

分析与监测

SPE / LC / MS / MS 检测水中痕量二甲基亚硝胺

梁 闯, 徐 斌, 夏圣骥, 高乃云, 李大鹏, 田富箱
(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室 长江水环境教育部重点
实验室, 上海 200092)

摘 要: 二甲基亚硝胺 (NDMA) 是水处理领域新近发现的一种氯化消毒副产物, 确定了采用 LC/MS/MS 方法分析 NDMA 的色谱条件和饮用水中痕量 NDMA 的固相萃取浓缩方法。试验表明, 采用 ESI 源的 LC/MS/MS 检测方法可有效检出小分子 NDMA, 通过优化梯度洗脱可获得良好的分离效果, 仪器最低检测浓度可达到 $1 \mu\text{g/L}$; 使用粉末活性炭作为固相萃取小柱吸附剂, 在浓缩 500 倍的条件下, NDMA 回收率可达 81% ~ 108%, 方法检出限为 2 ng/L 。该方法检测浓度水平低、精度高、操作简单, 完全可满足水中痕量 NDMA 的分析要求。应用该方法测得管网末端自来水样的 NDMA 浓度为 78.93 ng/L , 其浓度远高于发达国家报道的数值。

关键词: 二甲基亚硝胺; 消毒副产物; 固相萃取; 管网水

中图分类号: TU991 文献标识码: C 文章编号: 1000-4602(2009)14-0082-05

Detection of Trace NDMA in Drinking Water by SPE / LC / MS / MS

LIANG Chuang XU Bin XIA Sheng-ji GAO Nai-yun LI Da-peng TIAN Fu-xiang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Key Laboratory of Yangtze River Water Environment <Ministry of Education>, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract NDMA is a newly detected disinfection by-products occurring in the chlorinated drinking water. The chromatographic conditions of LC/MS/MS and solid phase extraction methods of trace NDMA in drinking water were determined. The results indicate that LC/MS/MS adopting ESI source can effectively detect NDMA with small molecule weight. The excellent separation results can be gained by optimizing gradient elution method, and the lowest detection concentration for instrument is $1 \mu\text{g/L}$. The activated charcoal powder is used as adsorbent for SPE column. As a result, the method recovery rate after enrichment of 500 times ranges from 81% to 108%, and the method detection limit is 2 ng/L . This analysis method has characteristics of low detection limits, high precision, simple operation, which can meet the demand for analysis of NDMA in drinking water. NDMA concentration detected by this method in drinking water of the pipe network endpoint is 78.93 ng/L , which is much higher than the reported value of the developed countries.

Key words NDMA; disinfection by-products; solid phase extraction; pipe network water

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06Z302); 国家自然科学基金资助项目 (50708066); 国家科技支撑计划重点资助项目 (2006BAJ08B09)

二甲基亚硝胺 (NDMA) 是近来在美国和加拿大等地的饮用水中广泛检出的一种新的氯化消毒副产物, 尤为严重的是, 采用化合氯消毒的水厂, 甚至采用离子交换工艺的水厂中也检测出了该物质^[1]。美国 EPA 将其列为 200 种致癌物质之一^[2], 其致癌等级为 2 级, 在暴露浓度仅为 0.7 ng/L 的条件下, 理论致癌风险系数可达到 10^{-6} 。

通常饮用水中 NDMA 的浓度均在 ng/L 的水平, 常规检测方法普遍通过液液萃取或固相萃取进行水样浓缩, 然后再由色谱—质谱联用仪进行分离和定量^[3]。2004 年, 美国环保局 (USEPA) 公布了饮用水中亚硝胺类物质的检测方法^[4]——固相萃取/毛细管气相色谱/化学电离源质谱法。该方法采用 Lichro lut EN 和 Amborsorb 572 作为固相萃取吸附剂, NDMA-d6 为内标物, 其分析检测限 (DL) 为 0.28 ng/L, 报告检测限 (RDL) 为 1.6 ng/L。安大略省环境部 (OME) 于同一年公布了检测饮用水中 NDMA 测定方法^[5], 固相萃取采用 Amborsorb 572 作为吸附剂, 用二氯甲烷进行洗提, 通过气相色谱和高分辨质谱法完成分离和定量, 其检测限 (DL) 为 0.4 ng/L, 报告检测限 (RDL) 为 1.0 ng/L。据报道, 这些方法存在回收率低、检测周期较长、操作步骤复杂等问题^[6]。2007 年, 美国和加拿大研究机构提出了 SPE/LC/MS/MS 分析 NDMA 的新方法, 该方法操作简单、测量精度高、可有效降低检测周期^[7], 其 SPE 萃取材料的选择是获得高回收率的关键。为此, 笔者对固相萃取柱制作和 SPE/LC/MS/MS 检测 NDMA 的方法进行了相关研究, 以适应国内饮用水中痕量 NDMA 的检测。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

美国 Thermo Fisher Scientific 公司 TSQ Quantum 液质联用仪 (LC-MS-MS ESI 源), 美国 Thermo Electron 公司色谱柱, 型号: Hypersil GOLD C8 150 × 2.1 mm, 粒径为 3 μm, Agilent 公司 C8 预柱, 美国 Supelco 公司 12 孔固相萃取支架, 隔膜真空泵, 沙浴锅等。

乙腈、甲醇、丙酮、氢氧化钠、浓硫酸、醋酸铵均为色谱纯和优级纯试剂, 超纯水由 Milli-Q 超纯水机制备。标准品 NDMA 购自 DKMA 公司, 纯度为 99.5%; 内标物 NDMA-d6 购自 Cambridge 公司, 溶于二氯甲烷中, 浓度为 1 mg/mL, 纯度为 98%。固

相萃取柱中的吸附材料——木炭购自 Sigma

1.2 SPE 柱的制备与检测条件

选用 5 mL 的空 SPE 针筒柱, 底端放置若干玻璃棉, 上方放置垫片, 用于防止活性炭流失。每根柱中装入 0.5 g 已洗涤并干燥过的活性炭, 将柱子放在真空歧管上并加入 5 mL 超纯水浸泡活性炭, 搅拌成泥浆状, 然后敲打柱子使活性炭沉淀, 最后用垫片压紧, 自制柱用于 NDMA 试样的萃取。

为防止颗粒堵塞, 萃取样品前应采用 0.45 μm 的尼龙膜过滤水样。萃取时为保证 NDMA 在活性炭上有较好吸附效果, 流速应小于 5 mL/min。过样完毕后的洗提程序如下: 2 mL 乙腈 → 2 mL 甲醇 → 2 mL 丙酮。抽干前溶剂在柱内浸泡 3~4 min, 确保每次加入溶剂前柱子彻底抽干。洗脱液应放在 35~40 °C 沙浴中避光挥发至约 1 mL。

对于 NDMA 的 LC/MS/MS 分析条件, 采用以下三种方案对色谱条件进行优化: ①色谱柱 Hypersil GOLD C8 流动相为 50% 甲醇 + 50% 超纯水, 未设梯度, 流速为 250 μL/min, 进样体积为 10 μL, 总分析时间为 6 min; ②色谱柱 Hypersil GOLD C8 流动相为甲醇 + 2 mmol/L 醋酸铵, 设置梯度, 流速为 150 μL/min, 进样体积为 50 μL, 总分析时间为 11 min; ③色谱柱 Hypersil GOLD C8 色谱柱前加 HPLC 预柱, 流动相为甲醇 + 2 mmol/L 醋酸铵, 设置梯度, 流速为 150 μL/min, 进样体积为 50 μL, 总分析时间为 11 min。三组方案的监测离子皆为: NDMA, 75.3⁺ 43.5, 75.3⁺ 58.3 NDMA-d6 81.3⁺ 49.5 81.3⁺ 64.3。

1.3 测试水样的准备

回收率试验分别采用超纯水 Milli-Q 和自来水加标, 其中自来水选用实验室所在位置的管网末梢水。水样样品放置在棕色瓶子中, 采样后立即用硫酸将溶液 pH 值调至 2~3 左右。试验用水样的加标量分别为 500 ng/L 和 1 000 ng/L, 浓缩倍数分别为 500 倍和 1 000 倍。空白样品选用超纯水, 操作过程完全同加标样品测试步骤。鉴于 NDMA 在光照下可部分分解, 因此萃取过程及挥发定容过程均需在避光情况下进行。为考察光照影响, 试验准备一组洗出液在未避光情况下自然挥发作为对照。该部分加标试验共重复三次。

在进行回收率试验的同时采集上海市管网末梢水, 萃取及挥发定容过程同加标试验, 每种方式设三

个重复样品。

2 结果与讨论

2.1 色谱条件的优化

试验结果表明,方案①中分析时间虽较短,但无梯度洗脱,分析环境样品时无法将目标物与其他物质分开,且流动相中无缓冲盐,不能缓冲浓缩后的样品酸碱度,影响 NDMA 及内标物 NDMA - d6 出峰;方案②中设置了梯度洗脱,有利于将目标物与其他杂质分开,且流动相中醋酸盐替换了超纯水,有利于 NDMA 及内标物 NDMA - d6 出峰,但 C8 柱前无预柱,为避免浓缩后样品中颗粒堵塞色谱柱,进样前需用 0.22 μm 针式滤器过滤样品,但这会使 NDMA 损失约 30%;方案③在②的基础上增加了预柱,可保护 C8 柱不被颗粒堵塞,因此浓缩后样品无需过滤,避免了 NDMA 在滤膜上的损失。经比较分析,确定选用方案③。

色谱图显示,超纯水配制的 NDMA 水样出峰时间稳定且峰型具有很好的对称性,信噪比 SN 也较高;而自来水样经固相萃取浓缩富集 500 倍后其中的多种杂质对 NDMA 出峰有一定影响,峰型不再具有很好的对称性且有拖尾现象,但梯度洗脱程序可将目标物与杂质有效分离,使得 NDMA 峰后没有叠

加杂质峰,醋酸铵缓冲盐可有效抑制样品酸碱度的波动,使其出峰面积不受影响,保证检测的可靠性。

2.2 固相萃取吸附剂的选择与 NDMA 加标回收率

Megan 研究了多种材料对 NDMA 的吸附效果^[8],分别选取 charcoal activated (Sigma)、Zeolite CBV 780 Black Pearls 1300A 73、Black Pearls 460 和 Davisil Silica (300A) 作为吸附剂,每种取 1 g 投加于 1 L NDMA 浓度为 30 μg/L 超纯水中,24 h 后测定各物质对 NDMA 的吸附效果,结果如表 1 所示。

表 1 几种材料对 NDMA 的吸附效果

Tab 1 Adsorption performance of NDMA by several adsorbents %	
吸附剂	NDMA 去除率
charcoal activated	61
Davisil Silica	< 0.5
Black Pearls 1300A 73	< 1
Black Pearls 460	20
Zeolite CBV 780	5

由表 1 可以看出, charcoal activated (Sigma) 对 NDMA 有较高的吸附能力,因此本试验选用该种活性炭作为固相萃取小柱的填料。在本试验中,不同加标量及不同浓缩倍数情况下 NDMA 回收率结果见表 2。

表 2 不同加标量及不同浓缩倍数情况下的 NDMA 回收率

Tab 2 NDMA recovery ratio at various standard addition concentrations and enrichment times

浓缩倍数	500								1 000			
	自然挥发,未避光				沙浴挥发,避光				沙浴挥发,避光			
定容方式	超纯水		自来水		超纯水		自来水		超纯水		自来水	
水样												
加标量 / (μg · L ⁻¹)	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1
平均回收率 (n = 3) / %	35.38	49.91	22.58	37.43	82.04	81.84	108.1	93.02	65.62	76.85	38.45	37.59
RSD / %	7.84	4.77	7.01	9.49	0.27	1.96	1.63	1.87	1.54	1.29	1.17	6.41

试验结果表明,每种萃取及定容方式的空白样品中均未检测出 NDMA。由表 2 可知,未避光条件下回收率很低,且相对标准偏差 (RSD) 较大,试验结果不稳定。这是由于 NDMA 在光照下分解,给试验带来了很大干扰,因此要保证整个试验过程在避光条件下进行。避光条件下,浓缩 500 倍时回收率为 81.84% ~ 108.1%,且相对标准偏差 (RSD) < 2%,试验结果比较稳定;而浓缩 1 000 倍时回收率最低降至 30% 左右,且相对标准偏差 (RSD) 有所升高,试验结果出现波动,表明浓缩倍数过高时线性关系变差,并且检测环境样品时,过高浓缩倍数会使杂质浓度升高,不利于目标物的有效分离,干扰出峰。故检测自来水样中 NDMA 含量时以浓缩 500 倍为宜。

2.3 方法检出限及自来水样中痕量 NDMA 的测定

用 Milli-Q 水配制 NDMA 浓度分别为 1、1.5、3、6、15、30、60、150、300、600 μg/L 的标准溶液,其中内标物 NDMA - d6 的浓度均为 180 μg/L,进样测定并得出回归方程如下: $Y = 0.0108568X, R^2 = 0.9989$ 。其中 Y 是质荷比为 43.5 的 NDMA 碎片离子峰面积与质荷比为 64.3 的内标物 NDMA - d6 碎片离子峰面积的比值, X 为样品中 NDMA 浓度 (μg/L)。与传统色谱分析中外标定量方法相比,本试验中内标定量方法可有效克服仪器波动,检测结果较为可靠,仪器最低检测浓度可达到 1 μg/L,该值除以 500 (样品浓缩倍数) 即得出方法检出限为 2 ng/L。与回收率试验同时进行的上海市管网末梢水

中 NDMA 浓度的检测结果如表 3 所示 ($n = 3$)。

表 3 自来水样中 NDMA 的测定结果

Tab 3 Detection results of NDMA in tap water

浓缩倍数	500		1 000
定容方式	自然挥发, 未避光	沙浴挥发, 避光	沙浴挥发, 避光
水样	管网末梢水	管网末梢水	管网末梢水
平均浓度 / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	38.93	78.93	56.57
RSD /%	5.64	0.48	7.07

从表 3 可以看出, 未避光时检测浓度为 38.93 ng/L, 由于挥发定容过程中 NDMA 发生光解, 因此该值小于实际浓度; 避光条件下浓缩 1 000 倍时检测浓度为 56.57 ng/L, 但由于杂质浓度的升高而干扰了目标物的分离及出峰, 因此该值亦小于实际浓度; 避光条件下浓缩 500 倍时检测浓度为 78.93 ng/L, 且相对标准偏差 (RSD) 只有 0.48%, 三个平行样的测定结果非常接近, 因此该值可代表管网末梢水样中的 NDMA 浓度。安大略省环境部 (OME) 于 1994 年—2002 年期间调查了当地 179 座水厂的 NDMA 含量^[9], 其中 21 座采用氯胺消毒, 157 座采用自由氯消毒, 1 座采用臭氧和自由氯消毒, 结果如表 4 所示。

表 4 安大略省水厂 NDMA 检出情况

Tab 4 NDMA data from Ontario water treatment plants

消毒工艺	取样点	取样数 / 份	平均浓度 / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	最低浓度 / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	最高浓度 / ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	未检出水样 / 份
自由氯	进厂水	851	< 1	< 1	8	606
自由氯	出厂水	1 429	< 1	< 1	40	835
自由氯	配水管网	282	< 1	< 1	66	182
氯胺	进厂水	142	< 1	< 1	6.7	89
氯胺	出厂水	277	1.3	< 1	65	111
氯胺	配水管网	76	2.2	< 1	18	16
臭氧 + 自由氯	进厂水	2	< 1	< 1	< 1	2
臭氧 + 自由氯	出厂水	2	< 1	< 1	< 1	2
臭氧 + 自由氯	配水管网	2	< 1	< 1	< 1	2

比较表 3、4 可以发现我国 NDMA 的污染水平明显高于发达国家的污染水平, 单次检测结果接近表 4 中的最高浓度值, 应受到更多的关注。

3 结论

① 采用 LC/MS/MS 法测定饮用水中的 NDMA, 选用高效液相色谱系统, 可在短时间内将目标物与杂质分离, 而两级质谱可精确检测目标物, 提高了检

测结果的可靠性, 该方法对 NDMA 的检测限可达到 $1 \mu\text{g/L}$ 。

② 选用对 NDMA 有较高吸附能力的 charcoal activated (Sigma) 为固相萃取吸附剂, 有效提高了回收率, 在超纯水中加标量分别为 500 ng/L 和 1 000 ng/L 时, 浓缩 500 倍回收率可达 81.84% ~ 82.04%, 而在自来水中该值可达 93.02% ~ 108.1%, 此时方法检测限为 2 ng/L (样品浓缩倍数为 500)。

③ 按优化方法对实验室管网末端水进行了检测, NDMA 浓度为 78.93 ng/L, 该值高于发达国家报道值, 表明我国 NDMA 污染水平明显高于发达国家, 应受到更多的关注。

参考文献:

[1] Choi J, Valentine R L. Formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: a new disinfection by-product[J]. Water Res. 2002, 36(4): 817-824.

[2] USEPA. Integrated Risk Information Service[R]. USA: United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Center for Environmental Assessment, 1991.

[3] Charois JW, A, Arend M W. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization[J]. Environ Sci Technol. 2004, 38(18): 4835-4841.

[4] EPA/600/R-05/054. Determination of Nitrosamines in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography with Large Volume Injection and Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (MS/MS) [S].

[5] OME. The Determination of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in Water by Gas Chromatography-high Resolution Mass Spectrometry (GC-HRMS) [R]. Canada: Ontario Ministry of Environment, 2004.

[6] Cheng R C. Alternative Methods for the Analysis of NDMA and Other Nitrosamines in Water and Wastewater: Report WRF-01-001 [R]. Long Beach, California: Water Reuse Foundation, 2006.

[7] Yuan Yuan Zhao, Jessica Boyd. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Environ Sci Technol. 2007, 40(24): 7636-7641.

(下转第 92 页)

池内,进入该地区的供水系统。浙江省嵊泗海岛从 1997 年开始建立反渗透海水淡化系统,目前海水淡化水已经进入该地区的供水系统,成为岛屿居民重要的生活饮用水来源之一。2006 年 3 月国华沧东电厂利用引进的 $2 \times 10\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 低温多效海水淡化设备投产,除供电厂发电机组用水外,还处理成符合国家标准的生活饮用水,通过管道输送到居民区,供居民饮用。现在国华沧电公司职工驻地的 10 栋共 $5 \times 10^4\text{ m}^2$ 住宅楼所需的 $200\text{ m}^3/\text{d}$ 的淡水全部改用海水淡化水。

f 海水淡化产品水作为纯净水的实例

天津大港电厂引进的 $2 \times 3\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 多级闪蒸海水淡化装置,是我国最早建成的蒸馏法工业化海水淡化设备,其产品水主要作为锅炉补充水,该厂还用于生产饮用瓶装纯净水,并进入市场销售。

青岛黄岛电厂与淡化所合作完成的 $3\,000\text{ m}^3/\text{d}$ 低温多效海水淡化示范工程,其产品水水质优于国家饮用水卫生标准。除作为电厂锅炉补水外,还用于生产纯净水,产品除供职工自己饮用外还对外销售。

5 结语

在世界范围内,海水淡化产品水作为饮用水的历史虽然不长,但正在呈逐年递增的趋势,淡化水已成为缺水国家生活、生产用水的一个重要组成部分,海水淡化产品水作为饮用水已经得到普遍认可和接受。我国海水淡化尚未进入城市供水系统,作为饮用水还大多用于缺水海岛地区,其他大多为电厂锅炉补水。

海水淡化的生产工艺决定了其产品水含盐量少,品质优于一般自来水,其产品水可作为优质的饮用水和生产用水满足沿海城镇需要。对影响海水淡化产品水品质的各个因素,都可采取适宜的措施加

以处理和控制在,保证产品水的水质。

为了保护市政供水管网和饮用水的安全,通过设计合理的后处理工艺,进一步提高了淡化水的品质,使其完全符合市政用水各项指标。

国内外海水淡化产品水应用的实例说明,海水淡化产品水生产工艺越来越成熟,后处理方法不断完善,经过简单处理的淡化产品水已成为缺水国家尤其是海湾国家市政用水的一个重要组成部分,除满足生活饮用的需求外,还可像普通自来水一样,应用于各个用水领域。在我国,随着海水淡化项目不断发展和淡化厂规模的大型化,其进入城市供水系统也将成为必然。

参考文献:

- [1] 阮国岭. 海水淡化亟待加强管理倡导创新 [EB/OL]. <http://infowater.hc360.com/2008/01/30112799351-2.shtml> 2008-01-30/2008-12-04.
- [2] 98/83/EC, Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption [S].
- [3] Ori Lahav, Liat Bimhak. Quality criteria for desalinated water following post-treatment [J]. Desalination, 2007, 207: 286-303.
- [4] Liat Bimhak, Roni Penn, Ori Lahav. Quality criteria for desalinated water and introduction of a novel cost effective and advantageous post treatment process [J]. Desalination, 2008, 221: 70-83.
- [5] Zilouri H. Desalination in Morocco and presentation of design and operation of the Laayoune seawater reverse osmosis plant [J]. Desalination, 2000, 131: 137-145.

电话: (022) 87898150

E-mail: hklali@sina.com

收稿日期: 2009-04-03

(上接第 85 页)

- [8] Megan H. Plumlee. N-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS [J]. Water Res., 2007, 36(4): 817-824.
- [9] Drinking water surveillance program summary report for 2000, 2001 and 2002 [DB/OL]. <http://www.ene.gov>

ca/envision/water/dwsp/0002/index.htm, 2004-05-28.

电话: (021) 65982691

E-mail: tjwernw@tongji.edu.cn

收稿日期: 2009-04-10