

- [4] 陈蓓,朱峰,李放,等.超高效液相色谱-串联质谱法测定麦芯粉中四种交链孢毒素[J].现代食品科技,2017,33(11):251-256.
- [5] 李碧芳,郑彦婕,陈素娟.粮油制品中交链孢霉毒素的测定[J].广东化工,2010,37(5):220-227.
- [6] 蒋黎艳,赵其阳,龚蕾,等.超高效液相色谱串联质谱法快速检测柑桔中的5种链格孢霉毒素[J].分析化学,2015,43(12):1851-1858.
- [7] WALRAVENS J, MIKULA H, RYCHLIK M, et al. Development and validation of an ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometric method for the simultaneous determination of free and conjugated *Alternaria* toxins in cereal-based foodstuffs[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1372(10): 91-101.
- [8] ZWICKEL T, KLAFFKE H, RICHARDS K, et al. Development of a high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry based analysis for the simultaneous quantification of various *Alternaria* toxins in wine, vegetable juices and fruit juices[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1455(4): 74-85.
- [9] NGUYEN T T T, JUEUN K, JEON S J, et al. Mycotoxin production of *Alternaria* strains isolated from Korean barley grains determined by LC-MS/MS[J]. International Journal of Food Microbiology, 2018, 268(1): 44-52.
- [10] ZHOU J, XU J J, CAI Z X, et al. Simultaneous determination of five *Alternaria* toxins in cereals using QuEChERS-based methodology[J]. Journal of Chromatography B, 2017, 1068-1069(10): 15-23.
- [11] LÓPEZ P, VENEMA D, MOL H, et al. *Alternaria* toxins and conjugates in selected foods in the Netherlands [J]. Food Control, 2016, 69(4): 153-159.
- [12] LÓPEZ P, VENEMA D, DE RIJK T, et al. Occurrence of *Alternaria* toxins in food products in the Netherlands [J]. Food Control, 2016, 60(7): 196-204.
- [13] SCOTT P M, ZHAO W, FENG S, et al. *Alternaria* toxins alternariol and alternariol monomethyl ether in grain foods in Canada [J]. Mycotoxin Research, 2012, 28(4): 261-266.
- [14] 陈蓓,张立辉,朱峰,等.江苏省内小麦粉中4种交链孢毒素污染情况调查[J].中国公共卫生,2018,34(3):393-395.
- [15] 杨胜利,董子明,裴留成,等.河南林县居民粮食中互隔交链孢霉及其毒素污染和人群暴露状况研究[J].癌变 畸变 突变,2007,19(1):44-46.
- [16] 马艳英,张晓艳,王瑾瑾,等.互隔交链孢霉对 NIH/3T3 细胞的基因损伤及 DNA 聚合酶  $\beta$  表达的影响[J].实用医学杂志,2015,31(10):1574-1577.
- [17] PAHLKE G, TIESSEN C, DOMNANICH K, et al. Impact of *Alternaria* toxins on CYP1A1 expression in different human tumor cells and relevance for genotoxicity [J]. Toxicology Letters, 2016, 240(1): 93-104.
- [18] European Food Safety Authority (EFSA). Scientific Opinion on the risks for animal and public health related to the presence of *Athternaria* toxins in feed and food [J]. EFSA Journal, 2011, 9(10): 1-97.

## 实验技术与方法

# 全自动固相萃取-气相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中5种亚硝胺

赵丽,师真,李文廷,张瑞雨,梁志坚

(昆明市疾病预防控制中心,云南昆明 650228)

**摘要:**目的 建立一种适合同时测定生活饮用水中5种亚硝胺的气相色谱-串联质谱检测方法。方法 采用 Cleanert pesticarb 固相萃取柱对样品进行前处理, DB-35MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25  $\mu$ m) 进行分离, 单离子监测扫描模式 (SIM) 扫描, 并对离子效应、pH 值和洗脱液流速进行优化, 建立了全自动固相萃取-气相色谱-串联质谱测定生活饮用水中5种亚硝胺的方法。结果 5种亚硝胺在 0.05~1.00  $\mu$ g/L 范围内线性良好, *N*-亚硝基-二甲胺、*N*-亚硝基-二乙胺、*N*-亚硝基-二丙胺、*N*-亚硝基-二丁胺和 *N*-亚硝基-二苯胺的检出限分别为 0.001、0.001、0.000 5、0.02 和 0.002  $\mu$ g/L (信噪比=3)。在优化条件下, 对实际水样进行低、中、高3个不同浓度的加标试验, 回收率在 70.32%~96.39% 范围内, 相对标准偏差为 2.98%~5.29% ( $n=6$ )。结论 该方法灵敏度高、线性范围广, 优化了生活饮用水中5种亚硝胺的检测条件, 适用于生活饮用水中亚硝胺的检测。

**关键词:**生活饮用水;亚硝胺;全自动固相萃取;气相色谱-串联质谱

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2019)01-0040-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.01.009

## Determination of 5 nitrosamines in drinking water by automatic solid phase extraction gas chromatography-mass spectrometry

ZHAO Li, SHI Zhen, LI Wenting, ZHANG Ruiyu, LIANG Zhijian

(Kunming City Center for Disease Control and Prevention, Yunnan Kunming 650228, China)

**Abstract: Objective** An analytical method for determination of five *N*-nitrosoamine in water samples was developed using solid-phase extraction and gas chromatography/mass spectrometry (SPE-GC-MS/MS). **Methods** The samples were pretreated with Cleanert pesticarb SPE solid phase extraction column, then separated by DB-35MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) chromatographic column under, select ion scanning mode (SIM). The determination of five *N*-nitrosoamine in drinking water by gas chromatography-mass spectrometry method was established by the optimization of ion effect, pH and eluent flow rate. **Results** The result showed that all five *N*-nitrosoamine had good linearities in the range of 0.05 to 1.00 μg/ml, the detection limits for 5 nitrosamines were 0.001, 0.001, 0.000 5, 0.02 and 0.002 μg/L ( $S/N=3$ ). The average recovery rates measured by standard addition method were in the range of 70.32%-96.39% with the relative standard deviation ( $n=6$ ) in the range of 2.98%-5.29%. **Conclusion** The method had high sensitivity, wide linear range and optimized the detection conditions of five *N*-nitrosoamine in drinking water, and it was suitable for the detection of *N*-nitrosodamine in drinking water.

**Key words:** Drinking water; *N*-nitrosodamine; automatic solid phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry

亚硝胺是胺类物质亚硝化后形成的产物,是一种致突变和致癌物质,其致癌性已被广泛认知<sup>[1]</sup>。水中的亚硝胺类物质包括 *N*-亚硝基-二甲胺 (NDMA)、*N*-亚硝基-二乙胺 (NDEA)、*N*-亚硝基-二丙胺 (NDPA)、*N*-亚硝基-二丁胺 (NDBuA)、*N*-亚硝基-二苯胺 (NDPHA)、*N*-甲基亚硝胺 (NEMA)、*N*-亚硝基吡咯 (NPYR) 和 *N*-亚硝基哌啶 (NPIP) 等<sup>[2]</sup>。*N*-亚硝基二甲胺是一种不易挥发的化合物,也是近年来在美国和加拿大等国家的饮用水中广泛被检测出的一种新的氯化消毒副产物<sup>[3-4]</sup>。近年来,亚硝胺作为饮用水在氯胺化消毒过程中所产生的副产物,愈来愈受到人们的关注<sup>[5-6]</sup>。美国环境保护局已将亚硝胺列入危害人类健康的致癌物质,并将饮用水中的亚硝胺限量控制在 7.0 ng/L 水平<sup>[7]</sup>。

但是,根据亚硝胺的极性及其分子量特点,水中亚硝胺的检测要获得较低的检出限 (ng/L) 比较困难,对样品前处理要求比较高。目前针对 *N*-亚硝基-二甲胺检测的方法主要有固相萃取 (SPE)-气相色谱法<sup>[8]</sup>、SPE-气相色谱-串联质谱 (GC-MS) 法<sup>[9]</sup>、高效液相色谱法<sup>[10]</sup>,对于其他几种亚硝胺的检测方法还有超高效液相色谱-串联质谱法<sup>[11-13]</sup>,本试验在现有文献<sup>[14-15]</sup>的基础上进一步优化前处理方法和仪器条件,建立了同时检测 5 种亚硝胺的 GC-MS 方法,获得了理想的结果。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 材 料

##### 1.1.1 样 品 来 源

本试验检测水样为昆明市常规监测的自来水、

管网末梢水和农村井水。

##### 1.1.2 主要仪器与试剂

Agilent 7000C-7890B GC-MS 联用仪、DB-35MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 均购自美国 Agilent, Cleanert pesticarb 固相萃取柱 (500 mg/6 ml, 北京成萌伟业科技有限公司), GX-274 ASPEC 全自动 SPE 装置 (美国杰尔森), Reeko Auto EVA-30 氮吹浓缩仪 (中国睿科仪器有限公司)。

*N*-亚硝基-二甲胺 ( $C_2H_6N_2O$ , CAS: 62-75-9)、*N*-亚硝基-二正丁胺 ( $C_8H_{18}N_2O$ , CAS: 924-16-3) 标准品均购自北京坛墨质检科技有限公司, *N*-亚硝基-二乙胺 ( $C_4H_{10}N_2O$ , CAS: 55-18-5)、*N*-亚硝基-二正丙胺 ( $C_6H_{14}N_2O$ , CAS: 621-64-7)、*N*-亚硝基-二苯胺 ( $C_{12}H_{10}N_2O$ , CAS: 86-30-6) 标准品均购自美国 A Chemtek, 二氯甲烷、甲醇和正己烷均为色谱纯, NaOH 和盐酸均为分析纯。

#### 1.2 方 法

##### 1.2.1 标准溶液配制

取浓度均为 100 μg/ml 的 5 种亚硝胺标准溶液各 1.0 ml 于 10 ml 容量瓶中,并用二氯甲烷定容,再取所得混合标准溶液 1.0 ml 于 10 ml 容量瓶中,用二氯甲烷定容,即可得到混合标准储备液。

##### 1.2.2 测定方法

用 1 L 玻璃容器采集 1.0 L 水样,用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 7.8~10.0,混匀,水样以 10 ml/min 的流量通过 SPE 柱。待水样萃取完成后,氮气吹干 SPE 柱。用 10.0 ml 二氯甲烷淋洗 SPE 柱,将淋洗液用氮气吹至近干,再用二氯甲烷定容至 1.0 ml,待仪器测定。

分别取5种亚硝胺混合标准储备液(1.0 μg/ml) 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50、1.00 ml,用二氯甲烷定容至1.0 ml,配制成标准浓度系列,最终浓度分别为0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50、1.00 μg/ml。应用建立好的分析方法进行测定,以目标物的峰面积为纵坐标( $y$ ),目标物的浓度为横坐标( $x$ , μg/ml),绘制标准曲线,并以外标法进行定量。

### 1.2.3 仪器条件

色谱:进样口温度 250 °C;进样方式:不分流进样;DB-35MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);载气:高纯氮气,1.0 ml/min(恒流模式);柱温控制程序:初始温度 50 °C,保持 2.5 min;以 30 °C/min 的速率升至 270 °C,保持 2.0 min。

质谱:传输线温度 280 °C,离子源温度 230 °C,电离方式为电离源(EI),电子能量 70 eV,溶剂延迟时间 3.5 min。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱及色谱条件的选择

在 GC-MS 分析检测水中亚硝胺时,为了使各化合物明显分离、均匀分布、峰形尖锐平滑、方法检出限低、样品信噪比高,本试验分别采用单离子监测扫描(SIM)和多反应监测扫描(MRM)方法进行检测,具体色谱条件见表1和2。

表1 GC-MS-SIM 定量分析方法及保留时间

Table 1 Quantitative analysis method and retention time of GC-MS-SIM

化合物名称	保留时间 /min	定量离子 /(m/z)	定性离子 /(m/z)
N-亚硝基-二甲胺	4.028	74	42,43
N-亚硝基-二乙胺	5.276	102	42,56
N-亚硝基-二正丙胺	6.346	70	130,43
N-亚硝基-二正丁胺	7.346	84	57/41,116
N-亚硝基-二苯胺	9.408	168	167/169,51

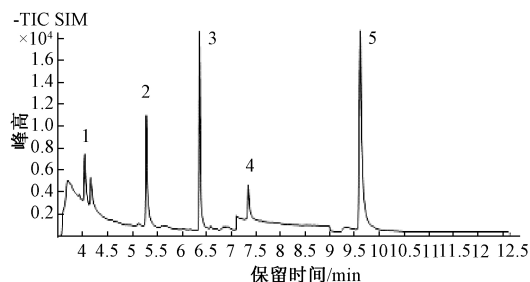
表2 GC-MS-MRM 定量分析方法保留时间及相关参数

Table 2 Retention time and related parameters of GC-MS-MRM quantitative analysis method

化合物名称	保留时间 /min	前级离子 /(m/z)	产物离子 /(m/z)	产物离子对 应碰撞能/eV
N-亚硝基-二甲胺	4.028	74*	42*	5
			43	5
N-亚硝基-二乙胺	5.276	102*	56*	15
			44	10
N-亚硝基-二正丙胺	6.346	130*	43*	10
			113	5
N-亚硝基-二正丁胺	7.346	84*	56*	15
			49	10
N-亚硝基-二苯胺	9.408	169*	141*	30
			66	35

注:\*为定量离子对

通过比较,采用 GC-MS-SIM 扫描方式对 N-亚硝基-二甲胺的信噪比较 GC-MS-MRM 扫描方式低,可能因为 5 种亚硝胺的分子量相对较低的缘故,GC-MS-SIM 扫描方式对其他 4 种化合物的信噪比和响应则相对较高;因此,权衡之下本试验采用 GC-MS-SIM 扫描方式进行分析检测,浓度为 0.05 μg/ml 的标准谱图见图 1。



注:1为N-亚硝基-二甲胺;2为N-亚硝基-二乙胺;3为N-亚硝基-二丙胺;4为N-亚硝基-二丁胺;5为N-亚硝基-二苯胺

图1 5种亚硝胺 SIM 扫描总离子流图

Figure 1 Total ion flow diagram of 5 nitrosamines with SIM scanning

### 2.2 SPE 条件的选择

#### 2.2.1 水样 pH 值的选择

分别将水样 pH 值用稀盐酸或 NaOH 调节至 1.0~5.7、6.8~7.6、8.0~10.0,采用全自动 SPE 仪对水样进行富集,经洗脱、浓缩、定容后进行检测。结果表明,水样 pH 值调节至 1.0~5.7 时,5 种亚硝胺的回收率为 41.21%~57.36%;pH 值调节至 6.8~7.6 时,5 种亚硝胺的回收率为 71.44%~87.23%;pH 值调节至 8.0~10.0 时,5 种亚硝胺的回收率为 70.96%~96.39%,相对较高;因此,中性与偏碱性的环境对 5 种亚硝胺在 Cleanert pesticarb SPE 柱上的吸附影响不大,而偏酸性的条件会使吸附效果有所下降。

#### 2.2.2 不同 SPE 柱的选择

SPE 柱的选择对样品的检测尤为重要,本方法分别采用 Cleanert pesticarb、C<sub>18</sub> 和 C<sub>8</sub> SPE 柱对 1 000.0 ml 水样进行预处理,考察 3 种类型的 SPE 柱对 5 种亚硝胺的吸附效果,并分别添加 0.05、0.30、1.00 mg/L 浓度水平混合标准溶液,其回收率结果表明,5 种亚硝胺在 Cleanert pesticarb SPE 柱对目标化合物的选择性更好,其回收率为 70.96%~96.39%,其次是 C<sub>18</sub> 柱,而 C<sub>8</sub> 柱的选择性最差,回收率为 27.69%~42.39%。其主要原因可能与 Cleanert pesticarb SPE 柱主要成分为石墨化碳黑成分,吸附相对较强有关,因此,在进行水中亚硝胺检测时,建议使用 Cleanert pesticarb SPE 柱进行样品前处理。

### 2.2.3 水样体积的选择

水样体积的大小影响方法检测限的高低,本试验分别量取 0.5、1.0 和 1.5 L 水样进行同一浓度加标试验,结果表明水样为 1.0 L 时,样品的加标回收率与 1.5 L 相差不多,但明显高于 0.5 L 水样加标回收率,因此,从前处理时间和成本考虑,建议检验时采用 1.0 L 水样进行检测。

### 2.2.4 洗脱溶剂的选择

本试验分别选用 3.0、5.0 和 10.0 ml 正己烷和二氯甲烷作为洗脱剂进行洗脱。试验结果表明,利用正己烷和二氯甲烷作为洗脱剂对回收率的影响差别不大,因此,本试验采用二氯甲烷作为洗脱剂。而洗脱剂的体积对洗脱效果存在影响,经比较,本试验选择使用 10.0 ml 二氯甲烷在 1.0 ml/min 流速下进行洗脱,其回收率在 70.96%~96.39% 之间,能达到理想的分析效果。

### 2.2.5 不同水溶液基体对亚硝胺的 SPE 处理效果的影响

取实验室超纯水分别配制为含 0.1 mol/L NaCl、0.1 mol/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的溶液各 1.0 L,并另取 1 份 1.0 L 水样,在 4 份水样中分别加入 0.3  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的混合标准溶液 1.0 ml,按 1.2.2 进行前处理和检测,每个样品平行测定 3 次。从试验结果看,处理含有 0.3  $\mu\text{g}/\text{ml}$  亚硝胺的三种基体水溶液后,5 种亚硝胺的平均回收率在 88.53%~92.67% 之间,超纯水作为样品基体时回收率低于加入无机盐类的基体,这可能是由于较大的离子强度有利于亚硝胺分子在石墨化碳黑上的稳定吸收。

### 2.3 标准曲线和检出限

用配制好的 6 个不同浓度标准系列溶液(0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.50、1.00  $\mu\text{g}/\text{ml}$ )绘制标准曲线。取水样 1.0 L,以 3 倍信噪比( $S/N=3$ )计算检出限,方法回归方程、相关系数和检出限见表 3。

表 3 方法线性关系及检出限

Table 3 Equation and detection limit of the method

化合物名称	回归方程	相关系数 ( $r$ )	检出限 /( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
N-亚硝基-二甲氨	$y=11755.35x-293.80$	0.999	0.001
N-亚硝基-二乙胺	$y=70548.15x-1773.22$	0.999	0.001
N-亚硝基-二正丙胺	$y=21327.07x-1110.79$	0.999	0.000 5
N-亚硝基-二正丁胺	$y=299740.40x-34115.13$	0.996	0.02
N-亚硝基-二苯胺	$y=505414.75x-4871.20$	0.998	0.002

### 2.4 方法加标回收率和精密度

以其中 1 份监测水样作为空白样品,分别取 18 份,每份均为 1.0 L,每 6 份为一组,每组各加入浓度为 0.050、0.30、1.0  $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准溶液 1.0 ml,经过 Cleanert pesticarb SPE 进行前处理,洗脱浓缩后进行检测,每份样品平行测定 2 次,回收率和相对

标准偏差( $RSD$ )分别为 70.32%~96.39% 和 2.98%~5.29%,见表 4。

表 4 精密度和回收率试验结果( $n=6$ )

Table 4 Recoveries and precious

化合物名称	加标值 /( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	测定值 /( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	回收率 /%	$RSD$ /%
N-亚硝基-二甲氨	0.050	0.047 5	74.60	5.29
	0.30	0.244 0	81.32	2.98
	1.0	0.963 9	96.39	3.67
N-亚硝基-二乙胺	0.050	0.050 1	79.81	2.98
	0.30	0.273 0	87.60	4.39
	1.0	0.703 2	70.32	3.87
N-亚硝基-二正丙胺	0.050	0.035 2	70.41	5.21
	0.30	0.264 0	84.60	4.89
	1.0	0.726 9	71.67	3.72
N-亚硝基-二正丁胺	0.050	0.035 2	70.39	4.31
	0.30	0.282 0	90.60	4.55
	1.0	0.746 9	73.67	3.98
N-亚硝基-二苯胺	0.050	0.036 2	72.40	4.21
	0.30	0.239 7	76.50	4.77
	1.0	0.739 8	72.96	3.41

### 2.5 实际样品应用

采用本试验方法对昆明市 30 份水样(包括 10 份管网末梢水、15 份出厂水、5 份农村井水)进行了检测,结果均未检出阳性样品。选择其中 1 份出厂水监测水样进行加标试验,回收率良好。

### 3 小结

采用全自动 SPE 技术萃取水中的 5 种亚硝胺,得到了有效的富集,使生活饮用水中的亚硝胺检出限进一步降低,同时能完全实现样品预处理的自动化操作,弥补了传统液-液萃取方法试剂用量大、污染环境、溶液乳化且回收率不高等缺点。在优化条件下采用 GC-MS-SIM 检测方法能有效满足水中痕量亚硝胺检测的要求,因此,本方法的建立也为水中亚硝胺的检测分析提供了参考。

### 参考文献

- [1] LYU F, GUO J W, YU F, et al. Determination of nine volatile N-nitrosamines in tobacco and smokeless tobacco products by dispersive solid-phase extraction with gas chromatography and tandem mass spectrometry [J]. Journal of Separation Science, 2016, 39(11): 2013-2212.
- [2] 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(5): 146-154.
- [3] 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.
- [4] ASAMI M, OUA M, KOSAKA K. A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan [J]. Sci Total Environ, 2009, 407(11): 3540-3545.

- [ 5 ] KADMI Y, FAVIER L, SOUTREL I, et al. Ultratrace-level determination of *N*-nitrosodimethylamine, *N*-nitrosodiethylamine, and *N*-nitrosomorpholine in water by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [ J ]. Central European Journal of Chemistry, 2014, 12(9):928-936.
- [ 6 ] ANDRZEJEWSKI P, KASPRZYK-HORDEN B, NAWROCKI J. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters [ J ]. Water Res, 2008, 42(4/5):863-870.
- [ 7 ] JURADO-SANCHEZ B, BALLESTEROS E, GALLEGO M, et al. Fullerenes for aromatic and non-aromatic nitrosamines discrimination [ J ]. Journal of Chromatogr A, 2009, 1216(7): 1200-1205.
- [ 8 ] GREBEK J E, YOUNG C C, SUFFET I H. Solid-phase microextraction of *N*-nitrosamines [ J ]. Journal of Chromatogr A, 2006, 1117(1): 11-18.
- [ 9 ] 刘清明,张雪晨,周全,等.一种基于气相色谱-质谱检测水质 *N*-亚甲基二胺 (NDMA) 的固相萃取方法 [ J ].环境化学, 2011, 3(7):1327-1331.
- [ 10 ] FUJIOKA T, TAKEUCHI H, TANAKA H, et al. A rapid and reliable technique for *N*-nitrosodimethylamine analysis in reclaimed water by HPLC-photochemical reaction-chemiluminescence [ J ]. Chemosphere, 2016, 161(6):104-111.
- [ 11 ] 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.
- [ 12 ] PLUMLEE M H, LÓPEZ-MESAS M, HEIDLBERGER A, et al. *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC-MS/MS [ J ]. Water Res, 2008, 42(1/2): 347-355.
- [ 13 ] KADMI Y, FAVIER L, SIMION A I, et al. A rapid and sensitive method for the monitoring of *N*-nitrosodiphenylamine and *N*-nitrosodimethylamine in multiple water matrices [ J ]. Carpath J Earth Env, 2015, 10(1): 53-61.
- [ 14 ] WANG W F, HU J Y, YU J W, et al. Determination of *N*-nitrosodimethylamine in drinking water by UPLC-MS/MS [ J ]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(10):1508-1512.
- [ 15 ] 朱翔,李伟,刘玉灿,等.超高效液相色谱-三重四级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):866-871.

## 实验技术与方法

### 毛细管区带电泳-间接紫外检测法测定饮用水中 5 种阴离子

王心宇<sup>1,2</sup>, 田佩瑶<sup>1,2</sup>, 王萍<sup>1,2</sup>, 丁晓静<sup>1,2</sup>

(1.北京市疾病预防控制中心,北京 100013; 2.北京市预防医学研究中心,北京 100013)

**摘要:**目的 建立毛细管区带电泳-间接紫外检测法测定饮用水中 5 种阴离子的新方法。方法 样品无需滤膜过滤可直接进样。用未涂覆熔融石英毛细管(75  $\mu\text{m}$ ×80 cm,有效长度为 70 cm)作为分离柱。以 20 mmol/L 邻苯二甲酸、100 mmol/L 乙醇胺和 0.5 mmol/L 十六烷基三甲基溴化铵为分离缓冲体系。结果  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  这 5 种阴离子的校正峰面积与质量浓度分别在 0.5~100.0、0.2~20.0、0.5~100.0、0.2~4.0 和 0.2~5.0 mg/L 范围内呈线性相关,相关系数分别为 0.998 8、0.999 9、0.999 7、0.999 7、0.999 8。检出限均为 0.05 mg/L,定量限均为 0.15 mg/L,方法精密密度均小于 5% ( $n=6$ )。低、中 and 高质量浓度加标回收率在 81.6%~108.6% 之间,相对标准偏差在 0.6%~3.7% 之间 ( $n=6$ )。用本法分析了 7 份饮用水样品,并与离子色谱法的结果相比较,除矿泉水中  $\text{Cl}^-$  结果偏低外,其余基本吻合。结论 本方法简单,所用试剂环保,为饮用水中 5 种阴离子的常规检测提供了一种新方法,但不适合测定水样中低浓度的  $\text{Cl}^-$ 。

**关键词:**毛细管电泳; 间接紫外检测法; 饮用水; 阴离子

中图分类号:R155 文献标志码:A 文章编号:1004-8456(2019)01-0044-05

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.01.010

#### Determination of five anions in drinking water by capillary zone electrophoresis with indirect ultraviolet detection

WANG Xinyu<sup>1,2</sup>, TIAN Peiyao<sup>1,2</sup>, WANG Ping<sup>1,2</sup>, DING Xiaojing<sup>1,2</sup>

(1. Beijing Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100013, China;

2. Beijing Research Center for Preventive Medicine, Beijing 100013, China)

收稿日期:2018-12-29

基金项目:北京市卫生系统高层次卫生技术人才培养项目(2013-2-036)

作者简介:王心宇 女 副主任技师 研究方向为卫生理化检验 E-mail: xiruiw133@163.com

通信作者:丁晓静 女 主任技师 研究方向为卫生理化检验 E-mail: dxj666@aliyun.com