

水质 9 种亚硝胺类化合物的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法（报批稿）

Water quality—Determination of 9 nitrosamines—Gas chromatography—triple quadrupole mass spectrometry

2024 - 09 - 23 发布

2024 - 11 - 01 实施

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语与定义	1
4 方法原理	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	5
10 精密度和正确度	6
11 质量保证和质量控制	7
12 废物处理	7
附 录 A （规范性） 方法的检出限和测定下限	9
附 录 B （资料性） 方法的精密度和正确度	10

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由海南省生态环境厅提出。

本文件由海南省生态环境厅归口。

本文件起草单位：海南省生态环境监测中心

本文件主要起草人：张鸣珊、何书海、刘建卓、颜为军、吴艳、杨岳、黄丹瑜、陈表娟。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

水质 9 种亚硝胺类化合物的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法

警告：亚硝胺类化合物是致癌物，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；试剂配制和样品前处理过程应在通风橱中进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了测定水中 9 种亚硝胺类化合物的气相色谱-三重四极杆质谱法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中 N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基甲基乙基胺、N-亚硝基二乙基胺、N-亚硝基二丙基胺、N-亚硝基二丁基胺、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基吗啉和 N-亚硝基二苯基胺共 9 种亚硝胺类化合物的测定。

当取样体积为 500 ml，定容体积为 1.0 ml 时，9 种亚硝胺类化合物的方法检出限为 3 ng/L~4 ng/L，测定下限为 12 ng/L~16 ng/L。

本文件测定目标化合物的方法检出限和测定下限详见附录 A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语与定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

样品中加入内标，经固相萃取富集、净化、浓缩、定容后，用气相色谱分离，三重四极杆质谱仪检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

5 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试剂，实验用水为新制备的不含目标物的纯水。

- 5.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。
- 5.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。
- 5.3 甲醇溶液： $\rho = 20\%$ 。

用甲醇（5.1）和水按 2:8 的体积比混合。

5.4 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）。

5.5 无水硫酸钠（ Na_2SO_4 ）。

于450°C灼烧4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.6 亚硝胺类化合物标准贮备液： $\rho = 2000 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买有证标准溶液，目标化合物包括 N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基甲基乙基胺、N-亚硝基二乙基胺、N-亚硝基二丙基胺、N-亚硝基二丁基胺、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基吗啉和 N-亚硝基二苯基胺。贮备液参照产品说明书保存。

5.7 亚硝胺类化合物标准使用液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

取50.0 μl 亚硝胺类化合物标准贮备液（5.6），加入到含有适量甲醇（5.1）的10.0 ml棕色容量瓶中，用甲醇（5.1）稀释至刻度，4°C以下冷藏避光保存，可保存1个月。

5.8 内标贮备液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$ 。

可直接购买有证标准溶液，目标化合物包括 N-亚硝基二甲基胺- d_6 、N-亚硝基甲基乙基胺- d_3 、N-亚硝基二乙基胺- d_{10} 、N-亚硝基二丁基胺- d_{18} 、N-亚硝基哌啶- d_{10} 、N-亚硝基吗啉- d_8 、N-亚硝基二丙基胺- d_{14} 和 N-亚硝基二苯基胺- d_6 。贮备液参照产品说明书保存。

5.9 内标使用液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 N-亚硝基二甲基胺- d_6 、N-亚硝基甲基乙基胺- d_3 、N-亚硝基二乙基胺- d_{10} 、N-亚硝基二丁基胺- d_{18} 、N-亚硝基哌啶- d_{10} 、N-亚硝基吗啉- d_8 、N-亚硝基二丙基胺- d_{14} 和 N-亚硝基二苯基胺- d_6 内标贮备液（5.8），用甲醇（5.1）稀释，4°C以下冷藏避光保存，可保存 1 个月。

5.10 校准调谐标准溶液：全氟三丁胺。

市售有证标准溶液。4°C以下冷藏避光保存，保存期参照标准溶液证书。

5.11 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ ，用于样品浓缩。

5.12 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ ，用于三重四极杆质谱仪碰撞气。

5.13 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-三重四极杆质谱仪：进样口具备分流/不分流进样功能；柱温箱可程序升温；配有电子轰击离子源，具备多重反应监测功能。

6.2 色谱柱：石英毛细管柱，30 m \times 0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 100%聚乙二醇，或其它等效毛细管色谱柱。

6.3 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

6.4 固相萃取柱：1000 mg/6.0 ml，填料为椰壳活性炭或同等柱效的萃取柱。

6.5 滤膜：孔径为0.45 μm ，亲水性聚四氟乙烯、聚醚砜或其他等效材质。

6.6 浓缩装置：旋转蒸发仪或其它功能相当的浓缩装置。

6.7 采样瓶：1000 ml 棕色磨口具塞玻璃瓶或带聚四氟乙烯衬垫瓶盖的棕色螺口玻璃瓶。

6.8 微量注射器：10 μl 、50 μl 、100 μl 、500 μl 和1.0 ml。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集。

采集样品时，采样瓶（6.7）要完全注满，不留液上空间。若水中有残余氯存在，每 500 ml 样品中加入 40 mg 硫代硫酸钠（5.4）。

水样在 4℃以下冷藏避光保存和运输，14 d 内完成提取。提取液置于-18℃以下冷冻保存，30 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 过滤

样品在进行固相萃取前需经滤膜（6.5）过滤混匀后，准确量取 500 ml 用于固相萃取。

注 1：若样品中不存在肉眼可见的悬浮物，无需过滤，准确量取 500 ml 样品进行固相萃取即可。

7.2.2 固相萃取

依次用 10 ml 二氯甲烷（5.2）、10 ml 甲醇（5.1）和 10 ml 的实验用水活化固相萃取柱（6.4），在活化过程中，应确保固相萃取柱中填料表面不露出液面。量取 500 ml 样品（7.2.1），加入 10.0 μl 内标使用液（5.9），以不大于 10 ml/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后，用 3 ml 甲醇溶液（5.3）淋洗固相萃取柱，去除固相萃取柱上的杂质，然后用氮气（5.11）吹干固相萃取柱，再以 2 ml/min~4 ml/min 的流速，用 15 ml 二氯甲烷（5.2）洗脱三次，每次 5 ml，收集洗脱液至浓缩瓶中。

注 2：若样品浓度较高，为避免柱吸附容量达到饱和，可减少取样体积或将样品稀释后再进行固相萃取。

7.2.3 浓缩

洗脱液经浓缩装置（6.6）浓缩后，用二氯甲烷（5.2）定容至 1.0 ml，混匀后置于样品瓶中待测。

注 3：样品浓缩过程要控制浓缩速度，避免造成目标物损失。

7.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同步骤，制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 气相色谱参考条件

进样方式：不分流进样；进样量：1.0 μl；进样口温度：240℃；传输线温度：280℃；程序升温模式：45℃保持 1 min，以 45℃/min 的速度升至 240℃保持 4 min；载气：氦气（5.13）；载气流速：恒流模式 1.5 ml/min。

8.1.2 三重四极杆质谱参考条件

离子源温度：230℃；离子源电子能量：70eV；数据采集方式：多反应监测（MRM）。各目标化合物的定量离子和定性离子的选择及碰撞电压的选择参数见表 1。

表1 目标物化合物及内标多反应监测模式的监测离子质荷比及碰撞电压

目标物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞电压 (eV)	定量内标
N-亚硝基二甲基胺	74.0	44.0*	5	N-亚硝基二甲基胺- d_6
		42.0	20	
N-亚硝基甲基乙基胺	88.0	71.0*	5	N-亚硝基甲基乙基胺- d_3
		57.0	10	
N-亚硝基二乙基胺	102.0	85.0*	5	N-亚硝基二乙基胺- d_{10}
		56.0	20	
N-亚硝基二丙基胺	130.0	113.0*	5	N-亚硝基二丙基胺- d_{14}
		58.0	10	
N-亚硝基二丁基胺	116.0	99.0*	5	N-亚硝基二丁基胺- d_{18}
	158.0	99.0	10	
N-亚硝基哌啶	114.0	84.0*	5	N-亚硝基哌啶- d_{10}
		55.0	25	
N-亚硝基吡咯烷	100.0	55.0*	5	N-亚硝基哌啶- d_{10}
		70.0	5	
N-亚硝基吗啉	116.0	86.0*	5	N-亚硝基吗啉- d_8
		56.0	10	
N-亚硝基二苯基胺	169.0	168.0*	10	N-亚硝基二苯基胺- d_6
		167.0	15	
N-亚硝基二甲基胺- d_6	80.0	50.0*	5	/
		46.0	20	
N-亚硝基甲基乙基胺- d_3	176.0	110.0*	10	/
		158.0	5	
N-亚硝基二乙基胺- d_{10}	112.0	94.0*	5	/
		62.0	10	
N-亚硝基二丙基胺- d_{14}	144.0	126.0*	5	/
		50.0	15	
N-亚硝基二丁基胺- d_{18}	176.0	110.0*	10	/
		158.0	5	
N-亚硝基哌啶- d_{10}	124.0	94.0*	5	/
		106	5	
N-亚硝基吗啉- d_8	124.0	94.0*	5	/
		62.0	15	
N-亚硝基二苯基胺- d_6	175.0	173.0*	15	/
		69.0	30	

注4: 带*的为二级质谱定量离子;

注5: 对于不同质谱仪参数可能存在差异,测定前应将质谱参数优化到最佳。

8.2 校准

8.2.1 质谱性能校正

样品分析前对质谱仪系统进行调谐，导入全氟三丁胺（5.10）得到稳定的响应后，手动或自动优化质谱仪参数使表1中各质量范围内全氟三丁胺（5.10）峰离子的分辨率 $R \geq 1000$ 且峰型良好，调谐完成后保存调谐文件。

8.2.2 标准曲线的建立

取适量的亚硝胺类化合物标准使用液（5.7），用二氯甲烷（5.2）稀释，配制至少5个浓度点的标准系列溶液（不含零点），亚硝胺类化合物的质量浓度分别为2.0 $\mu\text{g/L}$ 、10.0 $\mu\text{g/L}$ 、20.0 $\mu\text{g/L}$ 、50.0 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和200 $\mu\text{g/L}$ ，加入内标使用液（5.9），使内标浓度为100 $\mu\text{g/L}$ 。

按照仪器参考条件（8.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。以标准系列溶液中目标组分的质量浓度与内标化合物质量浓度的比值为横坐标，以目标化合物的峰面积（或峰高）与内标物峰面积（或峰高）的比值为纵坐标，建立标准曲线。

注6：为保证定量统一，标准曲线稀释时所使用的溶剂应与制备的试样一致。

注7：标准曲线可根据样品需要，调整标准系列点的浓度。

8.2.3 标准参考谱图

在本标准的仪器参考条件（8.1）下，9种亚硝胺类化合物和8种内标物（浓度均为100 $\mu\text{g/L}$ ）的总离子色谱图见图1。

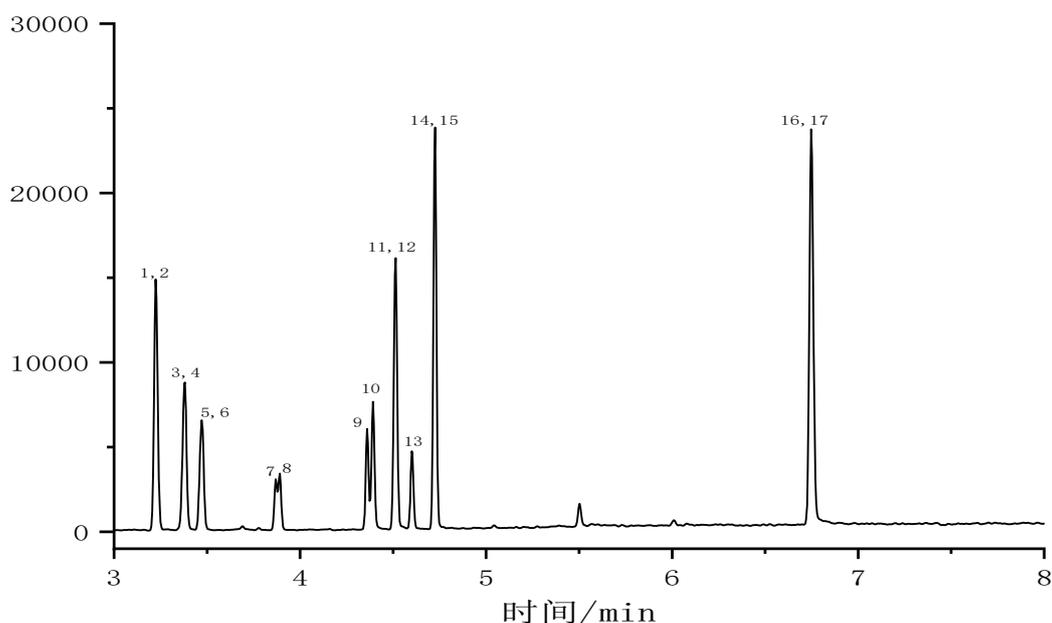


图1 9种亚硝胺类化合物和8种内标物的总离子色谱图

1,2-N-亚硝基二甲基胺- d_6 （内标），N-亚硝基二甲基胺；3,4-N-亚硝基甲基乙基胺- d_3 （内标），N-亚硝基甲基乙基胺；5,6-N-亚硝基二乙基胺- d_{10} （内标），N-亚硝基二乙基胺；7-N-亚硝基二丙基胺- d_{14} （内标）；8-N-亚硝基二丙基胺；9-N-亚硝基二丁基胺- d_{18} （内标）；10-N-亚硝基二丁基胺；11,12-N-亚硝基哌啶- d_{10} （内标），N-亚硝基哌啶；13-N-亚硝基吡咯烷；14,15-N-亚硝基吗啉- d_8 （内标），N-亚硝基吗啉；16,17-N-亚硝基二苯基胺- d_6 （内标），N-亚硝基二苯基胺

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

按照8.1所述条件测定试样和标准系列工作溶液，试样的质量色谱峰保留时间应与标准物质一致，允许偏差小于±0.5%，并且在扣除背景后的样品质谱图中，所选择的离子均出现且信噪比≥3，而且定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准使用溶液的相对丰度允许偏差不超过表2规定的范围，则可判断样品中存在对应的被测物。

表2 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	20%~50% (含)	10%~20% (含)	≤10%
允许的最大偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

9.2 结果计算

样品中亚硝胺类化合物的质量浓度 (ng/L)，按公式 (1) 进行计算。

$$\rho_i = \frac{\rho_{li} \times V_1}{V} \times D \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ_i ——样品中第*i*种亚硝胺类化合物质量浓度，ng/L；

ρ_{li} ——由标准曲线得到的试样中第*i*种亚硝胺类化合物质量浓度，μg/L；

V_1 ——定容体积，ml；

V ——取样体积，ml；

D ——样品稀释倍数。

9.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为20 ng/L、200 ng/L和360 ng/L的空白水样加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为1.7%~9.9%、3.1%~9.7%和4.1%~9.7%；实验室间相对标准偏差分别为1.2%~5.9%、2.6%~7.1%和1.6%~7.8%；重复性限分别为2 ng/L~4 ng/L、33 ng/L~51 ng/L和57 ng/L~87 ng/L；再现性限分别为3 ng/L~5 ng/L、33 ng/L~60 ng/L和57 ng/L~106 ng/L。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为20 ng/L、200 ng/L和360 ng/L的地下水加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为4.3%~9.8%、4.1%~9.9%和1.8%~9.4%；实验室间相对标准偏差分别为1.5%~7.2%、2.6%~6.7%和0.9%~6.4%；重复性限分别为3 ng/L~5 ng/L、36 ng/L~54 ng/L和53 ng/L~82 ng/L；再现性限分别为3 ng/L~6 ng/L、36 ng/L~60 ng/L和59 ng/L~89 ng/L。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为20 ng/L、200 ng/L和360 ng/L的地表水加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为3.2%~9.6%、2.0%~9.7%和2.2%~9.6%；实验室间相对标准偏差分别为1.5%~5.8%、1.3%~4.8%和1.5%~3.2%；重复性限分别为3 ng/L~5 ng/L、28 ng/L~46 ng/L和40 ng/L~85 ng/L；再现性限分别为3 ng/L~5 ng/L、28 ng/L~46 ng/L和40 ng/L~85 ng/L。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为20 ng/L、200 ng/L和360 ng/L的生活污水加标样品进行6次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为0.6%~9.9%、3.2%~10.9%和3.3%~9.8%；实验室间相对标准偏差分别为3.2%~5.1%、3.1%~8.2%和2.9%~5.9%；重复性限分别为3 ng/L~5 ng/L、33 ng/L~52 ng/L和64 ng/L~91 ng/L；再现性限分别为3 ng/L~5 ng/L、35 ng/L~63 ng/L和71 ng/L~102 ng/L。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20 ng/L 和 200 ng/L 的工业废水加标样品进行 6 次重复测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~9.7%和 2.0%~14.2%；实验室间相对标准偏差分别为 1.7%~3.9%和 1.3%~4.4%；重复性限分别为 6 ng/L~12 ng/L 和 31 ng/L~58 ng/L；再现性限分别为 7 ng/L~12 ng/L 和 34 ng/L~58 ng/L。

方法精密度数据参见表 B.1~B.2。

10.2 正确度

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20 ng/L、200 ng/L 和 360 ng/L 的实验空白用水加标样品进行了 6 次重复测定。加标回收率范围分别为：87.5%~112%、91.1%~113%和 91.4%~113%，加标回收率最终值分别为：91.7%±5.6%~106%±10.6%、97.6%±11.6%~103%±15.8%和 103%±15.0%~104%±14.8%。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20 ng/L、200 ng/L 和 360 ng/L 的地下水、地表水和生活污水加标样品进行了 6 次重复测定。地下水加标回收率范围分别为：89.5%~113%、89.1%~115%和 84.7%~108%，加标回收率最终值分别为：102%±14.6%~107%±10.8%、93.0%±5.4%~104%±14.2%和 93.7%±12.0%~103%±6.2%；地表水加标回收率范围分别为：86.5%~118%、90.2%~107%和 87.7%~109%，加标回收率最终值分别为：92.1%±10.6%~108%±7.2%、96.3%±9.2%~105%±2.8%和 90.9%±5.8%~107%±3.6%；生活污水加标回收率范围分别为：78.4%~114%、90.0%~117%和 86.9%~115%，加标回收率最终值分别为：82.7%±5.4%~105%±11.2%、92.9%±6.8%~104%±15.6%和 92.5%±8.2%~108%±10.8%。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20 ng/L 和 200 ng/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复测定。加标回收率范围分别为：83.0%~105%和 91.0%~105%，加标回收率最终值分别为：91.1%±12.6%~100%±7.4%和 97.7%±8.0%~98.3%±8.2%。

方法正确度数据参见表 B.3~B.4。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应至少做一个空白试验，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

每批样品应建立校准曲线，相关系数应≥0.995。

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）应分析一次标准曲线中间浓度点，其测定结果与标准值间的相对偏差应在±20%以内。否则，须重新绘制校准曲线。

11.3 平行样

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）至少分析一个平行样，平行样的相对偏差应≤30%。

11.4 基体加标

每20个样品或每批次（≤20个样品/批）至少分析一个基体加标样，基体加标回收率应在70%~130%之间。

12 废物处理

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/596100210224010224>