

高效液相色谱同时测定水中四种亚硝胺类物质

韩莹¹, 王济禾¹, 李军², 倪永炯¹, 田雪颐¹, 李微微¹, 姚杰¹

(1. 浙江工业大学 建筑工程学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学 环境学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 采用高效液相色谱法,以甲醇:水=50:50(体积比)为流动相,采用C₁₈柱和紫外检测器同时对水中四种亚硝胺类物质[亚硝基二甲胺(NDMA),亚硝基二乙胺(NDEA),亚硝基二丙胺(NDPA),亚硝基二正丁胺(NDBA)]进行分离和测定。结果表明,流动相流量为0.5 mL/min、固定波长为230 nm时四种亚硝胺能被有效分离和测定;线性范围为25~400 μg/L时,相对标准偏差≤3.74%,水样加标回收率为87.97%~107.42%。方法的检出限分别为0.12 μg/L(NDMA)、0.25 μg/L(NDEA)、0.50 μg/L(NDPA)和2.00 μg/L(NDBA)。该方法具有较好的线性关系、精密度和准确度,可用于快速分析水中四种亚硝胺类物质。

关键词: 亚硝胺; 高效液相色谱法; 同时测定

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)06-0131-04

Simultaneous Determination of Four Kinds of Nitrosamines in Water by High Performance Liquid Chromatography

HAN Ying¹, WANG Ji-he¹, LI Jun², NI Yong-jiong¹, TIAN Xue-yi¹, LI Wei-wei¹, YAO Jie¹

(1. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: High performance liquid chromatography (HPLC) method was used to detect four kinds of nitrosamines namely N-Nitrosodimethylamine (NDMA), N-Nitrosodiethylamine (NDEA), N-Nitrosodi-n-propylamine (NDPA) and N-Nitrosodi-n-butylamine (NDBA), simultaneously. Methanol and water with a volumetric ratio of 50:50 were taken as the mobile phases. C₁₈ column and ultraviolet detector were used for separation and detection. The results showed that these four kinds of nitrosamines could effectively be separated and detected with the mobile phase flow rate of 0.5 mL/min and a wavelength of 230 nm. In the linear range from 25 to 400 μg/L, the relative standard deviations were equal to or less than 3.74%. Standard addition recoveries were between 87.97% and 107.42%. Method detection limits were 0.12 μg/L (NDMA), 0.25 μg/L (NDEA), 0.50 μg/L (NDPA) and 2.00 μg/L (NDBA). This method has better linear relationship, precision and accuracy. Therefore, it can be used for the fast determination of these four kinds of nitrosamines in water.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51508510); 浙江省自然科学基金资助项目(LQ15E080009); 浙江省环境科学与工程重中之重学科开放基金资助项目(20150307)

通信作者: 韩莹 E-mail: yinghan@zjut.edu.cn

Key words: nitrosamines; high performance liquid chromatogram; simultaneous determination

亚硝胺是一类具有高致癌风险的物质,其在天然水体、污水厂进水、饮用水和污水消毒出水中均曾被检出^[1]。亚硝基二甲胺(NDMA)、亚硝基二乙胺(NDEA)、亚硝基二丙胺(NDPA)、亚硝基二正丁胺(NDBA)是其中一类脂肪族的亚硝胺,常在同一水体被检出并受到健康服务部门的关注。美国环境保护署将其归于B2族,即对人有潜在的致癌性^[2],因此,对其的控制方法成为了研究热点。建立简便、快速、可靠的检测方法是进行控制方法研究的前提。现有对这四种亚硝胺同时测定的方法主要采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)^[3]、气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)^[4]以及气相色谱-质谱(GC-MS)^[2]。为了获得较低的检出限(均为ng/L级),这些检测方法大都采用了固相萃取(SPE)对水样进行预处理^[2~4],但其操作过程繁琐、成本较高。亚硝胺类物质具有紫外吸收特性^[5],可运用高效液相色谱-紫外检测器对水样直接进行测定。曾有研究者运用高效液相色谱测定NDMA,但没有报道对其他几种亚硝胺的测定^[6]。另有研究者运用高效液相色谱对这四种亚硝胺进行了检测,但分别对不同的亚硝胺采用了不同的检测波长,水中共存亚硝胺时要重复进行测定过程^[7]。针对以上问题,本研究基于高效液相色谱法,建立一种简单、快速、可靠的同时测定四种亚硝胺的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Agilent 1200 高效液相色谱仪,配有G1314C型号的紫外检测器(美国安捷伦公司)。

试剂:NDMA标准样品(1 000 mg/L, 1 mL, 上海安谱实验科技股份有限公司),NDEA标准品(纯度为99.9%, 0.1 g, 德国Dr. Ehrenstorfer公司)、NDPA标准品(纯度为98.5%, 0.1 g, 德国Dr. Ehrenstorfer公司)、NDBA标准品(纯度为99.1%, 0.1 g, 德国Dr. Ehrenstorfer公司);甲醇(色谱纯, 德国CNW科技公司);超纯水(Milli-Q制备)。

1.2 色谱条件

色谱柱: 型号为ZORBAX Eclipse XDB-C18(美国安捷伦公司), 固定相粒径为5 μm , 柱径和柱长分别为4.6 mm和150 mm; 流动相: 甲醇/水=50/50(体积比); 流速: 0.5 mL/min; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$; 检

测波长: 230 nm; 进样量: 100 μL 。

1.3 标准溶液配制方法

标准溶液储备液: 对于NDMA, 量取浓度为1 000 mg/L的NDMA标准溶液500 μL 于50 mL的容量瓶中并定容, NDMA的质量浓度为10 mg/L; 对于NDEA、NDPA、NDBA, 将0.1 g标准品用超纯水溶于1 000 mL的容量瓶中并定容, 得到100 mg/L的储备液。

标准溶液: 分别量取一定体积的上述储备液于100 mL容量瓶中, 采用超纯水定容至100 mL, 配制成四种亚硝胺(NDMA、NDEA、NDPA、NDBA)浓度均为25、50、100、200、300、400 $\mu\text{g/L}$ 的标准溶液样品。

2 结果与讨论

2.1 紫外检测波长的选择

亚硝胺有两个明显的紫外吸收光谱带分别位于230~240 nm和330~370 nm。对NDMA、NDEA、NDPA、NDBA样品分别进行紫外光谱全波长扫描(见图1), 确定这类物质在220~240 nm范围内均具有较高的吸光度, 为在同一波长下同时检测四种亚硝胺, 选定检测波长为230 nm。

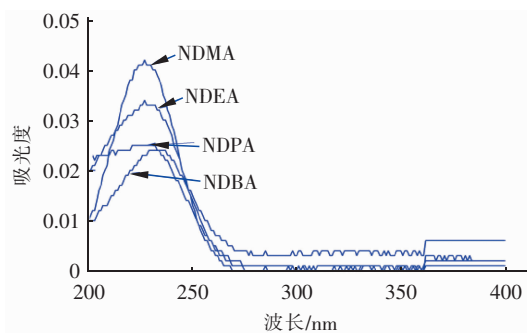


图1 四种亚硝胺类物质全波长扫描图谱

Fig. 1 Full wavelength scanning spectrogram of four kinds of nitrosamines

2.2 流动相的选择

分别考察了以乙腈/水、甲醇/水为流动相对四种亚硝胺类物质的分离效果。结果表明, 当采用甲醇/水和乙腈/水作为流动相时, 四种物质都有较好的分离效果和峰形。但在相同的体积比下, 乙腈/水作为流动相时, NDPA、NDBA的出峰时间拖后, 延长了测样时间。考虑到实验成本、出峰时间等因素, 最

终确定甲醇/水作为流动相,体积比为 50 : 50。图 2 是四种亚硝胺浓度均为 200 μg/L 时标准溶液的液相色谱图,在上述优化的色谱条件下,NDMA、NDEA、NDPA、NDBA 的保留时间分别为 3.35、4.63、10.80、39.15 min。

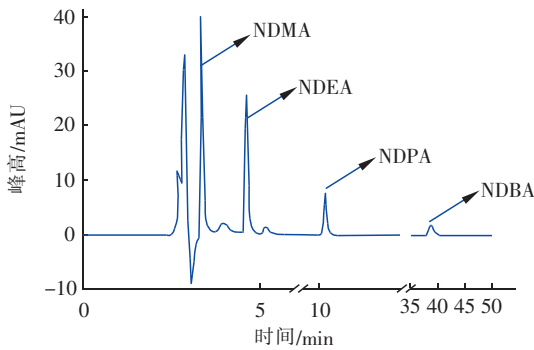


图 2 四种亚硝胺浓度为 200 μg/L 时标准溶液的液相色谱图

Fig. 2 Liquid chromatogram of standard solution of four nitrosamines with the concentration of 200 μg/L

表 1 四种亚硝胺物质的相对标准偏差、加标回收率、检出下限、定量下限

Tab. 1 Relative standard deviation, standard addition recoveries, LOD and LOQ for the detection of four nitrosamines

项目	RSD/%				回收率/%					LOD/ (μg · L ⁻¹)	LOQ/ (μg · L ⁻¹)
	25 μg/L	50 μg/L	200 μg/L	400 μg/L	加标量 25 μg/L	加标量 50 μg/L	加标量 100 μg/L	加标量 200 μg/L	加标量 300 μg/L		
NDMA	2.61	1.63	1.35	0.84	100.14	90.81	94.59	93.98	93.40	0.12	0.42
NDEA	0.77	3.74	2.87	1.88	106.52	107.42	93.66	87.97	88.34	0.25	0.75
NDPA	2.39	0.60	0.16	0.26	100.83	95.00	88.93	94.02	94.79	0.50	2.00
NDBA	1.04	2.69	1.17	0.49	101.49	92.62	90.75	90.13	90.40	2.00	7.50

向已知浓度(50 μg/L)的模拟水样中分别加入 25、50、100、200、300 μg/L 的四种亚硝胺标准溶液,在相同的操作条件下定量分析并计算样品的回收率(见表 1)。采用上述方法分析,NDMA、NDEA、NDPA、NDBA 的回收率范围分别为 90.81% ~ 100.14%、87.97% ~ 107.42%、88.93% ~ 100.83% 和 90.13% ~ 101.49%。相应的平均回收率分别为 94.58%、96.78%、94.71%、93.08%,表明所建立的分析方法得到的测定结果准确、可靠。

将一定浓度的四种亚硝胺类物质逐级稀释并测定,当信噪比等于 3 时,得到该标准物质的检出下限(LOD);当信噪比等于 10 时,得到该标准溶液的定量下限(LOQ),结果见表 1。

2.5 实际应用

采用实验室自来水进行模拟配水,使用锌粉对共存于水中的四种亚硝胺类物质进行还原降解实验

2.3 线性响应范围

将四种亚硝胺浓度均为 25、50、100、200、300、400 μg/L 的标准溶液,在选定的液相色谱条件下进行测定,以浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,进行线性回归计算,得到浓度 - 峰面积线性关系曲线,NDMA、NDEA、NDPA、NDBA 的峰面积与浓度的回归线性方程分别为 $y = 1.254x - 9.378$ ($R^2 = 0.9990$)、 $y = 0.899x - 2.0697$ ($R^2 = 0.9995$)、 $y = 0.5548x - 1.3546$ ($R^2 = 0.9999$)、 $y = 0.5425x - 1.9938$ ($R^2 = 0.9994$)。可见四种亚硝胺的浓度与峰面积均有很好的线性关系,可以进行定量计算。

2.4 检测方法的精密度、准确度、检出限

精密度:对浓度分别为 25、50、200、400 μg/L 的四种亚硝胺类物质的模拟水样分别重复测定 10 次,根据数据结果,计算出相对标准偏差。考察分析方法的精密度(见表 1),结果表明,所有浓度梯度的模拟水样的相对标准偏差 ≤ 3.74%,满足对四种亚硝胺类的定量分析要求。

并采用本方法对亚硝胺类物质的浓度进行测定。结果显示:随着反应时间的进行,四种亚硝胺类物质的浓度均有降低,反应 56 h 后,降解率均达到 95% 以上。说明本法可准确测定水中四种亚硝胺物质。

3 结论

采用高效液相色谱法同时测定水中四种亚硝胺类物质(NDMA、NDEA、NDPA、NDBA),可以免去复杂的前处理并减少重复测定过程。采用此方法测定浓度范围为 25 ~ 400 μg/L 的四种亚硝胺时,其相对标准偏差(RSD) ≤ 3.74%,水样加标回收率为 87.97% ~ 107.42%。该方法简便、快速,具有良好的精密度、准确度和线性关系,适合分析和检测水中的亚硝胺类物质。

参考文献:

[1] Yoon S, Nakada N, Tanaka H. A new method for quantif-

- ying N-nitrosamines in wastewater samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2012, 97: 256–261.
- [2] National Center for Environmental Assessment, U. S. Environmental Protection Agency. Chemical Assessment Summary, Integrated Risk Information System (IRIS) [EB/OL]. <https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/search/index.cfm?keyword=nitrosamines>, 2016–03–01.
- [3] 朱翔, 李伟, 刘玉灿, 等. 超高效液相色谱–三重四极杆质谱联用仪同时检测水中9种亚硝胺[J]. *分析测试学报*, 2014, 33(8): 866–872.
- [4] McDonald J A, Harden N B, Nghiem L D, *et al.* Analysis of N-nitrosamines in water by isotope dilution gas chromatography-electron ionisation tandem mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2012, 99: 146–154.
- [5] 许后效. 环境中的N–亚硝基化合物[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [6] 陈忠林, 徐冰冰, 齐虹, 等. 高效液相色谱测定水中痕量亚硝基二甲胺[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(8): 84–87.

- [7] Frierdich A J, Shapley J R, Strathmann T J. Rapid reduction of N-nitrosamine disinfection byproducts in water with hydrogen and porous nickel catalysts [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(1): 262–269.



作者简介: 韩莹(1986–), 女, 河南周口人, 博士, 讲师, 研究方向为金属还原技术及饮用水消毒技术。

E-mail: yinghan@zjut.edu.cn

收稿日期: 2016–08–17

(上接第127页)

③ 工艺设计时全面分析了该地区自然环境、河道水质特点, 以及经济效益和节能等因素, 整个处理工程运行期间出水水质稳定, 适合在管网及污水厂等基础设施缺乏地区的污染河道治理工程中推广应用。

参考文献:

- [1] 郑兴灿, 张悦, 陈立. 化学–生物联合絮凝的污水强化一级处理工艺[J]. *中国给水排水*, 2000, 16(7): 29–32.
- [2] 张秀华. 菏泽污水处理厂工艺设计特点及近远期达标综合考虑[J]. *中国给水排水*, 2007, 23(20): 53–56.
- [3] 郑兴灿, 尚巍, 孙永利, 等. 城镇污水处理厂一级A稳定达标的工艺流程分析与建议[J]. *给水排水*, 2009, 35(5): 24–28.



作者简介: 孙建升(1979–), 男, 河北沧州人, 硕士, 高级工程师, 从事给水排水规划、设计、水污染控制与修复工作。

E-mail: hbysjs@126.com

收稿日期: 2016–09–30