

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of trimethylamine

—Ion chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

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

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中三甲胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中三甲胺的离子色谱法。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：山东省环境监测中心站。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、济南市环境监测中心站、潍坊市环境监测中心站、山东省产品质量检验研究院、山东安特检测有限公司和中国科学院青岛生物能源与过程研究所。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法

警告：实验中使用的盐酸具有强烈的刺激性和腐蚀性，试剂配制过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道和接触皮肤、衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中三甲胺的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中三甲胺的测定。

当采样体积为 20 L（标准状态），吸收液体积为 50 ml 时，方法检出限为 0.03 mg/m³，测定下限为 0.12 mg/m³。

2 规范性引用文件

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

GB 14554	恶臭污染物排放标准
GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法
HJ 905	恶臭污染环境监测技术规范
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

3 方法原理

用酸性溶液吸收固定污染源废气中的三甲胺，经微孔滤膜过滤后用阳离子色谱柱交换分离，抑制电导检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

4.1 在本方法推荐的分析条件下，Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 6 种常见的阳离子，以及甲胺和二甲胺均可与三甲胺实现有效分离，不干扰测定。

4.2 样品中的某些疏水性化合物可能会影响色谱分离效果及色谱柱的使用寿命，可采用 C₁₈ 柱处理消除或减少影响。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为电阻率 ≥ 18 MΩ·cm，并经 0.45 μm 微孔滤膜过滤的去离子水。

5.1 硫酸：ρ（H₂SO₄）= 1.84 g/ml，优级纯。

5.2 盐酸：ρ（HCl）= 1.189 g/ml，优级纯。

- 5.3 甲基磺酸： $\omega(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \geq 99\%$ 。
- 5.4 三甲胺盐酸盐标准品：纯度 $\geq 98\%$ 。
- 5.5 吸收液：可采用下列两种吸收液之一。
- 5.5.1 硫酸吸收液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.03 \text{ mol/L}$ 。
- 移取 1.60 ml 硫酸（5.1），缓慢加入适量水中，冷却后稀释定容至 1000 ml 容量瓶中，混匀。临用现配。
- 5.5.2 盐酸吸收液： $c(\text{HCl}) = 0.06 \text{ mol/L}$ 。
- 移取 5.00 ml 盐酸（5.2），缓慢加入适量水中，冷却后稀释定容至 1000 ml 容量瓶中，混匀。临用现配。
- 5.6 三甲胺标准储备液： $\rho(\text{TMA}) = 100 \text{ mg/L}$ 。
- 准确称取 0.1620 g 三甲胺盐酸盐标准品（5.4），用吸收液（5.5）溶解，准确定容至 1000 ml。于 4℃ 以下冷藏可稳定保存 1 个月。
- 5.7 三甲胺标准使用液： $\rho(\text{TMA}) = 20.0 \text{ mg/L}$ 。
- 准确移取 5.00 ml 三甲胺标准储备液（5.6）于 100 ml 容量瓶中，用吸收液（5.5）稀释至刻度，4℃ 以下可冷藏保存 1 个月。
- 5.8 甲基磺酸淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。
- 5.8.1 甲基磺酸淋洗贮备液： $c = 1.0 \text{ mol/L}$ 。
- 准确称取 96.10 g 甲基磺酸（5.3），缓慢加入装有适量去离子水的容量瓶中，冷却后稀释定容至 1000 ml，混匀。
- 5.8.2 甲基磺酸淋洗使用液： $c = 0.023 \text{ mol/L}$ 。
- 准确吸取 23.00 ml 甲基磺酸淋洗贮备液（5.8.1）至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容。
- 注：如仪器型号具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。
- 5.9 聚四氟乙烯或石英滤膜：对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

6 仪器和设备

- 6.1 烟气采样器：流量范围 0.1 L/min~2.0 L/min，采样管为硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120^\circ\text{C}$ 。
- 6.2 颗粒物采样器：采样流量 5 L/min~80 L/min。具有分流功能，等速采样后其分流阀分流流量范围为 0.1 L/min~1.5 L/min。采样管为硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120^\circ\text{C}$ 。
- 6.3 滤膜夹：聚四氟乙烯等材质，尺寸与滤膜（5.9）匹配。
- 6.4 气泡吸收瓶：25 ml，75 ml。
- 6.5 离子色谱仪：配化学抑制型电导检测器。
- 6.6 色谱柱：阳离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯，具有羧酸或磷酸功能团、高容量色谱柱），粒径 5.5 μm ，内径 5 mm，柱长 250 mm 或其它等效高容量色谱柱。
- 6.7 注射器：1 ml~10 ml。
- 6.8 预处理柱：硅胶为基质键合 C_{18} 柱（去除疏水性化合物）；H 型强酸性阳离子交换柱

或 Na 型强酸性阳离子交换柱（去除重金属和过渡金属离子）等类型。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 固定污染源废气

固定污染源废气监测采样位置与采样点的确定、排气参数的测定和采样操作按照 GB 14554、GB/T 16157 和 HJ/T 397 的有关规定执行，采样装置见图 1。

采样装置后串联两支各装 50.0 ml 吸收液（5.5）的 75 ml 气泡吸收瓶（6.4），按照气态污染物采集方法，用烟气采样器（6.1）以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量至少连续采样 20 min。采样时，将采样管加热并保持在 $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ （有防爆安全要求的除外），以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

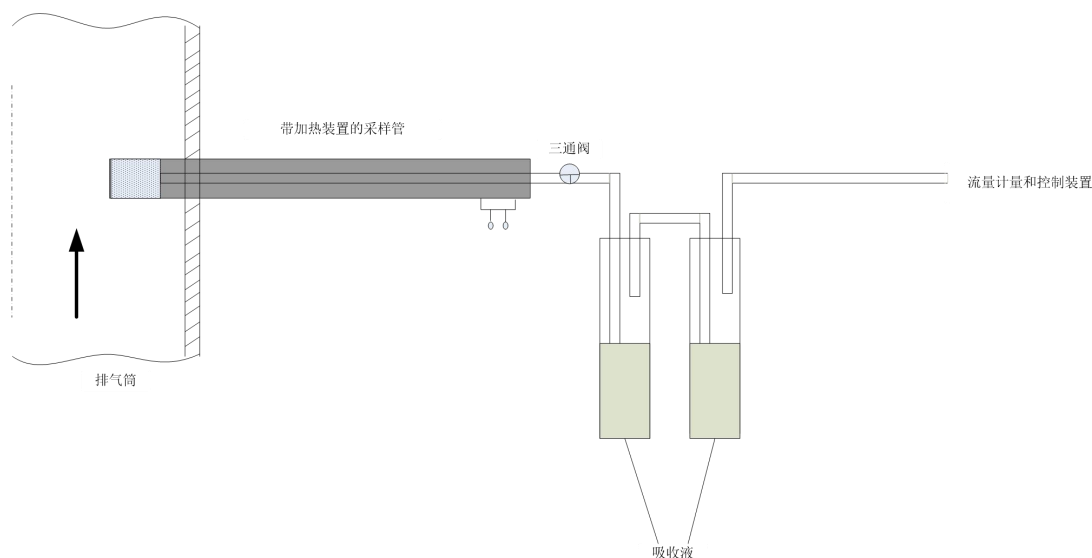


图 1 废气样品三甲胺采样示意图

注：当固定污染源废气中水分含量较大，三甲胺吸湿以雾滴形式存在时，采样装置见图 2。此时布点和采样应符合 GB/T 16157 中有关颗粒物采集方法的规定，在颗粒物采样管（含滤尘装置、分流阀、加热及保温装置等）后串联两支各装 50.0 ml 吸收液（5.5）的 75 ml 气泡吸收瓶（6.4），与颗粒物采样器（6.2）连接，按照颗粒物采样方式采集三甲胺。通过分流阀，将三甲胺气体采样流量控制在 0.5 L/min~1.0 L/min 采样。

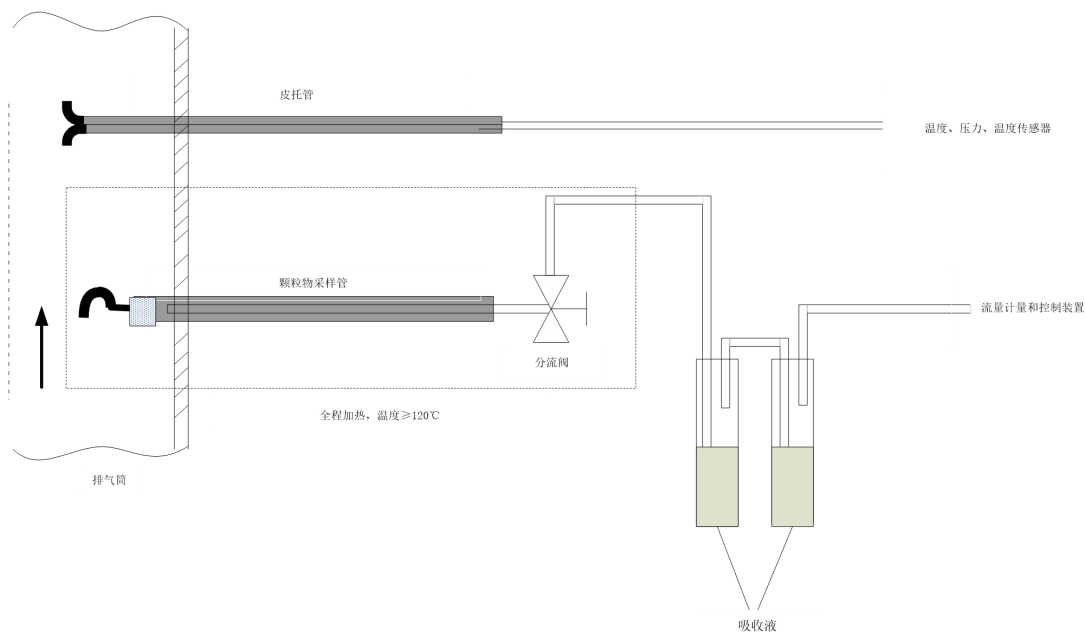


图2 废气样品三甲胺采样示意图（含有液滴时）

7.1.2 全程序空白

将同批次装入吸收液（5.5）的吸收瓶带至采样现场，不与采样器连接，采样结束后带回实验室待测。每次采集样品应至少带两套全程序空白。

7.2 样品保存

样品采集后应尽快完成分析，否则应于 4℃ 以下密封冷藏保存，7 d 内完成分析。

7.3 试样的制备

7.3.1 废气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（7.1.1）分别移入两只 50 ml 比色管中，用少量吸收液（5.5）洗涤吸收瓶内壁，润洗液一并移入比色管中，定容至刻度。

7.3.2 全程序空白试样

全程序空白（7.1.2）按照废气试样（7.3.1）相同的步骤制备。

7.3.3 实验室空白试样

取同批次的吸收液（5.5），按照废气试样（7.3.1）相同的步骤制备。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数。参考条件：甲基磺酸淋洗使用液（5.8.2）：

0.023 mol/L，等度淋洗，流速：1.0 ml/min，进样量：25 μ l，柱温：30 $^{\circ}$ C \pm 0.5 $^{\circ}$ C，抑制器电流：68 mA。

8.2 校准曲线的建立

分别量取 0.00 ml、1.50 ml、5.00 ml、10.0 ml、20.0 ml、25.0 ml 三甲胺标准使用液（5.7）于 6 支 50 ml 容量瓶中，用吸收液（5.5）定容，混匀，配制成浓度分别为 0 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L（此浓度为参考浓度）。按浓度由低到高的顺序依次进样，记录峰面积（或峰高）。以三甲胺的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。三甲胺标准色谱图见图 3：

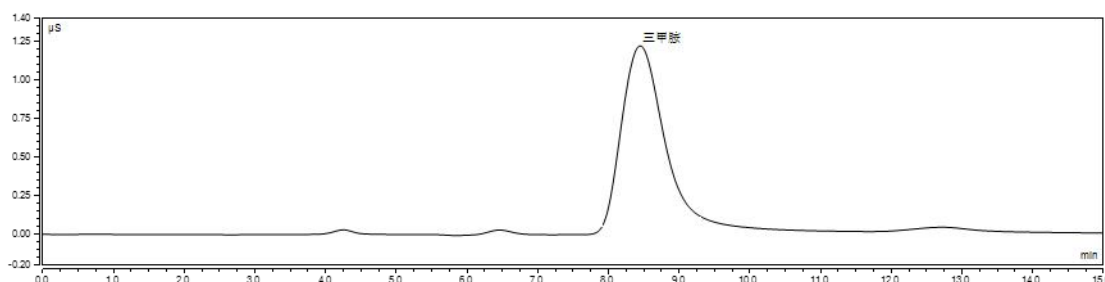


图 3 三甲胺标准色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线绘制相同的色谱参考条件（8.1）进行试样的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间进行定性。

9.2 结果计算

按公式（1）计算样品中三甲胺的浓度：

$$\rho_{(\text{三甲胺})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times V_t}{V_{nd}} \times D \times \frac{59.11}{60.11} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(\text{三甲胺})}$ —废气样品中三甲胺的浓度，mg/m³；

ρ_1 ， ρ_2 —分别为第一、二吸收瓶中样品溶液的浓度，mg/L；

ρ_0 —与样品同批配制的空白吸收液浓度，mg/L；

V_t —待测试样体积，ml；

D —试样稀释倍数；

V_{nd} —标准状态下干烟气的采样体积，L。

9.3 结果表示

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对 6 组加标浓度为 0.500 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³ 的吸收液，经模拟采样后测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~7.1%、1.1%~7.3%、1.2%~7.9%，实验室间相对标准偏差分别为 2.1%、2.9%、2.0%；重复性限分别为 0.07 mg/m³、1.1 mg/m³、2.6 mg/m³，再现性限分别为 0.07 mg/m³、1.3 mg/m³、2.7 mg/m³；

六家实验室分别对 6 组配制浓度为 0.538 mg/m³ 和 5.38 mg/m³ 的标准气体样品，经模拟采样后测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.6%和 1.5%~8.0%，实验室间相对标准偏差分别为 2.0%和 1.9%；重复性限分别为 0.05 mg/m³ 和 0.56 mg/m³，再现性限分别为 0.06 mg/m³ 和 0.58 mg/m³。

10.2 准确度

六家实验室分别对 6 组加标浓度为 0.500 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³ 的吸收液，经模拟采样后测定。加标回收率分别为 86.5%~99.8%、90.2%~99.7%和 90.0%~101%；加标回收率最终值分别为 92.6±5.2%、96.5±3.9%和 96.7±4.4%。

11 质量保证和质量控制

11.1 采样设备在每次采样前需进行流量校准和气密性检查，其他质量保证和质量控制措施按照 GB/T 16157 中相关要求执行。

11.2 每批样品（≤20 个）应至少做一个实验室空白和全程序空白样品，空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。

11.3 每批样品应绘制校准曲线。校准曲线相关系数≥0.995，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

11.4 每批样品（≤20 个）分析一次校准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对偏差应≤10%，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

11.5 第二支吸收瓶中三甲胺含量应小于三甲胺样品总量的 10%，否则应重新采集样品。

12 废物处理

实验中产生的废液应分类收集，按要求安全处理或委托有资质的单位进行处理。