

附件3

《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（征求意见稿）》

编制说明

《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》

标准编制组

二〇二六年六月

项目名称：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

项目统一编号：2014-32.1

承担单位：浙江省生态环境监测中心

编制组主要成员：刘铮铮、陆佳锋、刘劲松、王静、张珺、孙琴琴、

许亚璐

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

生态环境部华南环境科学研究所技术管理负责人：黎玉清、韩静磊

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1 项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2 标准制订的必要性分析	2
2.1 相关法律法规要求	2
2.2 DMF 和 DMAC 的环境危害	3
2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
2.4 本标准在框架体系中的定位	5
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 文献资料研究	10
3.4 本标准与国内外分析方法的关系	17
4 标准制订的基本原则和技术路线	17
4.1 标准制订的基本原则	17
4.2 标准制订的技术路线	18
5 方法研究报告	20
5.1 方法研究的目标	20
5.2 方法原理	20
5.3 干扰和消除	20
5.4 试剂和材料	21
5.5 仪器和设备	23
5.6 样品	23
5.7 分析步骤	36
5.8 结果计算与表示	46
5.9 质量保证和质量控制	47
6 方法比对	48
6.1 方法比对方案	48
6.2 方法比对过程及结果	49
7 方法验证方案	51
7.1 方法验证实验室和人员情况	51
7.2 方法验证方案	53
8 与开题报告的差异说明	54
9 标准征求意见稿技术审查情况	54
10 标准实施建议	55

11 参考文献	55
附件一 验证报告	58

《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（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014 年 4 月，原环境保护部公布了《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号），下达了《水质 酰胺类化合物的测定 高效液相色谱法》的标准制订任务，项目编号为：2014-32，承担单位为原浙江省环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2014 年 7 月，原浙江省环境监测中心接到《水质 酰胺类化合物的测定 高效液相色谱法》国家生态环境标准制订任务后，立即成立标准编制组（以下简称编制组），编制组成员主要包括对该项目分析经验丰富、多年从事液相色谱分析工作以及熟悉标准制修订工作的技术人员。

1.2.2 项目开题

2015 年 3 月 15 日，原环境保护部科技标准司在北京组织召开了本项目开题论证会。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，提出以下修改意见和建议：1、标准拆分为《水质 酰胺类农药的测定 高效液相色谱法》（2014-32.2）和《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》（2014-32.1）（主要原因为 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺与酰胺类农药均属于酰胺类物质，但两类物质性质不同，前处理方法不同，分析条件也不同）；2、补充目标化合物理化性质和环境危害性内容；3、细化技术路线和方法研究内容，根据实验确定样品萃取条件；4、细化方法验证方案，包括代表性样品的选择和验证实验室信息。

2019 年 7 月～2022 年 10 月，编制组根据专家意见将该标准题目修改为《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》，补充了目标化合物理化性质和环境危害性内容；优化了实验条件；编制了方法的验证方案，选择 6 家实验室进行方法验证，形成了《方法验证报告》；后期根据生态环境部发布的《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）进行了修正。

1.2.3 征求意见稿技术审查会

2026 年 3 月 14 日，生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，通过了本标准征求意见稿的技术审查，形成的审查意见为：1、编制说明中，补充完善资料调研、标准曲

线、净化条件等相关内容；2、标准文本中，修改完善样品的采集和保存、干扰和消除、质量保证与质量控制等相关内容。3、根据 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对技术审查会专家组提出的意见，编制组认真研究并完成修改工作，具体情况如下：

1、编制说明：完善“2 标准制定必要性分析”及“3 国内外相关分析方法研究”章节的调研内容，补充相关支撑依据；完善标准曲线具体测定结果及质量控制要求（详见编制说明 5.7.2）；明确需净化样品的具体类型及净化条件，补充不同规格净化萃取小柱、不同类型及不同浓度水样的净化效果研究数据（详见编制说明 5.6.2.2）。2、标准文本：修订完善“7.1 样品采集和保存”章节，新增样品保存 pH 值条件的相关研究内容（详见编制说明 5.6.1）；优化“4 干扰和消除”章节表述，明确干扰及消除措施（详见编制说明 5.3）；结合 6 家实验室方法验证结果，完善“11 质量保证和质量控制”章节，细化平行样测定、基体加标等质量控制要求。3、按照 HJ 168-2020 及 HJ 565-2010 的规范要求，完成标准文本及编制说明的编辑性修改。

1.2.4 公开征求意见情况

1.2.5 送审稿技术审查会

1.2.6 送审稿行政审查

2 标准制订的必要性分析

2.1 相关法律法规要求

《中华人民共和国生态环境法典》第六十八条规定“国家推进生态环境领域标准体系建设，加强标准之间的衔接协调，发挥标准对生态环境保护的支撑作用”；第七十六条规定“国家建立健全生态环境监测制度”；第二百七十二条款规定“国家建立健全水生态环境质量监测和水污染物排放监测制度”；第三百三十九条规定“国务院生态环境主管部门负责海洋生态环境监测工作，组织实施海洋生态环境质量监测”；第六百四十五条规定“国家建立持久性有机污染物等新污染物协同治理和环境风险管控体系”。《生态环境监测条例》第四条规定“国家建立健全生态环境监测制度，完善生态环境监测规范和标准”。

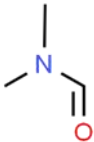
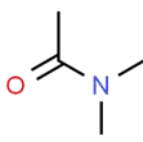
因此，为贯彻《中华人民共和国生态环境法典》和《生态环境监测条例》等法律法规的规定，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中 DMF、DMAC 的测定方法，有必要开展水中 DMF、DMAC 的高效液相色谱法标准制订。

2.2 DMF 和 DMAC 的环境危害

2.2.1 DMF 和 DMAC 的基本理化性质

DMF 和 DMAC 是强极性非离子化溶剂，主要用于制造腈纶和氯纶，亦用于有机合成、染料、制药、树脂、皮革等工业生产。其作为溶剂在生产和处理过程因几乎无化学消耗而直接进入废水。DMF 和 DMAC 的基本理化性质详见表 1。

表 1 目标化合物基本信息

中文名	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺
英文名	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	<i>N,N</i> -Dimethylacetamide
CAS 号	68-12-2	127-19-5
缩写	DMF	DMAC
分子式	C ₃ H ₇ NO	C ₄ H ₉ NO
分子量	73.09	87.12
结构式		
外观	无色透明液体，有微弱氨味	无色透明液体，微有氨味
密度（25℃）	0.944 g/cm ³	0.937 g/cm ³
沸点（℃）	153~154	164~166
熔点（℃）	-61	-20
闪点（℃）	58	70
溶解度	与水、醇、醚、酯、酮、不饱和烃、芳香烃等混溶；不与汽油、己烷、环己烷等饱和烃混溶	与水、醇、醚、酯、酮、芳香烃等混溶；对多种有机物、无机物溶解能力强
其他	极性非质子溶剂，易燃，高毒，对皮肤、黏膜有刺激，可经皮肤吸收；遇明火、高热可燃燃烧爆炸	极性非质子溶剂，毒性较 DMF 低，热稳定性更好，对多种树脂溶解力强，易燃

2.2.2 DMF 和 DMAC 的环境危害

DMF 与 DMAC 均为工业上广泛使用的极性非质子溶剂，具有高水溶性、中等挥发性与环境迁移性，可通过废气排放、废水排放、泄漏与固废渗滤等途径进入大气、水体与土壤环境，对生态系统与人体健康构成风险。文献表明^[1,2]，DMF 与 DMAC 在大气中主要以气相存在，可与羟基自由基发生光氧化降解，但在工业排放源附近易形成局部高浓度污染，对周边空气质量与人群呼吸暴露构成持续影响^[3]；二者进入水体后因溶解度高而易快速扩散，可显著提升废水 COD 水平，且生物降解速率有限，DMF 在水体中生物降解半衰期约 0.75~1.5 d，DMAC 可生化性更低、降解更缓慢，未经有效处理的排放易造成水体有机负荷升高并抑制水体自净功能^[2]。生态毒理学研究表明，DMF 与 DMAC 对鱼类、水蚤、藻类等水生生物表现出低至中等急性毒性，高浓度暴露可抑制生长繁殖、干扰生理代谢并破坏水生群落结构，

同时对土壤微生物活性具有抑制作用，可改变土壤微生物群落结构与功能，降低土壤肥力与生态功能^[3]；二者在土壤中迁移能力较强，易随降水淋溶进入地下水，造成地下水持久性污染，对饮用水源安全构成潜在威胁^[2]。在健康与环境风险方面，DMF 与 DMAC 均被欧盟 CLP 法规列为生殖毒性 1B 类物质，具有明确的胚胎发育毒性与脏器毒性，可经呼吸道、皮肤与消化道吸收，长期暴露可造成肝脏、肾脏等靶器官损伤，并具有皮肤刺激性与致敏性^[4]，其中 DMF 已被列入欧盟 REACH 法规 SVHC 清单并实施严格限制，DMAC 亦被纳入 REACH 附录 XVII 限制使用^[5]。因此，建立统一、准确、灵敏的 DMF 和 DMAC 环境监测标准分析方法，对于支撑污染物排放管控、环境质量评价与生态风险防控具有重要的必要性与紧迫性。

表 2 为我国部分地区水中 DMF 和 DMAC 的浓度。其中合成革企业废水中 DMF 浓度处于较高水平，田丙正等^[6]研究发现，华东地区合成革企业生产废水中 DMF 浓度为 1288 mg/L~2052 mg/L；曾芳等^[7]监测到合成革企业工艺循环水中 DMF 浓度高达 9920 mg/L。各类企业排放废水中，合成革企业、化工企业、制药企业等水体中 DMF 浓度范围为 ND~24.6 mg/L，杭州某制药废水中 DMAC 浓度为 2.49 mg/L。肖继波等^[8]研究表明，浙江温州北山河地表水治理前 DMF 浓度达 637 mg/L，对水体 COD 贡献显著，经治理后河水中 DMF 浓度降至 0.02 mg/L~0.45 mg/L。而浙江杭州、台州等地的地表水、自来水、湖库水及饮用水源水样中，DMF 和 DMAC 均未检出。

表 2 我国部分地区水环境中 DMF 和 DMAC 浓度

目标物	地区	介质	浓度范围（mg/L）	参考文献
DMF	浙江台州	化工厂废水	0.069	[9]
DMF	浙江杭州	化工厂废水	1.17	[10]
DMF	华东	合成革企业生产废水	1288~2052	[6]
		合成革企业排放废水	ND~1.92	
DMF	江苏淮安	工业废水	5.88~24.6	[11]
DMF	浙江杭州	制药废水	15.2	[12]
DMAC		制药废水	2.49	
DMF	华东	企业废水	0.054	[7]
		合成革企业工艺循环水	9920	
DMF	浙江台州	地表水、河道水	ND	[9]
DMAC			ND	
DMF	浙江杭州	自来水、湖库水	ND	[10]
DMAC			ND	
DMF	浙江杭州	饮用水源水样	ND	[12]
DMF	浙江温州	地表水（北山河）治理前	637	[8]
		治理后	0.02~0.45	

2.3 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

我国《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）^[13]规定，现有企业废水总排放口 DMF 的排放限值为 5 mg/L，新建企业废水总排放口 DMF 的排放限值为 2 mg/L，

水污染物特别排放限值为 1 mg/L。具体情况见表 2。

GB 21902-2008 中规定，目前 DMF 的监测方法参照 GBZ/T 160.62-2004^[14] 并注明待国家发布相应的方法标准实施后，停止使用。GBZ/T 160.62-2004 方法的适用对象为工作场所空气样品，并不适用于水环境样品分析。该标准采用气相色谱法（GC），方法检出限较高（DMF：5 mg/L；DMAC：10 mg/L），难以匹配现行排放标准的限值管控需求。

本标准的目标物为水质中 DMF 和 DMAC，与 GB 21902-2008 管控的目标物种类、形态完全一致。经方法验证，本标准中 DMF、DMAC 的测定下限均为 0.020 mg/L，可完全匹配 GB 21902-2008 中 DMF 的限值需求。同时，GBZ/T 160.62-2004 未考虑水体复杂基质的干扰影响，也未建立适配水质样品的前处理技术、定量分析方法及完整的质量控制体系，无法满足水环境日常监管、污染源执法监测、环境风险防控等工作需求。本标准针对性完善了水质样品监测的全套技术体系，填补了现有方法的技术短板。

GB 21902-2008 中引用的方法原理与本标准不一致，但是依据 HJ 168-2020 要求开展样品比对试验，结果表明，本标准与 GBZ/T 160.62-2004 的测定结果具有良好可比性，两种方法检测结果等效。

该标准发布后可支撑合成革等多行业排放标准的实施需求。

表 3 DMF 和 DMAC 的环境质量标准和排放标准

测定下限	相关排放标准、质量标准及限值	支撑管理情况
DMF	排放标准： 《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008） 水污染物排放限值：DMF 现有企业 5 mg/L，新建企业 2 mg/L； 水污染物特别排放限值：DMF 1 mg/L。	可支撑合成革等多行业排放标准的实施需求。
20 mg/L		
DMAC		
40 mg/L		

注：GB 21902-2008 引用的 GBZ/T 160.62-2004 方法，未明确 DMF 和 DMAC 的测定下限，仅给出两者的检出限分别为 5 mg/L 和 10 mg/L。根据 HJ 168 计算的 DMF 和 DMAC 的测定下限分别为 20 mg/L 和 40 mg/L。

2.4 本标准在框架体系中的定位

本标准主要针对 GB 21902-2008 管控的污染源废水中 DMF、DMAC 开展监测，经系统的适用性与等效性验证确认，本标准可适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水中 DMF 和 DMAC 的测定。本标准所用仪器设备的技术参数与性能指标，符合《高效液相色谱仪》（GB/T 26792-2019）的规范要求；同时，标准规定的样品采集、保存、点位布设及采样频次等技术要求，均与现行环境监测相关规范保持一致。依据 HJ 168-2020 开展样品比对验证，结果表明，本标准与 GBZ/T 160.62-2004 的测定结果具有良好可比性，两种方法整体等效、监测结果可靠。详细情况见表 4。

表 4 本标准在框架体系中的定位情况

维度	大类	细类	相关标准		结论	
监测对象	污染源	废水-DMF	管理标准	《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）	《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》（GBZ/T 160.62-2004），测定方	本方法原理未被管理标准推荐，待验证

维度	大类	细类	相关标准		结论	
					法暂时参考所列方法，待国家发布相应的方法标准实施后，停止使用	
监测流程	网络	仪器设备要求	仪器要求	《高效液相色谱仪》（GB/T 26792-2019）	本标准的技术要求、性能指标符合 GB/T 26792-2019 的要求	
	运控	样品采集/保存	《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）；《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）、《近岸海域环境监测技术规范 第三部分近岸海域水质监测》（HJ 442.3-2020）		采样原理、点位布设、采样频次等与引用标准一致	
		处理与分析	同类标准	《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》（GBZ/T 160.62-2004）	依据 HJ 168 规定开展样品比对，经检验本标准与 GBZ/T 160.62-2004 测定结果可比，具有等效性	

结论：经等效性和适用性验证后，本标准可用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 DMF 和 DMAC 的测定。

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

目前国际标准化组织（International Organization for Standardization, ISO）、美国国家标准组织（American National Standards Institute, ANSI）、欧洲标准化委员会（European Committee for Standardization, CEN）、日本工业标准（Japanese Industrial Standards, JIS）等国际及国外主要标准化组织，均未发布水质中 DMF 和 DMAC 的标准分析方法。现有的方法主要适用于鞋材、纺织品、工作场所空气等非水环境介质，有 ISO 发布的 ISO 16189: 2021 方法^[15]，CEN 发布的 EN 17131-1: 2025 方法^[16]，德国标准化协会（German Institute for Standardization, DIN）发布的 DIN 54439: 2018-03 方法^[17]和美国国家职业安全卫生研究所（National Institute for Occupational Safety and Health, NIOSH）发布的 Method 2004 方法^[18]等。

ISO 16189: 2021 方法：该方法适用于鞋及鞋类部件中 DMF 的测定，前处理采用甲醇溶剂超声萃取，经 PTFE 滤膜过滤后，以气相色谱-质谱法（GC-MS）进行分析，其方法检出限低于 5 mg/kg。

EN 17131-1: 2025 方法：该方法适用于测定纺织长丝及涂层产品中可萃取的 DMF 和 DMAC，样品采用甲醇超声萃取，经 PTFE 滤膜过滤后使用 GC-MS 进行定性与定量分析，DMF 和 DMAC 的方法测定下限均低于 50 mg/kg。

DIN 54439: 2018-03 方法：该方法适用于聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维及芳纶等化学纤维中 DMF 和 DMAC 的测定，样品采用甲醇超声萃取，经 PTFE 滤膜过滤后，采用气相色谱-氢火焰离子化检测器（GC-FID）或 GC-MS 进行定性定量分析。

NIOSH: Method 2004 方法：该方法适用于测定工作场所空气中的 DMF 和 DMAC，采用硅胶吸收管（150 mg/75 mg），以 0.01 L/min~1.0 L/min 流速采样，样品用甲醇解吸后，经 GC-FID 进行定性定量分析，DMF 和 DMAC 的测量范围为 0.5 mg~4 mg，适用于职业卫生领域 DMF 和 DMAC 暴露浓度的监测与评估。

表 5 国外标准分析方法汇总

介质	标准编号	前处理方法	分析方法	目标物	检出限
鞋及鞋类部件	ISO 16189: 2021	甲醇超声萃取，PTFE 滤膜过滤	GC-MS	DMF	5 mg/kg
纺织品及纺织产品	EN 17131-1: 2025	甲醇超声萃取，PTFE 滤膜过滤	GC-MS	DMF、DMAC	测定下限：50 mg/kg
纺织品：聚丙烯腈、聚氨酯和芳香族聚酰胺化学纤维	DIN 54439: 2018-03	甲醇超声萃取，PTFE 滤膜过滤	GC-FID 或 GC-MS	DMF、DMAC	未规定
工作场所空气	NIOSH: Method 2004	硅胶管吸收	GC-FID	DMF、DMAC	测量范围：0.5 mg~4 mg

3.2 国内相关分析方法研究

国内现行的 DMF、DMAC 标准分析方法主要应用于环境空气与废气、工作场所空气、玩具及儿童用品、纺织品等领域，针对水体的相关方法仅有安徽省地方标准 DB 34/T 4300-2022^[19]，且该标准已于 2025 年 11 月废止。水质样品的前处理方法为过滤后直接进样，空气和废气样品的前处理方法为水吸收后进样，而固体样品的前处理方法为乙酸乙酯或甲醇萃取、过滤后进样。分析方法主要有气相色谱法（GC）、高效液相色谱法（HPLC）及气 GC-MS。具体方法与检出限详见表 6。

（1）水质标准方法

水质中 DMF 的标准方法仅有 DB 34/T 4300-2022，该方法适用于地表水、地下水、生活和工业废水中 DMF 的测定，前处理采用 0.45 μm 滤膜过滤后直接进样，以高效液相色谱-紫外检/二极管阵列检测器（HPLC-UV/PDA）进行分析，其检出限为 0.005 mg/L。该方法已废止，因此目前国内尚无水质 DMF 和 DMAC 的标准分析方法。

（2）空气和废气标准方法

HJ 801-2016^[20]：该方法适用于环境空气和固定污染源废气中 DMF 和 DMAC 的测定，采用水作为吸收液，0.22 μm 水相针式过滤器过滤后进样，HPLC-UV/PDA 分析。当环境空

气采样体积为 30 L，吸收液体积为 10 mL 时，DMF 的检出限为 0.02 mg/m³，DMAC 的检出限为 0.03 mg/m³。当固定污染源废气采样体积为 30 L 时，吸收液体积为 50 mL 时，DMF 的检出限为 0.1 mg/m³，DMAC 的检出限为 0.2 mg/m³。

GBZ/T 160.62-2004^[14]：该方法适用于工作场所空气中 DMF 和 DMAC 的测定，采用水吸收直接进样，GC-FID 分析。DMF 方法检出限为 3.3 mg/m³（以采集 15L 空气样品计）。DMAC 方法检出限为 6.6 mg/m³（以采集 15L 空气样品计）。

WS/T 70-1996^[21]：该方法适用于车间空气中 DMF 的测定，采用水吸收后直接进样，GC-FID 进行分析，检出限为 1.4×10^{-2} μg。

由于 DMF 和 DMAC 极易溶于水，空气与废气中相关目标物的采集均以水作为吸收液，所得样品本身即为水介质，其分析方法可作为水质中 DMF 和 DMAC 测定的参考依据。

（3）消费品及纺织品标准方法

GB/T 45275-2025^[22]：该方法适用于玩具及儿童用品材料中 DMF 的测定，采用乙酸乙酯作为提取液超声萃取、0.22 μm 有机滤膜过滤后进样，GC-MS 进行分析，方法测定下限为 10 mg/kg。

SN/T 3587-2013^[23]：该方法适用于进出口纺织品中 DMF 和 DMAC 的测定，采用甲醇超声萃取，0.45 μm 有机滤膜过滤后进样，GC-MS 进行分析，测定下限为 1.0 mg/kg。

表 6 国内标准分析方法汇总

介质	标准编号	标准名称	前处理方法	分析方法	目标物	检出限
水质	DB 34/T 4300-2022 (2025 年 11 月已废止)	水质 <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺的测定 高效液相色谱法	水样经 0.45 μm 滤膜过滤，直接进样	HPLC-UV/PDA	DMF	0.005 mg/L
工作场所空气	GBZ/T 160.62-2004	工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物	水吸收过滤后直接进样	GC-FID	DMF、DMAC	DMF: 3.3 mg/m ³ ; DMAC: 6.6 mg/m ³ 。
环境空气/废气	HJ 801-2016	环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法	水吸收过滤后直接进样	HPLC-UV/PDA	DMF、DMAC	DMF : 0.02 mg/m ³ (空气)、0.1 mg/m ³ (废气) ; DMAC : 0.03 mg/m ³ (空气)、0.2 mg/m ³ (废气) 。
车间空气	WS/T 70-1996	车间空气中二甲基乙酰胺的气相色谱测定方法	水吸收直接进样	GC-FID	DMAC	1.4×10 ⁻² μg
玩具及儿童用品	GB/T 45275-2025	玩具及儿童用品材料中 <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺的测定 气相色谱-质谱法	乙酸乙酯超声萃取，过滤后进样	GC-MS	DMF	测定下限: 10 mg/kg
进出口纺织品	SN/T 3587-2013	进出口纺织品中 <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺和 <i>N,N</i> -二甲基乙酰胺的测定 气质联用法	甲醇超声萃取，过滤后进样	GC-MS	DMF、DMAC	测定下限: 1.0 mg/kg

3.3 文献资料研究

目前 DMF 和 DMAC 的分析方法主要有分光光度法、GC、GC-MS、HPLC 等。随着大型分析仪器准确度和灵敏度的提高, 色谱、质谱检测方法逐渐成为具有潜力检测方法。

(1) 气相色谱法

环境样品中利用 GC 分析 DMF 和 DMAC 的标准方法主要有 GBZ/T 160.62-2004, 该方法灵敏度较低, 无法满足对低浓度样品检测的需求。因此, 国内分析工作者对 GC 分析 DMF 和 DMAC 的方法进行了大量的改良工作。查河霞等^[24]使用硅胶管采集空气中 DMF 和 DMAC, 无水乙醇解吸后 GC 分析, 选用的极性色谱柱 HP-INNOWAX 能够有效分离混合标准溶液中的 DMF 和 DMAC。李添娣等^[25]对 HP-INNOWAX 毛细管柱的分离效果进行优化, 建立起一种多孔玻板吸收液采样, 毛细管柱直接进样 GC-FID 检测空气中 DMF 和 DMAC 的方法, 在优化的试验条件下, DMF 或 DMAC 与工作场所中一些可能存在的干扰物质如苯、甲苯、二甲苯、乙酸丁酯、甲醇等实现了很好的分离, 互不干扰。赵丽等^[26]考察 FFAP 和 INNOWAX 两种色谱柱对分离效果的影响, 发现极性较强的 INNOWAX 毛细管柱分离效果更佳。

我国尚无环境水样中 DMF 和 DMAC 的标准检测方法, 对于水和废水样品, 则是参考 GBZ/T 160.62-2004 的标准方法。由于 DMF 和 DMAC 与水混溶, 较难用溶剂或其它方法提取, 通常采用直接进样的方式测定。唐访良等^[27]采用直接进样-GC 法测定废水中丙烯腈、乙腈、吡啶、DMF 和 DMAC 等 5 种含氮化合物的含量, 利用 DB-FFAP 色谱柱分离, 氮磷检测器 (NPD) 检测, 方法对各目标物分离效果好, 检出限较低, 能满足现行水环境质量标准、水污染物排放标准、生活饮用水标准中对上述各目标物的排放限值要求。陈建斌等^[28]采用 HP-INNOWAX 毛细管柱, 利用 GC-FID 测定废水中的 DMF, 可能共存的乙酸乙酯、丙酮、丁酮、苯、甲苯和二甲苯均对测试无干扰。叶长燊等^[29]选用 XP-1701 毛细管柱, 使用 GC-FID 对皮革废水萃取液中的 DMF 和三氯甲烷进行测定。黄金丹等^[30]建立用 GC-FID 测定工业废水中的 DMF 的分析方法, 该方法在浓度 5 mg/L~100 mg/L 范围内呈良好的线性关系, 其相关系数大于 0.999, 检出限为 1.5 mg/L, 加标回收率为 99.9%~104.1%, 适用于低浓度的 DMF 检测。

(2) 气相色谱质谱法

质谱检测器 (MS) 可获得分子结构信息, 具有很强的结构鉴定能力, 因此 GC-MS 目前在各类有机化合物的检测中被广泛使用, 近年来也逐渐应用于 DMF 和 DMAC 的检测中。马贺伟^[31]建立了皮革中 DMF 残留量的测试方法, 样品中的 DMF 采用蒸馏水萃取, 萃取液再经过三氯甲烷反萃取后通过 DB-WAX 色谱柱分离, 以分子离子峰 $m/z=73$ amu 作为选择离子进行分析。对提取温度、提取时间以及三氯甲烷反萃取的次数等实验参数进行优化, 方法的回收率在 90.0%~107.0%之间, 检出限为 5 mg/kg。郭佳佳等^[32]建立了以乙酸乙酯为萃取溶剂, 通过超声提取, 提取物通过 TR-WAX M5 石英毛细管柱分离后, 利用 MS 技术对皮革中 DMF 残留量进行定性和定量的分析方法, 准确度和重现性良好。方法的回收率为 95.93%~101.83%, 检出限为 1.50 mg/L, 该方法可以用于皮革等产品中 DMF 残留量的定性筛查和精确测定。朱慧红等^[33]建立了一种利用 GC-MS 对儿童爬行地垫中甲酰胺残留含量进行测定的方法并对实验参数进行了优化, 方法以丙酮作溶剂, 微波萃取提取, 提取液经 C_{18}

小柱净化后,上样进行 GC-MS 分析,通过比较常用的 DB-5MS,DB-17MS 和 HP-INNOWAX 等 3 种不同极性色谱柱对甲酰胺的分离效果,最后选用能使被测物与溶剂峰完全分离,且峰形较佳的 HP-INNOWAX 柱,该方法测定下限为 10 mg/kg,加标回收率在 86.2%~94.6%之间。吴邦华等^[34]利用 GC-MS 分析,全扫描模式测定尿样中的 DMF 及其代谢产物 *N*-甲基甲酰胺(NMF),用乙酸乙酯萃取,DMF 和 NMF 的线性范围分别为 0.2 mg/L~48.0 mg/L 和 0.5 mg/L~50.0 mg/L,检出限分别为 0.05 mg/L 和 0.15 mg/L,相对标准偏差分别为 4.0%~6.4%和 5.1%~8.4%,样品加标回收率分别为 91.1%~97.0%和 88.8%~96.3%,样品在 4 °C 的冰箱内至少可保存 2 周。

(3) 液相色谱法

HPLC 是分析痕量污染物的常用方法,采用 HPLC 测定样品中 DMF 和 DMAC 具有简便、快速、灵敏,重现性好,准确度高的优点。张明等^[10]基于亲水相互作用液相色谱(HILIC)技术,建立了同时测定环境水样中丙烯酰胺(AA)、DMF 和 DMAC 的 HPLC 方法,该方法以石墨化碳黑固相萃取小柱净化并转换样品溶剂为乙腈,利用 HILIC 技术,以乙腈-水作为流动相,等度洗脱,PDA 200 nm 条件下检测,使 AA,DMF,DMAC 这 3 种强极性化合物在同一色谱条件下 11 min 内能实现基线分离,目标化合物在 0.05 mg/L~100 mg/L 质量浓度范围内线性良好,检出限达 0.01 mg/L,平均加标回收率为 84.1%~106%,能够满足环境水样中痕量酰胺类污染物检测的要求。陈乐等^[35]建立了废水的萃余水相及回收后 DMF 的 HPLC 检测方法,采用 Kromasil C₁₈ 色谱柱分离,流动相为甲醇:水(15:85, *V/V*),紫外检测波长为 205 nm,DMF 质量浓度在 3.06 mg/L~38.28 mg/L 范围内线性良好,加标回收率为 99.86%~101.09%。罗青青等^[9]建立了 HPLC 测定环境水样中甲酰胺、*N*-甲基甲酰胺、*N*-甲基乙酰胺、DMF 和 DMAC 等酰胺类化合物含量的方法,环境水样经商品化的活性炭固相萃取柱富集净化,采用 Athena C₁₈-WP 液相色谱柱,选择乙腈:水(5:95, *V/V*)为流动相,设定流速为 1.0 mL/min,柱温为 30 °C,紫外检测波长为 195 nm,5 种酰胺类化合物在最终优化条件下能在 15 min 内实现分离,在 0.4 mg/L~10.0 mg/L 范围内呈良好线性关系,检出限为 2×10^{-4} mg/L~0.02 mg/L,方法加标回收率 81.6%~100.6%,精密度为 0.37%~0.94%。盛梅等^[36]建立了 HPLC 同时测定环境水样中 DMF 和 DMAC 的方法,检测波长 205 nm,流动相组成为 20%甲醇水溶液,流速 1 mL/min,柱温 40 °C 时,分离效果较好,平均回收率 89.37%~110.59%,精密度 0.18%~1.73%,检出限分别为 0.020 mg/L 和 0.025 mg/L。黄雄凤等^[37]以乙腈和水作为流动相,建立一种快速测定环境水体中甲酰胺、DMF、DMAC 和 AA 的方法,在 5 min 内即可完成环境水体 4 种酰胺类化合物的测定,在 0.5 mg/L~1000 mg/L 范围内均具有良好的线性。曾芳^[7]等采用 HPLC 进行了废水中 AA、DMF 和 DMAC 测定研究。在流动相为乙腈:水(4:96, *V/V*),流速 1.0 mL/min,检测波长 195 nm 的条件下,3 种酰胺目标物可同时分离测定,线性范围 0.1 mg/L~100 mg/L;AA、DMF、DMAC 的方法检出限分别为 0.001 mg/L、0.002 mg/L 和 0.004 mg/L,加标回收率为 90.5%~99.2%,精密度为 1.7%~6.0%。吴万秀等^[38]建立了 HPLC 测定水样中 DMF、DMAC 和二甲基亚砜(DMSO)含量方法,方法采用 Venusil MP C₁₈ 色谱柱,流动相乙腈:水(6:94, *V/V*),DMF 与 DMAC 测定波长为 220 nm,目标物在约 0.5 mg/L~10 mg/L 范围内呈良好线性,线性相关系数在 0.999 以上,DMF 与 DMAC 检出限为 0.02 mg/L,加标回收率在 97%~109%。田丙正等^[6]

建立了 HPLC-PDA 测定工业废水中 DMF 的方法, 使用 C₁₈ 色谱柱, 以乙腈/水为流动相, 流速为 0.8 mL/min, PDA 检测范围 190 nm~300 nm, 波长为 198 nm, 在质量浓度为 0.01 mg/L~50 mg/L 的范围内线性关系良好, 相关系数为 0.9999, 方法检出限为 0.003 mg/L, 回收率为 93.8%~97.2%, 相对标准偏差为 2.5%~6.4%。

除了环境水样外, HPLC 还可以用于其他介质中 DMF 和 DMAC 的测定。周建科等^[39]用液相色谱法测定了面包中的 DMF 含量, 但测定过程中 DMF 需要预先抽提出来。对于荧光增白剂 CBS 这类难以挥发的主体有机物, 其 DMF 残留显然无法用传统的气相色谱检测, 甘宏宇等^[40]建立了反相高效液相色谱外标法检测其中 DMF 残留量的方法。使用 Accurasil C₁₈ 反相液相色谱柱, 以甲醇/水为流动相梯度洗脱, 流速为 1.0 mL/min, 检测波长为 205 nm。在优化条件下, DMF 质量浓度在 0.19 mg/L~141 mg/L 范围内与其峰面积线性关系良好, 方法检出限为 0.019% (质量分数)。

DMF 和 DMAC 对人类、环境和生态产生的危害已经受到广泛关注。因此建立高选择性、高灵敏度并具有成本低、速度快、高通量、易重现的分析方法十分必要。对于 DMF 和 DMAC 的分析, 目前还是以 GC 及其联用技术为主, 如 GC-FID, GC-NPD, GC-MS 等方法均能较好地推广应用, 也能提供较高的灵敏度, 较好地满足国标对废水、废气中 DMF 限定值的测定要求, 但是 mg/L 级别检出限显然限制了其在低浓度的环境样品及产品成品溶剂残留检测的应用。HPLC 技术具有更高的灵敏度, 无需复杂的样品处理过程, 甚至可以直接进样, 特别是使用了 HILIC 技术后, 对样品的分离度有了很大提高。因此, 有必要开发利用 HPLC 分析环境水样中 DMF 和 DMAC 的标准分析方法。

表 7 文献研究汇总

介质	物质	前处理方法	分析方法	方法性能	文献
工作场所空气	DMF、DMAC	硅胶管采集，无水乙醇解吸	GC-FID，HP-INNOWAX 毛细管柱	检出限：DMF 0.2 $\mu\text{g/mL}$ ，DMAC 0.3 $\mu\text{g/mL}$ ；线性范围：DMF 0.13 $\text{mg/m}^3 \sim 133.3$ ，DMAC 0.20 $\text{mg/m}^3 \sim 133.3 \text{ mg/m}^3$ ；相关系数：DMF 0.9996，DMAC 0.9995。	[24]
工作场所空气	DMF、DMAC	水吸收液采集	GC-FID，HP-INNOWAX 毛细管柱	检出限：DMF 0.05 mg/m^3 ，DMAC 0.08 mg/m^3 ；线性范围：DMF 0.1 $\text{mg/m}^3 \sim 100 \text{ mg/m}^3$ ，DMAC 0.15 $\text{mg/m}^3 \sim 100 \text{ mg/m}^3$ ；相关系数：DMF 0.9998，DMAC 0.9997；精密度：DMF RSD=1.2%~2.8%，DMAC RSD=1.5%~3.1%；加标回收率：DMF 95.3%~103.2%，DMAC 94.8%~104.5%。	[25]
工业场所空气	DMF、DMAC	水采集吸收	GC-FID，INNOWAX 毛细管柱	检出限：DMF 5.0 mg/L ，DMAC 10.0 mg/L ；线性范围：0 $\text{mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ ；相关系数：0.9990；精密度：DMF RSD=2.9%，DMAC RSD=3.4%；加标回收率：DMF 73.0%~97.0%，DMAC 71.0%~94.5%。	[26]
废水	DMF、DMAC、丙烯腈、乙腈、吡啶	透明澄清废水可直接取样测定，混沌有颗粒物的废水样品经 0.45 μm 聚醚砜针式滤头过滤后测定	GC-NPD，DB-FFAP 色谱柱	检出限：0.004 mg/L ；精密度：1.0%~6.2%；加标回收率：92.9%~110%。	[27]
废水	DMF	直接进样	GC-FID，HP-INNOWAX 毛细管柱	线性范围：0.5 $\text{mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ ，相关系数：0.9998；精密度：RSD=1.8%；加标回收率：89.5%~97.3%。	[28]
皮革废水	DMF	直接进样	GC-FID，XP-1701 毛细管柱	精密度：RSD=2.3%；加标回收率：101.8%~	[29]

介质	物质	前处理方法	分析方法	方法性能	文献
				109.3%。	
工业废水	DMF	0.45 μm 的有机滤头过滤后进样	GC-FID, HP-INNOWAX 毛细管柱	检出限: 1.5 mg/L; 精密度: RSD=1.44%; 加标回收率: 99.9%~104.1%。	[30]
皮革	DMF	蒸馏水萃取 (萃取温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 萃取时间 2 h), 萃取液经三氯甲烷反萃取后进样	GC-MS, DB-WAX 毛细管柱选择离子扫描 (SIM) 模式, 定量离子 $m/z=73$	线性范围: 1 mg/kg~50 mg/kg, 相关系数: 0.9993; 检出限: 5 mg/kg; 精密度: RSD=3.2%; 加标回收率: 90.0%~107.0%。	[31]
皮革	DMF	乙酸乙酯超声提取 (提取温度 40 $^{\circ}\text{C}$, 提取时间 30 min), 提取液过 0.45 μm 滤膜进样	GC-MS, TR-Wax M5 石英毛细管柱, SIM 模式, 定量离子 $m/z=73$	线性范围: 0.5 mg/L~50 mg/L, 相关系数: 0.9994; 检出限: 1.50 mg/L; 精密度: RSD=2.8%; 加标回收率: 95.93%~101.83%	[32]
儿童爬行地垫	甲酰胺 (含 DMF)	丙酮微波萃取 (萃取功率 300 W, 萃取时间 10 min), 萃取液经 C_{18} 小柱净化后进样	GC-MS, HP-INNOWAX 毛细管柱, SIM 模式	线性范围: 10 mg/kg~500 mg/kg, 相关系数: 0.9991; 测定下限: 10 mg/kg; 精密度: RSD=3.1%; 加标回收率: 86.2%~94.6%	[33]
人尿	DMF、NMF	乙酸乙酯萃取、浓缩、净化后上机	GC-MS 法, Scan 定性, SIM 定量 (m/z 30.0、59.0、44.0、73.0)	检出限: DMF 0.05 mg/L, NMF 0.15 mg/L; 线性: DMF 0.2 mg/L~48.0 mg/L, NMF 0.5 mg/L~50.0mg/L; 相关系数: 0.998、0.999; 精密度: DMF 4.0%~6.4%, NMF 5.1%~8.4%; 回收率: DMF 91.1%~97.0%, NMF 88.8%~96.3%。	[34]
环境水体 (自来水、地表水)、化工厂废水	DMF、DMAC、AA	石墨化碳黑固相萃取柱净化, 乙腈洗脱, 洗脱液经 0.22 μm 滤膜过滤; 成分复杂废水样品依次串联 C_{18} 柱和石墨化碳黑柱处理	HPLC (HILIC), Waters Atlantis HILIC Silica 色谱柱, 流动相为乙腈: 水 (92:8, V/V), 检测波长 200 nm	检出限 (DMF、DMAC): 0.01mg/L; 精密度: 1.8%~10.4%; 加标回收率: 84.1%~106%。	[10]
废水 (萃余水和回收有机相)	DMF	废水萃余水相按比例用蒸馏水稀释至适当浓度; 回收后	HPLC, Kromasil- C_{18} 色谱柱, 流动相为甲醇: 水 (15:85, V/V), 检测波	精密度: RSD=1.03%; 加标回收率: 99.86%~101.09%。	[35].

介质	物质	前处理方法	分析方法	方法性能	文献
		的有机相用乙醇稀释溶解， 稀释液用蒸馏水稀释	长 205 nm		
环境水体（地表水、河道水）、 工业废水	DMF、DMAC、甲酰胺（FM）、 <i>N</i> -甲基甲酰胺（NMF）、 <i>N</i> -甲基乙酰胺（NMAC）	商品化活性炭固相萃取柱富集净化，乙腈洗脱，洗脱液经过浓缩、溶剂置换后过滤进样	超高效液相色谱法（UHPLC），Athena C ₁₈ -WP 色谱柱，流动相为乙腈：水（5:95， <i>V/V</i> ），检测波长 195 nm	检出限（DMF、DMAC）： 2×10^{-4} mg/L；精密度：0.37%~6.60%；加标回收率：81.6%~100.6%。	[9]
环境水体	DMF、DMAC	水样经 0.22 μm 水性微孔膜过滤后直接进样	HPLC-UV，ODS-SP 反相色谱柱，流动相为甲醇：水（20:80， <i>V/V</i> ），检测波长 205 nm	检出限：DMF 0.020 mg/L，DMAC 0.025 mg/L；线性范围：DMF 4.74 mg/L~47.44 mg/L，DMAC 4.68 mg/L~46.83 mg/L，相关系数均 ≥ 0.9999 ；精密度：DMF RSD=0.22%~1.73%，DMAC RSD=0.18%~1.13%；加标回收率：89.37%~110.59%。	[36]
环境水体（河水、自来水）	DMF、DMAC、甲酰胺、丙烯酰胺	用 0.22 μm 水相滤膜过滤后进样	HPLC，C ₁₈ ，流动相为乙腈：水（3:97， <i>V/V</i> ），检测波长 190 nm	检出限：0.054 mg/L；精密度：峰面积 RSD=0.65%~0.89%；加标回收率：85%~117%。	[37]
废水	DMF、DMAC、AA	用 C ₁₈ 固相萃取小柱去除水样中的疏水性有机杂质，过 0.45 μm 微孔滤膜后上机测定	HPLC，Eclipse Plus C ₁₈ 色谱柱，紫外检测器，检测波长 195 nm，流动相乙腈：水（4:96， <i>V/V</i> ），	检出限：AA 0.001 mg/L，DMF 0.002 mg/L，DMAC 0.004 mg/L；精密度：1.7%~6.0%；加标回收率：90.5%~99.2%。	[7]
水和废水	DMF、DMAC、二甲基亚砷（DMSO）	0.22 μm 水相过滤膜过滤后进样	HPLC-UV，Venusil MP C ₁₈ 色谱柱，流动相为乙腈：水（6:94， <i>V/V</i> ），检测波长 220 nm	检出限（DMF、DMAC）：0.02 mg/L；精密度：RSD $\leq 2\%$ ；加标回收率：97%~109%。	[38]
工业废水	DMF	0.45 μm 水相滤膜过滤后进样	HPLC-PDA，Waters PAH C ₁₈ 色谱柱，流动相乙腈：水（5:95， <i>V/V</i> ），PDA 检测器范围 190 nm~300 nm，检测波长 198 nm	检出限：0.003 mg/L；精密度：2.5%~6.4%；加标回收率：93.8%~97.2%。	[6]

介质	物质	前处理方法	分析方法	方法性能	文献
面包	DMF	样品经甲醇抽提（超声提取 30 min），提取液过 0.45 μm 滤膜进样	HPLC-UV，色谱柱为 C_{18} 色谱柱，流动相为甲醇：水（40:60， V/V ），检测波长 205 nm	线性范围：0.1 mg/kg～50 mg/kg，相关系数：0.9993；检出限：0.05 mg/kg；精密度：RSD=2.6%；加标回收率：90.3%～97.5%。	[39]
荧光增白剂 CBS	DMF	样品经甲醇溶解后直接进样	HPLC-UV，色谱柱为 Accurasil C_{18} ，流动相为甲醇：水梯度洗脱（初始甲醇 30%，10 min 内升至 80%并保持 5 min），检测波长 205 nm。	线性范围：0.19 mg/L～141 mg/L，相关系数：0.9995；检出限：0.019%（质量分数）；精密度：RSD=1.8%；加标回收率：92.5%～98.7%。	[40]

3.4 本标准与国内外分析方法的关系

国内外相关标准汇总情况见表 8。目前，国内外环境中的 DMF 和 DMAC 标准方法主要集中在环境空气和废气，工作场所空气的分析，没有水中可一次性测定 DMF 和 DMAC 的标准方法。国外相关标准有采用 GC-FID、GC-MS 等；国内相关标准方法有采用 HPLC-UV/PDA、GC-FID、GC-MS 等。本标准方法的制订主要是根据 DMF 和 DMAC 的理化性质，采用 HPLC 的方法，选取适合的色谱柱，通过查阅文献和大量实验确定目标物的最大吸收波长、流动相及其配比，色谱参考条件等。仪器分析过程主要参考 HJ 801 和 DB 34/T 4300 等标准，样品净化过程主要参考相关文献^[9, 10]。地表水、生活污水和工业废水样品的采集及保存参照 HJ 91.1 和 HJ 91.2。地下水样品的采集及保存参照 HJ 164，海水样品的采集及保存参照 GB 17378.3 和 HJ 442.3。

表 8 国内外相关标准汇总表

国外相关标准	国内相关标准	立项理由/优势
GC-MS: ISO: ISO 16189: 2021 等; CEN: EN 17131-1: 2025 等; 德国 DIN: DIN 54439: 2018-03 等; GC-FID: 德国 DIN: DIN 54439: 2018-03 等; 美国 NIOSH: Method 2004 等	HPLC-UV/PDA: 《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》(HJ 801-2016)等; GC-FID: 《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》(GBZ/T 160.62-2004), 《车间空气中二甲基乙酰胺的气相色谱测定方法》(WS/T 70-1996)等; GC-MS: 《玩具及儿童用品材料中 N,N-二甲基甲酰胺的测定 气相色谱-质谱法》(GB/T 45275-2025), 《进出口纺织品中 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺的测定 气质联用法》(SN/T 3587-2013)等	1. 首个针对水质中 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺标准分析方法。 2. 检出限低, 满足《合成革与人造革工业污染物排放标准 (GB 21902-2008)》限值要求。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

- (1) 本标准的编制原则不仅参考了国内外现有的空气、废气、人造革等介质中 DMF 和 DMAC 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) 标准方法的制订具有科学性，方法准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。
- (3) 建立的标准分析方法符合我国目前检测仪器设备、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性、可行性，可操作性强，易于推广使用。

4.2 标准制订的技术路线

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 DMF 和 DMAC 含量的测定。规定了对水中 DMF 和 DMAC 的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、干扰和消除、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。本标准最终采用直接进样的方式，目标物经液相色谱分离，用二极管阵列或紫外检测器进行检测，根据保留时间定性，外标法定量。

本标准的制订工作依据《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求严格执行。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、液相色谱分析条件，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，并进行 6 家实验室进行方法验证。技术路线见图 1。

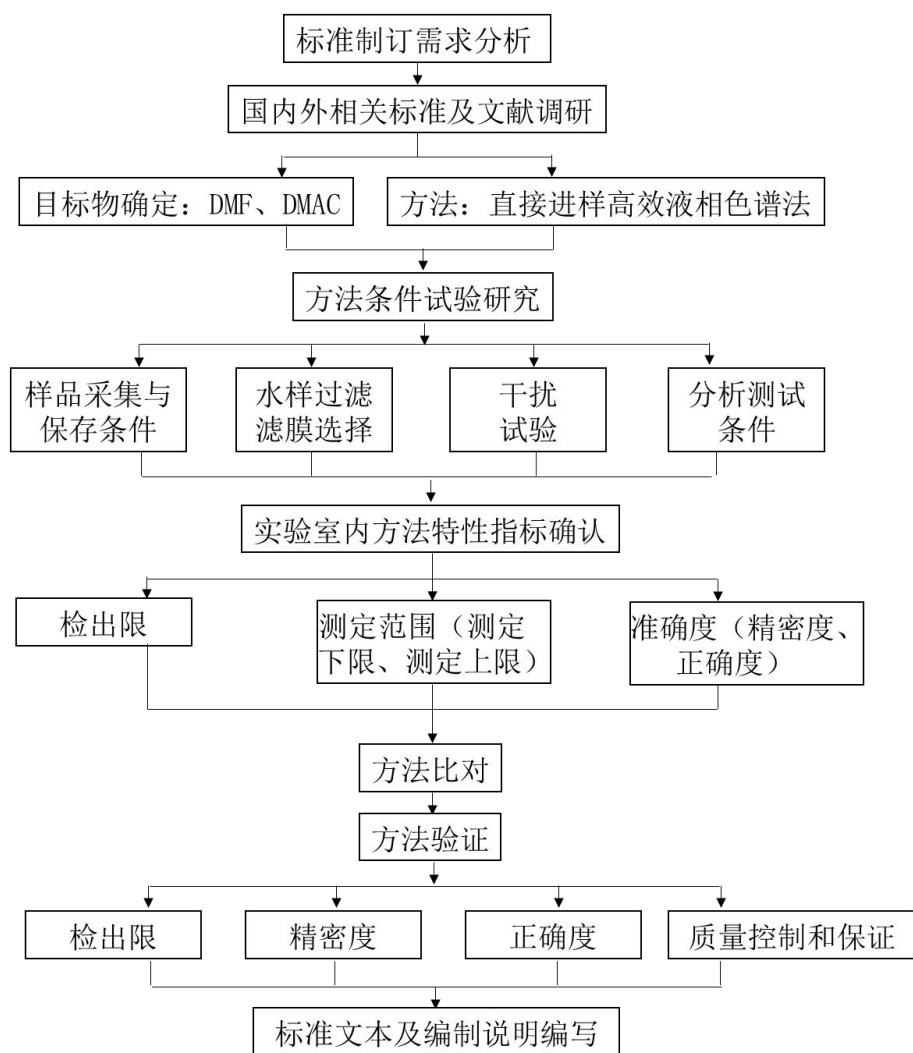


图 1 本标准技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 方法适用的环境要素

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 DMF 和 DMAC 含量的测定。

5.1.2 目标化合物的确定

《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）对废水和废气中 DMF 的排放限值做了规定。《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）对废气中 DMF 的排放限值做了规定。DMF 和 DMAC 均是工业中经常使用有机溶剂，且性质相近，可同时用液相色谱法进行测定，因此确定本标准的目标化合物为 DMF 和 DMAC。

5.1.3 方法拟达到指标要求

（1）《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）中规定：现有企业 DMF 的排放限值为 5 mg/L，新建企业 DMF 的排放限值为 2 mg/L，水污染物特别排放 DMF 的限值为 1 mg/L。因此，本方法中 DMF 和 DMAC 的检出限至少达到 0.1 mg/L。

（2）精密度要求：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 $\leq 20\%$ 。后期根据 6 家实验室验证结果，平行样品测试结果相对标准偏差 $\leq 30\%$ 。

（2）正确度要求：本方法在拟定条件下目标物回收率在 70%~130%之间。后期根据 6 家实验室验证结果，目标物回收率要求为 60%~120%之间。

5.2 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。

5.3 干扰和消除

（1）与 DMF 和 DMAC 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。

编制组在含 DMF（0.277 mg/L）和 DMAC（0.068 mg/L）的工业废水中加入浓度为 0.200 mg/L 的丙烯酰胺、11 种酰胺类农药及其中间体（甲草胺、乙草胺、丙草胺、丁草胺、二丙烯草胺、敌稗、敌草胺、氟噻草胺、异丙草胺、2,6-二乙基苯胺、2-甲基-6-乙基苯胺）。图 2 为在干扰物质以及 DMF、DMAC 的标准色谱图，可以看出，在本实验条件下，与 DMF 和 DMAC 保留时间相近的其他酰胺类化合物会对目标物测定产生干扰，但通过净化可以去除。净化后 DMF 浓度为 0.251 mg/L，DMAC 浓度为 0.060 mg/L，加标回收率为 90.6% 和 88.2%。

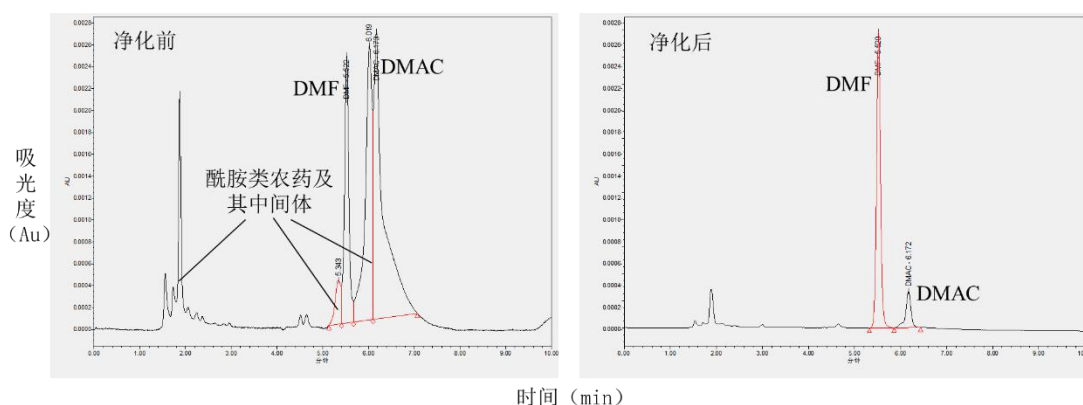


图 2 干扰物质以及 DMF、DMAC 标准色谱图

(2) 甲醇和乙腈等有机溶剂

甲醇、乙腈等有机溶剂在紫外波段易产生较强背景吸收，对检测造成干扰。其中乙腈的紫外截止波长约为 190 nm，在低波长检测条件下紫外吸收较弱，背景干扰相对较小；而甲醇的紫外截止波长为 205 nm，当检测波长小于 205 nm 时，甲醇会产生显著末端吸收，易掩盖目标化合物信号。因此，在本标准方法选择使用体积比为 10% 乙腈作为流动相，图 3 为溶剂为 10% 乙腈条件下 DMF 和 DMAC 的色谱图，10% 乙腈对目标物的分析无影响。

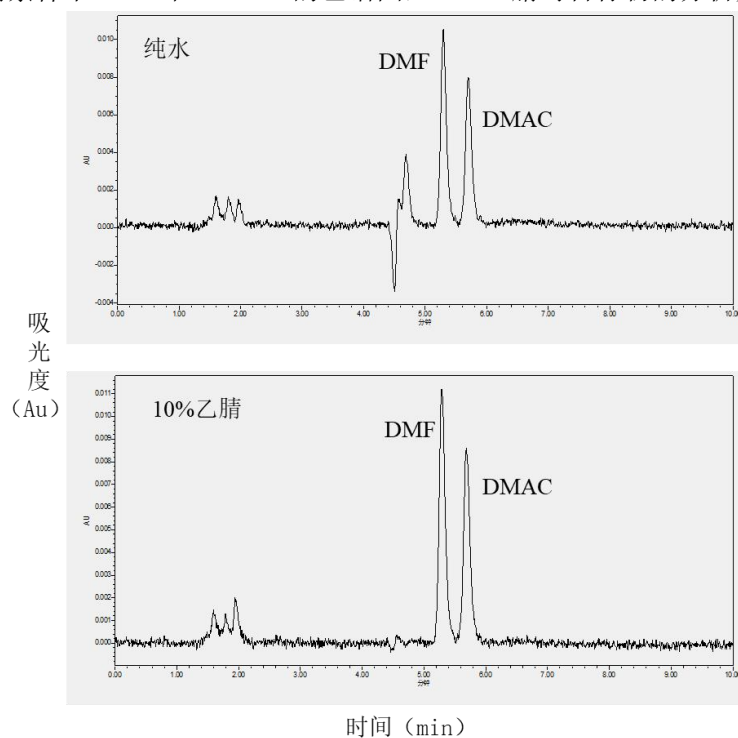


图 3 溶剂为 10% 乙腈溶液时 DMF 和 DMAC 标准色谱图

5.4 试剂和材料

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

5.4.1 乙腈 (CH_3CN)：高效液相色谱纯。

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

5.4.3 氢氧化钠（NaOH）。

5.4.4 盐酸溶液。

量取 250 mL 盐酸缓慢注入 250 mL 水中，冷却。

5.4.5 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。

5.4.6 *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 DMF 和 DMAC 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。

DMF 和 DMAC 极易溶于水。GBZ/T 160.62-2004 和 HJ 801-2016 均使用水来配制标准贮备液。因此，编制组也选择使用水来配制标准贮备液。其中 HJ 801-2016 中规定，500 mg/L 的 DMF 标准贮备液和 1000 mg/L 的 DMAC 标准贮备液，于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 3 个月。GBZ/T 160.62-2004 没有规定贮备液的有效期。编制组选择了 1000 mg/L 的 DMF 和 DMAC 标准贮备液，在 3 个月内做了标准贮备液稳定性实验，结果见表 9。从表 9 可以看出，1000 mg/L 的 DMF 和 DMAC 贮备液在 4 °C 以下冷藏、避光和密封的情况下，3 个月后 DMF 和 DMAC 与理论值的相对误差为-4.8%和-5.0%。在考察周期内，测定浓度与理论浓度的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内，可认为稳定。因此贮备液在 3 个月内是稳定的。因此，编制组选择水配制 1000 mg/L 的 DMF 和 DMAC 贮备液，有效期为 90 d，与 HJ 801-2016 研究结果一致。

表 9 标准贮备液稳定性实验

目标物	DMF		DMAC	
	浓度（mg/L）	相对偏差（%）	浓度（mg/L）	相对偏差（%）
理论浓度	1000	/	1000	/
1 个月	985	-1.5	989	-1.1
2 个月	960	-4.0	962	-3.8
3 个月	952	-4.8	950	-5.0

5.4.7 *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（5.4.6）用水稀释，4 °C 以下冷藏、避光、密封保存，有效期为 7 d。

用水配制 DMF 和 DMAC 标准使用液，标准使用液浓度为 50.0 mg/L。HJ 801-2016 中使用 DMF 和 DMAC 浓度分别为 25.0 mg/L 和 50.0 mg/L 的标准使用液，棕色玻璃试剂瓶于 4 °C 以下冷藏、避光和密封可保存 6 d。编制组对 DMF 和 DMAC 标准使用液的稳定性进行了研究，结果见表 10。在考察周期内，测定浓度与理论浓度的相对误差在 $\pm 5\%$ 以内，可认为稳定。8 d 时，DMF 使用液浓度与理论浓度的相对偏差为-6.0%，DMAC 使用液浓度与理论浓度的相对偏差为-8.0%，在 $\pm 5\%$ 以外。因此，DMF 和 DMAC 标准使用液的有效期为 7 d，与 HJ 801-2016 的结果基本一致。

表 10 标准使用液稳定性实验

目标物	DMF		DMAC	
	浓度 (mg/L)	相对偏差 (%)	浓度 (mg/L)	相对偏差 (%)
理论浓度	50.0	/	50.0	/
24 h	50.0	0	48.5	-3.0
48 h	50.5	1.0	49.8	-0.5
3 d	50.5	1.0	50.0	0
4 d	50.0	0.0	48.8	-2.5
5 d	50.8	1.5	50.5	1.0
6 d	50.0	0	49.0	-2.0
7 d	50.8	1.5	49.5	-1.0
8 d	47.0	-6.0	46.0	-8.0

5.4.8 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。

5.4.9 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。

5.4.10 氮气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。用于固相萃取净化。

5.5 仪器和设备

5.5.1 采样瓶：40 mL 棕色玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

5.5.2 高效液相色谱仪：高效液相色谱仪配紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.5.3 色谱柱：色谱柱为填料为十八烷基硅烷键合硅胶颗粒（中等密度键合），或侧链为二异丁基的十八烷基键合硅胶，粒径 5 μm ，内径为 4.6 mm，柱长为 250 mm，或其他等效色谱柱。侧链为二异丁基的十八烷基键合硅胶色谱柱为 HJ 801-2016 中所使用色谱柱，亦可用于水质样品中 DMF 和 DMAC 的测定。

5.5.4 固相萃取装置：手动或自动（带真空泵），流速可调节。

5.5.5 浓缩装置：氮吹浓缩仪、旋转蒸发仪或其他性能相当的可控温设备。

5.5.6 进样瓶：2 mL 玻璃瓶，具聚四氟乙烯层隔垫。

5.5.7 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品采集和保存

样品采集按照 GB 17378.3、HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定执行。DMF 的沸点为 153 $^{\circ}\text{C}$ ，DMAC 的沸点为 165 $^{\circ}\text{C}$ ~166 $^{\circ}\text{C}$ ，二者属于高沸点挥发性有机物(VOC)，性质介于 VOC 和半挥发性有机物(SVOC)之间，其样品采集可参考 VOC 的采集要求。根据 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164 和 HJ 442.3 的相关规定，样品采集过程中不得荡洗采样器具及采样容器，且需将容器注满；因此，本方法样品采集时不得用待测水样预洗采样瓶，且必须注满容器。考虑到样品采用玻璃器皿采集并满瓶保存，不宜采用冷冻方式保存。样品采集完成后，应在 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存。

编制组针对不同浓度、不同类型的水样开展了冷藏条件下目标物的稳定性研究。其中，

地表水取自某正在治理的河道河水,地下水为台州某医化园区地下水,海水为台州近海海水,生活污水采自台州某城镇污水处理厂总排口,工业废水则包括丽水某合成革企业总排口废水(高浓度)及地面清洗废水(低浓度)。所有样品均为新鲜采集,除工业废水外,其余水样均未检出 DMF 和 DMAC。

根据文献记载(表 2),有检出的地表水浓度范围为 0.02 mg/L~0.45 mg/L,据此地表水设置 0.050 mg/L 和 0.500 mg/L 两个加标浓度;地下水与海水选用低浓度加标,加标浓度为 0.050 mg/L;生活污水按 GB 21902-2008 标准中最低浓度限值的 1/10 进行加标,加标浓度为 0.100 mg/L。工业废水均有目标物检出,其中高浓度废水中 DMF 浓度为 4.27 mg/L、DMAC 浓度为 0.100 mg/L;低浓度废水中 DMF 浓度为 0.413 mg/L,未检出 DMAC。地表水、地下水、海水及生活污水分别考察了目标物在 pH=4、7、10 条件下的稳定性,工业废水则考察了目标物在 pH=1、4、7、10、12 条件下的稳定性。

表 11 为不同类型水样中 DMF 的稳定性实验数据。图 4 为不同类型水样中 DMF 随时间变化趋势。地表水、地下水、海水和生活污水加标回收率在 70%~130%之内认为样品稳定。工业废水的浓度测定值在初始浓度的 70%~130%之内认为样品稳定。结果表明,pH 值对 DMF 稳定性影响显著,弱碱性条件(pH=10)下 DMF 易降解,随保存时间延长回收率明显下降,部分样品在保存后期已无法检出。地表水在 pH=4、7 条件下基本可保存 7 d,但是在 pH=4、加标浓度为 0.050 mg/L 时,7 d 时的回收率为 134%,超出 130%;在 pH=10 条件下稳定性较差,5 d 后即无法检出。地下水在 pH=4、7 条件下可稳定保存 7 d,7 d 后回收率显著下降;在 pH=10 条件下降解迅速,无法长期稳定保存。海水在 pH=4、7、10 条件下均可稳定保存 7 d,7 d 后回收率开始下降;生活污水在 pH=4、pH=7 条件下可稳定保存 8 d,8 d 后回收率开始下降,在 pH=10 条件下 3 d 后回收率大幅下降。工业废水在 pH=1、4、7、10、12 条件下均可稳定保存 11 d。

表 12 为不同类型水样中 DMAC 的稳定性实验数据。图 5 为不同类型水样中 DMAC 随时间变化趋势。地表水、地下水、海水和生活污水加标回收率在 70%~130%之内认为样品稳定。工业废水的浓度测定值在初始浓度的 70%~130%之内认为样品稳定。地表水在 pH=7、10 条件下可稳定保存 8 d,8 d 后回收率开始下降;在 pH=4、加标浓度为 0.050 mg/L 时,7 d 时的回收率为 142%,超出 130%。地下水在 pH=4、7、10 条件下可稳定保存 8 d,8 d 后回收率显著下降。海水在 pH=4、7、10 条件下均可稳定保存 8 d,8 d 后回收率开始下降。生活污水在 pH=4、7、10 条件下可稳定保存 8 d,8 d 后回收率开始下降。工业废水在 pH=4、7、10、12 条件下可稳定保存 8 d,8 d 后 DMAC 的浓度与初始浓度的比值明显下降;当 pH=1 时,在前 5 天,DMAC 的浓度整体呈现上升的趋势,在 3 d、5 d 和 6 d 时,DMAC 的浓度与初始浓度的比值超过 130%。

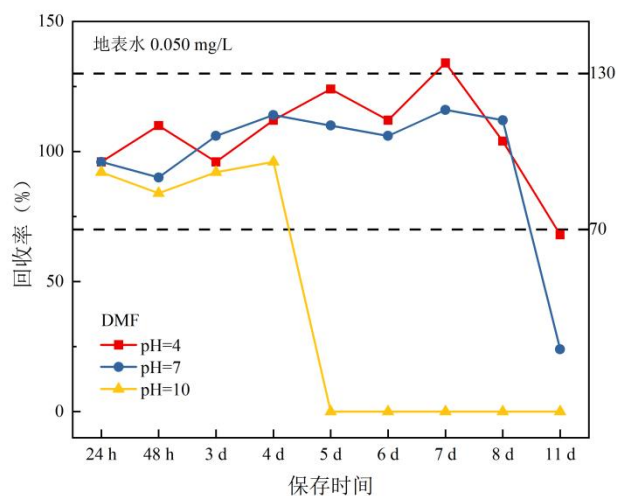
综合稳定性实验结果,在 pH=7 的条件下,所有水样均可以稳定保存 7 d。当 $\text{pH} \leq 4$ 时,部分水样中的 DMF 和 DMAC 存在浓度逐渐升高的情况;而当 $\text{pH} \geq 10$ 时,DMF 和 DMAC 的降解加剧,保存时间缩短。因此,样品采集后应调节至中性,并在 7 d 内完成分析。

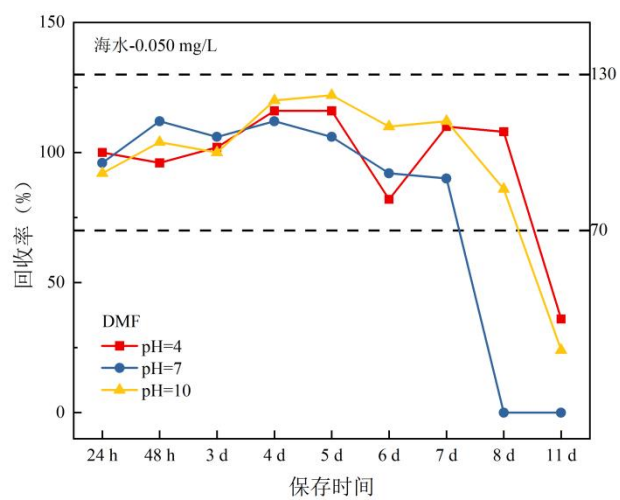
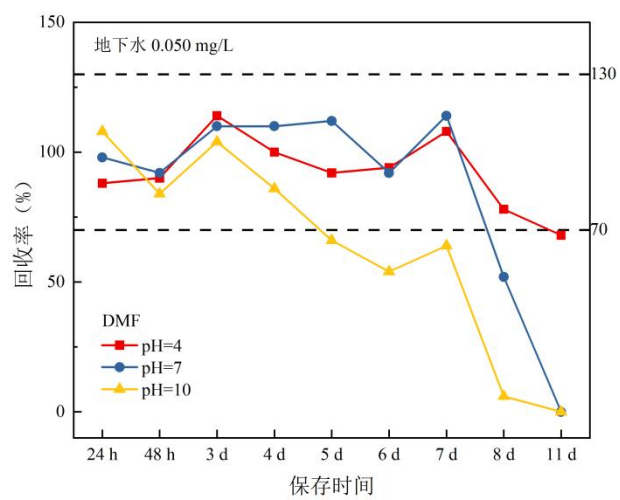
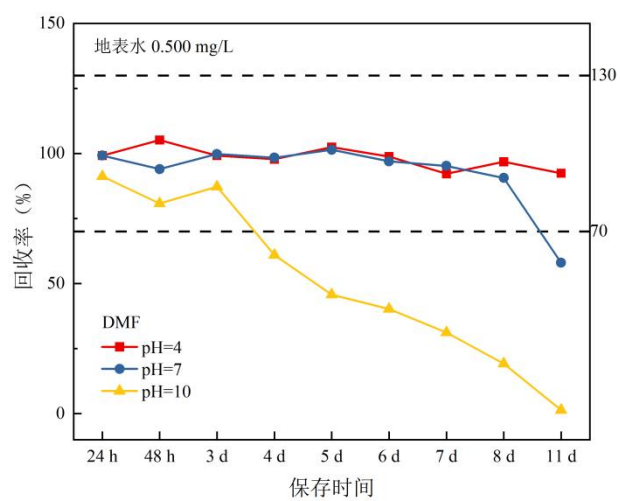
最终的样品采集和保存条件为:样品采集时,不得用样品预洗采样瓶(5.5.1)。样品采集至近满瓶状态后,用 HCl 溶液(5.4.4)或 NaOH 溶液(5.4.5)调节样品的 pH 值至中性,再将样品瓶注满密封。采集后的样品,于 4℃以下冷藏、避光、密封保存,7 d 内完成分析。

表 11 DMF 稳定性实验数据

样品类型	加标浓度	保存时间	加标回收率 (%)				
			pH=1	pH=4	pH=7	pH=10	pH=12
地表水	0.050ng/L	24 h	/	96.0	96.0	92.0	/
		48 h	/	110	90.0	84.0	/
		3 d	/	96.0	106	92.0	/
		4 d	/	112	114	96.0	/
		5 d	/	124	110	ND	/
		6 d	/	112	106	ND	/
		7 d	/	134	116	ND	/
		8 d	/	104	112	ND	/
		11d	/	68.0	24.0	ND	/
地表水	0.500ng/L	24 h	/	99.2	99.2	91.2	/
		48 h	/	105	94.0	80.8	/
		3 d	/	99.2	99.8	87.2	/
		4 d	/	97.8	98.4	61.0	/
		5 d	/	102	101	45.8	/
		6 d	/	98.8	97.0	40.2	/
		7 d	/	92.2	95.2	31.2	/
		8 d	/	96.8	90.6	19.2	/
		11d	/	92.4	58.0	1.4	/
地下水	0.050ng/L	24 h	/	88.0	98.0	108	/
		48 h	/	90.0	92.0	84.0	/
		3 d	/	114	110	104	/
		4 d	/	100	110	86.0	/
		5 d	/	92.0	112	66.0	/
		6 d	/	94.0	92.0	54.0	/
		7 d	/	108	114	64.0	/
		8 d	/	78.0	52.0	6.0	/
		11d	/	68.0	ND	ND	/
海水	0.050ng/L	24 h	/	100	96.0	92.0	/
		48 h	/	96.0	112	104	/
		3 d	/	102	106	100	/
		4 d	/	116	112	120	/
		5 d	/	116	106	122	/
		6 d	/	82.0	92.0	110	/
		7 d	/	110	90.0	112	/
		8 d	/	108	ND	86.0	/
		11d	/	36.0	ND	24.0	/
生活污水	0.100ng/L	24 h	/	93.0	96.0	77.0	/
		48 h	/	86.0	93.0	51.0	/
		3 d	/	101	107	82.0	/

样品类型	加标浓度	保存时间	加标回收率 (%)				
			pH=1	pH=4	pH=7	pH=10	pH=12
		4 d	/	104	107	42.0	/
		5 d	/	116	96.0	23.0	/
		6 d	/	91.0	86.0	12.0	/
		7 d	/	110	108	6.0	/
		8 d	/	101	108	2.0	/
		11d	/	98.0	53.0	ND	/
工业废水- 高浓度	未加标, 样品 浓度 4.27 mg/L	24 h	88.8	95.1	90.9	88.3	93.0
		48 h	91.3	91.3	89.5	87.8	85.0
		3 d	103	94.8	92.3	90.6	84.5
		4 d	99.5	101	87.6	87.6	77.0
		5 d	101	101	87.6	86.2	77.0
		6 d	109	114	112	100	98.4
		7 d	107	108	109	97.0	94.8
		8 d	108	111	111	99.3	97.4
		11d	113	117	119	104	100
工业废水- 低浓度	未加标, 样品 浓度 0.100 mg/L	24 h	88.3	91.5	90.8	91.7	93.7
		48 h	90.3	93.7	96.4	90.5	84.7
		3 d	100	95.9	95.9	95.9	89.3
		4 d	104	103	92.2	88.8	87.4
		5 d	99.8	96.8	90.0	86.9	77.9
		6 d	110	109	111	104	102
		7 d	103	106	110	102	101
		8 d	105	101	110	99.0	100
		11d	111	102	106	93.0	92.5





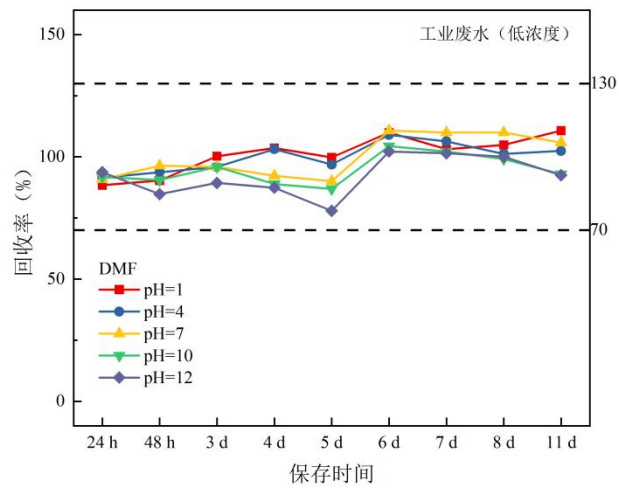
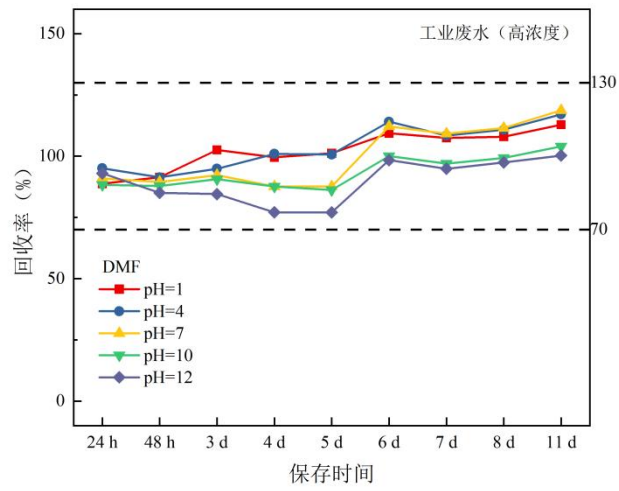
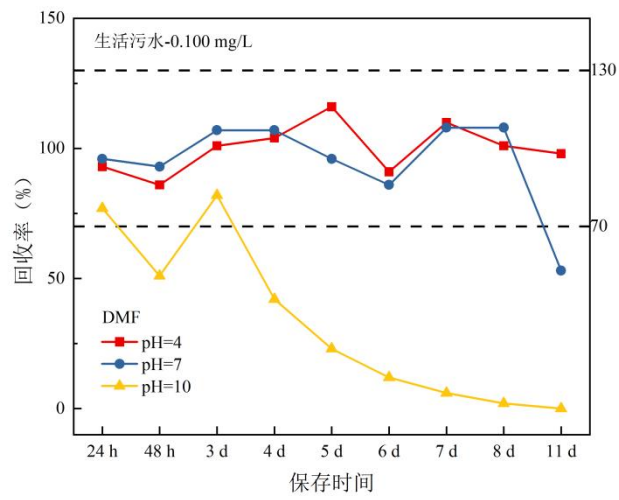
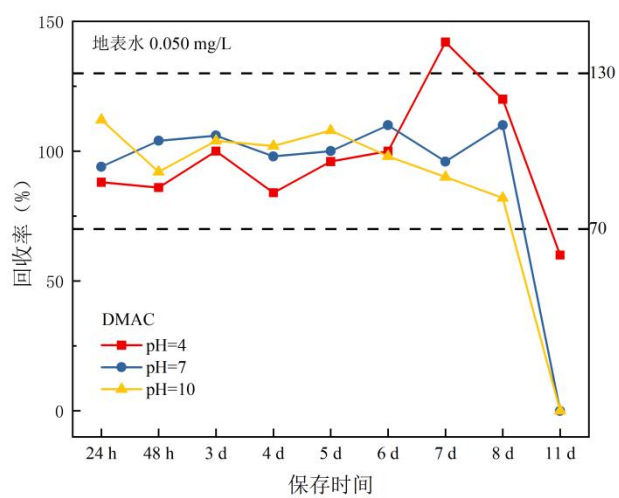


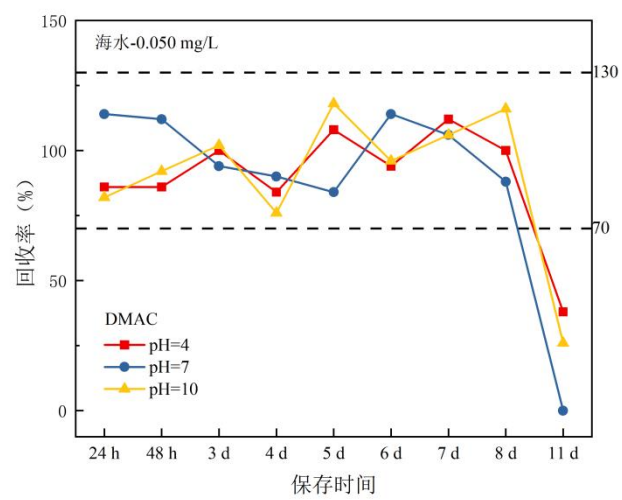
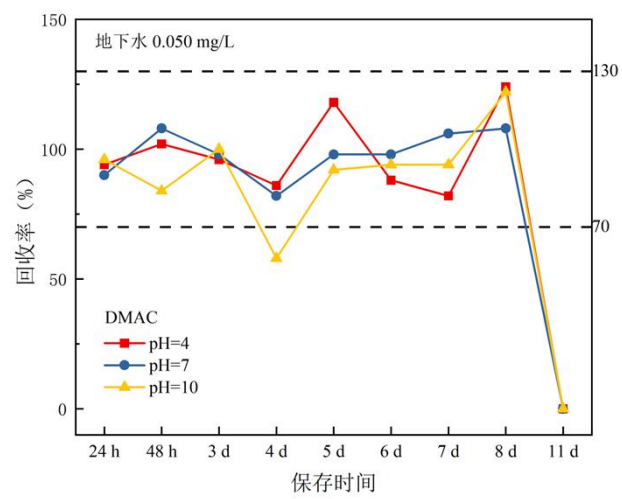
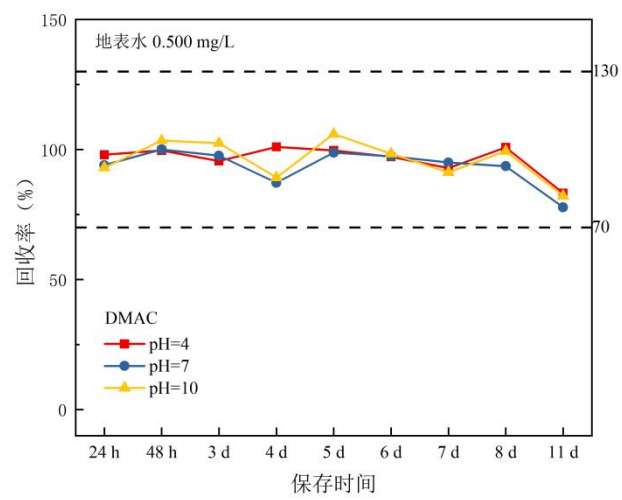
图 4 DMF 随时间变化趋势

表 12 DMAC 稳定性实验数据

样品类型	加标浓度	保存时间	加标回收率 (%)				
			pH=1	pH=4	pH=7	pH=10	pH=12
地表水	0.050ng/L	24 h	/	88.0	94.0	112	/
		48 h	/	86.0	104	92.0	/
		3 d	/	100	106	104	/
		4 d	/	84.0	98.0	102	/
		5 d	/	96.0	100	108	/
		6 d	/	100	110	98.0	/
		7 d	/	142	96.0	90.0	/
		8 d	/	120	110	82.0	/
		11d	/	60.0	ND	ND	/
地表水	0.500ng/L	24 h	/	98.0	94.0	93.0	/
		48 h	/	99.6	100	103	/
		3 d	/	95.6	97.6	102	/
		4 d	/	101	87.2	89.2	/
		5 d	/	99.6	98.8	106	/
		6 d	/	97.2	97.4	98.4	/
		7 d	/	92.8	95.0	91.2	/
		8 d	/	101	93.6	99.4	/
		11d	/	83.2	77.8	82.2	/
地下水	0.050ng/L	24 h	/	94.0	90.0	96.0	/
		48 h	/	102	108	84.0	/
		3 d	/	96.0	98.0	100	/
		4 d	/	86.0	82.0	58.0	/
		5 d	/	118	98.0	92.0	/
		6 d	/	88.0	98.0	94.0	/
		7 d	/	82.0	106	94.0	/
		8 d	/	124	108	122	/
		11d	/	ND	ND	ND	/
海水	0.050ng/L	24 h	/	86.0	114	82.0	/
		48 h	/	86.0	112	92.0	/
		3 d	/	100	94.0	102	/
		4 d	/	84.0	90.0	76.0	/
		5 d	/	108	84.0	118	/
		6 d	/	94.0	114	96.0	/
		7 d	/	112	106	106	/
		8 d	/	100	88.0	116	/
		11d	/	38.0	ND	26.0	/
生活污水	0.100ng/L	24 h	/	88.0	87.0	84.0	/
		48 h	/	96.0	89.0	94.0	/
		3 d	/	96.0	105	87.0	/

样品类型	加标浓度	保存时间	加标回收率 (%)				
			pH=1	pH=4	pH=7	pH=10	pH=12
		4 d	/	77.0	97.0	86.0	/
		5 d	/	116	93.0	114	/
		6 d	/	87.0	87.0	83.0	/
		7 d	/	97.0	93.0	80.0	/
		8 d	/	93.0	90.0	98.0	/
		11d	/	67.0	30.0	34.0	/
工业废水- 高浓度	未加标, 样品 浓度为 0.100 mg/L	24 h	94.8	112	110	89.7	115
		48 h	115	122	94.8	89.7	88.7
		3 d	135	126	96.9	102	124
		4 d	116	120	123	112	81.4
		5 d	145	95.9	121	100	113
		6 d	151	105	107	93.8	108
		7 d	95.9	97.9	110	94.8	111
		8 d	124	108	101	104	124
		11d	68.0	59.8	59.8	39.2	46.4





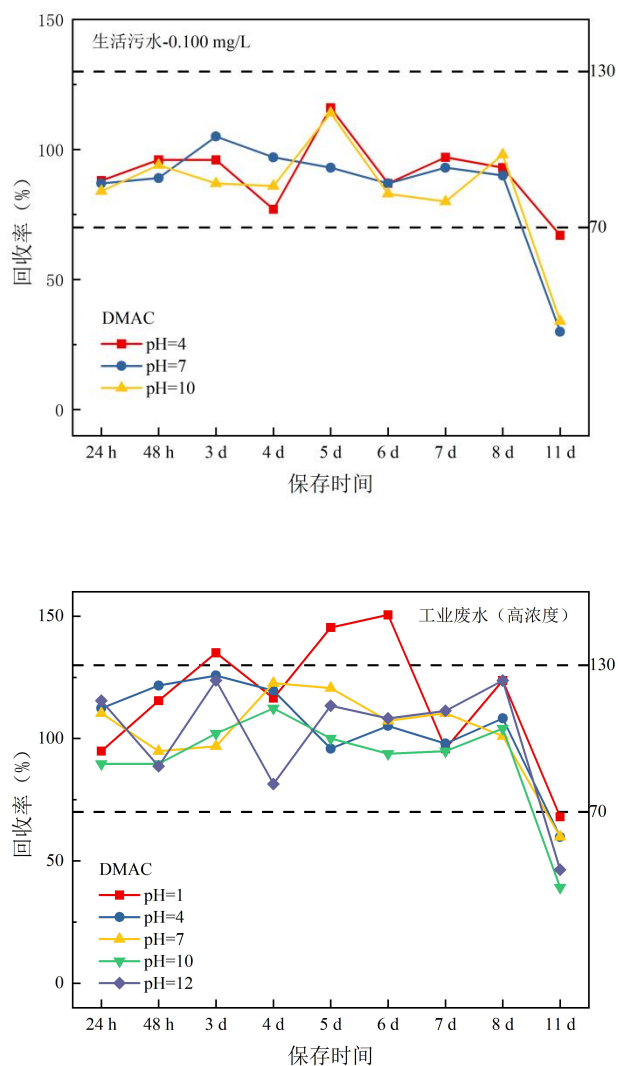


图 5 DMAC 随时间变化趋势

5.6.2 试样的制备

5.6.2.1 过滤

样品经滤膜过滤处理（部分样品过滤后需进一步净化），再直接进样测定。将采集的样品（5.6.1）恢复至室温，混匀，取适量经针式过滤器（5.4.9）过滤，弃去 1 mL 初始滤液，过滤出 5 mL 滤液，移取约 1 mL 滤液至进样瓶（5.5.6）中，待测。

编制组选择了玻璃纤维和 PTFE 两种材质的滤膜，孔径为 0.22 μm 和 0.45 μm 。表 13 为经过滤后的水样中 DMF 和 DMAC 的回收率。经过滤后，DMF 和 DMAC 的回收率在 92.9%~110%之间，且没有产生干扰测定的物质。因此，过滤时选择孔径为 0.22 μm 和 0.45 μm 的玻璃纤维和 PTFE 滤膜均可。

表 13 过滤后 DMF 和 DMAC 的回收率

滤膜孔径	滤膜材质		DMF 加标回收率 (%)	DMAC 加标回收率 (%)
0.22 μm	玻璃纤维	1	103	94.8
		2	101	96.3
		3	110	98.4
	PTFE	1	106	93.5
		2	110	92.9
		3	104	98.4
0.45 μm	玻璃纤维	1	98.4	96.0
		2	98.6	101
		3	110	96.0
	PTFE	1	96.4	96.0
		2	99.4	101
		3	104	100

5.6.2.2 净化

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。

编制组比较了石墨化炭黑、C₁₈和弗罗里硅土等常见净化小柱的净化效果。样品 1 为制革厂总排口废水,样品 2、3、4 为污水处理厂进口废水,样品 5 为污水处理厂出口废水。表 14 为不同净化小柱净化后 DMF 和 DMAC 的回收率。其中使用石墨化炭黑小柱时,DMF 的回收率为 85.1%~99.6%,DMAC 的回收率为 85.9%~94.8%;使用 C₁₈小柱时,DMF 的回收率为 57.8%~66.8%,DMAC 的回收率为 85.4%~93.5%;使用弗罗里硅土时,DMF 的回收率为 48.2%~71.0%,DMAC 的回收率为 53.6%~58.0%。DMF 和 DMAC 两者极性都很强,且 DMF 的极性略高于 DMAC,它们都能与水完全互溶。弗罗里硅土和 C₁₈无法完全从水样中捕获强极性的 DMF 和 DMAC,部分目标物随水相流失。因此,本标准使用石墨化炭黑固相萃取柱作为净化小柱。

表 14 不同净化小柱净化后 DMF 和 DMAC 的回收率

目标物	样品编号	净化小柱	回收率 (%)	
			有机相	水相
DMF	1	石墨化炭黑	99.6	/
DMF	2	石墨化炭黑	85.1	/
DMF	3	石墨化炭黑	97.5	/
DMF	4	石墨化炭黑	88.8	/
DMF	5	石墨化炭黑	96.0	/
DMF	1	C ₁₈	66.4	32.6

目标物	样品编号	净化小柱	回收率 (%)	
			有机相	水相
DMF	2	C ₁₈	64.7	29.8
DMF	3	C ₁₈	66.8	31.3
DMF	4	C ₁₈	57.8	41.1
DMF	5	C ₁₈	65.4	30.7
DMF	1	弗罗里硅土	71.0	21.2
DMF	2	弗罗里硅土	51.5	16.3
DMF	3	弗罗里硅土	49.1	22.8
DMF	4	弗罗里硅土	48.2	23.6
DMF	5	弗罗里硅土	52.3	20.1
DMAC	1	石墨化炭黑	87.1	/
DMAC	2	石墨化炭黑	92.6	/
DMAC	3	石墨化炭黑	94.8	/
DMAC	4	石墨化炭黑	85.9	/
DMAC	5	石墨化炭黑	92.9	/
DMAC	1	C ₁₈	87.2	5.37
DMAC	2	C ₁₈	91.1	4.08
DMAC	3	C ₁₈	93.5	5.32
DMAC	4	C ₁₈	85.4	12.8
DMAC	5	C ₁₈	92.5	4.46
DMAC	1	弗罗里硅土	53.6	7.09
DMAC	2	弗罗里硅土	56.2	2.49
DMAC	3	弗罗里硅土	57.6	6.41
DMAC	4	弗罗里硅土	56.7	6.54
DMAC	5	弗罗里硅土	58.0	4.03

根据文献研究（表 15），水样中 DMF 与 DMAC 的净化主要采用石墨化炭黑、活性炭固相萃取柱，洗脱溶剂选用乙腈，洗脱体积分别为 1 mL 和 3 mL。编制组选取 400 mg/0.7 mL、500 mg/6 mL 两种规格的石墨化炭黑固相萃取小柱开展净化实验，加标浓度为 0.100 mg/L，测定结果见表 16。其中 400 mg/0.7 mL 规格小柱的加标回收率为 95.0%~110%，500 mg/5 mL 规格小柱回收率为 81.0%~97.0%，两种石墨化炭黑小柱均满足净化要求。文献中亦有采用 0.5 g/6 mL 活性炭小柱进行净化的相关报道。综上，400 mg/0.7 mL 与 500 mg/5 mL 规格的石墨化炭黑固相萃取小柱均可用于样品净化，其他效果相当的固相萃取小柱同样适用。

表 15 不同规格型号固相萃取小柱净化情况

净化小柱填料	净化小柱品牌	净化小柱规格	上样量	淋洗溶剂/用量	洗脱溶剂/用量	回收率	文献
石墨化炭黑	美国 Waters: AC-2	400 mg/0.7 mL	5 mL	水/1 mL	乙腈/3 mL	95.0%~110%	本标准
石墨化炭黑	安捷伦: Bond	500 mg/6	5 mL	水/1 mL	乙腈/3 mL	81.0%	

	Elut Carbon S	mL				~97.0%	
石墨化炭黑	中国迪马	0.5 g/6 mL	1 mL	1 mL 水	1 mL 乙腈	85.6% ~106%	[10]
石墨化炭黑串联 C ₁₈ （成分特别复杂的废水样品）							
活性炭	天津博纳艾杰尔： Cleanert-SPE	0.5 g/6 mL	1 mL	0.5 mL 水	3.0 mL 乙腈	88.9% ~ 100.8%	[9]

表 16 不同规格净化小柱净化效果

净化小柱		Waters AC-2（400 mg/0.7 mL）			安捷伦 Bond Elut Carbon S（500 mg/6 mL）		
		1	2	3	1	2	3
回收率（%）	DMF	95.0	100	104	89.0	81.0	86.0
	DMAC	110	103	104	87.0	97.0	83.0

编制组分别对不同类型的水样进行了净化，样品包括未经处理的合成革企业、化纤企业废水、电镀厂含铬废水（含重金属），未经处理的生活污水，含较高有机质的地表水和地下水，高盐废水。净化结果见表 17。其中 DMF 的回收率为 84.4%~109%，DMAC 的回收率为 89.5%~110%，满足实际测定的需要。

表 17 不同类型样品的净化效果

样品类型	净化原因	样品性状	盐度	DMF 测定结果		DMAC 测定结果	
				保留时间 (min)	回收率 (%)	保留时间 (min)	回收率 (%)
海水 1	海水	无色、透明	23.9	6.556	88.0	8.123	91.4
海水 2	海水	无色、透明	33.5	6.535	105	7.947	97.6
海水 3	海水	无色、透明	24.2	6.513	108	8.072	89.5
废水 1	高盐废水	灰色、浑浊	>60	6.564	102	8.008	98.0
废水 2	未经处理合成革企业废水	灰色、浑浊	27.9	6.551	85.7	7.991	95.0
废水 3	未经处理生活污水	黄色、浑浊	11.5	6.55	84.4	8.058	93.4
废水 4	电镀厂含铬废水	桔色、浑浊	7.2	6.519	108	7.952	105
废水 5	化纤企业废水	黄色、略浑	5.4	6.53	109	8.02	110
地下水 1	医化园区地下水，高有机质	无色、透明	1.7	6.51	102	8.042	100

样品类型	净化原因	样品性状	盐度	DMF 测定结果		DMAC 测定结果	
				保留时间 (min)	回收率 (%)	保留时间 (min)	回收率 (%)
地表水 1	治理河道囤积 河水, 含较高腐 殖质	黄色、略浑	2.3	6.56	101	8.117	105

综上, 参考净化条件如下: 依次用 3 mL 乙腈 (5.4.1) 和 3 mL 水活化净化小柱; 移取 5 mL 滤液 (5.6.2.1), 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 乙腈洗脱, 收集洗脱液; 洗脱液用氮气 (5.4.10) 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 (5.5.6) 中, 待测。

5.6.3 空白试样的制备

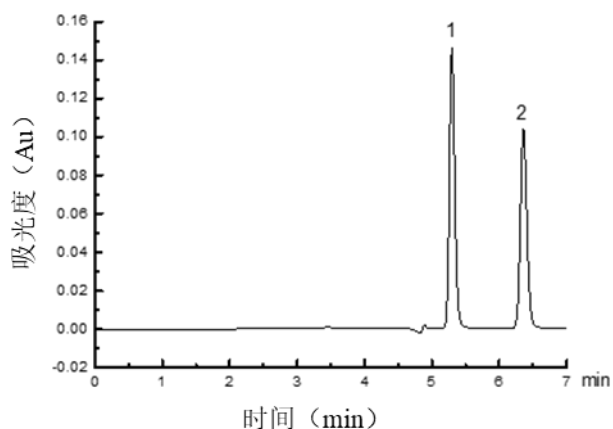
用水代替样品, 按照与试样的制备 (5.6.2) 相同的步骤制备空白试样。

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件

5.7.1.1 色谱柱的选择

DMF 和 DMAC 是极性化合物, 水溶性极强, 分析过程中需要使用高水相比比例。且 DMF 和 DMAC 的极性较强, 普通 C₁₈ 色谱柱对其没有很好的保留。因此, 本标准选择了填料为十八烷基硅烷键合硅胶颗粒 (中等密度键合) 色谱柱, 适用于极性分析物, 可兼容 100% 水相。图 6 为使用该色谱柱时 DMF 和 DMAC 的标准色谱图, 可以看出, 该类型色谱柱对 DMF 和 DMAC 有较好的保留, 且两种物质可以达到较好的分离。参考 HJ 801-2016, 侧链为二异丁基的十八烷基键合硅胶的色谱柱对 DMF 和 DMAC 也具有很好的保留和分离。因此, 这两种色谱柱或其他性能符合的适用于极性化合物分析的色谱柱均可使用。



1——*N,N*-二甲基甲酰胺; 2——*N,N*-二甲基乙酰胺。

图 6 DMF 和 DMAC 标准色谱图 (十八烷基硅烷键合硅胶颗粒 (中等密度键合) 色谱柱)

5.7.1.2 流动相的选择

根据文献研究（表 7），HPLC 分析 DMF 和 DMAC 的流动相主要有乙腈/水体系和甲醇/水体系。因为乙腈的紫外截止波长约为 190 nm，在低波长检测条件下紫外吸收较弱，背景干扰相对较小；而甲醇的紫外截止波长为 205 nm，当检测波长小于 205 nm 时，甲醇会产生显著末端吸收，易掩盖目标化合物信号。编制组使用乙腈/水体系作为流动相。图 7 为乙腈/水体系下 DMF 和 DMAC 标准色谱图。当乙腈比例为 20%时，DMF 和 DMAC 不能很好的基线分离，且 DMF 受到了杂质的干扰。当乙腈比例为 10%和 5%时，DMF 和 DMAC 都能很好的分离。但是从表 18 可以看出，使用乙腈比例为 5%的流动相时，DMF 和 DMAC 的峰宽变宽，峰高降低，这样会影响 DMF 和 DMAC 的灵敏度。因此，选择流动相的比例为水:乙腈=90%:10%。

表 18 不同水相比例下 DMF 和 DMAC 的峰高和峰宽

乙腈比例	DMF			DMAC		
	保留时间	峰高	峰宽	保留时间	峰高	峰宽
10%	5.289	99279	0.58	6.317	68481	0.69
5%	6.712	73618	0.88	9.193	44609	1.08

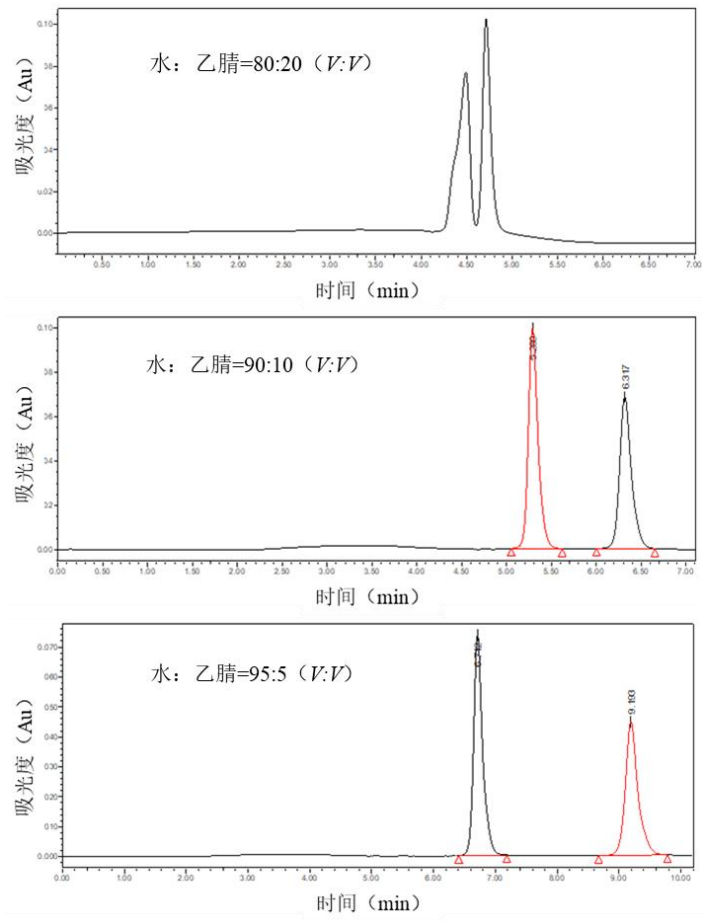


图 7 乙腈/水体系 DMF 和 DMAC 标准色谱图

5.7.1.3 最佳吸收波长的选择

图 8 为 DMF 和 DMAC 的紫外吸收谱图，DMF 和 DMAC 的最大吸收波长分别为 195.7 nm 和 194.5 nm。根据文献研究，DMF 和 DMAC 的检测波长为 190 nm~220 nm。参考 HJ 801-2016，检测波长为 198 nm，而在本标准实验中，198 nm 也在 DMF 和 DMAC 吸收曲线的峰顶处，因此统一选择 198 nm 为检测波长，无辅助波长。

因此，本标准最终选择的仪器参考条件为：进样量：10.0 μ L；柱温：40 $^{\circ}$ C；流动相 A：水；流动相 B：乙腈；流动相 A:流动相 B=90%:10%；检测波长：198 nm；流速：0.8 mL/min。

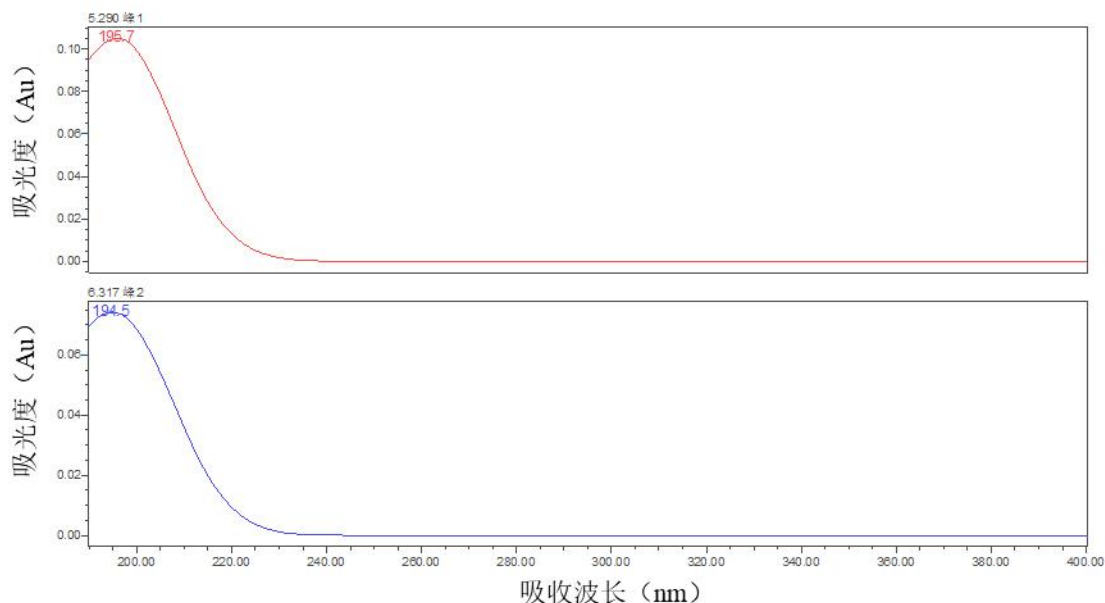


图 8 DMF 和 DMAC 的紫外吸收谱图

5.7.2 标准曲线

DMF 和 DMAC 易溶于水，在水中稳定，水样分析时均采用 100%水相进样。HJ 801-2016 和 GBZ/T 160.62-2004 标准中均采用纯水配置系列标准溶液。综上，本标准也采用纯水配置系列标准溶液。方法研究过程中确定 DMF 和 DMAC 的方法测定下限为 0.012 mg/L，GB 21902-2008 规定，现有企业 DMF 的排放限值为 5 mg/L，新建企业 DMF 的排放限值为 2 mg/L，水污染物特别排放 DMF 的限值为 1 mg/L，根据文献研究结果（表 7），地表水的浓度为 0.02 mg/L~0.45 mg/L，企业废水（非工艺水）的浓度为 0.069 mg/L~24.6 mg/L。最后，编制组选择校准曲线范围为 0.020 mg/L~20.0 mg/L。

移取适量的标准使用液，用水稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列。DMF 和 DMAC 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，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。线性范围、回归方程和相关系数见表 19。结果表明：在 0.020 mg/L~20.0 mg/L 范围内，DMF 和 DMAC 的浓度与峰面积有良好的线性关系，相关系数 r 均为 0.9999。通过校准曲线计算所得的目标物浓度与理论浓度的相对误差为-14%~20%。分析过程中，应选取与样品浓度相近的标准曲线浓度点，其计算浓

度与理论浓度的相对误差应控制在±20%以内。

表 19 DMF 和 DMAC 的线性范围、回归方程和相关系数

DMF 浓度 (mg/L)	响应	计算值 (mg/L)	相对误差 (%)
0.020	5931.24	0.021	5.0
0.050	9723.57	0.048	-3.6
0.100	19671.4	0.120	20
0.200	31238.99	0.203	1.3
0.500	66516.435	0.456	-8.8
1.00	149818.98	1.05	5.4
2.00	284236.65	2.02	0.93
5.00	704352.2	5.03	0.69
10.0	1376104.5	9.86	-1.4
20.0	2797636	20.1	0.30
校准曲线	$y=1.39 \times 10^5 x + 3.01 \times 10^3$		
相关系数 r	0.9999		
DMAC 浓度 (mg/L)	响应	计算值 (mg/L)	相对误差 (%)
0.020	7051.073	0.023	13
0.050	11070.623	0.058	16
0.100	14286.272	0.086	-14
0.200	27697.225	0.203	1.7
0.500	56866.05	0.459	-8.3
1.00	130015.72	1.10	9.9
2.00	237239.76	2.04	1.9
5.00	579596.76	5.03	0.68
10.0	1121389.7	9.78	-2.2
20.0	2300505.4	20.1	0.48
校准曲线	$y=1.14 \times 10^5 x + 4.47 \times 10^3$		
相关系数 r	0.9999		

5.7.3 试样测定

按照与标准曲线的建立相同的仪器分析条件测定试样。

5.7.4 空白试验

按照与试样的测定相同的仪器分析条件测定空白试样。

5.7.5 方法检出限及测定下限

5.7.5.1 过滤后直接进样方法的检出限

空白试验中未检出 DMF 和 DMAC, 按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020) 的相关规定, 连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算样品

中 DMF 和 DMAC 的浓度，计算 7 个平行样结果的标准偏差，标准偏差×3.143 为方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限，计算结果见表 20。

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

式中：MDL——方法检出限；
 n——样品的平行测定次数；
 t——自由度为n-1，置信度为99%时的t分布（单侧）；
 S——7 次平行测定的标准偏差。

表 20 方法检出限和测定下限（n=7）

化合物		DMF	DMAC
添加浓度（mg/L）		0.010	0.010
测定结果（mg/L）	1	0.009	0.011
	2	0.010	0.012
	3	0.008	0.011
	4	0.010	0.010
	5	0.010	0.012
	6	0.010	0.012
	7	0.009	0.010
平均值（mg/L）		0.009	0.011
标准偏差（mg/L）		0.00079	0.00090
检出限（mg/L）		0.003	0.003
测定下限（mg/L）		0.012	0.012
3~5 倍检出限		0.009~0.015	0.009~0.015
合理性判断		符合	符合

5. 7. 5. 2 过滤和净化后进样方法的检出限

表 21 为过滤和净化后的方法检出限。通过净化，DMF 和 DMAC 的方法检出限均为 0.003 mg/L，测定下限均为 0.012 mg/L，与直接过滤方法一致。

表 21 净化后方法检出限和测定下限（n=7）

化合物		DMF	DMAC
添加浓度（mg/L）		0.010	0.010
测定结果（mg/L）	1	0.010	0.009
	2	0.012	0.011
	3	0.010	0.011
	4	0.010	0.011
	5	0.011	0.010
	6	0.012	0.009
	7	0.010	0.011

化合物	DMF	DMAC
平均值 (mg/L)	0.011	0.010
标准偏差 (mg/L)	0.00095	0.00095
检出限 (mg/L)	0.003	0.003
测定下限 (mg/L)	0.012	0.012
3~5 倍检出限	0.009~0.015	0.009~0.015
合理性判断	符合	符合

5.7.6 方法的精密度

5.7.6.1 过滤后直接进样方法的精密度

对加标浓度分别为 0.020 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 的空白水样经过滤后进样分析，每个浓度测定 6 份平行样品，分析结果见表 22。空白水样经分析各目标物浓度值均低于方法检出限。结果显示，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为 0.26%~8.1%，本方法的精密度良好。

表 22 空白加标测定精密度和正确度数据 ($n=6$)

化合物		DMF			DMAC		
添加浓度 (mg/L)		0.020	2.00	10.0	0.020	2.00	10.0
测定结果 (mg/L)	1	0.023	1.99	10.1	0.021	1.98	10.1
	2	0.021	2.00	10.1	0.019	1.98	10.0
	3	0.024	1.99	10.1	0.023	1.99	10.0
	4	0.024	1.99	10.2	0.022	1.97	10.0
	5	0.021	2.00	10.2	0.024	1.97	10.0
	6	0.023	1.99	10.1	0.023	1.99	10.0
平均值 (mg/L)		0.023	1.99	10.1	0.022	1.98	10.0
标准偏差 (mg/L)		0.0014	0.0052	0.052	0.0018	0.0089	0.041
相对标准偏差 (%)		6.0	0.26	0.51	8.1	0.45	0.41
加标回收率 (%)		113	100	101	110	99.0	100

5.7.6.2 过滤和净化后进样方法的精密度

对加标浓度分别为 0.050 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 的空白水样经过滤和净化后进样分析，每个浓度测定 6 份平行样品，分析结果见表 23。空白水样经分析各目标组分浓度值均低于方法检出限。结果显示，不同浓度的空白加标水样，测试的相对标准偏差为 7.0%~13%，本方法的精密度良好。

表 23 净化后空白加标测定精密度和正确度数据 ($n=6$)

化合物	DMF			DMAC		
添加浓度 (mg/L)	0.050	2.00	10.0	0.050	2.00	10.0

化合物		DMF			DMAC		
测定结果 (mg/L)	1	0.049	1.73	10.7	0.058	2.32	9.10
	2	0.051	1.93	9.30	0.058	2.14	9.60
	3	0.049	1.60	9.60	0.059	1.87	10.3
	4	0.059	1.72	10.7	0.043	1.96	11.0
	5	0.042	2.17	9.10	0.052	2.38	9.70
	6	0.056	2.14	10.6	0.054	1.95	9.40
平均值 (mg/L)		0.051	1.88	10.0	0.054	2.10	9.85
标准偏差 (mg/L)		0.0060	0.24	0.75	0.0060	0.21	0.69
相对标准偏差 (%)		12	13	7.5	11	10	7.0
加标回收率 (%)		102	94.0	100	108	105	98.5

5.7.7 方法的正确度

5.7.7.1 过滤后直接进样方法的正确度

对加标浓度分别为 0.020 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 的空白水样经过滤后进样分析，每个浓度水平测定 6 份平行样品，正确度分析结果见表 22。空白水样经分析各目标组分浓度值均低于方法检出限。结果显示，不同浓度的空白加标水样，测试的回收率为 99.0%~113%，本方法的正确度良好。

5.7.7.2 过滤和净化后进样方法的正确度

对加标浓度分别为 0.050 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 的空白水样经过滤和净化后进样分析，每个浓度水平测定 6 份平行样品，正确度分析结果见表 23。空白水样经分析各目标组分浓度值均低于方法检出限。结果显示，不同浓度的空白加标水样，测试的回收率为 94.0%~108%，本方法的正确度良好。

5.7.8 方法的适用性

5.7.8.1 过滤后直接进样方法的适用性

编制组采集了钱塘江流域地表水、某农药厂搬迁场地地下水、杭州某小区生活污水、某人造革生产企业排放废水以及嵊泗某海岸海水作为不同基质，研究本方法的适用性。

样品经 0.22 μm 玻璃纤维针式滤头过滤后直接进样。对 5 种不同基质的实际样品进行了 DMF 和 DMAC 的测定。地表水、地下水、生活污水和海水中各目标物的测定结果均小于方法检出限，工业废水中有 DMF 检出，检出浓度分别为 0.267 mg/L，0.756 mg/L。

对不同浓度水平的地表水、地下水、生活污水、海水以及工业废水加标样品进行精密度和正确度测试，每个浓度水平测定 6 份平行样品，其相对标准偏差和加标回收率分析结果见表 24~表 29。结果显示，DMF 和 DMAC 的相对标准偏差为 0.077%~16%，加标回收率为 80.0%~110%，方法的适用性能达到要求。

表 24 地表水加标测定精密度和正确度数据 (n=6)

化合物		DMF			DMAC		
实际样品测定值 (mg/L)		ND	ND	ND	ND	ND	ND
添加浓度 (mg/L)		0.020	2.00	10.0	0.020	2.00	10.0
测定结果 (mg/L)	1	0.025	2.00	9.70	0.021	1.98	9.66
	2	0.018	2.01	9.71	0.016	1.98	9.67
	3	0.018	2.01	9.71	0.016	1.97	9.69
	4	0.017	2.00	9.71	0.018	1.97	9.68
	5	0.021	1.99	9.70	0.017	1.97	9.68
	6	0.017	2.00	9.78	0.018	1.98	9.67
平均值 (mg/L)		0.019	2.00	9.72	0.018	1.98	9.68
标准偏差 (mg/L)		0.0031	0.0075	0.031	0.0019	0.0055	0.010
相对标准偏差 (%)		16	0.38	0.32	11	0.28	0.10
加标回收率 (%)		95.0	100	97.2	90.0	99.0	96.8

表 25 地下水加标测定精密度和正确度数据 (n=6)

化合物		DMF			DMAC		
实际样品测定值 (mg/L)		ND			ND		
添加浓度 (mg/L)		0.020	2.00	10.0	0.020	2.00	10.0
测定结果 (mg/L)	1	0.020	2.06	9.81	0.018	2.04	9.78
	2	0.020	2.06	9.81	0.020	2.04	9.78
	3	0.023	2.06	9.82	0.020	2.04	9.78
	4	0.022	2.07	9.81	0.015	2.04	9.77
	5	0.025	2.06	9.82	0.022	2.04	9.79
	6	0.024	2.06	9.83	0.019	2.05	9.79
平均值 (mg/L)		0.022	2.06	9.82	0.019	2.04	9.78
标准偏差 (mg/L)		0.0021	0.0041	0.0082	0.0024	0.0041	0.0075
相对标准偏差 (%)		9.5	0.20	0.084	13	0.20	0.077
加标回收率 (%)		110	103	98.2	95.0	102	97.8

表 26 海水加标测定精密度和正确度数据 (n=6)

化合物		DMF			DMAC		
实际样品测定值 (mg/L)		ND			ND		
添加浓度 (mg/L)		0.020	2.00	10.0	0.020	2.00	10.0
测定结果 (mg/L)	1	0.018	2.05	10.1	0.017	1.97	9.85
	2	0.017	2.02	10.1	0.016	1.97	9.90
	3	0.016	2.04	10.2	0.016	1.97	9.94
	4	0.019	2.05	10.1	0.015	1.97	9.92
	5	0.015	2.06	10.1	0.016	1.98	9.94

化合物		DMF			DMAC		
	6	0.018	2.05	10.1	0.014	1.97	9.93
平均值 (mg/L)		0.017	2.05	10.1	0.016	1.97	9.91
标准偏差 (mg/L)		0.0015	0.014	0.041	0.0010	0.0041	0.034
相对标准偏差 (%)		8.8	0.68	0.41	6.3	0.21	0.34
加标回收率 (%)		85.0	103	101	80.0	98.5	99.1

表 27 生活污水加标测定精密度和正确度数据 (n=6)

化合物		DMF			DMAC		
实际样品测定值 (mg/L)		ND			ND		
添加浓度 (mg/L)		0.020	2.00	10.0	0.020	2.00	10.0
测定结果 (mg/L)	1	0.018	2.19	11.8	0.023	2.10	8.20
	2	0.023	2.28	9.70	0.018	1.98	8.20
	3	0.018	2.17	9.20	0.016	1.96	9.50
	4	0.022	2.40	9.10	0.024	1.84	10.4
	5	0.018	1.65	11.3	0.021	1.71	8.70
	6	0.022	1.90	9.50	0.022	1.92	9.00
平均值 (mg/L)		0.020	2.10	10.1	0.021	1.92	9.00
标准偏差 (mg/L)		0.0024	0.27	1.2	0.0031	0.13	0.85
相对标准偏差 (%)		12	13	11	15	6.8	9.4
加标回收率 (%)		100	105	101	105	96.0	90.0

表 28 工业废水加标测定精密度和正确度数据 (n=6)

化合物		DMF			DMAC		
实际样品测定值 (mg/L)		/			ND		
添加浓度 (mg/L)		/	/	/	0.020	2.00	10.0
测定结果 (mg/L)	1	/	/	/	0.023	1.62	8.00
	2	/	/	/	0.018	2.38	9.50
	3	/	/	/	0.016	1.86	10.9
	4	/	/	/	0.024	1.70	8.30
	5	/	/	/	0.021	2.26	9.80
	6	/	/	/	0.022	2.29	10.7
平均值 (mg/L)		/	/	/	0.021	2.02	9.53
标准偏差 (mg/L)		/	/	/	0.0031	0.33	1.2
相对标准偏差 (%)		/	/	/	15	16	13
加标回收率 (%)		/	/	/	105	101	95.3

表 29 含 DMF 废水测定精密度和正确度数据 ($n=6$)

样品名称		含 DMF 的废水样品 1		含 DMF 的废水样品 2	
实际样品测定值 (mg/L)		0.267		0.756	
添加浓度 (mg/L)		1.00		2.00	
测定值 (mg/L)	1	0.272	1.23	0.790	2.62
	2	0.291	1.22	0.737	2.71
	3	0.250	1.23	0.756	2.73
	4	0.258	1.20	0.737	2.81
	5	0.275	1.24	0.744	2.78
	6	0.253	1.24	0.771	2.59
平均值 (mg/L)		0.267	1.23	0.756	2.71
标准偏差 (mg/L)		0.016	0.015	0.021	0.087
相对标准偏差 (%)		6.0	1.2	2.8	3.2
加标回收率 (%)		/	96.3	/	97.7

5.7.8.2 过滤和净化后进样方法的适用性

编制组采集了某治理河道囤积的地表水（有机质含量较高）、某人造革生产企业生产废水（未经处理）以及台州近海海岸海水作为不同基质，研究净化后本方法的适用性。

样品先经 0.22 μm 玻璃纤维针式滤头过滤，再使用石墨化炭黑固相萃取小柱（400 mg/0.7 mL）净化后进样。对 3 种不同基质的实际样品进行了 DMF 和 DMAC 的测定。地表水和海水中各目标物的测定结果均小于方法检出限；工业废水中有 DMF 和 DMAC 检出，直接进样测定浓度分别为 202 mg/L 和 2.89 mg/L。

对不同浓度水平的地表水、海水加标样品以及工业废水实际样品进行精密度和正确度测试，每个浓度水平测定 6 份平行样品，其相对标准偏差、加标回收率和相对误差分析结果见表 30～表 32。结果显示，DMF 和 DMAC 的相对标准偏差为 6.3%～16%，加标回收率为 100%～104%，净化后样品与直接进样测定的浓度相对误差为-3.0%～-8.3%，方法的适用性能达到要求。

表 30 地表水（净化后）加标测定精密度和正确度数据 ($n=6$)

化合物		DMF	DMAC
实际样品测定值 (mg/L)		ND	ND
加标浓度 (mg/L)		0.100	0.100
测定结果 (mg/L)	1	0.118	0.111
	2	0.076	0.081
	3	0.100	0.093
	4	0.114	0.116
	5	0.108	0.105
	6	0.104	0.102
平均值 (mg/L)		0.103	0.101

标准偏差 (mg/L)	0.015	0.013
相对标准偏差 (%)	15	13
加标回收率 (%)	103	101

表 31 海水（净化后）加标测定精密度和正确度数据（ $n=6$ ）

化合物		DMF	DMAC
实际样品测定值 (mg/L)		ND	ND
加标浓度 (mg/L)		0.050	0.050
测定结果 (mg/L)	1	0.046	0.049
	2	0.055	0.058
	3	0.051	0.052
	4	0.047	0.050
	5	0.051	0.054
	6	0.049	0.051
平均值 (mg/L)		0.050	0.052
标准偏差 (mg/L)		0.0033	0.0033
相对标准偏差 (%)		6.6	6.3
加标回收率 (%)		100	104

表 32 工业废水（净化后）实际样品测定精密度和正确度数据（ $n=6$ ）

化合物		DMF	DMAC
直接进样测定值 (mg/L)		202	2.89
测定结果 (mg/L)	1	210	2.96
	2	172	2.56
	3	200	1.82
	4	190	2.80
	5	199	2.84
	6	202	2.92
平均值 (mg/L)		196	2.65
标准偏差 (mg/L)		13	0.43
相对标准偏差 (%)		6.6	16
相对误差 (%)		-3.0	-8.3

5.8 结果计算与表示

5.8.1 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。

5.8.2 结果计算

样品中目标化合物的质量浓度，按公式（1）计算：

$$\rho = \rho_i \times D \tag{1}$$

式中：ρ——样品中 DMF 或 DMAC 的质量浓度，mg/L；

ρ_i——由标准曲线得到的试样中 DMF 或 DMAC 的质量浓度，mg/L；

D——稀释倍数。

5.8.3 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。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 空白试验

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，且空白结果中目标化合物浓度均小于方法检出限。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，空白中目标化合物的浓度应低于方法检出限。

5.9.2 校准

经 6 家实验室验证，本方法测定水中 DMF 和 DMAC 时，在 0.020 mg/L~20.0 mg/L 的浓度范围内，目标物的工作曲线相关系数均≥0.999。因此，标准曲线的相关系数≥0.999。7 个批次标准曲线浓度点 0.200 mg/L 和 2.00 mg/L 的测定值与理论值的相对误差为-9.5%~10%。因此，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±20%以内。否则，应重新建立标准曲线。

表 33 不同批次标准曲线浓度点测定情况

标准浓度点 (mg/L)	批次	DMF		DMAC	
		测定值 (mg/L)	相对误差 (%)	测定值 (mg/L)	相对误差 (%)
0.200	1	0.210	5.0	0.211	5.5
	2	0.211	5.5	0.209	4.5
	3	0.192	-4.0	0.193	-3.5
	4	0.219	9.5	0.215	7.5
	5	0.210	5.0	0.198	-1.0
	6	0.220	10	0.181	-9.5
	7	0.215	7.5	0.195	-2.5
2.00	1	2.03	1.5	2.07	3.5
	2	2.01	0.5	2.03	1.5
	3	1.99	-0.5	1.99	-0.5
	4	2.04	2.0	2.02	1.0
	5	2.03	1.5	2.04	2.0
	6	1.99	-0.5	1.95	-2.5

	7	1.89	-5.5	1.93	-3.5
--	---	------	------	------	------

5.9.3 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。平行双样相对偏差采用精密度测试中同一浓度 6 次测定结果中的最大值与最小值进行计算，全部精密度测定结果均纳入统计，结果见表 34。7 家实验室平行双样相对偏差最大值为 26%，最终确定平行样测定结果的相对偏差应 $\leq 30\%$ 。

表 34 不同实验室平行双样相对偏差最大值统计

实验室序号	平行双样相对偏差最大值（%）
编制组	24
1	26
2	18
3	20
4	24
5	26
6	26
最大值	26

5.9.4 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。6 家实验室对空白水样、地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水 6 类样品进行加标，DMF 的加标浓度为 0.020 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 10.0 mg/L；DMAC 的加标浓度为 0.020 mg/L、2.00 mg/L 和 10.0 mg/L。加标回收率范围为 70.0%~115%，加标回收率最终值 $75.8 \pm 12\% \sim 111 \pm 7.6\%$ 。结合各实验室验证结果，最终确定基体加标的回收率范围为 60%~120%。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）暂时参照《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》（GBZ/T 160.62-2004），该方法中 DMF 的检出限为 5 mg/L，DMAC 的检出限为 10 mg/L。分别选择钱塘江地表水、台州某园区地下水、台州某城镇污水出厂出水、台州某合成革企业排放废水和台州湾近岸海水样品各 1 个，添加 DMF 和 DMAC 浓度水平为 40.0 mg/L 的 5 组样品。其中工业废水和海水过滤净化后进样，其余水样过滤后进样。使用本标准中的方法和 GBZ/T 160.62-2004 的方法对不同类型的 5 组样品分别进行平行双样测定，对所得结果进行双侧检验，若双侧检验 $P < \alpha$ （显著性水平）=0.05，则 2 种方法的测定结果有显著差异；反之，则 2 种方法的测定结果没有显著差异。

表 35 比对方法情况

方法		GBZ/T 160.62-2004	本标准	是否一致	备注
目标物种类		DMF、DMAC	DMF、DMAC	一致	/
目标物测定形态		水(过滤后)或水(过滤+净化后)	水(过滤后)或水(过滤+净化后)	一致	/
适用范围		工作场所空气	地表水、地下水、工业废水、生活污水、海水	不一致	本标准方法更适配水质 DMF 和 DMAC 的测定
方法原理		GC	HPLC	不一致	HPLC 更适合极性化合物分析
方法参数	检出限	DMF: 5 mg/L; DMAC: 10 mg/L	DMF: 0.020 mg/L; DMAC: 0.020 mg/L	不一致	本标准方法检出限更低
验证样品	地表水	钱塘江地表水, 浓度 40.0 mg/L (过滤后)	浓度 40.0 mg/L (过滤后)	一致	/
	地下水	台州某园区地下水, 浓度 40.0 mg/L (过滤后)	浓度 40.0 mg/L (过滤后)	一致	/
	生活污水	台州某城镇污水厂出水, 浓度 40.0 mg/L (过滤后)	浓度 40.0 mg/L (过滤后)	一致	/
	工业废水	丽水某合成革企业废水, 浓度 40.0 mg/L (过滤+净化后)	浓度 40.0 mg/L (过滤+净化后)	一致	/
	海水	台州湾近岸海水, 浓度 40.0 mg/L (过滤+净化后)	浓度 40.0 mg/L (过滤+净化后)	一致	/

6.2 方法比对过程及结果

表 36~表 40 分别为地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的方法比对结果。不同类型水样中 DMF 和 DMAC 两种方法比对的 P 值在 0.13~0.77 之间, 均大于 0.05, 两种方法的测定结果没有显著差异。

表 36 地表水比对测定记录表

样本数量 (n)	DMF			DMAC		
	新方法测定值 (A, $\mu\text{g/mL}$)	比对方法测定值 (B, $\mu\text{g/mL}$)	配对差值 ($d=A-B$, $\mu\text{g/mL}$)	新方法测定值 (A, $\mu\text{g/mL}$)	比对方法测定值 (B, $\mu\text{g/mL}$)	配对差值 ($d=A-B$, $\mu\text{g/mL}$)
1	40.3	40.9	-0.6	41.0	42.5	-0.2
2	40.7	41.8	-1.1	40.0	42.2	-0.6
3	40.1	40.2	-0.1	40.8	37.0	-1.0
4	39.4	43.8	-4.4	39.6	41.3	0.5

5	39.3	43.3	-4.0	40.0	40.1	0.4
6	40.4	38.7	1.7	39.1	37.4	-0.5
7	40.6	39.6	1.0	40.7	42.5	-0.8
$\bar{d}$	/	/	-1.1	/	/	-0.3
S_d	/	/	2.3	/	/	0.6
P	/	/	0.27	/	/	0.77

表 37 地下水比对测定记录表

样本 数量 (n)	DMF			DMAC		
	新方法测定值 (A, $\mu\text{g/mL}$)	比对方法测定值 (B, $\mu\text{g/mL}$)	配对差值 ($d=A-B$, $\mu\text{g/mL}$)	新方法测定值 (A, $\mu\text{g/mL}$)	比对方法测定值 (B, $\mu\text{g/mL}$)	配对差值 ($d=A-B$, $\mu\text{g/mL}$)
1	39.1	41.2	-2.1	39.4	42.5	38.9
2	39.5	39.4	0.1	39.2	42.2	38.2
3	40.5	40.9	-0.4	39.3	37.0	41.4
4	40.7	38.7	2.0	39.5	41.3	40.1
5	40.0	41.3	-1.3	40.6	40.1	39.8
6	39.7	41.9	-2.2	39.9	37.4	37.5
7	40.9	42.3	-1.4	40.7	42.5	37.5
$\bar{d}$	/	/	-0.8	/	/	39.1
S_d	/	/	1.5	/	/	1.5
P	/	/	0.22	/	/	0.51

表 38 生活污水比对测定记录表

样本 数量 (n)	DMF			DMAC		
	新方法测定值 (A, $\mu\text{g/mL}$)	比对方法测定值 (B, $\mu\text{g/mL}$)	配对差值 ($d=A-B$, $\mu\text{g/mL}$)	新方法测定值 (A, $\mu\text{g/mL}$)	比对方法测定值 (B, $\mu\text{g/mL}$)	配对差值 ($d=A-B$, $\mu\text{g/mL}$)
1	41.0	40.5	0.5	40.3	41.4	-1.1
2	40.1	42.5	-2.4	39.5	43.8	-4.3
3	39.3	41.4	-2.1	39.8	40.0	-0.2
4	39.5	37.6	1.9	39.8	37.1	2.7
5	39.6	40.9	-1.3	40.2	41.7	-1.5
6	41.0	40.2	0.8	39.5	43.4	-3.9
7	39.3	38.2	1.1	40.9	43.8	-2.9
$\bar{d}$	/	/	-0.2	/	/	-1.6
S_d	/	/	1.7	/	/	2.4
P	/	/	0.75	/	/	0.13

表 39 工业废水比对测定记录表

样本	DMF	DMAC
----	-----	------

数量 (n)	新方法测定值 (A, µg/mL)	比对方法测定值 (B, µg/mL)	配对差值 (d=A-B, µg/mL)	新方法测定值 (A, µg/mL)	比对方法测定值 (B, µg/mL)	配对差值 (d=A-B, µg/mL)
1	41.0	37.0	4.0	39.6	39.8	-0.2
2	40.2	38.2	2.0	40.4	43.3	-2.9
3	40.1	39.1	1.0	39.0	40.0	-1.0
4	40.2	40.4	-0.2	40.4	40.9	-0.5
5	39.0	41.5	-2.5	40.9	43.8	-2.9
6	39.7	37.6	2.1	41.0	41.0	0.0
7	40.1	38.6	1.5	40.6	39.2	1.4
$\bar{d}$	/	/	1.1	/	/	-0.9
S_d	/	/	2.0	/	/	1.6
P	/	/	0.19	/	/	0.19

表 40 海水比对测定记录表

样本 数量 (n)	DMF			DMAC		
	新方法测定值 (A, µg/mL)	比对方法测定 值 (B, µg/mL)	配对差值 (d=A-B, µg/mL)	新方法测定值 (A, µg/mL)	比对方法测定 值 (B, µg/mL)	配对差值 (d=A-B, µg/mL)
1	40.2	38.4	1.8	39.2	42.5	-3.3
2	40.2	43.0	-2.8	39.4	41.5	-2.1
3	41.0	41.8	-0.8	39.7	37.7	2.0
4	39.3	43.9	-4.6	40.8	37.6	3.2
5	41.0	43.5	-2.5	40.9	43.3	-2.4
6	40.9	40.8	0.1	40.7	40.9	-0.2
7	39.9	37.1	2.8	39.4	42.8	-3.4
$\bar{d}$	/	/	-0.9	/	/	-0.9
S_d	/	/	2.6	/	/	2.6
P	/	/	0.42	/	/	0.41

7 方法验证方案

7.1 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、浙江环境监测工程有限公司 6 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 41。参加验证的实验室及其仪器使用情况，见表 42。

表 41 参加验证的人员情况登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析 工作年限
1	湖北省生态环境监测中心站	黄 湾	女	31	工程师	环境工程	4
		朱小琴	女	37	工程师	分析化学	11
		刘 彬	女	39	工程师	分析化学	13
2	浙江省杭州生态环境监测中心	陈 峰	男	36	高级工程师	环境科学	11
		何 平	女	38	高级工程师	环境工程	11
		贾 璇	女	29	工程师	环境工程	4
3	浙江省嘉兴生态环境监测中心	余卫娟	女	42	高级工程师	水生生物学	17
		王剑	男	38	工程师	水生生物学	11
		江胜良	男	41	工程师	环境保护与治理	15
4	浙江省台州生态环境监测中心	徐方曦	男	37	高级工程师	化学	9
		牛 禾	女	37	工程师	渔业资源	11
		丁 苗	女	33	工程师	有机化学	9
		林星辰	女	37	工程师	药物质量检测技术	14
5	浙江省绍兴生态环境监测中心	马文姣	女	35	工程师	环境科学	8
		丁梦玲	女	26	助理工程师	环境科学与工程	1
		相巧明	女	40	高级工程师	有机化学	13
6	浙江环境监测工程有限公司	李沐霏	女	36	高级工程师	分析化学	11

表 42 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	湖北省生态环境监测中心站	高效液相色谱仪	Agilent1200	DE62967893	正常, 校准, 有效期内
2	浙江省杭州市生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Waters alliance e2695	H11SM7162A/J11998283A/J11475121W	正常, 校准, 有效期内
3	浙江省嘉兴生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Agilent1200	DE62969362	正常, 校准, 有效期内
4	浙江省台州生态环境监测中心	高效液相色谱仪	赛默飞 U3000	7249619	正常, 校准, 有效期内
5	浙江省绍兴生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Waters 2695	E11SM9635A	正常, 校准, 有效期内
6	浙江环境监测工程有限公司	高效液相色谱仪	安捷伦 1200	DE62970221	正常, 校准, 有效期内

7.2 方法验证方案

7.2.1 方法检出限及测定下限

方法检出限的验证是选取不含目标物的空白水样进行加标,加标浓度依据本实验获取的方法检出限浓度的3~5倍,最终确定的加标浓度为0.010 mg/L。按照《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(征求意见稿)》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 ——方法检出限;

n ——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 ——7次平行测定的标准偏差。

按照 HJ 168-2020 规定,以4倍方法检出限为方法测定下限。

7.2.2 方法精密度、正确度

分别在空白水样、地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水样品中加标,经过全程序操作步骤。平行样测定结果的相对标准偏差(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。

低浓度样品 DMF 与 DMAC 的浓度为文献调研中地表水检出最低值 0.020 mg/L,接近本方法测定下限;中浓度样品 DMF 浓度选择 GB 21902-2008 中新建企业排放限值 2 mg/L,DMAC 浓度与 DMF 保持一致;高浓度样品 DMF 和 DMAC 浓度采用标准曲线次高点 10 mg/L。有检出实际样品的加标浓度控制在样品含量的 0.5~3 倍范围内。

7.2.3 方法验证过程及结论

(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6家实验室测定结果中的最大值。

(2) 检出限: DMF 的方法检出限为 0.003 mg/L~0.005 mg/L,测定下限为 0.012 mg/L~0.020 mg/L;DMAC 的方法检出限为 0.003 mg/L~0.005 mg/L,测定下限为 0.012 mg/L~0.020 mg/L。最终确定的方法检出限和测定下限为: DMF 方法检出限为 0.005 mg/L,测定下限为 0.020 mg/L; DMAC 方法检出限为 0.005 mg/L,测定下限为 0.020 mg/L。

(3) 精密度:

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%~18%、0.53%~3.9%、0.15%~2.3%;实验室间相对标准偏差分别为 4.9%~5.7%、0.69%~1.2%、0.20%~0.43%;重复性限分别为 0.006 mg/L~0.007 mg/L、0.11 mg/L~0.13 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。

（4）正确度

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 $94.8 \pm 13\%$ 。

8 与开题报告的差异说明

（1）由于酰胺类化合物和酰胺类农药的前处理方法和分析色谱柱都不同，开题报告后《水质 酰胺类化合物的测定 高效液相色谱法》拆分为《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》和《水质 酰胺类农药的测定 高效液相色谱法》2 个标准；

（2）完善了分析方法的实验条件，完成了实验室间的方法验证实验。

9 标准征求意见稿技术审查情况

2026 年 3 月 14 日，生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位所作的标准文本和编制说明的内容介绍，经质询、讨论，通过了本标准征求意见稿的技术审查，形成的审查意见为：1、编制说明中，补充完善资料调研、标准曲线、净化条件等相关内容；2、标准文本中，修改完善样品的采集和保存、干扰和消除、质量保证与质量控制等相关内容。3、根据 HJ 168-2020 和 HJ 565-2010 对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

针对技术审查会专家组提出的意见，编制组认真研究并完成修改工作，具体情况如下：1、编制说明：完善“2 标准制定必要性分析”及“3 国内外相关分析方法研究”章节的调研内容，补充相关支撑依据；完善标准曲线具体测定结果及质量控制要求（详见编制说明 5.7.2）；明确需净化样品的具体类型及净化条件，补充不同规格净化萃取小柱、不同类型及不同浓度水样的净化效果研究数据（详见编制说明 5.6.2.2）。2、标准文本：修订完善“7.1

样品采集和保存”章节，新增样品保存 pH 值条件的相关研究内容（详见编制说明 5.6.1）；优化“4 干扰和消除”章节表述，明确干扰及消除措施（详见编制说明 5.3）；结合 6 家实验室方法验证结果，完善“11 质量保证和质量控制”章节，细化平行样测定、基体加标等质量控制要求。3、按照 HJ 168-2020 及 HJ 565-2010 的规范要求，完成标准文本及编制说明的编辑性修改。

10 标准实施建议

该标准实施后可适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中 DMF 和 DMAC 的测定，可配套《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB 21902-2008）等含 DMF 和 DMAC 排放标准使用。本标准与 GB 21902-2008 原引用方法 GBZ/T 160.62-2004 的测定结果具有良好可比性，可替代原有不适用于水质检测的空气监测方法，有效填补了水质中 DMF、DMAC 标准化监测的技术空白。

本标准采用国内监测领域通用的高效液相色谱法，当前各级环境监测机构、第三方实验室等均已普遍配备该类设备，无需新增专用仪器及配套设施，设备通用性、普及性强，推广应用条件成熟。同时，本标准样品采集、保存、监测等技术要求均符合现行环境监测规范，可无缝对接现有监测体系。标准实施后，能够统一水质 DMF、DMAC 监测技术规范，保障环境监测数据的规范性、准确性，为合成革行业污染源管控、水环境质量评价及环境风险防控提供标准化技术支撑，兼具良好的经济效益、环境效益与社会效益。

11 参考文献

- [1] U.S. Environmental Protection Agency. *N,N*-Dimethylformamide (EPA/600/X-86/141)[R]. Washington D.C.: EPA, 1986.
- [2] 张丽丽，于洋，牛文凤，等. 高产量化学品 *N,N*-二甲基甲酰胺的生态环境风险与管控措施[J]. 生态毒理学报，2020，15(5): 59-68.
- [3] World Health Organization/IPCS. Environmental Health Criteria 114: Dimethylformamide[R]. Geneva: WHO, 1990.
- [4] European Chemicals Agency. Support Document for Identification of DMAC as SVHC Due to CMR Properties[R]. Helsinki: ECHA, 2011.
- [5] European Chemicals Agency. Support Document for Identification of DMF as SVHC Due to CMR Properties[R]. Helsinki: ECHA, 2012.
- [6] 田丙正，张敏，张付海，等. 液相色谱法测定工业废水中 *N,N*-二甲基甲酰胺[J]. 工业水处理，2018，38(2): 89-91.
- [7] 曾芳，朱晓贤，蔡泽鹏，等. 高效液相色谱法测定废水中三种酰胺化合物[J]. 山东工业技术，2019，2: (45).
- [8] 肖继波，张立钦，曹玉成. 温州北山河黑臭河水治理工程[J]. 中国给水排水，2007，23(12): 51-53.
- [9] 罗青青，牛禾，严朝朝，等. 固相萃取-液相色谱法测定环境水样中酰胺类化合物[J]. 当

代化工, 2020, 49 (3): 741-744.

[10] 张明, 唐访良, 范晓开, 等. 固相萃取-亲水相互作用液相色谱法同时测定环境水样中 3 种酰胺类化合物[J]. 分析化学, 2012, 40 (10): 1555-1560.

[11] 王芳, 耿建梅. 气相色谱法和高效液相色谱法测定废水中 *N,N*-二甲基甲酰胺的比较[J]. 环境与发展, 2014, 26 (1): 181-182.

[12] 徐建芬, 唐访良, 张明, 等. 气相色谱法测定水中 4 种酰胺类化合物含量[J]. 理化检验 (化学分册), 2015, 51 (8): 1191-1193.

[13] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 合成革与人造革工业污染物排放标准: GB 21902-2008[S], 北京: 中国环境科学出版社, 2008.

[14] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气有毒物质测定酰胺类化合物: GBZ/T 160.62-2004 [S], 北京: 人民卫生出版社, 2004.

[15] ISO. ISO 16189: 2021. Footwear—Critical substances potentially present in footwear and footwear components—Test method to quantitatively determine dimethylformamide in footwear materials [S]. Geneva: ISO, 2021.

[16] CEN. EN 17131-1:2025. Textiles—Determination of extractable *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAC), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and *N*-ethyl-2-pyrrolidone (NEP) in filaments and coatings of textile products using gas chromatography with mass selective detection (GC-MS)—Part 1: Method A[S]. Brussels: CEN, 2025.

[17] DIN. DIN 54439:2018-03. Textiles—Method for the determination of *N,N*-dimethylformamide (DMF) and *N,N*-dimethylacetamide (DMAC) in man-made fibres[S]. Berlin: Beuth Verlag, 2018.

[18] The National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods: 2004, 4th ed[M], The National Institute for Occupational Safety and Health, 1994, <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2004.pdf>.

[19] 安徽省市场监督管理局. 水质 *N,N*-二甲基甲酰胺的测定 高效液相色谱法: DB34/T 4300-2022 [S]. 合肥: 安徽省市场监督管理局, 2022.

[20] 环境保护部, 环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法: HJ801-2016[S], 北京: 中国环境科学出版社, 2016.

[21] 中华人民共和国卫生部. 车间空气中二甲基乙酰胺的气相色谱测定方法: WS/T 70-1996 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.

[22] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 玩具及儿童用品材料中 *N,N*-二甲基甲酰胺的测定 气相色谱-质谱法: GB/T 45275-2025[S]. 北京: 中国标准出版社. 2025.

[23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 进出口纺织品中 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺的测定 气质联用法: SN/T 3587-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

[24] 查河霞, 赵仕权, 于平胜. 工作场所空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺的气相色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2010, 27 (6): 526-528.

[25] 李添娣, 黄永顺, 陈嘉斌, 等. 工作场所空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺气相色谱

- 同时测定法[J]. 职业与健康, 2010, 26 (22): 2606-2608.
- [26] 赵丽, 梁志坚. 气相色谱法测定工业场所空气中的 *N,N*-二甲基甲酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺[J]. 理化检验-化学分册, 2012, 48 (3): 358-359.
- [27] 唐访良, 张明, 徐建芬. 直接进样-气相色谱法测定废水中 5 种含氮化合物[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55 (5): 526-529.
- [28] 陈建斌, 林宏. 气相色谱法测定废水中的 *N,N*-二甲基甲酰胺[J]. 福建分析测试, 2010, 19 (2): 66-68.
- [29] 叶长桑, 陈晓东, 郑辉东. 气相色谱法测定皮革废水萃取液中的 *N,N*-二甲基甲酰胺、三氯甲烷[J]. 皮革与化工, 2009, 26 (6): 36-38.
- [30] 黄金丹, 刘玲玲, 崔灿, 等. 工业废水中 *N,N*-二甲基甲酰胺测定方法的改进[J]. 轻工科技, 2013, (6): 151+153.
- [31] 马贺伟. 皮革中 *N,N*-二甲基甲酰胺残留量的测定[J]. 中国皮革, 2009, 38 (23): 38-41.
- [32] 郭佳佳, 李丽, 王艳. 气相色谱-质谱联用法测定皮革中 *N,N*-二甲基甲酰胺残留量[J]. 现代测量与实验室管理, 2012, (4): 15-17.
- [33] 朱慧红, 张萍, 李艳. 气相色谱-质谱法测定儿童爬行地垫中甲酰胺残留量[J]. 塑料科技, 2013, 41 (6): 76-78.
- [34] 吴邦华, 叶能权, 张子群, 等. GC/MS 法同时检测尿中 *N,N*-二甲基甲酰胺及其代谢产物 *N*-甲基甲酰胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12 (1): 23-25.
- [35] 陈乐, 王玉萍, 彭盘英, 等. 高效液相色谱法测定 *N,N*-二甲基甲酰胺及其在废水处理过程的中控分析[J]. 南京师范大学学报(工程技术版), 2011, 11 (4): 89-92.
- [36] 盛梅, 曹国民, 李证宇, 等. 环境水样中 DMF 和 DMAC 的 HPLC 测定[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34 (9): 42-45.
- [37] 黄雄风, 刘绿叶. 高效液相色谱法同时测定水体中的四种酰胺类化合物[J]. 环境化学, 2015, 34 (1): 198-199.
- [38] 吴万秀, 陈卫东, 程诚. 高效液相色谱法测定水和废水中的 DMF、DMAC、DMSO 研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42 (4): 131-133.
- [39] 周建科, 李丽华, 韩康. 高效液相色谱法测定面包中的 *N,N*-二甲基甲酰胺[J]. 食品与机械, 2009, 25 (1): 117-119.
- [40] 甘宏宇, 张天玉. 反相高效液相色谱法测定荧光增白剂 CBS 中 *N,N*-二甲基甲酰胺的残留量[J]. 色谱, 2011, 29 (2): 184-186.

附件一

方法验证报告

方法名称：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

项目承担单位：浙江省生态环境监测中心

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、浙江环境监测工程有限公司

项目负责人及职称：刘铮铮（高级工程师）

通讯地址及电话：杭州市学院路 117 号 电话：13858053260

报告编写人及职称：刘铮铮（高级工程师）

报告日期：2020 年 10 月 30 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1 至附表 3。其中实验室编号 1 为湖北省生态环境监测中心站，编号 2 为浙江省杭州生态环境监测中心，编号 3 为浙江省嘉兴生态环境监测中心，编号 4 为浙江省台州生态环境监测中心，编号 5 为浙江省绍兴生态环境监测中心，编号 6 为浙江环境监测工程有限公司。

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	职务或职称	所学专业	从事分析 工作年限
1	湖北省生态环境监测中心站	黄 湾	女	31	工程师	环境工程	4
		朱小琴	女	37	工程师	分析化学	11
		刘 彬	女	39	工程师	分析化学	13
2	浙江省杭州生态环境监测中心	陈 峰	男	36	高级工程师	环境科学	11
		何 平	女	38	高级工程师	环境工程	11
		贾 璇	女	29	工程师	环境工程	4
3	浙江省嘉兴生态环境监测中心	余卫娟	女	42	高级工程师	水生生物学	17
		王剑	男	38	工程师	水生生物学	11
		江胜良	男	41	工程师	环境保护与治理	15
4	浙江省台州生态环境监测中心	徐方曦	男	37	高级工程师	化学	9
		牛 禾	女	37	工程师	渔业资源	11
		丁 苗	女	33	工程师	有机化学	9
		林星辰	女	37	工程师	药物质量检测技术	14
5	浙江省绍兴生态环境监测中心	马文姣	女	35	工程师	环境科学	8
		丁梦玲	女	26	助理工程师	环境科学与工程	1
		相巧明	女	40	高级工程师	有机化学	13
6	浙江环境监测工程有限公司	李沐霏	女	36	高级工程师	分析化学	11

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	湖北省生态环境监测中心站	高效液相色谱仪	Agilent1200	DE62967893	正常，校准，有效期内
2	浙江省杭州生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Waters alliance e2695	H11SM7162A/J11998283A/J11475121W	正常，校准，有效期内
3	浙江省嘉兴生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Agilent1200	DE62969362	正常，校准，有效期内

编号	单位	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能情况
4	浙江省台州生态环境监测中心	高效液相色谱仪	赛默飞 U3000	7249619	正常, 校准, 有效期内
5	浙江省绍兴生态环境监测中心	高效液相色谱仪	Waters 2695	E11SM9635A	正常, 校准, 有效期内
6	浙江环境监测工程有限公司	高效液相色谱仪	安捷伦 1200	DE62970221	正常, 校准, 有效期内

附表 3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

编号	单位	名称	厂家、规格	纯化处理方法
1	湖北省生态环境监测中心站	甲醇	FisherChemical、色谱纯	无
		乙腈	FisherChemical、色谱纯	无
2	浙江省杭州生态环境监测中心	甲醇	Merck、色谱级	无
		乙腈	Merck、色谱级	无
3	浙江省嘉兴生态环境监测中心	甲醇	Fisher、色谱纯	无
		乙腈	Fisher、色谱纯	无
4	浙江省台州生态环境监测中心	甲醇	CNW、HPLC 级	无
		乙腈	CNW、色谱农残级	无
5	浙江省绍兴生态环境监测中心	甲醇	默克、色谱纯	无
		乙腈	默克、色谱纯	无
6	浙江环境监测工程有限公司	甲醇	Fisher, LC-MS 级	无
		乙腈	Fisher, LC-MS 级	无

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 4 为 6 家实验室对《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》中目标化合物检出限的原始测试数据。

附表 4 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

平行样品编号		试样					
		1	2	3	4	5	6
DMF 测定结果 (mg/L)	1	0.011	0.011	0.010	0.009	0.011	0.008
	2	0.009	0.008	0.009	0.012	0.008	0.010
	3	0.010	0.010	0.010	0.013	0.010	0.011

平行样品编号		试样					
		1	2	3	4	5	6
	4	0.010	0.008	0.011	0.011	0.008	0.010
	5	0.010	0.009	0.011	0.011	0.009	0.010
	6	0.011	0.011	0.010	0.011	0.011	0.012
	7	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.010
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.010	0.009	0.010	0.011	0.009	0.010
标准偏差 S_i (mg/L)		0.00082	0.0013	0.00082	0.0013	0.0013	0.0012
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
方法检出限 (mg/L)		0.003	0.005	0.003	0.005	0.005	0.004
测定下限 (mg/L)		0.012	0.020	0.012	0.020	0.020	0.016
3~5 倍检出限		0.009~0.015	0.015~ 0.025	0.009~0.015	0.015~0.025	0.015~ 0.025	0.012~0.02
合理性判断		符合	不符合	符合	不符合	不符合	不符合
平行样品编号		试样					
		1	2	3	4	5	6
DMAC 测 定结果 (mg/L)	1	0.010	0.009	0.011	0.011	0.012	0.009
	2	0.010	0.011	0.009	0.011	0.011	0.010
	3	0.012	0.012	0.011	0.011	0.010	0.012
	4	0.011	0.011	0.011	0.010	0.009	0.011
	5	0.010	0.009	0.011	0.010	0.010	0.010
	6	0.009	0.008	0.009	0.010	0.009	0.010
	7	0.010	0.010	0.009	0.009	0.009	0.008
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
标准偏差 S_i (mg/L)		0.00095	0.0014	0.0011	0.00076	0.0012	0.0013
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限(mg/L)		0.003	0.005	0.004	0.003	0.004	0.005
测定下限 (mg/L)		0.012	0.020	0.016	0.012	0.016	0.020
3~5 倍检出限		0.009~0.015	0.015~ 0.025	0.012~0.02	0.009~0.015	0.012~0.02	0.015~ 0.025
合理性判断		符合	不符合	不符合	符合	不符合	不符合

采用浓度为 0.010 mg/L 的 DMF 和 DMAC 进行方法检出限测定时，部分实验室样品测定值不在算出的方法检出限 3~5 倍，调整样品浓度为 0.020 mg/L 重新进行测定。根据 HJ 168-2020，将两批次测定的方差 (S^2) 进行比较，较大者记为 S_A^2 ，较小者记为 S_B^2 ，所有 S_A^2/S_B^2

均小于 3.05, 按公式 (1.1) 和公式 (1.2) 计算方法检出限:

$$S_p = \sqrt{\frac{\nu_A S_A^2 + \nu_B S_B^2}{\nu_A + \nu_B}} \quad (1.1)$$

$$MDL = t_{(\nu_A + \nu_B, 0.99)} \times S_p \quad (1.2)$$

式中: ν_A ——方差较大批次的自由度, $n_A - 1$;

ν_B ——方差较小批次的自由度, $n_B - 1$;

S_p ——组合标准偏差;

t ——自由度为 $\nu_A + \nu_B$, 置信度为 99% 时的 t 分布 (单侧)。

附表 5 方法检出限、测定下限计算数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

平行样品编号		实验室序号							
		2		4		5		6	
DMF 测定 结果 (mg/L)	1	0.011	0.018	0.009	0.018	0.011	0.018	0.008	0.019
	2	0.008	0.019	0.012	0.017	0.008	0.018	0.010	0.017
	3	0.010	0.018	0.013	0.018	0.010	0.018	0.011	0.020
	4	0.008	0.020	0.011	0.020	0.008	0.022	0.010	0.020
	5	0.009	0.023	0.011	0.022	0.009	0.022	0.010	0.020
	6	0.011	0.018	0.011	0.017	0.011	0.021	0.012	0.020
	7	0.009	/	0.010	/	0.009	/	0.010	/
S^2		1.6×10^{-6}	3.9×10^{-6}	1.7×10^{-6}	3.9×10^{-6}	1.6×10^{-6}	4.2×10^{-6}	1.5×10^{-6}	1.5×10^{-6}
S_A^2/S_B^2		1.4		1.4		1.9		2.3	
ν		6	5	6	5	6	5	6	5
S_p		0.0016		0.0016		0.0017		0.0012	
t 值		2.718		2.718		2.718		2.718	
方法检出限 (mg/L)		0.005		0.005		0.005		0.004	
测定下限 (mg/L)		0.020		0.020		0.020		0.016	

平行样品编号		实验室序号							
		2		3		5		6	
DMAC 测定 结果 (mg/L)	1	0.009	0.016	0.011	0.018	0.012	0.018	0.009	0.018
	2	0.011	0.016	0.009	0.017	0.011	0.017	0.010	0.015
	3	0.012	0.018	0.011	0.021	0.010	0.019	0.012	0.020
	4	0.011	0.018	0.011	0.018	0.009	0.022	0.011	0.018

	5	0.009	0.016	0.011	0.017	0.010	0.021	0.010	0.016
	6	0.008	0.019	0.009	0.019	0.009	0.021	0.010	0.020
	7	0.010	/	0.009	/	0.009	/	0.008	/
S^2		2.0×10^{-6}	1.8×10^{-6}	1.1×10^{-6}	2.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	3.9×10^{-6}	1.7×10^{-6}	4.2×10^{-6}
S_A^2/S_B^2		1.1		2.1		3.0		2.5	
ν		6	5	6	5	6	5	6	5
S_p		0.0014		0.0013		0.0016		0.0017	
t 值		2.718		2.718		2.718		2.718	
方法检出限 (mg/L)		0.004		0.004		0.005		0.005	
测定下限 (mg/L)		0.016		0.016		0.020		0.020	

附表 6 方法检出限统计数据

实验值序号	1	2	3	4	5	6
DMF 方法检出限 (mg/L)	0.003	0.005	0.003	0.005	0.005	0.004
DMF 测定下限 (mg/L)	0.012	0.020	0.012	0.020	0.020	0.016
DMAC 方法检出限 (mg/L)	0.003	0.004	0.004	0.003	0.005	0.005
DMAC 测定下限 (mg/L)	0.012	0.016	0.016	0.012	0.020	0.020

1.3 方法精密度测试数据

6家实验室按照《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》中样品分析的全部步骤进行处理,测定6个平行样品,分别计算低中高3个不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。测试数据见附附表7至附表24。

附表 7 空白水样低浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF 测定结果 (mg/L)	1	0.020	0.020	0.019	0.022	0.025	0.019	0.021	0.0023	11
	2	0.018	0.019	0.016	0.020	0.023	0.016	0.019	0.0027	14
	3	0.020	0.020	0.019	0.022	0.024	0.019	0.021	0.0020	9.5
	4	0.018	0.017	0.018	0.020	0.022	0.017	0.019	0.0020	11
	5	0.018	0.017	0.018	0.022	0.022	0.021	0.020	0.0022	11
	6	0.019	0.017	0.020	0.020	0.020	0.020	0.019	0.0012	6.3
DMAC 测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.015	0.023	0.021	0.021	0.020	0.020	0.0027	14
	2	0.016	0.016	0.018	0.018	0.016	0.019	0.017	0.0013	7.7
	3	0.018	0.015	0.021	0.018	0.017	0.019	0.018	0.0020	11
	4	0.020	0.016	0.023	0.017	0.014	0.020	0.018	0.0033	18
	5	0.016	0.014	0.019	0.022	0.021	0.023	0.019	0.0035	18
	6	0.018	0.015	0.020	0.018	0.016	0.020	0.018	0.0020	11

附表 8 空白水样中浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验 室序 号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标 准偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	1.98	2.11	2.00	1.96	2.00	2.00	2.01	0.052	2.6
	2	1.99	2.13	2.00	1.99	1.99	2.01	2.02	0.055	2.7
	3	1.98	2.01	2.00	1.99	1.99	2.00	1.99	0.010	0.53
	4	2.00	2.01	2.00	2.00	1.91	2.03	1.99	0.042	2.1
	5	2.00	2.01	2.01	1.99	1.98	2.00	2.00	0.012	0.58
	6	1.86	2.00	1.84	1.99	1.99	2.00	1.95	0.075	3.9
DMAC	1	1.99	2.01	1.99	1.93	1.89	1.99	1.97	0.046	2.4
	2	1.97	2.00	1.99	1.93	1.99	2.00	1.98	0.027	1.4
	3	2.12	2.01	2.02	1.94	1.98	1.99	2.01	0.061	3.0
	4	1.96	2.00	2.01	1.93	1.99	1.99	1.98	0.030	1.5
	5	1.97	2.00	1.99	1.93	1.97	2.02	1.98	0.031	1.6
	6	1.97	1.99	2.00	1.93	1.98	1.99	1.98	0.025	1.3

附表9 空白水样高浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	9.98	9.99	9.96	9.97	10.3	10.5	10.1	0.23	2.3
	2	9.98	9.99	9.99	10.1	9.95	9.99	10.0	0.051	0.51
	3	10.1	9.99	9.99	9.96	9.98	9.99	10.0	0.050	0.50
	4	9.97	10.0	10.0	10.0	9.97	10.0	9.99	0.015	0.15
	5	9.99	10.0	9.99	9.96	10.0	9.99	9.99	0.015	0.15
	6	10.1	9.99	9.99	10.0	9.98	9.99	10.0	0.045	0.45
DMAC	1	9.97	10.0	9.99	9.85	9.99	9.98	9.96	0.056	0.57
	2	9.98	9.69	10.0	9.94	9.99	9.97	9.93	0.12	1.2
	3	9.99	9.96	10.0	9.94	9.99	9.99	9.98	0.023	0.23
	4	10.0	9.98	10.0	9.94	10.0	9.99	9.98	0.023	0.23
	5	9.97	9.98	10.0	9.94	9.98	9.98	9.97	0.020	0.20
	6	9.96	9.98	10.0	9.94	10.0	10.0	9.98	0.025	0.25

附表 10 地表水低浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	0.017	0.016	0.017	0.016	0.018	0.017	0.017	0.00075	4.5
	2	0.017	0.018	0.018	0.018	0.016	0.017	0.017	0.00082	4.7
	3	0.016	0.015	0.016	0.015	0.017	0.016	0.016	0.00075	4.8
	4	0.016	0.016	0.016	0.016	0.015	0.015	0.016	0.00052	3.3
	5	0.017	0.018	0.021	0.016	0.018	0.017	0.018	0.0017	9.7
	6	0.017	0.015	0.016	0.015	0.018	0.017	0.016	0.0012	7.4
DMAC	1	0.015	0.014	0.015	0.014	0.016	0.015	0.015	0.00075	5.1
	2	0.015	0.017	0.015	0.018	0.016	0.017	0.016	0.0012	7.4
	3	0.018	0.017	0.017	0.017	0.018	0.018	0.017	0.00055	3.1
	4	0.014	0.015	0.014	0.015	0.015	0.014	0.014	0.00055	3.8
	5	0.014	0.015	0.014	0.016	0.015	0.014	0.015	0.00082	5.6
	6	0.016	0.015	0.015	0.015	0.016	0.016	0.015	0.00055	3.5

附表 11 地表水中浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	2.02	1.96	2.12	2.02	1.99	2.01	2.02	0.054	2.7
	2	2.04	1.97	2.00	1.98	1.99	2.01	2.00	0.025	1.2
	3	2.01	1.87	2.00	1.98	1.79	2.01	1.94	0.092	4.7
	4	1.94	2.05	2.11	2.01	1.99	2.11	2.03	0.068	3.3
	5	2.01	1.91	2.01	2.13	1.88	2.10	2.01	0.099	4.9
	6	1.91	1.97	2.01	2.02	1.99	2.12	2.00	0.069	3.5
DMAC	1	1.92	1.91	2.01	1.97	1.98	2.01	1.97	0.043	2.2
	2	1.96	1.95	1.99	2.00	1.98	2.02	1.98	0.026	1.3
	3	2.02	2.12	2.08	1.96	2.12	2.01	2.05	0.065	3.2
	4	1.95	1.95	1.93	1.96	1.93	2.05	1.96	0.045	2.3
	5	1.94	1.95	1.89	1.94	1.97	2.02	1.95	0.043	2.2
	6	2.12	1.94	2.01	1.99	1.98	2.02	2.01	0.061	3.0

附表 12 地表水高浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	9.81	9.66	9.85	10.3	9.83	9.87	9.89	0.22	2.2
	2	9.71	9.65	9.85	9.80	9.84	9.87	9.79	0.088	0.90
	3	9.82	9.65	9.85	9.77	9.82	9.86	9.79	0.078	0.79
	4	9.69	9.66	9.85	9.96	9.64	9.75	9.76	0.12	1.3
	5	9.82	9.66	9.85	10.0	10.3	9.84	9.91	0.22	2.2
	6	9.80	9.66	9.85	9.95	9.70	9.85	9.80	0.11	1.1
DMAC	1	9.72	9.63	9.84	9.82	9.84	9.91	9.79	0.10	1.0
	2	9.89	9.63	9.89	9.77	9.85	9.88	9.82	0.10	1.0
	3	9.78	9.62	9.86	9.77	9.86	9.89	9.80	0.099	1.0
	4	9.77	9.63	9.85	9.84	9.84	9.87	9.80	0.090	0.92
	5	9.76	9.63	9.90	10.0	9.86	9.84	9.83	0.13	1.3
	6	10.0	9.85	10.0	10.6	10.3	10.2	10.2	0.27	2.6

附表 13 地下水低浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	0.023	0.029	0.017	0.022	0.021	0.023	0.022	0.0039	17
	2	0.021	0.020	0.022	0.022	0.021	0.022	0.021	0.00082	3.8
	3	0.022	0.020	0.021	0.023	0.021	0.025	0.022	0.0018	8.1
	4	0.022	0.022	0.021	0.024	0.022	0.026	0.023	0.0018	8.0
	5	0.023	0.022	0.024	0.023	0.021	0.024	0.023	0.0012	5.1
	6	0.022	0.020	0.023	0.022	0.020	0.023	0.022	0.0014	6.3
DMAC	1	0.018	0.017	0.018	0.018	0.014	0.021	0.018	0.0022	13
	2	0.018	0.020	0.018	0.018	0.019	0.021	0.019	0.0013	6.7
	3	0.019	0.016	0.021	0.016	0.014	0.018	0.017	0.0025	14
	4	0.018	0.016	0.019	0.016	0.013	0.018	0.017	0.0022	13
	5	0.016	0.012	0.020	0.019	0.014	0.018	0.016	0.0031	19
	6	0.023	0.029	0.017	0.022	0.021	0.023	0.022	0.0039	17

附表 14 地下水中浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	2.07	2.02	2.03	1.94	2.02	2.04	2.02	0.043	2.1
	2	2.11	2.01	2.05	2.14	2.01	2.04	2.06	0.054	2.6
	3	2.01	2.05	2.04	2.00	2.02	2.04	2.03	0.020	0.97
	4	2.10	2.12	2.04	2.17	2.02	2.04	2.08	0.058	2.8
	5	2.09	2.00	2.04	2.06	2.02	2.04	2.04	0.031	1.5
	6	1.98	2.01	2.04	2.08	2.01	2.04	2.03	0.034	1.7
DMAC	1	2.01	1.97	2.07	2.09	2.02	2.08	2.04	0.047	2.3
	2	2.00	1.98	2.08	2.06	2.02	2.07	2.03	0.041	2.0
	3	2.03	1.97	2.09	1.99	1.95	2.00	2.00	0.050	2.5
	4	2.04	2.13	2.08	2.06	2.01	2.08	2.07	0.041	2.0
	5	2.08	2.10	2.09	2.03	2.12	2.03	2.07	0.037	1.8
	6	1.89	1.98	2.07	2.03	2.02	2.08	2.01	0.070	3.5

附表 15 地下水高浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	10.3	9.66	9.73	10.2	9.91	9.62	9.90	0.29	2.9
	2	10.1	9.66	9.74	10.3	9.92	9.63	9.89	0.27	2.7
	3	9.87	9.65	9.69	9.91	9.91	9.64	9.78	0.13	1.3
	4	10.0	9.87	9.94	9.94	9.90	9.93	9.93	0.044	0.44
	5	9.83	9.90	10.1	9.75	9.90	9.68	9.86	0.15	1.5
	6	10.4	9.81	10.2	10.5	10.3	9.78	10.2	0.30	3.0
DMAC	1	9.88	9.63	10.0	9.92	9.94	9.93	9.88	0.13	1.3
	2	9.89	9.62	10.0	9.99	9.94	9.94	9.90	0.14	1.4
	3	9.92	9.93	9.99	9.94	10.1	9.93	9.97	0.069	0.69
	4	9.87	9.60	9.67	9.74	9.80	9.84	9.75	0.10	1.1
	5	9.83	9.67	9.95	9.95	9.89	9.94	9.87	0.11	1.1
	6	10.3	9.67	9.99	9.95	9.91	9.95	9.96	0.20	2.0

附表 16 生活污水低浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	0.018	0.014	0.016	0.015	0.022	0.019	0.017	0.0029	17
	2	0.018	0.015	0.017	0.016	0.021	0.018	0.017	0.0021	12
	3	0.022	0.018	0.020	0.019	0.025	0.022	0.021	0.0025	12
	4	0.018	0.014	0.016	0.017	0.021	0.018	0.017	0.0023	13
	5	0.018	0.014	0.020	0.015	0.022	0.019	0.018	0.0030	17
	6	0.019	0.014	0.016	0.015	0.023	0.019	0.018	0.0033	19
DMAC	1	0.018	0.020	0.019	0.019	0.015	0.017	0.018	0.0018	9.9
	2	0.016	0.016	0.016	0.016	0.015	0.015	0.016	0.00052	3.3
	3	0.015	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.015	0.00052	3.5
	4	0.015	0.016	0.016	0.016	0.014	0.015	0.015	0.00082	5.3
	5	0.015	0.017	0.016	0.016	0.012	0.014	0.015	0.0018	12
	6	0.016	0.016	0.016	0.017	0.016	0.016	0.016	0.00041	2.5

附表 17 生活污水中浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验 室序 号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准 偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	2.01	1.94	1.98	2.08	1.92	1.98	1.98	0.056	2.8
	2	1.99	1.94	2.05	2.03	1.97	1.98	1.99	0.040	2.0
	3	1.98	1.94	2.02	2.31	1.94	1.94	2.02	0.14	7.2
	4	1.95	1.95	2.03	2.19	1.94	1.99	2.01	0.095	4.7
	5	1.99	1.94	2.02	2.35	1.95	1.98	2.04	0.16	7.6
	6	2.24	2.21	2.26	2.4	2.02	2.06	2.20	0.14	6.3
DMAC	1	2.00	1.92	1.97	1.98	1.89	1.87	1.94	0.053	2.7
	2	2.02	1.91	1.98	2.05	1.97	1.88	1.97	0.064	3.3
	3	2.02	1.86	1.96	2.05	1.89	1.85	1.94	0.085	4.4
	4	1.98	1.92	1.88	2.04	1.89	1.83	1.92	0.076	3.9
	5	2.05	2.05	1.90	2.04	1.91	1.85	1.97	0.090	4.6
	6	2.17	2.13	2.1	2.11	2.04	1.84	2.06	0.12	5.7

附表 18 生活污水高浓度加标的精密度测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8
 验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验 室序 号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准 偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	10.3	9.78	10.1	10.4	9.92	9.96	10.1	0.24	2.4
	2	10.1	9.70	10.0	10.0	9.92	9.95	9.94	0.13	1.4
	3	9.87	9.65	10.0	10.3	9.85	9.88	9.92	0.22	2.2
	4	10.0	9.85	10.0	10.5	9.88	9.95	10.0	0.24	2.4
	5	9.83	9.76	10.0	10.3	9.92	9.99	9.97	0.19	1.9
	6	10.6	9.99	10.4	10.6	10.4	10.2	10.4	0.24	2.3
DMAC	1	9.88	9.69	10.1	9.98	9.84	9.80	9.88	0.14	1.4
	2	9.89	9.60	9.99	10.1	9.86	9.79	9.87	0.17	1.7
	3	9.92	9.82	9.96	10.1	9.84	9.79	9.90	0.11	1.2
	4	9.87	9.68	9.86	10.1	9.73	9.80	9.84	0.15	1.5
	5	9.83	9.56	9.89	10.1	9.85	9.79	9.84	0.17	1.8
	6	10.3	9.94	9.97	10.5	10.3	10.1	10.2	0.22	2.1

附表 19 工业废水低浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	1.32	1.21	1.13	1.23	1.26	1.06	1.20	0.093	7.8
	2	1.26	1.11	1.29	1.16	1.02	1.09	1.15	0.10	9.0
	3	1.29	1.33	1.29	1.00	1.34	1.19	1.24	0.13	10
	4	1.15	1.14	1.23	1.32	1.14	1.23	1.20	0.072	6.0
	5	1.16	1.06	1.22	1.24	1.36	1.09	1.19	0.11	9.2
	6	1.52	1.41	1.34	1.16	1.21	1.39	1.34	0.13	10
DMAC	1	0.017	0.017	0.017	0.017	0.016	0.016	0.017	0.00052	3.1
	2	0.014	0.015	0.015	0.015	0.013	0.014	0.014	0.00082	5.7
	3	0.017	0.016	0.016	0.016	0.017	0.017	0.016	0.00055	3.3
	4	0.016	0.016	0.016	0.016	0.015	0.015	0.016	0.00052	3.3
	5	0.017	0.016	0.017	0.016	0.018	0.017	0.017	0.00075	4.5
	6	0.017	0.015	0.016	0.015	0.018	0.017	0.016	0.0012	7.4

附表 20 工业废水中浓度加标的精密度测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验 室序 号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准 偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	2.79	2.90	2.90	2.53	2.68	2.62	2.74	0.15	5.6
	2	2.56	2.51	2.73	2.68	2.65	2.70	2.64	0.086	3.2
	3	2.80	2.67	2.80	2.63	2.64	2.55	2.68	0.10	3.7
	4	2.58	2.73	2.71	2.72	2.88	2.57	2.70	0.11	4.2
	5	2.58	2.73	2.62	2.57	2.57	2.86	2.65	0.12	4.4
	6	2.72	2.96	2.72	3.06	2.84	2.91	2.87	0.14	4.7
DMAC	1	1.98	1.89	1.92	2.00	1.91	1.88	1.93	0.049	2.5
	2	1.97	1.89	1.86	2.00	1.91	1.87	1.92	0.056	2.9
	3	1.97	1.88	1.90	1.96	1.97	1.77	1.91	0.078	4.1
	4	1.96	1.89	1.88	2.51	1.88	1.87	2.00	0.25	13
	5	2.02	1.89	1.89	2.32	1.92	2.07	2.02	0.16	8.2
	6	1.90	1.89	1.90	1.97	1.86	1.86	1.90	0.040	2.1

附表 21 工业废水高浓度加标的精密度测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8
 验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）						平均值 $\bar{x}_i$ （mg/L）	标准偏差 S_i （mg/L）	相对标准偏差 RSD _i （%）
		1	2	3	4	5	6			
DMAC	1	9.99	9.41	9.79	10.0	9.73	9.73	9.77	0.22	2.2
	2	10.2	9.47	9.86	10.0	9.79	9.73	9.84	0.25	2.5
	3	10.1	9.74	9.76	9.84	9.91	9.68	9.84	0.15	1.5
	4	9.98	9.65	9.76	9.91	9.74	9.81	9.81	0.12	1.2
	5	10.1	9.49	10.0	10.3	9.70	9.78	9.89	0.29	3.0
	6	10.4	9.55	10.2	10.2	10.2	9.86	10.1	0.31	3.1

附表 22 海水低浓度加标的精密度测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8
 验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验 室序 号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标 准偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	0.016	0.018	0.016	0.016	0.015	0.015	0.016	0.0011	6.8
	2	0.019	0.020	0.020	0.020	0.018	0.019	0.019	0.00082	4.2
	3	0.020	0.022	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.00082	4.0
	4	0.019	0.021	0.020	0.021	0.017	0.019	0.019	0.0015	7.8
	5	0.019	0.024	0.022	0.023	0.014	0.018	0.020	0.0037	19
	6	0.021	0.025	0.023	0.024	0.016	0.020	0.021	0.0033	15
DMAC	1	0.015	0.017	0.015	0.015	0.014	0.014	0.015	0.0011	7.3
	2	0.016	0.016	0.016	0.016	0.015	0.015	0.016	0.00052	3.3
	3	0.014	0.013	0.014	0.015	0.016	0.014	0.014	0.0010	7.2
	4	0.014	0.016	0.015	0.016	0.014	0.014	0.015	0.00098	6.6
	5	0.015	0.015	0.015	0.014	0.013	0.013	0.014	0.00098	6.9
	6	0.018	0.016	0.017	0.016	0.019	0.018	0.017	0.0012	7.0

附表 23 海水中浓度加标的精密度测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8
 验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样 (mg/L)						平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD _i (%)
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	2.00	1.94	1.97	2.00	1.96	1.93	1.97	0.029	1.5
	2	1.99	1.95	1.97	2.01	1.96	1.93	1.97	0.029	1.5
	3	2.07	2.03	1.94	2.01	1.94	1.92	1.98	0.060	3.0
	4	1.93	1.95	1.96	2.00	2.07	1.94	1.97	0.052	2.7
	5	1.91	2.11	1.95	2.00	1.95	1.92	1.97	0.074	3.7
	6	1.87	1.94	1.94	2.00	1.94	1.93	1.94	0.041	2.1
DMAC	1	1.84	1.92	1.86	1.91	1.91	1.88	1.89	0.032	1.7
	2	1.84	1.92	1.90	1.96	1.91	1.85	1.90	0.045	2.4
	3	1.93	1.91	1.98	1.83	1.88	1.91	1.91	0.050	2.6
	4	1.85	1.82	1.89	1.94	1.94	1.91	1.89	0.049	2.6
	5	1.84	1.92	1.88	1.97	1.91	1.90	1.90	0.043	2.3
	6	2.18	2.21	1.98	2.13	1.97	1.95	2.07	0.12	5.6

附表 24 海水高浓度加标的精密度测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8
 验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11
 验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9
 验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验 室序 号	平行样（mg/L）						平均值 $\bar{x}_i$ （mg/L）	标准偏差 S_i （mg/L）	相对标 准偏差 RSD_i （%）
		1	2	3	4	5	6			
DMF	1	9.99	9.63	10.0	10.1	9.91	9.91	9.92	0.16	1.6
	2	9.98	9.70	9.85	10.1	9.86	9.78	9.88	0.14	1.4
	3	9.99	9.64	9.83	10.0	9.87	9.91	9.87	0.13	1.3
	4	9.69	9.94	9.57	9.85	9.75	9.89	9.78	0.14	1.4
	5	9.89	9.75	9.75	9.91	9.87	9.81	9.83	0.070	0.72
	6	9.79	9.61	9.85	10.1	9.83	9.86	9.84	0.16	1.6
DMAC	1	9.87	9.50	9.86	10.0	9.79	9.77	9.80	0.17	1.7
	2	9.88	9.49	9.67	10.0	9.87	9.74	9.77	0.18	1.9
	3	9.88	9.77	9.97	9.84	9.87	9.63	9.83	0.12	1.2
	4	9.87	9.54	9.70	9.91	9.83	9.66	9.75	0.14	1.5
	5	9.89	9.71	9.67	10.3	9.73	9.65	9.82	0.25	2.5
	6	10.2	9.56	10.1	10.2	10.0	9.98	10.0	0.24	2.4

1.4 方法正确度测试数据

6家实验室按照《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》（征求意见稿）中样品分析的全部步骤进行处理，测定6个平行样品，分别计算每个统一样品的平均值和加标回收率。测试数据见附表25至附表42。

附表 25 空白水样低浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站	测试日期：2020.7.9~7.11
验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心	测试日期：2020.7.6~7.8
验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心	测试日期：2020.7.7~7.9
验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心	测试日期：2020.7.9~7.11
验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心	测试日期：2020.7.7~7.9
验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司	测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.019	ND	0.022	ND	0.025	ND	0.019	ND	0.021	0.020	105
	2	ND	0.018	ND	0.019	ND	0.016	ND	0.020	ND	0.023	ND	0.016	ND	0.019	0.020	95.0
	3	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.019	ND	0.022	ND	0.024	ND	0.019	ND	0.021	0.020	105
	4	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.018	ND	0.020	ND	0.022	ND	0.017	ND	0.019	0.020	95.0
	5	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.018	ND	0.022	ND	0.022	ND	0.021	ND	0.020	0.020	100
	6	ND	0.019	ND	0.017	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.019	0.020	95
DMAC	1	ND	0.019	ND	0.015	ND	0.023	ND	0.021	ND	0.021	ND	0.020	ND	0.020	0.020	100
	2	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.018	ND	0.018	ND	0.016	ND	0.019	ND	0.017	0.020	85.0
	3	ND	0.018	ND	0.015	ND	0.021	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.019	ND	0.018	0.020	90.0

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\bar{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
	4	ND	0.020	ND	0.016	ND	0.023	ND	0.017	ND	0.014	ND	0.020	ND	0.018	0.020	90.0
	5	ND	0.016	ND	0.014	ND	0.019	ND	0.022	ND	0.021	ND	0.023	ND	0.019	0.020	95.0
	6	ND	0.018	ND	0.015	ND	0.020	ND	0.018	ND	0.016	ND	0.020	ND	0.018	0.020	90.0

附表 26 空白水样中浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	1.98	ND	2.11	ND	2.00	ND	1.96	ND	2.00	ND	2.00	ND	2.01	2.00	100
	2	ND	1.99	ND	2.13	ND	2.00	ND	1.99	ND	1.99	ND	2.01	ND	2.02	2.00	101
	3	ND	1.98	ND	2.01	ND	2.00	ND	1.99	ND	1.99	ND	2.00	ND	1.99	2.00	99.5
	4	ND	2.00	ND	2.01	ND	2.00	ND	2.00	ND	1.91	ND	2.03	ND	1.99	2.00	99.5
	5	ND	2.00	ND	2.01	ND	2.01	ND	1.99	ND	1.98	ND	2.00	ND	2.00	2.00	100
	6	ND	1.86	ND	2.00	ND	1.84	ND	1.99	ND	1.99	ND	2.00	ND	1.95	2.00	97.5
DMAC	1	ND	1.99	ND	2.01	ND	1.99	ND	1.93	ND	1.89	ND	1.99	ND	1.97	2.00	98.5
	2	ND	1.97	ND	2.00	ND	1.99	ND	1.93	ND	1.99	ND	2.00	ND	1.98	2.00	99.0
	3	ND	2.12	ND	2.01	ND	2.02	ND	1.94	ND	1.98	ND	1.99	ND	2.01	2.00	100
	4	ND	1.96	ND	2.00	ND	2.01	ND	1.93	ND	1.99	ND	1.99	ND	1.98	2.00	99.0
	5	ND	1.97	ND	2.00	ND	1.99	ND	1.93	ND	1.97	ND	2.02	ND	1.98	2.00	99.0
	6	ND	1.97	ND	1.99	ND	2.00	ND	1.93	ND	1.98	ND	1.99	ND	1.98	2.00	99.0

附表 27 空白水样高浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	9.98	ND	9.99	ND	9.96	ND	9.97	ND	10.3	ND	10.5	ND	10.1	10.0	101
	2	ND	9.98	ND	9.99	ND	9.99	ND	10.1	ND	9.95	ND	9.99	ND	10.0	10.0	100
	3	ND	10.1	ND	9.99	ND	9.99	ND	9.96	ND	9.98	ND	9.99	ND	10.0	10.0	100
	4	ND	9.97	ND	10.0	ND	10.0	ND	10.0	ND	9.97	ND	10.0	ND	9.99	10.0	99.9
	5	ND	9.99	ND	10.0	ND	9.99	ND	9.96	ND	10.0	ND	9.99	ND	9.99	10.0	99.9
	6	ND	10.1	ND	9.99	ND	9.99	ND	10.0	ND	9.98	ND	9.99	ND	10.0	10.0	100
DMAC	1	ND	9.97	ND	10.0	ND	9.99	ND	9.85	ND	9.99	ND	9.98	ND	9.96	10.0	99.6
	2	ND	9.98	ND	9.69	ND	10.0	ND	9.94	ND	9.99	ND	9.97	ND	9.93	10.0	99.3
	3	ND	9.99	ND	9.96	ND	10.0	ND	9.94	ND	9.99	ND	9.99	ND	9.98	10.0	99.8
	4	ND	10.0	ND	9.98	ND	10.0	ND	9.94	ND	10.0	ND	9.99	ND	9.98	10.0	99.8
	5	ND	9.97	ND	9.98	ND	10.0	ND	9.94	ND	9.98	ND	9.98	ND	9.97	10.0	99.7
	6	ND	9.96	ND	9.98	ND	10.0	ND	9.94	ND	10.0	ND	10.0	ND	9.98	10.0	99.8

附表 28 地表水低浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室序号	平行样（mg/L）												平均值 $\bar{x}_i$ （mg/L）		加标量（mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.017	0.020	85.0
	2	ND	0.017	ND	0.018	ND	0.018	ND	0.018	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.017	0.020	85.0
	3	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.016	0.020	80.0
	4	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.016	0.020	80.0
	5	ND	0.017	ND	0.018	ND	0.021	ND	0.016	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.018	0.020	90.0
	6	ND	0.017	ND	0.015	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.016	0.020	80.0
DMAC	1	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.015	0.020	75.0
	2	ND	0.015	ND	0.017	ND	0.015	ND	0.018	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.016	0.020	80.0
	3	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.017	ND	0.017	ND	0.018	ND	0.018	ND	0.017	0.020	85.0
	4	ND	0.014	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.014	0.020	70.0
	5	ND	0.014	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.015	0.020	75.0
	6	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.015	0.020	75.0

附表 29 地表水中浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	2.02	ND	1.96	ND	2.12	ND	2.02	ND	1.99	ND	2.01	ND	2.02	2.00	101
	2	ND	2.04	ND	1.97	ND	2.00	ND	1.98	ND	1.99	ND	2.01	ND	2.00	2.00	100
	3	ND	2.01	ND	1.87	ND	2.00	ND	1.98	ND	1.79	ND	2.01	ND	1.94	2.00	97.0
	4	ND	1.94	ND	2.05	ND	2.11	ND	2.01	ND	1.99	ND	2.11	ND	2.03	2.00	101
	5	ND	2.01	ND	1.91	ND	2.01	ND	2.13	ND	1.88	ND	2.10	ND	2.01	2.00	100
	6	ND	1.91	ND	1.97	ND	2.01	ND	2.02	ND	1.99	ND	2.12	ND	2.00	2.00	100
DMAC	1	ND	1.92	ND	1.91	ND	2.01	ND	1.97	ND	1.98	ND	2.01	ND	1.97	2.00	98.5
	2	ND	1.96	ND	1.95	ND	1.99	ND	2.00	ND	1.98	ND	2.02	ND	1.98	2.00	99.0
	3	ND	2.02	ND	2.12	ND	2.08	ND	1.96	ND	2.12	ND	2.01	ND	2.05	2.00	102
	4	ND	1.95	ND	1.95	ND	1.93	ND	1.96	ND	1.93	ND	2.05	ND	1.96	2.00	98.0
	5	ND	1.94	ND	1.95	ND	1.89	ND	1.94	ND	1.97	ND	2.02	ND	1.95	2.00	97.5
	6	ND	2.12	ND	1.94	ND	2.01	ND	1.99	ND	1.98	ND	2.02	ND	2.01	2.00	100

附表 30 地表水高浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	9.81	ND	9.66	ND	9.85	ND	10.3	ND	9.83	ND	9.87	ND	9.89	10.0	98.9
	2	ND	9.71	ND	9.65	ND	9.85	ND	9.80	ND	9.84	ND	9.87	ND	9.79	10.0	97.9
	3	ND	9.82	ND	9.65	ND	9.85	ND	9.77	ND	9.82	ND	9.86	ND	9.79	10.0	97.9
	4	ND	9.69	ND	9.66	ND	9.85	ND	9.96	ND	9.64	ND	9.75	ND	9.76	10.0	97.6
	5	ND	9.82	ND	9.66	ND	9.85	ND	10.0	ND	10.3	ND	9.84	ND	9.91	10.0	99.1
	6	ND	9.80	ND	9.66	ND	9.85	ND	9.95	ND	9.70	ND	9.85	ND	9.80	10.0	98.0
DMAC	1	ND	9.72	ND	9.63	ND	9.84	ND	9.82	ND	9.84	ND	9.91	ND	9.79	10.0	97.9
	2	ND	9.89	ND	9.63	ND	9.89	ND	9.77	ND	9.85	ND	9.88	ND	9.82	10.0	98.2
	3	ND	9.78	ND	9.62	ND	9.86	ND	9.77	ND	9.86	ND	9.89	ND	9.80	10.0	98.0
	4	ND	9.77	ND	9.63	ND	9.85	ND	9.84	ND	9.84	ND	9.87	ND	9.80	10.0	98.0
	5	ND	9.76	ND	9.63	ND	9.90	ND	10.0	ND	9.86	ND	9.84	ND	9.83	10.0	98.3
	6	ND	10	ND	9.85	ND	10	ND	10.6	ND	10.3	ND	10.2	ND	10.2	10	102

附表 31 地下水低浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8
 验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11
 验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9
 验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\bar{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	0.023	ND	0.029	ND	0.017	ND	0.022	ND	0.021	ND	0.023	ND	0.022	0.020	110
	2	ND	0.021	ND	0.020	ND	0.022	ND	0.022	ND	0.021	ND	0.022	ND	0.021	0.020	105
	3	ND	0.022	ND	0.020	ND	0.021	ND	0.023	ND	0.021	ND	0.025	ND	0.022	0.020	110
	4	ND	0.022	ND	0.022	ND	0.021	ND	0.024	ND	0.022	ND	0.026	ND	0.023	0.020	115
	5	ND	0.023	ND	0.022	ND	0.024	ND	0.023	ND	0.021	ND	0.024	ND	0.023	0.020	115
	6	ND	0.022	ND	0.020	ND	0.023	ND	0.022	ND	0.020	ND	0.023	ND	0.022	0.020	110
DMAC	1	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.018	ND	0.018	ND	0.014	ND	0.021	ND	0.018	0.020	90.0
	2	ND	0.018	ND	0.020	ND	0.018	ND	0.018	ND	0.019	ND	0.021	ND	0.019	0.020	95.0
	3	ND	0.019	ND	0.016	ND	0.021	ND	0.016	ND	0.014	ND	0.018	ND	0.017	0.020	85.0
	4	ND	0.018	ND	0.016	ND	0.019	ND	0.016	ND	0.013	ND	0.018	ND	0.017	0.020	85.0
	5	ND	0.016	ND	0.012	ND	0.020	ND	0.019	ND	0.014	ND	0.018	ND	0.016	0.020	80.0
	6	ND	0.023	ND	0.029	ND	0.017	ND	0.022	ND	0.021	ND	0.023	ND	0.022	0.020	110

附表 32 地下水中浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	2.07	ND	2.02	ND	2.03	ND	1.94	ND	2.02	ND	2.04	ND	2.02	2.00	101
	2	ND	2.11	ND	2.01	ND	2.05	ND	2.14	ND	2.01	ND	2.04	ND	2.06	2.00	103
	3	ND	2.01	ND	2.05	ND	2.04	ND	2.00	ND	2.02	ND	2.04	ND	2.03	2.00	101
	4	ND	2.10	ND	2.12	ND	2.04	ND	2.17	ND	2.02	ND	2.04	ND	2.08	2.00	104
	5	ND	2.09	ND	2.00	ND	2.04	ND	2.06	ND	2.02	ND	2.04	ND	2.04	2.00	102
	6	ND	1.98	ND	2.01	ND	2.04	ND	2.08	ND	2.01	ND	2.04	ND	2.03	2.00	101
DMAC	1	ND	2.01	ND	1.97	ND	2.07	ND	2.09	ND	2.02	ND	2.08	ND	2.04	2.00	102
	2	ND	2.00	ND	1.98	ND	2.08	ND	2.06	ND	2.02	ND	2.07	ND	2.03	2.00	101
	3	ND	2.03	ND	1.97	ND	2.09	ND	1.99	ND	1.95	ND	2.00	ND	2.00	2.00	100
	4	ND	2.04	ND	2.13	ND	2.08	ND	2.06	ND	2.01	ND	2.08	ND	2.07	2.00	103
	5	ND	2.08	ND	2.10	ND	2.09	ND	2.03	ND	2.12	ND	2.03	ND	2.07	2.00	103
	6	ND	1.89	ND	1.98	ND	2.07	ND	2.03	ND	2.02	ND	2.08	ND	2.01	2.00	100

附表 33 地下水高浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	10.3	ND	9.66	ND	9.73	ND	10.2	ND	9.91	ND	9.62	ND	9.90	10.0	99.0
	2	ND	10.1	ND	9.66	ND	9.74	ND	10.3	ND	9.92	ND	9.63	ND	9.89	10.0	98.9
	3	ND	9.87	ND	9.65	ND	9.69	ND	9.91	ND	9.91	ND	9.64	ND	9.78	10.0	97.8
	4	ND	10.0	ND	9.87	ND	9.94	ND	9.94	ND	9.90	ND	9.93	ND	9.93	10.0	99.3
	5	ND	9.83	ND	9.90	ND	10.1	ND	9.75	ND	9.90	ND	9.68	ND	9.86	10.0	98.6
	6	ND	10.4	ND	9.81	ND	10.2	ND	10.5	ND	10.3	ND	9.78	ND	10.2	10.0	102
DMAC	1	ND	9.88	ND	9.63	ND	10.0	ND	9.92	ND	9.94	ND	9.93	ND	9.88	10.0	98.8
	2	ND	9.89	ND	9.62	ND	10.0	ND	9.99	ND	9.94	ND	9.94	ND	9.90	10.0	99.0
	3	ND	9.92	ND	9.93	ND	9.99	ND	9.94	ND	10.1	ND	9.93	ND	9.97	10.0	99.7
	4	ND	9.87	ND	9.60	ND	9.67	ND	9.74	ND	9.80	ND	9.84	ND	9.75	10.0	97.5
	5	ND	9.83	ND	9.67	ND	9.95	ND	9.95	ND	9.89	ND	9.94	ND	9.87	10.0	98.7
	6	ND	10.3	ND	9.67	ND	9.99	ND	9.95	ND	9.91	ND	9.95	ND	9.96	10.0	99.6

附表 34 生活污水低浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	0.018	ND	0.014	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.022	ND	0.019	ND	0.017	0.020	85.0
	2	ND	0.018	ND	0.015	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.021	ND	0.018	ND	0.017	0.020	85.0
	3	ND	0.022	ND	0.018	ND	0.020	ND	0.019	ND	0.025	ND	0.022	ND	0.021	0.020	105
	4	ND	0.018	ND	0.014	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.021	ND	0.018	ND	0.017	0.020	85.0
	5	ND	0.018	ND	0.014	ND	0.020	ND	0.015	ND	0.022	ND	0.019	ND	0.018	0.020	90.0
	6	ND	0.019	ND	0.014	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.023	ND	0.019	ND	0.018	0.020	90.0
DMAC	1	ND	0.018	ND	0.020	ND	0.019	ND	0.019	ND	0.015	ND	0.017	ND	0.018	0.020	90.0
	2	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.016	0.020	80.0
	3	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.014	ND	0.015	0.020	75.0
	4	ND	0.015	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.014	ND	0.015	ND	0.015	0.020	75.0
	5	ND	0.015	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.012	ND	0.014	ND	0.015	0.020	75.0
	6	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	0.020	80.0

附表 35 生活污水中浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	2.01	ND	1.94	ND	1.98	ND	2.08	ND	1.92	ND	1.98	ND	1.98	2.00	99.0
	2	ND	1.99	ND	1.94	ND	2.05	ND	2.03	ND	1.97	ND	1.98	ND	1.99	2.00	99.5
	3	ND	1.98	ND	1.94	ND	2.02	ND	2.31	ND	1.94	ND	1.94	ND	2.02	2.00	101
	4	ND	1.95	ND	1.95	ND	2.03	ND	2.19	ND	1.94	ND	1.99	ND	2.01	2.00	100
	5	ND	1.99	ND	1.94	ND	2.02	ND	2.35	ND	1.95	ND	1.98	ND	2.04	2.00	102
	6	ND	2.24	ND	2.21	ND	2.26	ND	2.4	ND	2.02	ND	2.06	ND	2.20	2.00	110
DMAC	1	ND	2.00	ND	1.92	ND	1.97	ND	1.98	ND	1.89	ND	1.87	ND	1.94	2.00	97.0
	2	ND	2.02	ND	1.91	ND	1.98	ND	2.05	ND	1.97	ND	1.88	ND	1.97	2.00	98.5
	3	ND	2.02	ND	1.86	ND	1.96	ND	2.05	ND	1.89	ND	1.85	ND	1.94	2.00	97.0
	4	ND	1.98	ND	1.92	ND	1.88	ND	2.04	ND	1.89	ND	1.83	ND	1.92	2.00	96.0
	5	ND	2.05	ND	2.05	ND	1.90	ND	2.04	ND	1.91	ND	1.85	ND	1.97	2.00	98.5
	6	ND	2.17	ND	2.13	ND	2.10	ND	2.11	ND	2.04	ND	1.84	ND	2.06	2.00	103

附表 36 生活污水高浓度加标的正确度原始测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8

验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	10.3	ND	9.78	ND	10.1	ND	10.4	ND	9.92	ND	9.96	ND	10.1	10.0	101
	2	ND	10.1	ND	9.70	ND	10.0	ND	10.0	ND	9.92	ND	9.95	ND	9.94	10.0	99.4
	3	ND	9.87	ND	9.65	ND	10.0	ND	10.3	ND	9.85	ND	9.88	ND	9.92	10.0	99.2
	4	ND	10.0	ND	9.85	ND	10.0	ND	10.5	ND	9.88	ND	9.95	ND	10.0	10.0	100
	5	ND	9.83	ND	9.76	ND	10.0	ND	10.3	ND	9.92	ND	9.99	ND	9.97	10.0	99.7
	6	ND	10.6	ND	9.99	ND	10.4	ND	10.6	ND	10.4	ND	10.2	ND	10.4	10.0	104
DMAC	1	ND	9.88	ND	9.69	ND	10.1	ND	9.98	ND	9.84	ND	9.80	ND	9.88	10.0	98.8
	2	ND	9.89	ND	9.60	ND	9.99	ND	10.1	ND	9.86	ND	9.79	ND	9.87	10.0	98.7
	3	ND	9.92	ND	9.82	ND	9.96	ND	10.1	ND	9.84	ND	9.79	ND	9.90	10.0	99.0
	4	ND	9.87	ND	9.68	ND	9.86	ND	10.1	ND	9.73	ND	9.80	ND	9.84	10.0	98.4
	5	ND	9.83	ND	9.56	ND	9.89	ND	10.1	ND	9.85	ND	9.79	ND	9.84	10.0	98.4
	6	ND	10.3	ND	9.94	ND	9.97	ND	10.5	ND	10.3	ND	10.1	ND	10.2	10.0	102

附表 37 工业废水低浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	0.271	1.32	0.265	1.21	0.281	1.13	0.270	1.23	0.272	1.26	0.271	1.06	0.272	1.20	1.00	92.8
	2	0.272	1.26	0.274	1.11	0.273	1.29	0.274	1.16	0.270	1.02	0.272	1.09	0.272	1.15	1.00	87.8
	3	0.262	1.29	0.256	1.33	0.264	1.29	0.275	1.00	0.268	1.34	0.272	1.19	0.266	1.24	1.00	97.4
	4	0.273	1.15	0.263	1.14	0.283	1.23	0.273	1.32	0.271	1.14	0.275	1.23	0.273	1.20	1.00	92.7
	5	0.274	1.16	0.287	1.06	0.276	1.22	0.276	1.24	0.281	1.36	0.274	1.09	0.278	1.19	1.00	91.2
	6	0.274	1.52	0.278	1.41	0.276	1.34	0.277	1.16	0.269	1.21	0.273	1.39	0.274	1.34	1.00	107
DMAC	1	ND	0.017	ND	0.017	ND	0.017	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.017	0.020	85.0
	2	ND	0.014	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.013	ND	0.014	ND	0.014	0.020	70.0
	3	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.017	ND	0.016	0.020	80.0
	4	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.016	0.020	80.0
	5	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.017	0.020	85.0
	6	ND	0.017	ND	0.015	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.018	ND	0.017	ND	0.016	0.020	80.0

附表 38 工业废水中浓度加标的正确度原始测试数据

验证单位: 1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.6~7.8

验证单位: 3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.9~7.11

验证单位: 5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期: 2020.7.7~7.9

验证单位: 6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期: 2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	0.747	2.79	0.723	2.90	0.753	2.90	0.763	2.53	0.723	2.68	0.760	2.62	0.745	2.74	2.00	99.7
	2	0.757	2.56	0.723	2.51	0.750	2.73	0.883	2.68	0.727	2.65	0.750	2.70	0.765	2.64	2.00	93.7
	3	0.750	2.80	0.737	2.67	0.750	2.80	0.897	2.63	0.757	2.64	0.727	2.55	0.770	2.68	2.00	95.5
	4	0.743	2.58	0.787	2.73	0.753	2.71	0.817	2.72	0.773	2.88	0.787	2.57	0.777	2.70	2.00	96.1
	5	0.747	2.58	0.687	2.73	0.770	2.62	0.817	2.57	0.727	2.57	0.727	2.86	0.746	2.65	2.00	95.2
	6	0.747	2.72	0.720	2.96	0.76	2.72	0.897	3.06	0.727	2.84	0.76	2.91	0.768	2.87	2.00	105
DMAC	1	ND	1.98	ND	1.89	ND	1.92	ND	2.00	ND	1.91	ND	1.88	ND	1.93	2.00	96.5
	2	ND	1.97	ND	1.89	ND	1.86	ND	2.00	ND	1.91	ND	1.87	ND	1.92	2.00	96.0
	3	ND	1.97	ND	1.88	ND	1.90	ND	1.96	ND	1.97	ND	1.77	ND	1.91	2.00	95.5
	4	ND	1.96	ND	1.89	ND	1.88	ND	2.51	ND	1.88	ND	1.87	ND	2.00	2.00	100
	5	ND	2.02	ND	1.89	ND	1.89	ND	2.32	ND	1.92	ND	2.07	ND	2.02	2.00	101
	6	ND	1.90	ND	1.89	ND	1.90	ND	1.97	ND	1.86	ND	1.86	ND	1.90	2.00	95.0

附表 39 工业废水高浓度加标的正确度原始测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8

验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\bar{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMAC	1	ND	9.99	ND	9.41	ND	9.79	ND	10.0	ND	9.73	ND	9.73	ND	9.77	10.0	97.7
	2	ND	10.2	ND	9.47	ND	9.86	ND	10.0	ND	9.79	ND	9.73	ND	9.84	10.0	98.4
	3	ND	10.1	ND	9.74	ND	9.76	ND	9.84	ND	9.91	ND	9.68	ND	9.84	10.0	98.4
	4	ND	9.98	ND	9.65	ND	9.76	ND	9.91	ND	9.74	ND	9.81	ND	9.81	10.0	98.1
	5	ND	10.1	ND	9.49	ND	10.0	ND	10.3	ND	9.70	ND	9.78	ND	9.89	10.0	98.9
	6	ND	10.4	ND	9.55	ND	10.2	ND	10.2	ND	10.2	ND	9.86	ND	10.1	10.0	101

附表 40 海水低浓度加标的正确度原始测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8

验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	0.016	ND	0.018	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.016	0.020	80.0
	2	ND	0.019	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.018	ND	0.019	ND	0.019	0.020	95.0
	3	ND	0.020	ND	0.022	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.020	ND	0.020	0.020	100
	4	ND	0.019	ND	0.021	ND	0.020	ND	0.021	ND	0.017	ND	0.019	ND	0.019	0.020	95.0
	5	ND	0.019	ND	0.024	ND	0.022	ND	0.023	ND	0.014	ND	0.018	ND	0.020	0.020	100
	6	ND	0.021	ND	0.025	ND	0.023	ND	0.024	ND	0.016	ND	0.020	ND	0.021	0.020	105
DMAC	1	ND	0.015	ND	0.017	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.014	ND	0.015	0.020	75.0
	2	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.016	0.020	80.0
	3	ND	0.014	ND	0.013	ND	0.014	ND	0.015	ND	0.016	ND	0.014	ND	0.014	0.020	70.0
	4	ND	0.014	ND	0.016	ND	0.015	ND	0.016	ND	0.014	ND	0.014	ND	0.015	0.020	75.0
	5	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.015	ND	0.014	ND	0.013	ND	0.013	ND	0.014	0.020	70.0
	6	ND	0.018	ND	0.016	ND	0.017	ND	0.016	ND	0.019	ND	0.018	ND	0.017	0.020	85.0

附表 41 海水中浓度加标的正确度原始测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8

验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	2.00	ND	1.94	ND	1.97	ND	2.00	ND	1.96	ND	1.93	ND	1.97	2.00	98.5
	2	ND	1.99	ND	1.95	ND	1.97	ND	2.01	ND	1.96	ND	1.93	ND	1.97	2.00	98.5
	3	ND	2.07	ND	2.03	ND	1.94	ND	2.01	ND	1.94	ND	1.92	ND	1.98	2.00	99.0
	4	ND	1.93	ND	1.95	ND	1.96	ND	2.00	ND	2.07	ND	1.94	ND	1.97	2.00	98.5
	5	ND	1.91	ND	2.11	ND	1.95	ND	2.00	ND	1.95	ND	1.92	ND	1.97	2.00	98.5
	6	ND	1.87	ND	1.94	ND	1.94	ND	2.00	ND	1.94	ND	1.93	ND	1.94	2.00	97.0
DMAC	1	ND	1.84	ND	1.92	ND	1.86	ND	1.91	ND	1.91	ND	1.88	ND	1.89	2.00	94.5
	2	ND	1.84	ND	1.92	ND	1.90	ND	1.96	ND	1.91	ND	1.85	ND	1.90	2.00	95.0
	3	ND	1.93	ND	1.91	ND	1.98	ND	1.83	ND	1.88	ND	1.91	ND	1.91	2.00	95.5
	4	ND	1.85	ND	1.82	ND	1.89	ND	1.94	ND	1.94	ND	1.91	ND	1.89	2.00	94.5
	5	ND	1.84	ND	1.92	ND	1.88	ND	1.97	ND	1.91	ND	1.90	ND	1.90	2.00	95.0
	6	ND	2.18	ND	2.21	ND	1.98	ND	2.13	ND	1.97	ND	1.95	ND	2.07	2.00	103

附表 42 海水高浓度加标的正确度原始测试数据（净化后）

验证单位：1.湖北省生态环境监测中心站 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：2.浙江省杭州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.6~7.8

验证单位：3.浙江省嘉兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：4.浙江省台州生态环境监测中心 测试日期：2020.7.9~7.11

验证单位：5.浙江省绍兴生态环境监测中心 测试日期：2020.7.7~7.9

验证单位：6.浙江环境监测工程有限公司 测试日期：2020.7.6~7.8

目标物	实验室 序号	平行样（mg/L）												平均值 $\overline{x}_i$ （mg/L）		加标量 （mg/L）	回收率 P_i （%）
		1		2		3		4		5		6					
		样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样	样品	加标样		
DMF	1	ND	9.99	ND	9.63	ND	10.0	ND	10.1	ND	9.91	ND	9.91	ND	9.92	10.0	99.2
	2	ND	9.98	ND	9.70	ND	9.85	ND	10.1	ND	9.86	ND	9.78	ND	9.88	10.0	98.8
	3	ND	9.99	ND	9.64	ND	9.83	ND	10.0	ND	9.87	ND	9.91	ND	9.87	10.0	98.7
	4	ND	9.69	ND	9.94	ND	9.57	ND	9.85	ND	9.75	ND	9.89	ND	9.80	10.0	98.0
	5	ND	9.89	ND	9.75	ND	9.75	ND	9.91	ND	9.87	ND	9.81	ND	9.83	10.0	98.3
	6	ND	9.79	ND	9.61	ND	9.85	ND	10.1	ND	9.83	ND	9.86	ND	9.84	10.0	98.4
DMAC	1	ND	9.87	ND	9.50	ND	9.86	ND	10.0	ND	9.79	ND	9.77	ND	9.80	10.0	98.0
	2	ND	9.88	ND	9.49	ND	9.67	ND	10.0	ND	9.87	ND	9.74	ND	9.77	10.0	97.7
	3	ND	9.88	ND	9.77	ND	9.97	ND	9.84	ND	9.87	ND	9.63	ND	9.83	10.0	98.3
	4	ND	9.87	ND	9.54	ND	9.70	ND	9.91	ND	9.83	ND	9.66	ND	9.75	10.0	97.5
	5	ND	9.89	ND	9.71	ND	9.67	ND	10.3	ND	9.73	ND	9.65	ND	9.82	10.0	98.2
	6	ND	10.2	ND	9.56	ND	10.1	ND	10.2	ND	10.0	ND	9.98	ND	10.0	10.0	100

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限、精密度数据汇总

根据 HJ 168-2020 中检出限的验证要求, 6 家实验室对方法检出限和测定下限进行了验证, 方法检出限和测定下限的汇总情况见附表 43。

附表 43 方法检出限和测定下限汇总结果 (单位: mg/L)

目标物	实验室序号	检出限	测定下限
DMF	1	0.003	0.012
	2	0.005	0.020
	3	0.003	0.012
	4	0.005	0.020
	5	0.005	0.020
	6	0.004	0.016
	最大值	0.005	0.020
DMAC	1	0.003	0.012
	2	0.004	0.016
	3	0.004	0.016
	4	0.003	0.012
	5	0.005	0.020
	6	0.005	0.020
	最大值	0.005	0.020

结论: 6家实验室DMF和DMAC的方法检出限最大值均为0.005 mg/L, 测定下限最大值均为0.020 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

6 家实验室在不同浓度和不同介质 (地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水) 中的相对标准偏差、重复性限 (r) 和再现性限 (R) 的汇总情况见附表 44 至附表 61。

附表 44 空白水样低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（空白水样）			低浓度（空白水样）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.021	0.0023	11	0.020	0.0027	14
2	0.019	0.0027	14	0.017	0.0013	7.7
3	0.021	0.0020	9.5	0.018	0.0020	11
4	0.019	0.0020	11	0.018	0.0033	18
5	0.020	0.0022	11	0.019	0.0035	18
6	0.019	0.0012	6.3	0.018	0.0020	11
总均值（mg/L）	0.020			0.018		
实验室内相对标准偏差（%）	6.3~14			7.7~18		
实验室间相对标准偏差（%）	4.9			5.7		
重复性限 r （mg/L）	0.006			0.007		
再现性限 R （mg/L）	0.006			0.007		

附表 45 空白水样中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（空白水样）			中浓度（空白水样）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	2.01	0.052	2.6	1.97	0.046	2.4
2	2.02	0.055	2.7	1.98	0.027	1.4
3	1.99	0.010	0.53	2.01	0.061	3.0
4	1.99	0.042	2.1	1.98	0.030	1.5
5	2.00	0.012	0.58	1.98	0.031	1.6
6	1.95	0.075	3.9	1.98	0.025	1.3
总均值（mg/L）	1.99			1.98		
实验室内相对标准偏差（%）	0.53~3.9			1.3~3.0		
实验室间相对标准偏差（%）	1.2			0.69		
重复性限 r （mg/L）	0.13			0.11		
再现性限 R （mg/L）	0.14			0.11		

附表 46 空白水样高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（空白水样）			高浓度（空白水样）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	10.1	0.23	2.3	9.96	0.056	0.57
2	10.0	0.051	0.51	9.93	0.12	1.2
3	10.0	0.050	0.50	9.98	0.023	0.23
4	9.99	0.015	0.15	9.98	0.023	0.23
5	9.99	0.015	0.15	9.97	0.020	0.20
6	10.0	0.045	0.45	9.98	0.025	0.25
总均值 (mg/L)	10.0			9.97		
实验室内相对标准偏差 (%)	0.15~2.3			0.20~1.2		
实验室间相对标准偏差 (%)	0.43			0.20		
重复性限 r (mg/L)	0.28			0.16		
再现性限 R (mg/L)	0.28			0.16		

附表 47 地表水低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（地表水）			低浓度（地表水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.017	0.00075	4.5	0.015	0.00075	5.1
2	0.017	0.00082	4.7	0.016	0.0012	7.4
3	0.016	0.00075	4.8	0.017	0.00055	3.1
4	0.016	0.00052	3.3	0.014	0.00055	3.8
5	0.018	0.0017	9.7	0.015	0.00082	5.6
6	0.016	0.0012	7.4	0.015	0.00055	3.5
总均值 (mg/L)	0.017			0.015		
实验室内相对标准偏差 (%)	3.3~9.7			3.1~7.4		
实验室间相对标准偏差 (%)	4.8			6.9		
重复性限 r (mg/L)	0.003			0.002		
再现性限 R (mg/L)	0.003			0.003		

附表 48 地表水中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（地表水）			中浓度（地表水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	2.02	0.054	2.7	1.97	0.043	2.2
2	2.00	0.025	1.2	1.98	0.026	1.3
3	1.94	0.092	4.7	2.05	0.065	3.2
4	2.03	0.068	3.3	1.96	0.045	2.3
5	2.01	0.099	4.9	1.95	0.043	2.2
6	2.00	0.069	3.5	2.01	0.061	3.0
总均值（mg/L）	2.00			1.99		
实验室内相对标准偏差（%）	1.2~4.9			1.3~3.2		
实验室间相对标准偏差（%）	1.6			1.9		
重复性限 r （mg/L）	0.20			0.14		
再现性限 R （mg/L）	0.20			0.16		

附表 49 地表水高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（地表水）			高浓度（地表水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	9.89	0.22	2.2	9.79	0.10	1.0
2	9.79	0.088	0.90	9.82	0.10	1.0
3	9.79	0.078	0.79	9.80	0.099	1.0
4	9.76	0.12	1.3	9.80	0.090	0.92
5	9.91	0.22	2.2	9.83	0.13	1.3
6	9.80	0.11	1.1	10.2	0.27	2.6
总均值（mg/L）	9.82			9.87		
实验室内相对标准偏差（%）	0.79~2.2			0.92~2.6		
实验室间相对标准偏差（%）	0.62			1.6		
重复性限 r （mg/L）	0.42			0.41		
再现性限 R （mg/L）	0.42			0.58		

附表 50 地下水低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（地下水）			低浓度（地下水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.022	0.0039	17	0.018	0.0022	13
2	0.021	0.00082	3.8	0.019	0.0013	6.7
3	0.022	0.0018	8.1	0.017	0.0025	14
4	0.023	0.0018	8.0	0.017	0.0022	13
5	0.023	0.0012	5.1	0.016	0.0031	19
6	0.022	0.0014	6.3	0.022	0.0039	17
总均值 (mg/L)	0.022			0.018		
实验室内相对标准偏差 (%)	3.8~17			6.7~19		
实验室间相对标准偏差 (%)	3.4			12		
重复性限 r (mg/L)	0.006			0.007		
再现性限 R (mg/L)	0.006			0.009		

附表 51 地下水中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（地下水）			中浓度（地下水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	2.02	0.043	2.1	2.04	0.047	2.3
2	2.06	0.054	2.6	2.03	0.041	2.0
3	2.03	0.020	0.97	2.00	0.050	2.5
4	2.08	0.058	2.8	2.07	0.041	2.0
5	2.04	0.031	1.5	2.07	0.037	1.8
6	2.03	0.034	1.7	2.01	0.070	3.5
总均值 (mg/L)	2.04			2.04		
实验室内相对标准偏差 (%)	0.97~2.8			1.8~3.5		
实验室间相对标准偏差 (%)	1.1			1.4		
重复性限 r (mg/L)	0.12			0.14		
再现性限 R (mg/L)	0.12			0.15		

附表 52 地下水高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（地下水）			高浓度（地下水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	9.90	0.29	2.9	9.88	0.13	1.3
2	9.89	0.27	2.7	9.90	0.14	1.4
3	9.78	0.13	1.3	9.97	0.069	0.69
4	9.93	0.044	0.44	9.75	0.10	1.1
5	9.86	0.15	1.5	9.87	0.11	1.1
6	10.2	0.30	3.0	9.96	0.20	2.0
总均值 (mg/L)	9.93			9.89		
实验室内相对标准偏差 (%)	0.44~3.0			0.69~2.0		
实验室间相对标准偏差 (%)	1.4			0.80		
重复性限 r (mg/L)	0.61			0.37		
再现性限 R (mg/L)	0.68			0.40		

附表 53 生活污水低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（生活污水）			低浓度（生活污水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.017	0.0029	17	0.018	0.0018	9.9
2	0.017	0.0021	12	0.016	0.00052	3.3
3	0.021	0.0025	12	0.015	0.00052	3.5
4	0.017	0.0023	13	0.015	0.00082	5.3
5	0.018	0.0030	17	0.015	0.0018	12
6	0.018	0.0033	19	0.016	0.00041	2.5
总均值 (mg/L)	0.018			0.016		
实验室内相对标准偏差 (%)	12~19			2.5~12		
实验室间相对标准偏差 (%)	8.6			7.3		
重复性限 r (mg/L)	0.008			0.003		
再现性限 R (mg/L)	0.008			0.004		

附表 54 生活污水中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（生活污水）			中浓度（生活污水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	1.98	0.056	2.8	1.94	0.053	2.7
2	1.99	0.040	2.0	1.97	0.064	3.3
3	2.02	0.14	7.2	1.94	0.085	4.4
4	2.01	0.095	4.7	1.92	0.076	3.9
5	2.04	0.16	7.6	1.97	0.090	4.6
6	2.20	0.14	6.3	2.06	0.12	5.7
总均值（mg/L）	2.04			1.97		
实验室内相对标准偏差（%）	2.0~7.6			2.7~5.7		
实验室间相对标准偏差（%）	4.0			2.5		
重复性限 r （mg/L）	0.32			0.24		
再现性限 R （mg/L）	0.37			0.25		

附表 55 生活污水高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（生活污水）			高浓度（生活污水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	10.1	0.24	2.4	9.88	0.14	1.4
2	9.94	0.13	1.4	9.87	0.17	1.7
3	9.92	0.22	2.2	9.90	0.11	1.2
4	10.0	0.24	2.4	9.84	0.15	1.5
5	9.97	0.19	1.9	9.84	0.17	1.8
6	10.4	0.24	2.3	10.2	0.22	2.1
总均值（mg/L）	10.1			9.92		
实验室内相对标准偏差（%）	1.4~2.4			1.2~2.1		
实验室间相对标准偏差（%）	1.8			1.4		
重复性限 r （mg/L）	0.60			0.46		
再现性限 R （mg/L）	0.74			0.56		

附表 56 工业废水低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（工业废水）			低浓度（工业废水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	1.20	0.093	7.8	0.017	0.00052	3.1
2	1.15	0.10	9.0	0.014	0.00082	5.7
3	1.24	0.13	10	0.016	0.00055	3.3
4	1.20	0.072	6.0	0.016	0.00052	3.3
5	1.19	0.11	9.2	0.017	0.00075	4.5
6	1.34	0.13	10	0.016	0.0012	7.4
总均值（mg/L）	1.20			0.016		
实验室内相对标准偏差（%）	6.0~10			3.1~7.4		
实验室间相对标准偏差（%）	5.5			6.8		
重复性限 r （mg/L）	0.30			0.002		
再现性限 R （mg/L）	0.33			0.004		

附表 57 工业废水中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（工业废水）			中浓度（工业废水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	2.74	0.15	5.6	1.93	0.049	2.5
2	2.64	0.086	3.2	1.92	0.056	2.9
3	2.68	0.10	3.7	1.91	0.078	4.1
4	2.70	0.11	4.2	2.00	0.25	13
5	2.65	0.12	4.4	2.02	0.16	8.2
6	2.87	0.14	4.7	1.90	0.040	2.1
总均值（mg/L）	2.71			1.95		
实验室内相对标准偏差（%）	3.2~5.6			2.1~13		
实验室间相对标准偏差（%）	3.1			2.6		
重复性限 r （mg/L）	0.34			0.36		
再现性限 R （mg/L）	0.38			0.36		

附表 58 工业废水高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMAC		
	高浓度（工业废水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	9.77	0.22	2.2
2	9.84	0.25	2.5
3	9.84	0.15	1.5
4	9.81	0.12	1.2
5	9.89	0.29	3.0
6	10.1	0.31	3.1
总均值（mg/L）	9.87		
实验室内相对标准偏差（%）	1.2~3.1		
实验室间相对标准偏差（%）	1.2		
重复性限 r （mg/L）	0.66		
再现性限 R （mg/L）	0.67		

附表 59 海水低浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（海水）			低浓度（海水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (%)
1	0.016	0.0011	6.8	0.015	0.0011	7.3
2	0.019	0.00082	4.2	0.016	0.00052	3.3
3	0.020	0.00082	4.0	0.014	0.0010	7.2
4	0.019	0.0015	7.8	0.015	0.00098	6.6
5	0.020	0.0037	19	0.014	0.00098	6.9
6	0.021	0.0033	15	0.017	0.0012	7.0
总均值（mg/L）	0.019			0.015		
实验室内相对标准偏差（%）	4.0~19			3.3~7.3		
实验室间相对标准偏差（%）	9.1			7.8		
重复性限 r （mg/L）	0.006			0.003		
再现性限 R （mg/L）	0.007			0.004		

附表 60 海水中浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（海水）			中浓度（海水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i （%）	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i （%）
1	1.97	0.029	1.5	1.89	0.032	1.7
2	1.97	0.029	1.5	1.90	0.045	2.4
3	1.98	0.060	3.0	1.91	0.050	2.6
4	1.97	0.052	2.7	1.89	0.049	2.6
5	1.97	0.074	3.7	1.90	0.043	2.3
6	1.94	0.041	2.1	2.07	0.12	5.6
总均值（mg/L）	1.97			1.93		
实验室内相对标准偏差（%）	1.5~3.7			1.7~5.6		
实验室间相对标准偏差（%）	0.69			3.7		
重复性限 r （mg/L）	0.14			0.18		
再现性限 R （mg/L）	0.13			0.25		

附表 61 海水高浓度精密度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（海水）			高浓度（海水）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i （%）	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i （%）
1	9.92	0.16	1.6	9.80	0.17	1.7
2	9.88	0.14	1.4	9.77	0.18	1.9
3	9.87	0.13	1.3	9.83	0.12	1.2
4	9.78	0.14	1.4	9.75	0.14	1.5
5	9.83	0.070	0.72	9.82	0.25	2.5
6	9.84	0.16	1.6	10.0	0.24	2.4
总均值（mg/L）	9.85			9.83		
实验室内相对标准偏差（%）	0.72~1.6			1.2~2.5		
实验室间相对标准偏差（%）	0.49			0.91		
重复性限 r （mg/L）	0.38			0.53		
再现性限 R （mg/L）	0.38			0.54		

结论：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%~18%、0.53%~3.9%、0.15%~2.3%；实验室间相对标准偏差分别为4.9%~5.7%、0.69%~1.2%、0.20%~0.43%；重复性限分别为0.006 mg/L~0.007 mg/L、0.11 mg/L~0.13 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。

2.3 方法正确度数据汇总

6家实验室对不同浓度和不同类型水样（空白水样、地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水）加标回收率和标准偏差的汇总情况见附附表 62 至附表 79。

附表 62 空白水样低浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（空白水样）			低浓度（空白水样）		
	空白水样	加标测试	加标回收率 P_i (%)	空白水样	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	0.021	105	ND	0.020	100
2	ND	0.019	95.0	ND	0.017	85.0
3	ND	0.021	105	ND	0.018	90.0
4	ND	0.019	95.0	ND	0.018	90.0
5	ND	0.020	100	ND	0.019	95.0
6	ND	0.019	95.0	ND	0.018	90.0
$\bar{P}$ (%)	99.2			91.7		
S_p (%)	4.9			5.2		

附表 63 空白水样中浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（空白水样）			中浓度（空白水样）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	2.01	100	ND	1.97	98.5
2	ND	2.02	101	ND	1.98	99.0
3	ND	1.99	99.5	ND	2.01	100
4	ND	1.99	99.5	ND	1.98	99.0
5	ND	2.00	100	ND	1.98	99.0
6	ND	1.95	97.5	ND	1.98	99.0
$\bar{P}$ (%)	99.6			99.1		

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（空白水样）			中浓度（空白水样）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
$S_p/$ (%)	1.2			0.49		

附表 64 空白水样高浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（空白水样）			高浓度（空白水样）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	10.1	101	ND	9.96	99.6
2	ND	10.0	100	ND	9.93	99.3
3	ND	10.0	100	ND	9.98	99.8
4	ND	9.99	99.9	ND	9.98	99.8
5	ND	9.99	99.9	ND	9.97	99.7
6	ND	10.0	100	ND	9.98	99.8
$\bar{P}$ (%)	100			99.7		
$S_p/$ (%)	0.45			0.20		

附表 65 地表水低浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（地表水）			低浓度（地表水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	0.017	85.0	ND	0.015	75.0
2	ND	0.017	85.0	ND	0.016	80.0
3	ND	0.016	80.0	ND	0.017	85.0
4	ND	0.016	80.0	ND	0.014	70.0
5	ND	0.018	90.0	ND	0.015	75.0
6	ND	0.016	80.0	ND	0.015	75.0
$\bar{P}$ (%)	83.3			76.7		
$S_p/$ (%)	4.1			5.2		

附表 66 地表水中浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（地表水）			中浓度（地表水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（地表水）			中浓度（地表水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	2.02	101	ND	1.97	98.5
2	ND	2.00	100	ND	1.98	99.0
3	ND	1.94	97.0	ND	2.05	102
4	ND	2.03	101	ND	1.96	98.0
5	ND	2.01	100	ND	1.95	97.5
6	ND	2.00	100	ND	2.01	100
$\bar{P}$ (%)	99.8			99.2		
S_p (%)	1.5			1.6		

附表 67 地表水高浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（地表水）			高浓度（地表水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	9.89	98.9	ND	9.79	97.9
2	ND	9.79	97.9	ND	9.82	98.2
3	ND	9.79	97.9	ND	9.80	98.0
4	ND	9.76	97.6	ND	9.80	98.0
5	ND	9.91	99.1	ND	9.83	98.3
6	ND	9.80	98.0	ND	10.2	102
$\bar{P}$ (%)	98.2			98.7		
S_p (%)	0.61			1.8		

附表 68 地下水低浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（地下水）			低浓度（地下水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	0.022	110	ND	0.018	90.0
2	ND	0.021	105	ND	0.019	95.0
3	ND	0.022	110	ND	0.017	85.0
4	ND	0.023	115	ND	0.017	85.0
5	ND	0.023	115	ND	0.016	80.0
6	ND	0.022	110	ND	0.022	110
$\bar{P}$ (%)	111			90.8		
S_p (%)	3.8			11		

附表 69 地下水中浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（地下水）			中浓度（地下水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	2.02	101	ND	2.04	102
2	ND	2.06	103	ND	2.03	101
3	ND	2.03	101	ND	2.00	100
4	ND	2.08	104	ND	2.07	103
5	ND	2.04	102	ND	2.07	103
6	ND	2.03	101	ND	2.01	100
$\bar{P}$ (%)	102			102		
$S_{\bar{P}}$ (%)	1.3			1.5		

附表 70 地下水高浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（地下水）			高浓度（地下水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	9.90	99.0	ND	9.88	98.8
2	ND	9.89	98.9	ND	9.90	99.0
3	ND	9.78	97.8	ND	9.97	99.7
4	ND	9.93	99.3	ND	9.75	97.5
5	ND	9.86	98.6	ND	9.87	98.7
6	ND	10.2	102	ND	9.96	99.6
$\bar{P}$ (%)	99.3			98.9		
$S_{\bar{P}}$ (%)	1.4			0.79		

附表 71 生活污水低浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（生活污水）			低浓度（生活污水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	0.017	85.0	ND	0.018	90.0
2	ND	0.017	85.0	ND	0.016	80.0
3	ND	0.021	105	ND	0.015	75.0
4	ND	0.017	85.0	ND	0.015	75.0
5	ND	0.018	90.0	ND	0.015	75.0

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（生活污水）			低浓度（生活污水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
6	ND	0.018	90.0	ND	0.016	80.0
$\bar{P}$ (%)	90.0			79.2		
S_p (%)	7.8			5.9		

附表 72 生活污水中浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（生活污水）			中浓度（生活污水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	1.98	99.0	ND	1.94	97.0
2	ND	1.99	99.5	ND	1.97	98.5
3	ND	2.02	101	ND	1.94	97.0
4	ND	2.01	100	ND	1.92	96.0
5	ND	2.04	102	ND	1.97	98.5
6	ND	2.20	110	ND	2.06	103
$\bar{P}$ (%)	102			98.3		
S_p (%)	4.1			2.5		

附表 73 生活污水高浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（生活污水）			高浓度（生活污水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	10.1	101	ND	9.88	98.8
2	ND	9.94	99.4	ND	9.87	98.7
3	ND	9.92	99.2	ND	9.90	99.0
4	ND	10.0	100	ND	9.84	98.4
5	ND	9.97	99.7	ND	9.84	98.4
6	ND	10.4	104	ND	10.2	102
$\bar{P}$ (%)	101			99.2		
S_p (%)	1.9			1.4		

附表 74 工业废水低浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（工业废水）			低浓度（工业废水）		

	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	0.272	1.20	92.8	ND	0.017	85.0
2	0.272	1.15	87.8	ND	0.014	70.0
3	0.266	1.24	97.4	ND	0.016	80.0
4	0.273	1.20	92.7	ND	0.016	80.0
5	0.278	1.19	91.2	ND	0.017	85.0
6	0.274	1.34	107	ND	0.016	80.0
$\bar{P}$ (%)	94.8			80.0		
$S_{\bar{P}}$ (%)	6.7			5.5		

附表 75 工业废水中浓度正确度试验数据汇总结果 (单位: mg/L)

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度 (工业废水)			低浓度 (工业废水)		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	0.745	2.74	99.7	ND	1.93	96.5
2	0.765	2.64	93.7	ND	1.92	96.0
3	0.770	2.68	95.5	ND	1.91	95.5
4	0.777	2.70	96.1	ND	2.00	100
5	0.746	2.65	95.2	ND	2.02	101
6	0.768	2.87	105	ND	1.90	95.0
$\bar{P}$ (%)	97.5			97.3		
$S_{\bar{P}}$ (%)	4.2			2.5		

附表 76 工业废水高浓度正确度试验数据汇总结果 (单位: mg/L)

实验室编号	DMAC		
	高浓度 (工业废水)		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	9.77	97.7
2	ND	9.84	98.4
3	ND	9.84	98.4
4	ND	9.81	98.1
5	ND	9.89	98.9
6	ND	10.1	101
$\bar{P}$ (%)	98.8		
$S_{\bar{P}}$ (%)	1.2		

附表 77 海水低浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	低浓度（海水）			低浓度（海水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	0.016	80.0	ND	0.015	75.0
2	ND	0.019	95.0	ND	0.016	80.0
3	ND	0.020	100	ND	0.014	70.0
4	ND	0.019	95.0	ND	0.015	75.0
5	ND	0.020	100	ND	0.014	70.0
6	ND	0.021	105	ND	0.017	85.0
$\bar{P}$ (%)	95.8			75.8		
$S_{\bar{P}}$ (%)	8.6			5.9		

附表 78 海水中浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	中浓度（海水）			中浓度（海水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	1.97	98.5	ND	1.89	94.5
2	ND	1.97	98.5	ND	1.90	95.0
3	ND	1.98	99.0	ND	1.91	95.5
4	ND	1.97	98.5	ND	1.89	94.5
5	ND	1.97	98.5	ND	1.90	95.0
6	ND	1.94	97.0	ND	2.07	103
$\bar{P}$ (%)	98.3			96.3		
$S_{\bar{P}}$ (%)	0.68			3.3		

附表 79 海水高浓度正确度试验数据汇总结果（单位：mg/L）

实验室编号	DMF			DMAC		
	高浓度（海水）			高浓度（海水）		
	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)	样品	加标测试	加标回收率 P_i (%)
1	ND	9.92	99.2	ND	9.80	98.0
2	ND	9.88	98.8	ND	9.77	97.7
3	ND	9.87	98.7	ND	9.83	98.3
4	ND	9.80	98.0	ND	9.75	97.5
5	ND	9.83	98.3	ND	9.82	98.2
6	ND	9.84	98.4	ND	10.0	100

$\bar{P}$ (%)	98.6	98.3
S_p (%)	0.42	0.89

结论：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 $94.8 \pm 13\%$ 。

3 结论

3.1 方法检出限和测定下限

DMF的方法检出限为0.003 mg/L~0.005 mg/L，测定下限为0.012 mg/L~0.020 mg/L；DMAC的方法检出限为0.003 mg/L~0.005 mg/L，测定下限为0.012 mg/L~0.020 mg/L。最终确定的方法检出限和测定下限为：DMF方法检出限为0.005 mg/L，测定下限为0.020 mg/L；DMAC方法检出限为0.005 mg/L，测定下限为0.020 mg/L。

3.2 精密度

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%~18%、0.53%~3.9%、0.15%~2.3%；实验室间相对标准偏差分别为4.9%~5.7%、0.69%~1.2%、0.20%~0.43%；重复性限分别为0.006 mg/L~0.007 mg/L、0.11 mg/L~0.13 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。

附表 80 6 家实验室空白加标测定精密度数据汇总表

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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
1	DMF	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
2	DMAC	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

附表 81 6 家实验室实际样品加标测定精密度数据汇总表

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 r (mg/L)	再现性限 R (mg/L)
1	DMF	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	DMAC	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 r (mg/L)	再现性限 R (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

3.3 正确度

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 $94.8 \pm 13\%$ 。

附表 82 6 家实验室空白加标测定正确度数据汇总表

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	DMF	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
2	DMAC	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

附表 83 6 家实验室实际样品加标测定正确度数据汇总表

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_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
1	DMF	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	DMAC	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