

《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）》 编制说明

《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》标
准编制组

二〇二三年五月

项目名称：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

承担单位：海南省生态环境监测中心

项目负责人：张鸣珊

技术负责人：何书海

编制组主要成员：张鸣珊、刘建卓、何书海、吴 艳、颜为军、黄丹瑜、杨 岳、陈表娟

目 录

1. 项目简况	1
2. 标准制修订的必要性	2
2.1 亚硝胺类化合物的环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	6
3. 国内外相关分析方法研究	6
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2 国内相关分析方法研究	7
3.3 国内外相关文献资料研究	11
4. 标准制修订的基本原则和技术路线	12
4.1 标准制修订的基本原则	12
4.2 标准的适用范围和主要技术内容	12
4.3 标准制修订的技术路线	13
5. 方法研究报告	15
5.1 方法研究的目标	15
5.2 方法原理	15
5.3 试剂和材料	16
5.4 仪器和设备	17
5.5 样品采集与保存	17
5.6 分析步骤	19
5.6.1 优化气相色谱分离条件	19
5.6.2 三重四极杆质谱参考条件	23
5.6.3 前处理条件优化	25
5.7 校准曲线	31
5.8 实验室内检出限和测定下限	32
5.9 方法的精密度和正确度	32
5.10 结果计算与表示	45
5.11 质量控制与保证	45
6. 方法验证方案	46
6.1 方法验证实验室和人员情况	46
6.2 方法验证方案	47
6.2.1 标准曲线的建立	47
6.2.2 方法检出限及定量下限	47
6.2.3 方法精密度和正确度	48

6.3 方法验证过程	48
7. 参考文献	49
附一方法验证报告	54
1 原始测试数据	55
1.1 实验室基本情况	55
1.2 方法检出限、测定下限测试数据	57
1.3 方法精密度和正确度测试数据	59
2 方法验证数据汇总	121
2.1 方法检出限、测定下限数据汇总	121
2.2 方法精密度数据汇总	121
2.3 方法准确度数据汇总	125
3 结论	128
3.1 方法检出限和测定下限	128
3.2 精密度	129
3.3 正确度	129
3.4 整体结论	130

《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）》编制说明

1. 项目简况

1.1 标准名称：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

1.2 任务来源

2022 年 5 月海南省市场监督管理局公布了《关于下达海南省 2022 年第一批地方标准制修订项目计划的通知》（琼市监函〔2022〕252 号），海南省市场监督管理局向海南省生态环境监测中心下达了编制《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》的项目计划书，项目统一编号为【2022-Z003】。

1.3 起草单位：海南省生态环境监测中心

1.4 单位地址：海南省海口市白驹大道 98 号

1.5 标准起草人：

表 1 标准起草人

序号	姓名	单位	职务	职称	任务分工	联系方式
1	何书海	海南省生态环境监测中心	科室主任	研究员	技术负责人，负责整个项目的实验设计，文本及编制说明编写等内容	18089762601
2	张鸣珊	海南省生态环境监测中心	/	高级工程师	项目负责人，负责项目实施、方法实验条件优化、数据整理、报告编制等	18976752991
3	刘建卓	海南省生态环境监测中心	/	助理工程师	方法开发、条件优化、数据整理	15501733313
4	吴 艳	海南省生态环境监测中心	/	工程师	方法开发、条件优化、数据整理	18976969120
5	颜为军	海南省生态环境监测中心	中心主任	高级工程师	技术指导	13322064646
6	黄丹瑜	海南省生态环境监测中心	/	助理工程师	方法开发、条件优化、组织方法验证	13976907219
7	杨 岳	海南省生态环境监测中心	/	工程师	样品采集、分析	18389380846
8	陈表娟	海南省生态环境监测中心	中心副主任	正高级工程师	技术指导	18389380846

1.6 工作过程

1.6.1 成立标准编制组

2022 年 5 月任务下达后，海南省生态环境监测中心立即成立标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作，编制工作方案。标准编制组成员包括精通气相色谱-三重四极杆质谱分析工作的同志。

1.6.2 查询国内外相关标准和文献资料

2022 年 5 月～6 月，根据《地方标准制修订工作规划》（DB46/T74-2021）的相关规定，标准编制组检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有的关于亚硝胺化合物的分析方法、研究进展以及存在问题进行调研，在整理借鉴的基础上进行归纳和总结，对方法中涉及的样品前处理方法、各个分析环节条件的选择等主要内容进行了初步的研究和探讨，确定了方法的主要研究内容与技术路线。

1.6.3 编写编制文本和编制说明

2022 年 7 月～12 月，标准编制组根据拟定的技术路线，开展了样品保存、前处理条件、标准溶液保存、气相色谱-三重四级杆质谱仪最佳条件优化等实验研究，并在此基础上形成了标准文本和编制说明。

1.6.4 开展实验室内验证实验

2023 年 1 月～3 月，标准编制组织 6 家实验室对该方法的适用性进行了方法验证，6 家实验室都具备水质中亚硝胺类化合物的测定分析仪器设备和分析能力，编制组统一派发了标准样品和实际样品。2023 年 3 月收回了全部的验证报告，标准编制组汇总处理验证数据，编写完成了《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》方法验证报告。

2. 标准制修订的必要性

2.1 亚硝胺类化合物的环境危害

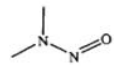
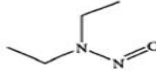
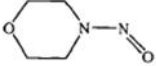
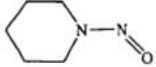
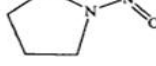
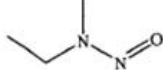
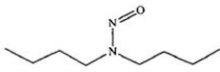
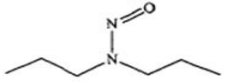
2.1.1 亚硝胺类化合物的基本理化性质

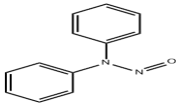
亚硝胺一般结构为 $R_2(R_1)N-N=O$ 。R1 与 R2 可以相同也可以不同，当 R1 与 R2 相同时，称为对称性亚硝胺，如亚硝基二甲胺、亚硝基二乙胺。当 R1 与 R2 不同时，称为非对称性亚硝胺，如亚硝基甲乙胺、亚硝基甲苄胺等。亚硝胺由于分子量不同，可以表现为蒸气压大小不同，能够被水蒸气蒸馏出来并不经衍生化直接由气相色谱测定的为挥发性亚硝胺，否则则称为非挥发性亚硝胺。

低分子量的亚硝胺（如亚硝基二甲胺）在常温下为黄色液体，高分子量的亚硝胺多为固体。除了某些亚硝胺类化合物（如亚硝基二甲胺、亚硝基二乙胺、亚硝基二乙醇胺等）可以溶于水及有机溶剂外，大多数亚硝胺都不溶解于水，仅溶解于醇和二氯甲烷有机溶剂中。亚硝胺类化合物在紫外光照射下可发生光解反应。在通常条件下，不易水解、氧化、转亚甲基等，化学性质相对稳定，在机体发生代谢才具有致癌能力。

常见亚硝胺类化合物的基本信息见表 2。

表 2 目标化合物的基本信息

序号	化合物	英文名称	CAS No.	相对分子量	分子式	沸点 (°C)	水溶性 (g/L)	极性 (logKow)	蒸汽压 (mmHg)	结构式
1	N-亚硝基二甲胺	Nitrosodimethylamine	62-75-9	74.08	C ₂ H ₆ N ₂ O	153	1000	-0.57	2.70	
2	N-亚硝基二乙胺	Nitrosodiethylamine	55-18-5	102.16	C ₄ H ₁₀ N ₂ O	176.9	106	0.48	0.86	
3	N-亚硝基吗啉	Nitrosomorpholine	59-89-2	116.12	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	225	76.48	-0.44	0.036	
4	N-亚硝基哌啶	Nitropiperidine	100-75-4	114.15	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	218.1	76.48	0.36	0.14	
5	N-亚硝基吡咯烷	Nitrosopyrrolidine	930-55-2	100.12	C ₄ H ₈ N ₂ O	214	1060	-0.19	0.06	
6	N-亚硝基甲基乙胺	Nitroso-methyl-ethylamine	10595-95-6	88.13	C ₃ H ₈ N ₂ O	154.4	300	0.04	2.09	
7	N-亚硝基二丁胺	Nitrosodibutylamine	924-16-3	158.24	C ₈ H ₁₈ N ₂ O	237	1.27	2.63	0.0469	
8	N-亚硝基二丙胺	Nitrosodipropylamine	621-64-7	130.22	C ₆ H ₁₄ N ₂ O	206	13	1.36	0.389	

序号	化合物	英文名称	CAS No.	相对分子量	分子式	沸点 (°C)	水溶性 (g/L)	极性 (logKow)	蒸汽压 (mmHg)	结构式
9	N-亚硝基二苯基胺	Nitrosodipropylamine	86-30-6	198.22	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	268	不溶于水	未确定	未确定	
注：水溶性和蒸汽压均为 25 °C 下的数据。										

2.1.2 亚硝胺类化合物的环境危害

亚硝胺类化合物是一种普遍及强烈毒性的致癌物质，是四大食品污染物之一，目前已知的 300 种亚硝胺类化合物，90%至少可以诱导一种动物致癌^[1]。1978 年世界癌症研究协会将亚硝胺类物质列入人类十大致癌物之内；美国环境保护署 EPA 将亚硝胺列为 B2 级强致癌物^[2]，并将亚硝基二甲胺、亚硝基甲乙胺、亚硝基二乙胺、亚硝基二丙胺、亚硝基二丁胺和亚硝基吡咯烷 6 种亚硝胺消毒副产物纳入 2010 年实施的第二轮非受控污染物监测条例中^[3]，随后又将亚硝基二甲胺、亚硝基二乙胺、亚硝基二丙胺、亚硝基吡咯烷和亚硝基二苯胺纳入第三批优先污染物监测目录^[4]；挪威公共健康学会（NIPA）对空气和水体中亚硝胺做了致癌性风险评估报告，一般群体的亚硝胺致癌风险可容忍水平为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ ，介于世界卫生组织公布的水体致癌水平和欧盟公布的空气、水体致癌水平参考值之间。大量的动物实验已确认，亚硝胺于动物体内的致癌性内可在不同的器官发生，并能通过胎盘和乳汁引发后代肿瘤。同时，亚硝胺还有致畸和致突变作用。人群中流行病学调查表明，人类某些癌症，如胃癌、食道癌、肝癌、结肠癌和膀胱癌等可能与亚硝胺有关^[5]。

亚硝酸盐是亚硝胺的前体物质。在自然界中，亚硝酸盐极易与胺和其他含氮物质在适宜条件下结合，生成亚硝胺^[6,7]。在人体摄入亚硝酸盐时，胃中有适合亚硝基化反应的有利条件，如酸性、卤素离子和硫氰酸根离子等可以明显加快亚硝酸盐转化为亚硝胺。亚硝酸盐也广泛存在于水、土壤和植物等自然界环境中，尤其是在食物中。因此，亚硝酸盐每天都会随着粮食、蔬菜、鱼肉、蛋奶进入人体。例如蔬菜中亚硝酸盐的平均含量大约为 4 mg/kg，肉类约为 3 mg/kg^[8]。某些食品中含量更高，如莴苣与生菜可以积蓄硝酸盐最高达 5800 mg/kg，菠菜最高 7000 mg/kg，甜菜可达 6500 mg/kg^[7]。

水体中亚硝胺类物质主要来源于氯消毒，目前净水厂多使用氯气或次氯酸盐做为消毒剂。由于水中有机物的组成与浓度不同，会与氯消毒剂反应而产生各种对健康可能造成危害的消毒副产物，其中亚硝胺类化合物就是消毒副产物的一种，尤其是单独采用自由氯或者氯胺消毒均能产生一定浓度的亚硝胺类物质。亚硝胺是小分子极性化合物，能溶于水、醇和二氯甲烷等极性溶剂，亚硝胺的辛醇水分配系数低，因此在环境中容易从土壤渗入到地下水中，导致水体污染。受工农业的影响，不同浓度水平的亚硝胺类化合物进入地表水中，因此多种亚硝胺类物质在地表水中均有检出。日本夏季调查的 31 个水源中有 15 个检出亚硝基二甲胺，浓度范围是 ND~2.6 ng/L，冬季的 28 个水源中检测到 9 个，浓度为 ND~4.3 ng/L^[9]；全美和加拿大的饮用水处理厂中 81 个原水，81 个出厂水和 95 个管网水样品中的亚硝基二甲胺浓度分别为 0.6~1.0 ng/L，ND~30 ng/L 和 ND~24 ng/L^[10]。德国和法国在河流中检测到亚硝基二甲胺和亚硝基吗啉的浓度分别为 11 ng/L~29 ng/L 和 92 ng/L~114 ng/L^[11]。关于其它的亚硝胺物质，亚硝基吗啉分别在西班牙的水源水，德国和法国的河流中有检出，浓度分别为 2.8 ng/L 和 92 ng/L~114 ng/L^[12,13]。福州地区 462 份生活饮用水中各类亚硝胺类化合物的污染水平均值从大到小依次为：亚硝基二甲胺（22.73 ng/L）、亚硝基二苯胺（4.07 ng/L）、亚硝基吡咯烷（3.59 ng/L）、亚硝基甲乙胺（3.40 ng/L）、亚硝基二丙胺（2.76 ng/L）、亚硝基二乙醇胺（2.26 ng/L）、亚硝基二乙胺（1.80 ng/L）^[14]。南京市生活饮用水中 10 种亚硝胺含量进行测定，检测结果显示 10 种亚硝胺在原水、出厂水和末梢水中均有不同程度的检出，各组检出率 0%~100%，检出质量浓度 ND~27.6 ng/L^[15]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前,我国环境质量标准与污染物排放(控制)标准均没有对亚硝胺的限值及监测提出要求。国际上也还没有一个强制性标准规定其在饮用水中的含量,但是区域性的规定正在不断的建立和完善,世界卫生组织给出的指导性规定为亚硝基二甲胺的最大允许值为 100 ng/L;加拿大卫生协会规定饮用水亚硝基二甲胺的最大允许值为 40 ng/L;澳大利亚国家健康和医学研究委员会规定饮用水亚硝基二甲胺的最大允许值为 100 ng/L。发达国家均对环境中亚硝胺类物质规定了严格的限制标准,详见表 3。

表 3 涉及亚硝胺类化合物的质量标准及限值

国家和组织	标准或规范名称	目标物	限值 (ng/L)
世卫组织	饮用水水质准则推荐准则值 ^[16]	亚硝基二甲胺	100
美国	马萨诸塞州饮用水标准	亚硝基二甲胺	10.0
	加利福尼亚州饮用水标准 ^[17]	亚硝基二甲胺	10.0
		亚硝基二乙胺	10.0
		亚硝基二丙胺	10.0
德国	饮用水健康标准 ^[18]	亚硝基二甲胺	10.0
		亚硝基吗啉	10.0
加拿大	卫生协会规定水质标准	亚硝基二甲胺	40.0
	安大略省饮用水标准 ^[19]	亚硝基二甲胺	9.0
澳大利亚	国家健康和医学研究委员会水质规定 ^[20]	亚硝基二甲胺	100
日本	饮用水评价值 ^[21]	亚硝基二甲胺	100

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

美国环境保护署制定的 EPA Method 607^[22]《生活和工业污水中亚硝胺的分析方法》对市政生活污水和工业污水常见的三种亚硝胺类化合物:亚硝基二甲胺、亚硝基二苯胺、亚硝基二正丙胺的测定方法进行了规定,使用气相色谱(GC),检测器为氮磷检测器(NPD)或热能分析器(TEA)分析,色谱峰分离效果较差。美国 EPA Method 521^[23]方法中使用 GC/MS/MS 检测饮用水中的最低浓度水平为 ng/L 的二甲基亚硝胺、甲基乙基亚硝胺、二乙基亚硝胺、亚硝基吡咯烷、亚硝胺哌啶、二丙基亚硝胺和二丁基亚硝胺,该方法使用固相萃取(SPE)方法进行前处理,检出限和回收效率较高。安大略省环境部于 2004 年公布了检测饮用水中亚硝基二甲胺的测定方法^[24],该方法是用固相萃取(SPE)方法进行前处理,利

用气相色谱（GC）与高分辨质谱（MS）结合的技术对目标物进行分离和定量。国外现行分析方法见表 4。

表 4 国外及国际组织标准方法

标准编号	标准名称	技术特点	检出限
EPA Method 607 ^[22]	Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial waste	使用气相色谱（GC），检测器为氮磷检测器（NPD）或热能分析器（TEA）分析生活污水和工业污水常见的亚硝基二甲胺、亚硝基二苯胺、亚硝基二正丙胺。	检测限（DL）为 0.15 μg/L~0.81 μg/L。
EPA Method 521 ^[23]	Determination of Nitrosamines in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography with Large Volume Injection and Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (MS/MS)	使用固相萃取（SPE）方法进行前处理，GC-MS/MS 检测饮用水中的浓度水平为 ng/L 的二甲基亚硝胺、甲基乙基亚硝胺、二乙基亚硝胺、亚硝基吡咯烷、亚硝胺哌啶、二丙基亚硝胺和二丁基亚硝胺。	检测限（DL）为 0.28 ng/L~0.66 ng/L，报告检测限（RDL）为 1.2 ng/L~2.1 ng/L。
EPA Method 8070A ^[24]	Nitrosamines by gas chromatography	使用二氯甲烷液液萃取法进行前处理，采用气相色谱（GC），检测器为氮磷检测器（NPD）或热能分析器（TEA）分析地下水、城市及工业废水、土壤及沉积物常见的亚硝基二甲胺、亚硝基二苯胺、亚硝基二异丙胺。	检测限（DL）为 0.15 μg/L~0.81 μg/L
ASTM D8456-22 ^[25]	Standard test method of determination of nitrosamines in water by liquid chromatography tandem mass spectrometry(LC-MS/MS)	使用直接进样方法，采用 LC-MS/MS（APCI）检测水中的 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-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基二苯基胺、N-亚硝基-N-甲基-4-氨基丁酸、N-亚硝基乙基异丙基胺、N-亚硝基二异丙胺和 N-亚硝基-N-甲基苯胺。	/
安大略省环境部 (OME) [26]	The Determination of Nitrosamines in Water by Gas Chromatography high Resolution Mass Spectrometry(GC-HRMS)	该方法采用 Ambersorb 572 作为吸附剂，用二氯甲烷进行洗提，通过气相色谱和高分辨质谱法完成分离和定量。	检测限（DL）为 0.4 g/L，报告检测限（RDL）为 1.0 ng/L。

3.2 国内相关分析方法研究

我国于2016年10月1日实施《水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 809-2016)^[27], 该方法使用液液萃取进行前处理, 采用 50 ml 二氯甲烷萃取 250 ml 水样, 萃取液经旋转蒸发浓缩后进入气相色谱-氢火焰离子化检测器中进行检测, 检测项目为亚硝基二甲胺、亚硝基二乙胺、亚硝基二正丙胺和亚硝基二苯胺。该方法检出限分别为: 亚硝基二甲胺 0.6 µg/L、亚硝基二乙胺 0.5 µg/L、亚硝基二正丙胺 0.5 µg/L、亚硝基二苯胺 0.4 µg/L。实验室内的相对标准偏差为 1.8%~13.0%, 实验室间的相对标准偏差为 8.5%~14.5%, 4 种亚硝胺类化合物的加标回收率为 48.3%~98.5%。

我国目前还未制定地表水中亚硝胺类化合物的标准限值, 但是纵观发达国家的饮用水质量标准, HJ 809-2016 也不能完全满足环境管理要求。

国内关于亚硝胺类化合物的监测标准方法见表 5。

表 5 我国亚硝胺类化合物的监测标准及技术特点

标准编号	标准名称	目标化合物	方法原理	检出限
GB/T 23228-2008 ^[28]	卷烟 主流烟气总粒相物中烟草特有 N-亚硝胺的测定 气相色谱-热能分析联用法	N-亚硝基氮烟碱、N-亚硝基新烟碱、N-亚硝基假木贼碱、4-（甲基亚硝胺基）-1-（3-吡啶基）-1-丁酮	用玻璃纤维滤片捕集卷烟主流烟气的总粒相物，用二氯甲烷萃取法萃取相物中的 TSNAs，浓缩萃取物并蔡用碱性氧化铝层析柱纯化，气相色谱-热能分析联用仪检测萃取物中亚硝胺的浓度。	0.24 ng/支~0.79 ng/支
GB/T 28971-2012 ^[29]	卷烟 侧流烟气中烟草特有 N-亚硝胺的测定 气相色谱-热能分析法	N-亚硝基氮烟碱、N-亚硝基新烟碱、N-亚硝基假木贼碱、4-（甲基亚硝胺基）-1-（3-吡啶基）-1-丁酮	使用抗坏血酸处理后的玻璃纤维滤片和测流抽吸专用鱼尾罩，分别捕集卷烟侧流烟气中的总粒相物，用二氯甲烷萃取，浓缩萃取物并用碱性氧化铝层析柱纯化，气相色谱-热能分析联用仪检测萃取物中亚硝胺的浓度。	0.9 ng/支~1.0 ng/支
GB/T 9669-2013 ^[30]	化妆品中 N-亚硝基二甲基胺等 10 中挥发性亚硝胺的测定 气相色谱-质谱/质谱法	N-亚硝基二乙基胺、N-亚硝基二丙基胺、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基二丁基胺、N-亚硝基二苯基胺、N-亚硝基二苄基胺、N-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基二环己基胺	试样经混合溶剂超声萃取后，用固相萃取柱进行净化，气相色谱-质谱/质谱测定。	1.25 mg/kg~5.0 mg/kg
GB/T 30917-2014 ^[31]	天然乳胶橡胶避孕套中可迁移亚硝胺的测定	N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基二乙基胺、N-亚硝基二丁基胺、N-亚硝基二苈基胺、N-亚硝基二异壬胺	用水提取样品中的 N-亚硝胺，浓缩抽提液，利用化学发光检测器通过气相色谱法测定。	—
GB/T 5009.26-2016 ^[32]	食品中 N-亚硝胺类化合物的测定	N-二甲基亚硝胺	试样中的 N-亚硝胺类经水蒸气蒸馏和有机溶剂萃取后，浓缩至一定体积，用气相色谱-质谱检测或试样经水蒸气蒸馏，样品中的 N-亚硝胺随着蒸汽通过二氯甲烷吸收，再易二氯甲烷液液萃取、分离，供气相色谱-热能分析仪测定。	气相色谱-质谱法 0.3 µg/kg、气相色谱-热能分析法 0.15 µg/kg
GB/T 39183-2020 ^[33]	消费品中亚硝胺迁移量的测定 气相色谱-三重四极杆质谱法	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-亚硝基二异丙胺、N-亚硝基-N-甲基苯胺、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基二丙基胺、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基 N-乙基苯胺、N-亚硝基二异丁基胺、N-亚硝基二丁基胺、N-亚硝基二苯基胺、N-亚硝基二苈基胺、N-亚硝基二环己胺、N-亚硝基二异壬胺	试样用人工唾液迁移提取，迁移溶液经固相萃取净化浓缩，气相色谱-三重四极杆三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS）测定，采用多反应监测模式进行定性和外标法定量。	0.025 µg/kg~0.125 µg/kg（定量限）
HJ 809-2016 ^[27]	水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法	N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二正丙胺、N-亚硝基二苯胺	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。	0.4 µg/L~0.6 µg/L

标准编号	标准名称	目标化合物	方法原理	检出限
			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。	
SN/T 3838-2014 ^[34]	进出口安全套中亚硝胺和亚硝基化合物的测定 质谱法	N-亚硝基二甲基胺、N-亚硝基二乙基胺、N-亚硝基二丁基胺	样品中的N-亚硝胺和N-亚硝基化合物用水提取，经分离浓缩后，是用气相色谱-质谱法测定，内标法定量。	100 µg/kg（测定低限）
SN/T 4451-2016 ^[35]	婴儿奶嘴中迁移的N-亚硝胺含量测定方法 气相色谱-质谱法	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-亚硝基吗啉、N-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基二苯基胺、N-亚硝基-N-甲基苯胺、N-亚硝基-N-乙基苯胺、N-亚硝基二苄基胺	样品经人工唾液提取后，以二氯甲烷为萃取溶剂，通过固相萃取技术萃取试液中的N-亚硝胺，去水并浓缩后，用气相色谱-质谱仪进行测定，外标法定量。	5.0 µg/kg~15.0 µg/kg
YC/T 184-2004 ^[36]	烟草及烟草制品 烟草特有N-亚硝胺的测定	N-亚硝基降烟碱、N-亚硝基新烟碱、N-亚硝基假木贼碱、4-（甲基亚硝胺基）-1-（3-吡啶基）-1-丁酮	用二氯甲烷的碱性溶液萃取烟草和烟草制品中的TSNAs，萃取液经碱性氧化铝萃取柱净化，最后用气相色谱-热能分析联用仪测定，外标法定量。	4.80 µg/L~15.87 µg/L
SN/T 4773-2017 ^[37]	玩具材料中N-亚硝胺和N-亚硝基化合物迁移量的测定 高效液相色谱-三重四极杆质谱法	N-亚硝基二乙氧基胺、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、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基-N-甲基苯胺、N-亚硝基-N-乙基苯胺、N-亚硝基二苄胺、N-亚硝基二异丙胺、N-亚硝基二异壬胺	1.以水为提取液，提取指画颜料中的N-亚硝基二乙氧基胺，以高效液相色谱-三重四极杆质谱法（HPLC-MS/MS）测试，外标法定量。 2.以人工唾液盐为提取液，提取橡胶制玩具中的N-亚硝胺和N-亚硝基化合物，N-亚硝基化合物在酸性条件下亚硝胺化后，以高效液相色谱-三重四极杆质谱法（HPLC-MS/MS）测试，外标法定量。	0.005 mg/kg

3.3 国内外相关文献资料研究

3.3.1 前处理方法研究

液液萃取也叫溶剂萃取是常用的样品前处理技术,它是利用组分在两个互不相溶(或部分互溶)的液相中的溶解度差异而将其从一个液相转移到另一个液相的分离过程,以此完成目标物的提取与纯化的要求。常用的萃取剂主要有二氯甲烷、四氯化碳、正己烷、苯、甲苯、二硫化碳等。

液液萃取具有设备简单、快速、应用范围相当广的优点,但是对亚硝胺类化合物的回收率较低,操作繁琐、萃取时间长、需要大量有机溶剂,导致环境污染等问题。

固相萃取是近年发展起来的一种样品前处理技术,利用固体吸附剂吸附提取样品中的目标化合物,达到与样品基体和干扰杂质分离的目的,然后用洗脱剂洗脱,达到富集净化浓缩的目的。固相萃取具有效率高、操作简便、环境友好等优点,富集倍数高且易于实现自动化等优势,但成本较高,而且在进行复杂基体样品的前处理时可能会引起柱容量降低、萃取效率下降等问题。

何书海^[38]等使用固相萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定水质中 9 种亚硝胺类化合物,研究了 Cleanert NDMA、Oasis HLB、C₁₈、Coconut Charcoal 等固相萃取柱的萃取效率,使用椰壳碳为填料的 Cleanert NDMA 固相萃取柱进行富集时,9 种亚硝胺的回收率范围为 71%~103%。沈朝烨^[39]等使用固相萃取-气相色谱/质谱法测定水中 9 种亚硝胺物质,考察了椰壳炭(1 g, 6 mL, CNW)、Oasis HLB(300 mg, 3 mL, Waters)和 HC-C18(300 mg, 3 mL, CNW)三种填料固相萃取柱的萃取效率,选择椰壳活性炭作为固相萃取柱填料,目标物的样品回收率均大于 70%。Zhao^[40]等对饮用水中亚硝胺类化合物进行了测定,固相萃取柱填料上层为玻璃丝,中层为 Ambersorb 572,下层为 LiChrolur En,结合高效液相色谱-三重四极杆质谱法分析,亚硝胺类化合物的回收率范围为 41%~111%。Wenwen Chen^[41]等使用固相萃取-气相色谱-质谱和气相色谱-三重四极杆质谱法测定水质中 9 种亚硝胺类化合物,采用椰壳碳为填料的固相萃取柱进行富集,气相色谱-三重四极杆质谱检测时,9 种亚硝胺的检出限为 1.1 ng/L-3.1 ng/L。范文哲^[42]等采用固相萃取联合液相色谱-三重四极杆质谱测定饮用水中 8 种亚硝胺类化合物,采用 Supelco 椰壳炭小柱净化富集时 8 种亚硝胺类化合物回收率范围为 67.05%~93.78%,方法检出限为 0.55 μ g/L~3.12 μ g/L。美国 USEPA METHOD 521^[23]对饮用水中的 7 种亚硝胺进行了检测,选用椰壳活性炭作为固相萃取柱填料,该方法的亚硝胺回收率可达 81.7%~104%,方法检出限为 0.2 ng/L~0.66 ng/L,相对标准偏差为 3.7%~20%。

3.3.2 分析仪器设备研究

目前,水中亚硝胺的分析方法主要有气相色谱(GC)法^[27,43-45]、液相色谱(LC)法^[46-47]、气相色谱-质谱(GC-MS)^[48-51]、液相色谱-质谱(LC-MS)^[52-53]。传统的气相色谱、液相色谱虽可提供较好的分离度,但检测限在 μ g/L 水平,由于水中亚硝胺浓度低,一般处于 ng/L 水平,因此无法满足痕量检测要求。单级质谱(MS)和三重四极杆质谱(MS/MS)也可用于亚硝胺的检测。单级质谱常与气相色谱联用,采用电子轰击源(EI)或化学电离源(CI)对亚硝胺进行电离。使用 EI 源时,某些低质量亚硝胺的响应较低,且易受基体干扰,谱图

特异性不强，定性和定量存在一定困难。三重四极杆质谱则使用特定的离子对进行定性和定量分析，具有选择性强，可解决单级质谱背景复杂和干扰严重的问题，更适于同时分析多个目标物。

近年来气相色谱-三重四极杆质谱（GC-MS/MS）技术发展迅速，正日益成为亚硝胺分析的常规工具。最新的研究表明使用气相色谱-三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS）检测饮用水和污水中的亚硝胺类化合物，具有前处理步骤少，简单、快速、灵敏的特点，适用于水质污染物的快速检测。如美国环保署(USEPA)在 2004 年发布的 521 方法采用固相萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法（SPE-GC-MS/MS），可以测试饮用水中 7 种亚硝胺类化合物。

3.3.3 现行分析方法的局限性

目前我国在水质检测方面出台亚硝胺类污染物标准检测技术方法为《水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 809-2016），该方法仅能检测四种亚硝胺类化合物，且检出限较低，无法满足实际需求。本标准借鉴美国 EPA 521 方法和 EPA607《生活和工业污水中亚硝胺的分析方法》，本着完善我省环境监测方法体系，建立多要素、多手段、高灵敏度的监测方法的原则，构建高灵敏度，多检测项目的环境水质样品 SPE-GC-MS/MS 监测方法标准。因为固相萃取过程本身就是净化过程，同时在复杂基质样品净化方面，各国现行标准方法和文献中均未提出采用其他的特殊净化方法，因此本标准方法采用固相萃取富集净化样品。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准的编制过程中严格遵守《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ 168）^[54]的要求。以下为本标准制修订的基本原则：

（1）本标准的编制原则不仅参考了国内外现有的水质、烟草、化妆品、食品等介质中亚硝胺类化合物的分析技术，又考虑了国内现有监测机构的监测能力和实际情况，使得方法的检出限达到国内同类方法的同等水平，能够满足环保工作的要求。

（2）标准方法的制订的方法具有科学性，方法准确可靠，能够满足各项方法特征性指标要求。

（3）建立的标准分析方法符合我省目前检测设备仪器、试剂和材料的供应条件。

（4）建立的标准分析方法符合监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求。

（5）方法标准采用的仪器设备在环境监测系统具有一定的普遍适用性、可行性和可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于水质中 9 种亚硝胺类化合物的测定。规定了对水质中 9 种亚硝胺类化合物的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品预处理与分析、定性定量方法、结果表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，

研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要,又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

本标准最终采用样品经固相萃取柱富集和净化后进样,用气相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性,内标法定量。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准最终采用固相萃取柱富集和净化后进气相色谱-三重四极杆质谱仪进行定性定量分析。本标准首先对国内外的分析方法进行调研,分析标准建立的可行性,然后将通过一系列实验建立完整样品采集与保存方法、样品前处理条件、气相分析条件、质谱分析条件,考察化合物的干扰情况,完成指标参数的优化及质量保证和质量控制等内容。技术路线见图 1。

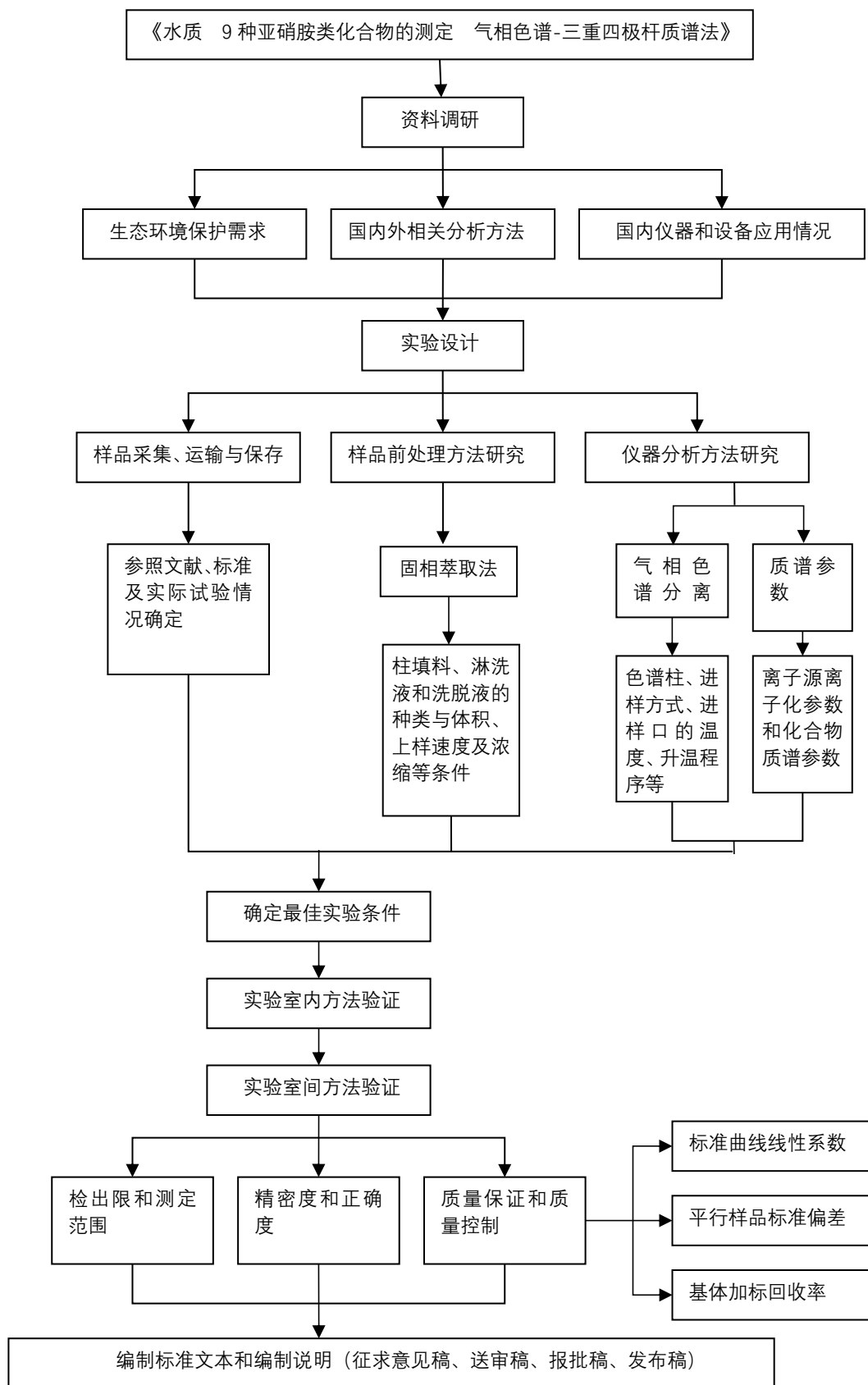


图1 本标准的技术路线图

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法标准适用的环境要素

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、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-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基哌啶、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。

5.1.2 目标化合物的确定

目前众所周知的亚硝胺类消毒副产物主要为 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-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吗啉和 N-亚硝基二苯基胺。同时根据我国科研院所调查研究结果和欧美国家水环境质量控制要求，将目标化合物确定为以上 9 种亚硝胺类化合物，详见表 6。

表 6 目标化合物筛选一览表

目标化合物 标准编号	N-亚硝基二甲基胺	N-亚硝基二乙基胺	N-亚硝基吗啉	N-亚硝基哌啶	N-亚硝基吡咯烷	N-亚硝基甲基乙基胺	N-亚硝基二丁基胺	N-亚硝基二丙基胺	N-亚硝基二苯基胺
EPA Method 607 ^[22]	√							√	√
EPA Method 521 ^[23]	√	√		√	√	√	√	√	
安大略省环境部 (OME) ^[26]	√								
HJ 809-2016 ^[27]	√					√		√	√
美国环境保护署 B2 级强致癌物 (亚硝胺类)	√	√			√	√	√	√	
本标准	√	√	√	√	√	√	√	√	√

5.1.3 方法标准拟达到指标要求

目前国内尚无亚硝胺类化合物水环境质量控制要求，参考 EPA 607^[22]方法和 HJ 809-2016^[25]等方法：

- (1) 要求亚硝胺类化合物的检出限至少达到 0.01 µg/L。
- (2) 回收率要求：本方法在拟定条件下目标化合物回收率在 70 %~120 %之间。
- (3) 精密度和正确度要求：本方法在拟定条件下实验室内平行样品测试结果相对标准偏差小于 20%，正确度实验测试结果的相对标准偏差小于 20%。

5.2 方法原理

样品中亚硝胺类化合物经固相萃取小柱富集，当水样通过固相萃取柱，目标化合物和干扰物质被小柱中的填料吸附，用洗脱溶剂将保留较弱的干扰物质淋洗下来并弃之，再用二氯

甲烷将目标化合物洗脱下来并收集，经浓缩后定容，采用气相色谱-三重四极杆质谱分离检测。根据保留时间和特征离子定性，内标法定量。

5.3 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。

5.3.1 实验用水

新制备的蒸馏水或去离子水。使用前需经过空白试验检验，确认在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现或其中的目标化合物低于方法检出限。一般制备后的新制备实验用水能满足空白试验要求，试验用水需放置在没有有机物的房间，用时制备。

5.3.2 试剂

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或者适当浓缩后不应检出亚硝胺类化合物。实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水或蒸馏水。

5.3.2.1 甲醇(CH₃OH)：色谱纯。

5.3.2.2 二氯甲烷(CH₂Cl₂)：色谱纯。

5.3.2.3 甲醇溶液： $\varphi = 20\%$ 。

用甲醇(5.3.2.1)和水按 2:8 的体积比混合。

5.3.2.4 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)。

5.3.2.5 无水硫酸钠(Na₂SO₄)：分析纯。

于 400℃ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

5.3.2.6 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-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吗啉和 N-亚硝基二苯基胺，溶剂为二氯甲烷。贮备液参照产品说明书保存。

5.3.2.7 亚硝胺类化合物标准使用液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

取 50 μL 亚硝胺化合物的标准贮备液(5.3.2.6)，加入到含有适量甲醇(5.3.2.1)的 10.0 ml 棕色容量瓶中，用甲醇(5.3.2.1)稀释至刻度，4℃ 以下冷藏、避光保存，可保存 1 个月。

5.3.2.8 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。

5.3.2.9 内标使用液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ （参考浓度）。

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（5.3.2.9），用甲醇（5.3.2.1）稀释，4℃ 以下冷冻、避光保存，可保存 1 个月。

5.3.2.10 标准调谐标准溶液：全氟三丁胺。

市售有证标准溶液。4℃ 以下冷藏避光保存，保存期参照标准溶液证书。

5.3.2.11 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.3.2.12 氦气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 气相色谱-三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS）：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。

5.4.2 色谱柱：石英毛细管柱，30 m $\times$ 0.25 mm，膜厚 0.25 μ m，固定相为 100%聚乙二醇固定相毛细管柱，或其他性能相近的色谱柱。

5.4.3 固相萃取装置：自动或手动，流速可调节。

5.4.4 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。

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

5.4.6 浓缩装置：旋转蒸发仪、氮吹仪或其它功能相当的浓缩装置。

5.4.7 棕色采样瓶：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。

5.4.8 棕色样品瓶：2.0 ml 带聚四氟乙烯衬垫的螺旋盖玻璃瓶。

5.4.9 微量注射器：10 μ l、50 μ l、100 μ l、500 μ l 和 1.0 ml。

5.4.10 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品采集与保存

5.5.1 样品采集

按照 HJ/T 91.1^[55]和 HJ/T 91.2^[56]的相关规定采集地表水和废水样品；按照 HJ 164^[57]的相关规定采集地下水样品。HJ/T 91.1、HJ/T 91.2 和 HJ 164 对有机物样品采集和保存已经有了规定：水样注满容器，上部不留空间，水样不需要荡洗容器等要求；采样容器一般采用硬质玻璃瓶（G）。《水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 809-2016）规定：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。EPA Method 521^[23]中规定：如果有余氯存在，每 500 ml 加入 40 mg 硫代硫酸钠。因此，本标准参考上述标准，并考虑到为了使采集的样品能更好的避光，因此采用 500 ml 或 1000 ml 带聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶采集样品。采样后每 500 ml 加入 40 mg 硫代硫酸钠。

5.5.2 样品的保存

（1）采集的样品存放时间

通过在地表水中添加浓度为 20.0 ng/L、200 ng/L 的亚硝胺类化合物和工业废水中添加浓度为 200 ng/L 的亚硝胺类化合物，于 4℃冷藏箱中避光保存，并对其分析样品浓度变化趋势，结果分别见图 2、3、4。结果发现地表水低浓度（20.0 ng/L）加标样品中，N-亚硝基二苯基胺在第 16 天后降解，其他 8 种亚硝胺类化合物在 16 天内无明显变化。地表水加标 200 ng/L 时，9 种亚硝胺类化合物在 16 天内无显著变化，高浓度样品受保存影响相对较小；在废水中加标 200 ng/L 时，N-亚硝基甲基乙基胺、N-亚硝基二乙基胺和 N-亚硝基二苯基胺在第 16 天后降解，其他 6 种亚硝胺类化合物在 16 天内无明显变化。

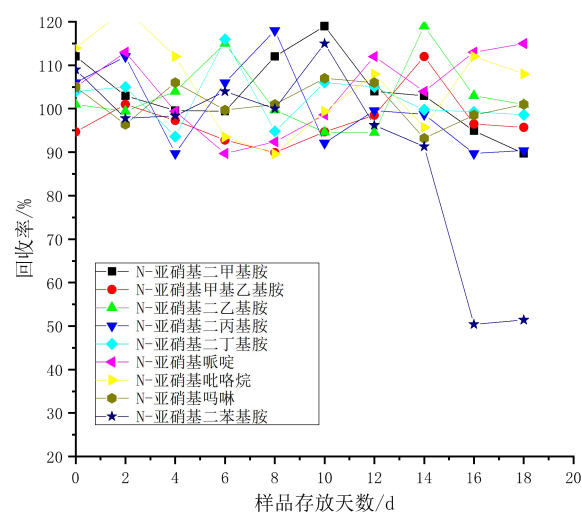


图 2 地表水中加标 20.0ng/L 亚硝胺类化合物样品的存放天数 (n=3, 内标法)

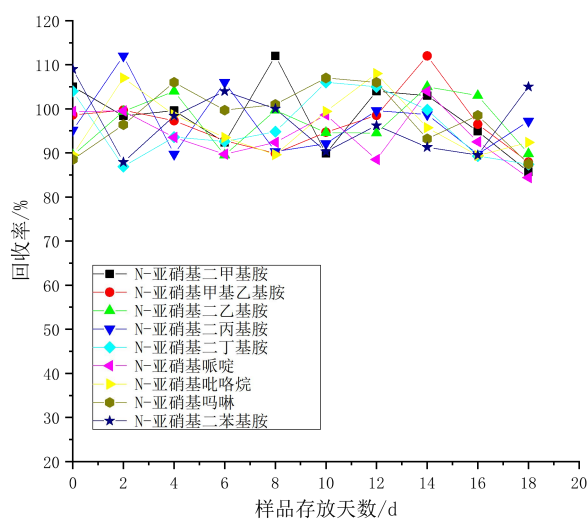


图 3 地表水中加标 200ng/L 亚硝胺类化合物样品的存放天数 (n=3, 内标法)

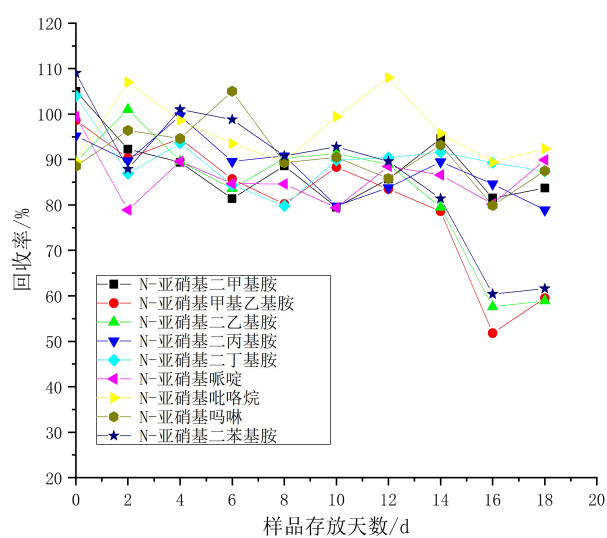


图 4 工业废水中加标 200ng/L 亚硝胺类化合物样品的存放天数 (n=3, 内标法)

(2) 萃取液的存放时间

将采用椰壳活性炭柱萃取加标浓度为 200 ng/L 亚硝胺类化合物的 500 ml 空白水样，萃取后样品经浓缩后，将提取液于-18℃以下冷冻保存，从保存 0 天、1 天、7 天、10 天、14 天、20 天、25 天、30 天进行测试，结果见图 5，萃取浓缩液中的亚硝胺类化合物在存放 30 天内无显著变化（外标法），故最终选择萃取液冷冻存放时间为 30 天。

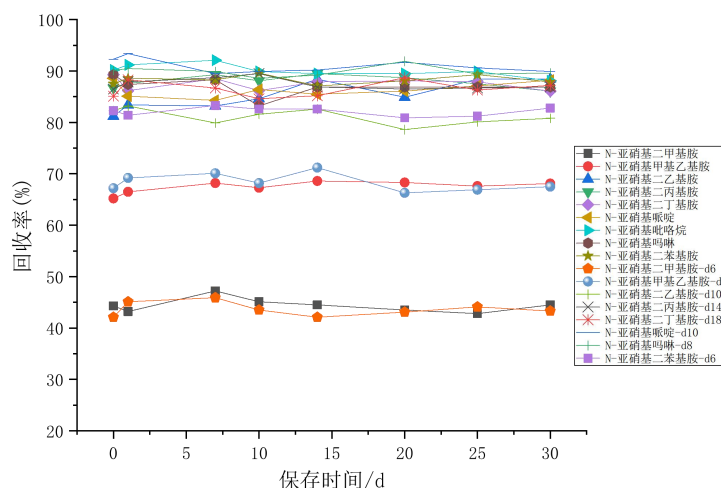


图 5 亚硝胺类化合物萃取浓缩液变化趋势图 (n=3, 外标法)

综合考虑，采用 500 ml 或 1000 ml 带聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶采集样品。采样后每 500 ml 加入 40 mg 硫代硫酸钠。于 4℃ 条件下避光冷藏保存和运输，在 14 天内完成萃取。萃取液可置于-18℃以下冷冻保存，30 d 内完成分析。

5.6 分析步骤

5.6.1 优化气相色谱分离条件

(1) 色谱柱的选择

选定以下四种色谱柱进行实验：比较了 DB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、Rtx-1701 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)、VF-WAXms (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 和 VF-624ms(60 m×0.25 mm×1.4 μm)对亚硝胺类化合物的响应强度。由图 6 可见，亚硝胺类化合物的响应强度在 VF-WAXms 色谱柱上最佳，VF-624ms 和 Rtx-1701 色谱柱次之，DB-5ms 色谱柱上最差。因此选用 VF-WAXms 柱做为分离色谱柱。

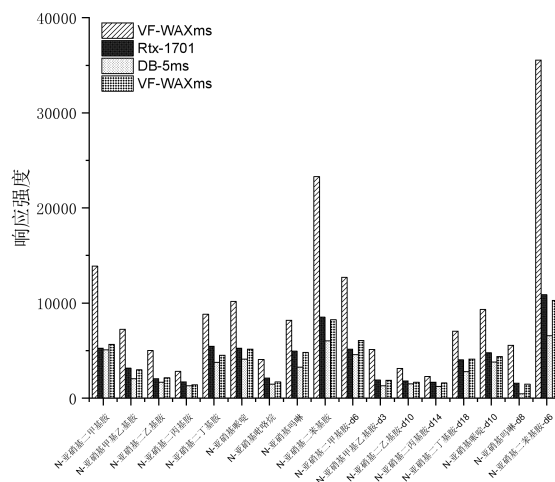


图 6 色谱柱对亚硝胺类化合物的响应强度影响 (n=3)

(2) 进样口温度的选择

选定以下四个进样口温度进行实验：200℃、220℃、240℃和 260℃。四个温度对亚硝胺类化合物的影响结果见图 7。由图 7 可见，进样口温度变化对亚硝胺类化合物的相应无明显影响，但考虑到实际样品的气化问题，将进样口温度设为 240℃，确保样品气化完全。

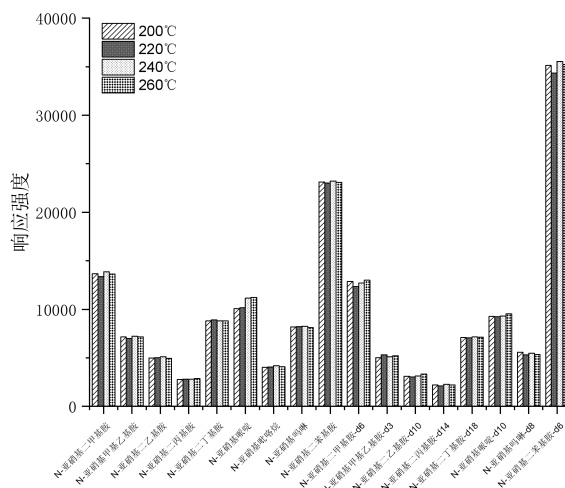


图 7 进样口温度对亚硝胺类化合物的响应强度影响 (n=3)

(3) 初始温度的选择和优化

初始温度的高低会影响先流出组分的分离及响应，基本不影响后流出组分的分离及响应。本实验拟选定以下五个初始温度：35℃、45℃、55℃、65℃和 75℃进行实验。五个初始温度对亚硝胺类化合物响应值影响见图 8，由图 8 可知，除 N-亚硝基二甲基胺之外，初始温度对亚硝胺类化合物的响应强度影响不明显，而 N-亚硝基二甲基胺及 N-亚硝基二甲基胺-d6 在初始温度为 35℃到 45℃时响应强度略微增加，但是随着初始温度的升高响应强度明显降低。同时随着初始温度的升高，目标化合物出峰时间提前，有利于效率提升。因此，最终选择 45℃做为初始温度。

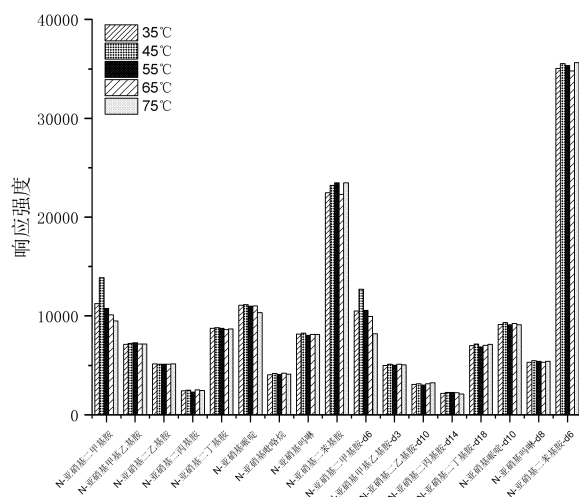


图 8 初始温度对亚硝胺类化合物的响应强度影响 (n=3)

(4) 升温速率的选择和优化

选定以下五个升温速率进行实验：15°C/min、25°C/min、35°C/min、45°C/min 和 55°C/min。五个升温速率对亚硝胺化合物的响应强度影响见图 9。由图 9 可见，随着升温速率的增大亚硝胺类化合物的响应强度有所增加。由图 10 可知，升温速率为 55°C/min 时，N-亚硝基二甲胺出峰时间过早，此时基线不稳。因此，最终选择升温速率为 45°C/min。

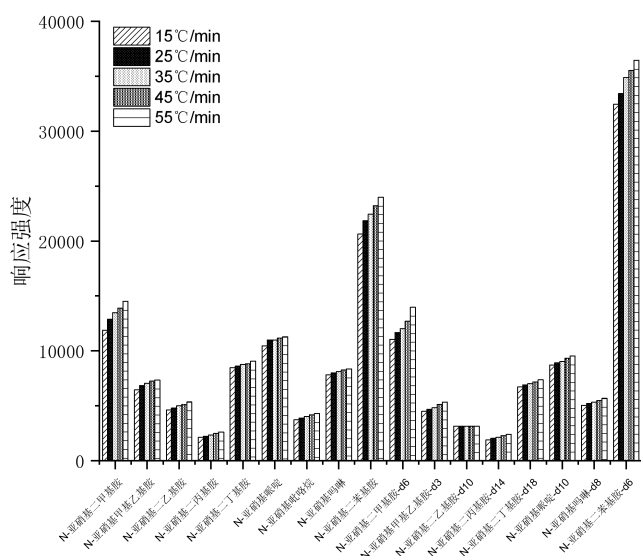


图 9 升温速率对亚硝胺类化合物的响应强度影响 (n=3)

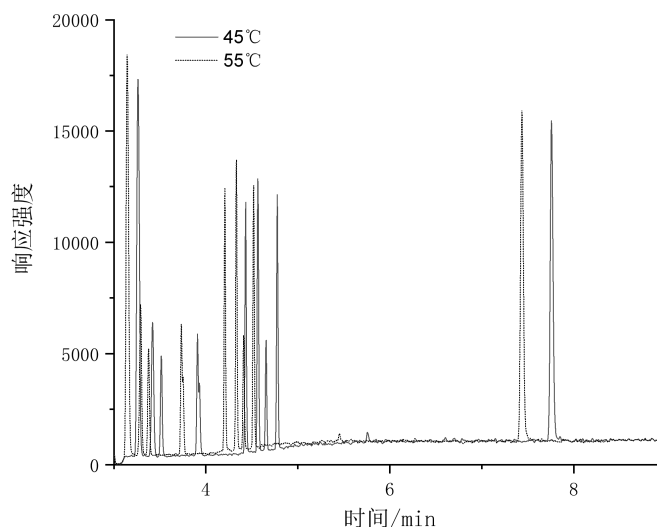


图 10 升温速率对亚硝胺类化合物的出峰时间影响

(5) 柱温箱最终温度的选择和优化

由于本实验选用的 VF-Wax 柱最高使用温度为 250℃，因此选定以下三个柱温箱最终温度进行实验：200℃、220℃和 240℃。三个柱温箱最终温度对亚硝胺类化合物响应强度见图 11。由图 11 可见，N-亚硝基二苯基胺响应强度随着柱温箱最终温度升高明显增大，其他亚硝胺类化合物的响应强度随着柱温箱最终温度升高略微增大。三个柱温箱最终温度对亚硝胺类化合物分离度及出峰时间见图 12。由图 12 可知，亚硝胺类化合物的分离度与柱温箱最终温度无显著关系；除 N-亚硝基二苯基胺外，其他亚硝胺类化合物出峰时间及响应强度与柱温箱最终温度无显著关系，而 N-亚硝基二苯基胺的出峰时间随着柱温箱最终温度的提升而变短同时响应强度显著增强。因此，选定柱温箱最终温度为 240℃。

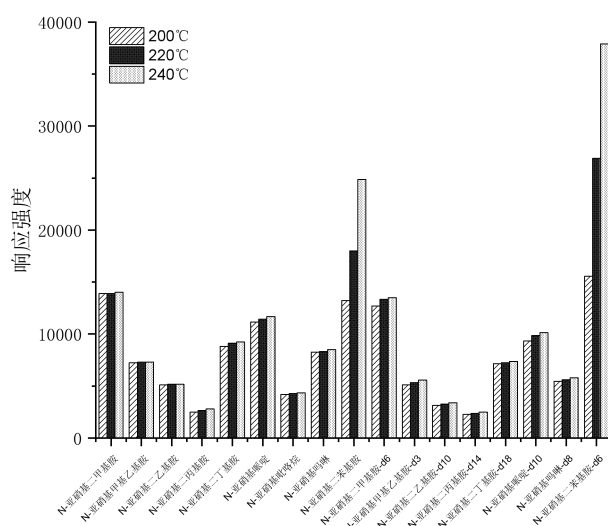


图 11 柱温箱最终温度对亚硝胺类化合物的响应强度影响 (n=3)

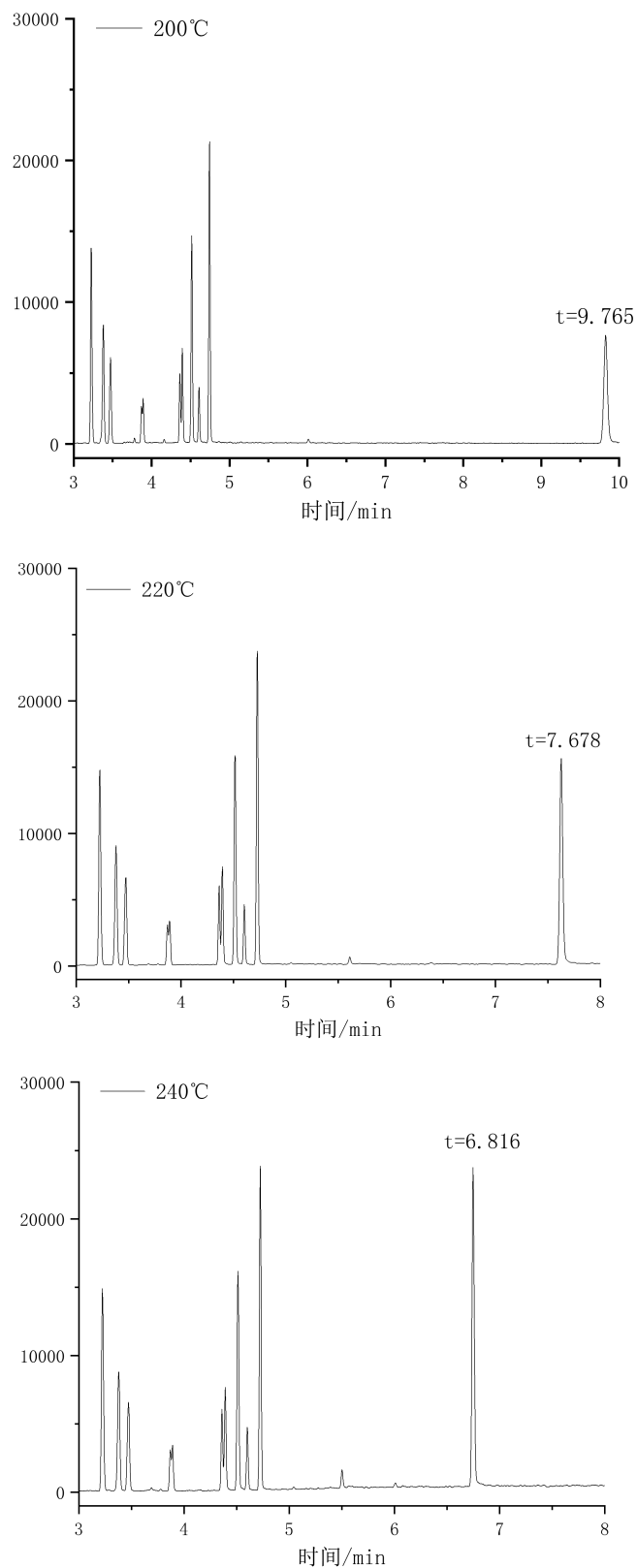


图 12 柱温箱最终温度对亚硝胺类化合物的出峰时间影响 (n=3)

5.6.2 三重四极杆质谱参考条件

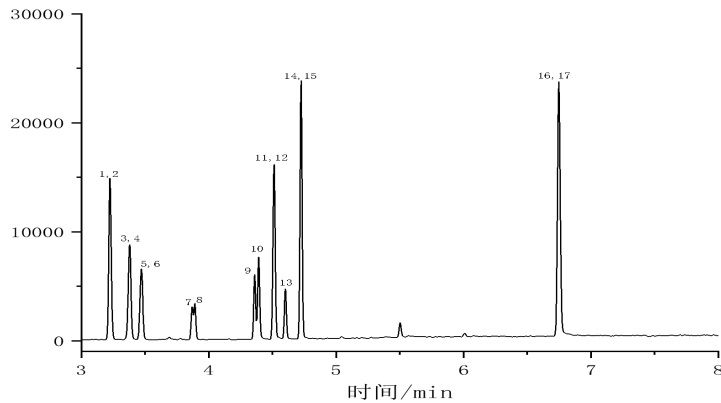
质谱离子源为 EI 源, 电离能量为 70eV, 离子源温度为 230℃。方法采用多重反应监测反应 (MRM), 为使目标化合物响应达到最大, 对主要质谱参数进行优化。配制浓度为 100 μ

g/L 的各目标化合物的标准溶液，首先运行单级质谱全扫描方式，选择丰度高没有干扰的特征离子作为母离子。在获取目标物的母离子后，运行子离子扫描方式，在不同碰撞电压下所得的子离子扫描谱图不同，设定不同碰撞电压运行序列（5 eV、10 eV、15 eV、20 eV、25 eV、30 eV、35 eV、40 eV），通过碰撞电压的优化，使每一个子离子的响应值达到最大。同时从同一个化合物所得的两个子离子中选择响应最大的子离子作为定量离子，另一个作为定性离子。在经过优化后的 MRM 方法中，每一目标化合物有两组一一对应母离子和子离子，其定量离子和定性子离子均有良好的响应值。优化后的主要质谱参数详见表 7。

表7 目标物化合物的多反应监测模式的监测离子质荷比、碰撞电压及定量内标

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-亚硝基吡咯烷	100.0	55.0*	5	N-亚硝基哌啶- d_{10}
		70.0	5	
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	66.0*	10	/
		62.0*	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。				

在优化的仪器参考条件下，9 种亚硝胺和 8 种内标（100 $\mu\text{g/L}$ ）的总离子色谱图 13。



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_{11} ; 8-N-亚硝基二丙基胺; 9-N-亚硝基二丁基胺- d_{16} ; 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_{10} , N-亚硝基二苯基胺

图 13 9 种亚硝胺类化合物和 8 种内标物的全扫描总离子流图

5.6.3 前处理条件优化

(1) 滤膜的选择

选择了 0.45 μm 的三种不同材质滤膜：混合纤维素(CA)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚醚砜。对空白加标样品（加标浓度为 200 ng/L ）进行分析，9 种亚硝胺类化合物的加标回收率（内标法）见图 14。结果发现，选用以上三种滤膜过滤后，9 种亚硝胺类化合物几乎无损失。因此，可选择以上三种滤膜过滤水样。

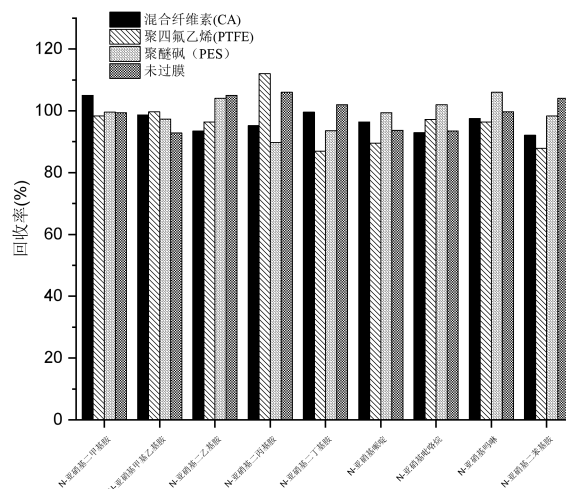


图 14 不同材质滤膜对亚硝胺类化合物回收率的影响 (n=3, 内标法)

(2) 固相色谱柱和萃取溶剂的选择

纯水 500 ml 目标物加标后浓度为 200 ng/L （内标浓度为 200 ng/L ）上固相萃取小柱，分别考察了 Waters- C_{18} (500 $\text{mg}/6\text{ml}$)、Waters Oasis HLB (500 $\text{mg}/6\text{ml}$)、椰子壳活性炭(Coconut

charcoal, CNW (1000 mg/6ml)) 等不同填料固相小柱对亚硝胺类化合物的富集效果。其中 Waters Oasis HLB 填料类型为聚苯乙烯-二乙烯基苯, Waters-C₁₈ 填料类型为十八烷基硅烷键合硅胶。三种不同性质的小柱均采用四种(正己烷、二氯甲烷、甲醇、乙酸乙酯)洗脱液进行洗脱。不同萃取柱的回收率见表 8。结果表明,采用 C₁₈ 柱时,用上述四种溶剂洗脱时无论是外标法还是内标法计算回收率大部分亚硝胺类化合物都为零;采用 HLB 柱时,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-亚硝基哌啶和 N-亚硝基二苯基胺这五种物质的内标法回收率理想,但其他物质回收率均较差。亚硝胺类化合物属于弱碱性化合物,极性较强,常用的 C₁₈ 柱和 HLB 柱对亚硝胺类化合物吸附不完全,致使部分亚硝胺类化合物回收率偏低。而采用椰子壳活性炭柱小柱二氯甲烷洗脱时,9 种亚硝胺类化合物内标法回收效果均较好,均大于 80.0%,同时其外标法的回收率也均较高,而采用其他三种洗脱溶剂时,N-亚硝基二苯基胺回收率均为零。

编制组还考察了三种规格(500 mg/6 ml、1000 mg/6 ml 和 2000 mg/6 ml)的椰子壳活性炭(Coconut charcoal, CNW)固相萃取小柱对亚硝胺类化合物的富集效果。纯水 500 ml 目标物加标后浓度为 360 ng/L (内标浓度为 200 ng/L)上固相萃取小柱,均用二氯甲烷洗脱。不同规格萃取柱的亚硝胺类化合物回收率(外标法)见图 15。结果表明,采用 1000 mg/6 ml 与 2000 mg/6 ml 两种规格的固相萃取柱富集亚硝胺类化合物时,亚硝胺类化合物的回收率无明显差别,但采用 500 mg/6 ml 的固相萃取柱时,亚硝胺类化合物的回收率显著降低。

表 8 不同固相萃取柱对纯水中 9 种亚硝胺类化合物回收率的影响(外标法与内标法)

单位: %

固相萃取柱	化合物	正己烷		二氯甲烷		甲醇		乙酸乙酯	
		外标法	内标法	外标法	内标法	外标法	内标法	外标法	内标法
Waters-C ₁₈ (n=6)	N-亚硝基二甲基胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基甲基乙基胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基二乙基胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基二丙基胺	25.7	119	35.2	117	23.8	119	30.5	114
	N-亚硝基二丁基胺	59.8	112	41.0	112	47.3	109	65.2	98.9
	N-亚硝基哌啶	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基吡咯烷	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基吗啉	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基二苯基胺	66.3	116	32.5	106	47.6	97.4	75.9	109
	N-亚硝基二甲基胺-d ₆	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/
	N-亚硝基甲基乙基胺-d ₅	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/
	N-亚硝基二乙基胺-d ₁₀	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/

固相萃取柱	化合物	正己烷		二氯甲烷		甲醇		乙酸乙酯	
		外标法	内标法	外标法	内标法	外标法	内标法	外标法	内标法
	N-亚硝基二丙基胺-d ₁₄	23.7	/	33.4	/	22.5	/	32.7	/
	N-亚硝基二丁基胺-d ₁₈	56.2	/	37.8	/	43.5	/	67.8	/
	N-亚硝基哌啶-d ₁₀	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/
	N-亚硝基吗啉-d ₈	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/
	N-亚硝基二苯基胺-d ₆	61.2	/	30.2	/	50.2	/	73.2	/
Waters Oasis HLB (n=6)	N-亚硝基二甲基胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基甲基乙基胺	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基二乙基胺	32.1	99.6	35.2	105	34.7	96.3	45.3	112
	N-亚硝基二丙基胺	56.2	106	44.9	106	43.5	101	60.3	102
	N-亚硝基二丁基胺	60.4	114	49.5	112	40.9	95.9	61.2	106
	N-亚硝基哌啶	50.5	95.9	47.1	107	49.2	114	61.9	106
	N-亚硝基吡咯烷	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基吗啉	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基二苯基胺	52.1	94.7	48.3	110	38.9	86.7	77.2	112
	N-亚硝基二甲基胺-d ₆	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/
	N-亚硝基甲基乙基胺-d ₉	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/
	N-亚硝基二乙基胺-d ₁₀	33.2	/	34.2	/	36.7	/	39.9	/
	N-亚硝基二丙基胺-d ₁₄	57.3	/	46.7	/	47.3	/	65.3	/
	N-亚硝基二丁基胺-d ₁₈	56.2	/	45.8	/	41.1	/	58.9	/
	N-亚硝基哌啶-d ₁₀	57.3	/	42.3	/	46.2	/	59.9	/
	N-亚硝基吗啉-d ₈	0.0	/	0.0	/	0.0	/	0.0	/
	N-亚硝基二苯基胺-d ₆	61.2	/	30.2	/	50.2	/	73.2	/
椰子壳活性炭 (n=6)	N-亚硝基二甲基胺	0.0	0.0	46.1	123	19.9	116	30.6	115
	N-亚硝基甲基乙基胺	0.0	0.0	62.2	94.7	33.6	113	54.1	84.2
	N-亚硝基二乙基胺	0.0	0.0	76.3	101	33.4	109	59.2	92.2
	N-亚硝基二丙基胺	11.9	101	79.7	106	26.2	97.1	65.3	102
	N-亚硝基二丁基胺	10.2	86.9	83.9	104	2.2	10.3	68.1	106

固相萃取柱	化合物	正己烷		二氯甲烷		甲醇		乙酸乙酯	
		外标法	内标法	外标法	内标法	外标法	内标法	外标法	内标法
	N-亚硝基哌啶	0.0	0.0	85.8	105	34.7	116	69.1	108
	N-亚硝基吡咯烷	0.0	0.0	93.3	114	34.3	109	72.7	112
	N-亚硝基吗啉	0.0	0.0	84.4	105	32.3	114	76.7	113
	N-亚硝基二苯基胺	0.0	0.0	87.8	109	0.0	0.0	0.0	0.0
	N-亚硝基二甲基胺-d ₆	0.0	/	45.8	/	19.6	/	29.5	/
	N-亚硝基甲基乙基胺-d ₃	0.0	/	65.4	/	35.8	/	58.9	/
	N-亚硝基二乙基胺-d ₁₀	0.0	/	72.3	/	33.8	/	61.7	/
	N-亚硝基二丙基胺-d ₁₄	13.8	/	78.4	/	29.8	/	69.1	/
	N-亚硝基二丁基胺-d ₁₈	11.6	/	80.2	/	30.2	/	62.2	/
	N-亚硝基哌啶-d ₁₀	0.0	/	83.7	/	32.2	/	59.9	/
	N-亚硝基吗啉-d ₈	0.0	/	81.8	/	27.9	/	74.7	/
	N-亚硝基二苯基胺-d ₆	0.0	/	82.9	/	0.0	/	0.0	/

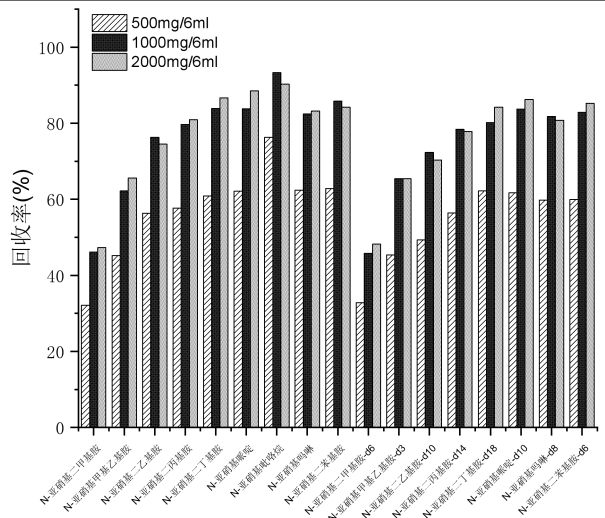


图 15 三种规格（500 mg/6 ml、1000 mg/6 ml 和 2000 mg/6 ml）的椰子壳活性炭固相萃取小柱对亚硝胺类化合物的回收率（n=3，外标法）

综合以上因素考虑最终选择椰子壳活性炭（Coconut charcoal, CNW）（1000 mg/6 ml）作为固相萃取富集小柱，二氯甲烷作为萃取溶剂。

（3）水样 pH 值对固相萃取吸附能力的影响

亚硝胺在通常条件下，不易水解、氧化、转亚甲基等，化学性质比较稳定。本实验中，在 pH 酸性（3-6）、中性（6-8）和碱性（8-11）条件下对浓度为 200 ng/L 的空白加标水样

（内标物 200 ng/L）进行固相萃取，分别分析并计算亚硝胺类化合物回收率（外标法），结果见图 16。结果表明 pH 条件的变化对亚硝胺类化合物回收率无明显影响。

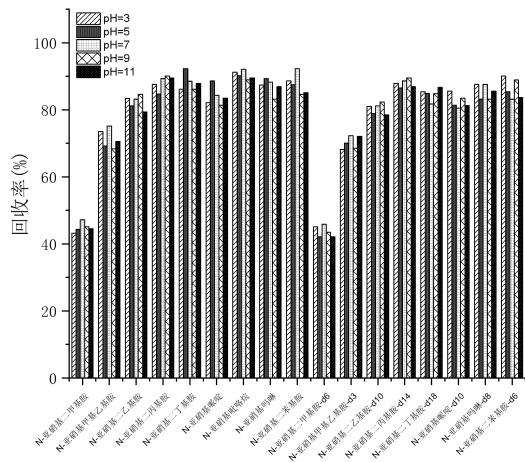


图 16 不同 pH 条件下亚硝胺类化合物的回收率 (n=3, 外标法)

（4）固相萃取淋洗剂选择

实验考察了用 3 ml 体积分数为 5%、10%、20%、30%和 40%不同比例的甲醇-水溶液淋洗杂质时，亚硝胺类化合物的回收率（外标法），见图 17。结果表明，当甲醇的体积分数从 5%升至 20%时，亚硝胺类化合物的响应强度均略有增大，当甲醇-水溶液中甲醇比例超过 20%后所有目标物质均有损失且随着甲醇比例的升高损失也增大，最终选择 20%甲醇-水溶液作为杂质淋洗液。

还考察了 20% (v/v) 甲醇水溶液为淋洗液时，清洗液的体积（0.0 ml、3.0 ml、6.0 ml、9.0 ml）对亚硝胺类化合物回收率（外标法），见图 18。结果表明，当淋洗液体积从 0 ml 增至 3 ml 时，亚硝胺类化合物的回收率均明显提高；从 3 ml 增至 9 ml 时，各化合物的回收率均下降。因此，本方法选择淋洗液的体积为 3 ml。

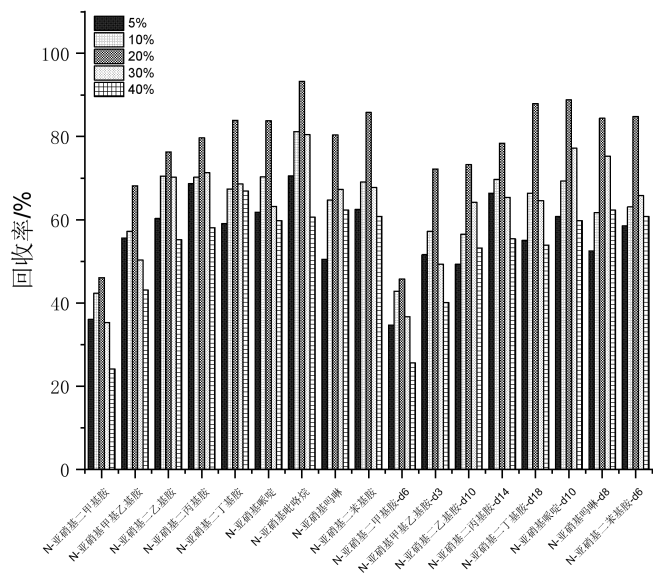


图 17 不同比例甲醇-水体系下亚硝胺类化合物的回收率 (n=3, 外标法)

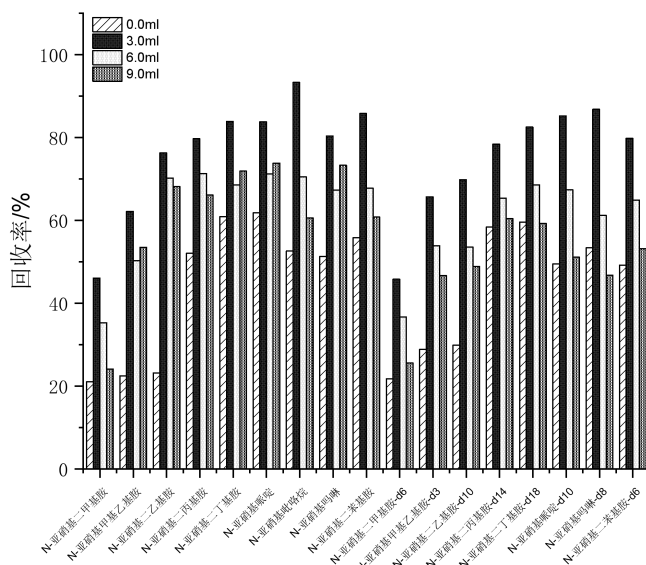


图 18 不同体积 20%甲醇淋洗液下亚硝胺类化合物的回收率 (n=3, 外标法)

(5) 洗脱剂体积的选择

选择合适的洗脱剂体积可以提高目标物的萃取效率, 编制组配制 500 ml 目标物浓度为 200 ng/L 的空白加标水样 (内标物 200 ng/L) 进行固相萃取分析, 分别使用 10.0 ml、15.0 ml、20.0 ml 的二氯甲烷洗脱剂, 考察洗脱剂用量对洗脱效率影响(外标法)。由图 19 可知, 当洗脱剂体积从 10.0 ml 增加至 15.0 ml 时, N-亚硝基二苯基胺回收率显著增加, 其他亚硝胺类化合物回收率变化不明显, 当二氯甲烷增加到 20 ml 时, 亚硝胺类化合物回收率变化不大, 因此选择二氯甲烷洗脱剂体积为 15.0 ml, 洗脱次数为 3 次 (每次 5.0 ml)。

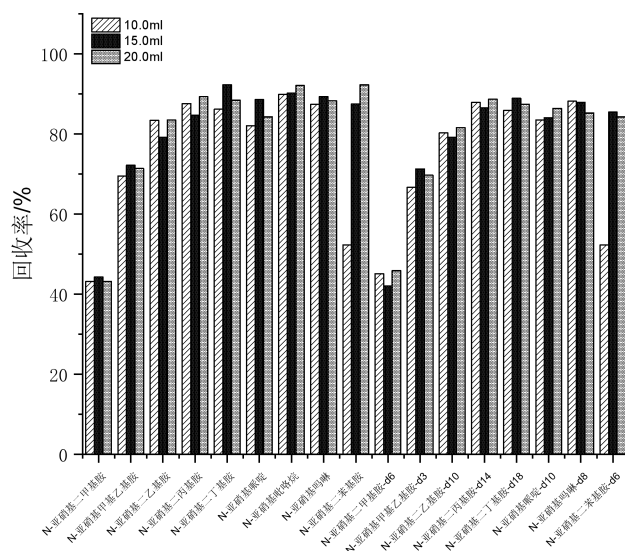


图 19 不同洗脱剂用量对萃取效率的影响 (n=3, 外标法)

(6) 上样流速的选择

对于椰子壳活性炭柱, 上样 500 ml, 空白水中亚硝胺类化合物加标浓度 200 ng/L (内标物 200 ng/L), 研究上样流速分别为 2.0 ml/min、5.0 ml/min、10.0 ml/min 和 15.0 ml/min 时对亚硝胺类化合物的回收率 (外标法) 的影响见图 20。由图 20 可知, 从 2.0 ml/min 增加至

5.0 ml/min 时，各化合物的回收率增加；从 5.0 ml/min 增加至 10.0 ml/min 时，各化合物的回收率基本不变；从 10.0 ml/min 增加至 15.0 ml/min 时，各化合物的回收率稍有下降。亚硝胺类物质具有一定的挥发性，上样速率不宜过慢，故选择 5.0ml/min 至 10.0 ml/min 的上样流速为宜。

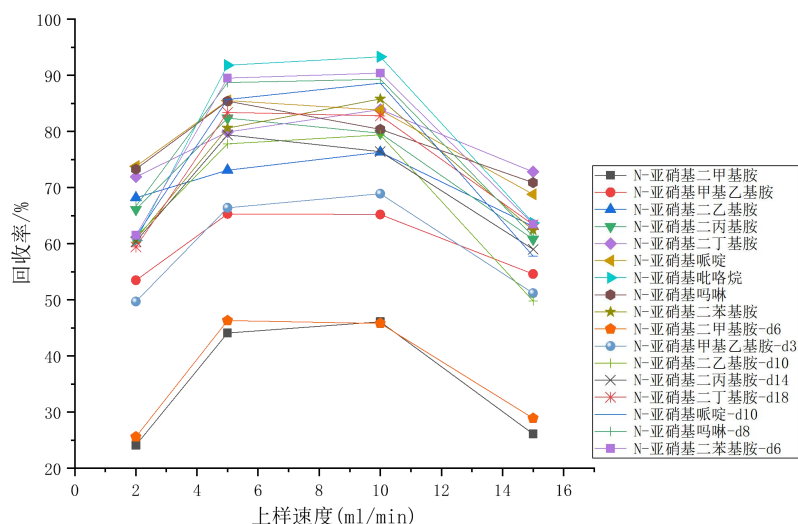


图 20 不同上样流速下亚硝胺类化合物的回收率 (n=3, 外标法)

(7) 洗脱液旋转蒸发真空度的选择

在 30 ml 二氯甲烷溶液中加入 100 ng 亚硝胺类化合物，混匀后于 750 mbar、650 mbar 和 550 mbar 下旋转蒸发浓缩至 1.0 ml 后进样分析，计算亚硝胺类化合物的回收率（外标法）见图 21。结果表明，采用 750mbar 和 650mbar 旋转蒸发时，亚硝胺类化合物的回收率几乎为 100%，但采用 750mbar 时，时间明显增加更多，采用 550mbar 时，N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基甲乙胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二甲胺-d₆、N-亚硝基甲乙胺-d₃ 和 N-亚硝基二乙胺-d₁₀ 回收率只有 80%左右，因此最终选择 650 mbar 作为旋转蒸发的真空度。

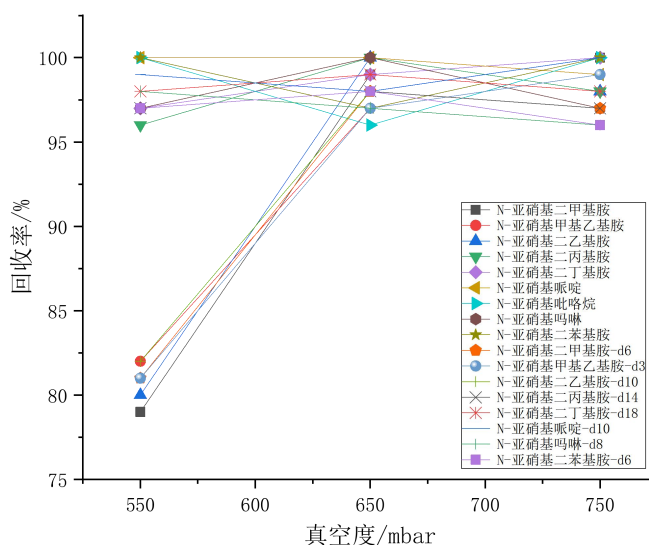


图 21 不同旋转蒸发真空度下亚硝胺类化合物的回收率 (n=3, 外标法)

5.7 校准曲线

移取适量的亚硝胺类化合物标准使用液，用二氯甲烷稀释，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 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L 和 200 µg/L。移取 1.0 ml 标准系列溶液于棕色进样瓶中，加入 10.0 µl 内标使用液，混匀待测。可根据实际工作需要，调整标准系列点的浓度。

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。

表9 9种亚硝胺类化合物的线性范围、标准曲线及相关系数（内标法）

化合物	线性范围（µg/L）	回归方程	相关系数 r
N-亚硝基二甲基胺	2.0-200	$y = 0.854 x + 0.0183$	0.9997
N-亚硝基甲基乙基胺	2.0-200	$y = 2.02 x + 0.0388$	0.9998
N-亚硝基二乙基胺	2.0-200	$y = 1.64 x + 0.0327$	0.9997
N-亚硝基二丙基胺	2.0-200	$y = 0.910 x + 0.0174$	0.9998
N-亚硝基二丁基胺	2.0-200	$y = 3.50 x + 0.0642$	0.9998
N-亚硝基吡咯烷	2.0-200	$y = 3.82 x + 0.0633$	0.9997
N-亚硝基哌啶	2.0-200	$y = 0.931 x + 0.0108$	0.9996
N-亚硝基吗啉	2.0-200	$y = 2.82 x + 0.0616$	0.9998
N-亚硝基二苯基胺	2.0-200	$y = 8.10 x + 0.428$	0.9990

5.8 实验室内检出限和测定下限

根据 HJ 168-2020 空白实验中未检出目标物质的检出限测定方法，采用椰子壳活性炭固相小柱进行固相萃取，以 10.0 ng/L 的水样浓度作为检出限测定浓度，配制 7 份平行水样，经全过程分析，数据结果见表 10。

表10 方法检出限计算结果（n=7）（内标法）

化合物	测定值（ng/L）							平均值（ng/L）	标准偏差（ng/L）	检出限（ng/L）	测定下限（ng/L）
	1	2	3	4	5	6	7				
N-亚硝基二甲基胺	9.91	8.71	10.1	8.92	11.1	10.7	11.2	10.1	0.92	2.9	11.6
N-亚硝基甲基乙基胺	10.4	8.63	10.1	11.1	9.65	9.57	9.15	9.80	0.76	2.4	9.6
N-亚硝基二乙基胺	10.7	9.07	10.9	11.2	9.88	10.9	9.98	10.4	0.70	2.2	8.8
N-亚硝基二丙基胺	9.98	8.89	10.4	11.2	9.88	10.9	9.97	10.2	0.70	2.2	8.8
N-亚硝基二丁基胺	9.58	11.1	11.4	10.1	11.2	11.4	8.37	10.5	1.07	3.4	13.6
N-亚硝基吡咯烷	11.3	10.3	11.5	10.6	9.48	9.87	10.3	10.5	0.67	2.1	8.4

化合物	测定值 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下 限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
N-亚硝基哌啶	11.2	9.11	10.7	11.2	10.2	9.06	10.8	10.3	0.84	2.6	10.4
N-亚硝基吗啉	10.5	8.25	9.03	11.2	9.18	10.8	9.65	9.80	0.99	3.1	12.4
N-亚硝基二苯基胺	9.21	9.13	10.4	10.5	8.60	9.82	9.24	9.56	0.65	2.1	8.4

根据 HJ168 要求：至少有 50%的被分析物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90%的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10%的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。结果显示，有 50%及以上的亚硝胺类化合物样品浓度在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，100%的亚硝胺类化合物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内。因此，本实验室的方法检出限的确定方法及结果满足 HJ 168 要求。

5.9 方法的精密度和正确度

分别用实验用水加标样和实际样品加标进行精密度试验。实验用水、地表水(百花岭水库)、地下水（某地下水监测井）和生活污水（城镇污水处理厂出口）加入亚硝胺化合物的浓度分别为 20.0 ng/L、200 ng/L 和 360 ng/L(见表 11-表 22)，工业废水（某酱菜厂排口水）加标浓度分别为 20 ng/L 和 200 ng/L（见表 23-表 24），每个浓度水平配制 6 份平等样品，计算 6 次测定的平均值、回收率、标准偏差、相对标准偏差。从表 11 至表 12 可以看出，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为 1.1%~11.9%，回收率为 97.2%~115%；从表 13 至表 23 可以看出，不同浓度的实际样品加标水样的相对标准偏差为 0.9%~12.1%，回收率为 77.5%~116%，说明方法的精密度和正确度良好。

表 11 空白基体低浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	21.4	22.1	22.1	20.5	21.2	23.5	21.8	109	1.03	4.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	19.8	23.5	21.2	19.8	22.2	22.4	21.5	108	1.49	6.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.2	22.7	19.7	18.5	21.2	22.4	20.8	104	1.62	7.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	21.2	20.4	19.9	18.6	19.8	21.2	20.2	101	0.98	4.9
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	23.4	23.1	20.4	19.5	18.2	22.5	21.2	106	2.13	10.0
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	22.5	22.1	21.4	17.8	19.9	20.2	20.6	103	1.73	8.4
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	23.4	19.8	22.4	18.9	18.1	22.1	20.8	104	2.14	10.3
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	24.6	18.9	21.3	20.4	24.3	25.6	22.5	112	2.68	11.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	20.1	20.4	22.4	21.1	19.3	23.4	21.1	106	1.53	7.3

表 12 空白基体中浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	210	201	225	227	221	197	214	107	12.7	5.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	186	214	198	213	209	184	201	100	13.4	6.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	188	211	199	189	199	199	198	99.0	8.38	4.2

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	192	187	204	198	187	204	195	97.5	7.84	4.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	221	200	226	186	207	214	209	104	14.6	7.0
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	221	236	235	201	218	224	222	111	12.8	5.8
N-亚硝基哌啶	ND	200	189	226	247	246	251	218	230	115	23.8	10.3
N-亚硝基吗啉	ND	200	199	235	234	228	248	206	225	112	18.7	8.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	210	201	227	182	212	218	208	104	15.5	7.5

表 13 空白基体高浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	384	410	357	387	397	368	384	107	19.1	5.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	368	358	334	398	389	378	371	103	23	6.2
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	341	397	358	357	384	356	366	102	20.8	5.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	357	385	365	364	348	334	359	99.7	17.2	4.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	361	358	387	348	338	357	358	99.4	16.4	4.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	355	347	347	347	354	347	350	97.2	3.89	1.1
N-亚硝基哌啶	ND	360	321	378	354	356	367	328	351	97.5	22.1	6.3

N-亚硝基吗啉	ND	360	378	328	378	387	378	339	365	101	24.6	6.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	385	337	359	365	367	367	363	101	15.6	4.3

表 14 地下水基体低浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	22.7	20.9	20.2	21.5	21	25.8	22.0	110	2.03	9.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	16.3	18.1	19.5	17.8	18.8	15.8	17.7	88.5	1.42	8.0
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.0	20.4	18.7	20.2	21.6	20.2	20.2	101	0.93	4.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	21.2	19.0	18.1	16.6	16.5	21.5	18.8	94.0	2.18	11.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	20.8	16.8	17.7	16.9	17.9	21.1	18.5	92.5	1.92	10.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	20.6	19.0	20.0	20.6	19.6	20.2	20.0	100	0.62	3.1
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	20.3	19.5	21.6	18.9	19.6	20.8	20.1	100	0.98	4.9
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.4	22.4	21.2	20.0	22.6	19.5	21.2	106	1.25	5.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	16.2	17.3	16.4	17.8	16.9	17.2	17.0	85.0	0.60	3.5

表 15 地下水基体中浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	208	210	217	213	207	214	212	106	3.83	1.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	193	181	168	193	182	192	185	92.5	9.91	5.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	186	177	172	183	188	187	182	91.0	6.37	3.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	186	188	176	182	187	180	183	91.5	4.67	2.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	167	178	169	176	172	170	172	86.0	4.24	2.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	196	202	191	200	195	193	196	98.0	4.16	2.1
N-亚硝基哌啶	ND	200	204	210	195	211	217	208	208	104	7.45	3.6
N-亚硝基吗啉	ND	200	201	205	195	202	205	203	202	101	3.71	1.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	177	211	182	202	210	185	194	97.0	15.0	7.7

表 16 地下水基体高浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	379	375	375	378	385	377	378	105	3.71	1.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	384	384	355	345	390	376	372	103	18.1	4.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	354	358	346	345	360	356	353	98.1	6.27	1.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	338	336	335	337	341	343	338	93.9	3.08	0.9

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	291	287	282	306	293	308	294	81.7	10.4	3.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	404	398	399	405	407	409	404	112	4.37	1.1
N-亚硝基哌啶	ND	360	368	369	407	358	400	407	385	107	22.2	5.8
N-亚硝基吗啉	ND	360	407	422	415	410	427	424	418	116	8.07	1.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	323	314	317	303	295	304	309	85.8	10.4	3.4

表 17 地表水基体低浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.1	20.7	20.3	20	19.5	21.2	20.3	102	0.59	2.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	18.3	21.8	19.0	17.9	22.6	21.2	20.1	100	1.98	9.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.5	20.0	21.0	22.9	23.8	22.0	21.7	108	1.47	6.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	19.7	18.7	18.4	18.6	21.8	20.7	19.6	98.0	1.36	6.9
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	18.9	21.4	22.5	21.5	24.2	25.4	22.3	112	2.29	10.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	18.2	19.8	21.4	22.4	23.4	20.5	21.0	105	1.87	8.9
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.3	18.2	20.3	19.9	20.2	20.8	19.8	99.0	0.92	4.6
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.8	19.4	20.2	22.5	18.1	21.2	20.0	110	1.62	8.1

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	18.6	17.2	17.2	19.5	19.3	19.0	18.5	92.5	1.03	5.6

表 18 地表水基体中浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	205	201	238	232	242	236	226	113	17.9	7.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	175	203	182	222	204	210	199	99.5	17.6	8.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	171	201	207	205	193	198	196	98.0	13.2	6.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	185	187	206	204	207	210	200	100	10.9	5.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	186	200	197	164	202	190	190	95.0	14.0	7.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	192	224	230	229	236	236	224	112	16.6	7.4
N-亚硝基哌啶	ND	200	185	215	208	182	178	209	196	98.0	16.2	8.3
N-亚硝基吗啉	ND	200	187	244	221	239	243	241	229	114	22.3	9.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	210	209	184	174	197	183	193	96.5	14.8	7.7

表 19 地表水基体高浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	403	404	391	399	407	402	401	111	5.55	1.4

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	330	350	306	298	318	324	321	89.2	18.4	5.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	344	333	331	320	333	336	333	92.5	7.78	2.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	335	334	338	344	331	331	336	93.3	4.93	1.5
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	332	344	337	357	342	340	342	95.0	8.45	2.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	357	353	362	355	366	356	358	99.4	4.93	1.4
N-亚硝基哌啶	ND	360	373	381	370	369	386	384	377	105	7.41	2.0
N-亚硝基吗啉	ND	360	352	368	351	330	372	367	357	99.2	15.7	4.4
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	332	365	342	379	374	355	358	99.4	18.4	5.1

表 20 生活污水基体低浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.2	21.6	19.1	22.0	20.6	20.8	20.7	104	1.03	5.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	21.2	21.5	16.9	22.1	22.6	22.9	21.2	106	2.20	10.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	17.8	15.9	16.8	17.7	20.2	18.6	17.8	89.0	1.48	8.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.2	18.8	21.7	18.8	18.5	17.4	18.9	94.5	1.47	7.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	17.2	17.3	20.9	18.4	17.8	19.2	18.5	92.5	1.41	7.6

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	18.8	18.7	18.6	19.6	18.5	18.7	18.8	94.0	0.40	2.1
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	23.8	21.5	19.6	22.6	22.8	23.1	22.2	111	1.49	6.7
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.3	21.7	15.3	20.0	20.0	21.6	20.0	100	2.42	12.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	15.9	17.2	17.8	19.6	17.2	17.6	17.6	88.0	1.2	6.8

表 21 生活污水基体中浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	199	209	189	201	188	202	198	99.0	8.10	4.1
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	185	197	186	183	179	188	186	93.0	6.06	3.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	217	239	226	245	241	229	233	116	10.6	4.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	226	211	211	221	214	214	216	108	6.05	2.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	231	204	195	204	194	205	206	103	13.4	6.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	231	228	230	237	229	217	229	114	6.53	2.9
N-亚硝基哌啶	ND	200	211	174	200	182	196	201	194	97.0	13.6	7.0
N-亚硝基吗啉	ND	200	208	211	178	182	201	181	194	97.0	14.8	7.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	176	200	216	180	197	224	199	99.5	19.0	9.5

表 22 生活污水基体高浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度(ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	365	354	341	365	375	354	359	99.7	11.8	3.3
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	358	324	356	345	376	376	356	98.9	19.7	5.5
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	354	334	378	334	354	335	348	96.7	17.5	5.0
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	324	332	369	368	357	367	353	98.1	19.9	5.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	307	345	351	367	325	364	343	95.3	23.3	6.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	413	356	372	411	387	365	384	107	24.0	6.2
N-亚硝基哌啶	ND	360	276	337	299	296	301	278	298	82.8	22.0	7.4
N-亚硝基吗啉	ND	360	316	351	305	311	348	322	326	90.6	19.4	6.0
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	326	300	317	303	348	301	316	87.8	18.8	5.9

表 23 工业废水基体低浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	38.8	20.0	64.0	62.4	62.8	54.3	53.2	61.9	59.8	105	4.72	7.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	16.9	15.2	15.1	16.3	17.2	15.9	16.1	80.5	0.86	5.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	15.3	16.2	17.3	16.9	17.8	15.7	16.5	82.5	1.44	6.6

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	21.2	19.9	21.1	20.2	19.8	20.3	20.4	102	0.6	2.9
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	24.3	22.9	23.9	21.8	22.6	21.6	22.8	114	1.09	4.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.7	21.6	21.9	20.8	22.4	20.5	21.5	108	0.71	3.3
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	17.2	18.4	19.2	20.3	20.7	22.5	19.7	98.5	1.89	9.6
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	15.8	15.1	16.5	17.1	17.4	18.8	16.8	84.0	1.3	7.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	22.9	23.5	21.4	20.3	19.9	22.3	21.7	108	1.44	6.6

表 24 工业废水基体中浓度加标测定精密度和正确度数据 (n=6) (内标法)

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	156	200	342	338	342	330	364	376	349	96.5	17.5	5.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	164	154	154	178	152	162	161	80.5	9.77	6.1
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	150	158	138	160	164	158	155	77.5	9.35	6.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	192	198	178	202	196	224	198	99.0	15.0	7.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	220	218	200	198	182	178	199	99.5	17.5	8.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	198	202	224	184	224	214	208	104	15.9	7.6
N-亚硝基哌啶	ND	200	162	180	186	208	220	210	194	97.0	22.0	11.3

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收 率%	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基吗啉	ND	200	166	180	182	158	190	176	175	87.5	17.2	9.8
N-亚硝基二苯基胺	168	200	380	382	402	358	364	396	380	108	17.2	4.5

5.10 结果计算与表示

5.10.1 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。

5.10.2 定量分析

样品中各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, μg/L;
- V₁——试样体积, ml;
- V——取样体积, ml;
- D——样品稀释倍数。

5.10.3 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。

5.11 质量控制与保证

5.11.1 校准曲线

经 6 家实验室验证,本方法测定水质中亚硝胺类化合物时,在 2.0 μg/L~200 μg/L 的浓度范围内,目标物的工作曲线相关系数均≥0.995。

表 25 各验证实验室工作曲线相关系数

实验室	1	2	3	4	5	6
N-亚硝基二甲基胺	0.9982	0.9982	0.9991	0.9981	0.9966	0.9989
N-亚硝基甲基乙基胺	0.9971	0.9993	0.9992	0.9976	0.9975	0.9982
N-亚硝基二乙基胺	0.9977	0.9989	0.9987	0.9999	0.9974	0.9981
N-亚硝基二丙基胺	0.9985	0.9989	0.9994	0.9996	0.9976	0.9985
N-亚硝基二丁基胺	0.9993	0.9989	0.9981	0.9995	0.9993	0.9986
N-亚硝基吡咯烷	0.9988	0.9992	0.9998	0.9964	0.9996	0.9987
N-亚硝基哌啶	0.9988	0.9981	0.9981	0.9979	0.9983	0.9985
N-亚硝基吗啉	0.9978	0.9989	0.9988	0.9993	0.9994	0.9969
N-亚硝基二苯基胺	0.9992	0.9974	0.9986	0.9989	0.9979	0.9985
N-亚硝基二甲基胺	0.9992	0.9988	0.9992	0.9997	0.9996	0.9993

5.11.2 校准核查

初始校准:初次使用仪器,或在仪器维修、更换色谱柱或校准不合格时,须重新建立工作曲线。

校准：每分析 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）进行一次工作曲线的中间浓度点校准，校准点测定值的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应重新建立工作曲线。

5.11.3 空白

经 6 家实验室验证，在试样分析过程中未发现异常空白干扰问题，且空白测定结果均低于方法检出限。

5.11.4 平行样测定

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少分析一个平行样。本标准通过六家实验室验证，在本标准制订研究和 6 家实验室验证的数据统计中显示，9 种亚硝胺类化合物的实验室内相对标准偏差范围 $0.9\% \sim 12.1\%$ ，以同一浓度多次测定的最大值和最小值计算平行样的相对偏差，结果显示相对偏差在 $0.9\% \sim 17.3\%$ 之间，因此文本中规定平行样的相对偏差应 $\leq 20\%$ 。

5.11.5 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个基体加标样。本标准通过六家实验室验证；在本标准制订研究和 6 家实验室验证的数据统计中显示：对地表水、地下水、生活污水、工业废水 4 种样品进行亚硝胺类化合物加标量为 20.0 ng/L 、 200 ng/L 和 360 ng/L ，实验室内加标回收率范围为 $77.5\% \sim 117\%$ ，实验室间平均加标回收率范围为 $89.1\% \sim 110\%$ ，加标回收率最终值： $91.1\% \pm 12.6\% \sim 108\% \pm 10.8\%$ 。确定最终实际样品的加标回收率范围为 $70\% \sim 120\%$ 。

6. 方法验证方案

6.1 方法验证实验室和人员情况

标准编制组选取了有资质方法验证单位湖北省环境监测中心站、海口市环境保护监测站、海口海关技术中心、海南大学分析测试中心、海口市疾病预防控制中心、中国热带农业科学院分析测试中心等六家实验室进行了方法验证。参与方法验证的实验室及其人员的基本情况见表 26。参加验证的实验室及其仪器使用情况，见表 27。

表 26 参与验证单位及其人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析工作 年限(年)
1	湖北省环境监测中心站	吴昊	女	34	工程师	分析化学	9
		唐琛	男	33	工程师	环境工程	8
2	海口市环境保护监测站	孙蕊芬	女	38	科长	生态学	11
		刘颖雄	女	33	副科长	分析化学	6
3	海口海关技术中心	王朝政	男	37	高级工程师	工业催化	7
		陈艺玮	男	31	工程师	材料科学与工程	7
4	海南大学分析测试中心	赵振东	男	42	教师/高级实验师	化学	18
		周雪晴	女	41	教师/正高级实验师	化学	16
		谢艳丽	女	47	教师/高级实验师	化学	18
5	海口市疾病预	叶专	女	51	科员/副高	化学工程	29

编号	单位	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析工作 年限(年)
	防控制中心	关清	女	36	副科长/副高	卫生检验	13
6	中国热带农业 科学院分析测 试中心	韩丙军	男	41	研究员	环境科学	17
		何燕	女	31	助理实验师	药学	7

表 27 参与验证单位仪器情况登记表

编号	单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能情况
1	湖北省环境 监测中心站	气相色谱-三重四极杆 质谱仪	布鲁克, Scion-MS-451GC	GTQA1206F1 5	性能良好
		固相萃取仪器	SUPELCO Visiprep 24 DL	—	
2	海口市环境 保护监测站	气相色谱-三重四极杆 质谱仪	GCMS-TQ8040 NX	O21755600089 AE	性能良好
		固相萃取仪器	E9000	E9000SK-0000 0013	
3	海口海关技 术中心	气相色谱-三重四极杆 质谱仪	安捷伦 7890A-7000A	CN-10943106- US93940259	性能良好
		固相萃取仪器	睿科 Fotector Plus	112160278	
4	海南大学分 析测试中心	气相色谱-三重四极杆 质谱仪	7000B/7000	CM13343067	性能良好
		固相萃取仪器	Rapid trace	RT0513N7294	
5	海口市疾病 预防控制中 心	气相色谱-三重四极杆 质谱仪	GCMS-TQ8050NX	O21766000673 AE	性能良好
		固相萃取仪器	Thermal AT280	13120165	
6	中国热带农 业科学院分 析测试中心	气相色谱-三重四极杆 质谱仪	TSQ 9000	717101151	性能良好
		固相萃取仪器	ASE-16	ASE0020013	

6.2 方法验证方案

6.2.1 标准曲线的建立

用二氯甲烷溶液配制亚硝胺类化合物的标准溶液,标准溶液根据仪器响应情况至少选择 5 个浓度点,参考浓度点为: 2.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100 µg/L 和 200 µg/L (可根据样品实际浓度进行调整),采用内标法定量,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。校准曲线的相关系数 ≥ 0.995 。

6.2.2 方法检出限及定量下限

按照 HJ 168-2020 规定方法检出限: $MDL=3.143s$ (s 为重复测定 7 次的标准偏差),对估计检出限 3~5 倍的 7 个空白加标样品(经过样品前处理过程)进行测定,计算方法检出限。

配制浓度为 10.0 ng/L 空白加标样 500 ml 共 7 份,按照《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》(标准文本)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,计算 $n=7$ 次平行测定的标准偏差,按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限:

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中：MDL 为方法检出限；

n 为样品的平行测定次数（7 次）；

t 自由度为 6，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S 为 7 次平行测定的标准偏差。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）规定，以 4 倍方法检出限为方法定量下限。

6.2.3 方法精密度和正确度

精密度和正确度分别采用空白样品、地表水、地下水、生活污水和工业废水样品进行加标实验，具体要求实验内容见表 27。平行样测定结果间的相对标准偏差（RSD）用于判定方法精密度、样品的加标回收率数据用于判定方法的正确度。空白水、地表水、地下水和生活污水样品采用实验室实际水样进行测试，工业废水样品为含有亚硝胺类化合物的实际样品，由编制组统一提供，由于验证单位均在省内废水样品到达各验证单位的时间基本一致，验证实验做到了统一样品，通过样品及样品加标回收率数据，较能反映该方法的正确度和精密度。同时编制组还规定低、中、高浓度的添加亚硝胺类化合物浓度，如表 28。

表 28 方法检出限、精密度和正确度实验样品信息一览表

样品类型	样品来源	目标物含量（ng/L）		
		低	中	高
实验空白用水	各实验室制备	20.0（n=6）	200（n=6）	360（n=6）
地下水	各实验室实际地下水样品	20.0（n=6）	200（n=6）	360（n=6）
地表水	各实验室实际地表水样品	20.0（n=6）	200（n=6）	360（n=6）
生活污水	某污水处理站出水口样品	20.0（n=6）	200（n=6）	360（n=6）
工业废水	某酱菜厂处理站出口废水样品	20.0（n=6）	200（n=6）	—

注：1.n 为样品个数；2.“—”表示不作测定。

6.3 方法验证过程

（1）本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。检出限选取六家实验室测定结果中的最大值。

（2）精密度结果：

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 3.2ng/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。

(3) 正确度结果：

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%。

7. 参考文献

- [1] 赵 博,邓美林,杨小珊等.分散固相萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定动物源性食品中 9 种 N-亚硝胺类化合物[J].色谱,2016,34 (10):998-1004.

- [2] Weinberg H S,Krasner S W,Richardson S D,et al.The Occurrence of Disinfection By-Products (DBPs) of Health Concern in Drinking Water: Results of a Nationwide DBP Occurrence Study. EPA/600/R02/068,USEPA,2002.
- [3] U.S.Environmental Protection Agency.Unregulated Contaminant Monitoring Rule2[S]. Washington DC,USA,2008.
- [4] U.S.Environmental Protection Agency. Contaminant Candidate List 3[S]. Washington DC,USA, 2010.
- [5] 马俪珍,南庆贤,方长法.N-亚硝胺类化合物与食品安全性[J].农产品加工(学刊).2005, 12:8-14.
- [6] Bridgman P W.The coagulation of albumen by pressure[J].Journal of Biological Chemistry,1914 , 19:511-512.
- [7] Cheftel J C, DULIOLI J.Effects of high pressure on meat: a review[J]. Meat Science, 1997, 46(3): 211-236.
- [8] GB 2762-2017.食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].2017.
- [9] Mari Asami;Masami Oya;K.Kosaka A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan.Sci.Total Environ.2010,407:3540-3545.
- [10] Barrett S, Hwang C, Guo YC, Andrews SA, Valentine R. Occurrence of NDMA in drinking water: North American survey, 2001—2003. Proceedings of American Water Works Association annual conference and exhibition, Anaheim, CA; 2003. June, CD ROM
- [11] Suez Environment.Internal report.2007.
- [12] Planas,C.;Palacios,O.;Ventura,F.;Rivera,J.;Caixach,J.nalysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS-Occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant, and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent. Talanta.2008,76,(4):906-913.
- [13] Krauss,M.,Hollender,J.Analysis of nitrosamines in wastewater:Exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer.Anal.Chem. 2008,80,(3):834-842.
- [14] 林华影,林 侃,陈敏红,等.生活饮用水中 N-亚硝胺类化合物污染状况与健康风险评估[J].河南预防医学杂志,2022,33 (10):748-752.
- [15] 李登昆,陈春静,刘祥萍,等.生三重四极杆固相萃取-气相色谱三重四极杆质谱法同时测定生活饮用水中 10 种 N-亚硝胺[J].环境与职业医学,2022,39 (08):924-930+936.
- [16] FILHO PJS,RIOS A,VALCARCEL M,et al.Development of a new method for the determination of nitrosamines bymicellar electrokinetic capillary chromatography[J].Water Research,2003,37:3837-3842.
- [17] California Department of Public Health (2008).NDMA and other nitrosamines-Drinking water-issues[EB/OL].[2011-9-15].<http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinkingwater/pages/NDMA.aspx>.

- [18] Planas C,Palacios O,Ventura F,et al.Analysis of nitrosamines in water by automated SPE and isotope dilution GC/HRMS-Occurrence in the different steps of a drinking water treatment plant,and in chlorinated samples from a reservoir and a sewage treatment plant effluent[J].Talanta,2008,76(4): 906-913.
- [19] Technical support document for Ontario drinking water standards objectives and guideline : PISS4449e01[R]. Ontario: Ministry of the Environment, 2003: 9.
- [20] Government of Ontario. Safe drinking water act[S]. Ontario Regulation 169/03,Schedule 2, 2002. Australian drinking water guidelines 6:National water quality management strategy [version 2.0 updated December 2013](2013)[J].sexual health,2015.
- [21] 王晓昌.新修订的日本生活饮用水水质标准[J].给水排水,1994,000(003):16.
- [22] USEPA METHOD 607.Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial Wastewater[S].
- [23] USEPA METHOD 521.Determination of Nitrosamines in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Capillary Column Gas Chromatography with Large Volume Injection and Chemical Ionization Tandem Mass Spectrometry (MS/MS)[S].
- [24] USEPA METHOD 8070A.Nitrosamines by gas chromatography [S]
- [25] ASTM D8456-22.Standard test method for determination of nitrosamines in water by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) [S]
- [26] Mei-Ping L I ,Rong L I,Zhi-Juan W,et al. Determination of 16 Kinds of N-Nitrosamines in Water by Gas Chromatography-Quadrupole-Orbitrap High Resolution Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2019.
- [27] HJ 809-2016.水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法[S].2016.
- [28] GB/T 23228-2008.卷烟 主流烟气总粒相物中烟草特有 N-亚硝胺的测定 气相色谱-热能分析联用法[S].2008.
- [29] GB/T 28971-2012.卷烟 侧流烟气中烟草特有 N-亚硝胺的测定 气相色谱-热能分析法[S].2012
- [30] GB/T 29669-2013.化妆品中 N-亚硝基二甲基胺等 10 中挥发性亚硝胺的测定 气相色谱-质谱/质谱法[S].2013.
- [31] GB/T 30917-2014.天然乳胶橡胶避孕套中可迁移亚硝胺的测定[S].2014.
- [32] GB/T 5009.26-2016.食品中 N-亚硝胺类化合物的测定[S].2016.
- [33] GB/T 39183-2020.消费品中亚硝胺迁移量测定 气相色谱-三重四极杆质谱法[S].2020.
- [34] SN/T 3838-2014.进出口安全套中亚硝胺和亚硝基化合物的测定 质谱法[S].2014.
- [35] SN/T 4451-2016.婴儿奶嘴中迁移的 N-亚硝胺含量测定方法 气相色谱-质谱法[S].2016.
- [36] YC/T 184-2004. 烟草及烟草制品烟草特有 N-亚硝胺的测定[S].2004.
- [37] SN/T 4773-2017玩具材料中 N-亚硝胺和 N-亚硝基化合物迁移量的测定高效液相色谱-三重四极杆质谱法[S].2017.
- [38] 何书海,曹小聪,李腾崖,等. 全自动固相萃取-气相色谱-三重四极杆质谱法测定水质中 N-亚硝胺类化合物[J]. 环境化学,2019,38(5):1197-1200.

- [39] 沈朝烨,蔡宏铨,裴赛峰,等.水中9种亚硝胺类化合物的固相萃取-气相色谱质谱联用测定方法[J].环境与职业医学,2019,36(11):1060-1065.
- [40] ZHAO Y Y,BOYD J,HRUDEY S E,et al. Characterization of new nitrosamines in drinking water using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J].Environmental Science & Technology,2006,40(24):7636-7641.
- [41] Wenwen Chen,Xiaoshui Li,Huangfang Huang,et al.Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry with electron ionization for determination of N-nitrosamines in environmental water[J].Chemosphere,2017,(168):1400-1410.
- [42] 范文哲,姜 遥,黄正根等.固相萃取联用液相色谱-三重四极杆质谱测定饮用水中的亚硝胺类物质[J].西北师范大学学报(自然科学版),2019,55(1):73-78.
- [43] 陈祖辉.氮磷检测器气相色谱法测定水中痕量N-亚硝胺[J]. 分析化学,1981(6):7-11.
- [44] 陆 荫,黄 维,付 宁,等. 液液萃取-气相色谱法测定水中的亚硝胺条件实验[J]. 甘肃科技,2014,(21):29-32.
- [45] Jurado S, Ballesteros E, Gallego M. Comparison of the sensitivities of seven N-nitrosamines in pre-screened waters using an automated preconcentration system and gas chromatography with different detectors[J]. J Chromatogr A, 2007, 1154: 66-73.
- [46] CHA W, FOX P, NALINAKUMARI B. High-performance liquid chromatography with fluorescence detection for aqueous analysis of nanogram-level N-nitrosodimethylamine[J]. Anal Chim Acta, 2006, 566: 109-116.
- [47] 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.
- [48] Raksit A, Johri S. Determination of N-Nitrosodimethylamine in Environmental Aqueous Sample by Isotope-dilution GC/MS-SIM[J]. Journal of AOAC International, 2001, 84(5): 1413-1419.
- [49] 张光友,彭清涛,徐文国,等.气相色谱-质谱法测定含偏二甲肼污水中N-亚硝基二甲胺[J]. 理化检验-化学分册,2008(1):12-14+16.
- [50] 聂 丽.固相萃取气相色谱/质谱法测定饮用水中N-亚硝胺类消毒副产物的方法研究[D].武汉:华中科技大学,2015.
- [51] 许渝谨.固相萃取-气相色谱-正化学离子源质谱法检测水中9种亚硝胺类消毒副产物[D].青岛:青岛理工大学,2012.
- [52] Charrois J W, Arend M W, Froese K L, et al. Detecting N-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 835-841.
- [53] Plum L M H, Reillard M. Photochemical attenuation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) and other nitrosamines in surface water[J]. Environment Science and Technology, 2007, 41(17): 6170-6176.
- [54] HJ 168-2020.环境监测分析方法标准制定技术导则[S].2020.

- [55] HJ/T 91.1-2019.污水监测技术规范[S].2019.
- [56] HJ/T 91.2-2022.地表水环境质量监测技术规范[S].2022.
- [57] HJ/T 164-2020.地下水环境监测技术规范[S].2020.

附一

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：海南省环境监测中心站

验证单位：湖北省环境监测中心站、海口市环境保护监测站、海口海关技术中心、海南大学分析测试中心、海口市疾病预防控制中心、中国热带农业科学院分析测试

项目负责人及职称：张鸣珊（高级工程师）

通讯地址：海南省海口市白驹大道 98 号 电话：0898-66711210

报告编写人及职称：张鸣珊（高级工程师）

报告日期：2023 年 03 月 06 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织六家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。

1 原始测试数据

本方法的 6 家验证实验室依次为：1-湖北省环境监测中心站、2-海口市环境保护监测站、3-海口海关技术中心、4-海南大学分析测试中心、5-海口市疾病预防控制中心、6-中国热带农业科学院分析测试。对《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》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄 (岁)	职务/职称	所学专业	从事分析工 作年限 (年)
1	湖北省环境监测中心站	吴昊	女	34	工程师	分析化学	9
		唐琛	男	33	工程师	环境工程	8
2	海口市环境保护监测站	孙蕊芬	女	38	科长	生态学	11
		刘颖雄	女	33	副科长	分析化学	6
3	海口海关技术中心	王朝政	男	37	高级工程师	工业催化	7
		陈艺玮	男	31	工程师	材料科学与工程	7
4	海南大学分析测试中心	赵振东	男	42	教师/高级实验师	化学	18
		周雪晴	女	41	教师/正高级实验师	化学	16
		谢艳丽	女	47	教师/高级实验师	化学	18
5	海口市疾病预防控制中心	叶专	女	51	科员/副高	化学工程	29
		关清	女	36	副科长/副高	卫生检验	13
6	中国热带农业科学院分析测试中心	韩丙军	男	41	研究员	环境科学	17
		何燕	女	31	助理实验师	药学	7

附表 2 参加验证单位仪器情况登记表

编号	单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能情况
1	湖北省环境监测中心站	气相色谱-三重四极杆质谱仪	布鲁克, Scion-MS-451GC	GTQA1206F15	性能良好
		固相萃取仪器	SUPELCO Visiprep 24 DL	—	
2	海口市环境保护监测站	气相色谱-三重四极杆质谱仪	GCMS-TQ8040 NX	O21755600089AE	性能良好
		固相萃取仪器	E9000	E9000SK-00000013	

3	海口海关技术中心	气相色谱-三重四极杆质谱仪	安捷伦 7890A-7000A	CN-10943106-US93940259	性能良好
		固相萃取仪器	睿科 Fotector Plus	112160278	
4	海南大学分析测试中心	气相色谱-三重四极杆质谱仪	7000B/7000	CM13343067	性能良好
		固相萃取仪器	Rapid trace	RT0513N7294	
5	海口市疾病预防控制中心	气相色谱-三重四极杆质谱仪	GCMS-TQ8050NX	O21766000673 AE	性能良好
		固相萃取仪器	Thermal AT280	13120165	
6	中国热带农业科学院分析测试中心	气相色谱-三重四极杆质谱仪	TSQ 9000	717101151	性能良好
		固相萃取仪器	ASE-16	ASE0020013	

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
甲醇	Fisher, 色谱纯	/	湖北省环境监测中心站
二氯甲烷	Fisher, 色谱纯	/	
硫代硫酸钠	天津大茂化学试剂有限公司, 分析纯	/	
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	在马弗炉中 400℃ 下烘烤 4 h	
甲醇	霍尼韦尔, 色谱纯	/	海口市环境保护监测站
二氯甲烷	霍尼韦尔, 色谱纯	/	
硫代硫酸钠	西陇科学股份有限公司, 分析纯	/	
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	在马弗炉中 400℃ 下烘烤 4 h	
甲醇	霍尼韦尔, 色谱纯	/	海口海关技术中心
二氯甲烷	霍尼韦尔, 色谱纯	/	
硫代硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
无水硫酸钠	西陇科学股份有限公司, 分析纯	在马弗炉中 400℃ 下烘烤 4 h	
甲醇	上海安谱实验科技股份有限公司, 色谱纯	/	海南大学分析测试中心
二氯甲烷	上海安谱实验科技股份有限公司, 色谱纯	/	
硫代硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	
无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	在马弗炉中 400℃ 下烘烤 4 h	
甲醇	西陇科学股份有限公司, 优级纯	/	海口市疾病预防控制中心
二氯甲烷	西陇科学股份有限公司, 优级纯	/	
硫代硫酸钠	西陇科学股份有限公司, 分析纯	/	
无水硫酸钠	西陇科学股份有限公司, 分析纯	在马弗炉中 400℃ 下烘烤 4 h	
甲醇	科密欧化学试剂有限公司, 色谱纯	/	中国热带农业科学院分析测试中心
二氯甲烷	科密欧化学试剂有限公司, 色谱纯	/	
硫代硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司, 分析纯	/	

无水硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	在马弗炉中 400℃下烘烤 4 h	
-------	------------------	----------------------	--

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

上样 500 ml，附表 4-附表 9 为 6 家实验室对《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》中目标化合物检出限的原始测试数据。

附表 4 方法检出限测试原始数据表

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	测定值 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
N-亚硝基二甲基胺	10.1	9.78	11.1	9.01	10.1	8.24	10.3	9.80	0.86	2.7	10.8
N-亚硝基甲基乙基胺	11.3	9.90	9.12	11.7	9.81	8.07	9.5	9.91	1.15	3.6	14.4
N-亚硝基二乙基胺	10.1	10.8	9.90	10.0	8.56	7.98	10.2	9.65	0.93	2.9	11.6
N-亚硝基二丙基胺	10.7	10.4	10.1	9.55	11.1	8.03	9.55	9.92	0.93	2.9	11.6
N-亚硝基二丁基胺	10.4	10.1	9.11	11.4	9.04	11.6	9.39	10.1	0.97	3.1	12.4
N-亚硝基哌啶	9.26	11.4	10.1	9.55	10.3	11.1	9.02	10.1	0.84	2.6	10.4
N-亚硝基吡咯烷	10.1	11.0	10.2	9.23	10.2	10.5	8.11	9.91	0.88	2.8	11.2
N-亚硝基吗啉	11.2	9.74	11.2	10.2	8.96	10.6	9.44	10.2	0.80	2.5	10.0
N-亚硝基二苯基胺	8.93	9.25	10.7	8.80	9.06	10.0	9.07	9.40	0.64	2.1	8.4

附表 5 方法检出限测试原始数据表

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	测定值 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
N-亚硝基二甲基胺	10.6	10.4	9.22	11.3	9.26	9.01	9.02	9.83	0.85	2.7	10.8
N-亚硝基甲基乙基胺	9.78	10.1	8.82	11.4	10.4	10.1	8.06	9.81	1.01	3.2	12.8
N-亚硝基二乙基胺	9.13	10.5	10.2	10.8	11.4	8.21	11.1	10.2	1.06	3.3	13.2
N-亚硝基二丙基胺	9.83	11.5	8.63	10.7	11.0	9.83	11.1	10.4	0.92	2.9	11.6
N-亚硝基二丁基胺	9.66	10.2	11.1	9.26	10.6	11.2	9.04	10.2	0.80	2.5	10.0
N-亚硝基哌啶	10.8	10.9	10.6	9.43	8.02	10.0	11.2	10.1	1.03	3.2	12.8
N-亚硝基吡咯烷	10.9	10.5	10.5	8.27	11.3	10.6	10.8	10.4	0.91	2.9	11.6
N-亚硝基吗啉	9.71	9.20	11.2	11.3	10.3	8.39	11.0	10.2	1.03	3.2	12.8
N-亚硝基二苯基胺	9.22	9.22	10.9	8.78	9.63	8.94	10.2	9.56	0.70	2.2	8.8

附表 6 方法检出限测试原始数据表

验证单位：海口海关技术中心

化合物	测定值 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
N-亚硝基二甲基胺	11.2	10.8	9.90	10.1	9.21	10.9	8.43	10.1	0.92	2.9	11.6
N-亚硝基甲基乙基胺	11.0	9.92	9.64	9.33	10.6	11.1	8.15	9.96	0.97	3.1	12.4
N-亚硝基二乙基胺	10.6	11.5	10.3	10.0	9.13	8.21	9.04	9.83	1.03	3.2	12.8
N-亚硝基二丙基胺	10.3	10.3	11.2	9.01	10.7	10.2	8.05	9.97	0.99	3.1	12.4
N-亚硝基二丁基胺	11.2	10.3	9.77	9.41	11.4	9.22	11.5	10.4	0.9	2.8	11.2
N-亚硝基哌啶	10.4	10.1	7.94	10.6	10.1	9.19	11.2	9.93	0.99	3.1	12.4
N-亚硝基吡咯烷	10.8	11.1	10.2	9.05	10.0	8.13	10.1	9.91	0.94	3.0	12.0
N-亚硝基吗啉	11.2	9.38	8.98	9.46	11.3	10.9	8.01	9.899	1.17	3.7	14.8
N-亚硝基二苯基胺	8.84	9.49	9.09	9.10	10.7	8.68	9.85	9.39	0.65	2.1	8.4

附表 7 方法检出限测试原始数据表

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	测定值 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
N-亚硝基二甲基胺	11.6	10.6	9.62	9.87	11.3	11.2	9.11	10.5	0.88	2.8	11.2
N-亚硝基甲基乙基胺	10.7	9.88	9.33	9.00	8.04	10.7	10.4	9.72	0.92	2.9	11.6
N-亚硝基二乙基胺	10.2	10.3	8.12	9.78	9.67	11.2	10.2	9.92	0.87	2.7	10.8
N-亚硝基二丙基胺	9.82	9.04	11.1	9.05	10.1	9.61	8.11	9.55	0.88	2.8	11.2
N-亚硝基二丁基胺	11.4	10.1	9.68	9.29	8.24	10.1	11.4	10.0	1.04	3.3	13.2
N-亚硝基哌啶	8.34	11.4	10.1	10.2	9.71	8.69	10.6	9.86	0.99	3.1	12.4
N-亚硝基吡咯烷	11.5	11.6	9.73	8.57	9.59	10.1	9.70	10.1	1.01	3.2	12.8
N-亚硝基吗啉	11.1	9.08	8.82	9.15	10.9	10.6	10.1	9.96	0.87	2.7	10.8
N-亚硝基二苯基胺	9.65	10.2	8.94	8.99	11.2	9.97	10.2	9.88	0.73	2.3	9.2

附表 8 方法检出限测试原始数据表

验证单位：海口市疾病预防控制中心

化合物	测定值 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				

N-亚硝基二甲基胺	11.2	10.5	11.2	9.22	8.32	11.1	11.6	10.4	1.13	3.6	14.4
N-亚硝基甲基乙基胺	10.5	9.66	10.4	9.07	8.19	10.4	11.1	9.90	0.92	2.9	11.6
N-亚硝基二乙基胺	10.0	10.2	9.57	11.8	10.1	11.8	9.09	10.4	0.97	3.1	12.4
N-亚硝基二丙基胺	9.27	9.83	10.9	11.2	9.64	9.62	9.12	9.94	0.74	2.3	9.2
N-亚硝基二丁基胺	10.4	9.86	11.0	9.48	9.65	11.7	11.2	10.5	0.79	2.5	10
N-亚硝基哌啶	10.0	11.0	9.77	9.88	8.32	8.60	10.3	9.70	0.87	2.7	10.8
N-亚硝基吡咯烷	9.92	11.2	11.1	9.53	8.78	11.7	9.50	10.2	1.01	3.2	12.8
N-亚硝基吗啉	11.1	8.90	11.4	8.71	9.52	10.3	9.84	9.99	0.95	3.0	12.0
N-亚硝基二苯基胺	10.9	9.14	9.11	8.90	9.42	8.35	9.49	9.33	0.73	2.3	9.2

附表 9 方法检出限测试原始数据表

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	测定值 (ng/L)							平均值 (ng/L)	标准偏差 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6	7				
N-亚硝基二甲基胺	11.1	10.3	10.3	9.15	8.63	9.36	8.56	9.63	0.89	2.8	11.2
N-亚硝基甲基乙基胺	10.4	9.43	10.6	9.85	7.68	9.30	10.6	9.69	0.96	3.1	12.4
N-亚硝基二乙基胺	10.4	10.2	9.75	7.87	10.2	8.72	10.1	9.61	0.88	2.8	11.2
N-亚硝基二丙基胺	11.2	10.0	10.4	10.3	10.9	8.29	10.2	10.2	0.86	2.8	11.2
N-亚硝基二丁基胺	11.4	9.72	11.4	10.1	10.8	9.64	8.12	10.2	1.08	3.4	13.6
N-亚硝基哌啶	10.6	11.1	10.0	11.4	10.3	10.1	8.55	10.3	0.86	2.8	11.2
N-亚硝基吡咯烷	9.70	8.04	10.5	11.0	10.1	9.7	11.9	10.1	1.12	3.6	14.4
N-亚硝基吗啉	10.2	9.78	8.41	9.24	11.2	8.99	10.6	9.77	0.90	2.9	11.6
N-亚硝基二苯基胺	9.41	9.25	8.99	9.02	10.8	8.75	8.46	9.24	0.70	2.3	9.2

注：计算公式 检出限 = $t \times SD$ ；测定下限 = $4 \times t \times SD$

1.3 方法精密度和正确度测试数据

六家实验室按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理和测定，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算低中高三个不同浓度样品的平均值、回收率、标准偏差和相对标准偏差。测试数据见附表10至附表91。

附表 10 空白基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	17.8	23.4	19.2	21.0	20.1	19.0	20.1	100	1.95	9.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	19.2	20.7	18.1	17.4	20.2	20.4	19.3	96.5	1.34	6.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	18.8	20.6	22.9	18.1	21.2	22.2	20.6	103	1.88	9.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	20.5	20.7	20.7	20.2	20.8	21.3	20.7	104	0.36	1.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	19.8	18.8	21.6	23.5	22.3	19.7	21.0	105	1.80	8.6
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	20.1	18.4	20.1	21.7	22.5	18.0	20.1	100	1.77	8.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.9	23.8	21.7	21.1	23.0	23.6	22.5	112	1.11	4.9
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.0	17.6	18.8	17.6	19.3	21.6	18.8	94.0	1.52	8.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	18.0	16.5	19.7	17.7	17.3	19.9	18.2	91.0	1.35	7.4

附表 11 空白基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏差 (%)
			1	2	3	4	5	6				

N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.7	19.5	20.0	20.9	17.7	23.2	20.3	102	1.81	8.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	19.5	19.1	23.5	22.6	21.0	20.1	21.0	105	1.76	8.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	21.9	17.9	21.5	22.6	22.5	19.1	20.9	104	1.95	9.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.3	20.2	20.0	23.0	19.3	18.0	19.8	99.0	1.80	9.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	20.9	18.3	20.7	22.0	22.9	19.2	20.7	104	1.71	8.3
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.1	22.0	22.4	23.1	20.7	18.4	21.0	105	1.89	9.0
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	19.4	22.1	22.3	23.8	22.6	22.7	22.2	111	1.47	6.6
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	17.4	18.3	22.2	17.9	20.3	19.2	19.2	96.0	1.79	9.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	17.2	19.5	18.6	20.6	19.4	16.7	18.7	93.4	1.48	7.9

附表 12 空白基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	18.5	19.4	22.4	23.5	19.6	20.6	20.7	104	1.92	9.3
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	23.8	23.4	18.1	21.5	22.1	20.1	21.5	108	2.13	9.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	18.2	22.5	23.5	23.4	21.0	23.2	22.0	110	2.07	9.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.1	21.6	18.0	19.9	21.5	22.2	20.2	101	1.84	9.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	23.2	20.4	21.0	23.6	23.2	21.2	22.1	110	1.38	6.2

N-亚硝基哌啶	ND	20.0	22.4	22.7	20.5	19.8	22.3	17.5	20.9	104	2.02	9.7
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.0	19.9	24.0	19.0	18.8	19.2	20.3	102	1.97	9.7
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.0	20.5	21.5	21.3	19.5	17.3	19.7	98.5	1.74	8.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	18.0	16.3	18.1	18.4	19.9	16.8	17.9	89.5	1.27	7.1

附表 13 空白基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	22.7	21.0	21.2	19.8	22.2	17.2	20.7	104	1.98	9.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	18.1	23.5	19.5	20.0	21.3	22.3	20.8	104	1.97	9.5
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	23.2	20.9	20.9	23.2	24.0	19.3	21.9	110	1.82	8.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	20.5	17.4	20.9	20.5	21.0	23.5	20.6	103	1.94	9.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.5	22.0	20.4	17.2	22.4	21.3	20.8	104	1.89	9.1
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	23.5	18.4	22.5	23.5	22.3	21.8	22.0	110	1.89	8.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	19.2	20.1	18.0	20.4	21.8	18.5	19.7	98.5	1.39	7.1
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.1	21.3	20.2	18.5	22.7	19.3	20.2	101	1.57	7.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	17.1	16.5	16.4	18.5	17.1	19.5	17.5	87.5	1.23	7.0

附表 14 空白基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	17.3	21.2	23.3	20.7	19.9	21.3	20.6	103	1.98	9.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	21.1	21.7	22.4	17.7	21.3	22.4	21.1	106	1.75	8.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.3	20.8	23.7	18.1	19.9	19.2	20.3	102	1.90	9.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	21.9	18.7	23.3	18.6	21.5	19.5	20.6	103	1.93	9.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	20.5	23.8	22.3	23.3	22.3	22.2	22.4	112	1.13	5.0
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	22.6	20.8	20.9	18.9	21.6	18.7	20.6	103	1.53	7.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.9	20.2	20.5	18.6	22.9	19.6	20.6	103	1.56	7.6
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.1	22.7	22.0	17.7	21.1	19.2	20.3	102	1.93	9.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	17.7	20.3	19.6	20.2	17.0	17.4	18.7	93.5	1.50	8.0

附表 15 空白基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	21.1	17.8	21.2	20.8	22.5	19.6	20.5	102	1.61	7.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	22.5	20.5	23.8	21.2	22.9	22.1	22.2	111	1.19	5.4

N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	21.7	20.5	22.6	21.5	20.1	21.7	21.4	107	0.91	4.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	20.9	22.9	19.3	23.4	23.7	21.1	21.9	110	1.73	7.9
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.6	19.2	21.5	18.9	19.9	23.7	20.8	104	1.82	8.8
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	18.2	23.2	19.0	19.6	20.5	19.9	20.1	100	1.72	8.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.7	23.7	21.7	23.3	18.7	19.2	21.4	107	2.06	9.6
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	23.6	23.0	22.0	19.5	22.7	22.1	22.2	111	1.43	6.4
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	19.4	16.3	19.0	20.3	19.7	19.1	19.0	95.0	1.39	7.3

附表 16 空白基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	177	197	198	209	236	216	206	103	20.0	9.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	234	193	216	205	212	205	211	106	13.8	6.5
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	235	188	232	219	209	209	215	108	17.4	8.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	217	229	213	201	202	202	211	106	11.2	5.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	189	201	193	199	180	173	189	94.5	10.9	5.8
N-亚硝基哌啶	ND	200	203	195	224	182	179	183	194	97.0	17.2	8.9
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	207	224	198	188	222	211	208	104	13.9	6.7

N-亚硝基吗啉	ND	200	191	208	224	222	228	184	210	105	18.5	8.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	188	198	174	187	180	193	187	93.5	8.70	4.7

附表 17 空白基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	204	187	197	186	188	178	190	95.0	8.89	4.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	192	210	230	217	237	197	214	107	18.0	8.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	213	174	224	195	193	198	200	100	17.2	8.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	235	208	228	194	210	196	212	106	16.5	7.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	190	191	197	200	209	173	193	96.7	12.2	6.3
N-亚硝基哌啶	ND	200	189	174	179	175	175	173	178	88.8	5.91	3.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	198	195	214	229	193	198	205	102	14.0	6.8
N-亚硝基吗啉	ND	200	211	237	206	210	215	239	220	110	14.4	6.6
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	196	168	182	200	180	199	188	93.8	12.9	7.9

附表 18 空白基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	212	223	210	187	204	200	206	103	12.3	6.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	174	206	208	225	200	205	203	101	16.7	8.2
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	181	180	200	219	212	195	198	98.9	15.8	8.0
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	206	228	207	218	185	184	205	102	17.8	8.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	230	224	231	215	206	178	214	107	20.0	9.4
N-亚硝基哌啶	ND	200	190	195	198	194	196	181	192	96.1	6.04	3.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	211	191	212	176	203	192	197	98.7	13.8	7.0
N-亚硝基吗啉	ND	200	210	229	211	215	184	179	205	102	19.1	9.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	176	172	175	193	203	185	184	92.0	12.0	7.8

附表 19 空白基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	183	229	211	210	209	211	209	104	14.9	7.1
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	209	220	220	226	237	179	215	108	20.0	9.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	226	206	239	182	221	223	216	108	20.0	9.2

N-亚硝基二丙基胺	ND	200	199	239	203	198	233	203	213	106	18.4	8.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	232	198	233	236	236	221	226	113	14.6	6.5
N-亚硝基哌啶	ND	200	191	217	190	181	179	223	197	98.4	18.9	9.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	226	208	179	207	219	240	213	107	20.6	9.6
N-亚硝基吗啉	ND	200	191	206	204	231	194	198	204	102	14.4	7.0
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	177	199	176	171	185	207	186	92.9	14.4	6.5

附表 20 空白基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	183	229	211	210	209	211	209	104	14.9	7.1
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	209	220	220	226	237	179	215	108	20.0	9.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	226	206	239	182	221	223	216	108	20.0	9.2
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	199	239	203	198	233	203	213	106	18.4	8.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	232	198	233	236	236	221	226	113	14.6	6.5
N-亚硝基哌啶	ND	200	191	217	190	181	179	223	197	98.4	18.9	9.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	226	208	179	207	219	240	213	107	20.6	9.6
N-亚硝基吗啉	ND	200	191	206	204	231	194	198	204	102	14.4	7.0

N-亚硝基二苯基胺	ND	200	184	175	171	182	179	203	182	91.1	11.1	7.8
-----------	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	-----

附表 21 空白基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	226	215	204	200	211	170	205	102	19.2	9.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	233	201	235	184	208	219	213	107	19.7	9.2
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	228	208	215	226	206	224	218	109	9.7	4.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	186	191	195	202	233	194	200	100	16.9	8.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	217	207	180	196	193	179	196	97.8	15.0	7.7
N-亚硝基哌啶	ND	200	228	234	204	222	193	201	214	107	16.7	7.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	172	174	212	174	191	192	186	92.8	15.8	8.5
N-亚硝基吗啉	ND	200	177	189	207	183	208	173	189	94.7	15.0	7.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	185	180	174	197	189	205	188	94.1	11.1	6.1

附表 22 空白基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率(%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				

N-亚硝基二甲基胺	ND	360	324	358	306	350	333	370	340	94.5	23.5	6.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	425	366	419	340	413	383	391	109	33.7	8.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	367	424	337	411	387	429	393	109	35.8	9.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	351	425	405	419	404	409	402	112	26.2	6.5
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	408	423	387	422	382	427	408	113	19.3	4.7
N-亚硝基哌啶	ND	360	428	347	324	360	360	368	364	101	34.9	9.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	320	419	365	382	379	379	374	104	31.9	8.5
N-亚硝基吗啉	ND	360	401	382	343	426	406	394	392	109	28.1	7.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	363	322	341	305	349	310	332	92.1	23.1	7.0

附表 23 空白基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率(%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	337	380	320	369	335	378	353	98.2	25.6	7.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	393	356	362	378	361	348	366	102	16.4	4.5
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	398	365	367	384	384	306	367	102	32.4	8.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	357	333	392	408	399	382	378	105	28.1	7.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	409	413	429	380	393	378	400	111	20.0	5.0

N-亚硝基哌啶	ND	360	389	383	418	341	349	411	382	106	31.6	8.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	335	316	343	338	337	368	339	94.3	16.9	5.0
N-亚硝基吗啉	ND	360	415	361	380	429	427	427	407	113	29.1	7.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	344	358	305	305	347	336	333	92.4	22.4	6.7

附表 24 空白基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	365	417	364	366	404	334	375	104	30.2	8.1
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	400	332	399	386	401	419	389	108	30.3	7.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	410	398	422	378	384	400	399	111	16.2	4.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	409	410	380	364	340	330	372	103	34.0	9.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	336	310	356	323	345	331	333	92.6	16.4	4.9
N-亚硝基哌啶	ND	360	337	356	375	355	408	341	362	101	26.4	7.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	351	351	348	310	328	369	343	95.3	20.9	6.1
N-亚硝基吗啉	ND	360	341	330	319	381	371	357	350	97.2	24.1	6.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	339	305	303	350	346	340	330	91.8	20.9	7.7

附表 25 空白基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	354	330	369	364	356	319	349	96.8	19.9	5.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	345	369	426	388	358	330	369	103	33.9	9.2
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	374	334	395	392	351	357	367	102	23.9	6.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	357	354	408	357	415	415	384	107	31.2	8.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	357	396	341	359	356	413	370	103	27.7	7.5
N-亚硝基哌啶	ND	360	366	328	386	423	388	399	382	106	32.4	8.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	320	339	338	336	360	365	343	95.3	16.6	4.8
N-亚硝基吗啉	ND	360	400	355	328	329	363	327	350	97.3	28.7	8.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	329	336	308	337	356	341	334	92.9	15.8	5.6

附表 26 空白基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	408	431	386	360	354	344	380	106	33.9	8.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	370	339	343	410	321	353	356	98.9	30.9	8.7

N-亚硝基二乙基胺	ND	360	329	328	364	376	365	422	364	101	34.7	9.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	389	396	336	373	380	382	376	104	21.1	5.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	344	410	419	391	364	343	378	105	33.0	8.7
N-亚硝基哌啶	ND	360	349	383	391	344	364	414	374	104	26.7	7.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	386	364	350	406	322	412	373	104	34.6	9.3
N-亚硝基吗啉	ND	360	361	322	347	398	318	316	344	95.5	32.3	9.4
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	311	340	360	314	317	334	329	91.4	19.0	6.6

附表 27 空白基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	373	329	319	387	393	321	354	98.3	34.3	9.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	388	367	310	347	336	355	351	97.4	26.6	7.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	418	431	417	355	341	379	390	108	37.2	9.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	396	389	431	406	362	374	393	109	24.3	6.2
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	383	350	337	351	350	318	348	96.7	21.2	6.1
N-亚硝基哌啶	ND	360	308	344	385	312	360	363	345	95.9	30.3	8.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	333	318	405	386	338	370	358	100	33.8	9.4

N-亚硝基吗啉	ND	360	423	362	352	416	378	408	390	108	30.0	7.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	311	343	330	359	362	360	344	95.6	20.3	6.9

附表 28 地下水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	22.0	21.7	20.8	25.2	20.2	19.8	21.6	108	1.94	9.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	18.8	19.4	18.2	20.8	18.4	18.1	19.0	95.0	1.02	5.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	21.6	22.0	21.4	19.2	18.4	17.5	20.0	100	1.89	9.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.9	20.9	21.8	23.8	24.4	23.6	22.2	111	2.11	9.5
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.4	23.8	20.2	21.6	24.2	20.0	21.9	110	1.77	8.1
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	23.0	21.0	24.4	22.4	22.4	19.1	22.0	110.	1.83	8.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	18.4	18.0	19.4	18.5	22.8	20.4	19.6	97.9	1.80	9.2
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	22.2	19.8	17.6	21.4	19.4	19.2	19.9	99.6	1.65	8.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	18.9	18.5	17.3	20.7	17.5	18.2	18.5	92.6	1.20	6.5

附表 29 地下水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度	添加浓度	测定值(ng/L)	平均值	回收率	标准偏差	相对标准
-----	------	------	-----------	-----	-----	------	------

	(ng/L)	(ng/L)	1	2	3	4	5	6	(ng/L)	(%)	(ng/L)	偏差(%)
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	23.8	18.0	22.2	22.2	23.8	22.2	22.0	110	2.13	9.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	18.7	18.0	20.2	21.8	23.4	20.2	20.4	102	1.99	9.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	16.4	20.8	18.9	20.3	21.2	19.1	19.5	97.3	1.76	9.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	23.2	21.4	19.5	21.2	18.6	23.0	21.1	106	1.86	8.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	23.8	23.8	22.2	20.4	21.2	18.7	21.7	108	1.99	9.2
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	21.6	21.0	19.6	20.2	18.7	17.2	19.7	98.6	1.59	8.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	19.9	20.2	21.8	21.6	21.6	24.6	21.6	108	1.66	7.7
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.3	21.6	20.2	20.2	18.8	18.8	19.8	99.1	1.08	5.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	17.8	19.0	16.2	19.3	16.9	19.5	18.1	90.6	1.39	7.7

附表 30 地下水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	21.8	21.0	20.0	21.0	18.8	24.2	21.1	106	1.84	8.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	21.8	21.6	24.4	19.3	19.9	21.6	21.4	107	1.77	8.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	23.2	23.8	23.0	23.0	18.7	20.4	22.0	110	2.00	9.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	24.0	21.0	21.4	22.2	21.6	17.9	21.4	107	1.98	9.3

N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	22.2	22.6	20.4	24.0	22.4	23.6	22.5	113	1.26	5.6
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	20.4	19.8	23.2	23.6	22.2	25.8	22.5	112	2.21	9.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	20.6	22.6	20.2	16.6	20.4	20.6	20.2	101	1.96	9.7
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	22.0	20.4	20.6	20.4	24.6	21.6	21.6	108	1.61	7.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	19.1	19.0	16.2	17.1	16.9	19.0	17.9	89.5	1.30	7.3

附表 31 地下水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.6	19.2	22.0	19.1	17.9	21.6	20.1	100	1.59	7.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	22.6	24.0	22.6	21.2	23.2	22.0	22.6	113	0.96	4.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	18.4	24.2	20.0	21.6	20.4	22.2	21.1	106	2.00	9.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.4	18.8	17.9	19.2	20.6	18.8	19.0	95.0	0.92	4.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.0	23.4	18.8	21.0	21.2	20.4	21.0	105	1.49	7.1
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	23.0	24.4	21.8	24.4	21.6	19.0	22.4	112	2.05	9.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	22.6	20.6	17.7	21.6	19.8	21.8	20.7	104	1.74	8.4
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	22.2	21.0	20.8	20.8	25.6	24.8	22.5	113	2.15	9.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	17.2	17.3	19.3	18.7	19.7	19.5	18.6	93.1	1.13	6.1

附表 32 地下水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.4	19.2	19.0	23.8	21.6	23.0	21.2	106	1.99	9.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	19.6	18.2	18.6	16.1	19.7	20.2	18.7	93.7	1.50	8.0
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.0	21.8	21.8	21.6	17.8	22.4	20.9	105	1.74	8.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	20.4	22.8	22.0	21.0	20.8	25.4	22.1	110	1.85	8.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	20.0	21.4	21.6	21.0	22.0	23.8	21.6	108	1.26	5.8
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	20.0	21.2	23.0	21.0	17.5	20.6	20.6	103	1.79	8.7
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.8	25.4	22.4	21.2	22.2	18.8	22.0	110	2.12	9.6
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.9	21.8	23.6	20.6	23.4	22.4	21.8	109	1.79	8.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	19.5	18.3	19.9	18.5	18.4	16.4	18.5	92.5	1.22	6.6

附表 33 地下水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.8	21.6	20.6	21.8	22.0	19.6	21.1	105	0.91	4.3

N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	21.4	21.6	21.0	22.6	17.5	19.9	20.7	103	1.79	8.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.7	21.2	20.4	20.8	19.3	23.2	20.9	104	1.27	6.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	19.9	19.3	23.6	18.0	20.0	19.6	20.1	100	1.88	9.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	22.2	24.6	20.2	24.6	20.8	20.2	22.1	111	2.07	9.4
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	21.4	24.2	23.8	20.2	21.0	18.7	21.6	108	2.10	9.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	22.6	20.0	19.0	22.0	21.6	23.6	21.5	107	1.70	7.9
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.5	18.4	19.8	21.4	17.8	21.0	19.6	98.2	1.41	7.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	16.9	19.6	17.6	18.7	19.5	18.3	18.4	92.2	1.09	5.9

附表 34 地下水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	211	223	197	202	212	181	204	102	14.4	7.1
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	250	216	229	217	196	221	222	111	17.9	8.1
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	226	185	224	187	203	223	208	104.	18.9	9.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	218	192	225	189	194	217	206	103	15.7	7.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	209	218	230	231	213	211	219	109	9.61	4.4
N-亚硝基哌啶	ND	200	196	202	197	186	199	220	200	99.9	11.2	5.6

N-亚硝基吡咯烷	ND	200	201	250	232	192	213	211	217	108	21.1	9.8
N-亚硝基吗啉	ND	200	197	229	201	220	209	224	213	107	13.1	6.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	190	200	164	195	201	192	190	95.2	13.5	7.1

附表 35 地下水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	208	235	252	199	233	233	227	113	19.6	8.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	220	215	203	204	183	208	206	103	12.6	6.1
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	211	224	200	213	222	175	208	104	18.0	8.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	201	227	245	190	212	223	216	108	19.7	9.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	192	235	217	230	242	223	223	112	17.8	8.0
N-亚硝基哌啶	ND	200	216	237	183	228	211	216	215	108	18.5	8.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	244	210	215	215	236	192	219	109	18.7	8.6
N-亚硝基吗啉	ND	200	201	190	167	194	192	203	191	95.6	13.0	6.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	200	177	171	183	183	155	178	89.1	14.8	8.3

附表 36 地下水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	199	245	203	200	191	226	211	105	20.6	9.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	207	227	222	227	190	188	210	105	17.8	8.5
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	187	247	202	223	221	222	217	109	20.5	9.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	183	207	164	191	184	212	190	95.0	17.6	9.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	221	204	242	248	194	206	219	110	21.7	9.9
N-亚硝基哌啶	ND	200	208	202	231	207	180	194	204	102	17.0	8.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	219	225	235	192	209	248	221	111	19.8	9.0
N-亚硝基吗啉	ND	200	219	175	183	203	192	200	195	97.7	15.9	8.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	178	183	202	195	191	205	192	96.2	10.8	5.6

附表 37 地下水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	187	183	195	205	235	191	199	99.6	18.9	9.5
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	245	231	205	224	216	222	224	112	13.4	6.0
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	172	179	175	191	203	219	190	95.0	18.4	9.7

N-亚硝基二丙基胺	ND	200	200	199	235	193	203	181	202	101	18.3	9.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	214	184	179	185	225	204	199	99.3	18.7	9.4
N-亚硝基哌啶	ND	200	217	228	184	217	234	228	218	109	17.9	8.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	208	226	202	186	237	207	211	106	18.1	8.6
N-亚硝基吗啉	ND	200	236	199	219	195	221	238	218	109	17.9	8.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	180	194	176	174	195	183	183	91.8	8.96	4.9

附表 38 地下水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓 度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	207	210	168	179	181	207	192	96.0	18.1	9.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	183	183	219	211	193	190	197	98.5	15.0	7.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	189	180	232	216	196	207	203	102	19.0	9.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	233	227	240	190	208	226	221	110	18.5	8.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	202	199	205	183	229	221	207	103	16.3	7.9
N-亚硝基哌啶	ND	200	178	217	203	226	213	191	205	102	17.6	8.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	189	238	237	220	233	246	227	115	20.4	9.0

N-亚硝基吗啉	ND	200	201	198	189	210	201	189	198	99.0	8.05	4.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	198	199	174	173	198	190	189	94.5	12.4	6.6

附表 39 地下水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	249	191	212	226	210	219	218	109	19.2	8.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	225	224	204	186	249	217	217	109	21.0	9.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	208	241	206	229	253	207	224	112	20.0	8.9
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	204	212	186	210	217	172	200	100	17.6	8.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	182	177	196	204	178	189	187	93.5	10.7	5.7
N-亚硝基哌啶	ND	200	225	234	211	188	228	216	217	109	16.6	7.7
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	229	250	195	216	233	227	225	113	18.4	8.2
N-亚硝基吗啉	ND	200	237	237	221	248	215	191	225	113	20.6	9.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	204	185	161	178	174	195	183	91.5	15.1	8.3

附表 40 地下水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度	添加浓度	测定值(ng/L)	平均值	回收率	标准偏差	相对标准
-----	------	------	-----------	-----	-----	------	------

	(ng/L)	(ng/L)	1	2	3	4	5	6	(ng/L)	(%)	(ng/L)	偏差(%)
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	351	338	344	361	363	426	364	101	32.1	8.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	367	303	335	354	324	305	331	92.0	25.9	7.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	330	273	310	303	327	294	306	85.0	21.2	6.9
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	348	286	302	315	313	358	320	89.0	27.4	8.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	324	307	313	348	328	314	322	89.4	14.8	4.6
N-亚硝基哌啶	ND	360	376	364	357	343	302	341	347	96.4	25.5	7.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	338	346	343	368	329	297	337	93.6	23.4	7.0
N-亚硝基吗啉	ND	360	336	301	374	304	327	319	327	90.8	26.6	8.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	343	310	311	320	290	306	314	87.1	17.4	5.6

附表 41 地下水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	339	375	382	392	373	337	366	102	22.8	6.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	356	353	349	318	329	387	349	96.9	23.9	6.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	315	349	329	325	300	296	319	88.6	19.8	6.2
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	314	300	320	323	318	328	317	88.1	9.57	3.0

N-亚硝基二丁基胺	ND	360	332	384	330	314	322	319	333	92.5	25.8	7.7
N-亚硝基哌啶	ND	360	304	289	349	355	324	348	328	91.1	27.2	8.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	327	333	302	351	314	271	316	87.8	27.7	8.7
N-亚硝基吗啉	ND	360	346	301	392	351	343	332	344	95.6	29.3	8.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	316	318	330	326	360	335	331	91.9	16.0	4.8

附表 41 地下水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	415	396	394	424	386	325	390	108	34.9	8.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	364	340	381	348	372	320	354	98.3	22.3	6.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	352	375	319	352	341	315	342	95.0	22.5	6.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	336	335	347	284	305	339	324	90.0	24.7	7.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	370	321	336	314	301	325	328	91.1	23.7	7.2
N-亚硝基哌啶	ND	360	319	278	284	336	312	300	305	84.7	21.8	7.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	334	329	370	315	292	298	323	89.7	28.4	8.8
N-亚硝基吗啉	ND	360	342	358	372	323	374	310	347	96.4	26.3	7.6
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	343	299	346	350	359	319	336	93.3	22.2	6.6

附表 42 地下水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	375	326	332	353	400	369	359	99.7	28.0	7.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	322	340	349	356	352	285	334	92.8	27.1	8.1
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	354	340	368	368	307	391	354	98.4	28.6	8.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	286	339	332	336	331	321	324	90.0	19.6	6.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	306	322	298	340	350	316	322	89.4	19.8	6.2
N-亚硝基哌啶	ND	360	351	291	337	377	334	355	341	94.7	28.9	8.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	337	351	320	358	300	366	339	94.2	25.1	7.4
N-亚硝基吗啉	ND	360	303	305	321	302	282	350	311	86.434	22.9	7.4
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	375	332	359	360	349	323	350	97.2	20.1	5.7

附表 43 地下水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	387	338	411	382	401	337	376	104	31.4	8.4

N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	335	290	317	340	360	305	325	90.3	25.4	7.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	329	348	316	369	355	310	338	93.9	23.2	6.9
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	315	355	347	301	286	314	320	88.9	26.4	8.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	374	340	368	340	325	367	352	97.8	20.0	5.7
N-亚硝基哌啶	ND	360	368	365	309	322	376	366	351	97.5	28.4	8.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	324	333	353	292	310	371	331	91.9	28.7	8.7
N-亚硝基吗啉	ND	360	320	356	346	292	322	359	333	92.5	26.0	7.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	287	299	333	323	342	355	323	89.7	25.9	8.0

附表 44 地下水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	360	414	400	350	382	395	383	106	24.4	6.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	374	330	299	391	361	357	352	97.8	32.8	9.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	377	381	391	336	392	308	364	101	34.2	9.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	300	326	291	334	350	346	324	90.0	24.4	7.5
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	314	291	336	302	347	347	323	89.7	23.9	7.4
N-亚硝基哌啶	ND	360	300	333	319	291	362	361	328	91.1	29.8	9.1

N-亚硝基吡咯烷	ND	360	292	352	320	359	373	365	344	95.6	31.2	9.1
N-亚硝基吗啉	ND	360	371	329	339	334	310	377	343	95.3	25.8	7.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	332	331	323	331	341	335	332	92.2	6.04	1.8

附表 45 地表水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.4	21.6	20.1	19.3	20.3	20.4	20.4	102	0.74	3.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	15.7	19.1	19.9	17.8	18.9	16.7	18.0	90.0	1.57	8.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	18.2	20.9	18.4	19.2	19.7	19.0	19.2	96.0	0.98	5.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	17.2	16.9	18.1	17.1	16.0	19.7	17.5	87.5	1.27	7.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	18.7	23.1	20.4	21.3	21.9	19.0	20.7	104	1.71	8.2
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	20.8	19.1	18.3	19.5	21.3	18.6	19.6	98.0	1.19	6.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.3	23.7	22.4	21.9	23.7	22.5	22.6	113	0.975	4.3
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.0	21.2	21.0	21.7	21.5	22.0	21.1	106	1.08	5.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	21.8	19.8	20.5	21.3	19.9	18.1	20.2	101	1.31	6.4

附表 46 地表水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	24.0	22.0	23.4	20.3	22.3	21.0	22.2	111	1.39	6.3
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	19.6	18.8	20.7	20.6	18.6	17.8	19.3	97.0	1.13	5.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	19.6	18.7	17.4	18.1	18.7	20.0	18.8	94.0	0.95	5.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	17.8	20.7	17.9	16.5	19.2	17.7	18.3	91.5	1.46	8.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	19.1	20.9	23.6	23.0	21.1	19.2	21.2	106	1.86	8.8
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	18.6	19.6	15.4	16.1	17.7	16.3	17.3	86.5	1.62	9.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	22.6	20.2	21.3	21.3	23.2	23.2	22.0	110	1.20	5.4
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.6	21.5	20.1	20.5	18.4	19.5	20.3	102	1.21	5.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	18.6	18.7	21.4	19.0	18.3	19.3	19.2	96.0	1.11	5.8

附表 47 地表水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	22.1	20.6	22.5	21.1	20.5	23.7	21.7	109	1.26	5.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	19.7	19.2	17.8	18.9	19.2	21.0	19.3	96.5	1.05	5.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	17.3	18.1	19.3	18.4	17.5	20.5	18.5	92.5	1.21	6.5

N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	17.1	17.4	18.2	16.7	15.7	19.2	17.4	87.0	1.19	6.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	22.7	22.3	20.3	18.1	22.1	23.9	21.5	108	2.04	9.5
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	17.4	18.1	18.8	18.8	20.1	15.9	18.2	91.0	1.43	7.9
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.0	22.9	22.7	23.7	20.9	22.3	22.3	112	1.11	5.0
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.5	20.0	19.3	20.9	20.0	19.8	19.9	99.5	0.55	2.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	20.5	17.9	21.2	18.2	20.9	19.0	19.6	98.0	1.43	7.3

附表 48 地表水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.7	22.5	22.3	23.4	23.4	20.4	22.1	110	1.29	5.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	17.2	18.2	17.1	17.0	17.0	21.3	18.0	90.0	1.70	9.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	17.3	20.0	17.9	19.1	20.8	18.5	18.9	94.5	1.29	6.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.6	17.4	16.9	17.8	16.5	21.0	18.0	90.0	1.64	9.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	22.9	23.4	21.7	23.2	20.1	18.9	21.7	108	1.84	8.5
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.3	16.8	19.6	16.7	15.7	19.5	17.9	89.5	1.73	9.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	20.8	22.4	23.6	20.7	21.1	22.0	21.8	109	1.11	5.1
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.7	19.2	18.7	21.3	21.4	18.3	19.8	99.0	1.30	6.6

N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	21.2	20.8	20.0	20.5	20.3	21.9	20.8	104	0.67	3.2
-----------	----	------	------	------	------	------	------	------	------	-----	------	-----

附表 49 地表水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	22.8	20.5	22.5	20.1	20.4	22.1	21.4	107	1.22	5.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	20.6	17.7	17.2	16.9	18.8	20.9	18.7	93.5	1.72	9.2
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	18.1	20.8	20.2	17.7	19.2	17.9	19.0	95.0	1.31	6.9
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	16.5	20.7	20.9	18.3	20.2	17.9	19.1	95.5	1.76	9.2
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	23.0	20.8	17.9	18.9	19.0	19.2	19.8	99.0	1.85	9.3
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	16.7	18.7	16.6	18.8	17.4	19.2	17.9	89.5	1.14	6.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	23.4	22.0	23.5	21.3	21.4	20.7	22.1	110	1.17	5.3
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.9	18.1	21.0	18.7	20.6	19.4	19.9	100	1.45	7.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	21.0	21.7	21.2	22.0	19.7	18.4	20.7	104	1.35	6.6

附表 50 地表水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				

N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	24.0	23.8	20.6	22.7	22.2	20.7	22.3	112	1.47	6.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	18.5	17.0	17.6	19.2	15.9	15.3	17.2	86.5	1.47	8.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	19.2	19.4	17.4	19.3	19.5	20.7	19.3	96.5	1.06	5.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	21.2	21.7	21.5	17.9	19.0	19.7	20.2	101	1.53	7.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	18.5	19.7	22.2	18.5	18.8	17.8	19.2	96.5	1.56	8.1
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.8	19.1	16.2	19.2	17.4	19.4	18.5	92.5	1.41	7.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.4	20.0	20.4	23.4	22.1	22.0	21.6	108	1.25	5.8
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.3	20.9	19.3	21.1	19.4	20.4	19.9	99.5	1.08	5.4
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	20.8	18.4	17.1	19.7	17.9	20.1	19.0	95.0	1.43	7.5

附表 51 地表水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	210	203	220	195	211	224	211	105	10.9	5.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	215	218	220	210	193	204	210	105	9.96	4.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	209	184	188	179	174	179	186	92.8	12.4	6.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	211	193	215	201	215	171	201	100	16.9	8.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	170	197	216	184	189	177	189	94.4	16.4	8.7

N-亚硝基哌啶	ND	200	176	180	181	203	173	194	185	92.3	11.7	6.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	214	196	195	171	176	215	194	97.2	18.4	9.5
N-亚硝基吗啉	ND	200	206	170	197	180	170	184	185	92.3	14.5	7.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	169	175	204	186	174	174	180	90.2	13.0	7.2

附表 52 地表水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	222	216	216	206	197	218	212	106	9.45	4.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	181	212	193	179	200	198	194	96.9	12.5	6.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	191	188	216	177	180	183	189	94.7	13.9	7.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	171	176	188	212	189	196	188	94.2	14.8	7.9
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	212	174	216	173	204	195	195	97.7	18.7	9.5
N-亚硝基哌啶	ND	200	182	173	193	208	192	175	187	93.6	13.1	7.0
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	188	215	177	209	211	187	198	99.0	15.7	7.9
N-亚硝基吗啉	ND	200	204	189	190	202	201	198	198	98.8	6.43	3.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	180	189	186	187	191	190	187	93.6	3.8	2.0

附表 53 地表水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	221	210	201	213	195	213	209	104	9.52	4.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	219	202	216	174	199	180	198	99.2	18.5	9.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	204	213	215	192	177	211	202	101	15.1	7.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	189	185	212	196	204	205	199	99.3	10.3	5.2
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	170	214	208	181	202	191	194	97.1	16.7	8.6
N-亚硝基哌啶	ND	200	202	191	204	185	185	219	198	98.9	13.1	6.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	190	178	173	187	195	175	183	91.5	8.72	4.8
N-亚硝基吗啉	ND	200	192	219	181	213	188	216	201	101	16.3	8.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	184	208	192	178	201	204	195	97.3	12.0	6.2

附表 54 地表水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	194	209	205	203	223	200	206	103	9.86	4.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	185	183	214	213	213	170	196	98.2	19.1	9.7

N-亚硝基二乙基胺	ND	200	215	207	180	176	205	179	194	96.9	16.9	8.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	183	199	218	214	200	198	202	101	12.5	6.2
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	171	200	183	178	204	178	186	92.9	13.4	7.2
N-亚硝基哌啶	ND	200	211	187	172	190	213	211	197	98.7	16.8	8.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	184	191	172	183	187	200	186	93.0	9.49	5.1
N-亚硝基吗啉	ND	200	207	187	180	195	195	199	194	96.8	9.41	4.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	190	211	192	209	185	186	196	97.8	11.4	5.8

附表 55 地表水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	215	211	213	199	198	222	210	105	9.46	4.5
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	217	189	198	188	217	194	200	100	13.4	6.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	199	187	193	199	187	191	193	96.3	5.37	2.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	172	184	183	213	182	209	191	95.3	16.5	8.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	175	181	192	218	186	180	189	94.4	15.4	8.1
N-亚硝基哌啶	ND	200	189	173	191	174	192	175	182	91.1	9.43	5.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	203	209	216	185	210	171	199	100	17.5	8.8

N-亚硝基吗啉	ND	200	206	209	176	195	189	214	198	99.1	14.3	7.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	199	205	208	180	197	182	195	97.6	11.6	6.0

附表 56 地表水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	217	197	215	227	206	220	214	107	10.5	4.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	211	188	186	197	176	198	193	96.4	12.0	6.2
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	209	214	175	200	187	195	197	98.3	14.2	7.2
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	174	183	185	192	182	188	184	92.0	6.07	3.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	217	176	220	204	190	198	201	100	16.7	8.3
N-亚硝基哌啶	ND	200	208	188	219	216	191	215	206	103	13.1	6.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	215	188	199	180	172	180	189	94.4	15.6	8.3
N-亚硝基吗啉	ND	200	178	192	192	215	204	214	199	100	14.3	7.2
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	195	206	184	208	189	195	196	98.1	9.19	4.7

附表 57 地表水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：湖北省环境监测中心站

化合物	样品浓度	添加浓度	测定值(ng/L)	平均值	回收率	标准偏差	相对标准
-----	------	------	-----------	-----	-----	------	------

	(ng/L)	(ng/L)	1	2	3	4	5	6	(ng/L)	(%)	(ng/L)	偏差(%)
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	403	403	396	410	346	371	388	108	25.0	6.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	356	342	342	320	392	371	354	98.3	25.2	7.1
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	367	367	364	317	392	346	359	100	25.4	7.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	306	374	349	331	320	324	334	92.8	24.2	7.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	320	328	328	288	328	302	316	87.7	16.7	5.3
N-亚硝基哌啶	ND	360	335	392	367	335	382	407	370	103	29.9	8.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	342	385	331	382	414	371	371	103	30.3	8.2
N-亚硝基吗啉	ND	360	353	338	331	403	364	418	368	102	35.2	9.6
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	342	302	313	331	324	331	324	89.9	14.2	4.4

附表 58 地表水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	392	407	353	410	367	392	387	108	22.6	5.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	367	324	364	317	310	360	340	94.5	26.1	7.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	371	328	378	331	356	360	354	98.3	20.6	5.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	313	353	374	385	378	371	362	101	26.4	7.3

N-亚硝基二丁基胺	ND	360	374	302	302	331	313	313	323	89.7	27.4	8.5
N-亚硝基哌啶	ND	360	353	374	396	310	378	367	363	101	29.7	8.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	385	331	374	382	385	374	372	103	20.6	5.5
N-亚硝基吗啉	ND	360	392	349	349	374	364	353	364	101	17.2	4.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	316	313	331	334	316	342	325	90.4	11.8	3.6

附表 59 地表水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	389	389	392	396	403	378	391	109	8.4	2.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	360	371	338	374	360	338	357	99.2	15.5	4.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	328	335	324	385	331	324	338	93.8	23.6	7.0
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	346	385	378	310	338	331	348	96.7	28.8	8.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	324	371	371	299	349	306	337	93.5	31.7	9.4
N-亚硝基哌啶	ND	360	371	371	324	349	400	353	361	100	25.5	7.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	349	335	328	371	371	367	353	98.2	19.1	5.4
N-亚硝基吗啉	ND	360	385	367	367	349	385	342	366	102	17.9	4.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	302	334	324	302	309	324	316	87.7	13.4	4.2

附表 60 地表水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	360	374	342	378	382	407	374	104	21.8	5.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	317	360	371	378	360	328	352	97.8	24.5	6.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	338	317	342	364	378	385	354	98.3	26.1	7.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	364	324	331	364	356	389	355	98.5	23.7	6.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	353	374	292	302	317	313	325	90.3	31.8	9.8
N-亚硝基哌啶	ND	360	342	390	400	353	396	317	366	102	34.0	9.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	407	324	396	389	364	374	376	104	29.6	7.9
N-亚硝基吗啉	ND	360	389	371	421	418	407	324	388	108	36.7	9.4
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	306	334	338	338	324	342	330	91.7	13.5	4.1

附表 61 地表水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	392	378	403	374	389	346	380	106	19.9	5.2

N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	349	374	313	331	342	371	347	96.3	23.4	6.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	356	353	324	338	371	320	344	95.5	19.7	5.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	362	310	385	313	371	328	345	95.7	32.0	9.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	367	338	356	324	331	338	343	95.2	16.2	4.7
N-亚硝基哌啶	ND	360	378	410	346	320	342	342	356	99.0	32.3	9.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	374	408	410	371	414	324	384	107	34.8	9.1
N-亚硝基吗啉	ND	360	360	349	360	385	410	428	382	106	31.7	8.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	316	316	306	316	302	342	316	87.9	13.8	4.4

附表 62 地表水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	396	353	346	392	410	410	385	107	28.5	7.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	349	364	392	328	353	367	359	100	21.6	6.0
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	317	385	372	313	365	324	346	96.1	31.7	9.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	328	356	385	392	353	310	354	98.3	32.0	9.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	302	310	302	338	331	335	320	88.8	16.8	5.3
N-亚硝基哌啶	ND	360	324	364	367	407	324	356	357	99.2	31.0	8.7

N-亚硝基吡咯烷	ND	360	378	378	371	360	349	403	373	104	18.5	4.9
N-亚硝基吗啉	ND	360	403	407	410	338	346	421	388	108	35.9	9.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	345	302	320	345	331	309	325	90.4	18.2	5.6

附表 63 生活污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	19.6	19.0	22.0	19.7	20.5	22.1	20.5	102	1.30	6.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	20.0	21.7	18.8	19.6	20.3	20.1	20.1	100	0.97	4.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	21.0	19.1	19.5	18.8	17.4	20.6	19.4	97.0	1.30	6.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	15.2	19.0	16.0	15.7	18.4	15.3	16.6	83.1	1.65	9.9
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.0	21.4	17.4	22.6	20.6	22.8	21.0	105	1.93	9.2
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	17.1	19.9	18.3	18.5	20.4	19.5	19.0	94.9	1.21	6.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	19.1	19.9	18.3	18.0	20.9	20.3	19.4	97.1	1.14	5.9
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.7	16.8	20.2	21.9	18.7	18.6	19.3	96.6	1.73	8.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	17.3	20.6	19.6	17.5	19.0	18.6	18.8	94.0	1.25	6.7

附表 64 生活污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	20.8	20.8	21.4	20.3	19.5	18.6	20.2	101	1.03	5.1
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	20.4	16.9	16.5	19.4	18.4	20.8	18.7	93.6	1.78	9.5
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	17.5	16.2	18.4	21.2	17.1	18.8	18.2	91.1	1.73	9.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	15.9	16.9	14.5	14.7	17.4	17.3	16.1	80.6	1.28	8.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	23.1	23.9	23.4	21.8	22.9	21.4	22.7	114	0.95	4.2
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	17.5	19.9	20.3	18.3	17.8	20.0	19.0	94.8	1.21	6.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	20.5	18.2	20.1	19.0	20.2	19.0	19.5	97.5	0.90	4.6
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.0	18.5	16.2	17.0	16.2	16.6	17.2	86.2	1.22	7.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	19.1	19.8	18.7	16.7	18.1	18.7	18.5	92.7	1.06	5.7

附表 65 生活污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	21.5	22.6	18.7	22.5	18.5	20.5	20.7	104	1.81	8.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	21.1	17.1	21.5	21.0	19.1	18.9	19.8	99.0	1.71	8.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.9	18.9	18.6	18.6	19.8	18.0	19.1	95.7	1.03	5.4

N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	16.1	17.8	17.7	16.0	17.4	17.4	17.1	85.5.1	0.80	4.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	19.5	19.4	22.0	21.4	23.1	22.6	21.3	107	1.57	7.4
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.9	20.1	20.1	20.2	20.2	20.1	20.1	101	0.13	0.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	18.9	18.7	20.3	19.7	22.9	22.8	20.5	103	1.88	9.1
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.6	20.1	17.5	19.3	21.6	19.7	19.5	97.5	1.39	7.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	20.7	17.3	20.6	21.0	19.4	19.7	19.8	98.9	1.35	6.8

附表 66 生活污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	18.1	18.5	18.6	18.6	21.0	20.2	19.2	95.8	1.14	6.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	20.7	20.0	16.0	17.5	19.8	19.9	19.0	95.0	1.83	9.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	18.3	20.6	21.9	20.4	22.8	19.8	20.6	103	1.58	7.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	15.3	18.7	16.7	17.4	15.1	17.1	16.7	83.6	1.34	8.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.7	18.1	22.7	21.2	21.6	19.4	20.8	104	1.70	8.2
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	18.5	17.3	19.3	17.3	19.6	17.9	18.3	91.6	0.98	5.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	19.5	21.4	18.2	20.9	19.4	18.0	19.6	98.0	1.36	6.9
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.4	17.6	19.2	15.8	18.5	21.1	18.4	92.0	1.74	9.5

N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	17.8	16.8	17.4	19.5	19.3	17.4	18.0	90.2	1.11	6.1
-----------	----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

附表 67 生活污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	22.3	18.6	18.3	19.5	18.1	18.1	19.2	95.9	1.64	8.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	17.9	20.0	19.9	21.5	21.2	17.2	19.6	98.1	1.75	8.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	22.6	18.1	18.8	20.0	21.2	22.0	20.5	102	1.80	8.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	17.8	15.9	14.3	17.1	14.9	14.2	15.7	78.4	1.49	9.5
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	19.6	19.2	23.2	18.5	18.8	19.2	19.8	98.8	1.72	8.7
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.4	17.3	17.7	17.0	19.9	19.4	18.4	92.2	1.24	6.7
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	22.1	20.3	21.8	20.4	22.1	20.9	21.3	106	0.84	4.0
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.0	19.5	19.4	20.6	17.4	18.4	19.4	97.0	1.35	6.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	19.7	18.2	17.1	20.4	19.8	19.4	19.1	95.5	1.22	6.4

附表 68 生活污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				

N-亚硝基二甲基胺	ND	20.0	21.3	21.0	22.3	21.8	20.3	21.2	21.3	107	0.67	3.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	18.6	18.8	16.8	16.2	19.5	18.0	18.0	89.9	1.25	6.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	17.8	20.6	21.1	17.9	20.4	21.9	20.0	100	1.68	8.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.1	18.2	14.5	16.2	17.6	17.0	16.9	84.7	1.39	8.2
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	19.7	18.5	21.7	21.7	19.9	17.7	19.9	99.4	1.64	8.2
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	17.4	19.6	17.1	17.4	18.1	18.8	18.1	90.3	0.96	5.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.4	19.2	21.5	22.0	21.5	20.2	21.0	105	1.07	5.1
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	19.6	19.2	18.7	15.7	19.6	16.2	18.2	90.9	1.76	9.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	19.2	16.9	19.6	20.1	20.5	19.2	19.2	96.2	1.26	6.5

附表 69 生活污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	212	231	218	193	209	225	214	107	13.3	6.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	173	209	218	201	196	231	205	102	20.0	9.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	208	183	200	234	192	203	203	102	17.3	8.5
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	236	191	192	228	204	193	207	104	19.9	9.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	189	192	219	193	179	195	195	97.3	13.3	6.9

N-亚硝基哌啶	ND	200	198	199	224	227	216	227	215	108	13.4	6.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	209	174	230	191	177	209	198	99.0	21.60	10.9
N-亚硝基吗啉	ND	200	208	191	186	215	197	236	206	103	18.3	8.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	181	194	180	174	179	184	182	91.0	6.55	3.6

附表 70 生活污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	235	233	232	218	219	238	229	115	8.36	3.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	208	244	243	229	230	222	230	115	13.5	5.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	211	181	206	229	193	217	206	103	16.8	8.2
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	174	192	193	177	194	183	185	92.7	8.92	4.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	195	196	179	230	199	199	200	100	16.6	8.3
N-亚硝基哌啶	ND	200	201	184	193	200	179	226	197	98.6	16.5	8.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	202	216	228	208	232	240	221	111	14.7	6.7
N-亚硝基吗啉	ND	200	201	184	193	200	179	226	197	98.6	16.5	8.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	201	184	193	200	179	226	197	98.6	16.5	8.3

附表 71 生活污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	199	201	226	188	200	210	204	102	12.9	6.3
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	215	201	186	210	239	227	213	107	18.7	8.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	197	210	189	192	173	223	197	98.6	17.5	8.9
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	190	222	209	226	234	213	216	108	15.3	7.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	185	189	219	201	176	198	195	97.4	14.9	7.6
N-亚硝基哌啶	ND	200	199	234	213	187	232	211	213	106	18.4	8.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	219	235	189	215	209	217	214	107	15.0	7.0
N-亚硝基吗啉	ND	200	201	174	191	192	218	199	196	97.9	14.3	7.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	185	172	179	179	189	179	180	90.2	5.69	3.2

附表 72 生活污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	188	227	192	219	205	227	210	105	17.3	8.3
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	214	202	250	230	216	208	220	110	17.2	7.8

N-亚硝基二乙基胺	ND	200	219	209	215	221	215	194	212	106	9.86	4.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	219	205	211	195	186	190	201	101	12.8	6.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	179	184	195	178	222	174	189	94.3	17.9	9.5
N-亚硝基哌啶	ND	200	222	214	206	219	193	187	207	104	14.4	6.9
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	179	218	204	236	230	223	215	107	20.8	9.7
N-亚硝基吗啉	ND	200	208	227	244	190	230	229	221	111	19.2	8.7
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	181	180	179	170	171	198	180	90.0	10.1	5.6

附表 73 生活污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	229	213	234	203	191	205	212	106	16.6	7.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	174	205	233	211	203	220	208	104	19.7	9.5
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	212	209	243	224	223	180	215	108	20.7	9.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	218	204	226	217	174	199	207	103	18.6	9.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	195	184	182	226	199	188	196	97.8	16.1	8.2
N-亚硝基哌啶	ND	200	234	218	207	199	200	213	212	106	13.1	6.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	195	206	226	219	244	218	218	109	17.0	7.8

N-亚硝基吗啉	ND	200	228	242	234	216	237	242	233	117	10.1	4.3
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	201	170	178	200	204	189	190	95.0	13.8	7.2

附表 74 生活污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	200	205	181	214	218	229	212	210	105	16.3	7.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	217	214	243	231	179	219	217	109	21.3	9.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	201	194	215	200	205	171	197	98.7	14.6	7.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	208	235	193	183	197	204	203	102	17.6	8.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	216	196	185	238	212	206	209	104	18.0	8.6
N-亚硝基哌啶	ND	200	225	193	206	192	215	226	209	105	15.1	7.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	248	227	236	219	245	199	229	115	18.3	8.0
N-亚硝基吗啉	ND	200	186	170	174	207	209	182	188	94.0	16.5	8.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	200	177	169	181	189	207	191	186	92.8	13.0	7.0

附表 75 生活污水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度	添加浓度	测定值(ng/L)	平均值	回收率	标准偏差	相对标准
-----	------	------	-----------	-----	-----	------	------

	(ng/L)	(ng/L)	1	2	3	4	5	6	(ng/L)	(%)	(ng/L)	偏差(%)
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	418	374	342	396	367	364	377	105	26.5	7.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	353	385	346	367	353	364	361	100	14.2	3.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	364	342	364	371	400	385	371	103	19.8	5.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	374	371	396	338	324	367	362	101	26.1	7.2
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	335	382	328	349	367	414	362	101	32.3	8.9
N-亚硝基哌啶	ND	360	364	425	396	356	385	360	381	106	26.5	7.0
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	374	400	374	356	400	439	391	109	29.0	7.4
N-亚硝基吗啉	ND	360	371	414	371	443	382	356	389	108	32.6	8.4
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	327	320	334	338	320	309	325	90.2	10.6	3.3

附表 76 生活污水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	382	407	324	342	364	331	358	100	31.9	8.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	374	400	436	410	356	349	388	108	33.4	8.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	371	428	396	353	436	346	388	108	38.2	9.8
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	360	410	428	428	392	400	403	112	25.8	6.4

N-亚硝基二丁基胺	ND	360	443	432	371	425	342	400	402	112	39.2	9.7
N-亚硝基哌啶	ND	360	446	338	364	392	403	389	389	108	36.6	9.4
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	407	374	346	432	385	425	395	110	32.7	8.3
N-亚硝基吗啉	ND	360	374	392	410	392	392	342	384	107	23.5	6.1
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	334	352	288	342	316	367	333	92.6	28.0	8.4

附表 77 生活污水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	367	331	374	374	410	385	374	104	25.8	6.9
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	425	439	331	403	389	428	403	112	39.5	9.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	410	425	389	392	360	392	395	110	21.9	5.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	392	418	331	436	421	392	398	111	37.0	9.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	335	418	396	374	414	364	383	107	31.9	8.3
N-亚硝基哌啶	ND	360	310	331	360	385	328	364	346	96.2	28.0	8.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	331	324	328	367	403	356	352	97.7	30.6	8.7
N-亚硝基吗啉	ND	360	346	436	389	382	389	360	383	107	30.9	8.0
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	363	352	360	313	367	360	352	97.9	20.0	5.7

附表 78 生活污水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	364	439	392	403	407	400	401	111	24.4	6.1
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	407	374	371	356	338	328	362	101	28.3	7.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	338	418	378	353	360	331	363	101	31.4	8.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	346	414	338	418	410	367	382	106	36.2	9.5
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	335	382	403	346	371	392	371	103	26.7	7.2
N-亚硝基哌啶	ND	360	364	425	385	385	425	371	392	109	26.5	6.7
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	400	374	371	432	428	403	401	112	25.8	6.4
N-亚硝基吗啉	ND	360	403	428	396	367	407	436	406	113	24.5	6.0
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	291	331	345	291	309	309	313	86.9	21.6	6.9

附表 79 生活污水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	432	385	382	400	392	342	389	108	29.2	7.5

N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	360	446	356	364	396	353	379	105	36.4	9.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	385	364	425	421	414	428	406	113	26.0	6.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	400	367	414	439	439	371	405	113	31.8	7.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	421	439	374	414	403	432	414	115	23.2	5.6
N-亚硝基哌啶	ND	360	400	407	432	378	378	410	401	111	20.7	5.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	360	418	403	338	396	374	328	376	105	36.4	9.7
N-亚硝基吗啉	ND	360	414	403	418	446	410	349	407	113	31.9	7.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	288	363	331	324	345	320	328	91.2	25.5	7.8

附表 80 生活污水基体高浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	ND	360	396	328	414	392	378	349	376	105	32.2	8.6
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	360	385	367	392	446	392	392	396	110	26.6	6.7
N-亚硝基二乙基胺	ND	360	396	389	371	356	382	356	375	104	16.6	4.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	360	338	371	349	385	360	324	355	98.5	22.2	6.3
N-亚硝基二丁基胺	ND	360	356	432	432	367	428	446	410	114	38.3	9.3
N-亚硝基哌啶	ND	360	446	410	371	432	371	446	413	115	35.1	8.5

N-亚硝基吡咯烷	ND	360	421	378	364	392	392	389	389	108	19.1	4.9
N-亚硝基吗啉	ND	360	367	396	418	324	421	374	383	107	36.4	9.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	360	356	360	363	349	295	360	347	96.4	26.0	7.5

附表 81 工业污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	33.9	20.0	50.7	51.9	49.4	52.9	48.7	49.2	50.5	83.0	1.67	3.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	17.7	17.1	18.0	19.0	17.9	17.5	17.9	89.5	0.64	3.6
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	17.8	20.8	20.0	18.6	19.3	19.5	19.3	96.5	1.03	5.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.0	21.3	20.3	18.0	18.8	21.0	19.6	98.0	1.47	7.5
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.0	18.5	21.4	17.5	20.4	18.8	19.6	98.0	1.55	7.9
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.2	17.2	19.8	18.6	19.0	20.3	19.0	95.1	1.07	5.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.1	20.5	20.5	19.4	18.4	17.4	19.5	97.5	1.43	7.3
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.7	17.9	17.8	20.9	21.9	20.5	20.1	101	1.81	9.0
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	21.6	21.7	21.0	19.6	17.8	19.0	20.1	101	1.58	7.8

附表 82 工业污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据（n=6）（内标法）

验证单位：海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	39.5	20.0	56.1	57.5	57.2	59.2	57.8	58.2	57.7	91.0	1.03	1.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	17.6	18.0	18.6	21.5	17.6	18.8	18.7	93.5	1.45	7.8
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	21.8	21.2	17.7	19.3	17.5	20.8	19.7	98.5	1.84	9.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	19.7	20.8	20.0	21.9	18.3	21.4	20	102	1.30	6.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.1	21.6	17.5	17.8	21.4	19.7	19.8	99.5	1.83	9.2
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	18.1	21.9	18.5	17.0	20.7	20.4	19.4	97.0	1.86	9.6
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	20.6	19.6	17.9	17.8	18.2	19.5	18.9	94.5	1.15	6.1
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.5	20.5	17.5	19.7	20.1	18.7	19.7	98.5	1.38	7.0
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	21.4	18.2	20.5	21.0	20.7	21.3	21	105	1.17	5.7

附表 83 工业污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	36.5	20.0	63.7	56.7	63.3	59.8	57.0	57.4	55.5	95.0	3.18	5.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	20.5	18.3	18.6	18.8	19.0	20.7	19.3	96.5	1.02	5.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	19.8	20.8	18.2	21.0	20.4	17.7	19.7	98.5	1.40	7.1

N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	17.1	19.6	20.2	21.9	20.0	20.9	19.9	99.5	1.61	8.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	20.1	19.9	18.6	17.7	20.1	18.0	19.1	95.5	1.12	5.9
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	19.6	19.1	21.9	21.4	20.8	20.1	20.5	102	1.09	5.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	19.0	19.0	19.3	21.2	18.1	19.5	19.4	97.0	1.02	5.3
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.2	19.2	21.1	21.4	21.0	20.3	20.7	104	0.81	3.9
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	20.2	18.5	19.5	20.9	20.3	19.6	19.8	99.0	0.82	4.1

附表 84 工业污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差(ng/L)	相对标准偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	40.1	20.0	59.0	62.1	58.7	60.7	61.6	58.0	59.1	95.0	2.9	5.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	17.8	18.1	21.0	20.1	20.4	20.7	19.7	98.5	7.1	5.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	20.9	17.7	18.0	21.5	19.0	18.8	19.3	96.5	8.0	7.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	17.2	20.3	20.0	17.5	19.1	17.8	18.7	93.5	7.2	8.1
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.0	18.1	21.6	17.4	18.2	19.8	19.4	97.0	8.9	5.9
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	18.3	21.3	19.7	21.2	17.8	18.0	19.4	97.0	8.3	5.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	19.1	19.8	17.6	17.8	21.8	21.8	19.7	98.5	9.4	5.3
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	21.0	21.6	21.5	18.9	18.0	17.1	19.7	98.5	9.8	3.9

N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	21.3	20.0	18.0	21.2	19.4	20.3	20.0	100	6.1	4.1
-----------	----	------	------	------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----

附表 85 工业污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	37.6	20.0	56.7	52.7	51.8	56.5	52.4	56.3	54.4	84.0	2.31	4.3
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	17.7	19.3	17.6	20.7	19.7	21.6	19.5	97.5	1.60	8.2
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	19.0	18.9	21.7	19.6	19.1	17.9	19.4	97.0	1.27	6.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	18.2	17.5	20.4	21.8	18.6	17.0	18.9	94.5	1.83	9.7
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	21.9	21.8	18.4	19.7	22.0	21.9	21.0	105	1.52	7.3
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	17.4	22.0	18.8	19.8	18.1	21.3	19.6	98.0	1.79	9.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	21.1	18.2	17.6	19.0	18.3	19.0	18.9	94.5	1.20	6.4
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	18.4	19.5	19.0	19.4	20.0	17.1	18.9	94.5	1.04	5.5
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	20.7	18.2	21.7	20.2	19.6	20.8	20.2	101	1.19	5.9

附表 86 工业污水基体低浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				

N-亚硝基二甲基胺	37.6	20.0	60.0	56.1	55.6	58.4	57.5	56.0	57.3	98.5	1.71	3.0
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	20.0	20.4	21.0	20.8	18.7	17.7	18.6	19.5	97.5	1.37	7.0
N-亚硝基二乙基胺	ND	20.0	21.3	21.9	19.7	20.8	17.1	21.5	20.4	102	1.78	8.7
N-亚硝基二丙基胺	ND	20.0	19.8	19.9	18.4	20.5	21.1	21.9	20.3	102	1.2	5.9
N-亚硝基二丁基胺	ND	20.0	19.2	21.7	17.6	17.9	19.0	17.4	18.8	94.0	1.6	8.5
N-亚硝基哌啶	ND	20.0	17.5	22.0	19.9	21.2	21.8	20.4	20.5	102	1.66	8.1
N-亚硝基吡咯烷	ND	20.0	17.8	21.3	20.7	18.1	18.9	19.5	19.4	97.0	1.4	7.2
N-亚硝基吗啉	ND	20.0	22.0	21.9	20.8	21.6	18.2	20.7	20.9	104	1.42	6.8
N-亚硝基二苯基胺	ND	20.0	19.6	20.1	20.8	20.9	21.4	21.1	20.7	104	0.67	3.2

附表 87 工业污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：湖北省环境监中心站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	141	200	316	308	382	341	285	358	332	95.5	35.5	10.7
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	187	203	189	177	189	208	192	96.0	11.4	5.9
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	179	205	183	215	219	192	199	99.5	16.6	8.3
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	177	184	209	195	204	203	195	97.5	12.5	6.4
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	217	180	184	188	208	197	196	98.0	14.3	7.3

N-亚硝基哌啶	ND	200	191	171	189	209	219	174	192	96.0	18.9	9.8
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	199	205	180	187	205	175	192	96.0	12.9	6.7
N-亚硝基吗啉	ND	200	194	182	206	174	205	200	194	97.0	12.9	6.7
N-亚硝基二苯基胺	168	200	365	355	387	352	382	384	371	102	15.5	4.2

附表 87 工业污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市环境保护监测站

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏差 (ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	156	200	353	336	374	326	372	343	351	97.5	19.2	5.5
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	203	211	208	209	216	211	210	105	4.15	2.0
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	198	180	201	216	201	178	196	98.0	14.2	7.2
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	177	217	201	209	182	219	201	100	17.6	8.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	184	186	205	212	209	186	197	98.5	13.2	6.7
N-亚硝基哌啶	ND	200	171	202	188	176	206	191	189	94.5	13.7	7.3
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	209	174	191	172	201	186	189	94.5	14.5	7.7
N-亚硝基吗啉	ND	200	218	205	210	208	190	194	204	102	10.5	5.1
N-亚硝基二苯基胺	173	200	320	356	399	401	367	304	358	92.5	39.9	11.2

附表 88 工业污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海口海关技术中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准偏 差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	151	200	345	322	349	332	332	321	333	91.0	11.4	3.4
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	209	205	198	214	196	201	204	102	6.87	3.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	214	205	206	184	204	176	198	99.0	15.0	7.6
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	205	182	148	168	204	219	188	94.0	26.1	14.2
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	202	196	204	217	218	185	204	102	12.5	6.1
N-亚硝基哌啶	ND	200	211	191	191	190	191	208	197	98.5	9.75	4.9
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	171	212	204	172	198	176	189	94.5	18.1	9.6
N-亚硝基吗啉	ND	200	194	194	184	204	219	174	195	97.5	15.5	8.0
N-亚硝基二苯基胺	171	200	377	375	351	354	389	382	371	100	15.4	4.1

附表 89 工业污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：海南大学分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	160	200	357	356	337	352	369	376	358	99.0	13.7	3.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	187	192	180	194	188	217	193	96.4	12.6	6.5

N-亚硝基二乙基胺	ND	200	181	197	170	195	217	175	189	94.5	17.2	9.1
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	183	171	200	199	172	217	190	95.0	18.2	9.6
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	170	205	203	185	176	193	189	94.5	14.5	7.7
N-亚硝基哌啶	ND	200	201	212	180	178	205	185	193	96.5	14.5	7.5
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	181	202	186	215	187	171	191	95.5	15.8	8.3
N-亚硝基吗啉	ND	200	186	186	215	211	214	175	198	99.0	17.5	8.9
N-亚硝基二苯基胺	168	200	365	381	345	391	392	361	373	102	18.7	5.0

附表 90 工业污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位: 海口市疾病预防控制中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	145	200	345	344	356	355	365	351	352	102	7.63	2.2
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	195	201	186	182	202	217	197	98.5	12.4	6.3
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	219	172	190	187	171	181	187	93.5	17.5	9.4
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	203	178	207	202	198	213	200	100	11.9	6.0
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	176	179	216	208	215	206	200	100	18.1	9.1
N-亚硝基哌啶	ND	200	197	208	213	219	214	200	209	104	8.67	4.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	196	189	180	212	171	177	187	93.5	14.9	8.0

N-亚硝基吗啉	ND	200	182	179	178	195	176	187	183	91.5	7.15	3.9
N-亚硝基二苯基胺	162	200	357	378	352	374	364	365	365	102	9.84	2.7

附表 91 工业污水基体中浓度加标的精密度和正确度测试数据 (n=6) (内标法)

验证单位：中国热带农业科学院分析测试中心

化合物	样品浓度 (ng/L)	添加浓度 (ng/L)	测定值(ng/L)						平均值 (ng/L)	回收率 (%)	标准偏 差(ng/L)	相对标准 偏差(%)
			1	2	3	4	5	6				
N-亚硝基二甲基胺	151	200	361	362	340	366	325	365	353	101	16.9	4.8
N-亚硝基甲基乙基胺	ND	200	219	180	198	188	194	182	194	97.0	14.4	7.4
N-亚硝基二乙基胺	ND	200	207	219	217	208	202	213	211	105	6.34	3.0
N-亚硝基二丙基胺	ND	200	172	206	171	182	196	175	184	92.0	14.3	7.8
N-亚硝基二丁基胺	ND	200	204	192	193	219	202	199	201	101	9.88	4.9
N-亚硝基哌啶	ND	200	195	207	185	201	199	180	194	97.0	10.1	5.2
N-亚硝基吡咯烷	ND	200	193	218	183	173	191	208	194	97.2	16.4	8.4
N-亚硝基吗啉	ND	200	215	213	205	217	182	201	206	103	13.0	6.3
N-亚硝基二苯基胺	160	200	356	351	346	358	342	369	354	97.0	9.61	2.7

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

附表 92 方法检出限和测定下限汇总结果(单位: ng/L)

目标物	6 家验证实验室检出限 (ng/L)						编制组检出限 (ng/L)	检出限 (ng/L)	测定下限 (ng/L)
	1	2	3	4	5	6			
N-亚硝基二甲基胺	2.7	2.7	2.9	2.8	3.6	2.8	2.9	3.6	14.4
N-亚硝基甲基乙基胺	3.6	3.2	3.1	2.9	2.9	3.1	2.4	3.6	14.4
N-亚硝基二乙基胺	2.9	3.3	3.2	2.7	3.1	2.8	2.2	3.3	13.2
N-亚硝基二丙基胺	2.9	2.9	3.1	2.8	2.3	2.8	2.2	3.1	12.4
N-亚硝基二丁基胺	3.1	2.5	2.8	3.3	2.5	3.4	3.4	3.4	13.6
N-亚硝基哌啶	2.6	3.2	3.1	3.1	2.7	2.8	2.1	3.1	12.4
N-亚硝基吡咯烷	2.8	2.9	3.0	3.2	3.2	3.6	2.6	3.6	14.4
N-亚硝基吗啉	2.5	3.2	3.7	2.7	3.0	2.9	3.1	3.7	14.8
N-亚硝基二苯基胺	2.1	2.2	2.1	2.3	2.3	2.3	2.1	2.3	9.2

2.2 方法精密度数据汇总

附表 93-94 为 6 家实验室方法验证结果中的空白水样和四种实际水样加标精密度结果汇总表。

附表 93 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

附表 93 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	21.7	3.6~6.6	3.3	3.50	3.77
		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	6.1~8.9	3.8	79.8	83.5
	工业废水	20.0	18.2	1.8~5.7	1.8	6.32	6.78
		200	196	2.2~10.7	4.4	54.7	55.6
	N-亚硝基甲基 乙基胺	20.0	20.5	4.3~9.8	7.2	4.35	5.71
	地下水	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	5.9~9.8	4.2	52.0	53.8
		360	382	3.9~9.8	4.6	86.4	92.8
	工业废水	20.0	19.1	3.6~8.2	3.6	8.73	8.73
		200	198	2.0~7.4	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	5.20
		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	5.4~9.5	4.7	4.32	4.71
		200	205	4.6~9.6	3.7	46.1	47.0
		360	383	4.4~9.8	4.2	74.7	81.8
	工业废水	20.0	19.6	5.3~9.3	2.1	9.91	9.91
		200	197	3.0~9.4	4.3	41.9	45.1
N-亚硝基二丙基胺	地下水	20.0	21.0	4.8~9.5	5.9	5.06	5.77
		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	6.7~9.3	2.8	78.5	78.5
	生活污水	20.0	16.5	4.7~9.9	3.2	3.78	3.78
		200	203	4.8~9.6	5.1	44.7	49.9
		360	384	6.3~9.5	5.6	85.0	98.3
	工业废水	20.0	19.6	5.9~9.7	3.3	9.08	9.08
		200	193	6.0~14.2	3.5	48.8	48.8
N-亚硝基二丁基胺	地下水	20.0	21.8	5.6~9.4	2.3	4.68	4.68
		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	7.2~9.5	2.8	45.6	45.6
		360	327	4.7~9.3	3.2	68.5	69.0
	生活污水	20.0	20.9	4.2~9.2	5.1	4.52	5.08
		200	197	6.9~8.6	3.4	45.4	45.5
		360	390	5.6~9.7	5.5	90.8	102
	工业废水	20.0	19.6	5.9~9.2	3.9	10.9	10.9

		200	198	4.9~9.1	2.6	39.1	39.1
N-亚硝基吡啶	地下水	20.0	21.5	8.1~9.8	5.2	5.43	5.85
		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	6.1~9.6	4.3	4.02	4.27
		200	192	5.2~8.5	4.8	36.6	42.3
		360	362	7.1~9.3	1.5	85.4	85.4
	生活污水	20.0	18.8	0.6~6.7	3.9	2.89	3.33
		200	209	6.2~8.6	3.1	36.6	38.8
		360	387	5.2~9.4	5.9	82.3	98.8
	工业废水	20.0	19.7	5.3~9.6	3.2	10.3	10.3
		200	196	4.2~9.8	3.6	36.6	38.8
N-亚硝基吡咯烷	地下水	20.0	20.9	7.7~9.7	4.4	5.14	5.36
		200	220	8.2~9.8	2.6	46.6	46.6
		360	332	7.0~9.1	3.2	77.1	77.1
	地表水	20.0	22.1	4.3~5.8	1.6	3.19	3.19
		200	192	4.8~9.5	3.4	41.2	41.8
		360	372	4.9~9.1	2.7	73.5	73.5
	生活污水	20.0	20.2	4.0~9.1	4.1	3.49	3.94
		200	216	6.7~10.9	4.8	48.5	52.8
		360	384	4.9~9.7	4.6	82.4	90.2
	工业废水	20.0	19.3	5.3~9.6	1.7	11.2	11.2
		200	190	6.7~9.6	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	4.61	5.47
		200	207	4.1~9.2	6.7	42.8	52.1
		360	334	7.4~8.5	4.1	73.4	77.1
	地表水	20.0	20.2	2.8~7.3	2.5	3.21	3.24
		200	196	3.3~8.1	2.9	36.4	37.0
		360	376	4.7~9.6	3.0	84.7	84.7
	生活污水	20.0	18.7	6.9~9.7	4.8	4.33	4.69
		200	207	4.3~8.9	8.2	45.1	63.0
		360	392	6.0~9.5	2.9	84.9	84.9
	工业废水	20.0	20.0	3.9~9.0	3.7	11.7	11.7
		200	197	3.9~8.9	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	3.43	3.43
		200	186	4.9~8.3	2.9	35.8	35.9
		360	331	1.8~8.0	3.7	53.2	59.3

	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	7.55	7.55
		200	198	2.7~11.2	3.8	58.4	58.4

2.3 方法准确度数据汇总

附表 95-96 为 6 家实验室方法验证结果中的空白水样和四种实际水样加标正确度结果汇总表。

附表 93 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-亚硝基二丁胺	20.0	104~112	106	3.6	106±7.2
	200	94.5~113	103	7.9	103±15.8
	360	92.6~113	104	7.4	104±14.8
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

附表 95 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 (%)	$\bar{P}(\%)$	$S_P(\%)$	$\bar{P} \pm 2S_P(\%)$
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	99.7~108	103	3.1	103±6.2
	地表水	20.0	102~118	108	3.6	108±7.2
		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	83.0~98.5	91.1	6.3	91.1±12.6
		200	91.0~102	97.7	4.0	97.7±8.0
N-亚硝基甲基乙基胺	地下水	20.0	93.7~113	102	7.3	102±14.6
		200	98.5~112	106	5.2	106±10.4
		360	90.3~98.3	94.7	3.4	94.7±6.8
	地表水	20.0	86.5~97.0	92.2	4.1	92.2±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	104±9.0
		200	95.0~112	104	5.9	104±11.8
		360	85.0~101	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
		200	93.5~105	98.3	4.1	98.3±8.2
N-亚硝基二丙基胺	地下水	20.0	95.0~111	105	6.2	105±12.4
		200	95.0~110	103	5.5	103±11.0
		360	88.1~90.0	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	78.4~85.5	82.7	2.7	82.7±5.4
		200	92.7~108	102	5.1	102±10.2
		360	98.5~113	107	5.6	107±10.2
	工业废水	20.0	93.5~102	98.3	3.6	98.3±7.2
		200	92.0~100	96.4	3.3	97.3±6.4
N-亚硝基二丁基胺	地下水	20.0	105~113	109	2.8	109±5.6
		200	93.5~112	104	7.1	104±14.2
		360	89.4~97.8	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	108	5.4	108±10.8
	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-亚硝基哌啶	地下水	20.0	98.6~112	107	5.4	107±10.8
		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	107	5.8	107±11.6
	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

N-亚硝基吡咯烷	地下水	20.0	97.9~110	105	4.6	105±9.2
		200	106~115	110	3.3	110±6.6
		360	87.8~95.6	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	99.0~115	108	5.3	108±10.6
		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	93.5~97.2	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	104±12.6
		200	95.6~113	104	7.1	104±14.2
		360	86.4~96.4	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	86.2~97.5	93.4	4.5	93.4±9.0
		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	91.8±2.8
		200	89.1~96.2	93.0	2.7	93.0±5.4
		360	87.1~97.2	91.9	3.4	91.9±6.8
	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	92.9	3.4	92.9±6.8
		360	86.9~97.9	92.5	4.1	92.5±8.2
	工业废水	20.0	99.0~105	102	2.3	101±4.6
		200	92.5~102	99.2	2.1	99.2±4.2

3 结论

3.1 方法检出限和测定下限

六家实验室按照《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》（标

准文本)中样品分析的全部步骤进行处理和测定,按 HJ 168-2020 中检出限的计算公式得出方法检出限(MDL)和测定下限(RQL)。该标准的检出限为各实验室所得检出限数据的最高值。当取样量为 500 ml,对亚硝胺类化合物进行固相萃取前处理,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。

3.2 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 3.2ng/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。

3.3 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%。

3.4 整体结论

（1）标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

（2）6家实验室验证结果表明，《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》，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，方法具有较好的重复性和再现性，对不同浓度不同基体样品进行加标测定，实验室内相对标准偏差为：0.6%~10.9%，实验室间相对标准偏差为：0.9%~8.2%；实验室间重复性限(r)为：2.1 ng/L~90.8 ng/L，再现性限(R)为：2.5 ng/L~102 ng/L。对不同浓度不同基体样品进行加标测定，其加标回收率最终值为91.1 % ±12.6 %~104%±14.8%。

（3）从方法验证结果可以看出，《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》检出限为 2.3 ng/L~3.6 ng/L，低于《水质 亚硝胺类化合物的测定 气相色谱法》（HJ 809-2016）检出限 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。加标回收率在 70%~120%之间，平行双样测定结果相对偏差≤20%，所以本方法各项特性指标能达到预期。