

山东省地方标准

DB 37/T 4432—2021

固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法

Stationary source emission—Determination of volatile fatty amines—Gas
chromatography

2021 - 11 - 17 发布

2021 - 12 - 17 实施

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 1

5 试剂与材料 1

6 仪器与设备 2

7 样品 3

8 分析步骤 4

9 结果计算与表示 5

10 精密度和正确度 6

11 质量保证和质量控制 6

12 注意事项 7

13 废物处理 7

附录 A（资料性） 方法检出限和测定下限 8

附录 B（资料性） 精密度和正确度 9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由山东省生态环境厅提出并组织实施。

本文件由山东省环保标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：山东省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：张凤菊、李红莉、曹方方、王桂勋、岳太星、王文雷、颜涛、张存良、李琳、潘齐、由希华。

固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法

警示——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 范围

本文件规定了测定固定污染源废气中挥发性脂肪胺的气相色谱法。

本文件适用于固定污染源有组织废气和无组织排放监控点空气中甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺的测定。

方法检出限和测定下限详见附录A。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

固定污染源废气中的挥发性脂肪胺经稀酸吸收后，在顶空瓶内加碱处理后样品中挥发性脂肪胺向液上空间挥发，在一定温度下，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性脂肪胺浓度与液相中挥发性脂肪胺浓度成正比。经气相色谱分离，用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。

5 试剂与材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl})=1.189\text{ g/mL}$ ，优级纯。

5.2 盐酸吸收液： $c(\text{HCl})=0.12\text{ mol/L}$ ，用盐酸（5.1）配制，临用现配。

5.3 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。

5.4 硫酸钾 (K₂SO₄)：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。

5.5 氢氧化钠溶液：ω (NaOH) = 50%，准确称取 50 g 氢氧化钠，溶于 50 mL 水中。

5.6 氨水：ρ (NH₃·H₂O) = 0.91 g/mL，分析纯。

5.7 甲胺标准贮备溶液：ρ (甲胺) = 5000 mg/L。

准确称取 1.0979 g 甲胺盐酸盐标准品 (纯度 ≥ 99%)，用 (5.2) 溶解，准确定容至 100 mL。

5.8 二甲胺标准贮备溶液：ρ (二甲胺) = 2500 mg/L。

准确称取 0.4551 g 二甲胺盐酸盐标准品 (纯度 ≥ 99.5%)，用 (5.2) 溶解，准确定容至 100 mL。

5.9 三甲胺标准贮备溶液：ρ (三甲胺) = 100 mg/L。

准确称取 0.016 53 g 三甲胺盐酸盐标准品 (纯度 ≥ 98%)，用 (5.2) 溶解，准确定容至 100 mL。

5.10 乙胺标准贮备溶液：ρ (乙胺) = 1250 mg/L。

准确称取 0.2311 g 乙胺盐酸盐标准品 (纯度 ≥ 98%)，用 (5.2) 溶解，准确定容至 100 mL。

5.11 二乙胺标准贮备溶液：ρ (二乙胺) = 500 mg/L。

准确称取 0.07607 g 二乙胺盐酸盐标准品 (纯度 ≥ 98.5%)，用 (5.2) 溶解，准确定容至 100 mL。

5.12 三乙胺标准贮备溶液：ρ (三乙胺) = 100 mg/L。

准确称取 0.013 82 g 三乙胺盐酸盐标准品 (纯度 ≥ 98.5%)，用 (5.2) 溶解，准确定容至 100 mL。

6 种挥发性脂肪胺标准贮备液均在 4 °C 以下冷藏可保存 3 个月。

5.13 挥发性脂肪胺标准使用溶液：ρ (甲胺) = 250 mg/L；ρ (二甲胺) = 100 mg/L；ρ (三甲胺) = 2.5 mg/L；ρ (乙胺) = 62.5 mg/L；ρ (二乙胺) = 12.5 mg/L；ρ (三乙胺) = 2.5 mg/L。

准确量取 5.0 mL 甲胺标准储备液 (5.7)、4.0 mL 二甲胺标准储备液 (5.8)、2.5 mL 三甲胺标准储备液 (5.9)、5.0 mL 乙胺标准贮备液 (5.10)、2.5 mL 二乙胺标准储备液 (5.11) 和 2.5 mL 三乙胺标准储备液 (5.12) 用 0.12 mol/L 盐酸溶液稀释定容至 100 mL 容量瓶，保存时间为 1 个月。

5.14 高纯氮气：纯度 ≥ 99.999 %。

5.15 氢气：纯度 ≥ 99.95 %。

5.16 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。

5.17 滤膜：聚四氟乙烯或石英材质，对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.9 %。

5.18 分析天平：感量 0.1 mg。

6 仪器与设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

6.1 气相色谱仪：具有分流/不分流进样口，配备氮磷检测器 (NPD)。

6.2 顶空进样器：顶空瓶 (22 mL)、聚四氟乙烯 (PTFE)/硅氧烷密封垫、瓶盖 (螺旋盖或一次使用的压盖)，也可使用与自动顶空进样器配套的玻璃顶空瓶。

6.3 石英毛细管色谱柱：30 m × 0.32 mm × 5.0 μm，100 % 二甲基聚硅氧烷 (需胺性脱活处理) 或其他等效色谱柱。

6.4 气泡式玻璃吸收瓶：25 mL、75 mL。

6.5 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 194 的规定。

6.6 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 ≥ 120 °C，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。

6.7 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜 (5.17) 匹配。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 有组织排放废气样品

有组织排放废气的布点、采样及参数测定应符合GB 14554、GB/T 16157和HJ/T 397中的相关规定，采样装置见图1。

采样装置后串联两支各装50.0 mL吸收液（5.2）的75 mL玻璃吸收瓶（6.4），连接管线应尽可能短。按照气态污染物采集方法，用烟气采样器（6.6）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 ℃，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

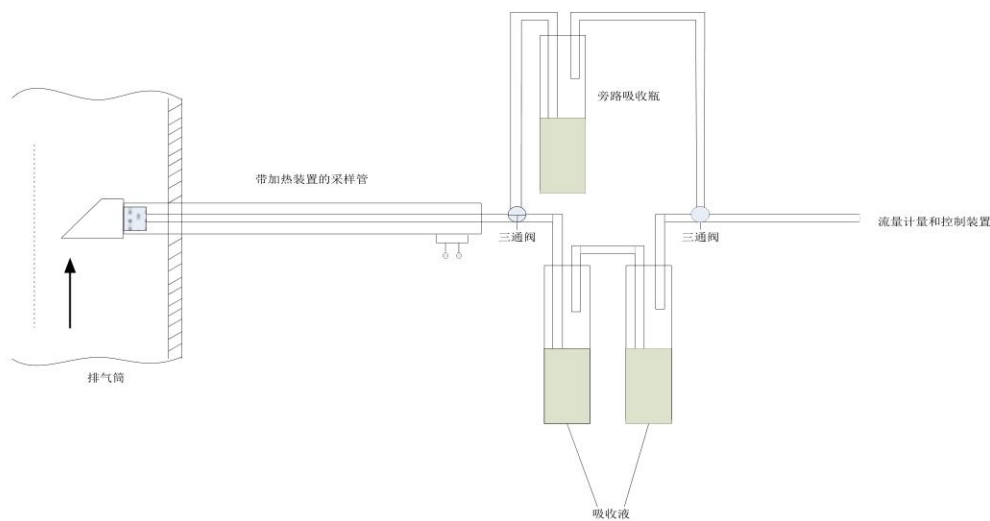


图1 有组织排放废气样品挥发性脂肪胺采样装置示意图

7.1.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气样品采样点位的布设、采样频次和采样操作按照HJ 194、HJ 905和HJ/T 55的有关规定执行。

采样装置后串联两支各装10.0 mL吸收液（5.2）的25 mL玻璃吸收瓶（6.4），用空气采样器（6.5）以0.5 L/min~1.0 L/min流量至少连续采样20 min。

7.1.3 全程序空白

将同批次装好吸收液（5.2）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 试样制备

7.3.1 有组织排放废气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（7.1.1）分别移入两支50 mL比色管中，用适量吸收液（5.2）洗涤吸收瓶内壁，润洗液一并移入比色管中，定容至刻度，各移取10.0 mL吸收液转入顶空瓶（6.2）中。分别称取3.2 g氯化钠（5.3）和1.0 g硫酸钾（5.4）于顶空瓶（6.2）中，将上述定容的样品溶液10.0 mL移入顶空瓶中。加入0.5 mL氢氧化钠溶液（5.5）和100 μL氨水（5.6），立即密封顶空瓶，轻摇至盐溶解。

注：在加入氨水和氢氧化钠溶液时，放在顶空瓶底部，避免目标化合物的逸失。

7.3.2 无组织排放监控点空气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（7.1.2）分别移入两支10 mL比色管中，用适量吸收液（5.2）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（6.2）中。其余步骤同7.3.1。

7.3.3 空白试样

取10.0 mL同批次的吸收液（5.2）代替样品，按照试样制备相同的步骤制备。

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 气相色谱参考条件

进样口温度：200 ℃；进样方式：分流进样，分流比10:1；载气流量：1.0 mL/min；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

分别量取适量的挥发性脂肪胺标准使用液（5.13），用适量的盐酸吸收液（5.2）稀释，配制至少5个浓度点的标准系列，6种挥发性脂肪胺的质量浓度具体见表1所示。按照7.3处理后上机分析。按照仪器参考条件（8.1）进行测定。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，建立工作曲线。

表1 挥发性脂肪胺的参考质量浓度

单位为毫克每升

化合物 名称	质量浓度					
	1	2	3	4	5	6
甲胺	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0	25.0
二甲胺	0.20	0.40	1.00	2.00	4.00	10.0
三甲胺	0.005	0.01	0.025	0.05	0.10	0.25
乙胺	0.13	0.25	0.63	1.25	2.50	6.25
二乙胺	0.025	0.05	0.13	0.25	0.50	2.50

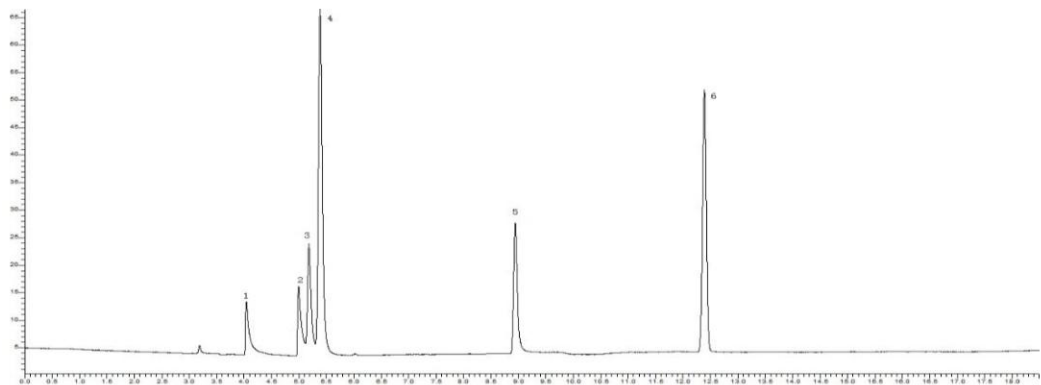
三乙胺	0.005	0.01	0.025	0.05	0.10	0.25
-----	-------	------	-------	------	------	------

8.3 方法检出限

当无组织排放监控点空气采样体积为20 L时，吸收液体积为10 mL；方法检出限为0.001 mg/m³~0.1 mg/m³，测定下限为0.004 mg/m³~0.4 mg/m³；当有组织废气采样体积为20 L时，吸收液体积为50 mL，方法检出限为0.005 mg/m³~0.4 mg/m³，测定下限为0.02 mg/m³~1.6 mg/m³。

8.4 标准参考色谱图

挥发性脂肪胺参考色谱图见图2。



- 标引序号说明：
- 1——甲胺（25 mg/L）；
 - 2——二甲胺（10 mg/L）；
 - 3——乙胺（8.0 mg/L）；
 - 4——三甲胺（0.50 mg/L）；
 - 5——二乙胺（0.25 mg/L）；
 - 6——三乙胺（0.25 mg/L）。

图2 挥发性脂肪胺参考色谱图

8.5 试样测定

按照与工作曲线建立相同的条件（8.1）进行测定。

8.6 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的步骤及条件进行测定。

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 有组织排放废气样品

有组织排放废气样品中挥发性脂肪胺的浓度按公式(1)计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \times V_t \times D}{V_{nd}} \dots\dots\dots (1.)$$

式中：

- ρ ——废气样品中挥发性脂肪胺的浓度，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；
 V_t ——待测试样体积，mL；
 D ——试样稀释倍数；
 V_{nd} ——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）干烟气的采样体积，L。

9.2.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气样品中挥发性脂肪胺的浓度按公式(2)计算：

$$\rho = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \times V_t \times D}{V_r} \dots\dots\dots (2.)$$

式中：

- ρ ——空气样品中挥发性脂肪胺的浓度，mg/m³；
 ρ_1, ρ_2 ——分别为第一、二吸收管中样品溶液的浓度，mg/L；
 V_t ——待测试样体积，mL；
 D ——试样稀释倍数；
 V_r ——标准状态下（298.15 K，101.325 kPa）的采样体积，L。

9.3 结果表示

测定结果的小数点的位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

6家实验室分别对低、中和高3种浓度的加标样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为1.2 %~10.3 %，1.5 %~10 %和2.3 %~11 %；实验室间相对标准偏差分别为5.3 %~11 %，1.2 %~9.3 %和2.0 %~8.8 %；重复性限分别为：0.001 7 mg/m³~0.050 mg/m³、0.005 5 mg/m³~0.21 mg/m³和0.008 1 mg/m³~0.86 mg/m³；再现性限分别为：0.001 8 mg/m³~0.14 mg/m³、0.005 5 mg/m³~0.42 mg/m³和0.009 2 mg/m³~0.91 mg/m³。

方法精密度数据见附录B。

10.2 正确度

6家实验室分别对模拟无组织排放监控点空气样品进行了测定，实验室间加标回收率平均值分别为76 %~107 %，实验室间加标回收率相对偏差分别为4.2 %~8.3 %，加标回收率最终值分别为：85 %~98 %。

方法正确度数据见附录B。

11 质量保证和质量控制

- 11.1 每批样品（≤20 个）应至少做一个实验室空白，空白样品中目标化合物浓度应低于方法检出限。
- 11.2 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。
- 11.3 每批样品（≤20 个）分析一次工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与初始曲线在该点测定浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内。
- 11.4 第二支吸收瓶中挥发性脂肪胺含量应小于挥发性脂肪胺样品总量的 10 %，否则应重新采集样品。

12 注意事项

- 12.1 顶空进样器与气相色谱仪之间的连接管线，应全部处于加热及保温状态，确保无冷点。
- 12.2 应在每批样品分析系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。

13 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。

附 录 A
(资料性)
方法检出限和测定下限

方法检出限和测定下限见表A. 1。

表A. 1 方法检出限和测定下限

序号	监测点位	目标化合物	检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	无组织排放监控点空气	甲胺	0.1	0.4
2		二甲胺	0.04	0.16
3		三甲胺	0.001	0.004
4		乙胺	0.03	0.12
5		二乙胺	0.005	0.02
6		三乙胺	0.001	0.004
1	有组织排放废气	甲胺	0.4	1.6
2		二甲胺	0.2	0.8
3		三甲胺	0.005	0.02
4		乙胺	0.2	0.8
5		二乙胺	0.03	0.12
6		三乙胺	0.006	0.024

附 录 B
(资料性)
精密度和正确度

方法精密度见表B. 1。

表B. 1 方法精密度

序号	化合物名称	空白加标量		测定 平均值 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 r mg/m ³	再现性限 R mg/m ³
		mg/L	mg/m ³					
1	甲胺	1.0	0.50	0.63	1.6~10	11	0.1	0.1
		5.0	2.50	2.66	5.4~9.4	7.5	0.2	0.2
		20	50	50.1	5.4~11	8.6	0.2	0.5
2	二甲胺	0.40	0.20	0.2	1.4~9.1	4.0	0.04	0.04
		2.0	1.0	0.9	2.7~3.5	1.2	0.09	0.14
		8.0	12	20.5	8.1~10	7.2	0.26	0.42
3	三甲胺	0.010	0.005	0.006	4.3~9.6	7.1	0.002	0.002
		0.050	0.025	0.024	1.4~4.8	6.2	0.008	0.009
		0.20	0.50	0.47	2.2~4.9	8.8	0.094	0.12
4	乙胺	0.25	0.13	0.14	1.1~2.4	9.6	0.04	0.04
		1.25	0.63	0.63	1.4~5.5	2.0	0.11	0.18
		5.0	12.5	12.6	7.1~11	8.0	0.86	0.91
5	二乙胺	0.050	0.025	0.023	8.6~10	8.4	0.003	0.005
		0.25	0.13	0.14	1.4~2.6	5.1	0.054	0.054
		1.00	2.5	2.46	3.5~8.9	2.0	0.19	0.21
6	三乙胺	0.010	0.005	0.004	2.4~9.5	5.2	0.002	0.002
		0.050	0.025	0.024	1.6~8.4	9.6	0.006	0.006
		0.20	0.50	0.49	2.9~7.4	8.7	0.096	0.098

方法正确度见表B. 2。

表B. 2 方法正确度

序号	化合物名称	空白加标量		测定平均值 mg/m ³	$\bar{P}$ %	S_p^- %	$\bar{P} \pm 2S_p^-$ %
		(μg)	mg/m ³				
1	甲胺	50.0	2.50	2.70	98.4	4.2	98.4 $\pm$ 8.4
2	二甲胺	20.0	1.00	0.96	91.2	6.7	91.2 $\pm$ 13
3	三甲胺	0.500	0.63	0.024	94.2	5.1	94.2 $\pm$ 10
4	乙胺	12.5	0.025	0.62	91.3	8.3	91.3 $\pm$ 17
5	二乙胺	2.50	0.13	0.12	90.5	4.7	90.5 $\pm$ 9.4
6	三乙胺	0.500	0.025	0.023	85.6	4.9	85.6 $\pm$ 9.8