

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 809-2016

水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法

Water quality-Determination of nitrosamine compounds

—Gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-07-26发布

2016-10-01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.....	4
9 精密度和准确度.....	5
10 质量保证和质量控制.....	6
11 废物处理.....	6
附录 A（资料性附录）方法的精密度和准确度.....	7
附录 B（资料性附录）辅助定性色谱柱的仪器参考条件.....	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，规范水中亚硝胺类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、工业废水和生活污水中亚硝胺类化合物的气相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

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 2016 年 7 月 26 日批准。

本标准自 2016 年 10 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法

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；应在通风良好的室内通风橱中进行操作；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

本标准规定了测定水中亚硝胺类化合物的气相色谱法。

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。

当取样体积为 250 ml 时，本标准的方法检出限分别为：N-亚硝基二甲胺 0.6 µg/L、N-亚硝基二乙胺 0.5 µg/L、N-亚硝基二正丙胺 0.5 µg/L、N-亚硝基二苯胺 0.4 µg/L；测定下限分别为：N-亚硝基二甲胺 2.4 µg/L、N-亚硝基二乙胺 2.0 µg/L、N-亚硝基二正丙胺 2.0 µg/L、N-亚硝基二苯胺 1.6 µg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，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

用二氯甲烷萃取样品中的亚硝胺类化合物，经脱水和浓缩，弗罗里硅土柱或碱性氧化铝柱净化后定容。用毛细管柱分离，氢火焰离子化检测器（FID）测定。以保留时间定性，外标法定量。

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。实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：农残级。

4.2 甲醇（CH₃OH）：农残级。

4.3 丙酮（C₃H₆O）：农残级。

4.4 戊烷（C₅H₁₂）：农残级。

4.5 乙醚 [(C₂H₅)₂O]：农残级。

4.6 硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃）：优级纯。

4.7 无水硫酸钠（Na₂SO₄）：优级纯。

使用前，应在马弗炉中于 450 °C 灼烧 4 h，冷却后装入磨口玻璃瓶中密封，置于干燥器中保存。

4.8 氯化钠（NaCl）：优级纯。

使用前,应在马弗炉中于 350 °C 灼烧 4 h,冷却后装入磨口玻璃瓶中密封,置于干燥器中保存。

4.9 硫酸: $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84\text{ g/ml}$, 优级纯。

4.10 硫酸溶液: 1+4 (v/v)。

用硫酸(4.9)配制。

4.11 氢氧化钠(NaOH): 优级纯。

4.12 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=2\text{ mol/L}$ 。

称取 8.0 g 氢氧化钠(4.11)溶于适量水中,待冷却至室温后稀释定容至 100 ml,混匀。转入塑料试剂瓶中保存。

4.13 弗罗里硅土(Florisil): 60 目~100 目。

在马弗炉中于 650°C 灼烧 5 h,冷却后贮存于具玻璃塞或内衬铝箔螺旋盖的棕色玻璃容器内。使用前,取适量灼烧后的弗罗里硅土,在内衬铝箔螺旋盖的玻璃容器中于 130°C 活化 16 h,加入 2 ml 水,振摇充分混合 10 min,静置至少 2 h 后使用。

4.14 碱性氧化铝(Alumina): 100 目~200 目。

称取 100.0 g 氧化铝于 500 ml 具玻璃塞或内衬铝箔螺旋盖的棕色玻璃容器中,加入 2 ml 水,振摇充分混合 10 min,静置至少 2 h 后使用。

4.15 混合标准贮备液: $\rho=2000\text{ mg/L}$ 。

分别称取 0.200 g(精确至 0.0001 g) 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,溶于适量二氯甲烷(4.1),全量转入 10 ml 容量瓶中,用二氯甲烷(4.1)定容至标线,混匀,于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可直接购买市售有证标准溶液。

4.16 混合标准使用液: $\rho=200\text{ mg/L}$ 。

准确移取 1.00 ml 混合标准贮备液(4.15)于 10 ml 容量瓶中,用二氯甲烷(4.1)定容至标线,混匀,于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 2 个月。

4.17 玻璃棉: 市售经过硅烷化处理的玻璃棉。

4.18 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.19 氢气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

4.20 助燃气: 无油压缩空气,经 5Å 分子筛净化。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪: 具氢火焰离子化检测器(FID),具分流/不分流进样口,柱箱可程序升温。

5.2 色谱柱 I: 石英毛细管色谱柱,柱长 30 m×内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,固定相为 5%二苯基-95%二甲基聚硅氧烷,或其它等效色谱柱。

5.3 色谱柱 II: 石英毛细管色谱柱,柱长 30 m×内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,固定相为 35%二苯基-65%二甲基聚硅氧烷,或其它等效色谱柱。

5.4 浓缩装置: 旋转蒸发仪(或具有相同功能的浓缩装置)和氮吹浓缩仪。

5.5 层析柱 I: 约 400 mm 长×22 mm 内径,用于弗罗里硅土柱净化法。

5.6 层析柱Ⅱ：约 300 mm 长×10 mm 内径，用于碱性氧化铝柱净化法。

5.7 分液漏斗：500 ml，具聚四氟乙烯塞。

5.8 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/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集样品。用硬质磨口玻璃瓶或具聚四氟乙烯材质盖垫的螺纹口玻璃瓶采集样品，样品应充满样品瓶并加盖密封，于 4℃ 以下冷藏、避光保存和运输。采样后应在 7 d 内对样品进行萃取，萃取后若不能及时测定，应于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，30 d 内完成分析测定。

6.2 试样的制备

6.2.1 萃取和浓缩

6.2.1.1 量取 250 ml 样品于 500 ml 分液漏斗（5.7）中，用硫酸溶液（4.10）或氢氧化钠溶液（4.12）调节样品的 pH 值为 6~9，加入 50 ml 二氯甲烷（4.1），振荡萃取 2 min，静置 10 min，两相分层，收集有机相，重复萃取 2 次~3 次。合并有机相于锥形瓶中，加入无水硫酸钠（4.7）脱水干燥。

注 1：若萃取过程中出现乳化现象，可采用在样品中加入 10 g 氯化钠（4.8），或采用离心、超声等机械方式破乳，也可采用冷冻的方法破乳。

6.2.1.2 不需净化的样品，使用浓缩装置（5.4）将萃取液浓缩至 1 ml (V_1)，待测。需要净化的样品，使用浓缩装置（5.4）将萃取液浓缩至 5 ml，待净化。

注 2：若使用旋转蒸发仪浓缩，应在加热温度 40℃、旋转速度 60 r/min 条件下进行。

6.2.2 净化

对于成分复杂的地表水、工业废水和生活污水，萃取后使用弗罗里硅土（4.13）柱或碱性氧化铝（4.14）柱进行净化。

6.2.2.1 弗罗里硅土柱净化

在层析柱Ⅰ（5.5）底部放入约 0.5 cm 厚的玻璃棉（4.17），再放入 22.0 g 已活化的弗罗里硅土（4.13），轻敲柱子使其内容物向下沉实，在弗罗里硅土层上端加入约 0.5 cm 厚的无水硫酸钠（4.7）。用 40 ml 乙醚/戊烷（15+85，v/v）淋洗柱子，弃去淋洗液，当无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前，加入浓缩后的 5 ml 萃取液（6.2.1.2）。

用 90 ml 乙醚/戊烷（15+85，v/v）进行第一次洗脱，然后用 100 ml 丙酮/乙醚（5+95，v/v）进行第二次洗脱，收集合并两次洗脱液。使用浓缩装置（5.4）将收集的洗脱液浓缩至 1.0 ml (V_1)，待测。

6.2.2.2 碱性氧化铝柱净化

在层析柱Ⅱ（5.6）底部放入约 0.5 cm 厚的玻璃棉（4.17），再放入 12.0 g 准备好的碱性氧化铝（4.14），轻敲柱子使其内容物向下沉实，在碱性氧化铝层上端加入约 1 cm 厚的无水硫酸钠（4.7）。用 10 ml 乙醚/戊烷（3+7，v/v）淋洗柱子，弃去淋洗液，当无水硫酸钠层恰好暴露于空气之前，加入浓缩后的 5 ml 萃取液（6.2.1.2）。

用 10 ml 乙醚/戊烷 (3+7, v/v) 进行第一次洗脱, 然后用 60 ml 乙醚/戊烷 (1+1, v/v) 进行第二次洗脱, 收集合并两次洗脱液。使用浓缩装置 (5.4) 将收集的洗脱液浓缩至 1.0 ml (V_1), 待测。

注 3: 两种净化方法均可满足实验需要, 可根据实验室实际情况进行选择。若通过验证满足方法要求, 也可使用其它净化方法。

6.3 空白试样的制备

量取 250 ml 同批次实验用水代替样品, 按照与试样的制备 (6.2) 相同步骤, 制备空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

不同型号气相色谱仪的最佳工作条件不同, 应按照仪器说明书进行操作。本标准给出的仪器参考条件如下:

进样口温度: 250℃。

进样方式: 分流进样, 分流比为 5:1。

柱箱温度: 初始温度 50℃, 保持 2.5 min, 以 30℃/min 的速率升至 220℃, 保持 4 min。

柱流量: 氮气 1.2 ml/min。

进样体积: 1.0 μ l。

检测器温度: 300℃; 燃气: 氢气流量 30 ml/min; 助燃气: 空气流量 400 ml/min。

7.2 校准曲线的绘制

取 6 个 5ml 容量瓶, 分别加入适量二氯甲烷 (4.1), 分别加入 25.0 μ l、50.0 μ l、100.0 μ l、150.0 μ l、200.0 μ l、250.0 μ l 混合标准使用液 (4.16), 用二氯甲烷 (4.1) 定容, 摇匀, 配制成 4 种亚硝胺类化合物质量浓度分别为 1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、6.00 mg/L、8.00 mg/L 和 10.0 mg/L 的混合标准系列。按照仪器参考条件 (7.1), 由低浓度到高浓度依次进行测定。以亚硝胺类化合物的质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 峰面积或峰高为纵坐标, 绘制校准曲线。

7.3 试样的测定

准确移取 1.00 μ l 制备好的试样 (6.2), 按照与绘制校准曲线相同的仪器参考条件 (7.1) 和步骤 (7.2) 进行测定。

7.4 空白试验

准确移取 1.00 μ l 制备好的空白试样 (6.3), 按照与试样的测定相同的仪器参考条件 (7.1) 和步骤 (7.3) 进行测定。

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据组分保留时间对目标化合物进行定性。在本标准参考的色谱条件下, 4 种亚硝胺类化合物的标准色谱图见图 1。当存在干扰峰时, 可用色谱柱 II (5.3) 做辅助定性, 色谱柱 II 中 4 种亚硝胺类化合物的标准色谱图见附录 B。

8.2 定量分析

用外标标准曲线法，按照公式（1）计算样品中目标化合物的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）。

$$\rho_i = \frac{\rho_{x_i} \times V_1}{V} \times 10^3 \quad (1)$$

式中： ρ_i —— 样品中目标化合物 i 的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{x_i} —— 从校准曲线上查得的目标化合物 i 的浓度， mg/L ；

V_1 —— 萃取液浓缩定容体积或净化浓缩定容体积， ml ；

V —— 样品取样体积， ml 。

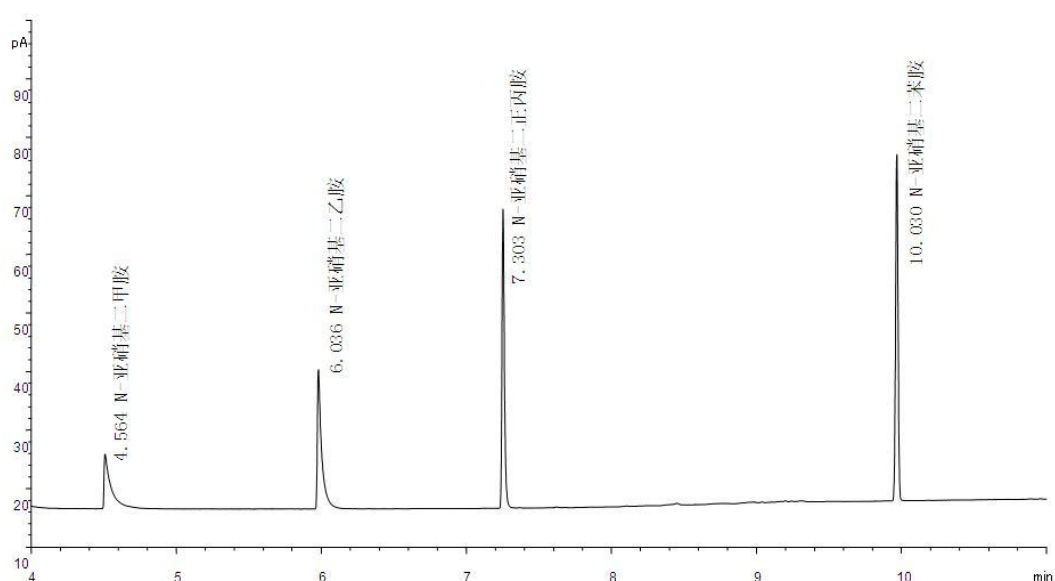


图 1 4 种亚硝胺类化合物的标准样品色谱图（色谱柱 I）

8.3 结果表示

当测定结果小于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于或等于 $10.0 \mu\text{g/L}$ 时，保留三位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

6 家实验室分别对含有 4 种亚硝胺类化合物的 3 种浓度（ $8 \mu\text{g/L}$ 、 $20 \mu\text{g/L}$ 、 $40 \mu\text{g/L}$ ）的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为 $1.8\% \sim 13.0\%$ 、 $1.2\% \sim 12.7\%$ 和 $0.4\% \sim 12.7\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $8.5\% \sim 14.5\%$ 、 $10.3\% \sim 10.9\%$ 和 $8.6\% \sim 13.2\%$ ；重复性限分别为 $0.9 \mu\text{g/L} \sim 1.7 \mu\text{g/L}$ 、 $2.3 \mu\text{g/L} \sim 2.9 \mu\text{g/L}$ 和 $4.4 \mu\text{g/L} \sim 6.6 \mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为 $2.3 \mu\text{g/L} \sim 2.7 \mu\text{g/L}$ 、 $4.4 \mu\text{g/L} \sim 5.2 \mu\text{g/L}$ 和 $8.3 \mu\text{g/L} \sim 14.4 \mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

6 家实验室分别对地表水、生活污水和工业废水三种类型的实际样品进行了加标分析测定，加标量分别为 $2.0 \mu\text{g}$ 、 $5.0 \mu\text{g}$ 、 $10.0 \mu\text{g}$ ，加标回收率范围分别为：N-亚硝基二甲胺

48.3%~85.8%，N-亚硝基二乙胺 54.9%~82.3%，N-亚硝基二正丙胺 54.9%~84.3%，N-亚硝基二苯胺 63.3%~98.5%。

4 种亚硝胺类化合物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 每批试剂须做一次空白试验，试剂空白值应低于方法检出限。

10.2 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）样品应至少分析一个实验室空白，空白值应低于方法检出限。

10.3 校准曲线的相关系数应大于或等于 0.995。

10.4 连续校准：每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）样品须测定一个校准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与校准曲线该点浓度的相对偏差应小于 20%，否则应重新绘制校准曲线。连续校准应在实验室空白和样品分析之前进行。

10.5 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，测定结果的相对偏差应小于 20%。

10.6 每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应至少测定一个基体加标样品，N-亚硝基二甲胺加标回收率应在 45%~120%之间，N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二丙胺、N-亚硝基二苯胺加标回收率应在 70%~120%之间。

11 废物处理

亚硝胺类化合物属于致癌有机污染物，试验过程中所使用的标准物质和所有有机残液，应放置于适当的密闭容器中集中收集和保管，委托有资质的单位处理。

附录 A
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 A.1 和表 A.2 分别给出了方法的精密度和准确度。

表 A.1 方法的精密度

序号	目标物	精密度统计结果					
		测定次数	平均值 ($\mu\text{g/L}$)	实验室内相对标准偏差 RSDi (%)	实验室内相对标准偏差 RSD' (%)	重复性限 r ($\mu\text{g/L}$)	再现性限 R ($\mu\text{g/L}$)
1	N-亚硝基二甲胺	6	5.3	1.76~9.93	14.5	0.9	2.3
		6	12.4	1.22~11.0	10.9	2.5	4.4
		6	25.3	1.08~10.4	10.2	4.4	8.3
2	N-亚硝基二乙胺	6	6.5	2.41~11.3	13.3	1.4	2.7
		6	14.2	3.35~11.9	10.3	2.9	4.9
		6	32.6	0.71~12.2	8.65	6.2	9.7
3	N-亚硝基二正丙胺	6	6.5	2.53~9.62	12.6	1.2	2.5
		6	13.6	2.07~12.7	10.9	2.3	4.6
		6	32.6	0.36~11.7	10.5	5.8	11.0
4	N-亚硝基二苯胺	6	7.4	2.08~13.0	8.53	1.7	2.4
		6	16.0	2.09~8.71	10.4	2.6	5.2
		6	35.4	0.53~12.7	13.2	6.6	14.4

表 A.2 方法的准确度

序号	目标物	基质	加标回收率 (%) 范围	加标回收率最终值 (%)
1	N-亚硝基二甲胺	地表水	53.6~85.8	66.0 $\pm$ 21.8
		污水处理厂污水 1	48.3~62.6	57.0 $\pm$ 10.4
		污水处理厂污水 2	59.4~74.4	66.0 $\pm$ 10.2
2	N-亚硝基二乙胺	地表水	57.6~82.3	71.4 $\pm$ 15.8
		污水处理厂污水 1	54.9~74.2	64.5 $\pm$ 15.4
		污水处理厂污水 2	64.5~80.9	71.4 $\pm$ 13.4
3	N-亚硝基二正丙胺	地表水	59.6~84.3	71.5 $\pm$ 17.4
		污水处理厂污水 1	54.9~70.1	62.2 $\pm$ 10.8
		污水处理厂污水 2	70.2~84.0	77.9 $\pm$ 11.0
4	N-亚硝基二苯胺	地表水	63.3~98.5	81.5 $\pm$ 24.2
		污水处理厂污水 1	63.4~83.6	69.5 $\pm$ 16.0
		污水处理厂污水 2	78.6~93.6	85.9 $\pm$ 10.0

附录 B

（资料性附录）

辅助定性色谱柱的仪器参考条件

1、辅助定性仪器参考条件：

进样口温度：250℃；进样方式：分流进样，分流比为 5:1；柱箱温度：初始温度 50℃，保持 2.5 min，以 30℃/min 的速率升至 220℃，保持 4 min；柱流速：氮气 1.2 ml/min；进样量：1.0 μl；检测器温度：300℃；燃气：氢气流量 30 ml/min；助燃气：空气流量 400 ml/min。

2、参考标准色谱图见图 2。

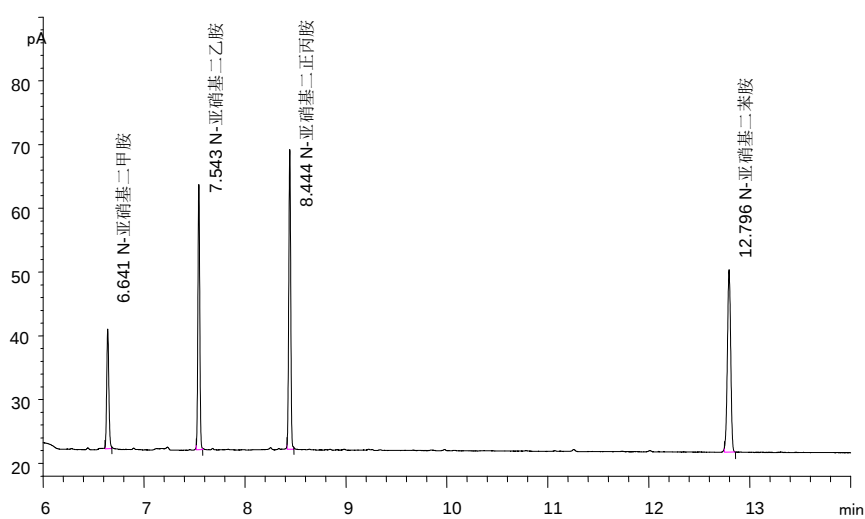


图 2 4 种亚硝胺类化合物的标准样品色谱图（色谱柱 II）