

液相色谱法测定环境空气和废气酰胺类化合物

陈卿卿, 陈青青

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 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。

关键词: 酰胺类; 环境; 液相色谱法

1 检测方法

依据国家标准: 环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法 (HJ 801-2016)。

2 试剂和材料

2.1 乙腈 (CH_3CN): 液相色谱纯。

2.2 甲酰胺 (CH_3NO): 纯度 $\geq 99.0\%$

2.3 N,N-二甲基甲酰胺 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$): 纯度 $\geq 99.0\%$

2.4 N,N-二甲基乙酰胺 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$): 纯度 $\geq 99.0\%$

2.5 丙烯酰胺 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$): 纯度 $\geq 99.0\%$

2.6 水: 纯净水。

3 仪器和装置

3.1 高效液相色谱仪: 福立 LC5090 高效液相色谱仪, 配备 LC5090 在线脱气机、LC5090 二元高压输液泵、LC5090 自动进样器、LC5090 柱温箱、LC5090 双波长-紫外检测器。

3.2 色谱柱: Sunniest C18 色谱柱, 4.60 mm * 150 mm, 粒径为 5.0 μm 。

3.3 大气采样器: 流量 0.1L/min-2.0L/min, 精度为 0.1L/min

3.4 棕色多孔波板吸收管: 符合 HJ/T 194 的要求。

3.5 天平: 精度为 0.0001g。

3.6 一次性注射器。

3.7 针头过滤器: 0.45 μm 有机滤膜。

3.8 抽滤瓶。

3.9 真空泵。

3.10 微孔滤膜 0.45 μm 。

4 实验

4.1 标准系列配置

4.1.1 酰胺类化合物标准贮备液：准确称取 0.0350 g(精确至 ± 0.0001 g)甲酰胺 (2.2)、0.0136 g(精确至 ± 0.0001 g)N,N-二甲基甲酰胺 (2.3)、0.0308 g(精确至 ± 0.0001 g)N,N-二甲基乙酰胺 (2.4)和 0.0154 g (精确至 ± 0.0001 g) 丙烯酰胺 (2.5)，用水溶解后，全量转入 10mL 容量瓶中，用水稀释定容至刻度线，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 3500mg/L、1360mg/L、3080mg/L 和 1540mg/L 的酰胺类化合物混合标准储备液，于 4°C 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。

4.1.2 酰胺类化合物标准使用液

4.1.2.1 一级标准溶液

准确移取标准储备液 (4.1.1) 200 μL 至 10 mL 容量瓶中，加水定容至刻度，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 70.0 mg/L、27.2 mg/L、61.6 mg/L 和 30.8 mg/L 的酰胺类化合物混合标准溶液。

4.1.2.2 二级标准溶液

准确移取一级标准溶液 (4.1.2.1) 4 mL 至 10mL 容量瓶中，加水定容至刻度，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 28.0mg/L、10.88mg/L、24.64mg/L 和 12.32mg/L 的酰胺类化合物混合标准溶液。

4.1.2.3 三级标准溶液

准确移取二级标准溶液 (4.1.2.2) 5 mL 至 10mL 容量瓶中，加水定容至刻度，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 14.0mg/L、5.44mg/L、12.32mg/L 和 6.16mg/L 的酰胺类化合物混合标准溶液。

4.1.2.4 四级标准溶液

准确移取三级标准溶液 (4.1.2.3) 5 mL 至 10mL 容量瓶中，加水定容至刻度，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 7.0mg/L、2.72mg/L、6.16mg/L 和 3.08mg/L 的酰胺类化合物混合标准溶液。

4.1.2.5 五级标准溶液

准确移取四级标准溶液 (4.1.2.4) 1 mL 至 10mL 容量瓶中，加水定容至刻度，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 0.7mg/L、0.272mg/L、0.616mg/L 和 0.308mg/L 的酰胺类化合物混合标准溶液。

4.1.2.6 六级标准溶液

准确移取五级标准溶液（4.1.2.5）5 mL 至 10mL 容量瓶中，加水定容至刻度，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 0.35mg/L、0.136mg/L、0.308mg/L 和 0.154mg/L 的酰胺类化合物混合标准溶液。

4.2 样品制备（参考 HJ 801-2016 中样品处理方法）

4.2.1 样品的采集：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 10.0mL 实验用水的多孔玻板吸收管（3.4），用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管连接至大气采样器（3.3），以 0.5L/min 流速采集环境空气样品 60 min,同时记录采样点的温度和大气压力等参数。

4.2.2 样品的制备：将空气样品吸收液（4.2.1 所采集的吸收液）全部转入 10mL 容量瓶中，用水定容至 50mL 刻度线，摇匀。用 0.22um 水系针式滤膜过滤，弃去 2mL 初始液，收集滤液至 2mL 棕色样品瓶中，待测。

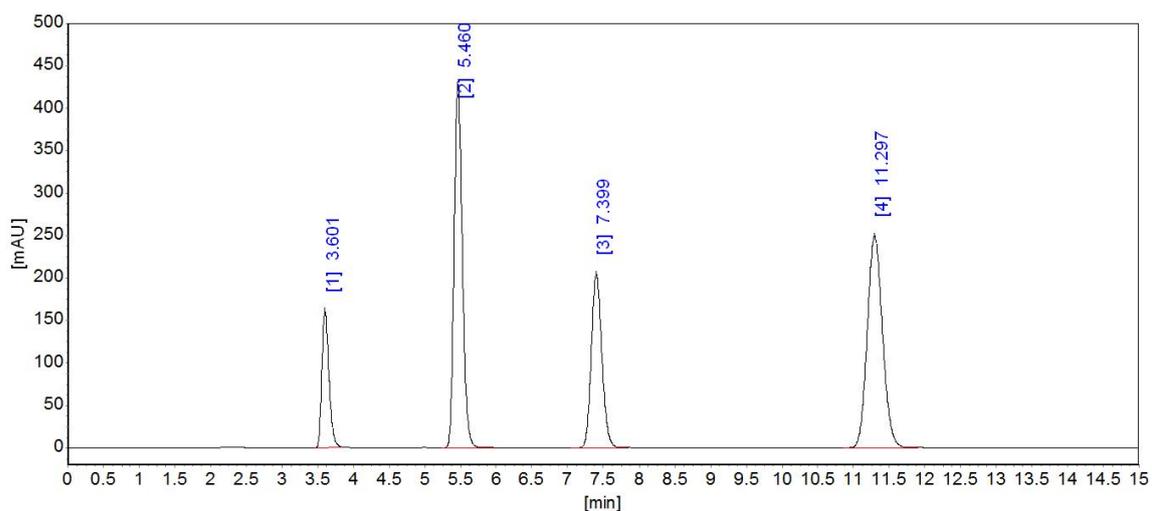
4.2.3 加标样品制备：分别准确移取标准贮备液（4.1.1）1uL、10uL、50uL 于多孔玻板吸收管（3.4）中，然后按照 5.2.1 和 5.2.2 步骤制备加标样品，分别得到加标浓度为（以甲酰胺计）0.175mg/m³、1.75mg/m³、8.75mg/m³ 三个浓度的混合加标样品。

4.3 仪器条件

- a) 色谱柱：Sunniest C18，柱长 150 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μm；
- b) 流动相：水：乙腈=97：3；
- c) 流速：0.5 mL/min；
- d) 检测器：198nm；
- e) 柱温：30 °C；
- g) 进样量：5 μL。

4.4 分析结果

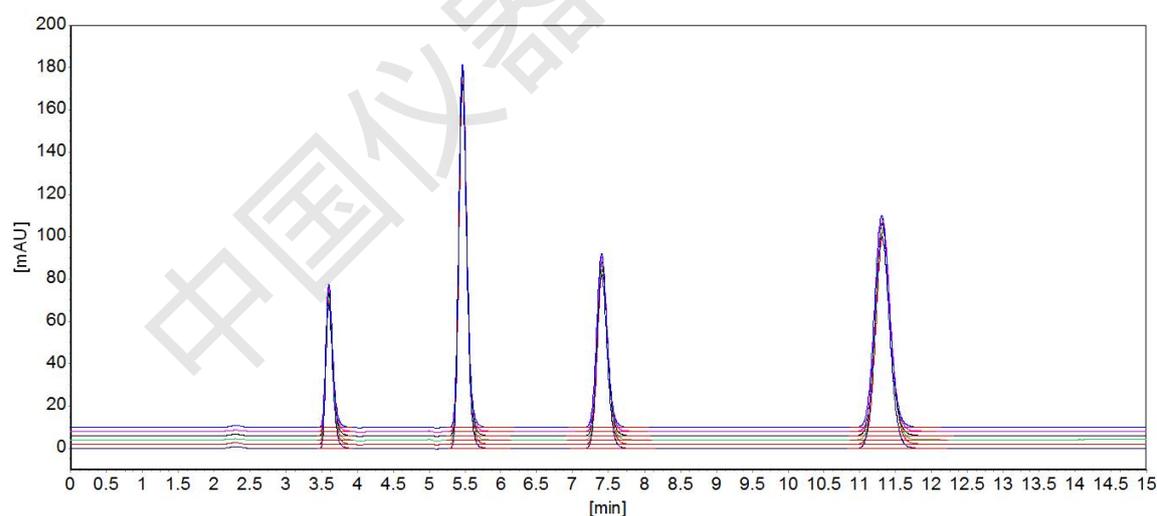
4.4.1 酰胺类标准溶液典型谱图及结果（一级标准溶液）



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

序号	组分名	保留时间/min	峰面积/(uAU*S)	峰高/uAU	拖尾因子	理论塔板数
1	甲酰胺	3.601	1114249.4	160893.9	1.293	6385
2	丙烯酰胺	5.460	3451920.3	428100.7	1.203	10855
3	N,N-二甲基甲酰胺	7.399	2109338.8	204971.7	1.141	12132
4	N,N-二甲基乙酰胺	11.297	3707807.4	249570.8	1.110	13435

4.4.2 酰胺类标准溶液六针重复性谱图及结果（二级标准溶液）



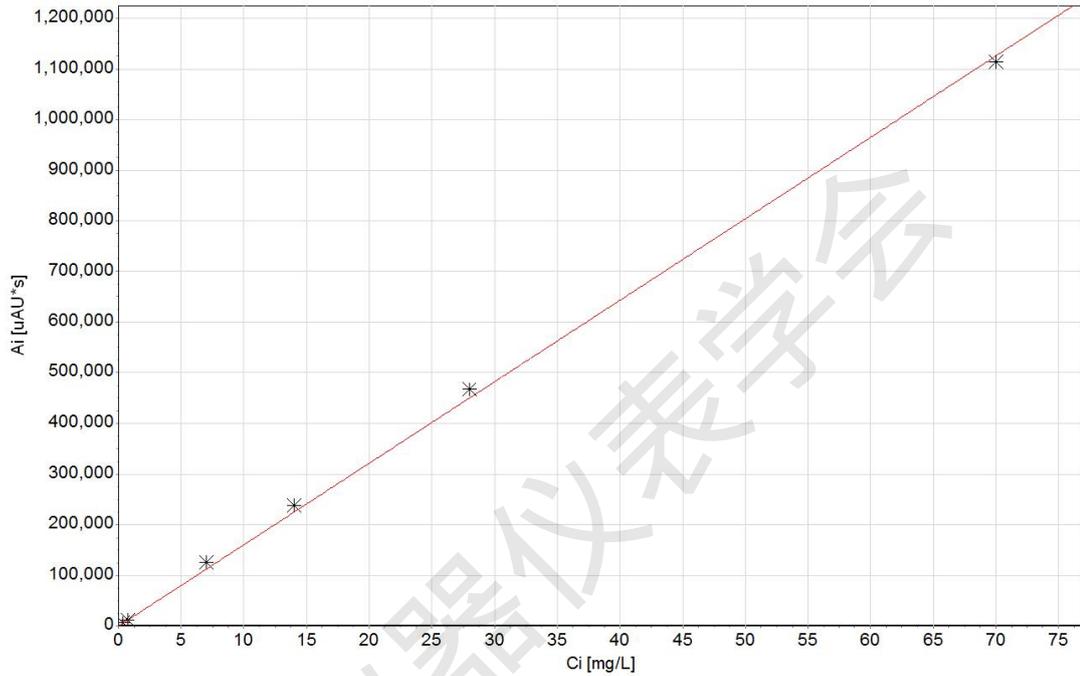
	组分名	保留时间平	保留时间	面积平均	面积	峰高平均	峰高
1	甲酰胺	3.600	0.021	466912.3	0.213	67983.0	0.159
2	丙烯酰胺	5.461	0.032	1386725.2	0.211	172003.0	0.177
3	N,N-二甲基	7.406	0.051	848548.5	0.144	82182.4	0.160
4	N,N-二甲基	11.316	0.071	1489135.5	0.172	100197.7	0.143

4.4.3 标准曲线

标准曲线的绘制: 分别进样浓度(以甲酰胺计)为 0.35 mg/L、0.7 mg/L、7.0 mg/L、14.0 mg/L、28.0 mg/L、70.0mg/L 的标准系列溶液各 5 μ L, 进行 HPLC 分析。然后以峰面积为纵坐标, 以目标物的含量为横坐标, 绘制标准曲线。

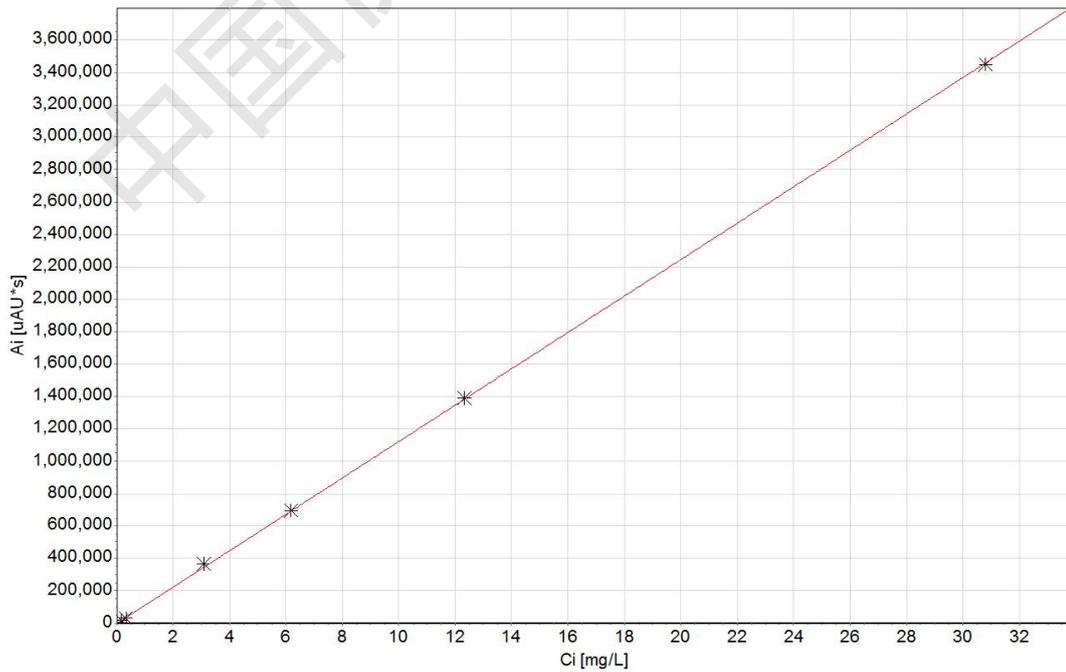
组分[甲酰胺]: 曲线方程: $C_i = 6.21755E-005 * A_i$

校正因子: $f_0=0, f_1=6.21755E-005$ 相关系数: $r^2 = 0.99921$



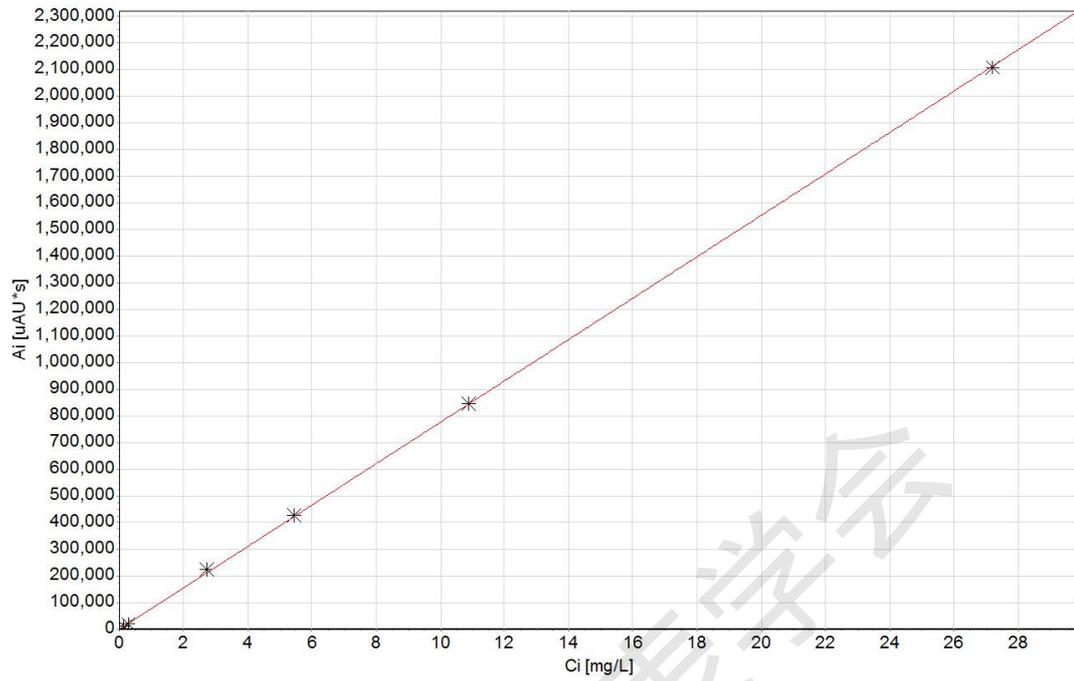
组分[丙烯酰胺]: 曲线方程: $C_i = 8.90724E-006 * A_i$

校正因子: $f_0=0, f_1=8.90724E-006$ 相关系数: $r^2 = 0.99994$



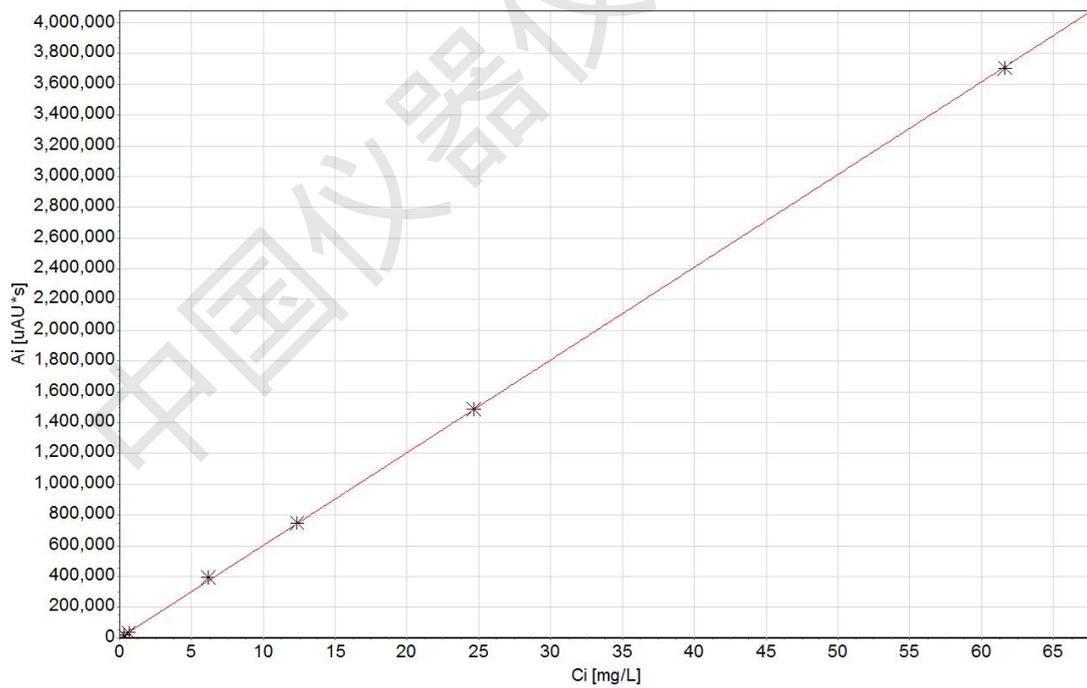
组分[N,N-二甲基甲酰胺]: 曲线方程: $C_i = 1.28736E-005 * A_i$

校正因子: $f_0=0$, $f_1=1.28736E-005$ 相关系数: $r^2 = 0.99994$



组分[N,N-二甲基乙酰胺]: 曲线方程: $C_i = 1.65879E-005 * A_i$

校正因子: $f_0=0$, $f_1=1.65879E-005$ 相关系数: $r^2 = 0.99994$



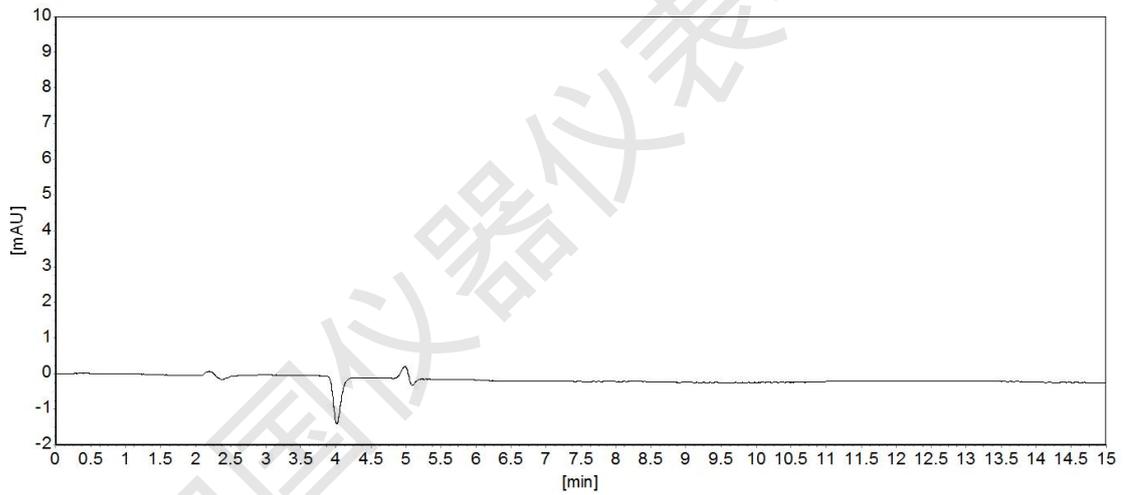
4.4.4 检出限

峰序	平行测定	1/ mg/L	2/ mg/L	3/ mg/L	4/ mg/L	5/ mg/L	6/ mg/L	7/ mg/L	方法检出限/ mg/m ³	标准要求 检出限/ mg/m ³
1	甲酰胺	0.7306	0.7332	0.7303	0.7292	0.7353	0.7305	0.7467	0.0064	0.03
2	丙烯酰胺	0.3071	0.3092	0.3076	0.3062	0.3068	0.3078	0.3079	0.0010	0.02
3	N,N-二甲基甲	0.2693	0.2865	0.2667	0.2725	0.2704	0.277	0.2748	0.0068	0.02
4	N,N-二甲基乙	0.6095	0.6034	0.6125	0.6129	0.6126	0.6178	0.6130	0.0046	0.03

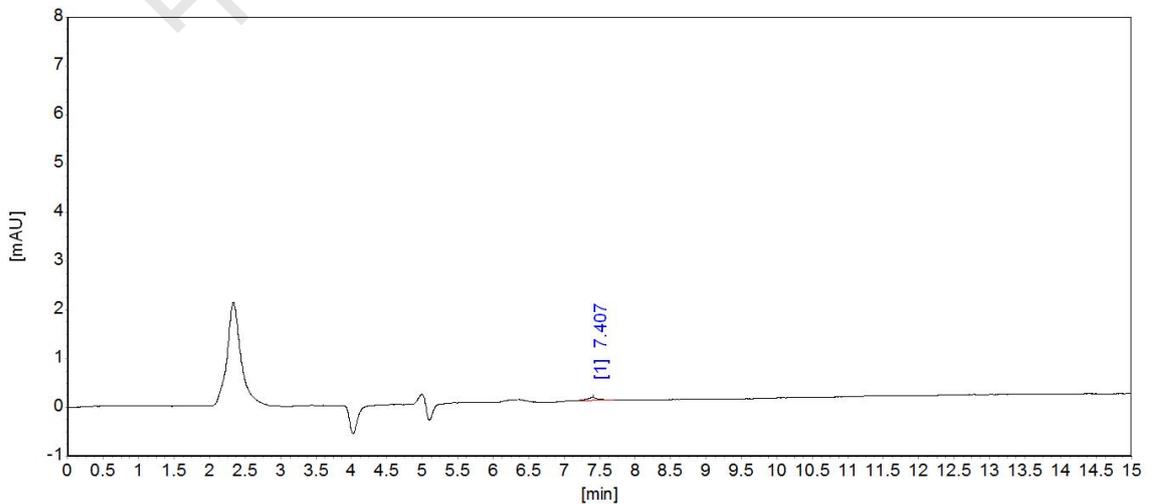
注：检出限按空气采样体积为 30 L（标准状态下），定容体积为 10 mL 计。

4.4.5 样品典型谱图及结果

4.4.5.1 空白谱图

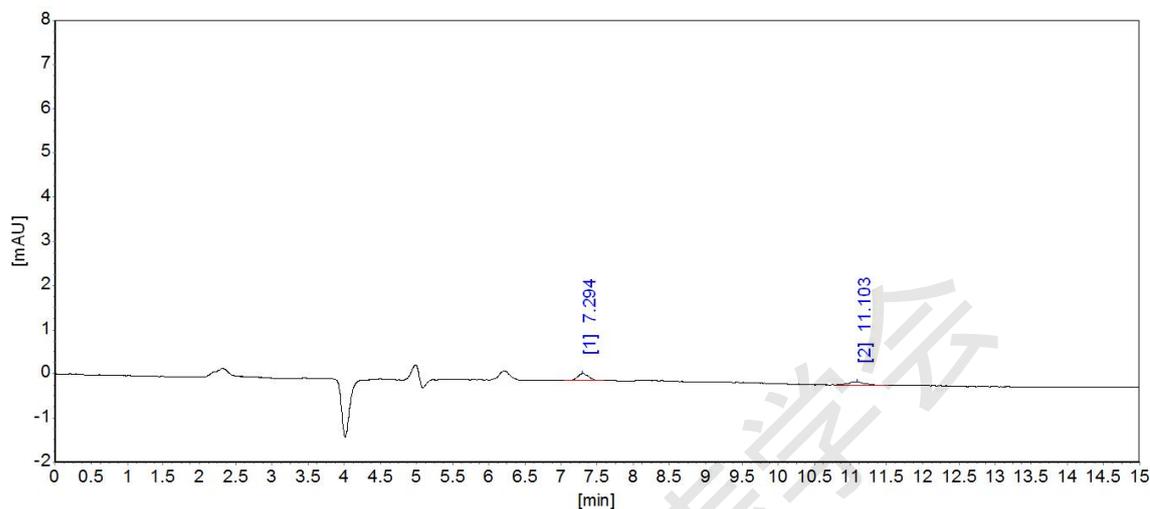


4.4.5.2 样品 1 典型谱图及 2 次测定结果



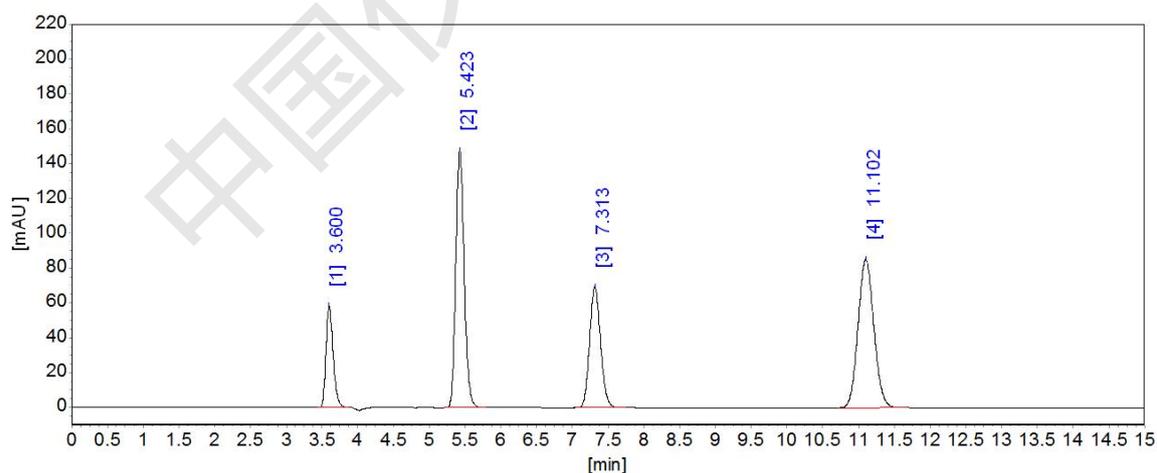
组分名	保留时间/min	峰面积/uAU*S	含量/(mg/m ³)	平均含量/(mg/m ³)
N,N-二甲基甲酰胺	7.407	582.7	0.0025	0.0024
	7.397	517.8	0.0022	

4.4.5.3 样品 2 典型谱图及 2 次测定结果



峰序	组分名	保留时间/min	峰面积/uAU*S	含量/(mg/m ³)	平均含量/(mg/m ³)
1	N,N-二甲基甲酰胺	7.296	1647.6	0.0071	0.0074
		7.294	1802.6	0.0077	
2	N,N-二甲基乙酰胺	11.091	719.3	0.0040	0.0046
		11.103	958.3	0.0053	

4.4.6 样品 1 加标典型谱图及回收率



组分名称	样品中酰胺类物质含量 (mg/m ³)	加标浓度 (mg/m ³)	测量值 (mg/m ³)	加标回收率 (%)	平均加标回收率范围 (%)
甲酰胺	未检出	0.175	0.1587	90.69	90.69-96.06
			0.1612	92.11	
			0.1681	96.06	

			1.6817	96.10	
		1.75	1.7421	99.55	96.10-102.01
			1.7852	102.01	
			8.8765	101.45	
		8.75	8.4093	96.11	96.11-101.45
			8.4548	96.63	
			0.0683	88.70	
		0.077	0.0709	92.08	88.70-92.73
			0.0714	92.73	
			0.7188	93.35	
丙烯酰胺	未检出	0.77	0.7430	96.49	93.35-98.25
			0.7565	98.25	
			3.8066	98.87	
		3.85	3.6248	94.15	94.15-98.87
			3.6464	94.71	
			0.0612	86.47	
		0.068	0.0652	92.35	86.47-92.35
			0.0646	91.47	
			0.6308	92.41	
N,N-二甲基甲酰胺	0.0024	0.68	0.6513	95.42	92.41-97.00
			0.6620	97.00	
			3.3235	97.68	
		3.4	3.1664	93.06	93.06-97.68
			3.1856	93.62	
			0.1352	87.79	
		0.154	0.1407	91.36	87.79-91.36
			0.1388	90.13	
			1.4358	93.23	
N,N-二甲基乙酰胺	未检出	1.54	1.4802	96.12	93.23-97.79
			1.5059	97.79	
			7.5680	98.29	
		7.70	7.2179	93.74	93.74-98.29
			7.2601	94.29	

5 实验结果

方法验证结论：酰胺类化合物的精密度、线性相关系数、检出限、回收率结果汇总如下：

方法验证汇总表

化合物	保留时间	峰面积	标准曲线线性	检出限	加标回收率范
	RSD (min)	RSD (%)	相关系数	(mg/m ³)	围 (%)
甲酰胺	3.601	0.21	0.999	0.0064	90.69~102.01
丙烯酰胺	5.460	0.21	0.999	0.0010	88.70~98.87
N,N-二甲基甲酰胺	7.399	0.14	0.999	0.0068	86.47~97.68
N,N-二甲基乙酰胺	11.297	0.17	0.999	0.0046	87.79~98.29

由以上实验结果可知，采用福立 LC5090 测定环境空气和废气中的酰胺类化合物，方法稳定可靠，目标物线性范围良好，灵敏度较高，有很好的重现性，能够对样品进行准确定量。