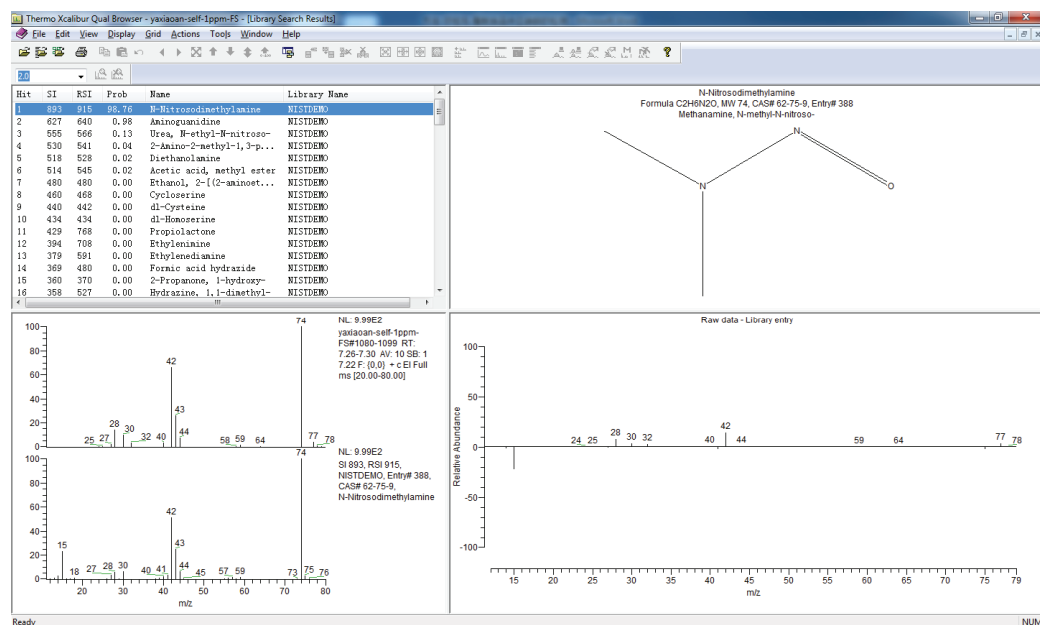


图 2. N-亚硝基二甲胺的 NIST 谱库匹配结果 (7.26min)

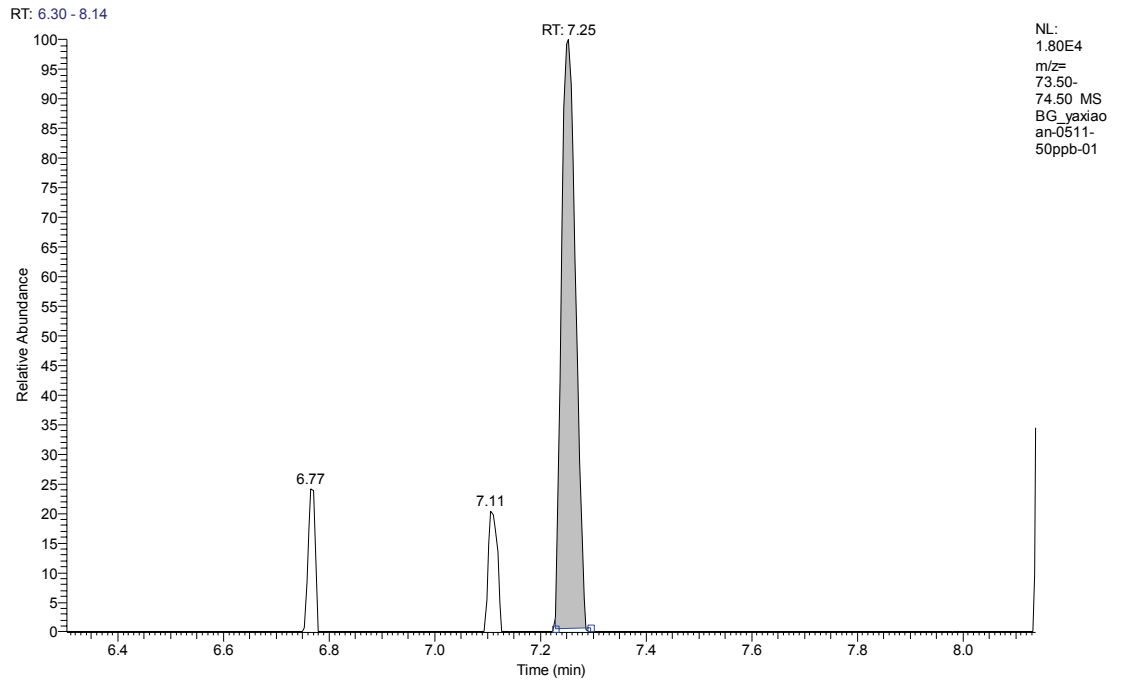


图 3. N-亚硝基二甲胺 50ng/ml 提取离子图 (7.25min)

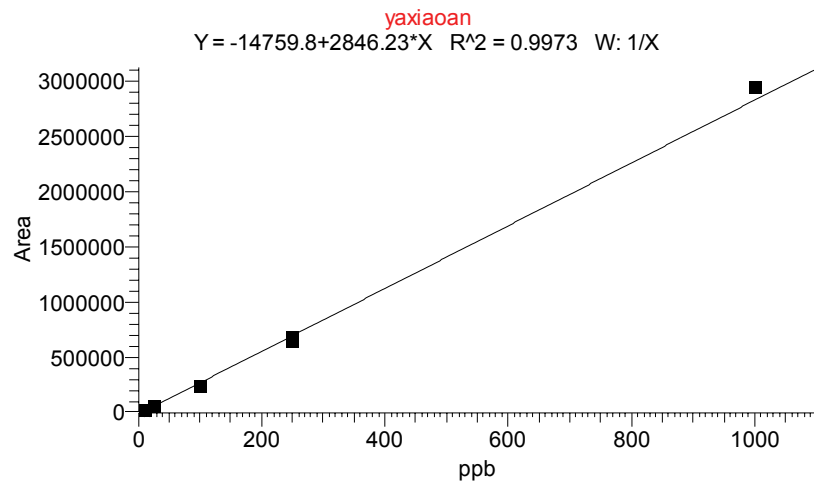


图 3. N-亚硝基二甲胺的线性

表 2. 方法的线性关系、检出限、定量限

化合物	保留时间 min	线性范围 mg/L	相关系数 R^2	检出限 $\mu\text{g/L}$	定量限 $\mu\text{g/L}$
N-亚硝基二甲胺	7.26	0.01-1.00	0.9973	2.5	10.0

表 3. 方法回收率和精密度数据

化合物	添加水平 (0.10mg/L)	
	提取回收率 (%)	RSD (%)
N-亚硝基二甲胺	59.67%	3.98
	57.82%	3.98
	55.11%	3.98

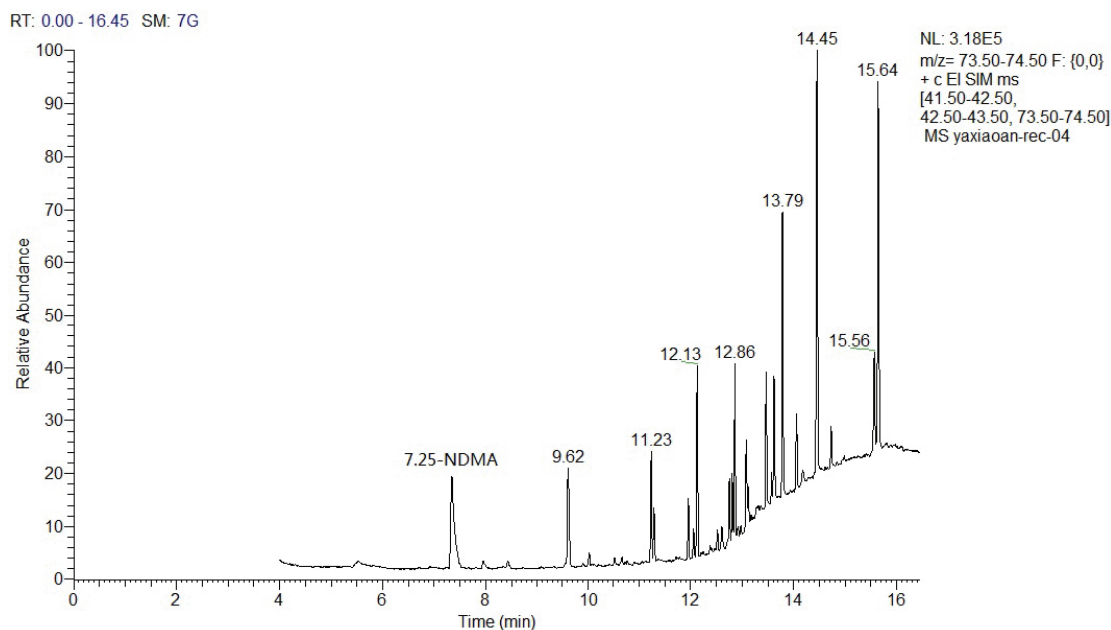


图 5. 添加浓度为 100ng/L 的样品提取回收率的提取离子图

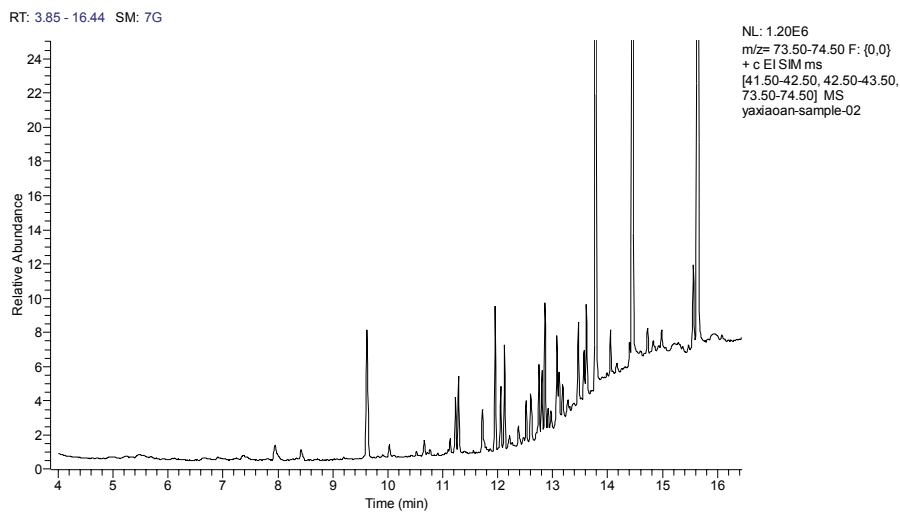


图 6. 样品的提取离子图

赛默飞世尔科技（中国）有限公司

免费服务热线：800 810 5118
400 650 5118 (支持手机用户)

ThermoFisher
SCIENTIFIC