

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 801-2016

环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法

Ambient air and waste gas-Determination of amide compounds

-Liquid chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-05-13发布

2016-08-01实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

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

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气和固定污染源废气中酰胺类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和固定污染源废气中酰胺类化合物的液相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：沈阳市环境监测中心站、陕西省环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、锦州市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心和营口市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2016 年 5 月 13 日批准。

本标准自 2016 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和固定污染源废气中酰胺类化合物的液相色谱法。

本标准适用于环境空气和固定污染源废气中甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺的测定。

当环境空气采样体积为 30 L (标准状态), 吸收液体积为 10 ml 时, 本方法甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺的检出限分别为 0.03 mg/m³、0.02 mg/m³、0.03 mg/m³ 和 0.02 mg/m³, 测定下限分别为 0.12 mg/m³、0.08 mg/m³、0.12 mg/m³ 和 0.08 mg/m³。当固定污染源废气采样体积为 30 L (标准状态), 吸收液体积为 50 ml 时, 本方法甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺的检出限分别为 0.2 mg/m³、0.1 mg/m³、0.2 mg/m³ 和 0.1 mg/m³, 测定下限分别为 0.8 mg/m³、0.4 mg/m³、0.8 mg/m³ 和 0.4 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件, 其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

环境空气和固定污染源废气中的酰胺类化合物经水吸收后, 用配备紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测, 以保留时间定性, 外标法定量。

4 干扰和消除

在本方法规定的条件下, 其它有机物可能会产生干扰, 可采用不同辅助波长下的吸光度比值、紫外光谱图或质谱图定性。根据干扰物的性质, 采用合适的方法去除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水为新制备的不含有机物的水。

5.1 乙腈 (CH₃CN): HPLC 级。

5.2 甲酰胺 (CH₃NO): 纯度 ≥ 99.0%。

5.3 N,N-二甲基甲酰胺 (C₃H₇NO): 纯度 ≥ 99.0%。

5.4 N,N-二甲基乙酰胺 (C₄H₉NO): 纯度 ≥ 99.0%。

5.5 丙烯酰胺 (C₃H₅NO): 纯度 ≥ 99.0%。

5.6 酰胺类化合物标准贮备液

准确称取 0.100 g (精确至 ± 0.0001 g) 甲酰胺 (5.2)、0.050 g (精确至 ± 0.0001 g) N,N-二甲基甲酰胺 (5.3)、0.100 g (精确至 ± 0.0001 g) N,N-二甲基乙酰胺 (5.4) 和 0.050 g (精确至 ± 0.0001 g) 丙烯酰胺 (5.5), 用水溶解后全量转入 100 ml 容量瓶中, 用水稀释定容至标线,

摇匀。配制成甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺浓度分别为 1000 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L 和 500 mg/L 的酰胺类化合物混合标准贮备液，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存三个月，使用时应恢复至室温并摇匀。亦可购买市售有证标准物质，其保存条件参照产品说明。

5.7 酰胺类化合物标准使用液

准确移取 5.00 ml 酰胺类化合物标准贮备液（5.6）于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀。配制成甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺浓度分别为 50.0 mg/L、25.0 mg/L、50.0 mg/L 和 25.0 mg/L 的酰胺类化合物混合标准使用液。转入棕色玻璃试剂瓶中，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 6 d。使用时应恢复至室温，并摇匀。

6 仪器和设备

6.1 液相色谱仪：配备紫外检测器或二极管阵列检测器。

6.2 色谱柱：填料为硅胶键合 C₁₈，侧链为二异丁基，粒径 5 μm，内径 4.6 mm，柱长 150 mm，或其它等效色谱柱。

6.3 大气采样器：流量 0.1 L/min~2.0 L/min，精度为 0.1 L/min。

6.4 烟气采样器：流量 0.1 L/min~2.0 L/min，精度为 0.1 L/min。烟枪具备加热和保温功能。温度计精确度应不低于 2.5%，最小分度值应不大于 2℃，采样枪加热温度不低于 120℃。

6.5 棕色多孔玻板吸收管：符合 HJ/T 194 的要求。

6.6 棕色多孔玻板吸收瓶：符合 GB/T 16157 的要求。

6.7 天平：精度为 0.0001 g。

6.8 水相针式滤器：13 mm×0.22 μm。

6.9 冷藏箱：方便转移，密封性良好，可保持内部控温 4℃ 以下。

6.10 聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

采样前，应对采样器进行气密性检查和流量校准，并打开抽气泵以 1.0 L/min 流量抽气约 5 分钟，置换采样系统的空气。

7.1.1 环境空气样品

环境空气的采样应符合 HJ/T 194 中的相关规定。采样时，将装有 10.0 ml 实验用水的多孔玻板吸收管（6.5），用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管（6.10）连接至大气采样器（6.3），以 0.5 L/min 流量采集环境空气样品 60 min，同时记录采样点的温度和大气压等参数。

7.1.2 固定污染源废气样品

固定污染源废气的采样应符合 GB/T 16157 中的相关规定。采样时，将装有 50.0 ml 实验用水的多孔玻板吸收瓶（6.6），用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管（6.10）

连接至烟气采样器（6.4），将采样枪加热至 120 °C 以上，以 1.0 L/min 流量采集固定污染源废气样品 30 min。可根据实际浓度，适当延长或缩短采样时间，记录采样温度和压力等参数。

注 1：当采样气体的温度较高时，可用冰水浴冷却多孔玻板吸收瓶（6.6）。

7.1.3 全程序空白样品

每次采样时应至少带一个全程序空白样品。将同批次内装 10.0 ml 实验用水的多孔玻板吸收管（6.5）或同批次内装 50.0 ml 实验用水的多孔玻板吸收瓶（6.6）带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，1 分钟后封闭。按照与样品的运输与保存（7.2）相同条件带回实验室。

7.2 样品的运输与保存

样品采集后，用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管（6.10）封闭多孔玻板吸收管（6.5）或多孔玻板吸收瓶（6.6）的进气口和出气口，直立置于冷藏箱（6.9）内运输和保存。若不能及时测定，样品应于 4°C 以下冷藏、避光和密封保存，5 d 内完成分析测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 环境空气样品

将环境空气样品吸收液（7.1.1 所采集的吸收液）全量转入 10 ml 比色管中，用水定容至 10 ml 标线，摇匀。用 0.22 μm 水相针式滤器（6.8）过滤，弃去 2 ml 初始液，收集滤液至 2 ml 棕色样品瓶中，待测。

7.3.2 固定污染源废气样品

将固定污染源废气样品吸收液（7.1.2 所采集的吸收液）全量转入 50 ml 比色管中，用水定容至 50 ml 标线，摇匀。用 0.22 μm 水相针式滤器（6.8）过滤，弃去 2 ml 初始液，收集滤液至 2 ml 棕色样品瓶中，待测。

7.3.3 全程序空白样品

将全程序空白样品（7.1.3）按照与环境空气样品试样的制备（7.3.1）或固定污染源废气样品试样的制备（7.3.2）相同步骤制备全程序空白试样。

7.3.4 实验室空白样品

以同批次和相同体积的实验用水代替样品，按照与环境空气样品试样的制备（7.3.1）或固定污染源废气样品试样的制备（7.3.2）相同步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 液相色谱参考条件

柱温：30°C；

流动相：水:乙腈=97:3（v/v）；

检测波长：198 nm；

辅助波长：195nm、205nm；

进样量：5.0 μl；

流速：0.5 ml/min。

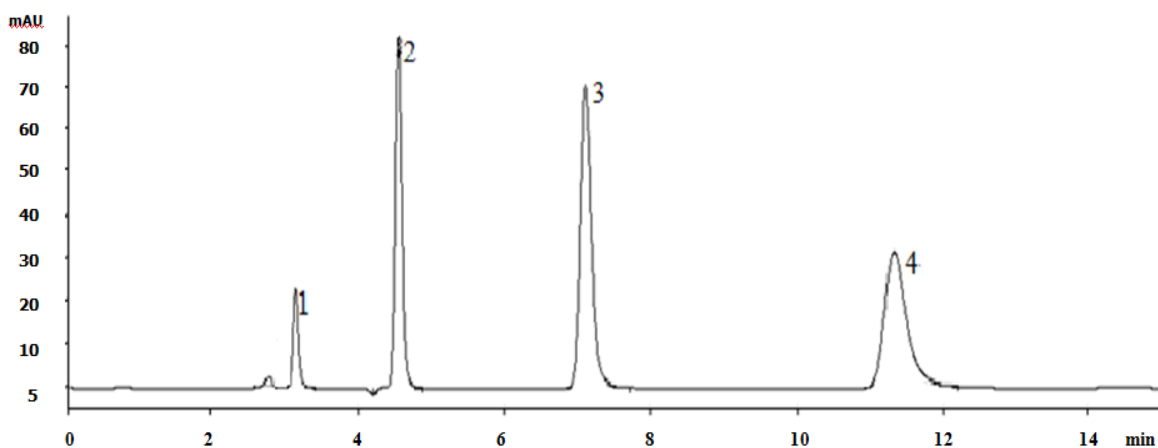
8.2 标准曲线的绘制

分别移取 0.50 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml、50.00 ml 酰胺类化合物标准使用液（5.7）

置于一组 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，该标准系列目标化合物的浓度见表 1。由低浓度到高浓度依次移取 5.0 μl 注入液相色谱仪，按照液相色谱参考条件（8.1）进行分析测定。以标准系列溶液中目标化合物的浓度（mg/L）为横坐标，以峰高或峰面积为纵坐标，建立酰胺类化合物标准曲线。在本标准规定的液相色谱条件下，酰胺类化合物的标准色谱图见图 1。

表 1 酰胺类化合物标准系列浓度

序号	标准系列浓度 (mg/L)			
	甲酰胺	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-二甲基乙酰胺	丙烯酰胺
1	0.50	0.25	0.50	0.25
2	5.00	2.50	5.00	2.50
3	10.0	5.00	10.0	5.00
4	20.0	10.0	20.0	10.0
5	50.0	25.0	50.0	25.0



1—甲酰胺；2—丙烯酰胺；3—N,N-二甲基甲酰胺；4—N,N-二甲基乙酰胺

图 1 酰胺类化合物的标准色谱图

8.3 试样的测定

取 5.0 μl 试样（7.3）注入液相色谱仪，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（8.1）和步骤（8.2）进行测定，记录色谱峰的保留时间和色谱峰高（或峰面积）。以酰胺类化合物标准色谱图的保留时间定性，用外标法定量计算样品中的酰胺类化合物浓度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气和废气中酰胺类化合物的浓度 (mg/m^3) 按照公式 (1) 进行计算:

$$C = \frac{V_1 \times C_1}{V_s} \quad (1)$$

式中: C —环境空气或废气中酰胺类化合物的浓度, mg/m^3 ;

C_1 —由标准曲线计算所得酰胺类化合物的浓度, mg/L ;

V_1 —吸收液体积, ml ;

V_s —标准状态 (101.325 kPa, 273.2 K) 下的采样体积, L。

9.2 结果表示

对于环境空气, 当测定结果小于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 保留至小数点后两位; 当测定结果大于或等于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 保留三位有效数字。

对于固定污染源废气, 当测定结果小于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 保留至小数点后一位; 当测定结果大于或等于 $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对含有甲酰胺 (0.50 mg/L 、2.0 mg/L 和 10 mg/L)、N,N-二甲基甲酰胺 (0.50 mg/L 、2.0 mg/L 和 10 mg/L)、N,N-二甲基乙酰胺 (0.50 mg/L 、2.0 mg/L 和 10 mg/L)、丙烯酰胺 (0.25 mg/L 、1.0 mg/L 和 5.0 mg/L) 的酰胺类化合物混合标准溶液统一空白加标样品进行了 6 次重复测定。

甲酰胺实验室内相对标准偏差分别为 3.4%~10%、2.1%~6.7%、0.7%~4.9%, 实验室间相对标准偏差分别为 3.1%、2.4%、3.0%, 重复性限分别为 0.04 mg/m^3 、0.09 mg/m^3 、0.28 mg/m^3 , 再现性限分别为 0.04 mg/m^3 、0.10 mg/m^3 、0.39 mg/m^3 。

N,N-二甲基甲酰胺实验室内相对标准偏差分别为 3.5%~6.5%、3.3%~5.7%、3.2%~5.6%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.7%、4.2%、3.1%, 重复性限分别为 0.03 mg/m^3 、0.09 mg/m^3 、0.39 mg/m^3 , 再现性限分别为 0.04 mg/m^3 、0.11 mg/m^3 、0.46 mg/m^3 。

N,N-二甲基乙酰胺实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~8.1%、3.5%~6.3%、3.4%~6.1%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.6%、4.6%、2.8%, 重复性限分别为 0.03 mg/m^3 、0.10 mg/m^3 、0.43 mg/m^3 , 再现性限分别为 0.04 mg/m^3 、0.13 mg/m^3 、0.47 mg/m^3 。

丙烯酰胺实验室内相对标准偏差分别为 3.6%~10%、3.3%~7.0%、2.7%~4.4%, 实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、4.1%、2.5%, 重复性限分别为 0.02 mg/m^3 、0.05 mg/m^3 、0.16 mg/m^3 , 再现性限分别为 0.02 mg/m^3 、0.06 mg/m^3 、0.19 mg/m^3 。

10.2 准确度

6 家实验室分别对甲酰胺 (加标量为 5.0 μg 、50 μg 和 250 μg)、N,N-二甲基甲酰胺 (加标量为 5.0 μg 、50 μg 和 200 μg)、N,N-二甲基乙酰胺 (加标量为 5.0 μg 、50 μg 和 200 μg) 和丙烯酰胺 (加标量为 2.5 μg 、25 μg 和 100 μg) 的统一空白加标样品进行了 6 次重复测定。

甲酰胺加标回收率分别为 101%~111%、97.6%~105%、98.1%~102%, 加标回收率最终值分别为 107% \pm 6.4%、102% \pm 5.2%、100% \pm 3.2%。

N,N-二甲基甲酰胺加标回收率分别为 94.7%~109%、95.7%~102%、97.7%~102%，加标回收率最终值分别为 103%±9.6%、97.6%±4.6%、100%±4.4%。

N,N-二甲基乙酰胺加标回收率分别为 94.6%~108%、94.7%~102%、97.0%~103%，加标回收率最终值分别为 104%±9.6%、97.7%±6.0%、99.0%±6.0%。

丙烯酰胺加标回收率分别为 94.4%~107%、97.3%~103%、98.5%~103%，加标回收率最终值分别为 103%±9.0%、101%±4.6%、101%±5.0%。

精密度和准确度汇总数据见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。

11.2 空白分析

每次分析至少做一个实验室空白和一个全程序空白，以检查可能存在的干扰，目标化合物的测定值不得高于方法的检出限。

11.3 校准

11.3.1 初始校准

初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时，须重新绘制标准曲线，进行初始校准。

11.3.2 连续校准

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须用标准曲线的中间浓度点进行 1 次连续校准。连续校准的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，或重新绘制标准曲线。按照公式（2）计算 C_c 与校准点 C_i 的相对误差（ D ）：

$$D = \frac{C_c - C_i}{C_i} \times 100 \% \quad (2)$$

式中：

D —— C_c 与校准点 C_i 的相对误差，%；

C_i —— 校准点的质量浓度；

C_c —— 测定该校准点的质量浓度。

12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应分类收集，置于密闭容器中集中保存，粘贴明显标识，委托具有资质的单位处置。

附录 A

(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总表

6家实验室分别对三种不同浓度的统一空白加标样品进行了测定。精密度和准确度汇总数据见附表 A.1 和附表 A.2。

附表 A.1 方法的精密度汇总表

名称	CAS 号	酰胺类化合物 标准溶液浓度 (mg/L)	相当于空气 样品的浓度 (mg/m ³)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间 相对标准 偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
甲酰胺	75-12-7	0.50	0.17	3.4~10	3.1	0.04	0.04
		2.0	0.67	2.1~6.7	2.4	0.09	0.10
		10	3.33	0.7~4.9	3.0	0.28	0.39
N,N-二甲 基甲酰胺	68-12-2	0.50	0.17	3.5~6.5	4.7	0.03	0.04
		2.0	0.67	3.3~5.7	4.2	0.09	0.11
		10	3.33	3.2~5.6	3.1	0.39	0.46
N,N-二甲 基乙酰胺	127-19-5	0.50	0.17	4.0~8.1	4.6	0.03	0.04
		2.0	0.67	3.5~6.3	4.6	0.10	0.13
		10	3.33	3.4~6.1	2.8	0.43	0.47
丙烯酰胺	79-06-1	0.25	0.08	3.6~10	4.3	0.02	0.02
		1.0	0.33	3.3~7.0	4.1	0.05	0.06
		5.0	1.67	2.7~4.4	2.5	0.16	0.19

附表 A.2 方法的准确度汇总表

名称	CAS 号	标准物质加标 量 (μg)	相当于空气样品的浓 度 (mg/m ³)	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} + 2S_{\bar{P}}$ (%)
甲酰胺	75-12-7	5.0	0.17	101~111	107±6.4
		50	1.67	97.6~105	102±5.2
		250	8.33	98.1~102	100±3.2
N,N-二甲基甲 酰胺	68-12-2	5.0	0.17	94.7~109	103±9.6
		50	1.67	95.7~102	97.6±4.6
		200	6.67	97.7~102	100±4.4
N,N-二甲基乙 酰胺	127-19-5	5.0	0.17	94.6~108	104±9.6
		50	1.67	94.7~102	97.7±6.0
		200	6.67	97.0~103	99.0±6.0
丙烯酰胺	79-06-1	2.5	0.08	94.4~107	103±9.0
		25	0.83	97.3~103	101±4.6
		100	3.33	98.5~103	101±5.0