

附件 9

《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》标准编制组

二〇一五年四月

项目名称：环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法

项目统一编号：2012-53

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：于勇 雷晶 张朔

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	酰胺类化合物的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	8
3.3	与本标准方法的关系.....	9
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准制订的基本原则.....	9
4.2	标准制订的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	11
5.1	方法研究的目标.....	11
5.2	方法原理.....	11
5.3	试剂和材料.....	11
5.4	仪器和设备.....	11
5.5	样品.....	12
5.6	分析步骤.....	12
5.7	结果计算与表示.....	24
5.8	质量保证和质量控制.....	24
6	方法验证.....	24
6.1	方法验证方案.....	24
6.2	方法验证过程.....	26
6.3	方法验证结论.....	26
7	与开题报告的差异说明.....	26
8	标准实施建议.....	26
9	参考文献.....	27
	附一：方法验证报告.....	28

《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

(1) 2011年7月国家环境保护部科技标准司下达了《关于征集2012年标准制修订项目承担单位的通知》(环科函[2011]69号)国家环保标准制订计划。项目统一编号为2012-53。

(2) 标准制订项目的承担单位：大连市环境监测中心。

1.2 工作过程

(1) 成立标准编制组

2012年4月，大连市环境监测中心在接到《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》国家环保标准制订任务后，立即成立标准编制小组，小组成员包括有多年从事液相色谱分析及研究的技术人员。

(2) 国内外相关资料调研

本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(2006年，第41号公告)的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的指导思想，制订了建立新标准的技术路线，并形成了开题报告和标准草案，制订了初步的实验方案。

(3) 标准技术指标的确定

2012年6月至2013年5月，进行了采样及仪器参数条件选择实验，进行了现场采样测定，确立了液相色谱的各项参数和技术指标。

(4) 标准的实验室间验证

2013年5月至12月，完成了鞍山市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、陕西省环境监测中心站、营口市环境监测中心站和锦州市环境监测中心站六家实验室验证。

(5) 开题论证意见

2014年3月21日在北京进行开题论证，论证委员会通过该标准的开题论证。提出的具体修改意见和建议如下：

1) 进一步调研国内企业酰胺类化合物生产和使用现状，确定本标准的目标化合物，通过调研和实验确定目标化合物在废气中的存在状态；

2) 增加目标化合物的定性方法；

3) 进一步完善样品采集方法，进行实验室内动态保留效率实验；

4) 选择典型的污染源进行实验室内方法验证；

5) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染

物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

（6）2014年3月21日在北京开展专家论证报告，根据专家建议，通过查找文献，实地调研采样并测试，最终确定增加一项目标物甲酰胺。目前，甲酰胺并无标准分析方法及排放标准。

2 标准制订的必要性分析

通过查阅文献及实地调研，我国酰胺类化合物生产企业的尾气排放一般采用深度冷却排放、经1000℃锅炉燃烧后排放及以水为吸收剂的喷淋回收技术，在回收资源的同时减少对环境的影响。但还是检测出少量排放。

2.1 酰胺类化合物的环境危害

2.1.1 酰胺类化合物的基本理化性质

环境空气和废气中目前有排放标准限值的酰胺类化合物主要包括二甲基甲酰胺（DMF）、二甲基乙酰胺（DMAC）和丙烯酰胺（AM）；通过查阅文献及调研，目前尚无排放标准限值，但国内有生产厂家生产和排放的酰胺类化合物有甲酰胺。

（1）二甲基甲酰胺理化性质

二甲基甲酰胺为无色液体，分子量73.10，相对密度0.9445（25℃），熔点-61℃，沸点152.8℃，闪点58℃，蒸气密度2.51，蒸气压0.49kpa（3.7mmHg/25℃），自燃点445℃，折射率1.42817，溶解度参数 $\delta=12.1$ ，蒸气与空气混合物爆炸极限2.2~15.2%。有微弱的特殊臭味；与水混溶，可溶于多数有机溶剂，与石油醚混合分层；易燃，遇高热、明火或与氧化剂接触有引起燃烧爆炸的危险。

（2）二甲基乙酰胺理化性质

二甲基乙酰胺是一种高极性的无色透明液体分子量：87.12，熔点-20℃，沸点165-166℃，相对密度0.9429，闪点(开杯) 70℃，燃点：490℃，折射率：1.4373。能与水、醇、醚、酯、苯、三氯甲烷和芳香烃等有机溶剂完全互溶。可溶解不饱和脂肪烃，对饱和脂肪烃难溶。能溶解丙烯腈共聚物、乙烯系树脂、纤维素衍生物、苯乙烯树脂、线型聚酯树脂等。

（3）丙烯酰胺理化性质

丙烯酰胺为白色结晶固体，无气味，溶于水、乙醇、乙醚、丙酮，不溶于苯；熔点84.5℃，125℃（3.33kPa），相对密度1.12，折射率1.460；溶于水、乙醇、丙酮、乙醚和三氯乙烷，微溶于甲苯，不溶于苯。在室温下稳定，但熔融时则骤然聚合，水溶液中加入对苯二酚、叔丁基邻苯二酚、苯基-2-萘胺或其他抗氧化剂，可使其稳定。遇高热、明火或与氧化剂接触有引起燃烧的危险，若遇高热，可能发生聚合反应，出现大量放热现象，引起容器破裂和爆炸事故。

（4）甲酰胺理化性质

甲酰胺为透明油状液体，略有氨臭，具有吸湿性，可燃。能与水和乙醇混溶，微溶于苯、三氯甲烷和乙醚。沸点：210℃（180℃开始部分分解成一氧化碳和氨气），熔点：2-3℃，闪点：154℃，比重：1.1334(20℃)，折射率：1.4468。

2.1.2 酰胺类化合物的用途

（1）二甲基甲酰胺的用途

是优良的溶剂和有机合成原料，它与水及大部分的有机溶剂具有良好的混溶性，主要用作萃取乙炔和制造聚丙烯腈纤维的溶剂，亦用于有机合成、染料、制药、石油提炼和树脂等工业^[1,2]，也是医药生产的重要原料。作为重要的化工原料以及性能优良的溶剂，主要应用于聚氨酯、腈纶、医药、农药、染料、电子等行业。在聚氨酯行业中作为洗涤固化剂，主要用于湿法合成革生产，可用于涂布各种延伸性或丝基质材料；在医药行业中作为合成药物中间体，广泛用于制取强力霉素、可的松、磺胺类药品的生产；在腈纶行业中作为溶剂，主要用于腈纶的干法纺丝工艺，生产出的腈纶具有疏水性好、覆盖力强、质地柔软、手感强等特点；在农药行业中用于合成高效低毒农药杀虫剂；在染料行业作为染料溶剂，用于合成纤维染色，可提高匀染性等；在电子行业作为镀锡零部件的淬火及电路板的清洗等；其它行业包括危险气体的载体、药品结晶用溶剂、粘合剂等。

（2）二甲基乙酰胺用途

主要用作合成纤维（丙烯腈）和聚氨酯纺丝及合成聚酰胺树脂的溶剂，也用于从C8馏分分离苯乙烯的萃取蒸馏溶剂，并广泛用于高分子薄膜、涂料和医药等方面。目前在医药和农药上大量用来合成抗菌素和农药杀虫剂。还可用作反应的催化剂、电解溶剂、油漆清除剂以及多种结晶性的溶剂加合物和络合物。

二甲基乙酰胺是医药中间体的反应溶剂，用于合成头孢氨苄、头孢派酮、头孢呋辛、阿莫西林等医药中间体。作为溶剂或助催化剂，与传统有机溶剂相比，对产品质量和收率均有提高作用。二甲基乙酰胺对多种树脂，尤其是聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂具有良好的溶解能力，主要用于耐热合成纤维、塑料薄膜、涂料、医药、丙烯腈纺丝的溶剂。目前国外多用于生产聚酰亚胺薄膜、可溶性聚酰亚胺、聚酰亚胺-聚全氟乙丙烯复合薄膜、聚酰亚胺（铝）薄膜、可溶性聚酰亚胺模塑粉等，国内主要用于高分子合成纤维纺丝和其他有机合成的优良极性溶剂。用于腈纶的生产，目前国内有不少腈纶装置采用以二甲基乙酰胺为溶剂的湿法工艺。

（3）丙烯酰胺用途

丙烯酰胺是丙烯酰胺系和甲基丙烯酰胺系产品中最重要的产品。自1954年用于工业后，需要逐步增长。主要用来制取能溶于水的聚合物，而这种聚丙烯酰胺可作为添加剂用以提高石油的回收率；用作絮凝剂、增厚剂和造纸助剂。少量丙烯酰胺被用来将亲水中心引入亲油的聚合物中以改善粘度，提高软化点和提高树脂的抗溶剂性，并且可以为染料的受色性引入一个中心。丙烯酰胺还常常被用作感光聚合物的一个组分。在乙烯基聚合物中，在交联反应

中可以使用这种酰胺基的反应活性。丙烯酰胺可以与某些单体，如乙酸乙烯、苯乙烯、氯乙烯、乙烯叉二氯、丙烯腈等共聚获得具有多种用途的聚合物。主要应用领域：1)油田用 该品用于油田注水井调整吸水剖面。将本品与引发剂、除氧剂等混合，注入注水井高渗透层带。在地层下聚合成高粘度的聚合物。封堵大孔道，增加扫油体积，提高采油率。此外，本品的聚合物或共聚物，可用于三次采油、压裂、堵水、钻井混浆处理以及化学灌浆等。2)作絮凝剂 该品的部分水解物或与甲基纤维素的接枝共聚物，用于工厂废水处理及下水处理。3)土壤改良剂 利用该品水解物作土壤改良剂，可使土壤团粒化，改善空气流通性、水渗透性和保水性。4)纤维改性与树脂加工 将丙烯酰胺进行氨基甲酰化或接枝聚合。可用于改善含合成纤维的各种纤维的树脂整理，经纱以及作印染浆料使用，以改善纤维织物的基础物性，防皱、防缩和手感好。5)纸力增强剂 丙烯酰胺与丙烯酸的共聚物或聚丙烯酰胺的部分水解物，可用作纸力培强剂，代替已经使用的淀粉、水溶性氨基树脂或者共用。6)胶粘剂 有聚丙烯酰胺与酚醛树脂溶液并用的玻璃纤维胶粘剂，以及与合成橡胶并用的压敏胶。

(4) 甲酰胺用途

甲酰胺具有活泼的反应性和特殊的溶解能力，可用作有机合成原料、纸张处理剂、纤维工业的柔软剂、动物胶的软化剂，还用作测定大米中氨基酸含量的分析试剂。在有机合成中，医药方面的用途居多，在农药、染料、颜料、香料、助剂方面也有很多用途。也是优良的有机溶剂，主要用于丙烯腈共聚物的纺丝和离子交换树脂中，以及塑料制品的防静电涂饰或导电涂饰等。此外，还用于分离氯硅烷、提纯油脂等。甲酰胺可发生多种反应，除了由三个氢参与反应外，还可以进行脱水，脱CO，引入氨基，引入酰基和环合等反应。举环合为例。丙二酸二乙酯与甲酰胺环合得到维生素B4的中间体4,6-二羟基嘧啶。邻氨基苯甲酸与酰胺环合得到抗心律失常经常咯啉的中间体喹唑酮-4。3-氨基-4-乙氧羰基吡唑与甲酰胺环合得到黄嘌呤氧化酶抑制剂别嘌呤。乙二胺四乙酸与甲酰胺环合得到抗癌药乙亚胺。甲氧基丙二酸甲乙酯与甲酰胺环合得到磺胺类药的中间体-5-甲氧基-4,6-二羟基嘧啶二钠。

2.1.3 酰胺类化合物的环境危害

(1) 二甲基甲酰胺毒性

二甲基甲酰胺对眼、皮肤和呼吸道有刺激作用，一般以蒸汽形态经呼吸道进入体内，皮肤也能吸收，急性中毒会出现全身痉挛、恶心、呕吐、便秘及其他刺激症状，并有咽喉充血、咳嗽等呼吸道刺激症状。慢性中毒表现为神经系统、血管张度及肝脏合成和解毒功能的改变。尸检可见肝脏退行性病变、肾小管浓浊、支气管肺炎、脑充血等^[3-4]。

二甲基甲酰胺侵入机体后，主要由肝内代谢，排泄较快，主要损害器官为肝脏，肾脏也有一定损害，对机体具有肝脏毒性、致癌作用及生殖毒性^[5-7]，近年来，二甲基甲酰胺急性职业中毒事故时有发生^[8-9]。呼吸道吸入后一般经6~12小时左右后发生急性中毒；皮肤侵入，潜伏期可较长，也有在皮肤灼伤基本愈合后再出现中毒的报道。亚急性中毒病例，自接触至发病为2~4周时间。

临床特点:

刺激症状: DMF蒸气可引起眼、上呼吸道轻、中度刺激症状; 皮肤: 污染皮肤可致轻、重不等的灼伤, 皮肤起皱, 肤色发白, 伴有灼痛感, 严重者可使皮肤肿胀, 剧烈灼痛; 眼: 污染眼引起灼痛、流泪、结膜充血; 严重者可引起角膜坏死; 胃肠道症状: 患者常有食欲不振、恶心、呕吐、腹部不适及便秘等, 少数病例有中上腹痛; 肝脏: 急性中毒时肝脏损害常较为突出, 患者有明显乏力, 右上腹胀痛, 不适, 出现黄疸, 肝脏逐渐肿大, 有压痛, 常规肝功能检查示异常, 其中血清转氨酶升高较明显。病变一般不严重, 经治疗可逐步减轻, 数周内病情可完全恢复; 严重急性中毒: 表现为重症中毒性肝病, 职业性中毒为少见, 接触高浓度, 尤其是皮肤污染严重, 未及时彻底洗清者, 应警惕发生严重中毒; 生活性中毒: 曾有原患慢性溃疡性结肠炎患者, 以DMF灌肠, 作为治疗药物而引起肝病, 病情呈进行性加剧, 类似亚急性肝坏死型肝炎, 2周内出现昏迷, 预后凶险。

本品尚无特效解毒剂。皮肤污染时用大量清水彻底冲洗, 眼污染时用清水彻底冲洗, 必要时请眼科检查。口服本品必须彻底洗胃。

(2) 二甲基乙酰胺毒性

二甲基乙酰胺毒性: 对人的眼睛、皮肤、呼吸道粘膜有较强的刺激作用, 经常接触二甲基乙酰胺, 可导致肝、肾、心、血管、神经等系统出现不正常症状。二甲基乙酰胺的毒性比二甲基甲酰胺强, 空气中二甲基乙酰胺最高允许浓度为20 ppm。各国都制定了相关标准, 对工作场所的空气中二甲基乙酰胺的最高允许浓度进行了限定。

二甲基乙酰胺毒性的动物研究表明小鼠在次致死剂量浓度暴露可引起兴奋、虚弱、后肢瘫痪、鼻出血、抽搐、昏迷等效应。慢性作用可引起大小鼠体质量减轻, 视网膜萎缩, 脑电波改变, 肺、胃、肝、肾等损害。动物急性中毒表现为活动减少, 四肢无力, 侧卧, 呼吸急促。严重时出现四肢震颤性抽动。皮肤染毒局部发红, 并出现烧灼现象。尸检见肺明显淤血和灶性出血。肝细胞浊肿变性和大块坏死, 并伴有灶性巨细胞及蓝染物质的浸润。还可见有睾丸病理损害。

(3) 丙烯酰胺毒性

丙烯酰胺可经皮肤、黏膜、呼吸道和胃肠道吸收, 在体内有蓄积作用, 中毒患者主要见于丙烯酰胺单体的生产和使用作业^[10]。淀粉类食品(>120℃)烹调下容易产生丙烯酰胺, 而且含量超过饮水中允许最大限量的500多倍。丙烯酰胺属中等毒类, 对眼睛和皮肤有一定的刺激作用, 可经皮肤、呼吸道和消化道吸收, 在体内有蓄积作用, 主要影响神经系统, 急性中毒十分罕见。密切大量接触可出现亚急性中毒, 中毒者表现为嗜睡、小脑功能障碍以及感觉运动型多发性周围神经病。长期低浓度接触可引起慢性中毒, 中毒者出现头痛、头晕、疲劳、嗜睡、手指刺痛、麻木感, 还可伴有两手掌发红、脱屑, 手掌、足心多汗, 进一步发展可出现四肢无力、肌肉疼痛以及小脑功能障碍等。丙烯酰胺在体内和体外试验均表现有致突变作用, 可引起哺乳动物体细胞和生殖细胞的基因突变和染色体异常, 如微核形成、姐妹

染色单体交换、多倍体、非整倍体和其他有丝分裂异常等，显性致死试验阳性。并证明丙烯酰胺的代谢产物环氧丙酰胺是其主要致突变活性物质。

动物试验研究发现，丙烯酰胺可致大鼠多种器官肿瘤，包括乳腺、甲状腺、睾丸、肾上腺、中枢神经、口腔、子宫、脑下垂体等。国际癌症研究机构（IARC）1994年对其致癌性进行了评价，将丙烯酰胺列为2类致癌物（2A）即人类可能致癌物，其主要依据为丙烯酰胺在动物和人体均可代谢转化为其致癌活性代谢产物环氧丙酰胺。

大量的动物试验研究表明丙烯酰胺主要引起神经毒性；此外，为生殖、发育毒性。神经毒性作用主要为周围神经退行性变化和脑中涉及学习、记忆和其他认知功能部位的退行性变；生殖毒性作用表现为雄性大鼠精子数目和活力下降及形态改变和生育能力下降。

（4）甲酰胺的毒性

本品低毒。对皮肤、黏膜有刺激作用，偶可引起过敏，并能被皮肤吸收。大鼠经口致死量LD为7500mg/kg。大鼠经口LD50>4000mg/kg。经皮毒性豚鼠LD50<5mL/kg和LD50为2539mg/kg。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准对酰胺类化合物项目监测要求

在我国现行的环境质量标准和排放标准中，涉及环境空气和废气中酰胺类化合物指标的有：《合成革与人造革工业污染物排放标准》（GB21902-2008）、《车间空气中二甲基乙酰胺卫生标准》（GB8780-1988）、《车间空气中丙烯酰胺卫生标准》（GB11525-89）和石油化学工业污染物排放标准（2014年9月17日征求意见稿），详细内容见表1。《环境空气质量标准》（GB3095-1996）和《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2002）及《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）并未涉及酰胺类化合物的相关内容。

表 1 酰胺类化合物的环境质量标准和排放标准

名称	标准	
N,N-二甲基甲酰胺	《合成革与人造革工业污染物排放标准》 （GB21902-2008）	有组织排放限值：50 mg/m ³ 无组织排放限值：0.4 mg/m ³
	《石油化学工业污染物排放标准》 （征求意见稿）	大气污染物排放限值 20 mg/m ³
N,N-二甲基乙酰胺	《车间空气中二甲基乙酰胺卫生标准》 （GB8780-1988）	车间空气中最高允许浓度 10 mg/m ³
丙烯酰胺	《车间空气中丙烯酰胺卫生标准》 （GB11525-89）	车间空气中最高允许浓度 0.3 mg/m ³
	《石油化学工业污染物排放标准》 （征求意见稿）	大气污染物排放限值 0.3 mg/m ³

2.2.2 环境保护工作的现实需要

近年来,酰胺类化合物广泛应用于薄膜、纤维、涂料、制药、合成革和制衣等行业。环境空气和废气中酰胺类化合物因其对人体健康的毒性及对环境的污染日益受到广泛重视。因此,对环境空气和废气中的酰胺类化合物测定方法进行修订,准确测定其含量,有效地为环境管理部门提供技术依据,对环境保护工作具有重要意义。

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

3.1.1 国外相关污染物分析方法的特点、应用情况

目前,国外主要是对水质丙烯酰胺分析方法的研究。

美国EPA Method 8032A: 用气相色谱法检测,应用于水和废水中丙烯酰胺的检测。检出限0.032 $\mu\text{g/L}$ 。水样经饱和溴水溴化,无水硫酸钠盐析,乙酸乙酯萃取,硅酸镁小柱净化后,电子捕获检测器检测

美国EPA Method 8316: 高效液相色谱法测定丙烯酰胺、丙烯腈和丙烯醛。色谱柱: ODS,C-18 (10 μm , $\Phi 4.6 \times 250\text{mm}$), 经0.45 μm 滤膜过滤后测定。流动相: 脱气无有机试剂水,进样量200 μl ,流速2.0 ml/min,检测波长195nm,柱温: 25 $^{\circ}\text{C}$,紫外检测器检测,检出限10 $\mu\text{g/L}$,应用于水和废水中丙烯酰胺的检测。

美国OSHA PV2004: 用特制的OSHA取样器OVS-7取样120L。OVS-7由一个玻璃棉过滤器和两部分XAD-7吸附剂组成,取样器用水+甲醇(5+95)解吸附,洗提液经ZorbaxODS柱分离,液相色谱紫外检测器在200nm检测,检出限0.00125 mg/m^3 。应用于空气中丙烯酰胺的检测^[11]。

具体见表2。

表2 国外标准分析方法汇总

标准号	方法	目标物	检出限
美国EPA Method 8032A	气相色谱法	水和废水中丙烯酰胺	0.032 $\mu\text{g/L}$
美国EPA Method 8316	液相色谱法	水和废水中丙烯酰胺、丙烯腈和丙烯醛	10 $\mu\text{g/L}$
美国OSHA PV2004	液相色谱法	空气中丙烯酰胺	0.00125 mg/m^3

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

美国EPA Method 8032A 采用气相色谱法测定, EPA Method 8316 采用高效液相色谱法测定, 德国DIN 38413-6 采用高效液相色谱-串联四级杆质谱法测定。针对丙烯酰胺的分析,

特别是食品中丙烯酰胺含量的测定，欧洲各国大多采用高效液相色谱质谱法、高效液相色谱串联四级杆质谱法、气相色谱质谱法或溴化后气相色谱-质谱法进行检测。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法及与本标准方法的关系

目前，国内现行环境空气和废气中酰胺类化合物的检测方法有四种国标方法，均为气相色谱法。具体分析及检出限见表3。本方法为制订新标准，采用液相色谱法测定环境空气和废气中酰胺类化合物。

表3 酰胺类化合物现有分析及检出限

检出限	二甲基甲酰胺	二甲基乙酰胺	丙烯酰胺
《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》 (GBZ / T160.62-2004)	3.3 mg/ m ³ (以采集 15L 空气样品计)	6.6 mg/m ³ (以采集 15L 空气样品计)	8.3×10 ⁻⁴ mg/m ³ (以采集 45L 空气样品计)
《车间空气中二甲基甲酰胺的气相色谱测定方法》 (GB/T16111-1995)	0.00066mg/m ³ (5mL 水吸收液, 采集 15L 空气样品计)	/	/
《车间空气中二甲基乙酰胺卫生标准》 (GB8780-88 附录 A)	/	0.0033mg/m ³ (5mL 水吸收液, 采集 15L 空气样品计)	/
《车间空气中丙烯酰胺卫生标准》 (GB11525-89 附录 A)	/	/	0.05μg/m ³ (20mL 水吸收液, 采集 15L 空气样品计)

3.2.2 国内相关文献

向仲朝^[12]探讨了HPLC法测定车间空气中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺的新方法。将装有5.0ml水的多孔玻板吸收管，以1L/min流量采集15-20min空气样品，经0.45μm滤膜过滤后测定。该法用ODSH ypersil C18色谱柱（5μm，Φ4 ×250mm），紫外检测器，流动相：甲醇/0.02mol/L乙酸铵(10: 90)，检测波长210nm，柱温为室温，流速1.0ml/min，进样量20μl。方法的线性范围0-500μg/mL，RSD为0.29%-1.2%，最低检出浓度均为0.5mg/m³（以5ml吸收液采集15L空气计）。此法还可用于污水等样品中二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺检测。

张秀尧等^[13]建立了HPLC法同时检测车间空气中的二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺的分析方法。将装有5.0ml水的多孔玻板吸收管，以1L/min流量采集15min空气样品，经0.45μm滤膜过滤后测定。色谱分离条件为：Shim-pack CLC-ODS色谱柱，流动相为乙腈与12.5mmol/L的KH₂PO₄ (9+91)，流速为1.0ml/min，检测波长210nm，进样量10μl。该法分析速度快，一次分析仅为6min，且峰形对称性较好。二甲基甲酰胺在0-100mg/L、二甲基乙酰胺在0-200mg/L时浓度与峰面积呈直线相关，RSD<4.95%，最低检出浓度0.3mg/m³（以5ml吸收液采集15L空

气计)。

杨华梅^[14]建立了工作场所空气中丙烯酰胺的高效液相色谱测定方法。将装有10.0ml水的冲击式吸收管,以3L/min流量采集15min空气样品,经0.45μm滤膜过滤后测定。采用色谱柱:Shim-pack CLC-ODS 5μm, Φ6×150mm, 预柱: Shim-pack G-ODS; 流动相: 甲醇-纯水(5:95); 柱温: 30℃; 流速: 1ml/min; 进样量: 20μl; 检测波长: 205nm; 检测器: 紫外检测器; 检出限为0.01mg/L(信噪比=3)。最低检出浓度为 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ (以采集45L空气计算), 样品回收率为94.5-99.8%。

3.3 与本标准方法的关系

目前, 国外的标准方法中还没有可以一次性的测定酰胺类化合物中的四种目标化合物的方法。国内相关标准方法都是气相色谱法。本标准方法与其他标准方法最大的区别是可以一次进样同时测定酰胺类化合物的三种目标化合物。本标准方法的制定主要是根据酰胺类化合物的理化性质, 选取适合的色谱柱; 通过查阅目标化合物的最大吸收波长及大量的实验确定流动相及流动相比, 色谱参考条件都是通过大量实验确定。样品的采集及保存是参照《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》(GBZ / T160.62-2004); 无组织排气样品的布点、采样时间和频率按照HJ/T55-2000执行; 有组织排气样品布点按照GB/T16157-1996中9.1执行、采样时间和频率按照GB16297-1996中有关要求执行。

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) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》;

(2) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合GB/T20001.4《标准编写规则 第4部分: 化学分析方法》;

(3) 环境监测分析方法标准的制(修)订应符合HJ/T168《环境监测分析方法标准制订技术导则》;

(4) 引用国外相关标准中的先进内容, 结合国情, 既参考国外最新的方法技术以及仪器设备, 又考虑国内现有监测机构现有仪器水平, 使制订后的标准分析方法的检出限、测定范围、准确度、精密度和灵敏度达到或优于国内外同类方法的同等水平, 满足相关环保标准和环保工作的要求, 确保方法标准的科学性、先进性和普遍适用性。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 标准采用的技术方案

环境空气和废气中的酰胺类化合物用装有水吸收液采样管对环境空气和废气中的酰胺类化合物进行富集浓缩, 吸收液经0.22μm 滤膜过滤。用高效液相色谱仪进行分析, 紫外检

测器检测，以保留时间定性，峰高或峰面积定量。

环境空气和无组织排放废气以0.5L/min的流速，采集60分钟。有组织排放废气以1.0L/min的流速，采集15分钟。

4.2.2 国内仪器设备概况

本标准的制订是在国内外相关文献的基础上，拟定实验方案，开展实验；编制开题论证报告及标准草案，通过标准验证试验，完成标准征求意见稿并进行汇总，

目前，国内环境监测系统多是安捷伦和岛津液相色谱仪，配备紫外检测器或二极管阵列检测器。本标准制订的分析方法符合我国目前检测设备仪器和试剂、材料的供应条件；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；

4.2.3 标准的技术路线图

本标准制订的技术路线见图1。

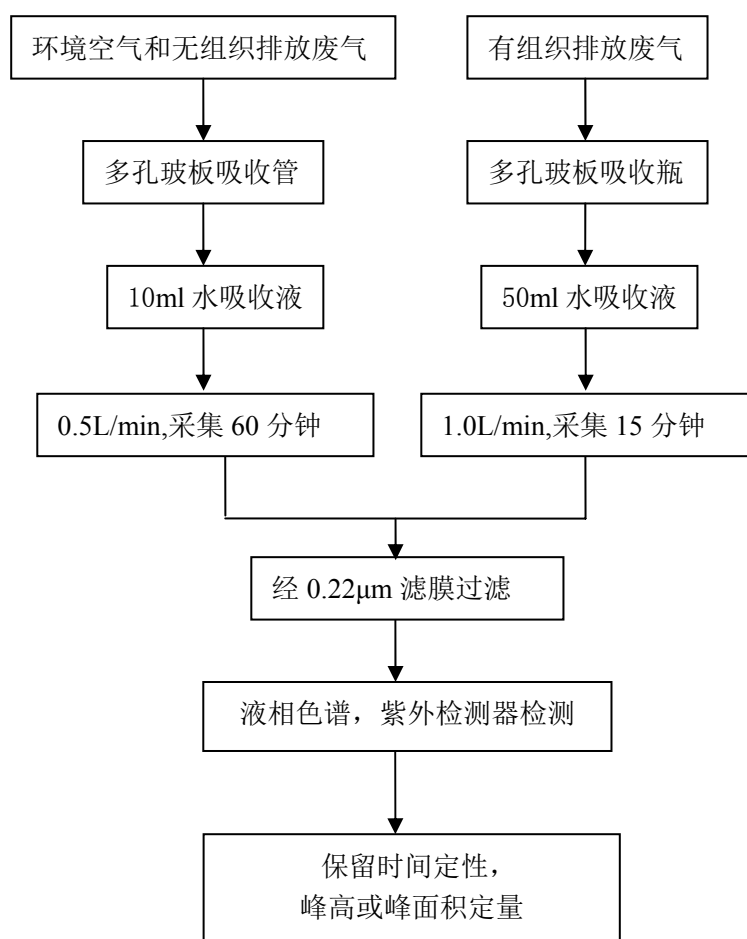


图1 标准制订技术路线

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围及目标组分

(1) 适用范围: 本标准适用于环境空气和废气中酰胺类化合物测定的高效液相色谱法。

(2) 目标组分: 目前只有N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺三种酰胺类化合物有标准排放限值, 根据开题论证会专家意见, 要求增加目标化合物。通过调研和文献查阅, 发现酰胺类化合物只有甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺3种化合物常温下为液态, 其他酰胺类化合物常温下以固态的形态存在, 沸点在200℃以上, 很难形成气态污染物。且国内无生产厂家, 即使使用多为进口。

因此, 本方法确定环境空气和废气酰胺类化合物的目标化合物为四种, 分别是甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺。在选定的色谱柱和分析条件下, 各组分互不干扰, 且有良好的分离度。

5.1.2 本标准拟达到的特性指标

检出限和测定下限: 本标准的检出限、测定下限等满足环境空气和废气相关环境质量标准和排放标准对酰胺类化合物的测定要求。

5.2 方法原理

酰胺类化合物的样品采集、保存和运输参照《工作场所空气有毒物质测定 酰胺类化合物》(GBZ / T160.62-2004), 液相色谱分析方法参照美国EPA Method 8316, 色谱参考条件通过查阅文献及选择实验得到。

用装有水吸收液采样管对酰胺类化合物进行富集浓缩, 吸收液经0.22μm滤膜过滤, 用高效液相色谱仪进行检测。

5.3 试剂和材料

(1) 按照HJ168的相关要求, 列出了本标准使用的标准物质和有机溶剂, 以及辅助的试剂盒材料。除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准优级纯化学试剂, 实验用水为新制备去离子水或蒸馏水。

(2) 标准物质均为购置市售有证标准物质。可使用纯物质配制成标准溶液使用, 纯物质纯度不小于99%。也可直接购买有证标准溶液使用。

5.4 仪器和设备

(1) 按照HJ168的相关要求, 列出了本标准直接涉及的必要仪器设备。除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

(2) 本方法标准对液相色谱仪的要求, 需配有紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

环境空气样品采集按照HJ/T194相关规定执行，无组织排气样品布点、采样时间按照HJ/T55的相关规定执行。将装有10.0ml水的多孔玻板吸收管，以0.5L/min流量采集30L。

有组织排气样品布点按照GB/T16157的相关规定执行，采样时间按照GB16297的相关规定执行。将装有50.0ml水的多孔玻板吸收瓶，以1.0L/min流量采集15L废气样品。

5.5.2 样品的运输和保存

参照《工作场所空气有毒物质测定酰胺类化合物》（GBZ/T160.62-2004）中样品保存相关要求。采样后，封闭吸收管的进出气口，直立置于清洁容器内运输和保存。样品在室温下可保存7d。

5.5.3 试样的制备

用采过样的吸收液洗涤吸收管的进气管内壁3次，摇匀后，定容将吸收液倒入具塞试管中，用带0.22μm水相针式滤器过滤后供测定。

5.5.4 空白试样制备

每次采集样品均应至少带一个空白试样，即将同批制备好的采样管带至采样现场，打开其两端，不进行采样，持续一个采样周期，采样结束后，同采样的采样管一样封闭两端，将其置于密闭容器中带回实验室，按照与5.5.3相同步骤制备空白试样。

5.6 分析步骤

5.6.1 采样条件的选择

（1）采样方法

由于酰胺类化合物与水混溶，故以水为吸收液，多孔玻板吸收管和多孔玻板吸收瓶采集气体样品。

（2）采样体积和流量的确定

酰胺类化合物采样，对于环境空气和无组织排放废气，采样流速为0.5L/min，采样60min，采样体积为30L；对于有组织排放的废气，采样流速为1.0L/min，采样15min，采样体积为15L，也可根据现场的实际情况而定，对于敏感性区域的采样，也可将采样周期适当缩短。

（3）采样后吸收液体积变化

装有10.0 ml水吸收液的多孔玻板吸收管，以0.5ml/min采集60min气体后，将吸收管中的吸收液全部吹出，吸收液体积为9.4ml（温度：20℃、湿度：74%）。吸收液损失很小，不影响定量测定。

5.6.2 液相色谱分析条件的选择

以下条件选择实验酰胺类化合物的进样浓度按N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺的顺序为2.0-2.0-1.0μg/ml。

（1）色谱柱选择

目前, 高效液相色谱法使用的反相色谱柱多为C18和C8柱, C18和C8柱两者之间并无明显的差别, C18柱更适合分析小分子类的物质。本方法采用的色谱柱是ZORBAX SB-C18 (150mm×4.6mm, 5.0 μ m)。

(2) 有机相的选择

反相色谱柱可以有三种有机溶剂可以选择, 甲醇、乙腈和四氢呋喃。四氢呋喃的紫外吸收比较强, 所以在波长高于240nm时, 选择此种溶剂; 甲醇的截止波长为205nm, 波长在220-240nm之间时, 适合选用甲醇; 乙腈的截止波长为190nm, 乙腈则可满足在紫外185-205nm处检测的要求。酰胺类化合物的最大吸收波长在190-220nm处, 本方法采用乙腈做流动相。

(3) 最佳波长的选择

由于酰胺类化合物的最大吸收波长在190-220nm处, 选择检测波长分别为195nm、198nm和205nm进行检测, 其它参数水: 乙腈=97:3 (v/v)、柱温: 30℃、进样体积: 5 μ l、流速: 0.5ml/min。选择最佳检测波长, 谱图见图4~图6。

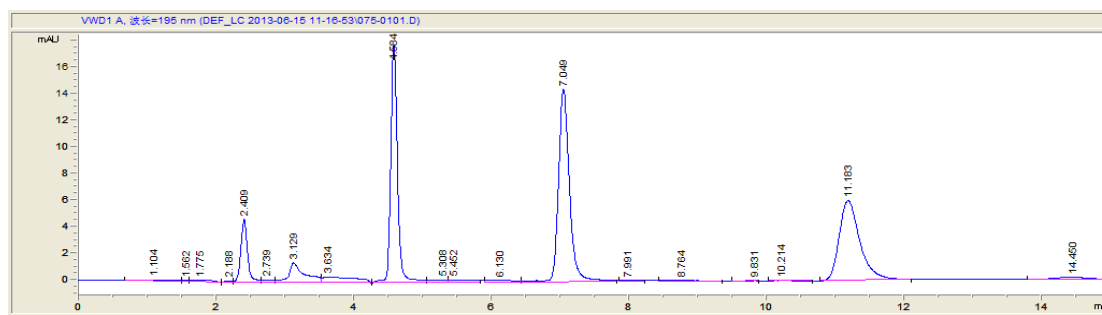


图 4 混合标样色谱图 (检测波长 195nm)

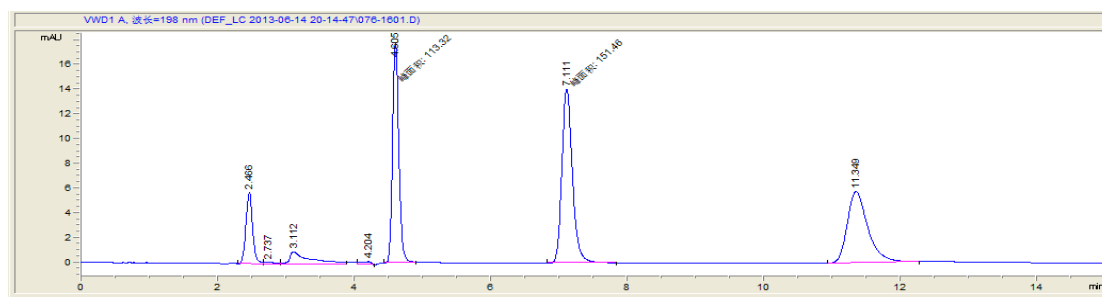


图 5 混合标样色谱图 (检测波长 198nm)

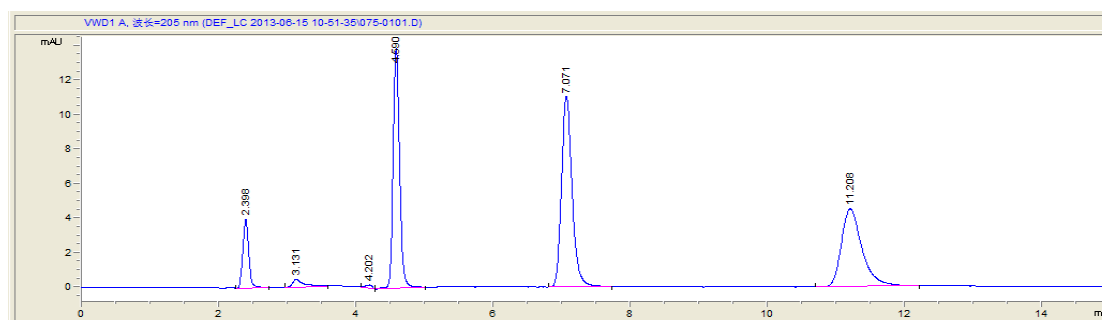


图 6 混合标样色谱图 (检测波长 205nm)

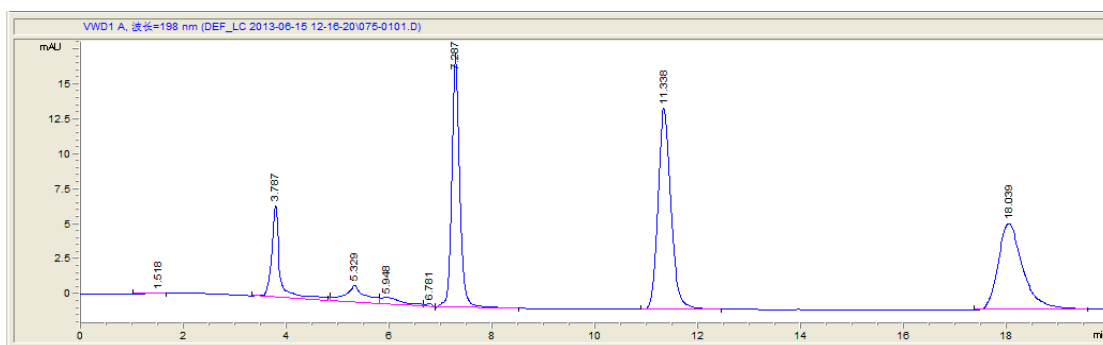


图 10 混合标样色谱图 (流速 0.3mL/min)

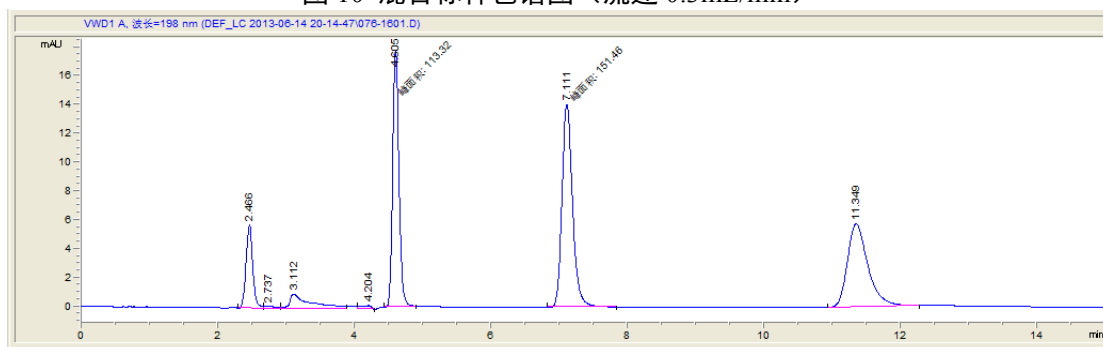


图 11 混合标样色谱图 (流速 0.5mL/min)

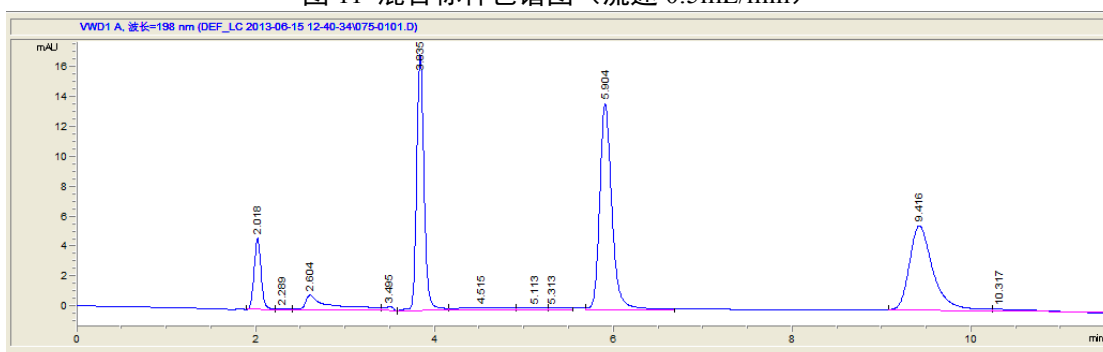


图 12 混合标样色谱图 (流速 0.6mL/min)

由图10~图12, 可以看出分离效果都很好, 响应值相当。但流速为0.3mL/min时分离时间过长, 流速为0.6mL/min时杂峰偏多, 故选择流动相流速为0.5mL/min。

(6) 温度的影响

紫外检测器属于溶质性能检测器, 受外界环境温度的影响很小。因而, 对试样分离效果产生的影响不是很大, 一般在室温条件下进行分离分析, 适当提高柱温有利于提高传质速率和提高柱效分析。本方法选择温度为30℃。

(7) 进样体积选择

在198nm、水:乙腈 (V:V) =97:3、流速为0.5mL/min、柱温: 30℃条件下, 选择进样体积分别为5 μl和10 μl进行检测, 选择最佳进样体积。谱图见图13和图14。

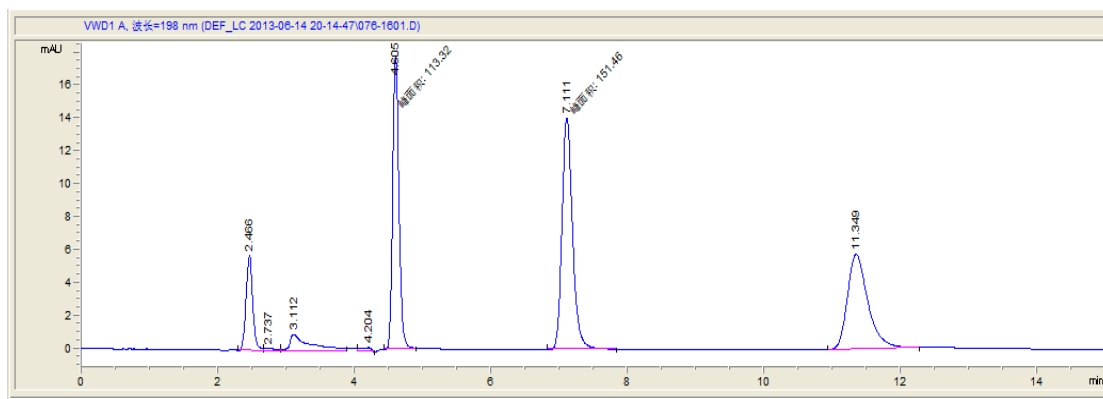


图 13 混合标样色谱图（进样体积 5 μ l）

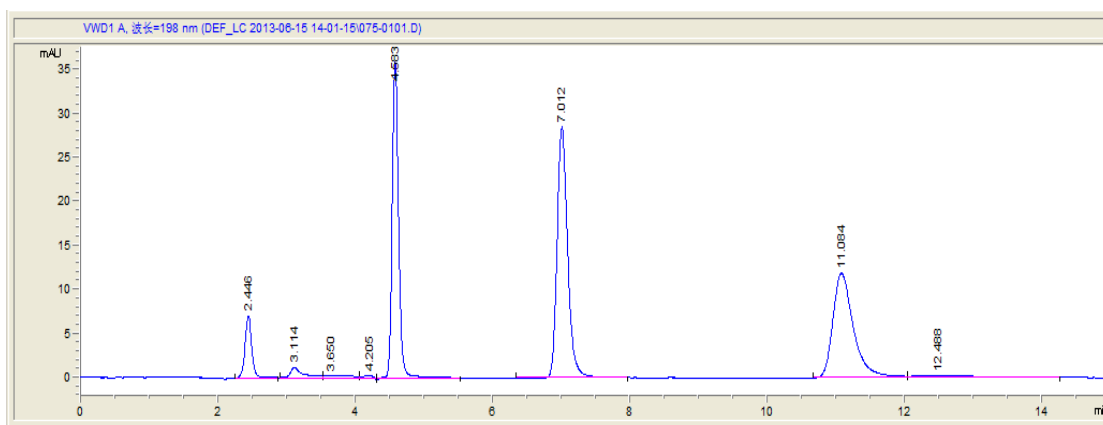


图 14 混合标样色谱图（进样体积 10 μ l）

由图13和图14，可以得出进样体积5 μ l和10 μ l没有太大区别，故选择少量样品进样，进样体积为5 μ l。

（8）试剂残留实验

通过实验，先检测标准曲线浓度最高点（顺序为二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和丙烯酰胺）20-20-10 μ g/ml，再检测溶剂空白水样，谱图见图15和图16。由谱图证明，在标准曲线浓度最高点，试剂无残留。

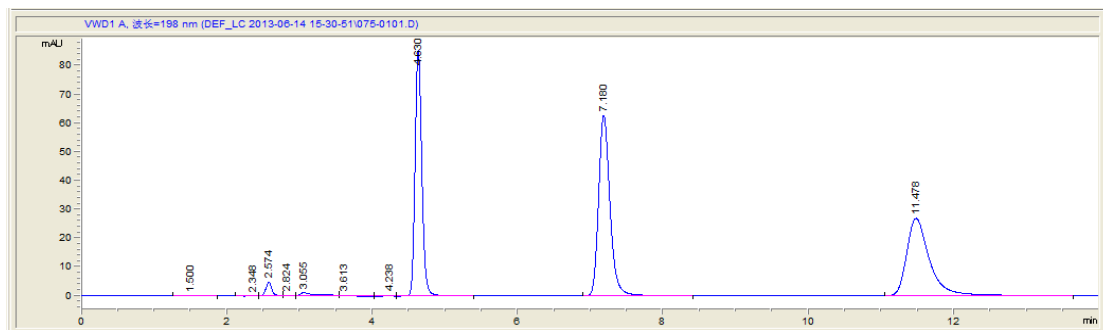


图 15 三胺谱图-浓度（20-20-10 μ g/ml）

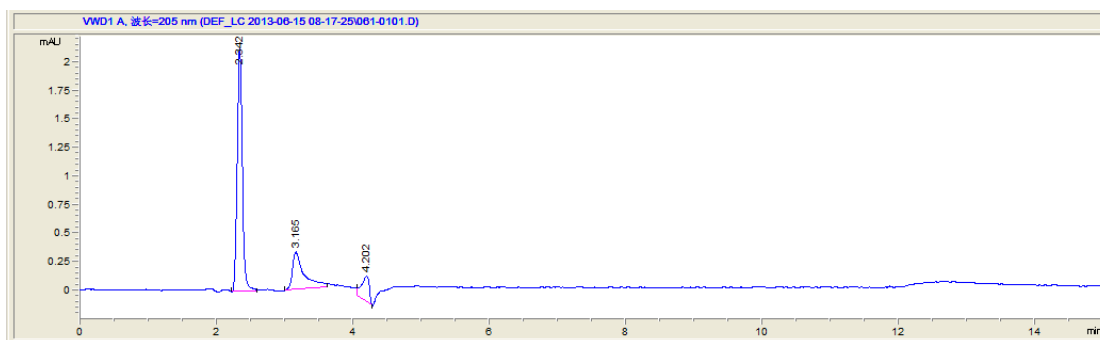


图 16 空白水样谱图

(9) 溶剂空白负峰试验

以上谱图可以看出都有负峰存在，经试验证明负峰是空白水样的峰。水的最大截止波长为200nm，分别在198nm和210nm处以空白水样进样测试，谱图见图17和图18。由谱图看出空白水样在198nm和210nm处均有负峰存在，只是在210nm处响应值降低。

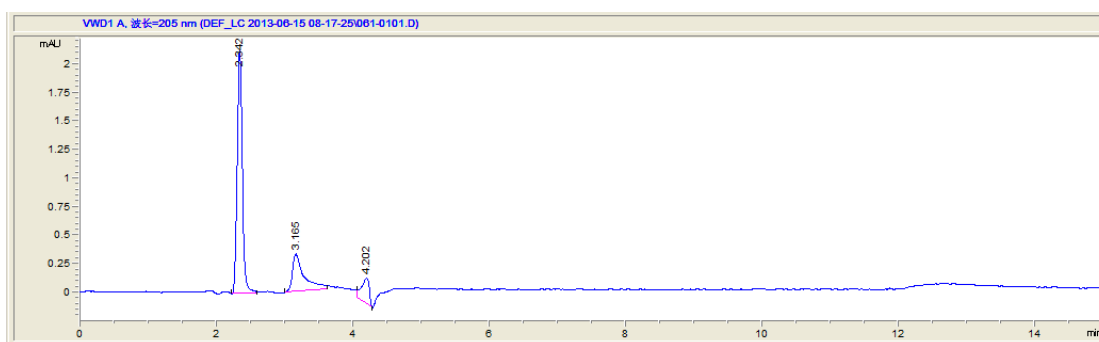


图 17 空白水样谱图（198nm）

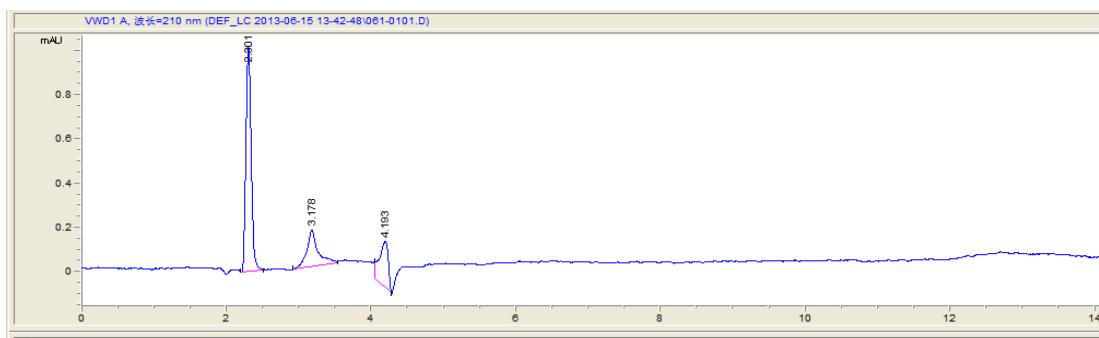


图 18 空白水样谱图（210nm）

5.6.3 液相色谱分析步骤

(1) 液相色谱参考条件：

检测波长：198nm

流动相：水：乙腈=97:3 (v/v)

柱温：30℃

进样量：5μl

流速：0.5ml/min

(2) 校准

a) 标准系列的制备

分别量取适量的甲酰胺(5.3.5)、酰胺类标准储备液(5.3.6)和酰胺类标准使用溶液(5.3.7)用水稀释,制备至少5个浓度点的混合标准系列。配制标准系列浓度见表4。

表4 酰胺类标准系列浓度

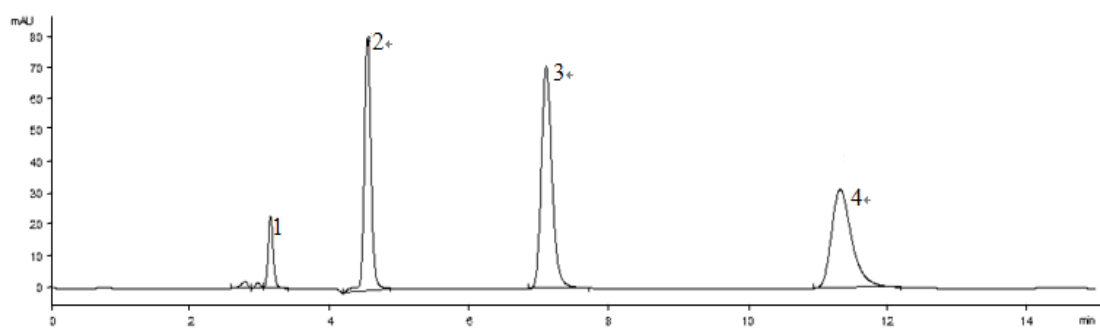
序号	标准系列浓度 $\mu\text{g/ml}$			
	甲酰胺	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-二甲基乙酰胺	丙烯酰胺
1	0.1	0.1	0.1	0.05
2	0.5	0.5	0.5	0.25
3	5.0	5.0	5.0	2.5
4	20	20	20	10
5	50	50	50	25

b) 校准曲线的绘制

通过自动进样器分别移取5种标准系列浓度(表4)5.0 μl ,注入液相色谱,按照液相色谱参考条件5.6.3(1)进行测定,得到各不同浓度的酰胺类化合物的色谱图。以峰高或峰面积为纵坐标,浓度($\mu\text{g/ml}$)为横坐标,绘制酰胺类化合物校准曲线。

(3) 标准样品色谱图

酰胺类化合物的标准色谱图(浓度为10-10-10-5.0 $\mu\text{g/ml}$),见图19和图20。



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19 酰胺类化合物的标准色谱图(198nm)

说明:在此液相参考条件下,甲酰胺的响应值不是很高。甲酰胺的最大吸收波长在190nm,如果是分析甲酰胺单一目标物,可以调整吸收波长,其它色谱条件可不变,以提高甲酰胺的响应值。

(4) 测定

取5.0 μl 待测样品按照液相色谱参考条件5.6.3(1)进行测定,记录色谱峰的保留时间和峰高(或峰面积)。

1) 定性分析

根据酰胺类化合物标准色谱图的保留时间定性。如有干扰，可以采用双波长或液质联机定性。

2) 定量分析

用外标法定量计算样品中的酚类化合物浓度。

3) 空白试验

取5.0μl空白试样5.5.4按照液相色谱参考条件5.6.3（1）进行测定。

（5）动态保留效率

将一支多孔玻板吸收瓶（图2-b）中装入浓度为500mg/L甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙烯酰胺混标50ml，再串联一支装50ml蒸馏水吸收液的多孔玻板吸收瓶（图2-b）。以1.0L/min分别采集15min，用于确定废气样品采集的保留效率；另外将一支多孔玻板吸收管（图2-a）中装入浓度为500mg/L甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙烯酰胺混标10ml，再串联一支装10ml蒸馏水吸收液的多孔玻板吸收管（图2-a），以0.5L/min的流量采集60min，用于确定环境空气样品采集的保留效率。分析装有空白蒸馏水的吸收瓶（管）中的酰胺类化合物的浓度。计算动态保留效率，结果见表5。

表5 酰胺类化合物动态保留效率

	动态保留效率(%)			
	甲酰胺	二甲基甲酰胺	二甲基乙酰胺	丙烯酰胺
废气采样 15L	100	100	100	100
环境空气采样 30L	100	99.9	100	100

（6）方法检出限的确定过程

a) 方法检出限的确定

按照《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法》样品分析的全部步骤，对浓度（含量）为估计方法检出限2-5倍的样品进行重复7次平行测定，计算7次平行测定的标准偏差和方法检出限。按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限。（如果连续分析7个样品，

在99%的置信区间，七个值均是一样的，此时 $t(6,0.99) = 3.143$ ）

其中：

MDL—方法检出限；

$t(n-1,0.99)$ —为置信度为99%、自由度为n-1时的t值；

n—为样品的平行测定次数；

S—n次平行测定的标准偏差。

取10mL酰胺类化合物混合标准溶液（顺序为甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和丙烯酰胺）浓度为0.25-0.05-0.05-0.025μg/mL的吸收液，以0.5L/min的流量采集60min，折算后浓度为0.083-0.017-0.017-0.008mg/m³；按照标准方法平行测定7次，计算7次

平行测定的标准偏差和方法检出限。得出方法的检出限和测定下限数据见表6。

表 6 方法检出限、测定下限测试数据表（环境空气和无组织排放废气）

平行样品编号		试样 (mg/m ³)			
		甲酰胺 0.083	二甲基甲酰胺 0.017	二甲基乙酰胺 0.017	丙烯酰胺 0.008
测定结果 (mg/m ³)	1	0.056	0.018	0.012	0.007
	2	0.058	0.019	0.012	0.007
	3	0.048	0.019	0.012	0.006
	4	0.058	0.017	0.012	0.007
	5	0.059	0.017	0.013	0.007
	6	0.055	0.017	0.014	0.006
	7	0.051	0.018	0.011	0.006
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		0.055	0.018	0.012	0.006
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.004	0.001	0.001	0.001
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/m ³)		0.014	0.002	0.003	0.002
测定下限 (mg/m ³)		0.054	0.010	0.012	0.007

因酰胺类化合物的动态保留效率基本为100%，所以根据表5折算出15L有组织排放废气（50ml吸收液，采样流速1.0L/min采集15min，折算后浓度为0.833-0.167-0.167-0.083mg/m³）的检出限和测定下限数据见表7。

表 7 方法检出限、测定下限测试数据表（有组织排放废气）

平行样品编号		试样 (mg/m ³)			
		甲酰胺 0.833	二甲基甲酰胺 0.167	二甲基乙酰胺 0.167	丙烯酰胺 0.083
测定结果 (mg/m ³)	1	0.562	0.176	0.118	0.065
	2	0.579	0.190	0.122	0.065
	3	0.477	0.189	0.116	0.057
	4	0.583	0.174	0.118	0.069
	5	0.595	0.169	0.131	0.068
	6	0.548	0.174	0.135	0.057
	7	0.508	0.179	0.106	0.057
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		0.550	0.179	0.121	0.063
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.043	0.008	0.010	0.005
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/m ³)		0.136	0.025	0.031	0.016

测定下限 (mg/m ³)	0.542	0.099	0.123	0.066
---------------------------	-------	-------	-------	-------

b) 验证方案：方法检出限计算出来后，判断其合理性。对于针对多组分的分析方法，一般要求至少有50%的被分析样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少90%的被分析物样品浓度在1~10倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于10%的被分析物样品浓度不应超过20倍计算出的方法检出限。

(7) 精密度和准确度的确定

a) 精密度的确定

精密度采用空白样品采样管加标准溶液的方法测定，取酰胺类化合物混合标准溶液（顺序为甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙烯酰胺）高、中、低三种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。配制酰胺类化合物混合标准溶液浓度分别为0.5-0.5-0.5-0.25μg/ml、2.0-2.0-2.0-1.0μg/ml和10-10-10-5μg/ml的吸收液10 ml，采样体积为30L。折算出样品浓度分别为0.167-0.167-0.167-0.083mg/m³、0.667-0.667-0.667-0.333mg/m³和3.333-3.333-3.333-1.667mg/m³，按照标准方法的分析步骤平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差，结果见表8。同时找6家实验室进行方法验证。

表 8 精密度测试数据

平行号		浓度 1 (mg/m ³)				浓度 2 (mg/m ³)				浓度 3 (mg/m ³)			
		甲酰胺 0.167	二甲基 甲酰胺 0.167	二甲基 乙酰胺 0.167	丙烯 酰胺 0.083	甲酰胺 0.667	二甲基 甲酰胺 0.667	二甲基 乙酰胺 0.667	丙烯 酰胺 0.333	甲酰胺 3.333	二甲基 甲酰胺 3.333	二甲基 乙酰胺 3.333	丙烯 酰胺 1.667
测定 结果 (mg/ m ³)	1	0.150	0.141	0.163	0.081	0.656	0.706	0.702	0.347	3.320	3.308	3.283	1.645
	2	0.158	0.162	0.151	0.076	0.670	0.711	0.709	0.342	3.349	3.220	3.306	1.648
	3	0.166	0.166	0.151	0.086	0.639	0.694	0.666	0.339	3.322	3.374	3.401	1.706
	4	0.150	0.146	0.152	0.080	0.640	0.726	0.697	0.338	3.385	3.340	3.361	1.693
	5	0.148	0.161	0.145	0.081	0.653	0.729	0.731	0.366	3.337	3.341	3.370	1.698
	6	0.163	0.170	0.160	0.082	0.649	0.696	0.665	0.343	3.342	3.355	3.366	1.689
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		0.156	0.158	0.154	0.081	0.651	0.710	0.695	0.346	3.342	3.323	3.348	1.680
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.007	0.012	0.007	0.003	0.011	0.015	0.026	0.010	0.024	0.055	0.044	0.026
相对标准偏 差RSDi (%)		4.78	7.42	4.27	3.99	1.76	2.10	3.68	2.97	0.71	1.65	1.33	1.57

b) 准确度的确定

准确度采用在装有10ml水吸收液采样管中分别加酰胺类化合物混标5.0-5.0-5.0-2.5μg、50-50-50-25μg 和 250-200-200-100μg 进行采样，采样体积为30L。折算后浓度为

0.167-0.167-0.167-0.083mg/m³、1.667-1.667-1.667-0.833 mg/m³、8.333-6.667-6.667-3.333mg/m³作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤进行测定，分别测定6次，计算其平均值、相对误差及加标回收率，结果见表9。同时找6家实验室进行方法验证。

表9 准确度测试数据

平行号		试样 1 (mg/m ³)				试样 2 (mg/m ³)				试样 3 (mg/m ³)			
		甲酰胺	二甲基甲酰胺	二甲基乙酰胺	丙烯酰胺	甲酰胺	二甲基甲酰胺	二甲基乙酰胺	丙烯酰胺	甲酰胺	二甲基甲酰胺	二甲基乙酰胺	丙烯酰胺
测定结果 (mg/m ³)	1	0.150	0.141	0.163	0.081	1.645	1.645	1.648	0.819	8.410	6.108	6.247	3.366
	2	0.158	0.162	0.151	0.076	1.690	1.645	1.643	0.804	8.281	6.753	6.731	3.422
	3	0.166	0.166	0.151	0.086	1.666	1.494	1.488	0.810	8.362	6.741	6.713	3.415
	4	0.150	0.146	0.152	0.080	1.732	1.630	1.622	0.840	8.371	6.784	6.771	3.443
	5	0.148	0.161	0.145	0.081	1.620	1.630	1.495	0.821	8.386	6.269	6.111	3.358
	6	0.163	0.170	0.160	0.082	1.694	1.586	1.511	0.780	8.319	6.753	6.738	3.423
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		0.156	0.158	0.154	0.081	1.657	1.605	1.568	0.812	8.355	6.568	6.552	3.405
加标量 (μg)		5.0	5.0	5.0	2.5	50	50	50	25	250	200	200	100
标准样品浓度 (mg/m ³)		0.167	0.167	0.167	0.083	1.667	1.667	1.667	0.833	8.333	6.667	6.667	3.333
相对误差 RE (%)		-6.49	-5.50	-7.89	-3.04	0.48	-3.69	-5.92	-2.52	0.26	-1.48	-1.72	2.14
回收率		93.5	94.5	92.1	97.0	101	96.3	94.1	97.5	100	98.5	98.3	102

5.6.4 实际样品的测定

采集大连科盾防腐新材料有限公司（涂料制造）、大连凯飞化学股份有限公司（化学农药制造）和大连瑞泽农药股份有限公司（化学农药制造）排放的废气（均含污染物N,N-二甲基甲酰胺）进行检测，均未检出。原因为酰胺类化合物N,N-二甲基甲酰胺(无色液体，沸点152℃)、二甲基乙酰胺（无色液体，沸点165℃）、丙烯酰胺（白色晶体，沸点125℃）的沸点都很高，而车间反应釜全密闭，且反应釜温度都控制在60℃以下。即使有酰胺类蒸汽产生，也有冷凝回收装置回收。因此，采集的实际样品检测结果均为未检出。

2014年3月21日开题论证会后，按照专家组提出的建议，去外地进行调研采样。先后去江苏宿迁新亚科技有限公司、山东华鲁恒升等进行调研及采样分析。

（1）江苏宿迁新亚科技有限公司

该公司原来生产甲酰胺（75-12-7）和N,N-二甲基甲酰胺（68-12-2），由于生产成本过高，于2010年N,N-二甲基甲酰胺停产。目前只生产甲酰胺，年产3万吨，采用氨与甲酸甲酯在45℃反应釜反应，130℃精馏，尾气深冷排放。在该公司采集了有组织废气、颗粒物和无

组织废气进行分析，具体分析结果见表10。并对有组织废气吸收液进行加标，加标浓度为25 $\mu\text{g/ml}$ ，加标分析结果见表11。

表10 采样分析结果（江苏宿迁）

单位： mg/m^3

组 分 浓 度 序 号	甲酰胺		
	颗粒物（等速采样） (滤筒处理：将滤筒剪碎,用20ml蒸馏水浸泡1小时,过滤后进样)	有组织废气 (50ml蒸馏水吸收液,1.0L/min采集15分钟)	无组织废气 (10ml蒸馏水吸收液,0.5L/min采集60分钟)
1	未检出	96.0	未检出
2	未检出	75.6	未检出
3	未检出	80.7	未检出

表11 加标分析结果（有组织废气加标）

序 号 浓 度	甲酰胺		
	1	2	3
浓度 $\mu\text{g/ml}$	28.8	22.7	27.1
加标浓度 $\mu\text{g/ml}$	25.0	25.0	25.0
加标样品浓度 $\mu\text{g/ml}$	51.1	46.2	48.8
加标回收率%	90.6	93.4	87.8

（2）山东华鲁恒升

该公司生产N,N-二甲基甲酰胺（68-12-2），年产量23万吨，采用甲醇与氨反应，通入一氧化碳生产N,N-二甲基甲酰胺，尾气经1000 $^{\circ}\text{C}$ 锅炉燃烧后排放。在该公司采集了有组织废气、颗粒物和無组织废气进行分析，具体分析结果见表12。并对无组织废气吸收液进行加标，加标浓度为0.4 $\mu\text{g/ml}$ ，加标分析结果见表13。

表12 采样分析结果（山东华鲁）

单位： mg/m^3

组 分 浓 度 序 号	N,N-二甲基甲酰胺		
	颗粒物（等速采样） (滤筒处理：将滤筒剪碎,用20ml蒸馏水浸泡1小时,过滤后进样)	有组织废气 (50ml吸收液,1.0L/min采集15分钟)	无组织废气 (10ml吸收液,0.5L/min采集60分钟)
1	未检出	未检出	0.167
2	未检出	未检出	0.084
3	未检出	未检出	0.100

表13 加标分析结果（无组织废气加标）

序 号 浓 度	N,N-二甲基甲酰胺		
	1	2	3

浓度 $\mu\text{g/ml}$	0.500	0.253	0.299
加标浓度 $\mu\text{g/ml}$	0.40	0.40	0.40
加标样品浓度 $\mu\text{g/ml}$	0.923	0.668	0.702
加标回收率%	104.6	105.9	101.0

5.7 结果计算与表示

5.7.1 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。

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

式中: C —样品中酰胺类化合物的浓度, mg/m^3 ;

C_1 —根据校准曲线计算出酰胺类化合物的浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V_1 —吸收液总体积, ml 。

V_s —标准状态下 (101.3kPa, 273.2K) 的采样体积, L。

5.7.2 结果表示

对于环境空气和无组织排放废气, 当测定值小于 1.0 mg/m^3 时, 结果保留至小数点后两位; 当测定值大于等于 1.0 mg/m^3 时, 结果保留三位有效数字。

对于有组织废气, 当测定值小于 10 mg/m^3 时, 结果保留至小数点后一位; 当测定值大于等于 10 mg/m^3 时, 结果保留三位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

(1) 六家验证实验室校准曲线的相关系数 r 范围在 0.9993-0.9996, 每次分析需重新做校准曲线, 校准曲线的相关系数 r 应大于等于 0.999。

(2) 六家实验室对不同浓度范围的酰胺类化合物平行测定结果的相对标准偏差范围为 0.68%-10.2%, 均衡考虑监测行业人员的技术水平, 两次平行测定结果的相对标准偏差应小于等于 25%。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证单位及验证人员情况

有六家单位参加了方法验证, 参加验证的人员情况见表14。

表14 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限	单位
王斐	男	30	工程师	分析化学	4	陕西省环境监测中心站

卢迎红	女	42	高级工程师	环境化学	19	沈阳市环境监测中心站
丁岚	女	29	工程师	环境科学	4	鞍山市环境监测中心站
费金岩	女	31	工程师	环境科学	6	抚顺市环境监测中心站
初兆娴	女	31	工程师	环境科学	6	
夏阳	男	33	工程师	环境保护	10	营口市环境监测中心站
赵雯诺	女	25	助理工程师	环境科学	2	锦州市环境监测中心站

6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制定技术导则》（HJ168-2010）的规定，组织6家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求编制方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按HJ168-2010要求完成方法验证报告。方法验证报告主要包括检出限、精密度、准确度等验证数据。方法验证方案如下：

方法检出限：取酰胺类化合物混合标准溶液（顺序为甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙烯酰胺）浓度为0.25-0.05-0.05-0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的吸收液，对于无组织排放取10mL吸收液，采样体积为30L，折算后浓度为0.083-0.017-0.017-0.008 mg/m^3 ；对于有组织排放取50mL吸收液，采样体积为15L，折算后浓度为0.833-0.167-0.167-0.083 mg/m^3 。按照标准方法的采样和分析步骤对浓度（含量）为估计方法检出限2-5倍的样品进行重复7次平行测定，计算7次平行测定的标准偏差，按公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算检出限。

测定下限：按照HJ168-2010的规定，以4倍方法检出限为方法的测定下限。

方法精密度：精密度采用空白样品采样管加标准溶液的方法测定，取酰胺类化合物混合标准溶液（顺序为甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙烯酰胺）高、中、低三种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。配制酰胺类化合物混合标准溶液浓度分别为0.5-0.5-0.5-0.25 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、2.0-2.0-2.0-1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 和10-10-10-5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的吸收液10 ml，采样体积为30L。折算出样品浓度分别为0.167-0.167-0.167-0.083 mg/m^3 、0.667-0.667-0.667-0.333 mg/m^3 和3.333-3.333-3.333-1.667 mg/m^3 ，按照标准方法的分析步骤平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

方法准确度：准确度采用在装有10ml水吸收液采样管中分别加酰胺类化合物混标5.0-5.0-5.0-2.5 μg 、50-50-50-25 μg 和250-200-200-100 μg 进行采样，采样体积为30L。折算后浓度为0.167-0.167-0.167-0.083 mg/m^3 、1.667-1.667-1.667-0.833 mg/m^3 、8.333-6.667-6.667-3.333 mg/m^3 作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤进行测定，分别测定6次，计算其平均值、相对误差及加标回收率。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

《方法验证报告》见附件一。

6.3 方法验证结论

6.3.1 方法检出限

6家实验室对方法的检出限进行了验证，环境空气和无组织排放废气中甲酰胺最高检出限为 $0.028\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基甲酰胺最高检出限为 $0.020\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基乙酰胺最高检出限为 $0.027\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烯酰胺最高检出限为 $0.017\text{mg}/\text{m}^3$ 。因此将本方法酰胺类化合物的检出限确定为甲酰胺 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基甲酰胺 $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基乙酰胺 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烯酰胺 $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ 。

因为本方法的动态保留效率基本为100%，所以有组织排放废气折算检出限为甲酰胺 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基甲酰胺 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基乙酰胺 $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烯酰胺 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6.3.2 测定下限

按照HJ168-2010的规定，方法的测定下限为4倍方法检出限，因此环境空气和无组织排放废气中方法的测定下限确定为甲酰胺 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基甲酰胺 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基乙酰胺 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烯酰胺 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ 。

有组织排放废气测定下限甲酰胺为 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基甲酰胺 $0.8\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基乙酰胺 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烯酰胺 $0.8\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6.3.3 精密度

6家实验室分别对相当于曲线第一点、曲线第二点、曲线第四点3种浓度的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围为：0.7%~10.2%；实验室间相对标准偏差范围为：2.3%~4.7%；重复性限范围为：0.02~ $0.43\text{mg}/\text{m}^3$ ；再现性限范围为：0.02~ $0.47\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6.3.4 准确度

6家实验室分别对加标量相当于各组分相应校准曲线第一点、曲线第三点、曲线第五点3种浓度的实际样品进行了加标分析测定，加标回收率范围为97.6%~107%。

7 与开题报告的差异说明

2014年3月北京开题论证会后，根据专家组意见，通过查阅文献，调研及实地采样分析，在原液相色谱参考条件下，新增一项目标物甲酰胺。

8 标准实施建议

国内现行的环境空气和废气标准没有涉及甲酰胺的指标,建议下一步制修订环境空气和废气相关标准时,把甲酰胺排放限值纳入标准中。

9 参考文献

- [1] 张建新,童智敏.二甲基甲酰胺的职业危害及防治[J].上海预防医学杂志,2006,18(10):529-530.
- [2] Kafferlein HU, Ferstl C, Burkhardt-Reichl A, et al. The use of biomarkers of exposure of N,N-dimethyl form amide in health risk assessment and occupational hygiene in the polyacrylic fibre industry [J]. Occup Environment, 2005,62:330-336.
- [3] 中毒防治编写组:中毒防治[S].浙江科学技术出版社.杭州,1981,7:P247,P239.
- [4] 夏元洵.化学物质毒性全书[M].上海科技文献出版社,上海,1991,7:506.
- [5] 侯旭剑,杨曦伟,于素芳,等.二甲基甲酰胺生殖毒性研究进展[J].环境与健康杂志,2008,25(2):184-185.
- [6] 陈钧强,张幸.二甲基甲酰胺毒性的研究进展[J].浙江省医学科学院学报,2004,58:39-42.
- [7] 陆龙根,钱亚玲.二甲基甲酰胺的毒性及职业危害[J].职业卫生与病防,1998,13(4):245-247.
- [8] 邱少宏,张建杰.急性二甲基甲酰胺中毒33例分析[J].中国职业医学,2007,34(4):304-305.
- [9] 邵玉仙,盛林,周强等.二甲基甲酰胺中毒7例临床分析[J].浙江预防医学,2008,20(4):81.
- [10] 何凤生,王世俊,任引津等.中华职业医学.北京:人民卫生出版社,1999:675-678.
- [11] OSHA Analytical Methods Manual, Second Edition, U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administration; OSHA Analytical Laboratory: Salt Lake City, UT, 1990; Method 21; American
- [12] 向仲朝.HPLC法测定车间空气中二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺的方法探讨[J].中国卫生检验杂志,2000,10(5):572-573.
- [13] 张秀尧,倪吴花.高效液相色谱法检测车间空气中N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺[J].中国卫生检验杂志,2003,13(5):625-626.
- [14] 杨华梅.高效液相色谱法测定工作场所中丙烯酰胺的研究[J].现代预防医学,2011,38(6):1099-1100.

附件一：

方法验证报告

方法名称： 环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 液相色谱法

项目主编单位： 大连市环境监测中心

验证单位： 陕西省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、营口市环境监测中心站和锦州市环境监测中心站

项目负责人及职称： 刘宏文 工程师

通讯地址： 大连市沙河口区连山街58号 电话： 13898699473

报告编写人及职称： 刘宏文 工程师

报告日期： 2014 年 09 月 20 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织6 家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证报告。参加验证的实验室有：（1）陕西省环境监测中心站（2）沈阳市环境监测中心站（3）鞍山市环境监测中心站（4）抚顺市环境监测中心站（5）营口市环境监测中心站（6）锦州市环境监测中心站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
陕西省环境监测中心站	王斐	男	30	工程师	分析化学	4
沈阳市环境监测中心站	卢迎红	女	42	高级工程师	环境化学	19
鞍山市环境监测中心站	丁岚	女	29	工程师	环境科学	4
抚顺市环境监测中心站	费金岩	女	31	工程师	环境科学	6
	初兆娴	女	31	工程师	环境科学	6
营口市环境监测中心站	夏阳	男	33	工程师	环境保护	10
锦州市环境监测中心站	赵雯诺	女	25	助理工程师	环境科学	2

表 1-2 使用仪器情况登记表

单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	备注
陕西省环境监测中心站	液相色谱仪	岛津 LC-20A	C21014317845	良好	二极管阵列检测器
	色谱柱	ZORBAX SB-C18 (150mm×4.6mm, 5.0μm)	883975-902	良好	
沈阳市环境监测中心站	液相色谱仪	Aglient1100	DE30518460	良好	紫外检测器
	色谱柱	ZORBAX SB-C18 (150mm×4.6mm, 5.0μm)	883975-902	良好	
鞍山市环境监测中心站	液相色谱仪	岛津 SCL-10AVP	C21014317858	良好	二极管阵列检测器

	色谱柱	ZORBAX SB-C18 (150mm×4.6mm, 5.0μm)	883975-902	良好	
抚顺市环境监测中心站	液相色谱仪	Aglient1200	DE71365055	良好	紫外检测器
	色谱柱	ZORBAX SB-C18 (150mm×4.6mm, 5.0μm)	883975-902	良好	
营口市环境监测中心站	液相色谱仪	岛津 SCL-10A VP	C21014113769	良好	紫外检测器
	色谱柱	ZORBAX SB-C18 (150mm×4.6mm, 5.0μm)	883975-902	良好	
锦州市环境监测中心站	液相色谱仪	Waters2695	L06SM7385A	良好	紫外检测器
	色谱柱	ZORBAX SB-C18 (150mm×4.6mm, 5.0μm)	883975-902	良好	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

单位名称	名称	规格	纯化处理方法	备注
陕西省环境监测中心站	乙腈	美国 Fisher Scientific 公司 色谱级	无	
沈阳市环境监测中心站	乙腈	美国迪马公司，农残级	无	
鞍山市环境监测中心站	乙腈	美国 Fisher Scientific 公司 色谱级	无	
抚顺市环境监测中心站	乙腈	美国迪马公司，农残级	无	
营口市环境监测中心站	乙腈	天津四友，色谱级	无	
锦州市环境监测中心站	乙腈	美国迪马公司，色谱级	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照HJ168的检出限确定方法， 配制酰胺类化合物混合标准溶液（顺序为甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙烯酰胺）浓度为0.1-0.1-0.1-0.05μg/mL的吸收液，对于无组织排放取10mL吸收液，采样体积为30L，折算后浓度为0.033-0.033-0.033-0.017mg/m³；对于有组织排放取50mL吸收液，采样体积为15L，折算后浓度为0.333-0.333-0.333-0.167mg/m³。按照标准方法的采样和分析步骤平行测定7次，计算7次平行测定的标准偏差和方法检出限。

6家实验室测定《环境空气和废气 酰胺类化合物的测定 高液相色谱法》中目标化合物的检出限原始数据见附表1-1和附表1-2。

附表1-1 6家实验室检出限测试原始数据(环境空气和无组织排放废气)

单位: mg/m^3

化合物名称		实验室号	平行测定结果							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
			1	2	3	4	5	6	7				
甲酰胺	0.033	1	0.035	0.043	0.037	0.034	0.035	0.035	0.034	0.036	0.003	0.010	0.040
	0.083	2	0.097	0.092	0.093	0.082	0.086	0.098	0.098	0.092	0.006	0.020	0.080
	0.083	3	0.124	0.131	0.151	0.128	0.133	0.142	0.132	0.134	0.009	0.028	0.112
	0.083	4	0.138	0.131	0.148	0.140	0.123	0.138	0.134	0.136	0.008	0.025	0.100
	0.083	5	0.120	0.137	0.147	0.139	0.140	0.135	0.136	0.136	0.008	0.026	0.104
	0.083	6	0.138	0.133	0.140	0.136	0.151	0.127	0.134	0.137	0.008	0.024	0.096
二甲基甲酰胺	0.033	1	0.043	0.042	0.047	0.044	0.047	0.047	0.043	0.045	0.002	0.007	0.028
	0.033	2	0.043	0.042	0.046	0.039	0.043	0.042	0.039	0.042	0.002	0.007	0.028
	0.083	3	0.187	0.184	0.182	0.177	0.180	0.193	0.175	0.183	0.006	0.020	0.080
	0.033	4	0.040	0.035	0.040	0.032	0.037	0.041	0.040	0.038	0.003	0.011	0.044
	0.033	5	0.039	0.033	0.045	0.036	0.037	0.041	0.037	0.038	0.004	0.012	0.048
	0.033	6	0.040	0.041	0.039	0.032	0.041	0.044	0.034	0.039	0.004	0.013	0.052
二甲基乙酰胺	0.033	1	0.043	0.041	0.044	0.044	0.042	0.040	0.048	0.043	0.003	0.008	0.032
	0.033	2	0.037	0.042	0.044	0.042	0.043	0.039	0.041	0.040	0.003	0.009	0.036
	0.083	3	0.159	0.168	0.154	0.176	0.169	0.173	0.155	0.165	0.009	0.027	0.108
	0.033	4	0.048	0.042	0.046	0.053	0.043	0.047	0.055	0.048	0.005	0.015	0.060
	0.033	5	0.042	0.041	0.046	0.040	0.043	0.039	0.034	0.041	0.004	0.012	0.048
	0.033	6	0.044	0.043	0.040	0.037	0.041	0.046	0.051	0.043	0.005	0.015	0.060
丙烯酰胺	0.017	1	0.021	0.023	0.024	0.022	0.022	0.023	0.022	0.022	0.001	0.004	0.016
	0.017	2	0.021	0.021	0.02	0.023	0.023	0.018	0.022	0.021	0.002	0.006	0.024
	0.083	3	0.070	0.078	0.071	0.079	0.084	0.080	0.080	0.077	0.005	0.017	0.068
	0.017	4	0.021	0.020	0.018	0.022	0.023	0.019	0.023	0.021	0.002	0.006	0.024
	0.017	5	0.022	0.021	0.018	0.020	0.019	0.022	0.019	0.020	0.002	0.005	0.020
	0.017	6	0.021	0.017	0.018	0.021	0.024	0.018	0.022	0.02	0.002	0.008	0.032

附表1-2 6家实验室检出限测试原始数据(有组织排放废气)

单位: mg/m^3

化合物名称		实验室号	平行测定结果							平均值	标准偏差	检出限	测定下限
			1	2	3	4	5	6	7				
甲酰胺	0.333	1	0.352	0.434	0.369	0.344	0.351	0.345	0.344	0.363	0.033	0.103	0.412
	0.833	2	0.971	0.920	0.927	0.817	0.860	0.977	0.980	0.922	0.063	0.198	0.792
	0.833	3	1.237	1.310	1.507	1.283	1.327	1.417	1.323	1.343	0.090	0.284	1.136
	0.833	4	1.377	1.307	1.484	1.403	1.228	1.384	1.343	1.361	0.080	0.252	1.008

	0.833	5	1.203	1.373	1.473	1.390	1.403	1.351	1.357	1.364	0.082	0.258	1.032
	0.833	6	1.383	1.327	1.404	1.358	1.515	1.275	1.337	1.371	0.076	0.238	0.952
二甲基甲酰胺	0.333	1	0.434	0.420	0.473	0.439	0.472	0.465	0.434	0.363	0.033	0.068	0.272
	0.333	2	0.427	0.420	0.458	0.390	0.431	0.423	0.393	0.420	0.023	0.073	0.292
	0.833	3	1.874	1.838	1.818	1.769	1.799	1.929	1.748	1.825	0.062	0.195	0.780
	0.333	4	0.397	0.349	0.397	0.319	0.369	0.414	0.402	0.378	0.034	0.107	0.428
	0.333	5	0.394	0.326	0.446	0.361	0.374	0.410	0.375	0.384	0.038	0.120	0.480
	0.333	6	0.397	0.412	0.390	0.321	0.410	0.438	0.338	0.387	0.042	0.132	0.528
二甲基乙酰胺	0.333	1	0.433	0.41	0.443	0.44	0.416	0.398	0.478	0.431	0.026	0.083	0.332
	0.333	2	0.368	0.368	0.437	0.421	0.430	0.390	0.406	0.403	0.028	0.089	0.356
	0.833	3	1.593	1.676	1.540	1.756	1.690	1.729	1.546	1.647	0.087	0.274	1.096
	0.333	4	0.479	0.424	0.461	0.533	0.431	0.467	0.554	0.478	0.048	0.152	0.608
	0.333	5	0.425	0.414	0.464	0.403	0.432	0.385	0.343	0.410	0.038	0.120	0.480
	0.333	6	0.442	0.434	0.402	0.366	0.412	0.459	0.512	0.432	0.046	0.146	0.584
丙烯酰胺	0.167	1	0.208	0.232	0.239	0.217	0.218	0.232	0.215	0.223	0.011	0.036	0.144
	0.167	2	0.212	0.212	0.203	0.227	0.230	0.176	0.219	0.211	0.018	0.057	0.228
	0.833	3	0.697	0.781	0.707	0.788	0.842	0.800	0.799	0.773	0.053	0.166	0.664
	0.167	4	0.215	0.205	0.180	0.219	0.233	0.189	0.228	0.210	0.020	0.062	0.248
	0.167	5	0.223	0.212	0.180	0.204	0.190	0.215	0.186	0.201	0.016	0.051	0.204
	0.167	6	0.211	0.169	0.179	0.212	0.237	0.181	0.215	0.201	0.025	0.078	0.312

1.3 方法精密度测试数据

精密度采用空白样品采样管加标准溶液的方法测定，取酰胺类化合物混合标准溶液（顺序为甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、丙烯酰胺）高、中、低三种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。配制酰胺类化合物混合标准溶液浓度分别为0.5-0.5-0.5-0.25 $\mu\text{g/ml}$ 、2.0-2.0-2.0-1.0 $\mu\text{g/ml}$ 和10-10-10-5 $\mu\text{g/ml}$ 的吸收液10 ml，采样体积为30L。折算出样品浓度分别为0.167-0.167-0.167-0.083 mg/m^3 、0.667-0.667-0.667-0.333 mg/m^3 和3.333-3.333-3.333-1.667 mg/m^3 ，按照标准方法的分析步骤平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。6家实验室精密度测试原始数据见附表1-3~表1-5。

附表1-3 6家实验室精密度测试原始数据

化合物名称	实验室号	平行测定结果 mg/m^3						平均值 $\bar{x}_i \text{ mg/m}^3$	标准偏差 $S_i \text{ mg/m}^3$	相对标准偏差 $\text{RSD}_i\%$
		1	2	3	4	5	6			
甲酰胺 0.167 mg	1	0.177	0.170	0.162	0.162	0.170	0.171	0.169	0.006	3.40
	2	0.181	0.176	0.185	0.193	0.178	0.172	0.181	0.008	4.16

/m ³	3	0.194	0.159	0.183	0.152	0.193	0.189	0.178	0.018	10.1
	4	0.159	0.168	0.193	0.195	0.173	0.189	0.179	0.015	8.27
	5	0.154	0.186	0.199	0.168	0.179	0.183	0.178	0.016	8.73
	6	0.179	0.185	0.189	0.168	0.196	0.179	0.183	0.010	5.31
二甲基 甲酰胺 0.167mg /m ³	1	0.174	0.178	0.183	0.187	0.168	0.171	0.177	0.007	4.18
	2	0.171	0.177	0.187	0.178	0.166	0.155	0.172	0.011	6.48
	3	0.184	0.182	0.177	0.180	0.193	0.175	0.182	0.006	3.51
	4	0.182	0.166	0.188	0.166	0.184	0.167	0.175	0.010	5.81
	5	0.174	0.162	0.143	0.153	0.157	0.159	0.158	0.010	6.54
	6	0.168	0.182	0.163	0.172	0.164	0.185	0.172	0.009	5.44
二甲基 乙酰胺 0.167mg /m ³	1	0.188	0.165	0.200	0.178	0.161	0.177	0.178	0.014	8.05
	2	0.179	0.175	0.178	0.173	0.171	0.160	0.173	0.007	3.98
	3	0.168	0.190	0.176	0.189	0.173	0.186	0.180	0.009	5.20
	4	0.166	0.167	0.187	0.180	0.166	0.175	0.174	0.009	5.04
	5	0.174	0.150	0.161	0.138	0.162	0.161	0.158	0.012	7.70
	6	0.172	0.19	0.163	0.178	0.168	0.19	0.177	0.012	6.51
丙烯 酰胺 0.083mg /m ³	1	0.087	0.088	0.097	0.087	0.088	0.085	0.089	0.004	4.84
	2	0.091	0.087	0.087	0.087	0.086	0.081	0.086	0.003	3.57
	3	0.078	0.071	0.079	0.084	0.080	0.080	0.079	0.004	5.65
	4	0.084	0.082	0.094	0.091	0.083	0.085	0.087	0.005	5.54
	5	0.088	0.096	0.081	0.094	0.083	0.073	0.086	0.009	10.24
	6	0.091	0.091	0.082	0.083	0.085	0.102	0.089	0.007	8.27

附表1-4 6家实验室精密度测试原始数据

化合物名称	实验 室号	平行测定结果mg /m ³						平均值 $\bar{x}_i$ mg/m ³	标准 偏差S _i mg /m ³	相对标 准偏差 RSD _i %
		1	2	3	4	5	6			
甲酰胺 0.667mg /m ³	1	0.686	0.692	0.661	0.667	0.687	0.661	0.676	0.014	2.10
	2	0.696	0.695	0.695	0.687	0.717	0.661	0.692	0.018	2.62
	3	0.638	0.646	0.746	0.709	0.661	0.636	0.673	0.045	6.70
	4	0.638	0.712	0.621	0.723	0.661	0.642	0.666	0.042	6.26
	5	0.705	0.726	0.695	0.656	0.628	0.716	0.687	0.038	5.51
	6	0.638	0.659	0.635	0.623	0.641	0.691	0.648	0.024	3.76
二甲基甲酰 胺0.667mg /m ³	1	0.694	0.699	0.746	0.672	0.702	0.696	0.701	0.024	3.45
	2	0.762	0.704	0.740	0.682	0.711	0.700	0.716	0.029	4.09
	3	0.696	0.668	0.679	0.696	0.715	0.651	0.684	0.023	3.33
	4	0.663	0.690	0.656	0.642	0.731	0.623	0.667	0.038	5.74
	5	0.652	0.630	0.676	0.643	0.715	0.689	0.668	0.032	4.77
	6	0.611	0.679	0.609	0.660	0.629	0.631	0.637	0.028	4.38
二甲基乙酰 胺0.667mg /m ³	1	0.672	0.681	0.740	0.618	0.663	0.645	0.670	0.041	6.12
	2	0.670	0.662	0.646	0.707	0.656	0.696	0.673	0.024	3.54
	3	0.751	0.748	0.761	0.719	0.672	0.739	0.732	0.032	4.43
	4	0.669	0.678	0.725	0.688	0.654	0.634	0.675	0.031	4.63
	5	0.659	0.629	0.639	0.697	0.601	0.585	0.635	0.040	6.33

	6	0.748	0.701	0.659	0.684	0.683	0.640	0.686	0.037	5.46
丙烯酰胺 0.333mg /m ³	1	0.374	0.345	0.363	0.378	0.338	0.344	0.357	0.017	4.72
	2	0.329	0.347	0.317	0.343	0.327	0.334	0.333	0.011	3.33
	3	0.316	0.360	0.340	0.326	0.354	0.362	0.343	0.019	5.51
	4	0.330	0.329	0.368	0.332	0.321	0.318	0.333	0.018	5.40
	5	0.332	0.282	0.322	0.316	0.345	0.303	0.317	0.022	7.02
	6	0.348	0.319	0.324	0.331	0.330	0.312	0.327	0.013	3.84

附表1-5 6家实验室精密度测试原始数据

化合物名称	实验室号	平行测定结果mg /m ³						平均值 $\bar{x}_i$ mg/m ³	标准 偏差S _i mg /m ³	相对标准 偏差 RSD _i %
		1	2	3	4	5	6			
甲酰胺 3.333mg /m ³	1	3.362	3.388	3.332	3.409	3.338	3.420	3.375	0.037	1.09
	2	3.392	3.364	3.404	3.431	3.390	3.413	3.399	0.023	0.68
	3	3.228	3.304	3.542	3.290	3.255	3.162	3.297	0.130	3.95
	4	3.318	3.275	3.463	3.503	3.546	3.488	3.432	0.109	3.18
	5	3.547	3.463	3.493	3.250	3.127	3.280	3.360	0.165	4.91
	6	3.618	3.608	3.563	3.603	3.646	3.555	3.599	0.034	0.95
二甲基甲酰胺 3.333mg /m ³	1	3.135	3.223	3.269	3.399	3.414	3.316	3.293	0.107	3.24
	2	3.338	3.439	3.668	3.485	3.521	3.360	3.468	0.120	3.47
	3	3.442	3.313	3.057	3.183	3.205	3.220	3.237	0.130	4.02
	4	3.344	3.269	3.122	3.658	3.301	3.206	3.317	0.184	5.56
	5	3.307	3.104	3.029	3.365	3.239	3.068	3.185	0.138	4.32
	6	3.104	3.326	3.285	3.036	3.391	3.187	3.221	0.136	4.23
二甲基乙酰胺 3.333mg /m ³	1	3.353	3.176	3.520	3.624	3.350	3.749	3.462	0.209	6.03
	2	3.211	3.308	3.043	3.258	3.266	3.367	3.242	0.111	3.41
	3	3.296	3.256	3.025	3.183	3.367	3.091	3.203	0.129	4.02
	4	3.320	3.216	3.556	3.240	3.289	3.339	3.327	0.122	3.66
	5	3.259	3.337	3.026	3.315	3.573	3.107	3.269	0.192	5.88
	6	3.027	3.304	3.244	3.365	3.266	3.307	3.252	0.118	3.62
丙烯酰胺 1.667mg /m ³	1	1.740	1.721	1.573	1.735	1.738	1.716	1.704	0.065	3.79
	2	1.703	1.687	1.595	1.676	1.709	1.750	1.687	0.052	3.06
	3	1.620	1.637	1.577	1.626	1.596	1.506	1.594	0.048	3.02
	4	1.688	1.750	1.677	1.619	1.687	1.627	1.675	0.048	2.84
	5	1.611	1.745	1.707	1.724	1.584	1.760	1.689	0.073	4.35
	6	1.603	1.624	1.693	1.648	1.583	1.684	1.639	0.044	2.68

1.4 方法加标回收率测试数据

加标回收率采用在装有10ml水吸收液采样管中分别加酰胺类化合物混标

5.0-5.0-5.0-2.5 μg 、50-50-50-25 μg 和250-200-200-100 μg 进行采样, 采样体积为30L。折算后浓度为 0.167-0.167-0.167-0.083 mg/m^3 、 1.667-1.667-1.667-0.833 mg/m^3 、 8.333-6.667-6.667-3.333 mg/m^3 作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤进行测定, 分别测定6次, 计算其平均值、相对误差及加标回收率。6家实验室准确度测试原始数据见附表1-6~附表1-8。

附表1-6 6家实验室加标回收率测试原始数据

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 mg/m^3						平均值 mg/m^3		加标量 μ (μg)	平均回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
甲酰胺	1	0.177	0.170	0.162	0.162	0.170	0.171	0.167	0.169	5.0	101
	2	0.181	0.176	0.185	0.193	0.178	0.172	0.167	0.181	5.0	109
	3	0.194	0.159	0.183	0.152	0.193	0.189	0.167	0.178	5.0	107
	4	0.159	0.168	0.193	0.195	0.173	0.189	0.167	0.179	5.0	108
	5	0.154	0.186	0.199	0.168	0.179	0.183	0.167	0.178	5.0	107
	6	0.179	0.185	0.189	0.168	0.196	0.197	0.167	0.186	5.0	111
二甲基甲酰胺	1	0.174	0.178	0.183	0.187	0.168	0.171	0.167	0.177	5.0	106
	2	0.171	0.177	0.187	0.178	0.166	0.155	0.167	0.172	5.0	103
	3	0.184	0.182	0.177	0.180	0.193	0.175	0.167	0.182	5.0	109
	4	0.182	0.166	0.188	0.166	0.184	0.167	0.167	0.175	5.0	105
	5	0.174	0.162	0.143	0.153	0.157	0.159	0.167	0.158	5.0	94.7
	6	0.168	0.182	0.163	0.172	0.164	0.185	0.167	0.172	5.0	103
二甲基乙酰胺	1	0.188	0.165	0.200	0.178	0.161	0.177	0.167	0.178	5.0	107
	2	0.179	0.175	0.178	0.173	0.171	0.160	0.167	0.173	5.0	104
	3	0.168	0.190	0.176	0.189	0.173	0.186	0.167	0.180	5.0	108
	4	0.166	0.167	0.187	0.180	0.166	0.175	0.167	0.174	5.0	104
	5	0.174	0.150	0.161	0.138	0.162	0.161	0.167	0.158	5.0	94.6
	6	0.172	0.190	0.163	0.178	0.168	0.190	0.167	0.177	5.0	106
丙烯酰胺	1	0.087	0.088	0.097	0.087	0.088	0.085	0.083	0.089	2.5	106
	2	0.091	0.087	0.087	0.087	0.086	0.081	0.083	0.086	2.5	104
	3	0.078	0.071	0.079	0.084	0.080	0.080	0.083	0.079	2.5	94.4
	4	0.084	0.082	0.094	0.091	0.083	0.085	0.083	0.087	2.5	104
	5	0.088	0.096	0.081	0.094	0.083	0.073	0.083	0.086	2.5	103
	6	0.091	0.091	0.082	0.083	0.085	0.102	0.083	0.089	2.5	107
注1: $\bar{x}$ 为实际样品加标浓度, $\bar{y}$ 为加标样品测试均值。											

附表1-7 6家实验室加标回收率测试原始数据

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 mg/m^3						平均值 mg/m^3		加标量 μ (μg)	平均回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		

甲酰胺	1	1.764	1.774	1.637	1.622	1.659	1.654	1.667	1.685	50	101
	2	1.684	1.706	1.701	1.664	1.650	1.811	1.667	1.703	50	102
	3	1.637	1.920	1.523	1.827	1.747	1.770	1.667	1.737	50	104
	4	1.579	1.995	1.677	1.952	1.505	1.784	1.667	1.749	50	105
	5	1.953	1.603	1.773	1.563	1.830	1.547	1.667	1.712	50	103
	6	1.612	1.528	1.444	1.819	1.771	1.584	1.667	1.626	50	97.6
二甲基甲酰胺	1	1.597	1.706	1.616	1.631	1.616	1.623	1.667	1.631	50	97.9
	2	1.684	1.700	1.687	1.685	1.695	1.723	1.667	1.696	50	102
	3	1.565	1.588	1.588	1.603	1.629	1.607	1.667	1.596	50	95.8
	4	1.609	1.584	1.587	1.585	1.612	1.595	1.667	1.595	50	95.7
	5	1.627	1.632	1.603	1.607	1.621	1.617	1.667	1.618	50	97.1
	6	1.646	1.622	1.600	1.639	1.620	1.564	1.667	1.615	50	96.9
二甲基乙酰胺	1	1.555	1.664	1.576	1.593	1.586	1.606	1.667	1.597	50	95.8
	2	1.612	1.603	1.645	1.615	1.601	1.609	1.667	1.614	50	96.9
	3	1.575	1.565	1.569	1.588	1.573	1.595	1.667	1.578	50	94.7
	4	1.680	1.623	1.712	1.752	1.721	1.619	1.667	1.684	50	101
	5	1.625	1.598	1.628	1.559	1.603	1.572	1.667	1.597	50	95.8
	6	1.647	1.706	1.677	1.663	1.721	1.754	1.667	1.695	50	102
丙烯酸酰胺	1	0.860	0.898	0.846	0.852	0.848	0.862	0.833	0.861	25	103
	2	0.845	0.850	0.847	0.852	0.850	0.851	0.833	0.849	25	102
	3	0.848	0.849	0.860	0.850	0.852	0.864	0.833	0.854	25	102
	4	0.840	0.851	0.783	0.790	0.806	0.796	0.833	0.811	25	97.3
	5	0.833	0.860	0.841	0.860	0.845	0.848	0.833	0.848	25	102
	6	0.825	0.840	0.816	0.858	0.781	0.806	0.833	0.821	25	98.5
注1: $\bar{x}$ 为实际样品加标浓度, $\bar{y}$ 为加标样品测试均值。											

附表1-8 6家实验室加标回收率测试原始数据

化合物名称	实验 室号	加标后样品测试结果mg /m ³						平均值 mg /m ³		加标 量μ (μg)	平均回 收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
甲酰胺	1	8.170	8.337	8.317	8.157	8.413	8.395	8.333	8.298	250	99.6
	2	8.441	8.462	8.383	8.437	8.480	8.418	8.333	8.437	250	99.6
	3	8.140	8.441	8.287	8.120	8.262	8.042	8.333	8.215	250	101
	4	8.708	8.288	8.597	8.301	8.545	8.656	8.333	8.516	250	98.6
	5	8.007	7.996	8.264	8.123	8.478	8.173	8.333	8.173	250	102
	6	8.541	8.454	8.163	8.567	8.405	8.489	8.333	8.437	250	98.1
二甲基甲酰胺	1	6.622	6.621	6.623	6.641	6.634	6.645	6.667	6.631	200	99.5
	2	6.605	6.564	6.579	6.568	6.577	6.590	6.667	6.581	200	98.7
	3	6.438	6.513	6.492	6.485	6.536	6.614	6.667	6.513	200	97.7
	4	6.691	6.554	6.560	6.578	6.572	6.635	6.667	6.599	200	99.0
	5	6.694	6.657	6.703	6.705	6.720	6.752	6.667	6.705	200	101
	6	6.758	6.779	6.789	6.711	6.768	6.799	6.667	6.767	200	102

二甲基 乙酰胺	1	6.571	6.548	6.443	6.52	6.538	6.525	6.667	6.524	200	97.9
	2	6.478	6.460	6.451	6.456	6.462	6.496	6.667	6.467	200	97.0
	3	6.367	6.466	6.488	6.571	6.510	6.508	6.667	6.485	200	97.3
	4	6.586	6.838	6.478	6.514	6.739	6.569	6.667	6.621	200	99.3
	5	6.496	6.555	6.610	6.500	6.508	6.564	6.667	6.539	200	98.1
	6	6.852	6.828	6.842	6.795	6.836	6.874	6.667	6.838	200	103
丙烯酰 胺	1	3.417	3.426	3.400	3.427	3.418	3.419	3.333	3.418	100	103
	2	3.406	3.390	3.397	3.390	3.371	3.388	3.333	3.387	100	102
	3	3.385	3.398	3.401	3.397	3.380	3.455	3.333	3.406	100	102
	4	3.259	3.286	3.359	3.366	3.344	3.223	3.333	3.306	100	99.2
	5	3.363	3.365	3.380	3.379	3.381	3.376	3.333	3.376	100	101
	6	3.343	3.213	3.348	3.267	3.271	3.259	3.333	3.284	100	98.5
注1: $\bar{x}$ 为实际样品加标浓度, $\bar{y}$ 为加标样品测试均值。											

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表（环境空气和无组织排放废气） 单位: mg/m^3

实验室号	化合物名称							
	甲酰胺		N,N-二甲基甲酰胺		N,N-二甲基乙酰胺		丙烯酰胺	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.010	0.040	0.007	0.028	0.008	0.032	0.004	0.016
2	0.020	0.080	0.007	0.028	0.009	0.036	0.006	0.024
3	0.028	0.112	0.020	0.080	0.027	0.108	0.017	0.068
4	0.025	0.100	0.011	0.044	0.015	0.060	0.006	0.024
5	0.026	0.104	0.012	0.048	0.012	0.048	0.005	0.020
6	0.024	0.096	0.013	0.052	0.015	0.060	0.008	0.032

表 2-2 方法检出限、测定下限汇总表（有组织排放废气） 单位: mg/m^3

实验室号	化合物名称							
	甲酰胺		N,N-二甲基甲酰胺		N,N-二甲基乙酰胺		丙烯酰胺	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.103	0.412	0.068	0.272	0.083	0.332	0.036	0.144
2	0.198	0.792	0.073	0.292	0.089	0.356	0.057	0.228
3	0.284	1.136	0.195	0.780	0.274	1.096	0.166	0.664
4	0.252	1.008	0.107	0.428	0.152	0.608	0.062	0.248
5	0.258	1.032	0.120	0.480	0.120	0.480	0.051	0.204
6	0.238	0.952	0.132	0.528	0.146	0.584	0.078	0.312

2.2 方法精密度数据汇总

表 2-3 精密度测试数据汇总表（甲酰胺）

实验 室号	浓度（0.167 mg /m ³ ）			浓度（0.667 mg /m ³ ）			浓度（3.333 mg /m ³ ）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.169	0.006	3.40	0.676	0.014	2.10	3.375	0.037	1.09
2	0.181	0.008	4.16	0.692	0.018	2.62	3.399	0.023	0.68
3	0.178	0.018	10.1	0.673	0.045	6.70	3.297	0.130	3.95
4	0.179	0.015	8.27	0.666	0.042	6.26	3.432	0.109	3.18
5	0.178	0.016	8.73	0.687	0.038	5.51	3.360	0.165	4.91
6	0.186	0.011	5.91	0.648	0.024	3.76	3.599	0.034	0.95
$\bar{x}$	0.179			0.674			3.410		
S'	0.006			0.016			0.103		
RSD'	3.10			2.34			3.01		
重复性 限 r	0.037			0.091			0.278		
再现性 限 R	0.037			0.094			0.384		

表 2-4 精密度测试数据汇总表（N,N-二甲基甲酰胺）

实验 室号	浓度（0.167 mg /m ³ ）			浓度（0.667 mg /m ³ ）			浓度（3.333 mg /m ³ ）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.177	0.007	4.18	0.701	0.024	3.45	3.293	0.107	3.24
2	0.172	0.011	6.48	0.716	0.029	4.09	3.468	0.120	3.47
3	0.182	0.006	3.51	0.684	0.023	3.33	3.237	0.130	4.02
4	0.175	0.010	5.81	0.667	0.038	5.74	3.317	0.184	5.56
5	0.158	0.010	6.54	0.668	0.032	4.77	3.185	0.138	4.32
6	0.172	0.009	5.44	0.637	0.028	4.38	3.221	0.136	4.23
$\bar{x}$	0.173			0.679			3.287		
S'	0.008			0.028			0.101		
RSD'	4.69			4.16			3.07		
重复性 限 r	0.025			0.083			0.386		
再现性 限 R	0.032			0.109			0.452		

表 2-5 精密度测试数据汇总表 (N,N-二甲基乙酰胺)

实验 室号	浓度 (0.167 mg /m ³)			浓度 (0.667 mg /m ³)			浓度 (3.333 mg /m ³)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.178	0.014	8.05	0.670	0.041	6.12	3.462	0.209	6.03
2	0.173	0.007	3.98	0.673	0.024	3.54	3.242	0.111	3.41
3	0.180	0.009	5.20	0.732	0.032	4.43	3.203	0.129	4.02
4	0.174	0.009	5.04	0.675	0.031	4.63	3.327	0.122	3.66
5	0.158	0.012	7.70	0.635	0.040	6.33	3.269	0.192	5.88
6	0.177	0.012	6.51	0.686	0.037	5.46	3.252	0.118	3.62
$\bar{x}$	0.173			0.678			3.293		
S'	0.008			0.031			0.092		
RSD'	4.58			4.62			2.80		
重复性 限 r	0.030			0.098			0.425		
再现性 限 R	0.035			0.125			0.466		

表 2-6 精密度测试数据汇总表 (丙烯酸胺)

实验 室号	浓度 (0.083 mg /m ³)			浓度 (0.333mg /m ³)			浓度 (1.667mg /m ³)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.089	0.004	4.84	0.357	0.017	4.72	1.704	0.065	3.79
2	0.086	0.003	3.57	0.333	0.011	3.33	1.687	0.052	3.06
3	0.079	0.004	5.65	0.343	0.019	5.51	1.594	0.048	3.02
4	0.087	0.005	5.54	0.333	0.018	5.40	1.675	0.048	2.84
5	0.086	0.009	10.2	0.317	0.022	7.02	1.689	0.073	4.35
6	0.089	0.007	9.27	0.327	0.013	3.84	1.639	0.044	2.68
$\bar{x}$	0.086			0.335			1.664		
S'	0.004			0.014			0.041		
RSD'	4.29			4.13			2.46		
重复性 限 r	0.016			0.048			0.156		
再现性 限 R	0.018			0.058			0.183		

2.3 方法加标回收率数据汇总

表 2-7 方法加标回收率测试数据汇总表

实 验 室 号	加标量（5.0-5.0-5.0-2.5μg）				加标量（50-50-50-25μg）				加标量（250-200-200-100μg）			
	甲酰胺	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-二甲基乙酰胺	丙烯酰胺	甲酰胺	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-二甲基乙酰胺	丙烯酰胺	甲酰胺	N,N-二甲基甲酰胺	N,N-二甲基乙酰胺	丙烯酰胺
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1	101	106	107	106	101	97.9	95.8	103	99.6	99.5	97.9	103
2	109	103	104	104	102	102	96.9	102	101	98.7	97.0	102
3	107	109	108	94.4	104	95.8	94.7	102	98.6	97.7	97.3	102
4	108	105	104	104	105	95.7	101	97.3	102	99.0	99.3	99.2
5	107	94.7	94.6	103	103	97.1	95.8	102	98.1	101	98.1	101
6	111	103	106	107	97.6	96.9	102	98.5	101	102	103	98.5
$\bar{P}$	107	103	104	103	102	97.6	97.7	101	100	100	99.0	101
$S_{\bar{P}}$	3.2	4.8	4.8	4.5	2.6	2.3	3.0	2.3	1.6	2.2	3.0	2.5

3 方法验证结论

共 6 家实验室参加了方法验证工作，方法各项特性指标均达到预期要求，无异常情况。

3.1 方法检出限

6家实验室对方法的检出限进行了验证，环境空气和无组织排放废气中甲酰胺最高检出限为0.028mg/m³，N,N-二甲基甲酰胺最高检出限为0.020mg/m³，N,N-二甲基乙酰胺最高检出限为0.027mg/m³，丙烯酰胺最高检出限为0.017mg/m³。因此将本方法酰胺类化合物的检出限确定为甲酰胺0.03mg/m³，N,N-二甲基甲酰胺0.02mg/m³，N,N-二甲基乙酰胺0.03mg/m³，丙烯酰胺0.02mg/m³。

因为本方法的动态保留效率基本为100%，所以有组织排放废气折算检出限为甲酰胺0.3 mg/m³，N,N-二甲基甲酰胺0.2 mg/m³，N,N-二甲基乙酰胺0.3mg/m³，丙烯酰胺0.2mg/m³。

3.2 测定下限

按照HJ168-2010的规定，方法的测定下限为4倍方法检出限，因此环境空气和无组织排

放废气中方法的测定下限确定为甲酰胺 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基甲酰胺 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基乙酰胺 $0.12\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烯酰胺 $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ 。

有组织排放废气测定下限甲酰胺为 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基甲酰胺 $0.8\text{mg}/\text{m}^3$ ，N,N-二甲基乙酰胺 $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，丙烯酰胺 $0.8\text{mg}/\text{m}^3$ 。

3.3 精密度

6家实验室分别对相当于曲线第一点、曲线第二点、曲线第四点3种浓度的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围为：0.7%~10.2%；实验室间相对标准偏差范围为：2.3%~4.7%；重复性限范围为：0.02~0.43 mg/m^3 ；再现性限范围为：0.02~0.47 mg/m^3 。

3.4 准确度

6家实验室分别对加标量相当于各组分相应校准曲线第一点、曲线第三点、曲线第五点3种浓度的实际样品进行了加标分析测定，加标回收率范围为97.6%~107%。

6家实验室方法验证结果的检出限、测定下限、重复性限、再现性限及加标回收率进行统计分析结果见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 四种酰胺类化合物的检出限和测定下限

单位： mg/m^3

出峰顺序	化合物名称	CAS	环境空气和无组织排放废气 (10ml 吸收液, 30L)		有组织排放废气 (50ml 吸收液, 15L)	
			检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	甲酰胺	75-12-7	0.03	0.12	0.3	1.2
2	N,N-二甲基甲酰胺	68-12-2	0.02	0.08	0.2	0.8
3	N,N-二甲基乙酰胺	127-19-5	0.03	0.12	0.3	1.2
4	丙烯酰胺	79-06-1	0.02	0.08	0.2	0.8

表 3-2 方法特性指标汇总表

化合物名称	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)	加标量 (μg)	加标回收率 最终值 (%)
甲酰胺	0.167	3.40-10.1	3.104	0.037	0.037	5.0	107±6.4
	0.667	2.10-6.70	2.335	0.091	0.094	50	102±5.2
	3.333	0.68-4.91	3.014	0.278	0.384	250	100±3.2
N,N-二甲 基甲酰胺	0.167	3.51-6.54	4.686	0.025	0.032	5.0	103±9.6
	0.667	3.33-5.74	4.158	0.083	0.109	50	97.6±4.6
	3.333	3.24-5.56	3.073	0.386	0.452	200	100±4.4
N,N-二甲 基乙酰胺	0.167	3.98-8.05	4.582	0.030	0.035	5.0	104±9.6
	0.667	3.54-6.33	4.624	0.098	0.125	50	97.7±6.0
	3.333	3.41-6.03	2.803	0.425	0.466	200	99.0±6.0
丙烯酰胺	0.083	3.57-10.2	4.288	0.016	0.018	2.5	103±9.0
	0.333	3.33-7.02	4.128	0.048	0.058	25	101±4.6
	1.667	2.68-4.35	2.461	0.156	0.183	100	101±5.0