

附件二：



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 亚硝胺的测定 液液萃取-气相色谱法

Water quality - Determination of Nitrosamine compounds

- Liquid-liquid extraction-Gas chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	6
9 精密度和准确度.....	6
10 质量保证和质量控制.....	7
11 废物处理.....	7
附录A（资料性附录）精确度和准确度汇总数据.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中亚硝胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中亚硝胺的液液萃取-气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：甘肃省环境监测中心站。

本标准验证单位：福建省环境监测中心站、陕西省环境监测中心站、青海省环境监测中心站、兰州市环境监测站、张掖市环境监测站和中国石油兰州石化分公司环境监测站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 亚硝胺的测定 液液萃取-气相色谱法

警告：亚硝胺是致癌物，其标准物质和标准贮备液在使用过程中，避免接触皮肤、眼睛等；应在通风良好的室内通风橱中进行试验操作；使用二氯甲烷、乙醚、戊烷等试剂时，应佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了水中亚硝胺的液液萃取-气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中 N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二正丙胺和 N-亚硝基二苯胺的测定。

当取样量为 250ml 时，本方法的检出限分别为：N-亚硝基二甲胺 0.86 $\mu\text{g/L}$ 、N-亚硝基二乙胺 0.78 $\mu\text{g/L}$ 、N-亚硝基二正丙胺 0.65 $\mu\text{g/L}$ 、N-亚硝基二苯胺 0.96 $\mu\text{g/L}$ ；测定下限分别为：N-亚硝基二甲胺 3.4 $\mu\text{g/L}$ 、N-亚硝基二乙胺 3.1 $\mu\text{g/L}$ 、N-亚硝基二正丙胺 2.6 $\mu\text{g/L}$ 、N-亚硝基二苯胺 3.8 $\mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范

3 方法原理

用二氯甲烷萃取水样中的亚硝胺，经无水硫酸钠脱水、浓缩，弗罗里硅土柱或碱性氧化铝柱净化后，用氮吹仪浓缩定容。采用带氢火焰离子检测器（FID）的气相色谱仪进行分析，根据保留时间进行定性，峰面积（或峰高）定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验室用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 二氯甲烷、甲醇、丙酮和戊烷：色谱纯或相当纯度

在色谱分析条件下无干扰峰出现，否则应用全玻璃容器进行重蒸馏。

4.2 乙醚

应通过过氧化物试纸指示是否存在过氧化物。如果存在过氧化物需要在全玻璃容器中重蒸馏。然后，在每 1L 乙醚中应加入 20ml 乙醇作为保护剂。

4.3 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$): 优级纯。

4.4 无水硫酸钠(Na_2SO_4): 优级纯

使用前在 450°C 烘箱中烘烤 4h, 置于干燥器中冷却至室温, 贮存在密封玻璃瓶中。

4.5 弗罗里硅土(Florisil): PR 级 (60~100 目)

在 650°C 下, 烘 5h 并贮存于具玻璃塞或内衬铝箔的螺旋盖棕色玻璃容器内。使用前, 在衬有铝箔的玻璃容器中于 130°C 活化 16h。

4.6 碱性氧化铝

把 100g 氧化铝放入 50 ml 试剂瓶中, 加入 2 ml 水, 振荡, 充分混合 10min。贮存于具玻璃塞或内衬铝箔的螺旋盖棕色玻璃容器中, 放置至少 2h 后使用。

4.7 玻璃棉: 市售经硅烷化处理的玻璃棉 (使其呈惰性, 去除与样品接触中表现的活性)。

4.8 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=10\text{mol/L}$

准确称取 40.0g 氢氧化钠溶于适量水中, 待冷却后转移至 100ml 容量瓶, 加水稀释至标线, 混匀。

4.9 硫酸溶液: 1+1。

4.10 色谱标准贮备液: $\rho=2000\text{mg/L}$

分别准确称取 N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二正丙胺和 N-亚硝基二苯胺各 0.0200g 于 10ml 容量瓶中, 用甲醇定容至 10ml 刻度。或购买市售有证标准物质。

4.11 色谱标准使用液: $\rho=200\text{mg/L}$

分别准确量取 1.00ml 标准贮备液 (4.10) 于 10ml 容量瓶中, 用甲醇定容至 10ml 刻度。

4.12 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.13 氢气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪: 具氢火焰离子化检测器 (FID)。

5.2 色谱柱: 5% 苯基, 95% 二甲基硅氧烷非极性毛细管柱等, 或其他等效色谱柱。

5.3 采样瓶: 500ml、1000ml 具塞磨口玻璃瓶。

5.4 旋转蒸发装置或自动浓缩仪。

5.5 氮吹浓缩仪。

- 5.6 分析天平：精度为 0.0001g。
- 5.7 全玻璃蒸馏装置：500ml 蒸馏瓶及与之配套的冷凝管和磨口弯管接口。
- 5.8 微量注射器：1 μ l、10 μ l、50 μ l。
- 5.9 棕色样品瓶：1.5ml，带聚四氟乙烯衬里密封螺旋盖。
- 5.10 层析柱 I：大约 400mm 长 \times 22mm 内径，用于弗罗里硅土柱净化法。
- 5.11 层析柱 II：大约 300mm 长 \times 10mm 内径，用于碱性氧化铝柱净化法。
- 5.12 无水硫酸钠干燥柱：内径 0.6~0.8cm，带活塞玻璃柱，内装填 2g 无水硫酸钠，柱下端用玻璃棉固定。
- 5.13 分液漏斗：500ml。
- 5.14 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

参照 HJ/91 和 HJ/T164 的相关规定进行水样的采集和保存。

使用采样瓶（5.3）采集水样，水样要完全注满采样瓶，不留气泡。分析前用氢氧化钠溶液（4.8）或硫酸溶液（4.9）调节样品的 pH 值为 6~9。若水中有残余的氯存在，要在每升样品中加入 80mg 硫代硫酸钠（4.3）除氯。

亚硝胺在水中不够稳定，样品应在避光低温环境（4℃以下）保存和运输，7 天内萃取，萃取后 40 天内完成分析。

6.2 试样的制备

6.2.1 萃取和浓缩

6.2.1.1 摇匀水样，准确量取 250ml 水样于 500ml 分液漏斗（5.13）中，加入 50ml 二氯甲烷（4.1），振荡萃取 2min，静置 10min，两相分层，收集有机相于 250ml 锥形瓶中，重复萃取两遍。合并有机相，并通过无水硫酸钠柱（5.12）脱水，收集洗脱液于旋转瓶中，再用 10ml 二氯甲烷洗脱无水硫酸钠柱，并收集洗脱液。

6.2.1.2 使用旋转蒸发仪在加热温度 40℃、旋转速度 60r/min 条件下，将上述洗脱液浓缩至约 5ml。

6.2.1.3 将上述浓缩过的洗脱液转移至 10ml 氮吹管中氮吹至约 0.9ml，用带胶头的玻璃毛细管将试液移入样品瓶（5.9）中，并用二氯甲烷（4.1）定容至 1ml，待净化。

注：地表水、地下水以及含亚硝胺浓度较高但成分简单的工业废水的萃取液可不经净化，备色谱分

析用。

6.2.2 净化

6.2.2.1 佛罗里硅土 (Florisil) 柱净化

在层析柱 I (5.10) 中放入 22g 已经活化的佛罗里硅土 (Florisil) (4.5), 轻轻敲击柱子使其向下沉实, 在佛罗里硅土 (Florisil) 层上面加入约 5mm 厚无水硫酸钠层。用 40ml 乙醚/戊烷 (15+85) (v/v) 预洗脱柱子, 弃去洗脱液, 当硫酸钠层恰好暴露到空气之前, 加入旋转蒸发仪浓缩后的 5ml 萃取液 (6.2.1.2), 同时用 2ml 戊烷洗涤旋转瓶, 一并注入完成转移。

用 90ml 乙醚/戊烷 (15+85) (v/v) 进行第一次洗脱, 弃去洗脱液。然后, 用 100ml 乙醚/戊烷 (5+95) (v/v) 进行第二次洗脱, 收集洗脱液于另一旋转瓶中, 加入 15ml 甲醇至旋转瓶中。使用旋转蒸发仪在加热温度 40℃, 旋转速度 60r/min 条件下, 将洗脱液浓缩至约 5ml, 转至氮吹管中。用 2ml 甲醇洗涤旋转瓶并转至氮吹管中, 重复两次, 将所有洗脱液氮吹浓缩至 0.9ml, 用甲醇定容至 1ml, 备色谱分析用。

6.2.2.2 碱性氧化铝柱净化

在层析柱 II (5.11) 中放入 12g 准备好的碱性氧化铝 (4.6), 轻轻敲击柱子让其向下沉实, 在碱性氧化铝层上面加入约 1~2cm 厚无水硫酸钠层。用 10ml 乙醚/戊烷 (3+7) (v/v) 预洗脱柱子, 弃去洗脱液, 当硫酸钠层恰好暴露到空气之前, 加入旋转蒸发仪浓缩后的 5ml 萃取液 (6.2.1.2), 同时用 2ml 戊烷洗涤旋转瓶, 一并注入完成转移。

用 10ml 乙醚/戊烷 (3+7) (v/v) 进行洗脱, 弃去洗脱液。然后用 60ml 乙醚/戊烷 (1+1) (v/v) 洗脱柱子, 收集洗脱液于旋转瓶中, 加入 15ml 甲醇至旋转瓶中。使用旋转蒸发仪在加热温度 40℃、旋转速度 60r/min 条件下, 将洗脱液浓缩至约 5ml, 转至氮吹管中。用 2ml 甲醇洗涤旋转瓶并转至氮吹管中, 重复两次, 将所有洗脱液氮吹浓缩至 0.9ml, 用甲醇定容至 1ml, 备色谱分析用。

6.3 空白试样的制备

取 250ml 实验用水代替水样, 按照与试样的制备 (6.2) 相同萃取、浓缩步骤, 制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器调试

按照仪器说明书的要求进行仪器调试, 本标准的推荐分析条件如下:

气化室温度: 250℃;

柱温：50℃，保持 2.5min，再以 30℃/min 升温至 220℃，保持 4min；

检测器温度：300℃；

分流比：1:1；

载气：氮气流量 1.2ml/min；

燃气：氢气流量 30ml/min；

助燃气：空气流量 400ml/min。

7.2 校准

7.2.1 标准曲线的绘制

用微量注射器 (5.8) 分别准确移取四种亚硝胺标准使用液 (4.11) 5 μ l、10 μ l、20 μ l、30 μ l、40 μ l、50 μ l 于 1.5ml 棕色样品瓶 (5.9) 中，分别用二氯甲烷稀释至 1 ml。制备 6 个浓度点的标准系列，各组分质量浓度分别为 1mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、8 mg/L、10 mg/L。分别移取标准使用液 1 μ l 注入气相色谱仪，得到各不同浓度的亚硝胺色谱图。以峰高或峰面积为纵坐标，亚硝胺的质量浓度 (mg/L) 为横坐标，绘制标准曲线。

7.2.2 标准样品的色谱图

在本标准推荐的色谱条件下，亚硝胺的标准色谱图，见图 1。

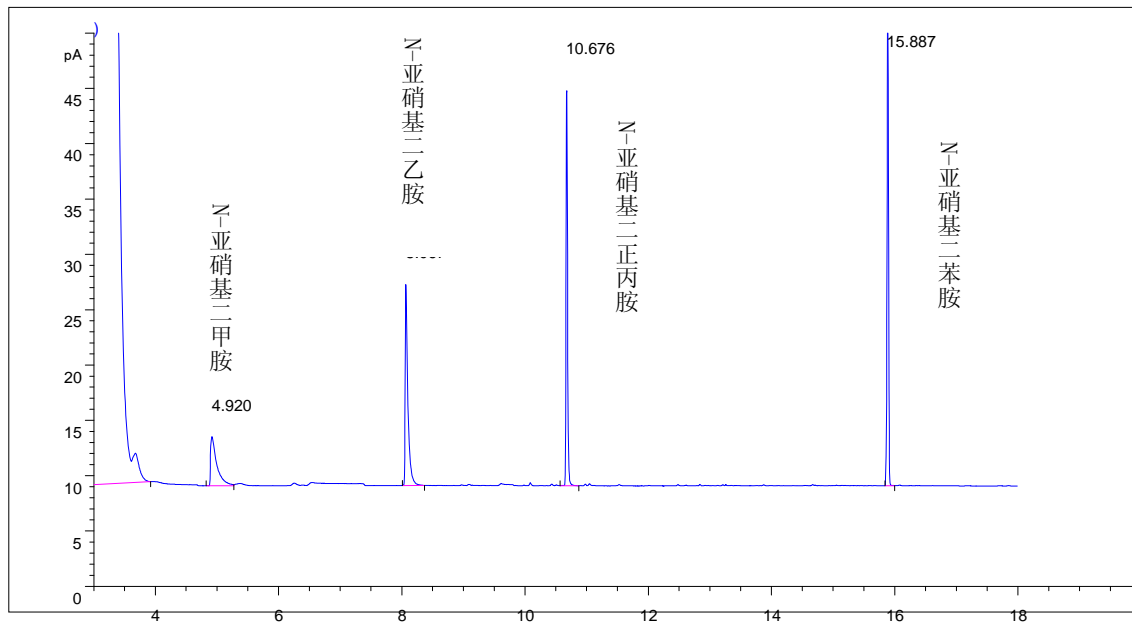


图 1 四种亚硝胺的标准样品色谱图

7.3 测定

取 1 μ l 待测试样注入气相色谱仪中，按照与绘制标准曲线相同色谱分析条件进行测定。

记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

7.4 空白试验

在分析样品的同时，应作全程序空白试验。移取 1 μ l 空白试样，按照与样品测定相同步骤进行分析，检查分析过程中是否有污染。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

水样中亚硝胺各目标组分的浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{xi} \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中：

ρ_i —样品中目标组分 i 的质量浓度，mg/L；

ρ_{xi} —从标准曲线中查得目标组分 i 的质量浓度，mg/L；

V_1 —萃取液浓缩后的体积，ml；

V —水样的体积，ml。

8.2 结果表示

8.2.1 定性结果

根据标准物质各组分的保留时间确定被测样品中的组分及名称。

8.2.2 定量结果

根据标准曲线来计算样品中各组分的质量浓度。测定结果保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

六家实验室分别对四种亚硝胺的 3 种不同浓度的实际样品进行了测定：实验室内相对标准偏差为 0.36%~13.0%；实验室间相对标准偏差为 8.50%~14.5%；重复性限为 0.87 μ g/L~6.63 μ g/L；再现性限为 2.36 μ g/L~14.4 μ g/L。

六家实验室对含四种亚硝胺浓度为 2mg/L、5mg/L、10mg/L 的标准样品进行测定：相对误差为 0.25%~1.11%；相对误差最终值为 2.24 \pm 4.36%~4.42 \pm 4.62%。

六家实验室分别对三种实际样品进行了加标分析测定，加标浓度为 5mg/L，四种亚硝胺实际样品的平均加标回收率范围为 57.0%~85.9%。

具体每种亚硝胺的精密度和准确度结果，参见附录 A。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批试剂做一次试剂空白试验，试剂空白试验结果应低于方法检出限。每分析一批样品至少做一个全程序空白试验，全程序空白如有检出，应在计算结果中扣除。

10.2 校准

10.2.1 初始标准曲线的相关系数应大于等于 0.999。

10.2.2 连续校准（曲线中间点检查）

每个工作日应进行一次连续校准分析。连续校准一定要在空白和样品分析之前。

连续校准的浓度为初始曲线的一个浓度点，计算连续校准结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的百分偏差，目标化合物的百分偏差不得高于最近一次初始标准浓度的 20% 以上。如果连续分析几个连续校准都不能达到允许标准，应重新绘制标准曲线。

10.3 平行分析

每批样品应至少做一次平行样品分析，平行样品分析结果相对偏差要小于 20%。

11 废物处理

亚硝胺属于致癌有机污染物，实验过程中所使用的标准物质和所有有机残液应严格管理，用后不能随意倾倒，应放置在适当的密闭容器中保存，妥善处理。

附录 A

(资料性附录)

精确度和准确度汇总数据

目标物	精确度数据汇总					准确度数据汇总			
	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准 偏差 RSDi (%)	实验室间相对标 偏差 RSD' (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)	平均值 (mg/L)	相对误差 \overline{RE} (%)	相对误差终值 $\overline{RE} \pm 2 S_{RE}$ (%)	加标回收率最终 值 $\overline{P} \pm 2 S_{\overline{P}}$ (%)
N-亚硝基 二甲胺	5.30	1.76~9.93	14.5	0.87	2.30	1.92	0.75~7.28	3.99 \pm 5.07	66.0 \pm 21.8
	12.4	1.22~11.0	10.9	2.48	4.4	4.91	1.13~4.97	2.31 \pm 2.87	57.0 \pm 10.4
	25.3	1.08~10.4	10.2	4.45	8.29	10.0	1.28~5.47	2.60 \pm 3.16	66.0 \pm 10.2
N-亚硝基 二乙胺	6.53	2.41~11.3	13.3	1.37	2.74	1.99	0.25~1.86	2.24 \pm 4.36	71.4 \pm 15.8
	14.2	3.35~11.9	10.3	2.93	4.89	4.96	0.93~9.80	4.11 \pm 6.22	64.5 \pm 15.4
	32.6	0.71~12.2	8.65	6.18	9.71	10.2	0.98~11.1	3.48 \pm 8.22	71.4 \pm 13.4
N-亚硝基 二正丙胺	6.52	2.53~9.62	12.6	1.18	2.54	2.00	1.58~7.14	3.18 \pm 3.97	71.5 \pm 17.4
	13.6	2.07~12.7	10.9	2.3	4.64	4.97	0.77~7.33	3.62 \pm 4.68	62.2 \pm 10.8
	32.6	0.36~11.7	10.5	5.85	11.0	10.1	0.45~7.94	2.96 \pm 5.45	77.9 \pm 11.0
N-亚硝基 二苯胺	7.44	2.08~13.0	8.5	1.71	2.36	2.00	0.88~9.83	4.40 \pm 7.99	81.5 \pm 24.2
	16.0	2.09~8.71	10.4	2.6	5.24	5.07	0.73~6.97	4.42 \pm 4.62	69.5 \pm 16.0
	35.4	0.53~12.7	13.2	6.63	14.4	10.2	1.40~6.83	3.92 \pm 4.26	85.9 \pm 10.0