

ICS 点击此处添加 ICS 号
点击此处添加中国标准文献分类号

DB46

海南省地方标准

DB 46/T XXXXX—XXXX

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（征求意见稿）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

海南省市场监督管理局 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂与材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	6
9 精密度与正确度	6
10 质量保证与质量控制	7
11 废物处理	8

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。

本标准由海南省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：海南省生态环境监测中心。

本标准主要起草人：张鸣珊、刘建卓、何书海、吴艳、颜为军、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。

本标准于2023年XX月XX日首次发布，自2023年XX月XX日实施。

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；应在通风良好的室内通风橱中进行操作；使用二氯甲烷等试剂时，应佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣物。

1 范围

本标准规定了测定水质中9种亚硝胺类化合物的气相色谱-三重四极杆质谱法。

本标准适用于地表水、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2.3 ng/L~3.6 ng/L，测定下限为9.2 ng/L~14.4 ng/L。

本标准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

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

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 方法原理

样品经固相萃取富集、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。

4 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含目标物的纯水。

- 4.1 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。
- 4.2 二氯甲烷（CH₂Cl₂）：色谱纯。
- 4.3 甲醇溶液：φ = 20%。

用甲醇（4.1）和水按2:8的体积比混合。

- 4.4 硫代硫酸钠（Na₂S₂O₃·5H₂O）。

4.5 无水硫酸钠 (Na₂SO₄)：分析纯。

于 400°C 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.6 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。

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

取 50 μl 亚硝胺化合物的标准贮备液 (4.6)，加入到含有适量甲醇 (4.1) 的 10.0 ml 棕色容量瓶中，用甲醇 (4.1) 稀释至刻度，4°C 以下冷藏、避光保存，可保存 1 个月。

4.8 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。

4.9 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 (4.8)，用甲醇 (4.1) 稀释，4°C 以下冷冻、避光保存，可保存 1 个月。

4.10 标准调谐标准溶液：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。

4.11 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.12 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5 仪器和设备

5.1 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。

5.2 色谱柱：石英毛细管柱，30 m×0.25 mm，膜厚 0.25 μm ，固定相为 100% 聚乙二醇固定相毛细管柱，或选用其它等效毛细管色谱柱。

5.3 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

5.4 固相萃取柱：1000 mg/6 ml，填料为椰壳活性炭或同等柱效的萃取柱。

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

5.6 浓缩装置：旋转蒸发器或其它功能相当的浓缩装置。

5.7 采样瓶：500 ml 或 1000 ml 棕色磨口具塞玻璃瓶或具有四氟乙烯衬垫瓶盖的棕色螺口玻璃瓶。

5.8 样品瓶：2.0 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶。

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

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定采集与运输水样。

水样充满采样瓶（5.7），每 500 ml 样品中加入 40 mg 硫代硫酸钠（4.4）去除余氯，在 4 °C 以下冷藏、避光保存和运输，14 d 内完成萃取。萃取液可置于 -18 °C 以下冷冻保存，30 d 内完成分析。

6.2 试样的制备

6.2.1 过滤

样品在进行固相萃取前需经滤膜（5.5）过滤，过滤后的样品需全部转移至量筒中，量取 500 ml 样品用于固相萃取。

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。

6.2.2 固相萃取

依次用 10 ml 二氯甲烷（4.2）、10 ml 甲醇（4.1）和 10 ml 的实验用水活化固相萃取柱（5.4），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（6.1），加入 10.0 µl 内标使用液（4.9），以不大于 10 ml/min 的流速通过固相萃取柱。上样结束后，用 3.0 ml 甲醇水溶液（4.3）淋洗固相萃取柱，去除固相萃取柱上的杂质，然后用氮气（4.11）吹干固相萃取柱，再以 2ml/min~4ml/min 的流速，分别用 5 ml、5 ml、5 ml 的二氯甲烷（4.2）洗脱三次，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，可将样品稀释后再进行固相萃取净化。

注 3：其他固相萃取的方式，经验证满足要求，也可适用于本方法。

6.2.3 浓缩

洗脱液经浓缩装置（5.3）浓缩后，用二氯甲烷（4.2）定容至 1.0 ml，混匀后置于棕色进样瓶中，待测。

6.3 空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（6.2）相同步骤，制备实验室空白试样。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 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 °C；传输线温度：280 °C；

程序升温模式：45 °C 保持 1 min，以 45 °C/min 的速度升至 240 °C 保持 4 min；

载气：高纯氮气（4.12）；载气流速：恒流模式 1.5 ml/min。

7.1.2 三重四极杆质谱参考条件

离子源温度：230°C；离子源电子能量：70 eV；数据采集方式：多反应监测（MRM）。各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的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	42.0*	20	N-亚硝基甲基乙基胺- d_3
		71.0	5	
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	84.0	56.0*	15	N-亚硝基二丁基胺- d_{18}
	116.0	74.0	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	56.0*	10	N-亚硝基吗啉- d_8
	86.0	56.0	5	
N-亚硝基二苯基胺	167.0	166.0*	20	N-亚硝基二苯基胺- d_6
		139.0	35	
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	91.0	46.0*	5	/
		74.0	10	
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}	94.0	62.0*	10	/
		66.0	15	
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 1：带*的为二级质谱定量离子；

注 2：对于不同质谱仪器参数可能存在差异，测定前应将质谱参数优化到最佳。

7.2 校准

7.2.1 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（4.10）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（4.10）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。

7.2.2 标准曲线的建立

分别取适量的亚硝胺类化合物标准使用液（4.7），用二氯甲烷（4.2）稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列溶液（不含零点），标准溶液中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 $\mu\text{g/L}$ 。向标准曲线中各浓度点每 1 ml 溶液中加入 10.0 μl 内标使用液（4.9），混匀待测。

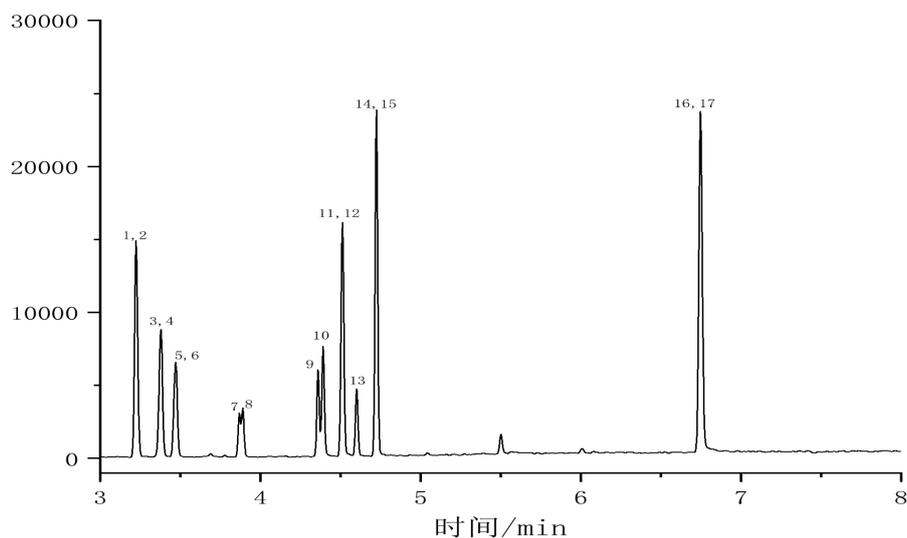
按照仪器参考条件（7.1），由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定。以标准系列溶液中目标组分的质量浓度与内标化合物质量浓度的比值为横坐标，以目标化合物的峰面积（或峰高）与内标物峰面积（或峰高）的比值为纵坐标，建立标准曲线。

注 4：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 5：标准曲线可根据实际工作需要，调整标准系列点的浓度。

7.2.3 标准参考谱图

在本标准的仪器参考条件（7.1）下，9 种亚硝胺和 8 种内标（100 $\mu\text{g/L}$ ）的总离子色谱图 1。



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

图1 9种亚硝胺类化合物和8种内标物的全扫描总离子流图

8 结果计算与表示

8.1 定性分析

样品中目标化合物的保留时间应该与标准溶液保留时间一致，如果保留时间在一天内变化超过5%，或者与内标物的相对保留时间在2%以上，应查找原因，重新测定。

8.2 结果计算

样品中各亚硝胺类化合物的质量浓度（ $\mu\text{g/L}$ ），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*种亚硝胺类化合物的质量浓度， 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， $\mu\text{g/L}$ ；

V_1 ——试样体积， ml ；

V ——取样体积， ml ；

D ——样品稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

9 精密度和正确度

9.1 精密度

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20.0 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%~6.7%和 3.0%~7.8%；重复性限分别为 2.1 ng/L ~3.5 ng/L 、33.1 ng/L ~50.9 ng/L 和 57.1 ng/L ~86.7 ng/L ；再现性限分别为 2.5 ng/L ~4.46 ng/L 、33.1 ng/L ~51.9 ng/L 和 57.1 ng/L ~101 ng/L 。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20.0 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 3.4 ng/L ~5.4 ng/L 、35.8 ng/L ~53.6 ng/L 和 53.2 ng/L ~81.9 ng/L ；再现性限分别为 3.4 ng/L ~5.8 ng/L 、35.9 ng/L ~59.5 ng/L 和 59.3 ng/L ~88.7 ng/L 。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20.0 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 2.8%~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 3.2 ng/L ~5.1 ng/L 、27.9 ng/L ~45.6 ng/L 和 40.0 ng/L ~85.4 ng/L ；再现性限分别为 3.2 ng/L ~5.4 ng/L 、27.9 ng/L ~45.6 ng/L 和 40.0

ng/L~85.4 ng/L。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20.0 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%~9.7%、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 2.9 ng/L~4.5 ng/L、32.5 ng/L~52.0 ng/L 和 63.5 ng/L~90.8 ng/L；再现性限分别为 3.3 ng/L~5.1 ng/L、35.1 ng/L~63.0 ng/L 和 70.7 ng/L~102 ng/L。

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20.0 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 1.1%~9.6%和 2.2%~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 6.3 ng/L~11.7 ng/L 和 30.5 ng/L~58.4 ng/L；再现性限分别为 6.8 ng/L~11.7 ng/L 和 34.4 ng/L~58.4 ng/L。

9.2 正确度

六家实验室分别对亚硝胺类化合物含量为 20.0 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 20.0 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%~113%和 85.0%~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%、95.8%±6.4%~105%±2.8%和 89.1%±3.2%~107%±3.6%；生活污水加标回收率范围分别为：86.2%~114%、90.0%~115%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%~108%±10.6%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 20.0 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%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每 20 个样品或每批次(≤20 个样品/批)至少测定一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。

10.2 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(≤20 个样品/批)应测定一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%之内。

10.3 平行样

每 20 个样品或每次 (≤ 20 个样品/批) 至少测定一个平行样, 平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

10.4 基体加标

每 20 个样品或每次 (≤ 20 个样品/批) 至少测定一个基体加标样, 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管理, 委托有资质的单位处理。

附录 A 方法的检出限和测定下限

表 A 给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限。

表 A 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文简称	CAS 号	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
1	N-亚硝基二甲基胺	NDMA	62-75-9	3.6	14.4
2	N-亚硝基甲基乙基胺	NEMA	10595-95-6	3.6	14.4
3	N-亚硝基二乙基胺	NDEA	55-18-5	3.3	13.2
4	N-亚硝基二丙基胺	NDPA	621-64-7	3.1	12.4
5	N-亚硝基二丁基胺	NDBA	924-16-3	3.4	13.6
6	N-亚硝基哌啶	NPIP	100-75-4	3.1	12.4
7	N-亚硝基吡咯烷	NPYR	930-55-2	3.6	14.4
8	N-亚硝基吗啉	NMOR	59-89-2	3.7	14.8
9	N-亚硝基二苯基胺	NDPhA	86-30-6	2.3	9.2

附录 B 方法的精密度和准确度

表 B.1-B.2 和表 B.3-B.4 分别给出了方法的精密度和准确度测试结果。

B.1 空白水样加标测定的精密度试验数据汇总表

化合物名称	加标浓度 (ng/L)	总均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
N-亚硝基二甲 基胺	20.0	20.5	7.9~9.7	1.2	3.12	3.12
	200	204	4.7~9.7	6.1	43.4	44.4
	360	359	5.7~9.7	4.4	79.5	84.7
N-亚硝基甲基 乙基胺	20.0	21.0	5.4~9.9	4.6	3.37	4.09
	200	212	6.5~9.3	4.8	50.9	50.9
	360	370	4.5~9.2	4.5	81.9	88.0
N-亚硝基二乙 基胺	20.0	21.2	4.3~9.4	3.3	3.42	3.68
	200	211	4.5~9.2	5.6	47.7	50.3
	360	380	4.1~9.5	4.1	86.7	90.5
N-亚硝基二丙 基胺	20.0	20.6	1.7~9.4	3.4	3.46	3.73
	200	209	5.3~8.7	5.5	46.8	46.8
	360	384	5.6~9.1	3.0	77.9	77.9
N-亚硝基二丁 基胺	20.0	21.3	5.0~9.1	3.5	3.37	3.72
	200	207	5.8~9.4	6.7	41.5	60.4
	360	373	4.7~8.7	7.8	66.1	101
N-亚硝基吡咯 烷	20.0	20.8	7.4~9.7	3.4	3.32	3.62
	200	195	3.1~9.6	3.7	42.2	50.3
	360	368	7.1~9.6	3.9	85.5	87.6
N-亚硝基哌啶	20.0	21.1	4.9~9.7	5.2	3.12	4.21
	200	204	6.7~9.6	2.6	46.8	51.9
	360	355	4.8~9.4	4.4	75.4	81.8
N-亚硝基吗啉	20.0	20.1	6.4~9.5	5.9	3.25	4.46
	200	205	6.6~9.3	7.1	45.1	49.9
	360	372	6.9~9.4	7.3	80.7	106
N-亚硝基二苯 基胺	20.0	18.3	7.0~8.0	3.1	2.09	2.48
	200	186	4.7~7.9	2.9	33.1	33.1
	360	334	5.6~7.7	1.6	57.1	57.1

B.2 实际水样加标测定的精密度试验数据汇总表

化合物名称	基体类型	加标浓度 (ng/L)	总均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
N-亚硝基二甲基胺	地下水	20.0	21.2	4.3~9.7	3.0	4.98	4.98
		200	209	7.1~9.8	6.1	52.0	59.5
		360	373	6.2~8.9	3.2	81.9	82.0
	地表水	20.0	22.2	5.7~7.0	3.2	3.89	4.08
		200	210	4.4~5.2	1.3	27.9	27.9
		360	384	2.2~7.4	1.6	61.4	61.4
	生活污水	20.0	20.2	3.2~8.7	4.2	3.70	4.12
		200	213	3.6~8.3	4.0	40.5	43.9
		360	379	2.7~5.7	3.8	79.8	83.5
	工业废水	20.0	17.8	2.2~5.5	6.0	5.84	7.02
		200	198	6.1~9.7	2.6	40.4	44.2
	N-亚硝基甲基乙基胺	地下水	20.0	21.2	4.3~9.8	7.5	4.62
200			213	6.0~9.7	4.8	46.3	51.2
360			341	6.3~9.3	3.6	74.0	75.9
地表水		20.0	18.4	5.4~9.4	4.5	4.10	4.41
		200	199	4.7~9.7	3.1	41.0	41.2
		360	352	4.3~7.7	2.0	64.4	64.4
生活污水		20.0	19.2	4.8~9.6	4.1	4.43	4.60
		200	216	3.6~8.2	4.2	52.0	53.8
		360	382	2.0~7.4	4.6	86.4	92.8
工业废水		20.0	19.2	5.9~9.8	3.6	3.60	3.80
		200	198	3.9~9.8	3.6	30.5	34.4
N-亚硝基二乙基胺		地下水	20.0	20.7	6.1~9.5	4.2	5.02
	200		208	8.7~9.7	5.6	53.6	58.9
	360		337	6.2~9.4	6.4	71.1	88.7
	地表水	20.0	19.0	5.1~6.9	1.5	3.20	3.20
		200	194	2.8~8.7	2.9	37.8	38.0
		360	349	5.7~9.1	2.2	69.5	69.5
	生活污水	20.0	19.6	5.3~9.3	4.7	4.32	4.71
		200	205	3.0~9.4	3.7	46.1	47.0
		360	383	5.4~9.5	4.2	74.7	81.8
	工业废水	20.0	19.6	4.6~9.6	2.1	4.21	4.21

化合物名称	基体类型	加标浓度 (ng/L)	总均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
		200	197	4.4~9.8	4.3	41.9	45.1
N-亚硝基二丙基 胺	地下水	20.0	21.8	7.1~9.5	5.6	5.31	5.93
		200	206	7.6~9.3	5.5	50.2	55.6
		360	322	3.0~8.6	0.9	63.9	63.9
	地表水	20.0	18.4	6.8~9.2	5.8	4.17	4.84
		200	194	3.3~8.7	3.9	37.5	40.2
		360	350	5.9~9.7	2.8	78.5	78.5
	生活污水	20.0	16.2	6.0~9.6	4.1	3.99	4.08
		200	203	6.7~9.3	5.1	44.7	49.9
		360	384	8.0~9.9	5.6	85.0	98.3
	工业废水	20.0	19.6	4.8~9.6	3.3	4.12	4.16
		200	192	6.3~12.8	3.4	41.9	42.4
	N-亚硝基二丁基 胺	地下水	20.0	22.1	5.6~9.4	3.8	4.87
200			209	4.4~9.9	6.7	45.9	57.4
360			330	4.6~7.7	3.5	60.6	64.2
地表水		20.0	20.7	8.1~9.5	4.8	5.08	5.41
		200	192	5.9~9.2	2.8	45.6	45.6
		360	327	4.9~9.1	3.2	68.5	69.0
生活污水		20.0	20.9	7.2~9.5	5.1	4.52	5.08
		200	197	4.7~9.8	3.4	45.4	45.5
		360	390	4.2~9.2	5.5	90.8	102
工业废水		20.0	19.6	6.9~9.5	3.9	4.40	4.55
		200	198	5.6~9.7	2.6	39.1	39.1
N-亚硝基吡咯烷		地下水	20.0	21.5	8.1~9.8	5.2	5.43
	200		210	5.6~8.6	3.7	46.6	47.7
	360		333	7.1~9.1	5.1	75.8	83.7
	地表水	20.0	18.2	5.3~9.6	4.3	4.02	4.27
		200	193	4.2~9.8	4.8	36.6	42.3
		360	362	6.1~9.6	1.5	85.4	85.4
	生活污水	20.0	18.8	5.2~8.5	3.9	2.89	3.33
		200	209	7.1~9.3	3.1	42.7	43.0
		360	387	0.6~6.7	5.9	82.3	98.8
	工业废水	20.0	19.7	6.2~8.6	3.2	4.32	4.32
		200	196	5.2~9.4	3.6	36.6	38.8

化合物名称	基体类型	加标浓度 (ng/L)	总均值 (ng/L)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 r (ng/L)	再现性限 R (ng/L)
N-亚硝基哌啶	地下水	20.0	20.9	7.7~9.7	4.4	4.87	5.02
		200	220	8.2~9.8	2.6	54.5	54.5
		360	332	5.3~7.3	3.2	77.1	77.1
	地表水	20.0	22.1	6.7~9.6	1.6	3.19	3.19
		200	192	7.0~9.1	3.4	41.2	41.8
		360	372	4.3~5.8	2.7	73.5	73.5
	生活污水	20.0	20.2	4.8~9.5	4.1	3.49	3.94
		200	214	4.9~9.1	6.3	48.5	58.2
		360	384	4.0~9.1	4.6	82.4	90.2
	工业废水	20.0	19.3	6.7~9.7	1.7	3.83	3.83
		200	190	4.9~9.7	1.3	43.5	43.5
	N-亚硝基吗啉	地下水	20.0	20.9	5.5~9.5	6.0	5.43
200			211	3.9~9.0	7.1	44.3	58.4
360			334	3.9~8.9	4.1	73.4	77.1
地表水		20.0	20.2	5.7~9.2	2.5	3.21	3.24
		200	196	7.4~8.5	2.9	36.4	37.0
		360	376	2.8~7.3	3.0	84.7	84.7
生活污水		20.0	18.7	3.3~8.1	4.8	4.33	4.69
		200	207	4.7~9.6	8.2	45.1	63.0
		360	392	6.9~9.7	2.9	84.9	84.9
工业废水		20.0	20.0	4.3~8.9	3.7	4.07	4.25
		200	197	6.0~9.5	4.2	36.9	40.8
N-亚硝基二苯基 胺		地下水	20.0	18.3	5.9~7.7	1.5	5.14
	200		186	4.9~8.3	2.9	35.8	35.9
	360		318	1.8~8.0	7.3	53.7	81.1
	地表水	20.0	19.9	3.2~7.5	3.8	3.49	3.84
		200	192	2.0~7.2	3.4	29.7	32.8
		360	323	3.6~5.6	1.7	40.0	40.0
	生活污水	20.0	18.9	5.7~6.8	3.3	3.39	3.55
		200	186	3.2~8.3	3.6	32.5	35.1
		360	333	3.3~8.4	4.3	63.5	70.7
	工业废水	20.0	20.3	3.2~7.8	2.2	3.22	3.22
		200	201	2.7~10.5	2.0	39.8	39.8

表 B.3 空白水样加标测定的正确度试验数据汇总表

化合物名称	加标浓度 (ng/L)	回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
N-亚硝基二甲基胺	20.0	100~104	102	1.5	102±3.0
	200	95.0~104	102	3.4	102±6.8
	360	94.5~106	99.6	4.4	99.6±8.8
N-亚硝基甲基乙基胺	20.0	96.5~111	105	4.9	105±9.8
	200	101~108	106	2.6	106±5.2
	360	97.4~109	103	4.7	103±9.4
N-亚硝基二乙基胺	20.0	102~111	106	3.5	105±7.0
	200	98.9~109	105	4.6	105±9.2
	360	101~111	106	4.3	106±8.6
N-亚硝基二丙基胺	20.0	99.0~110	103	3.7	103±7.4
	200	100~106	104	2.7	104±5.4
	360	103~112	107	4.3	107±8.6
N-亚硝基二丁基胺	20.0	104~112	106	3.6	106±7.2
	200	94.5~113	104	8.4	104±16.8
	360	92.6~113	104	7.9	104±15.8
N-亚硝基吡咯烷	20.0	100~110	104	3.7	104±7.4
	200	88.8~107	97.6	5.8	97.6±11.6
	360	95.9~106	102	3.9	102±7.8
N-亚硝基哌啶	20.0	98.5~112	106	5.3	106±10.6
	200	92.8~107	102	5.5	102±11.0
	360	94.3~104	98.8	4.5	98.8±9.0
N-亚硝基吗啉	20.0	94.0~111	100	6.0	100±12.0
	200	94.7~110	103	5.0	103±10.0
	360	95.5~113	103	7.5	103±15.0
N-亚硝基二苯基胺	20.0	87.5~95.0	91.7	2.8	91.7±5.6
	200	91.1~94.1	92.9	1.2	92.9±2.4
	360	91.4~95.6	92.7	1.5	92.7±3.0

表 B.4 实际水样加标测定的正确度试验数据汇总表

化合物名称	基体类型	加标浓度 (ng/L)	回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
N-亚硝基二甲基胺	地下水	20.0	100~110	106	3.4	106±6.8
		200	96.0~113	104	6.2	104±12.4
		360	99.8~108	104	3.1	104±6.2
	地表水	20.0	107~118	111	3.8	111±7.6
		200	103~107	105	1.4	105±2.8
		360	104~109	107	1.8	107±3.6
	生活污水	20.0	95.8~107	101	4.5	101±9.0
		200	102~115	107	4.4	107±8.8
		360	100~111	106	3.7	106±7.4
	工业废水	20.0	70.0~98.5	87.6	10.7	87.6±21.4
		200	91.0~102	98.6	4.1	98.6±8.2
	N-亚硝基甲基乙基胺	地下水	20.0	93.7~116	106	8.1
200			98.3~112	106	5.3	106±10.6
360			90.2~98.4	94.7	3.4	94.7±6.8
地表水		20.0	86.5~97.0	92.3	4.1	92.3±8.2
		200	96.4~105	99.3	3.1	99.3±6.2
		360	94.5~100	97.7	2.0	97.7±4.0
生活污水		20.0	89.9~100	95.9	3.8	95.9±7.6
		200	102~115	108	4.6	108±9.2
		360	100~112	106	4.9	106±9.8
工业废水		20.0	89.5~98.5	95.5	3.4	95.5±6.8
		200	96.0~105	99.2	3.6	99.2±7.2
N-亚硝基二乙基胺		地下水	20.0	97.3~110	104	4.5
	200		95.0~112	104	5.9	104±11.8
	360		85.1~101	93.7	6.0	93.7±12.0
	地表水	20.0	92.5~96.5	94.8	1.4	94.8±2.8
		200	92.8~101	96.7	2.8	96.7±5.6
		360	93.8~100	97.0	2.3	97.0±4.6
	生活污水	20.0	91.1~103	98.1	4.4	98.1±8.8
		200	98.6~108	103	3.8	103±7.6
		360	101~113	106	4.6	106±9.2
	工业废水	20.0	96.5~102	98.2	2.1	98.2±4.2

化合物名称	基体类型	加标浓度 (ng/L)	回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
N-亚硝基二丙基胺		200	93.5~105	98.3	4.1	98.3±8.2
	地下水	20.0	100~119	109	6.3	109±12.6
		200	95.0~110	103	5.5	103±11.0
		360	88.1~90.1	89.4	0.9	89.4±1.8
	地表水	20.0	87.0~101	92.1	5.3	92.1±10.6
		200	92.0~101	97.0	3.6	97.0±7.2
		360	92.8~101	97.2	2.8	97.2±5.6
	生活污水	20.0	76.1~84.7	81.1	3.3	81.1±6.6
		200	92.7~108	102	5.1	102±10.2
		360	98.5~113	107	6.1	107±12.2
	工业废水	20.0	93.5~102	98.3	3.6	98.3±7.2
		200	92.0~100	97.3	3.2	97.3±6.4
	N-亚硝基二丁基胺	地下水	20.0	105~117	110	4.3
200			93.7~112	104	7.1	104±14.2
360			89.5~97.9	91.7	3.3	91.7±6.6
地表水		20.0	96.5~108	104	4.8	104±9.6
		200	92.9~100	96.1	2.6	96.1±5.2
		360	87.7~95.2	90.9	2.9	90.9±5.8
生活污水		20.0	98.8~114	105	5.6	105±11.2
		200	94.3~104	98.5	3.3	98.5±6.6
		360	101~115	109	5.9	109±11.8
工业废水		20.0	94.0~105	98.2	3.9	98.2±7.8
		200	94.5~102	99.0	2.7	99.0±5.4
N-亚硝基吡咯烷		地下水	20.0	98.6~112	107	5.4
	200		99.9~109	105	4.1	105±8.2
	360		84.7~97.5	92.6	4.7	92.6±9.4
	地表水	20.0	86.5~98.0	91.2	3.9	91.2±7.8
		200	91.1~103	96.3	4.6	96.3±9.2
		360	99.0~103	101	1.6	101±3.2
	生活污水	20.0	90.3~101	94.1	3.8	94.1±7.6
		200	98.6~108	105	3.2	105±6.4
		360	96.2~115	108	6.3	108±12.6
	工业废水	20.0	95.1~102	98.5	2.9	98.5±5.8
		200	94.5~104	97.8	3.3	97.8±6.6

化合物名称	基体类型	加标浓度 (ng/L)	回收率范围 (%)	\bar{P} (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
N-亚硝基哌啶	地下水	20.0	97.9~110	105	4.6	105±9.2
		200	106~115	110	3.3	110±6.6
		360	87.9~95.4	92.1	2.9	92.1±5.8
	地表水	20.0	108~113	110	1.9	110±3.8
		200	91.5~100	95.9	3.4	95.9±6.8
		360	98.2~107	103	2.9	103±5.8
	生活污水	20.0	97.1~106	101	4.0	101±8.0
		200	94.4~115	107	7.0	107±14.0
		360	97.7~112	107	5.1	107±10.2
	工业废水	20.0	94.5~98.5	96.5	1.6	96.5±3.2
		200	93.7~97.2	95.2	1.3	95.3±2.6
	N-亚硝基吗啉	地下水	20.0	98.2~113	104	6.3
200			95.6~113	106	7.5	106±15.0
360			86.3~96.3	92.8	3.8	92.8±7.6
地表水		20.0	99.0~106	101	2.7	101±5.4
		200	92.3~101	98.0	3.1	98.0±6.2
		360	101~108	104	3.2	104±6.4
生活污水		20.0	86.2~97.3	93.3	4.4	93.3±8.8
		200	94.0~117	104	8.8	104±17.6
		360	107~113	109	3.0	109±6.0
工业废水		20.0	94.5~104	100	3.7	100±7.4
		200	91.5~103	98.3	4.1	98.3±8.2
N-亚硝基二苯基胺		地下水	20.0	89.5~93.1	91.8	1.4
	200		89.1~96.2	93.0	2.7	93.0±5.4
	360		87.1~93.3	90.7	2.2	90.7±4.4
	地表水	20.0	95.0~104	99.7	3.9	99.7±7.8
		200	90.2~98.1	95.8	3.2	95.8±6.4
		360	87.7~91.7	89.1	1.6	89.1±3.2
	生活污水	20.0	90.2~98.9	94.6	3.0	94.6±6.0
		200	90.0~98.6	93.0	3.4	93.0±6.8
		360	86.9~97.9	92.5	4.1	92.5±8.2
	工业废水	20.0	99.0~104	101	1.8	101±3.6
		200	97.0~102	100	2.1	100±4.2