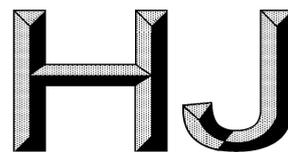


附件 6



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法

**Ambient air and waste gas—Determination of trimethylamine
—Solvent absorption-Headspace/gas 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.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	7
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9

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，规范环境空气和固定污染源废气中三甲胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和固定污染源废气中三甲胺的气相色谱法。

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山东宜维检测有限公司。

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。

环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法

警告：实验中使用的盐酸和氨水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

本标准规定了测定环境空气和固定污染源废气中三甲胺的溶液吸收-顶空/气相色谱法。

本标准适用于环境空气、固定污染源无组织排放监控点空气和有组织排放废气中三甲胺的测定。若通过验证，本标准也可适用于其他挥发性脂肪胺类物质的测定。

采用氢火焰离子化检测器时，当空气采样体积为 20 L（标准状态），吸收液体积为 10 ml 时，方法检出限为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.016 mg/m³；当废气采样体积为 20 L（标准状态），吸收液体积为 50 ml 时，方法检出限为 0.04 mg/m³，测定下限为 0.16 mg/m³。

采用氮磷检测器时，当空气采样体积为 20 L（标准状态），吸收液体积为 10 ml 时，方法检出限为 0.0007 mg/m³，测定下限为 0.0028 mg/m³；当废气采样体积为 20 L（标准状态），吸收液体积为 50 ml 时，方法检出限为 0.006 mg/m³，测定下限为 0.024 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象污染物采样方法
HJ 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ 905	恶臭污染环境监测技术规范
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ/T 375	环境空气采样器技术要求及检测方法
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

3 方法原理

三甲胺经稀酸吸收后，将吸收液转移至顶空瓶内，处理后密封。在一定的温度条件下，顶空瓶内样品中三甲胺向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的三甲胺经气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器/氮磷检测器进行检测。根据色谱峰保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

在本方法推荐的分析条件下，氨、甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺均可与三甲胺

实现有效分离，不干扰测定。

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，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

- 5.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.189 \text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.3 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。
- 5.4 氯化钠（NaCl）：使用前在马弗炉中 400°C 灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。
- 5.5 硫酸钾（ K_2SO_4 ）：使用前在马弗炉中 450°C 灼烧 4 h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中保存。
- 5.6 氨水： $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.91 \text{ g/ml}$ 。
- 5.7 三甲胺盐酸盐标准品：纯度 $\geq 98\%$ 。
- 5.8 吸收液：可采用下列两种吸收液之一。
 - 5.8.1 硫酸吸收液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.06 \text{ mol/L}$ 。

移取 3.20 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。
 - 5.8.2 盐酸吸收液： $c(\text{HCl}) = 0.12 \text{ mol/L}$ 。

移取 10.00 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。
- 5.9 氢氧化钠溶液： $\omega(\text{NaOH}) = 50\%$ 。

称取 50 g 氢氧化钠（5.3），溶于 50 ml 水中。
- 5.10 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（5.7），移取 10.00 ml 吸收液（5.8）溶解，准确定容至 1000 ml。 4°C 以下可冷藏保存 1 个月。
- 5.11 三甲胺标准使用液： $\rho(\text{TMA}) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 1.00 ml 三甲胺标准储备液（5.10）于 100 ml 容量瓶中，用吸收液（5.8）稀释至刻度。 4°C 以下可冷藏保存 1 个月。
- 5.12 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。
- 5.13 氢气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 5.14 空气：经硅胶除湿和脱烃管除烃的空气，或经 5A 分子筛净化的无油压缩空气。
- 5.15 聚四氟乙烯或石英滤膜：对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 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 $0.1 \text{ L/min} \sim 2.0 \text{ L/min}$ ，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 空气采样器：流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 的规定。
- 6.3 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 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.4 滤膜夹：聚四氟乙烯等材质，尺寸与滤膜（5.15）匹配。
- 6.5 气泡吸收瓶：25 ml，75 ml。
- 6.6 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口，配备氢火焰离子化检测器（FID）和/或氮磷检测器（NPD）。
- 6.7 石英毛细管色谱柱：30 m \times 0.32 mm \times 5.0 μm ，100%二甲基聚硅氧烷（碱性脱活处理）或其它等效色谱柱。
- 6.8 顶空进样器：加热温度控制范围在室温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 之间；温度控制精度为 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.9 顶空瓶：22 ml，玻璃材质，具密封垫（聚四氟乙烯/硅橡胶或聚四氟乙烯/丁基橡胶材料）、密封盖（螺旋盖或一次使用的压盖）。
- 6.10 注射器：100 μl ，1 ml。
- 6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 空气样品

环境空气样品和固定污染源无组织排放监控点空气样品采样点的布设、采样频次和采样操作按照 HJ/T 55、HJ 194 和 HJ 905 的有关规定执行。

采样装置后串联两支各装 10.0 ml 吸收液（5.8）的 25 ml 气泡吸收瓶（6.5），用空气采样器（6.2）以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量至少连续采样 20 min。

7.1.2 废气样品

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（5.8）的 75 ml 气泡吸收瓶（6.5），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。

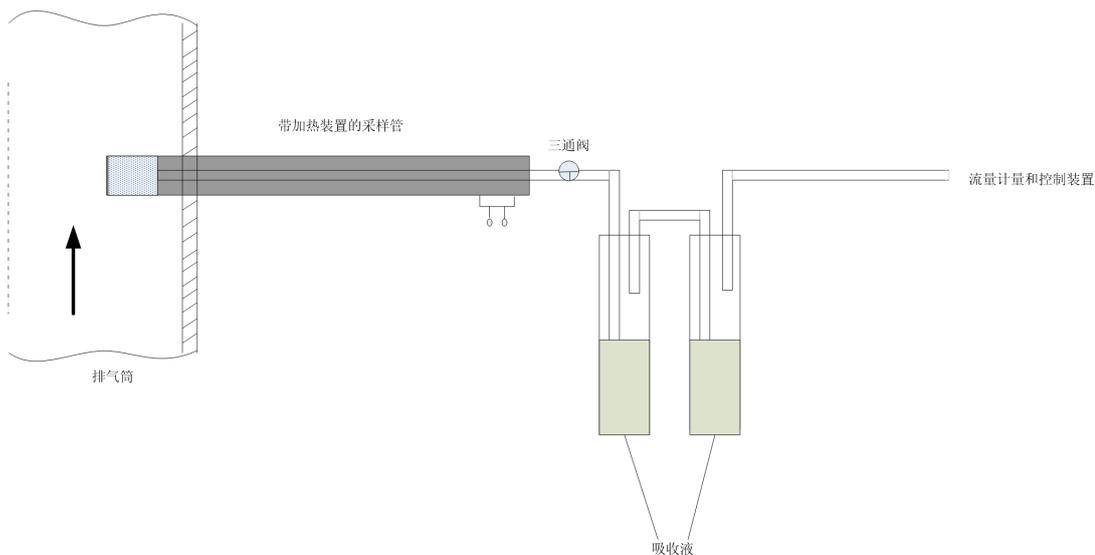


图1 废气样品三甲胺采样示意图

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（5.8）的 75 ml 气泡吸收瓶（6.5），与颗粒物采样器（6.3）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。

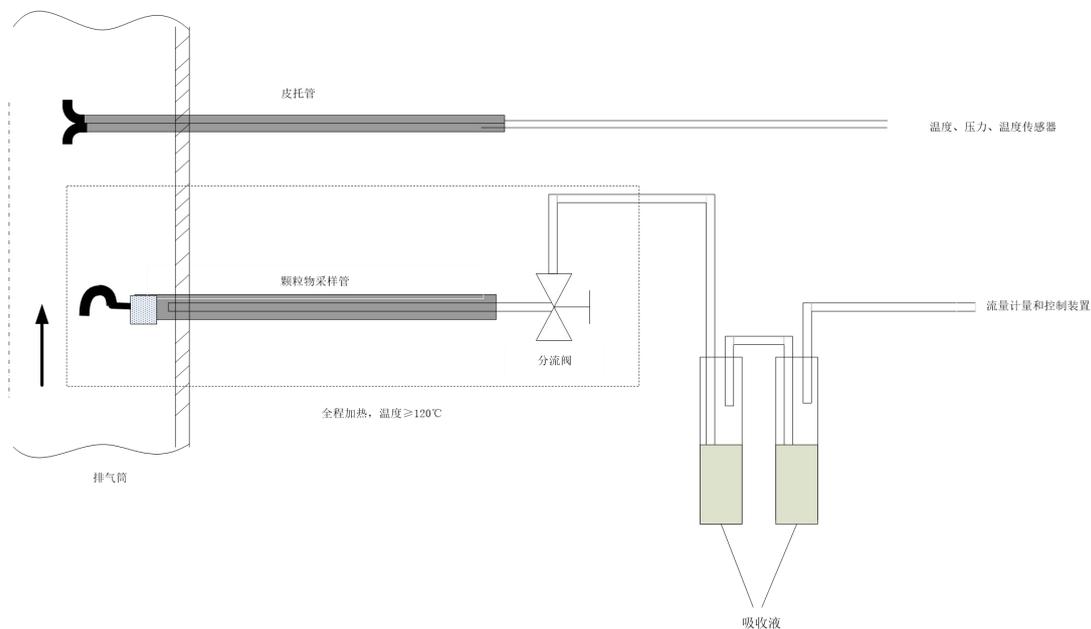


图2 废气样品三甲胺采样示意图（含有液滴时）

7.1.3 全程序空白

将同批次装好吸收液（5.8）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 空气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（7.1.1）分别移入两支 10 ml 比色管中，用适量吸收液（5.8）洗涤吸收瓶内壁，润洗液一并移入比色管中，定容至刻度，各自全量转入顶空瓶（6.9）中。

7.3.2 废气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（7.1.2）分别移入两支 50 ml 比色管中，用适量吸收液（5.8）洗涤吸收瓶内壁，润洗液一并移入比色管中，定容至刻度，各自移取 10.00 ml 吸收液转入顶空瓶（6.9）中。

7.3.3 样品处理

分别称取 3.2 g 氯化钠（5.4）和 1.0 g 硫酸钾（5.5）于顶空瓶（6.9）中，将上述定容的样品溶液 10.00 ml 移入顶空瓶中。使用注射器（6.10）加入 500 μ l 氢氧化钠溶液（5.9）和 100 μ l 氨水（5.6），立即密封顶空瓶，轻摇至盐溶解。

7.3.4 全程序空白试样

全程序空白（7.1.3）按照空气试样（7.3.1）和废气试样（7.3.2）相同的步骤制备。

7.3.5 实验室空白试样

取同批次的吸收液（5.8），按照空气试样（7.3.1）和废气试样（7.3.2）相同的步骤制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度：80℃；加热平衡时间：30 min；取样针温度：110℃；传输线温度：115℃；进样体积：1 ml。

8.1.2 气相色谱氢火焰离子化检测器参考条件

进样口温度：200℃；进样方式：分流进样，分流比 10:1；柱流量：1.0 ml/min（恒流模式）；程序升温：65℃保持 5 min，以 10℃/min 的速率升至 200℃；检测器温度：250℃，氢气流量：30 ml/min，空气流量：300 ml/min，尾吹气流量：30 ml/min。

8.1.3 气相色谱氮磷检测器参考条件

进样口温度：200℃；进样方式：分流进样，分流比 10:1；柱流量：1.0 ml/min（恒流模式）；程序升温：65℃保持 5 min，以 10℃/min 的速率升至 200℃；检测器温度：300℃，氢气流量：3 ml/min，空气流量：60 ml/min，尾吹气流量：30 ml/min。

8.2 工作曲线的建立

8.2.1 氢火焰离子化检测器

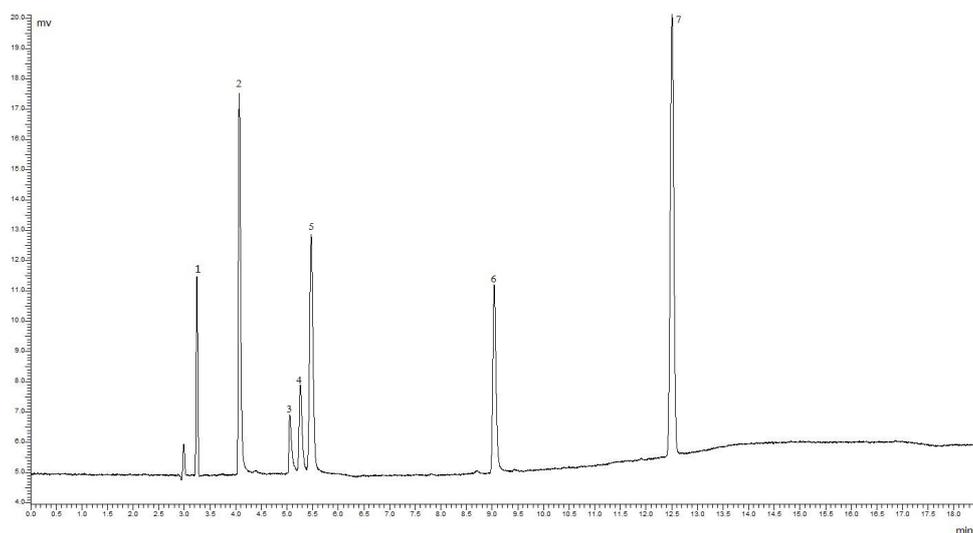
分别取适量的三甲胺标准使用液（5.11）用适量吸收液（5.8）稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，三甲胺的质量浓度分别为 0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L（此浓度为参考浓度），按照 7.3.3 处理后上机分析。按照仪器参考条件（8.1）进行测定。按浓度由低到高的顺序依次进样，以标准系列的浓度（mg/L）为横坐标，以对应的色谱峰峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

8.2.2 氮磷检测器

分别取适量的三甲胺标准使用液（5.11），用适量吸收液（5.8）稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，三甲胺的质量浓度分别为 0.005 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L（此浓度为参考浓度），按照 7.3.3 处理后上机分析。按照仪器参考条件（8.1）进行测定。按浓度由低到高的顺序依次进样，以标准系列的浓度（mg/L）为横坐标，以对应的色谱峰峰面积为纵坐标，绘制工作曲线。

8.2.3 标准参考色谱图

在本标准给出的仪器参考条件（8.1）下，含有三甲胺的色谱图见图 3：



1—氨；2—甲胺；3—二甲胺；4—乙胺；5—三甲胺；6—二乙胺；7—三乙胺。

图 3 含有三甲胺的色谱图

8.3 试样测定

按照与工作曲线绘制相同的仪器参考条件（8.1）进行测定。

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

9.2.1 空气样品

按公式（1）计算空气样品中三甲胺的浓度：

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

式中： $\rho_{(\text{三甲胺})}$ —空气样品中三甲胺的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1, ρ_2 —分别为第一、二吸收管中样品溶液的浓度， 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_n —标准状态下的采样体积， L 。

9.2.2 废气样品

按公式（2）计算废气样品中三甲胺的浓度：

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

式中： $\rho_{(\text{三甲胺})}$ —废气样品中三甲胺的浓度， mg/m^3 ；

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，但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 3 种不同浓度的吸收液加标样品进行 6 次平行测定。当采用 FID 检测器时，加标浓度分别为 0.025 mg/m³、0.100 mg/m³ 和 1.50 mg/m³，经模拟采样后测定，实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~8.0%、1.1%~7.2%、1.3%~6.9%，实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、4.6%、5.1%，重复性限分别为 0.040 mg/m³、0.014 mg/m³、0.13 mg/m³，再现性限分别为 0.0071 mg/m³、0.019 mg/m³、0.26 mg/m³；当采用 NPD 检测器时，加标浓度分别为 0.010 mg/m³、0.025 mg/m³ 和 1.50 mg/m³，经模拟采样后测定，实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~18%、2.0%~7.6%、1.2%~7.0%，实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、7.9%、5.4%，重复性限分别为 0.0030 mg/m³、0.0044 mg/m³、0.13 mg/m³，再现性限分别为 0.0035 mg/m³、0.0072 mg/m³、0.26 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。当采用 FID 检测器时，实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~7.4%和 2.8%~7.3%，实验室间相对标准偏差分别为 3.5%和 4.2%，重复性限分别为 0.0069 mg/m³ 和 0.071 mg/m³，再现性限分别为 0.0079 mg/m³ 和 0.088 mg/m³；当采用 NPD 检测器时，实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~11%和 2.2%~8.8%，实验室间相对标准偏差分别为 7.3%和 5.9%，重复性限分别为 0.0093 mg/m³ 和 0.071 mg/m³，再现性限分别为 0.014 mg/m³ 和 0.12 mg/m³。

10.2 准确度

六家实验室分别对 3 种不同浓度的吸收液加标样品进行 6 次平行测定。

当采用 FID 检测器时，加标浓度分别为 0.025 mg/m³、0.100 mg/m³ 和 2.00 mg/m³，经模拟采样后测定，三甲胺的回收率范围分别为：96.7%~100%、97.3%~105%和 97.0%~102%；加标回收率最终值分别为 98.6±2.8%、101±5.4%和 98.7±3.6%。

当采用 NPD 检测器时，加标浓度分别为 0.010 mg/m³、0.050 mg/m³ 和 2.00 mg/m³，经模拟采样后测定，三甲胺的加标回收率范围分别为：98.3%~118%、97.2%~108%和 97.7%~102%；加标回收率最终值分别为 104±15%、101±8.0%和 99.4±3.2%。

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 和 HJ 194 的有关规定执行。

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 每批样品应建立工作曲线。工作曲线相关系数≥0.995，否则应查找原因或重新建立工作曲线。

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

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。

13 注意事项

13.1 顶空进样器与气相色谱仪的连接气路管线，应一直处于加热及保温的状态，亦即连接管线无暴露在空气中的部分，确保连接管线无冷点。

13.2 每次打开 NPD 检测器时，应逐级升温，防止高温导致铷珠爆裂。

13.3 在加入氨水和氢氧化钠溶液时，注射器针头放在顶空瓶底部，避免目标化合物的逸失。

13.4 当样品基质复杂时，可使用聚乙二醇毛细管色谱柱进行辅助定性。使用此色谱柱时，样品处理过程中不用添加氨水，否则会引进干扰。

13.5 由于样品前处理过程中，在顶空瓶中加入了氢氧化钠和盐类物质，应在每批样品分析序列最后加入纯水样品用于顶空及连接管路的清洗，避免顶空进样针及六通阀的堵塞。