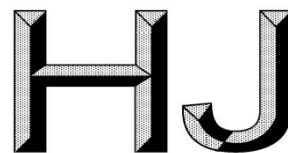


附件2



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□—202□

水质 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基 乙酰胺的测定 高效液相色谱法

Water quality—Determination of *N,N*-dimethylformamide and
N,N-dimethylacetamide—High performance liquid chromatography

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	2
7 样品	2
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 准确度	4
11 质量保证和质量控制	5
附录 A（资料性附录） 方法准确度	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中 N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺的高效液相色谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省生态环境监测中心。

本标准验证单位：湖北省生态环境监测中心站、浙江省杭州生态环境监测中心、浙江省嘉兴生态环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心、浙江省绍兴生态环境监测中心和浙江环境监测工程有限公司。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 *N,N*-二甲基甲酰胺和*N,N*-二甲基乙酰胺的测定

高效液相色谱法

警告：实验中使用的标准物质和有机溶剂为有毒有害物质，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺的高效液相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺的测定。

进样体积为 10.0 μL 时，*N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺方法检出限均为 0.005 mg/L，测定下限均为 0.020 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境质量监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 方法原理

样品经过滤后，用高效液相色谱分离，二极管阵列或紫外检测器测定。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

与 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺保留时间相近的其他酰胺类化合物等可能会干扰测定，可通过改变流动相的比例改善分离度、净化等方式消除干扰。

5 试剂和材料

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

5.1 乙腈 (CH_3CN): 高效液相色谱纯。

5.2 盐酸 (HCl): $\rho=1.18\text{ g/mL}$, $w\in[36\%, 38\%]$ 。

5.3 氢氧化钠 (NaOH)。

5.4 盐酸溶液。

量取 250 mL 盐酸缓慢注入 250 mL 水中，冷却。

5.5 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=10\text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 氢氧化钠溶于 1000 mL 水中，摇匀。

5.6 N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺标准贮备液: $\rho=1000\text{ mg/L}$ 。

可购买市售有证标准溶液，溶剂为水，按产品说明书要求保存。也可以使用 N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺标准品（纯度 $\geq 99.5\%$ ），用水作为溶剂配制，在 4 °C 以下冷藏、避光、密封保存，有效期为 90 d。

5.7 N,N -二甲基甲酰胺和 N,N -二甲基乙酰胺标准使用液: $\rho=50.0\text{ mg/L}$ 。

取适量标准贮备液（5.6）用水稀释，4 °C 以下冷藏、避光、密封保存，有效期为 7 d。

5.8 石墨化炭黑净化小柱: 400 mg/0.7 mL、500 mg/6 mL 或其他同等效果的净化小柱。

5.9 针式过滤器: 孔径 0.45 μm 或 0.22 μm ，聚四氟乙烯或玻璃纤维材质。

5.10 氮气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶: 40 mL 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

6.2 高效液相色谱仪: 配备二极管阵列检测器或紫外检测器。

6.3 色谱柱: 柱长 250 mm，内径为 4.6 mm，填料粒径为 5 μm 的十八烷基硅烷键合硅胶（中等密度键合）、侧链为二异丁基的十八烷基键合硅胶色谱柱，或其他等效色谱柱。

6.4 固相萃取装置: 手动或自动（带真空泵），流速可调节。

6.5 浓缩装置: 氮吹浓缩仪或其他性能相当的可控温设备。

6.6 进样瓶: 2 mL 玻璃瓶，具聚四氟乙烯层隔垫。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定采集样品。样品采集时，不得用样品预洗采样瓶（6.1）。样品采集至近满瓶状态后，用 HCl 溶液（5.4）或 NaOH 溶液（5.5）调节样品 pH 至中性，再将样品瓶注满密封。采集后的样品，于 4 °C 以下冷藏、避光、密封保存，7 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 过滤

将采集的样品（7.1）恢复至室温，混匀，取适量经针式过滤器（5.9）过滤，弃去 1 mL 初始滤液，过滤出 5 mL 滤液。如不进行净化，移取约 1 mL 滤液至进样瓶（6.6）中，待测。

7.2.2 净化

依次用 3 mL 乙腈（5.1）和 3 mL 水活化净化小柱（5.8）；移取 5 mL 滤液（7.2.1），以 1 mL/min~4 mL/min 的流速上样；上样结束后用 3 mL 水淋洗；用 3 mL 乙腈（5.1）洗脱，收集洗脱液；洗脱液用氮气（5.10）吹至约 2 mL，加入 5 mL 水，继续吹至 5 mL；移取约 1 mL 置于进样瓶（6.6）中，待测。

注：清洁的地表水和地下水，经污水处理设施处理后达标排放的工业废水和生活污水可不进行净化。腐殖质浓度较高的地表水；化工区背景下含重金属及复杂有机物的地下水；合成革/化纤/膜/芳纶等行业未经处理的工业废水；未经处理的生活污水；海水以及其他基质复杂、存在高浓度干扰物和高盐度的样品需要净化。

7.2.3 空白试样的制备

用水代替样品，按照与试样的制备（7.2）相同的步骤制备空白试样。

8 分析步骤

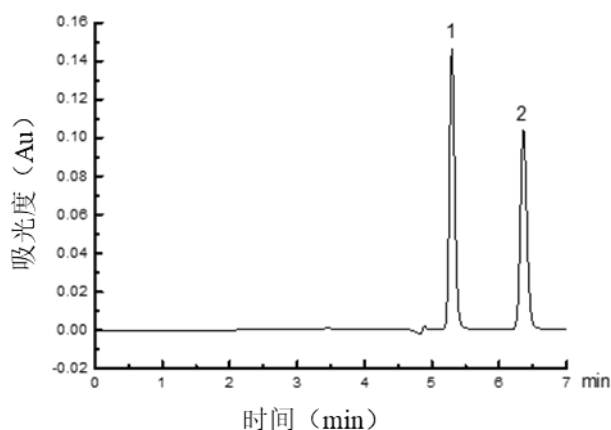
8.1 仪器参考条件

进样量：10.0 μ L；柱温：40 $^{\circ}$ C；流动相 A：水；流动相 B：乙腈（5.1）；流动相 A：流动相 B=90%:10%；色谱柱（6.3）；检测波长：198 nm；流速：0.8 mL/min。

8.2 校准曲线的建立

移取适量的标准使用液（5.7），用水稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列。*N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺标准系列的质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L（此为参考浓度）。按照仪器参考分析条件（8.1），由低浓度到高浓度依次进样分析。以标准系列中目标化合物组分质量浓度为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。分析过程中，应选取与样品浓度相近的标准系列浓度点，其计算浓度与理论浓度的相对误差应控制在 $\pm 20\%$ 以内。

N,N-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺在 198 nm 波长测得的色谱图见图 1。



1——*N,N*-二甲基甲酰胺；2——*N,N*-二甲基乙酰胺。

图1 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺色谱图 ($\rho=10.0 \text{ mg/L}$)

8.3 试样测定

按照与标准曲线的建立 (8.2) 相同的仪器分析条件测定试样 (7.2)。

8.4 空白试验

按照与试样的测定 (8.3) 相同的仪器分析条件测定空白试样 (7.2.3)。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据目标化合物保留时间定性。

可采用标准加入法、紫外光谱扫描和质谱等方法辅助定性。

9.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度，按公式 (1) 计算：

$$\rho = \rho_i \times D \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物 i 的质量浓度， mg/L ；

ρ_i ——由标准曲线得到的试样中目标化合物 i 的质量浓度， mg/L ；

D ——样品稀释倍数。

9.3 结果表示

结果最多保留 3 位有效数字，小数点后位数的保留与方法检出限一致。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺加标浓度为 0.020 mg/L 、 2.00 mg/L 、 10.0 mg/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 $6.3\% \sim 18\%$ 、 $0.53\% \sim 3.9\%$ 、 $0.15\% \sim 2.3\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 $4.9\% \sim 5.7\%$ 、 $0.69\% \sim 1.2\%$ 、 $0.20\% \sim 0.43\%$ ；重复性限分别为 $0.006 \text{ mg/L} \sim 0.007 \text{ mg/L}$ 、 $0.11 \text{ mg/L} \sim 0.13 \text{ mg/L}$ 、

0.16 mg/L~0.28 mg/L；再现性限分别为 0.006 mg/L~0.007 mg/L、0.11 mg/L~0.14 mg/L、0.16 mg/L~0.28 mg/L。

6 家实验室分别对 DMF 和 DMAC 加标浓度为 0.020 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 2.5%~19%、0.97%~13%、0.44%~3.1%；实验室间相对标准偏差分别为 3.4%~12%、0.69%~4.0%、0.49%~1.8%；重复性限分别为 0.002 mg/L~0.008 mg/L、0.12 mg/L~0.36 mg/L、0.37 mg/L~0.66 mg/L；再现性限分别为 0.003 mg/L~0.009 mg/L、0.12 mg/L~0.38 mg/L、0.38 mg/L~0.74 mg/L。6 家实验室分别对 DMF 加标浓度为 1.00 mg/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差为 6.0%~10%；实验室间相对标准偏差为 5.5%；重复性限为 0.30 mg/L；再现性限为 0.33 mg/L。

10.2 正确度

6 家实验室分别对 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺加标浓度为 0.020 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 的空白加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 85.0%~105%、97.5%~101%和 99.3%~101%；加标回收率终值分别为 $91.7 \pm 10\%$ ~ $99.2 \pm 9.8\%$ 、 $99.1 \pm 0.98\%$ ~ $99.6 \pm 2.4\%$ 和 $99.7 \pm 0.40\%$ ~ $100 \pm 0.90\%$ 。

6 家实验室分别对 DMF 和 DMAC 加标浓度为 0.020 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围分别为 70.0%~115%、93.7%~110%和 97.5%~104%；加标回收率终值分别为 $75.8 \pm 12\%$ ~ $111 \pm 7.6\%$ 、 $96.3 \pm 6.6\%$ ~ $102 \pm 8.2\%$ 和 $98.2 \pm 1.2\%$ ~ $101 \pm 3.8\%$ 。6 家实验室分别对 DMF 加标浓度为 1.00 mg/L 的工业废水加标样品进行了 6 次重复测定：加标回收率范围为 87.8%~107%；加标回收率终值为 $94.8 \pm 13\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应至少采集一个运输空白和全程序空白样品，测定结果应低于方法检出限。

11.2 校准

标准曲线的相关系数 ≥ 0.999 。每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析测定 1 个曲线中间浓度的标准溶液，测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。否则，应重新建立标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析测定 1 个平行样，平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

11.4 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个）应分析测定 1 个基体加标样品，加标回收率应在 60%~120%之间。

附 录 A
(资料性附录)
方法准确度

方法精密度汇总数据见表 A.1，方法正确度汇总数据见表 A.2。

表 A.1 精密度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	总均值 (mg/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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
1	N,N-二甲基乙酰胺	空白水样	0.020	0.020	6.3~14	4.9	0.006	0.006
		空白水样	2.00	1.99	0.53~3.9	1.2	0.13	0.14
		空白水样	10.0	10.0	0.15~2.3	0.43	0.28	0.28
		地表水	0.020	0.017	3.3~9.7	4.8	0.003	0.003
		地表水	2.00	2.00	1.2~4.9	1.6	0.20	0.20
		地表水	10.0	9.82	0.79~2.2	0.62	0.42	0.42
		地下水	0.020	0.022	3.8~17	3.4	0.006	0.006
		地下水	2.00	2.04	0.97~2.8	1.1	0.12	0.12
		地下水	10.0	9.93	0.44~3.0	1.4	0.61	0.68
		生活污水	0.020	0.018	12~19	8.6	0.008	0.008
		生活污水	2.00	2.04	2.0~7.6	4.0	0.32	0.37
		生活污水 (净化)	10.0	10.1	1.4~2.4	1.8	0.60	0.74
		工业废水	1.00	1.20	6.0~10	5.5	0.30	0.33
		工业废水	2.00	2.71	3.2~5.6	3.1	0.34	0.38
		海水 (净化)	0.020	0.019	4.0~19	9.1	0.006	0.007
		海水 (净化)	2.00	1.97	1.5~3.7	0.69	0.14	0.13
		海水 (净化)	10.0	9.85	0.72~1.6	0.49	0.38	0.38
2	N,N-二甲基乙酰胺	空白水样	0.020	0.018	7.7~18	5.7	0.007	0.007
		空白水样	2.00	1.98	1.3~3.0	0.69	0.11	0.11
		空白水样	10.0	9.97	0.20~1.2	0.20	0.16	0.16
		地表水	0.020	0.015	3.1~7.4	6.9	0.002	0.003
		地表水	2.00	1.99	1.3~3.2	1.9	0.14	0.16
		地表水	10.0	9.87	0.92~2.6	1.6	0.41	0.58
		地下水	0.020	0.018	6.7~19	12	0.007	0.009
		地下水	2.00	2.04	1.8~3.5	1.4	0.14	0.15
		地下水	10.0	9.89	0.69~2.0	0.80	0.37	0.40
		生活污水	0.020	0.016	2.5~12	7.3	0.003	0.004
		生活污水	2.00	1.97	2.7~5.7	2.5	0.24	0.25

序号	化合物名称	样品类型	加标浓度 (mg/L)	总均值 (mg/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 (mg/L)	再现性限 (mg/L)
		生活污水 (净化)	10.0	9.92	1.2~2.1	1.4	0.46	0.56
		工业废水	0.020	0.016	3.1~7.4	6.8	0.002	0.004
		工业废水	2.00	1.95	2.1~13	2.6	0.36	0.36
		工业废水 (净化)	10.0	9.87	1.2~3.1	1.2	0.66	0.67
		海水 (净化)	0.020	0.015	3.3~7.3	7.8	0.003	0.004
		海水 (净化)	2.00	1.93	1.7~5.6	3.7	0.18	0.25
		海水 (净化)	10.0	9.83	1.2~2.5	0.91	0.53	0.55

表 A.2 正确度汇总表

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	$S_{\bar{P}}$ (%)	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%)
1	N,N-二 甲基甲 酰胺	空白水样	ND	0.020	95.0~105	99.2	4.9	99.2±9.8
		空白水样	ND	2.00	97.5~101	99.6	1.2	99.6±2.4
		空白水样	ND	10.0	99.9~101	100	0.45	100±0.90
		地表水	ND	0.020	80.0~90.0	83.3	4.1	83.3±8.2
		地表水	ND	2.00	97.0~101	99.8	1.5	99.8±3.0
		地表水	ND	10.0	97.6~99.1	98.2	0.61	98.2±1.2
		地下水	ND	0.020	105~115	111	3.8	111±7.6
		地下水	ND	2.00	101~104	102	1.3	102±2.6
		地下水	ND	10.0	97.8~102	99.3	1.4	99.3±2.8
		生活污水	ND	0.020	85.0~105	90.0	7.8	90.0±16
		生活污水	ND	2.00	99.0~110	102	4.1	102±8.2
		生活污水 (净化)	ND	10.0	99.2~104	101	1.9	101±3.8
		工业废水	0.272	1.00	87.8~107	94.8	6.7	94.8±13
		工业废水	0.762	2.00	93.7~105	97.5	4.2	97.5±8.4
		海水 (净化)	ND	0.020	80.0~105	95.8	8.6	95.8±17
		海水 (净化)	ND	2.00	97.0~99.0	98.3	0.68	98.3±1.4
		海水 (净化)	ND	10.0	98.0~99.2	98.6	0.42	98.6±0.84
2	N,N-二 甲基乙 酰胺	空白水样	ND	0.020	85.0~100	91.7	5.2	91.7±10
		空白水样	ND	2.00	98.5~100	99.1	0.49	99.1±0.98
		空白水样	ND	10.0	99.3~99.8	99.7	0.20	99.7±0.40

序号	化合物名称	样品类型	样品浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 范围 (%)	$\bar{P}$ (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
		地表水	ND	0.020	70.0~85.0	76.7	5.2	76.7±10
		地表水	ND	2.00	97.5~102	99.2	1.6	99.2±3.2
		地表水	ND	10.0	97.9~102	98.7	1.8	98.7±3.6
		地下水	ND	0.020	80.0~110	90.8	11	90.8±22
		地下水	ND	2.00	100~103	102	1.5	102±3.0
		地下水	ND	10.0	97.5~99.7	98.9	0.79	98.9±1.6
		生活污水	ND	0.020	75.0~90.0	79.2	5.9	79.2±12
		生活污水	ND	2.00	96.0~103	98.3	2.5	98.3±5.0
		生活污水 (净化)	ND	10.0	98.4~102	99.2	1.4	99.2±2.8
		工业废水	ND	0.020	70.0~85.0	80.0	5.5	80.0±11
		工业废水	ND	2.00	95.0~101	97.3	2.5	97.3±5.0
		工业废水 (净化)	ND	10.0	97.7~101	98.8	1.2	98.8±2.4
		海水 (净化)	ND	0.020	70.0~85.0	75.8	5.9	75.8±12
		海水 (净化)	ND	2.00	94.5~103	96.3	3.3	96.3±6.6
		海水 (净化)	ND	10.0	97.5~100	98.3	0.89	98.3±1.8