

附件 5

《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定  
离子色谱法（征求意见稿）》  
编制说明

《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇一八年六月

项目名称：《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺测定 离子色谱法》

项目统一编号：2014-46

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：郑琳、刘宏文、徐辉、张倩、刘扬

标准所技术管理负责人：雷晶

监测司统计处项目负责人：李江

# 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
<b>2</b>	<b>标准制订的必要性分析</b> .....	<b>3</b>
2.1	氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b> .....	<b>5</b>
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	与本标准方法的关系.....	8
<b>4</b>	<b>标准制订的基本原则和技术路线</b> .....	<b>8</b>
4.1	标准制订的基本原则.....	8
4.2	标准制订的技术路线.....	9
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b> .....	<b>10</b>
5.1	方法研究的目标.....	10
5.2	方法原理.....	10
5.3	试剂和材料.....	10
5.4	仪器和设备.....	14
5.5	样品.....	14
5.6	分析步骤.....	16
5.7	实验室内方法检出限和测定下限的确定.....	36
5.8	实验室内方法精密度和准确度的确定.....	36
5.9	实际样品的测定.....	36
5.10	结果计算与表示.....	36
5.11	质量保证和质量控制.....	36
5.12	注意事项.....	36
<b>6</b>	<b>方法验证</b> .....	<b>37</b>
6.1	方法验证方案.....	37
6.2	验证结果.....	37
<b>7</b>	<b>不同标准分析方法对比</b> .....	<b>38</b>
7.1	氨不同测定方法对比.....	38
7.2	气相色谱法测定三甲胺.....	38
<b>8</b>	<b>与开题报告的差异说明</b> .....	<b>39</b>
<b>9</b>	<b>参考文献</b> .....	<b>40</b>
<b>附一</b>	<b>方法验证报告</b> .....	<b>42</b>



# 《环境空气 氨和甲胺类的测定 离子色谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2014年7月国家环境保护部办公厅下达了《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办[2014]411号）国家环保标准制订计划。项目统一编号为2014-46，由大连市环境监测中心承担该标准的制订工作。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组

2014年7月，大连市环境监测中心在接到《环境空气 三甲胺的测定 离子色谱法》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离子色谱分析研究经验的同志和目前从事现场采样工作的同志。

#### 1.2.2 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。

#### 1.2.3 标准技术指标的确定

经过查询大量资料，进行了仪器参数条件选择实验，完成了现场采样测定，确立了离子色谱的各项参数和技术指标。

#### 1.2.4 开题论证

2014年11月，在大连组织专家进行开题论证，论证委员会通过了该标准的开题论证。提出了具体修改意见和建议如下：

- （1）补充方法技术路线内容；
- （2）通过实验选择样品吸收液种类、确定吸收效率、采样容量和流速等参数；
- （3）通过实验确定样品保存条件
- （4）优化仪器分析条件（淋洗液的组成、流速、分离条件等）；
- （5）根据实验确定校准曲线线性范围；
- （6）选择2-3种有代表性的排放源采集样品进行方法验证；
- （7）补充查阅相关文献。

根据专家建议，补充查阅大量文献，增加了方法技术路线内容，通过优化仪器分析条件，增加了氨、甲胺和二甲胺的测定，建议将标准题目修改为《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》。通过实验选择稀盐酸溶液作为吸收液，确定了吸收效率、

采样方法、样品保存条件并确定了校准曲线线性范围，到大连某养鸡场、屠宰场及水产加工厂采集实际样品并进行实际样品加标实验。

#### 1.2.5 验证前专家研讨会

2017年6月，在大连组织专家进行验证前专家研讨会，专家组听取了标准主编单位所作的标准文本（草案）和标准编制说明及方法验证方案介绍，经质询、讨论，形成如下意见：

（1）方法名称改为《环境空气 氨和甲胺类的测定 离子色谱法》。

（2）在编制说明中补充氨和甲胺类的理化性质及污染来源；补充采样过滤装置、温度、湿度、吸收液组成等对吸收效率的影响；补充低浓度样品气体的吸收效率数据。

（3）优化色谱分离条件；调整校准曲线线性判断的表述；细化吸收液吸收效率的内容描述。

（4）采集含有氨和三甲胺的实际样品作为统一样品，对统一样品进行中、低浓度加标，完成实验室内和实验室间精密度和准确度验证。

根据专家意见，将本标准名称改为《环境空气 氨和甲胺类的测定 离子色谱法》；在编制说明中补充了氨和甲胺类的理化性质及污染来源，在样品采样中增加了过滤装置，补充了低浓度样品气体在不同温度、湿度和不同吸收液的条件对吸收效率影响的实验；重新优化色谱分离条件，调整了校准曲线线性判断的表述，完善了吸收液吸收效率的内容；采集含有氨和三甲胺的中、低浓度的实际样品作为统一样品进行加标，完成了实验室内和实验室间精密度和准确度验证。

#### 1.2.6 征求意见稿技术审查会

2018年3月16日，环境保护部环境监测司在北京组织专家召开了征求意见稿技术审查会，审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见：

（1）将标准名称改为《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》；

（2）编制说明中，增加无组织排放的相关内容，完善国内外标准方法中采样方法的相关内容，补充增加流量的采样效率试验，增加干扰和消除的描述，补充不同分析方法的差异性说明；

（3）标准文本中增加警告内容，适用范围增加无组织排放的相关内容，规范性引用文件增加HJ/T 55，增加干扰消除内容，完善空白的控制指标；

（4）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组已按照专家意见修改并完成。

#### 1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见，征求意见稿技术审查会以及其它制订标准的要求，编制完成标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告，2018年5月报标

准司。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的环境危害

#### 2.1.1 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的基本理化性质

##### (1) 氨的理化性质

氨在常温常压下为具有特殊刺激性恶臭的无色有毒气体，比空气轻。CAS号7664-41-7，分子式 $\text{NH}_3$ ，分子量17.03，熔点 $-77.7^\circ\text{C}$ ，沸点 $-33.5^\circ\text{C}$ ，相对密度（水=1）0.82；相对密度（空气=1）0.6，蒸气压506.62 kpa（ $4.7^\circ\text{C}$ ），引燃温度 $651^\circ\text{C}$ ，蒸气与空气混合物爆炸极限15.7%-27.4%。氨在常温下稳定，但是在高温分解成氢和氮。一般在一个大气压下 $450\sim 500^\circ\text{C}$ 时分解，如果有铁、镍等催化剂存在，可在 $300^\circ\text{C}$ 时分解。在空气中可燃，但一般难以着火，如果连续接触火源就燃烧，有时也能引起爆炸。如果有油脂或其它可燃性物质，则更容易着火。在氧中燃烧时发出黄色火焰，并生成氮和水。氨在一氧化二氮中也能发生爆炸，爆炸浓度范围为2.2%-72%。氨被氧、空气和其它氧化剂氧化后生成氧化氮、硝酸等。与酸或卤素发生激烈反应，并有时引起飞散或爆炸。主要用做制冷剂及制取铵盐和氮肥。

##### (2) 甲胺的理化性质

甲胺为无色气体，有似氨的气味，CAS号74-89-5，分子式 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ，分子量31.10，相对密度（水=1）0.66；相对密度（空气=1）1.09，熔点 $-93.5^\circ\text{C}$ ，沸点 $-6.8^\circ\text{C}$ ，闪点 $-10^\circ\text{C}$ ，蒸气压202.65 kpa（ $25^\circ\text{C}$ ），引燃温度 $430^\circ\text{C}$ ，燃烧热1059.6 kJ/mol（ $25^\circ\text{C}$ ），蒸气与空气混合物爆炸极限4.9%-20.8%。易溶于水，溶于乙醇、乙醚等。一甲胺（无水）为易燃气体，其蒸气与空气混合可成为爆炸性混合物；遇明火、高热极易引起燃烧或爆炸；若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸危险。主要用于橡胶硫化促进剂、染料、医药、杀虫剂、表面活性剂的合成等。

##### (3) 二甲胺的理化性质

二甲胺为无色气体，浓时有氨味，稀时有烂鱼味，CAS号124-40-3，分子式 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ，分子量45.08，相对密度（水=1）0.68；相对密度（空气=1）1.55，熔点 $-92.2^\circ\text{C}$ ，沸点 $6.9^\circ\text{C}$ ，闪点 $-17.8^\circ\text{C}$ ，蒸气压202.65 kpa（ $10^\circ\text{C}$ ），引燃温度 $400^\circ\text{C}$ ，燃烧热1741.8 kJ/mol（ $25^\circ\text{C}$ ），蒸气与空气混合物爆炸极限2.8%-14.4%。易溶于水，溶于乙醇、乙醚。二甲胺（无水）为易燃气体，遇火星、高温极易引起燃烧或爆炸；钢瓶和附件损坏会引起爆炸。主要用于有机合成及沉淀氢氧化锌等

##### (4) 三甲胺的理化性质

三甲胺为无色有鱼油臭的气体，CAS号75-50-3，分子式 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ，分子量59.11，相对密度（水=1）0.66（ $-5^\circ\text{C}$ ）；相对密度（空气=1）2.09，熔点 $-117.1^\circ\text{C}$ ，沸点 $3^\circ\text{C}$ ，闪点 $-6.7^\circ\text{C}$ ，引燃温度 $190^\circ\text{C}$ ，燃烧热2353.8 kJ/mol（ $25^\circ\text{C}$ ），蒸气与空气混合物爆炸极限2.0%-11.6%。溶

于水、乙醇、乙醚等。与空气混合形成爆炸性混合物，遇火星、高温有燃烧爆炸危险。主要用作分析试剂和用于有机合成，也用作消毒剂等。

### 2.1.2 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的健康危害

#### (1) 氨的健康危害

氨主要通过呼吸道吸入，此外，也可以通过皮肤吸收。氨吸入人体内后很快转变成尿素。氨的毒害作用主要由下列三点引起：①减少三磷酸腺苷阻碍三羧酸循环，降低细胞色素氧化酶的作用；②脑氨增加，可引起神经方面的障碍；③高浓度氨的强烈刺激性引起组织的溶解和坏死。吸入高浓度氨气引起喷嚏、流涎、咳嗽、恶心、头痛、出汗、脸面充血、胸部痛、呼吸急促、尿频、眩晕、窒息感、不安感、胃痛、闭尿等症状。刺激眼睛引起流泪、眼疼、视觉障碍。皮肤接触后引起皮肤刺激、皮肤发红、可致灼伤和糜烂。慢性中毒时出现头痛、恶梦、食欲不振、易激动、慢性结膜炎、慢性支气管炎、血痰、耳聋等。

#### (2) 甲胺的健康危害

甲胺具有强烈刺激性和腐蚀性。吸入后，可引起咽喉炎、支气管炎、重者可因肺水肿、呼吸窘迫综合征而死亡；极高浓度吸入引起声门痉挛、喉水肿而很快窒息死亡，或致呼吸道灼伤。对眼和皮肤有强烈刺激和腐蚀性可致严重灼伤。口服溶液可致口咽、食道灼伤。

#### (3) 二甲胺的健康危害

二甲胺对眼和呼吸道有强烈的刺激作用。液态二甲胺接触皮肤可引起坏死，眼睛接触可引起角膜损伤、混浊。

#### (4) 三甲胺的健康危害

三甲胺对人体的主要危害是对眼、鼻、咽喉和呼吸道的刺激作用。浓三甲胺水溶液能引起皮肤剧烈的烧灼感和潮红，洗去溶液后皮肤上仍可残留点状出血。长期接触感到眼、鼻、咽喉干燥不适。

## 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）标准对氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的监测要求

在我国现行的环境质量和排放标准中，涉及环境空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺指标有：《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-1993）、《医疗废物焚烧环境卫生标准》（GB/T 18773-2008）和《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2002），详细内容见表 1。

表 1 目标化合物的环境质量和排放标准

标准名称	组分	标准限值 (mg/m <sup>3</sup> )				
		一级	二级		三级	
			新扩改建	现有	新扩改建	现有
《恶臭污染物排放标准》 (GB14554-1993)	氨	1.0	1.5	2.0	4.0	5.0



	三甲胺	0.05	0.08	0.15	0.45	0.80
《医疗废物焚烧环境卫生标准》 (GB/T18773-2008) 医疗废物焚烧厂恶臭污染物厂界限值	氨	/	1.5		4.0	
	三甲胺	/	0.08		0.45	
《室内空气质量标准》 (GB/T18883-2002)	氨	0.20				
《大气污染物综合排放标准》 (北京市地方标准 DB11/501-2017)	三甲胺	5.0				
《恶臭污染物排放标准》 (天津市地方标准 DB12/059-1995)	三甲胺	新改扩建 0.05			现有 0.08	
《恶臭(异味)污染物排放标准》(上海市地方标准 DB31/1025-2016)	氨	0.2				
	一甲胺	0.03				
	二甲胺	0.04				
	三甲胺	0.05				

## 2.2.2 环境保护工作的现实需要

目前随着国家经济的发展, 人民群众对环境质量要求的提高以及分析方法的多样性需求, 制订相应的环境空气中氨及低级脂肪胺的分析方法势在必行, 同时也为相关环境保护排放标准的制修订工作提供技术支持, 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

美国劳动部职业安全与健康管理局 OSHA 标准 PV2060[1]: 给出了作业场所脂肪胺中三甲胺和三乙胺的分析方法。PV2060 方法采用涂渍了 10% 磷酸的 XAD-7 吸附管采集样品, 用甲醇/去离子水溶液(1:1)超声解吸, 然后取 0.5 ml 样品加入 0.5 ml 1 mol/L 氢氧化钠/甲醇溶液(1:4), 取样用气相色谱氢火焰离子化检测器分析。色谱柱为 Stabilwax DB 60 m×0.32 mm×1.0 μm。方法规定采样体积为 10 L/20 L。标准品是采用三甲胺试剂。其中, 三甲胺的定量限为 0.08 ppm(0.2 mg/m<sup>3</sup>)。

日本与韩国均是采用气相色谱-氢火焰离子化检测器检测。样品分析过程是采用稀硫酸吸收气体样品后, 在吸收液中添加氢氧化钾, 至于液氧的冷阱中解析, 冷阱中装有填装与分析色谱柱固定相相同吸附填料, 通氮气加热解析带入气相色谱分析, 用氢火焰离子化检测器检测。色谱柱与冷阱内的吸附管均填装白色硅藻土, 并涂渍 15% 二聚丙三醇、15% 四乙基五胺和 2% 氢氧化钾。方法规定采样体积为 50 L。标准品是采用三甲胺水溶液, 三甲胺的确定浓度用 0.1 mol/L 盐酸滴定计算得出。具体内容见表 2。

经查询, 国际标准化组织 (ISO)、欧盟 (EC)、美国环保局 (EPA)、英国 (BSI)、

美国材料试验协会（ASTM）、美国国家职业安全与卫生研究院（NOISH）无三甲胺相关标准分析方法。

表 2 国外相关标准分析方法汇总

标准名称	分析方法	采样及样品处理方法	目标物	检出限
日本恶臭防止法-三甲胺测定方法	气相色谱-氢火焰离子化检测器	稀硫酸吸收，在吸收液中添加氢氧化钾，冷阱吸附，加热解析	三甲胺	/
美国 OSHA PV2060	气相色谱-氢火焰离子化检测器	涂渍10%磷酸的XAD-7吸附管采集样品，用甲醇/去离子水溶液(1:1)超声解吸	三甲胺、三乙胺	三甲胺0.08 ppm (0.2 mg/m <sup>3</sup> ) 三乙胺0.04 ppm (0.2 mg/m <sup>3</sup> )

### 3.2 国内相关分析方法研究

#### 3.2.1 国内相关分析方法

目前国内现行环境空气相关标准分析及检出限见表3。本方法为制定新标准，采用离子色谱法同时测定环境空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺。

(1) 《空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法》（GB/T 14676-93），适用于恶臭污染源排气及厂界环境空气中三甲胺的测定，采用涂着草酸的玻璃微珠作为吸附剂装填采样管，通过向采样管中注入饱和氢氧化钾溶液和氮气，使采集的三甲胺游离成气态并进入经真空处理的100 ml解吸瓶中，取瓶内气体1-2 ml直接注入气相色谱分析。采样10 L时，方法检出限为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$ 。

(2) 《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009），适用于环境空气以及制药、化工、炼焦等工业行业废气中氨的测定，环境空气中氨采用10 mL稀硫酸为吸收液，以 0.5 L/min-1 L/min 的流量采集，采气至少 45 min，检出限为 0.01 mg/m<sup>3</sup>。

(3) 《空气和废气监测分析方法》（第四版）离子色谱法测定氨，以10 ml稀硫酸为吸收液，1.0 L/min的流量采气30 L，最低检出浓度为0.007 mg/m<sup>3</sup>。

(4) 《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》（HJ 534-2009），适用于环境空气以及恶臭源厂界空气中氨的测定。该法是以10 ml稀硫酸为吸收液，环境空气采样以 0.5 L/min-1.0 L/min 的流量，采气至少 45 min，检出限为0.004 mg/m<sup>3</sup>；恶臭源厂界采样是以1.0 L/min的流量，采气1 L-4 L，检出限为0.025 mg/m<sup>3</sup>。

(5) 《空气质量 氨的测定 离子选择电极法》（GB/T 14669-1993），适用于空气和工业废气中的氨的测定。该法是以10 ml稀硫酸为吸收液，1.0 L/min 的流量采样60 min，最低检测浓度为0.014 mg/m<sup>3</sup>。

(6) 《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》（征求意见稿），适用于地表水、地下水、饮用水、降水、生活污水和工业废水中六种可溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）的测定。当进样量为25 μl时，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>方法检出限为0.011 mg/L。

(7) 《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>）的测定 离

子色谱法》(HJ 800-2016), 适用于环境空气颗粒物(包括 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、降尘等)中6种水溶性阳离子(Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)的测定。环境空气颗粒物滤膜样品, 当采样体积为 60 m<sup>3</sup>(标准状态), 提取液体积为100 ml, 进样体积为25 μl时, 本方法的检出限为 0.005 μg/m<sup>3</sup>-0.037 μg/m<sup>3</sup>, 测定下限为0.020 μg/m<sup>3</sup> - 0.148 μg/m<sup>3</sup>。

表 3 国内相关标准分析方法汇总

标准名称	标准分析方法
《空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法》(GB/T 14676-93)	三甲胺 检出限 2.5×10 <sup>-3</sup> mg/m <sup>3</sup> (采样 10 L)
	气相色谱法: 适用于恶臭污染源排气及厂界环境空气中三甲胺的测定, 采用涂着草酸的玻璃微珠作为吸附剂装填采样管, 通过向采样管中注入饱和氢氧化钾溶液和氮气, 使采集的三甲胺游离成气态并进入经真空处理的100 ml解吸瓶中, 取瓶内气体 1-2 ml直接注入气相色谱分析。
《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009)	氨 检出限 0.01 mg/m <sup>3</sup> (采样 45 L)
	适用于环境空气以及制药、化工、炼焦等工业行业废气中氨的测定, 环境空气中氨采用 10 ml 稀硫酸为吸收液, 多孔玻板吸收管以 0.5 L/min-1L/min 的流量采气至少 45 min。
《空气和废气监测分析方法》(第四版)离子色谱法测定氨	适用于环境空气中氨的测定, 离子色谱法, 以 10 ml 稀硫酸为吸收液, 多孔玻板吸收管以 1.0 L/min 的流量采气 20-30 L, 最低检出浓度为 0.007 mg/m <sup>3</sup> 。
《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(HJ 534-2009)	适用于环境空气以及恶臭源厂界空气中氨的测定。该法是以 10 ml 稀硫酸为吸收液多孔玻板吸收管采样, 环境空气采样以 0.5 L/min-1.0 L/min 的流量, 采气至少 45 min, 检出限为 0.004 mg/m <sup>3</sup> ; 恶臭源厂界采样是以 1.0 L/min 的流量, 采气 1 L-4 L, 检出限为 0.025 mg/m <sup>3</sup> 。
《空气质量 氨的测定 离子选择电极法》(GB/T14669-1993)	适用于空气和工业废气中的氨的测定。该法是以 10 ml 稀硫酸为吸收液, 1.0 L/min 的流量采样 60 min, 最低检测浓度为 0.014 mg/m <sup>3</sup> 。
《水质 可溶性阳离子的测定 离子色谱法》(征求意见稿)	适用于地表水、地下水、饮用水、降水、生活污水和工业废水中六种可溶性阳离子(Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> )的测定。当进样量为 25 μl 时, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 方法检出限为 0.011 mg/L。
《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子(Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> )的测定 离子色谱法》(HJ 800-2016)	适用于环境空气颗粒物(包括 TSP、PM <sub>10</sub> 、PM <sub>2.5</sub> 、降尘等)中 6 种水溶性阳离子(Li <sup>+</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> )的测定。采样流量 100 L/min, 采样时间 24h±1h。环境空气颗粒物滤膜样品, 当采样体积为 60 m <sup>3</sup> (标准状态), 提取液体积为 100 ml, 进样体积为 25 μl 时, 本方法的检出限为 0.005 μg/m <sup>3</sup> -0.037 μg/m <sup>3</sup> , 测定下限为 0.020 μg/m <sup>3</sup> - 0.148 μg/m <sup>3</sup> 。

### 3.2.2 国内相关文献

(1) 冯顺卿<sup>[2]</sup>等人以100 ml 50 mmol/L HCl水溶液作为吸收液采集大气中的三甲胺, 用大气采样器以0.5 L/min流量采样20 min。采样后的三甲胺盐酸盐水溶液用离子色谱进行测定, 采用 IonPac CS12A阳离子交换柱(250 mm×4 mm)及相应的CG12A保护柱(50 mm×4 mm), 18 mmol/L甲磺酸水溶液为淋洗液。三甲胺盐酸盐在0.40-40.4 mg/L时, 峰面积和峰高与样品质量浓度均有很好的线性关系 (r<sup>2</sup>= 0.9991), 吸收液中三甲胺的检出限为0.1 mg/L, 折算成环境空气检出限为1.0 mg/m<sup>3</sup>。

(2) 郑波<sup>[3]</sup>采用草酸处理过的玻璃纤维滤膜来采集大气中的氨及低级脂肪胺, 以80 L/

min的流量，采样30 min，然后把膜剪碎放入100 mL的烧杯中，加50 mL二次去离子水超声浸取25 min，取上清液在离子色谱的操作条件下进行测定。采用2720阳离子分析柱，2650金属离子消除柱，以1.6 mmol/L的HNO<sub>3</sub>为洗提液。当采样体积为2.4 m<sup>3</sup>时，其中氨与三甲胺的最低检出限分别为2×10<sup>-4</sup> mg/m<sup>3</sup>和2×10<sup>-3</sup> mg/m<sup>3</sup>。

(3) 龚文杰<sup>[4]</sup>等人以20 mmol/L硫酸水溶液作为吸收液，以1.0 L/min流量采样20 min，采样后的溶液以甲磺酸和乙腈混合淋洗，Dionex IonPac SCS1柱分离，非抑制型电导检测。乙醇胺和三甲胺在0-200 μg/ml范围相关系数均大于0.999，检出限分别为1.9 μg/L和2.4 μg/L，回收率分别为101.6%和99.0%，RSD均小于5.0%。

(4) 邓迈华<sup>[5]</sup>用0.01 mol/L的硫酸为吸收液，1.0 L/min 的流量采气45 min以上。采样后的溶液以20 mmol/L甲磺酸淋洗，IonPac CS12A分离柱同时测定空气中的氨、二甲胺和三甲胺。以10.0 ml吸收液采气60 L，进样量100 μL计算，氨、二甲胺、三甲胺最低检出浓度分别为 0.017 mg/m<sup>3</sup>、0.017 mg/m<sup>3</sup>、0.133 mg/m<sup>3</sup>。

(5) 郑洪国<sup>[6]</sup>等人建立了离子色谱分离-抑制型电导同时检测饲料添加剂——氯化胆碱及其杂质甲胺和铵离子含量的方法。以大容量IonPac CS16阳离子交换分离柱分离，甲烷磺酸淋洗液等度洗脱，抑制型电导检测。该方法对铵离子、一甲胺、二甲胺和三甲胺的线性范围均为0.02-20 mg/L；线性相关系数为0.9990-0.9998；其检出限为1.85 μg/L、4.23 μg/L、9.26 μg/L、45.7 μg/L；对样品进行加标回收，回收率为80.0%-114 %。

### 3.3 与本标准方法的关系

目前国内现行环境空气三甲胺的标准检测方法只有气相色谱法，氨的标准检测方法只有《空气和废气监测分析方法》（第四版）为离子色谱法，甲胺和二甲胺无标准分析方法。本标准方法与其他标准方法最大的区别是采用离子色谱法可以一次进样同时测定氨、甲胺、二甲胺和三甲胺四种目标化合物。本标准方法的采样主要参考《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）采用吸收管采集环境空气样品，前处理、仪器和分析步骤主要参考相关文献内容。

## 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/T20001.4-2001《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）定应符合HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制修订技术导则》。

(4) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

(5) 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应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

(1) 通过查阅资料和试验，用离子色谱法测定4种目标化合物，确定目标化合物的离子分离柱、淋洗液浓度、淋洗液流速和柱温等色谱参考条件。环境空气样品的采集及保存参考《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》（HJ 533-2009）。

(2) 标准制定具体技术路线见图1。

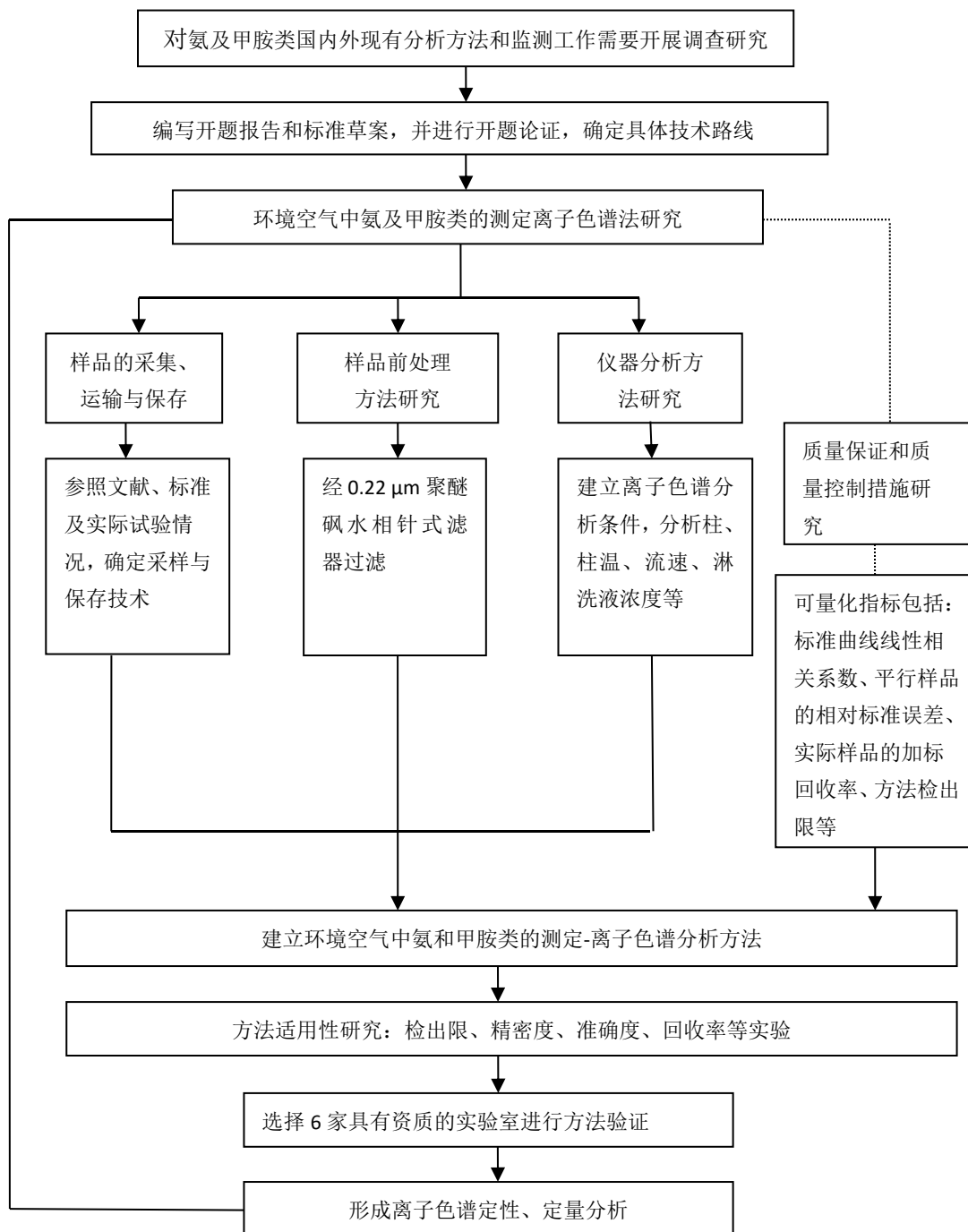


图 1 标准制订技术路线图

## 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

适用范围：本标准适用于环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气中氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定。

目标组分：通过查阅文献和优化色谱分析条件，可以一次进样同时测定氨、甲胺、二甲

胺和三甲胺，目前只有氨和三甲胺有标准排放限值，甲胺和二甲胺无标准分析方法和标准排放限值。因此，本方法确定目标组分为氨、甲胺、二甲胺和三甲胺。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

本标准的检出限能够满足《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2002）中氨0.20 mg/m<sup>3</sup>和《恶臭污染物排放标准》（GB 14551-1993）中三甲胺（一级）0.05 mg/m<sup>3</sup>的测定要求。

## 5.2 方法原理

用稀硫酸吸收液采集环境空气样品，经微孔滤膜过滤后用阳离子色谱柱交换分离，电导检测器检测，以保留时间定性，外标法定量。

## 5.3 试剂和材料

### 5.3.1 吸收液的选择

相关标准及文献中一般采用盐酸或硫酸做为吸收液，考虑本标准选用的标准物质分别为氯化胺、甲胺盐酸盐、二甲胺盐酸盐和三甲胺盐酸盐，因此首先选择稀盐酸作为吸收液。并进行了盐酸吸收液的吸收效率（5.3.1.1）及动态保留效率的实验（5.3.1.2）。

#### 5.3.1.1 盐酸吸收液吸收效率的确定

因目标化合物在水溶液中易于被吹出，在盐酸溶液中比较稳定，因此设计吸收效率实验如下：配制目标物混合水溶液，取10.0 ml溶液加入多孔玻板吸收管做为气体发生装置，再串连两组装有10.0 ml 0.01 mol/L的稀盐酸多孔玻板吸收管做为一级和二级吸收装置采集样品，以采样流速为0.5 L/min，采样60 min，采集30 L的洁净空气气体样品。具体实验数据见表4。

表4 盐酸吸收液吸收效率

单位：mg/L

序号	组分	原液	发生液 剩余浓度	一级 吸收浓度	二级 吸收浓度
1	氨	22.8	10.7	10.9	未检出
	甲胺	345	295	24.1	未检出
	二甲胺	557	457	60.5	未检出
	三甲胺	80.4	2.39	68.2	未检出
2	氨	22.8	13.2	8.57	未检出
	甲胺	345	292	22.6	未检出
	二甲胺	557	481	52.3	未检出
	三甲胺	80.4	4.42	63.5	未检出
3	氨	22.8	12.1	10.5	未检出
	甲胺	345	284	27.1	未检出
	二甲胺	557	471	50.7	未检出

	三甲胺	80.4	3.62	64.1	未检出
4	氨	22.8	11.5	9.25	未检出
	甲胺	345	282	25.7	未检出
	二甲胺	557	467	49.6	未检出
	三甲胺	80.4	2.68	69.2	未检出

由表3实验数据可以得出0.01 mol/L的稀盐酸可吸收的目标物浓度均高于混标校准曲线最高点5.00 mg/L-20.0 mg/L-20.0 mg/L-20.0 mg/L的浓度且二级吸收液未检出目标化合物。即当氨气浓度小于3.6 mg/m<sup>3</sup>、甲胺浓度小于9.0 mg/m<sup>3</sup>、二甲胺浓度小于20 mg/m<sup>3</sup>、三甲胺浓度小于23 mg/m<sup>3</sup>时不会发生穿透，一般环境中和无组织排放污染物很难达到这样高的浓度，例如在养鸡场鸡舍中，氨气的浓度小于3.6 mg/m<sup>3</sup>，甲胺、二甲胺和三甲胺浓度更是远低于3.6 mg/m<sup>3</sup>，因此在日常环境质量和无组织排放监测时，高浓度目标化合物不会发生穿透。

### 5.3.1.2 盐酸吸收液动态保留效率的测定

用0.01 mol/L稀盐酸配制浓度分别为180 mg/L-512 mg/L-503 mg/L-492 mg/L的氨、甲胺、二甲胺和三甲胺混标溶液10 ml装入多孔玻板吸收管中，再串联一支装10 ml 0.01 mol/L稀盐酸吸收液的多孔玻板吸收管。以0.5 L/min流速采集60 min环境空气样品，用于确定环境空气样品采集的保留效率。分别测定两支吸收管中目标化合物的浓度，计算动态保留效率，结果见表5。

结果表明当吸收液中目标化合物浓度相当于60-160 mg/m<sup>3</sup>时也不会被吹出，考虑到分析误差，保留效率达到100%。

表5 目标化合物动态保留效率

单位: mg/L

目标物	氨			甲胺			二甲胺			三甲胺		
	第一级	第二级	动态保留效率 (%)	第一级	第二级	动态保留效率 (%)	第一级	第二级	动态保留效率 (%)	第一级	第二级	动态保留效率 (%)
环境空气采样 30 L	179.3	未检出	99.6	493.6	未检出	96.4	485.3	未检出	96.5	471.8	未检出	95.9
	175.9	未检出	97.7	495.3	未检出	96.7	492.9	未检出	98.0	479.7	未检出	97.5
	180.9	未检出	101	527.3	未检出	103	484.2	未检出	96.3	496.7	未检出	101
	173.7	未检出	96.5	520.1	未检出	102	482.5	未检出	95.9	481.8	未检出	97.9

### 5.3.1.3 不同种类吸收液的对比试验

根据验证前专家研讨会意见，应补充不同吸收液对低浓度样品气体的吸收效率数据。设计实验过程如下：分别以稀硫酸和稀盐酸为吸收液，采集同一气体发生装置产生的低浓度气体样品，具体实验数据见表6。

表6 不同种类吸收液的对比试验结果

单位: mg/m<sup>3</sup>



序号	组分	无过滤装置		
		硫酸吸收液	盐酸吸收液	盐酸/硫酸 (%)
1	氨	0.280	0.177	63.1
	甲胺	0.037	0.034	90.2
	二甲胺	0.042	0.039	92.9
	三甲胺	0.067	0.061	91.0
2	氨	0.277	0.167	60.2
	甲胺	0.042	0.032	75.6
	二甲胺	0.051	0.036	71.2
	三甲胺	0.063	0.057	89.5
3	氨	0.283	0.207	72.9
	甲胺	0.040	0.035	86.0
	二甲胺	0.046	0.038	82.0
	三甲胺	0.070	0.067	95.7
4	氨	0.240	0.190	79.2
	甲胺	0.044	0.036	82.6
	二甲胺	0.042	0.030	71.7
	三甲胺	0.067	0.063	95.0

由以上实验数据得出稀硫酸对气体样品的吸收效率比稀盐酸高，且对目标组分的吸收更稳定，因此最终确定稀硫酸做为本标准的吸收液。

### 5.3.2 目标物标准贮备液及混合标准使用液的保存实验

课题组做了四种目标物的贮备液及使用液的保存实验。实验数据见表7。

表 7 四种目标物标准贮备液及混合标准使用液保存实验

项目 浓度		标准贮备液（单标）				标准使用液（混标）			
		氨	甲胺	二甲胺	三甲胺	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺
4.21	浓度（mg/L）	515	524	498	478	13.2	42.2	41.1	41.9
4.27	浓度（mg/L）	520	522	503	477	13.1	42.3	41.3	41.7
	衰减（%）	/	/	/	/	/	/	/	/
5.4	浓度（mg/L）	518	525	511	516	13.1	42.5	41.0	42.1
	衰减（%）	/	/	/	/	/	/	/	/
5.10	浓度（mg/L）	514	520	502	499	12.9	43.6	42.0	41.6
	衰减（%）	/	/	/	/	/	/	/	/
5.15	浓度（mg/L）	521	523	505	491	13.0	41.2	41.5	42.0
	衰减（%）	/	/	/	/	/	/	/	/
5.19	浓度（mg/L）	/	/	/	/	13.2	42.0	41.7	41.8
	衰减（%）	/	/	/	/	/	/	/	/
5.22	浓度（mg/L）	/	/	/	/	12.7	41.1	40.1	40.8
	衰减（%）	/	/	/	/	3.8	2.6	2.4	2.6
5.26	浓度（mg/L）	505	519	501	485	12.1	38.5	37.5	38.1
	衰减（%）	1.9	1.0	/	/	8.3	8.7	8.8	9.1
6.10	浓度（mg/L）	498	513	490	470	/	/	/	/
	衰减（%）	3.3	2.1	1.6	1.7	/	/	/	/
6.25	浓度（mg/L）	493	506	476	456	/	/	/	/
	衰减（%）	4.3	3.4	4.4	4.6	/	/	/	/
7.10	浓度（mg/L）	485	499	478	448	/	/	/	/
	衰减（%）	5.8	4.8	4.0	6.3	/	/	/	/
7.20	浓度（mg/L）	479	485	464	441	/	/	/	/
	衰减（%）	7.0	7.4	6.8	7.7	/	/	/	/

由表6数据得出，标准使用液超过一个月，样品衰减接近10%；标准贮备液超过三个月，样品衰减接近10%。通过实验得出标准贮备液于4℃以下冷藏、避光和密封至少保存三个月；标准使用液于4℃以下冷藏、避光和密封可保一个月。校准曲线无需每天分析，可以每天做校准曲线第三点。

## 5.4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

本实验使用的仪器设备是离子色谱仪配备电导检测器，

色谱柱是填料为聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚物，具有羧酸功能基的分离柱，粒径5.5 $\mu$ m，内径5 mm，柱长250 mm或其它等效高容量色谱柱。

## 5.5 样品

### 5.5.1 样品的采集

#### 5.5.1.1 采样流量选择

按照专家意见，分别以 0.5 L/min 和 0.8L/min 的流量采集固定浓度的模拟气源 30 L，结果见表 8。

表 8 不同采样流速对比实验结果

单位: mg/m<sup>3</sup>

序号	采样流量 (L/min)	氨		甲胺		二甲胺		三甲胺	
		第一级	第二级	第一级	第二级	第一级	第二级	第一级	第二级
1	0.5	0.280	未检出	0.037	未检出	0.042	未检出	0.067	未检出
	0.8	0.271	未检出	0.040	未检出	0.039	未检出	0.063	未检出
吸收浓度比 (%)		103		92.5		108		106	
2	0.5	0.277	未检出	0.042	未检出	0.051	未检出	0.063	未检出
	0.8	0.283	未检出	0.046	未检出	0.048	未检出	0.067	未检出
吸收浓度比 (%)		97.9		91.3		106		94.0	
3	0.5	0.283	未检出	0.040	未检出	0.046	未检出	0.070	未检出
	0.8	0.276	未检出	0.037	未检出	0.050	未检出	0.066	未检出
吸收浓度比 (%)		102		108		92.0		106	
4	0.5	0.240	未检出	0.044	未检出	0.042	未检出	0.060	未检出
	0.8	0.234	未检出	0.047	未检出	0.046	未检出	0.057	未检出
吸收浓度比 (%)		103		93.6		91.3		105	

表 8 结果表明, 采样流速分别为 0.5 L/min 和 0.8L/min 时, 对样品采集浓度影响不大, 因此, 环境空气和污染源无组织排放监控点空气采样流速可以选择 0.5 L/min-0.8L/min。考虑到 0.5 L/min 的流量一般处于空气采样器流量量程范围的中部, 而且 0.5 L/min 的流量采集 30L, 三甲胺的方法检出限为 0.007mg/m<sup>3</sup>, 满足三甲胺最低限值 0.05 mg/m<sup>3</sup> 的要求, 因此本标准选择采样流速为 0.5 L/min。

#### 5.5.1.2 过滤装置选择

大气颗粒物中的铵盐会对氨气的测定结果造成干扰, 因此采样时应去除颗粒物。本标准将滤膜置于滤膜夹内, 连接装有 10.0 ml 稀硫酸吸收液的多孔玻板吸收管, 以 0.5 L/min 流量采集固定浓度的模拟气源 30 L, 同时不加过滤膜采样, 进行对比试验, 试验结果见表 9。

表 9 增加过滤装置对试验结果影响

单位: mg/m<sup>3</sup>

序号	组分	硫酸吸收液		
		连接过滤装置	无过滤装置	损失率%
1	氨	0.270	0.280	3.57
	甲胺	0.034	0.037	8.93
	二甲胺	0.039	0.042	7.09
	三甲胺	0.061	0.067	8.00
2	氨	0.260	0.277	6.02
	甲胺	0.040	0.042	4.72
	二甲胺	0.046	0.051	9.15
	三甲胺	0.060	0.063	5.79

3	氨	0.277	0.283	2.35
	甲胺	0.038	0.040	4.96
	二甲胺	0.042	0.046	8.63
	三甲胺	0.067	0.070	4.29
4	氨	0.227	0.240	5.56
	甲胺	0.042	0.044	4.55
	二甲胺	0.040	0.042	6.30
	三甲胺	0.058	0.060	4.42

由表 9 可以看出，增加过滤装置后，气体样品测定结果损失低于 10%，所以增加过滤装置对测定结果没有显著影响。

### 5.5.2 样品的运输和保存

参照《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009) 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。编制组对含有氨和三甲胺的实际样品做了 30 d 保存实验，具体实验数据见表 10。

表 10 实际样品保存实验数据

序号	保存时间	氨		三甲胺	
		浓度 (mg/L)	衰减 (%)	浓度 (mg/L)	衰减 (%)
1	当天	0.537	/	0.730	/
2	5d	0.534	0.50	0.726	0.54
3	7d	0.527	1.9	0.731	0.21
4	10d	0.521	2.9	0.741	1.5
5	15d	0.524	2.4	0.753	3.2
6	20d	0.515	4.0	0.749	2.7
7	25d	0.509	5.2	0.757	3.8
8	30d	0.507	5.6	0.764	4.7

由表 10 数据氨和三甲胺样品避光冷藏保存 30 d，分别衰减 5.6%和 4.7%，因此，实际样品避光冷藏可保存 30 d。

### 5.5.3 试样的制备

由于采样时间较长，可能造成吸收液中水分的蒸发，实验表明，在温度 20℃、湿度 64% 采样 60 分钟时，10.0 ml 稀盐酸吸收液最终吹出体积为 9.5 ml；在采样温度 40℃，湿度 31% 的条件下采样 60 分钟时，10.0 ml 稀硫酸吸收液最终吹出体积为 6.3 ml。因此本标准规定，将吸收液全量转入 10 ml 具塞比色管中，用适量吸收液淋洗吸收管并转移至具塞比色管中，定容至标线，摇匀。

## 5.6 分析步骤

### 5.6.1 离子色谱分析条件的选择

配制浓度分别为钠0.885 mg/L、氨0.607 mg/L、甲胺1.0 mg/L、二甲胺2.0 mg/L、钾0.735 mg/L、三甲胺5.0 mg/L、镁0.200 mg/L和钙1.62 mg/L的混合标准溶液（折算后浓度分别为钠0.295 mg/m<sup>3</sup>、氨0.202 mg/m<sup>3</sup>、甲胺0.333 mg/m<sup>3</sup>、二甲胺0.667 mg/m<sup>3</sup>、钾0.245 mg/m<sup>3</sup>、三甲胺1.67 mg/m<sup>3</sup>、镁0.067 mg/m<sup>3</sup>和钙0.540 mg/m<sup>3</sup>）及各组分单标溶液，进行色谱参考条件选择实验。

#### 5.6.1.1 色谱柱选择

目前，离子色谱分析中常用的阳离子交换分离柱主要有CS12A色谱柱，经实验证明该柱无法进行目标物氨和甲胺的基线分离。通过文献查阅发现CS16色谱柱是高容量色谱柱，可以替代CS12A色谱柱做为本标准的参考分离柱，经大量实验证明CS16色谱柱能够达到本标准目标物氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的基线分离。

##### a) CS12A色谱柱实验

使用CS12A色谱柱，选择离子色谱常用色谱条件30℃柱温、20 mmol甲磺酸淋洗液、1.0 ml/min流速、25 μl进样体积进行目标化合物定性实验，谱图见图2-图10。

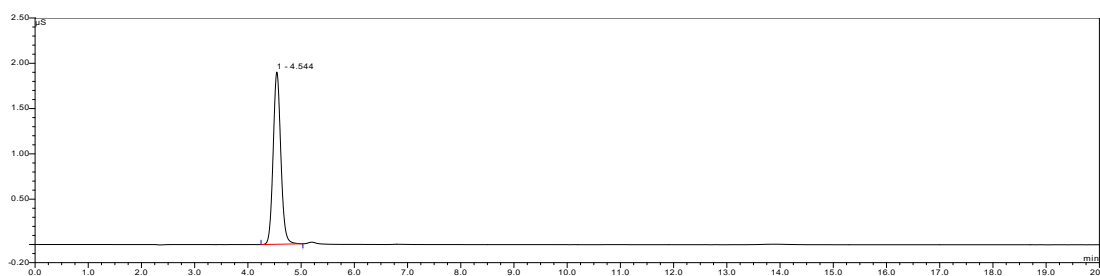


图 2 钠标样谱图（CS12A 色谱柱）

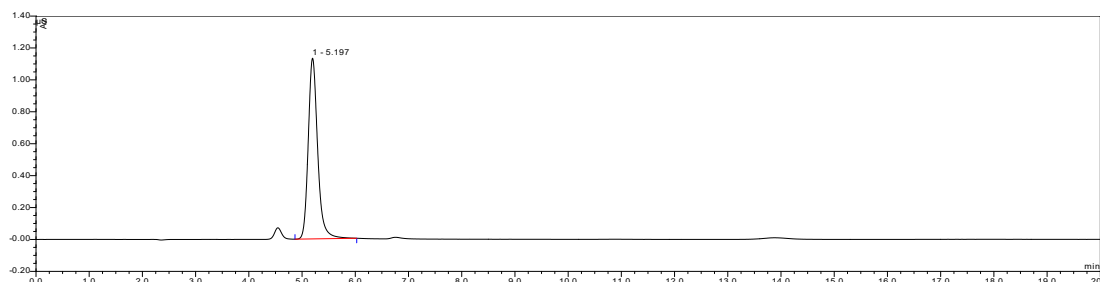


图 3 氨标样谱图（CS12A 色谱柱）

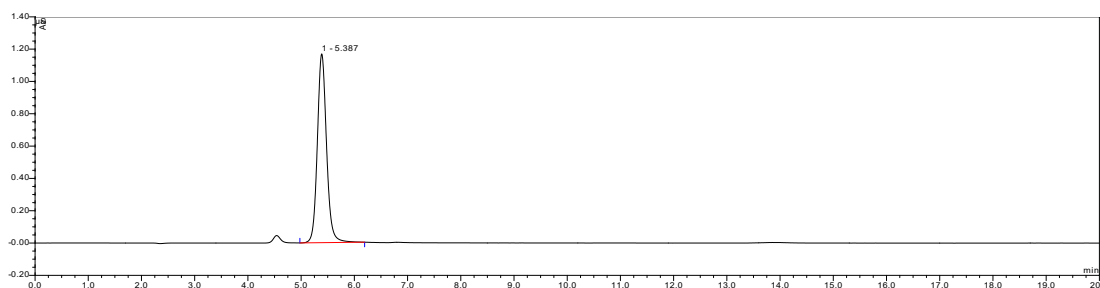


图 4 甲胺标样谱图（CS12A 色谱柱）

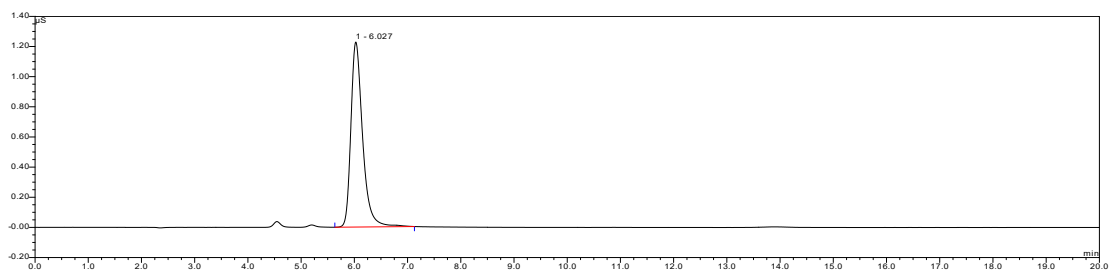


图 5 二甲胺标样谱图 (CS12A 色谱柱)

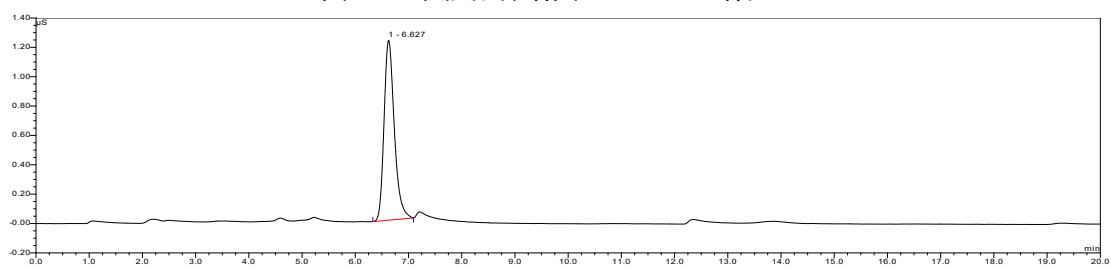


图 6 钾标样谱图 (CS12A 色谱柱)

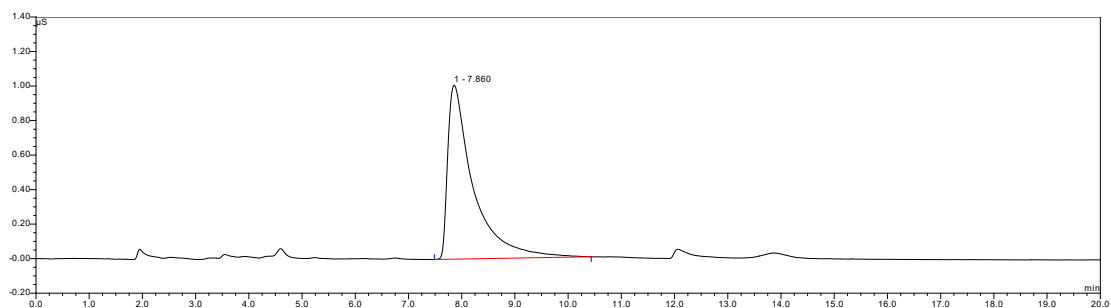


图 7 三甲胺标样谱图 (CS12A 色谱柱)

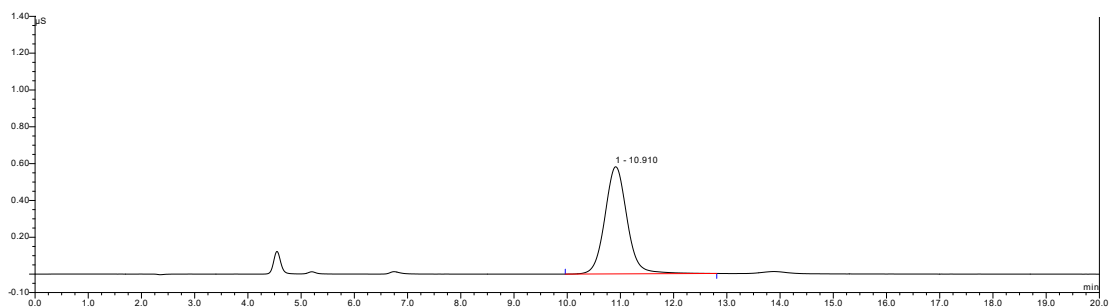


图 8 镁标样谱图 (CS12A 色谱柱)

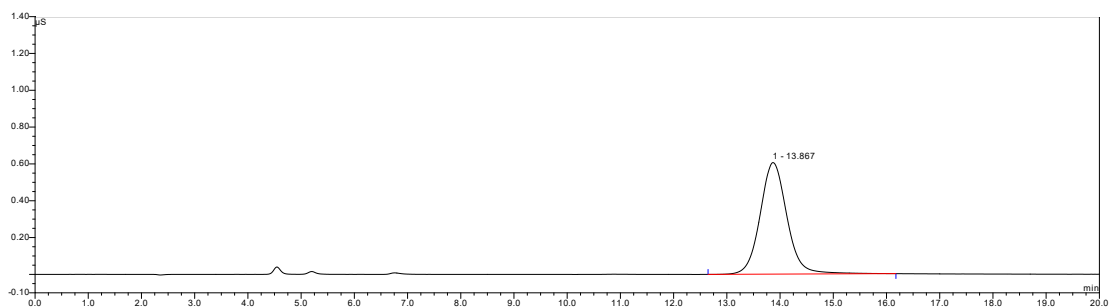
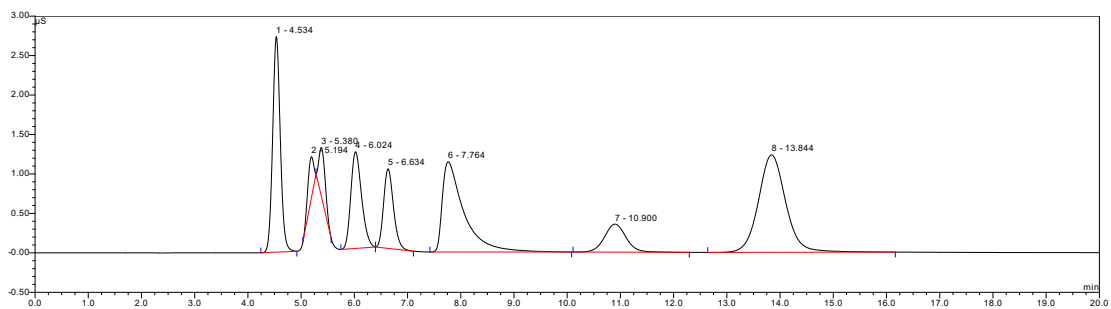


图 9 钙标样谱图 (CS12A 色谱柱)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 10 混合标样谱图 (CS12A 色谱柱)

b) CS16 色谱柱实验

使用CS12A色谱柱的实验条件, 用CS16色谱柱进行目标化合物定性实验, 谱图见图11-图19。

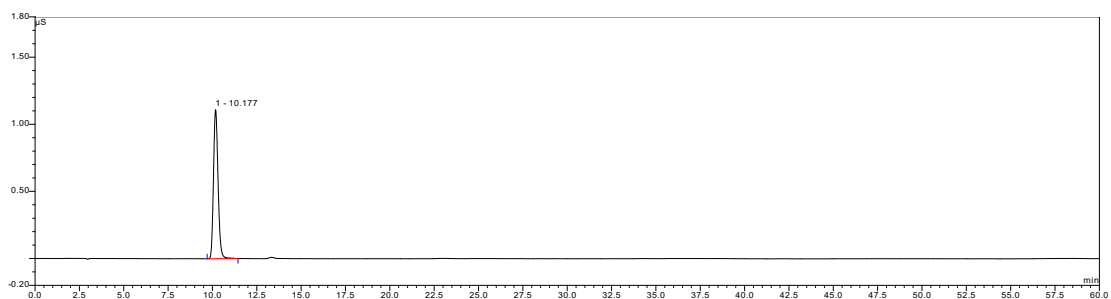


图 11 钠标样谱图 (CS16 色谱柱)

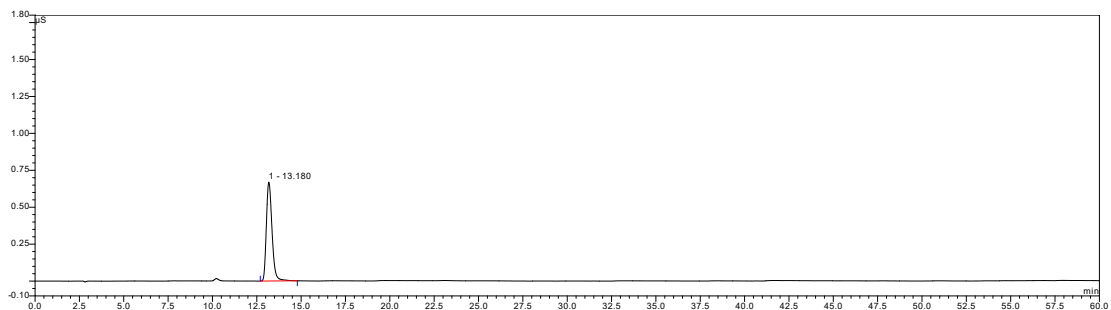


图 12 氨标样谱图 (CS16 色谱柱)

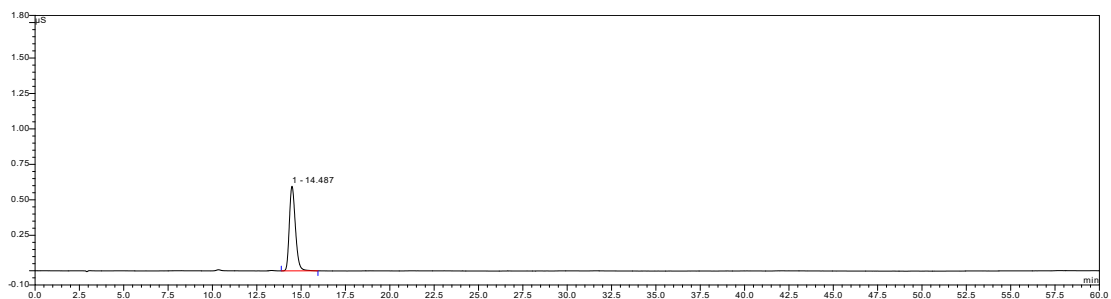


图 13 甲胺标样谱图 (CS16 色谱柱)

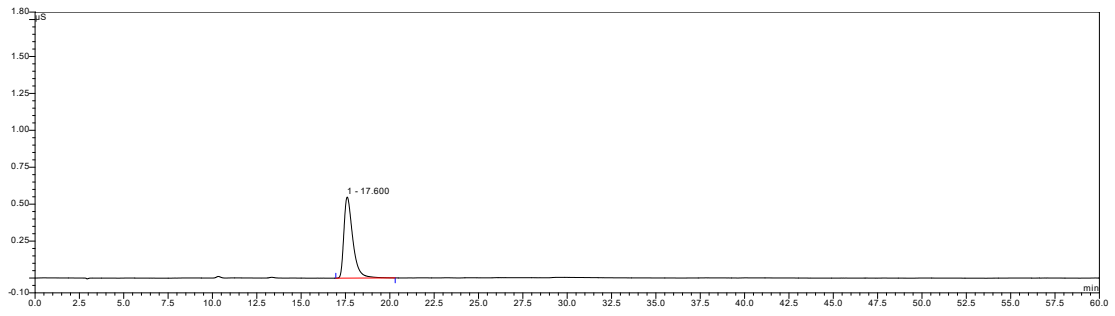


图 14 二甲胺标样谱图 (CS16 色谱柱)

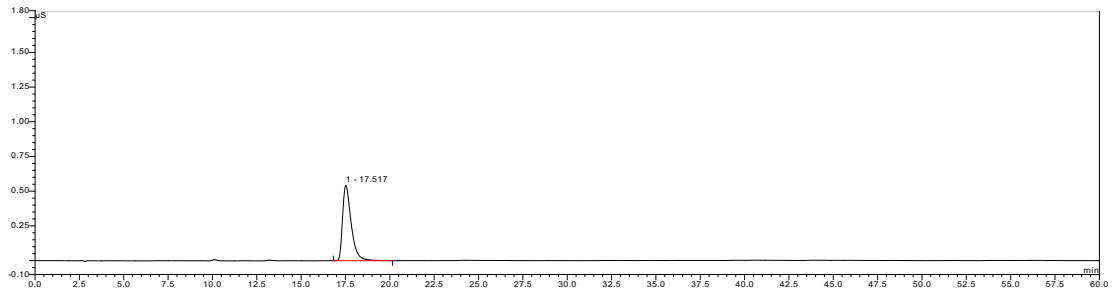


图 15 钾标样谱图 (CS16 色谱柱)

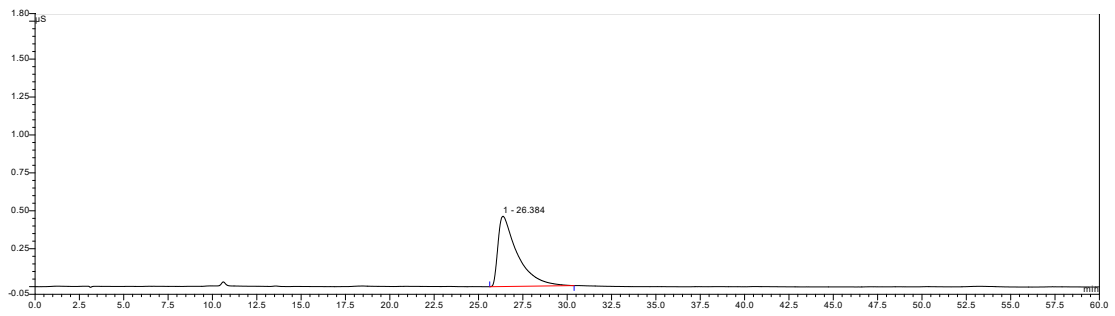


图 16 三甲胺标样谱图 (CS16 色谱柱)

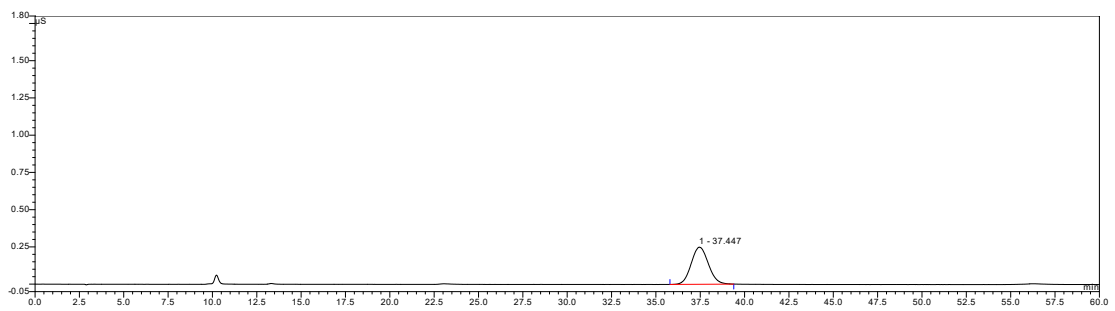


图 17 镁标样谱图 (CS16 色谱柱)

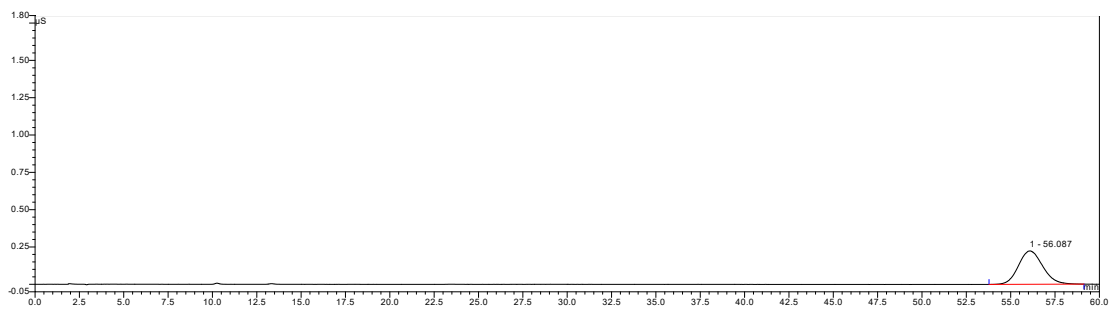
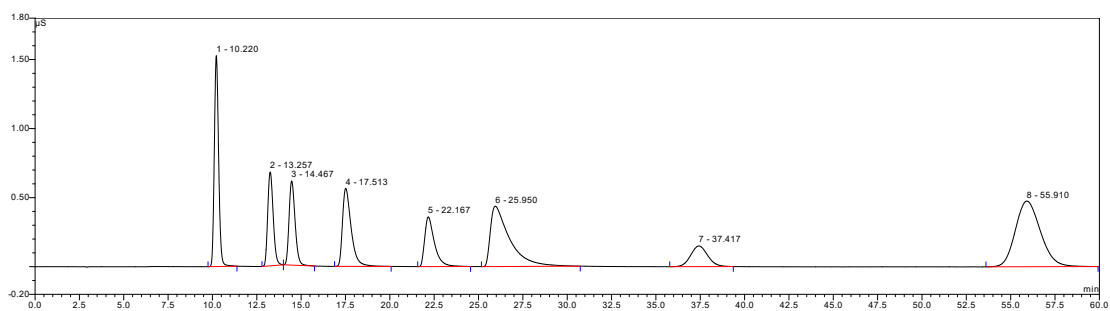


图 18 钙标样谱图 (CS16 色谱柱)





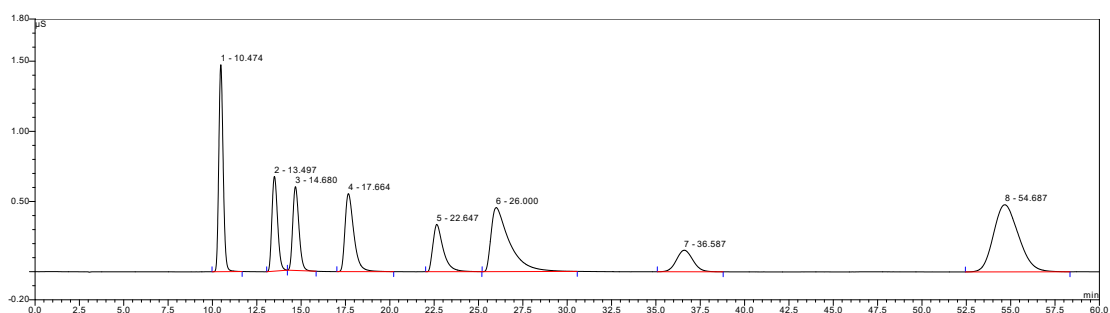
1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 19 混合标样谱图 (CS16 色谱柱)

CS12A色谱柱由于氨和甲胺的出峰时间太过接近无法实现基线分离, 因此不能进行目标化合物的定性定量分析。而CS16色谱柱通过条件优化可以实现氨和甲胺的分离, 可以定量测定氨、甲胺、二甲胺和三甲胺, 因此采用CS16色谱柱做为本标准的分离柱。

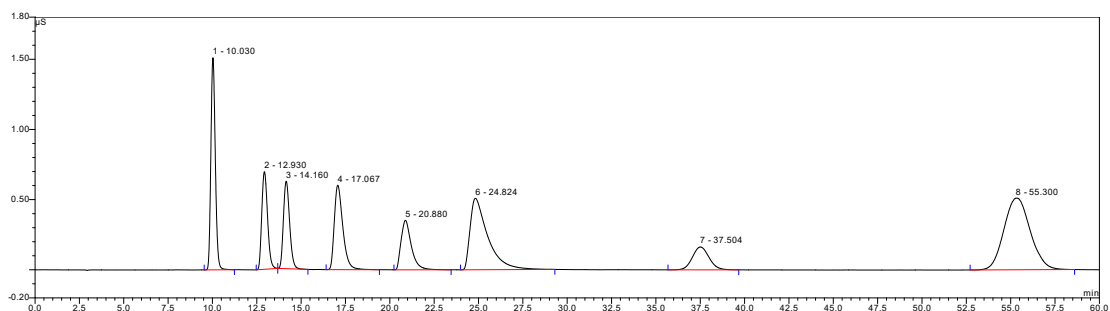
### 5.6.1.2 柱温的选择

在淋洗液为20 mmol甲磺酸、流速1.0 ml/min、进样体积25  $\mu$ l的色谱条件下, 选择柱温分别为30 $^{\circ}$ C、35 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ C和45 $^{\circ}$ C进行实验, 确定最佳柱温, 谱图见图20-图23。不同柱温下氨和甲胺出峰时间差见表8。



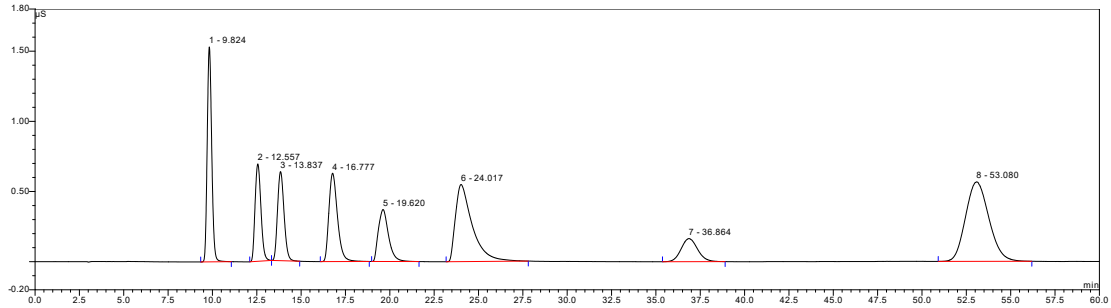
1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 20 混合标样谱图 (柱温 30 $^{\circ}$ C)



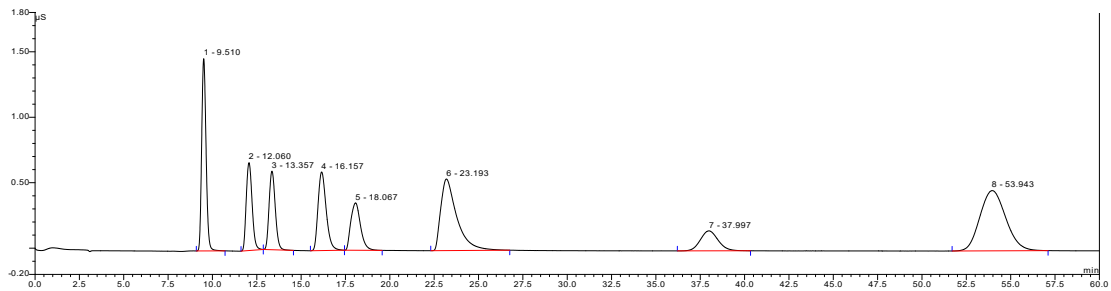
1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 21 混合标样谱图 (柱温 35 $^{\circ}$ C)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 22 混合标样谱图 (柱温 40°C)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 23 混合标样谱图 (柱温 45°C)

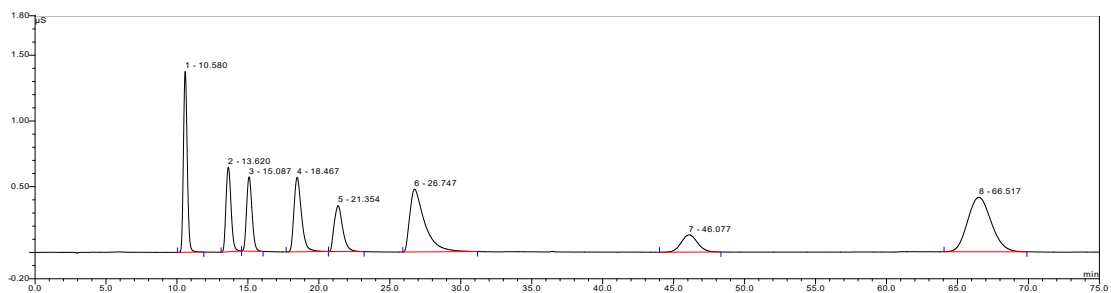
表 8 不同柱温下氨和甲胺出峰时间差

柱温 (°C)	氨出峰时间 (min)	甲胺出峰时间 (min)	二者时间差 $\Delta t$ (min)
30	13.497	14.680	1.183
35	12.930	14.160	1.23
40	12.557	13.837	1.28
45	12.060	13.357	1.297

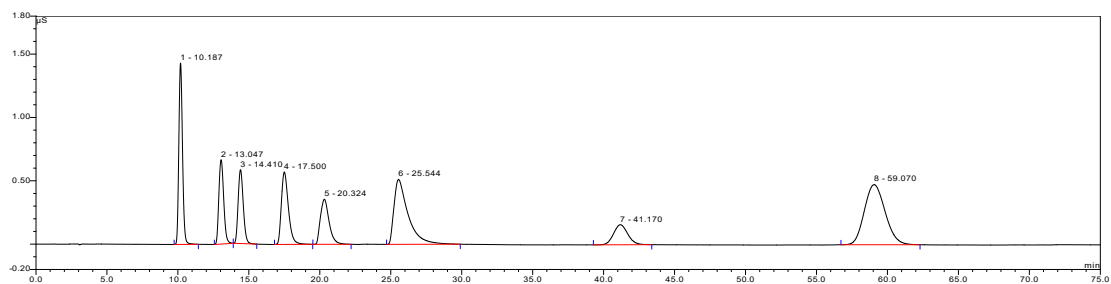
由图20-图23, 可以得出随着温度的升高, 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺出峰时间加快, 因为氨和甲胺出峰时间接近, 为达到准确定量, 需要使二者的出峰时间差最大, 由表8可知柱温越高, 氨和甲胺的分离度越好, 在柱温40°C和45°C时, 二者时间差变化已不明显, 且柱温越高对色谱柱和离子色谱仪的损耗也越大; 并且在柱温40°C时, 所用分析时间最短, 综合以上原因, 选择最佳柱温为40°C。

### 5.6.1.3 淋洗液浓度的选择

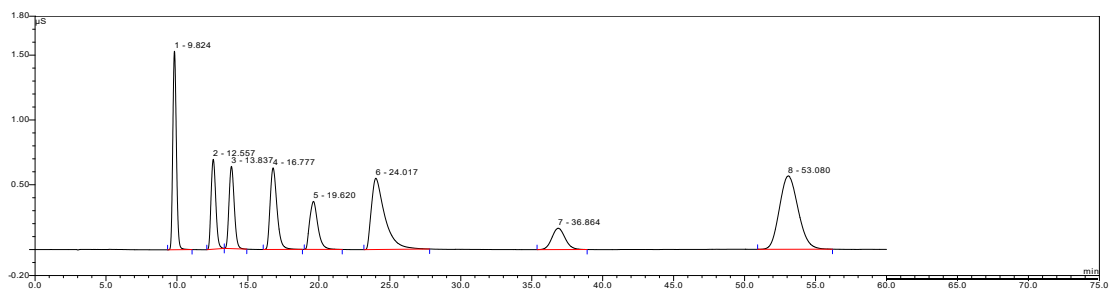
在柱温40°C、流速1.0 ml/min、进样体积25  $\mu$ l条件下, 选择淋洗液甲磺酸浓度分别为18 mmol/L、19 mmol/L、20 mmol/L、22 mmol/L和24 mmol/L进行实验, 选择最佳淋洗液浓度, 谱图见图24-图28。



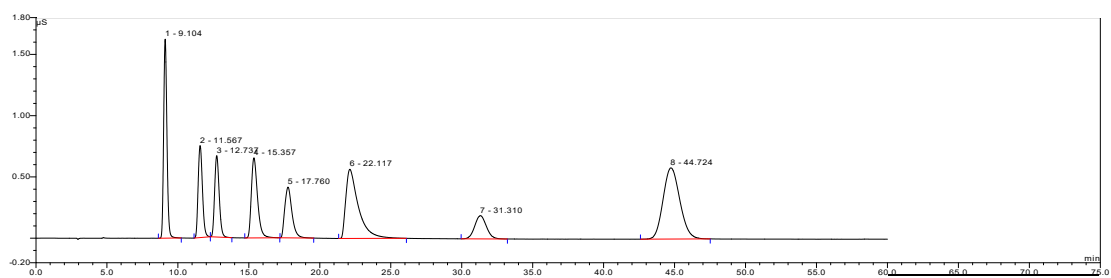
1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙  
 图 24 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 18 mmol/L)



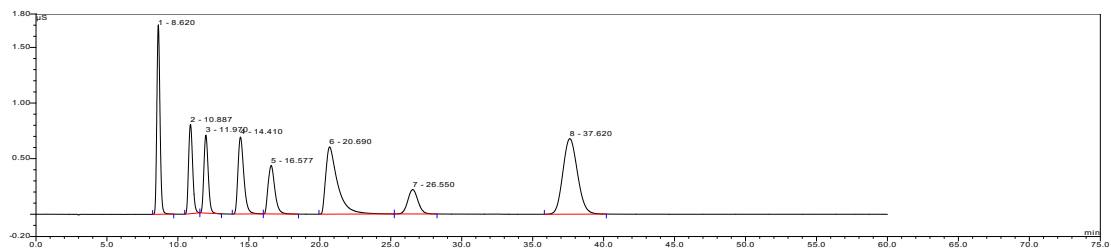
1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙  
 图 25 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 19 mmol/L)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙  
 图 26 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 20 mmol/L)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙  
 图 27 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 22 mmol/L)

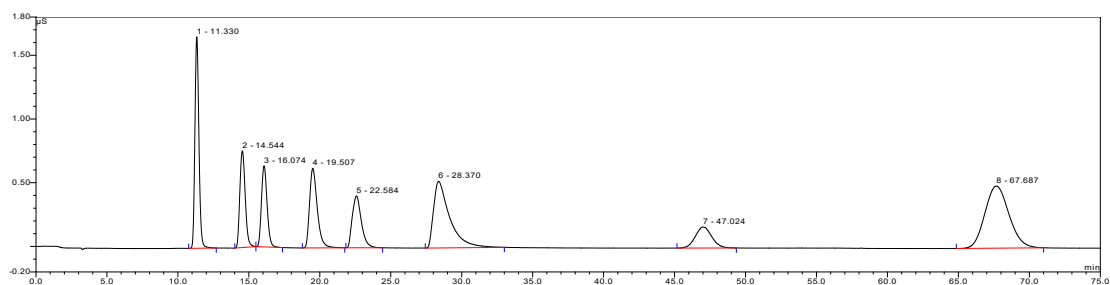


1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙  
 图 3 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 24 mmol/L)

从图24-图28可以得出甲磺酸的浓度越高分析时间越快，但当甲磺酸浓度为24 mmol/L时，氨和甲胺分离不完全；当甲磺酸浓度为18 mmol/L时，分析时间过慢，故此两组甲磺酸浓度排除。甲磺酸浓度为19、20和22 mmol/L时，氨和甲胺分离度差别不大，因此在此三种淋洗液浓度下改变流速进行色谱条件选择实验。

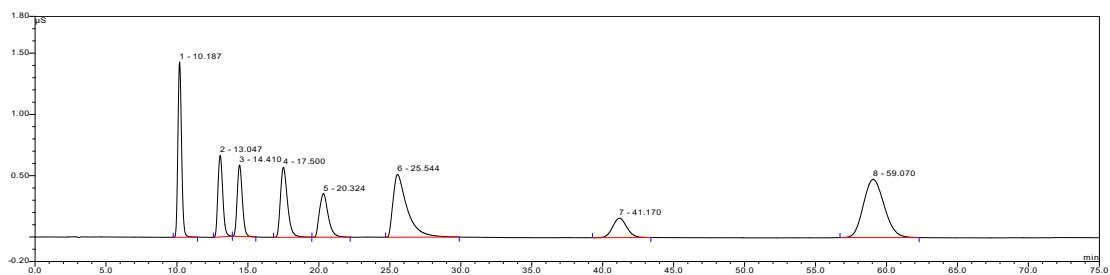
#### 5.6.1.4 流速的选择

(1) 淋洗液甲磺酸浓度为19 mmol/L时，在柱温40℃、进样体积25 μl条件下，选择流速分别为0.9 ml/min、1.0 ml/min和1.2 ml/min进行实验，谱图见图29-图31。



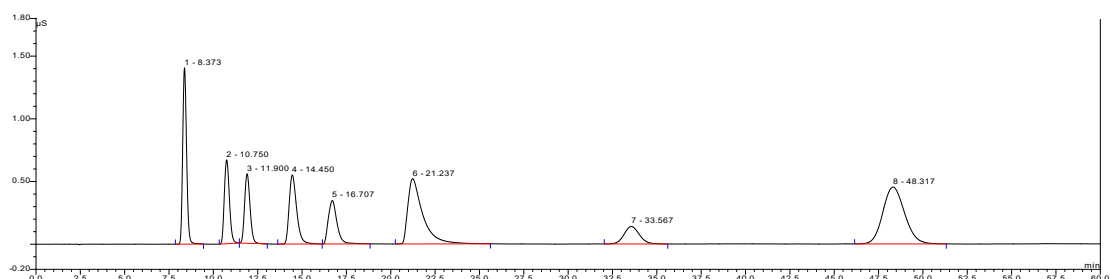
1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 29 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 19 mmol/L, 流速 0.9 ml/min)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

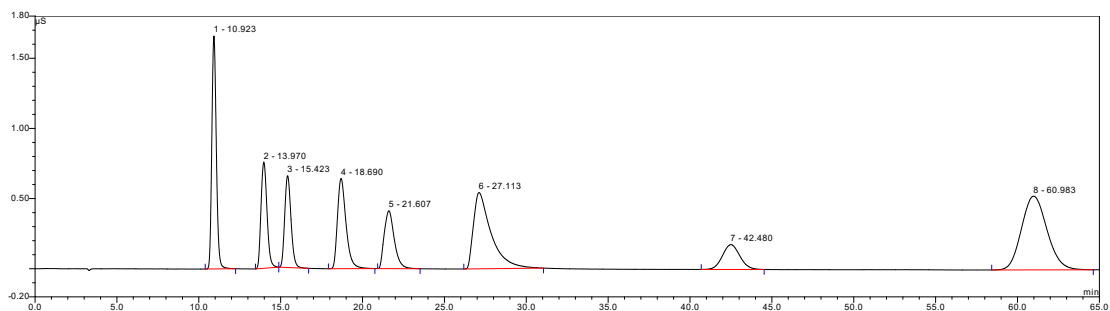
图 30 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 19 mmol/L, 流速 1.0 ml/min)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

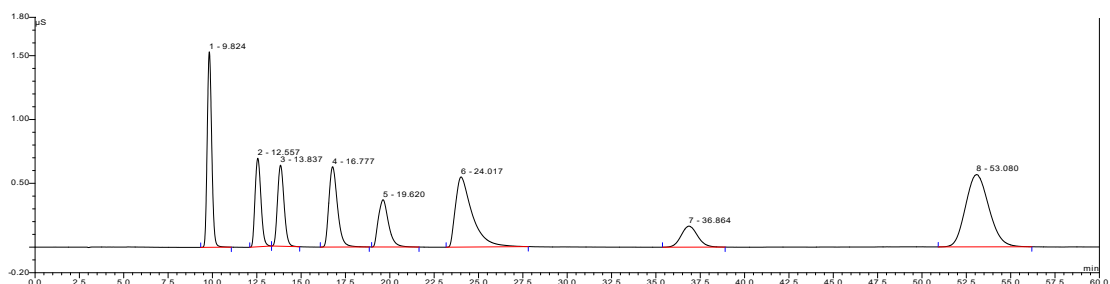
图 31 混合标样谱图 (甲磺酸浓度19 mmol/L, 流速1.2 ml/min)

(2) 淋洗液甲磺酸浓度为20 mmol/L时，在柱温40℃、进样体积25 μl条件下，选择流速分别为0.9 ml/min、1.0 ml/min和1.2 ml/min进行实验，谱图见图32-图34。



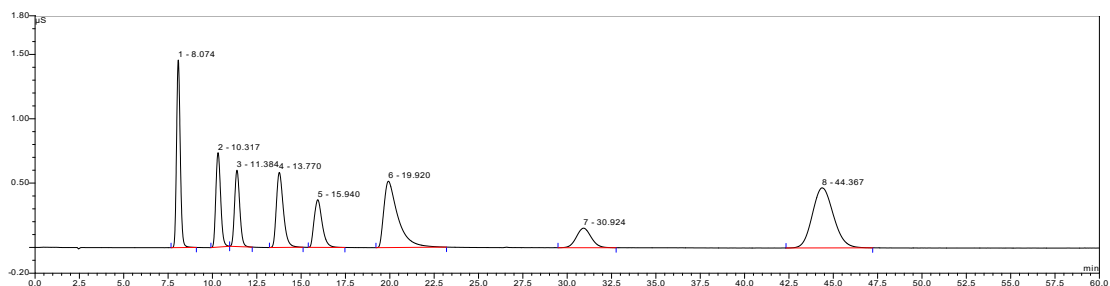
1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 32 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 20 mmol/L, 流速 0.9 ml/min)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

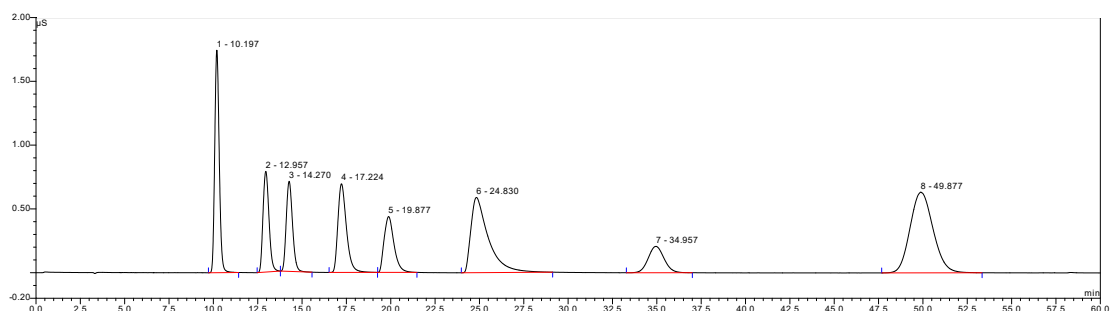
图 33 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 20 mmol/L, 流速 1.0 ml/min)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

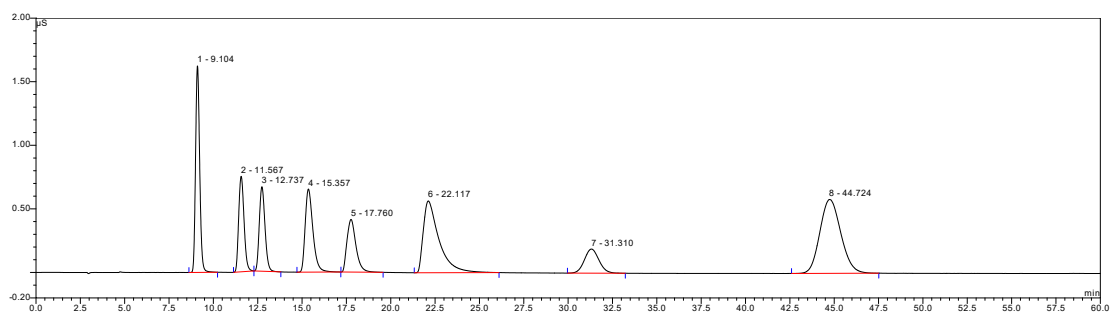
图 34 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 20 mmol/L, 流速 1.2 ml/min)

(3) 淋洗液甲磺酸浓度为22 mmol/L时, 在柱温40℃、进样体积25 μl条件下, 选择流速分别为0.9 ml/min、1.0 ml/min和1.2 ml/min进行实验, 谱图见图35-图37。

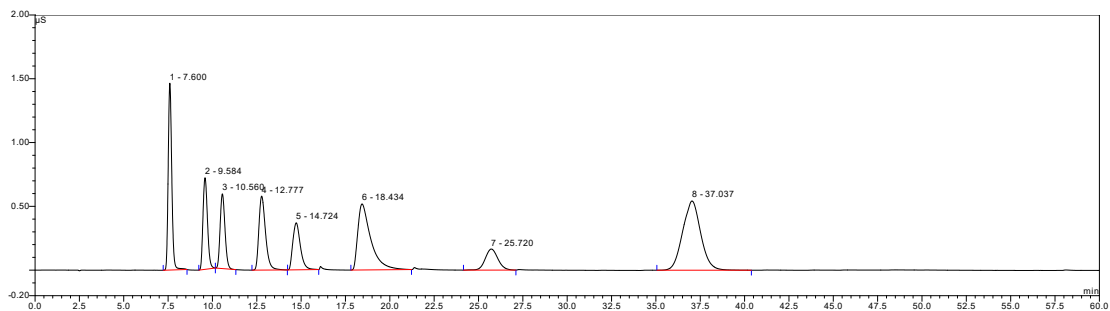


1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙

图 35 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 22 mmol/L, 流速 0.9 ml/min)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙  
图 36 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 22 mmol/L, 流速 1.0 ml/min)



1-钠, 2-氨, 3-甲胺, 4-二甲胺, 5-钾, 6-三甲胺, 7-镁, 8-钙  
图 37 混合标样谱图 (甲磺酸浓度 22 mmol/L, 流速 1.2 ml/min)

由图29-图37, 综合考虑目标化合物响应值、分析时间及分离情况等因素, 可以得出随着淋洗液甲磺酸浓度升高, 样品响应值升高, 因此选择淋洗液甲磺酸浓度为22 mmol/L。流速越快, 目标化合物的峰面积越低, 实验数据见表11。

表 11 不同流速下各组分的保留时间和峰面积

流速 (ml/min)	项目	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺
0.9	保留时间 (min)	12.957	14.270	17.224	24.830
1.0		11.567	12.737	15.357	22.117
1.2		9.584	10.560	12.777	18.434
0.9	峰面积 ( $\mu S \cdot min$ )	0.6905	0.6920	0.9275	1.5759
1.0		0.5543	0.5672	0.7626	1.3468
1.2		0.2102	0.1848	0.2515	0.4382

由表11可以得出, 淋洗液流速越快, 各组分保留时间越短, 但峰面积越小, 综合考虑分析时间和峰面积的影响, 选择淋洗液流速为1.0 ml/min。

本实验确定最终离子色谱参考条件为柱温40℃、淋洗液甲磺酸浓度22 mmol/L、流速1.0 ml/min、进样体积25  $\mu l$ 。在此色谱参考条件下, 常见阳离子对目标化合物的定性及定量无干扰。

#### 5.6.1.5 目标化合物的标准色谱图

在柱温40℃、淋洗液甲磺酸浓度22 mmol/L、流速1.0 ml/min、进样体积25  $\mu l$ 的条件下,

浓度分别为氨1.0 mg/L、甲胺4.0 mg/L、二甲胺4.0 mg/L和三甲胺4.0 mg/L的目标化合物标准谱图见图38-图42。

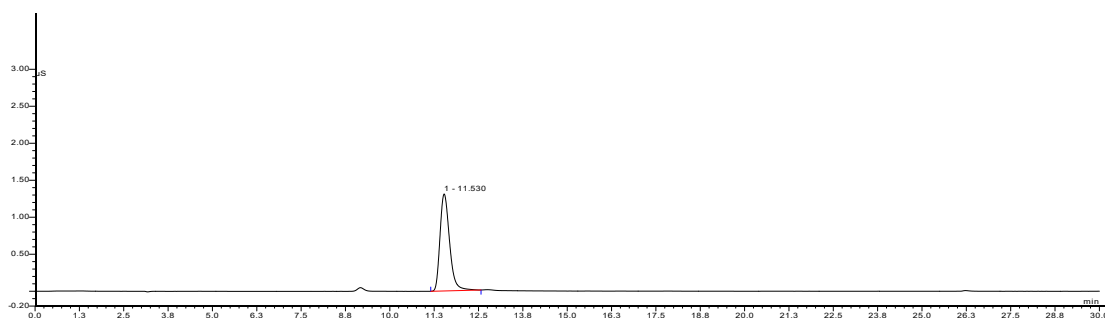


图 38 氨的标准谱图

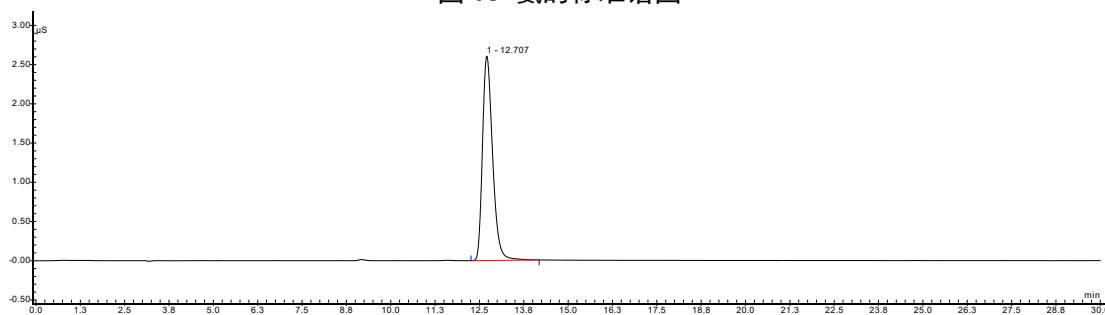


图 39 甲胺的标准谱图

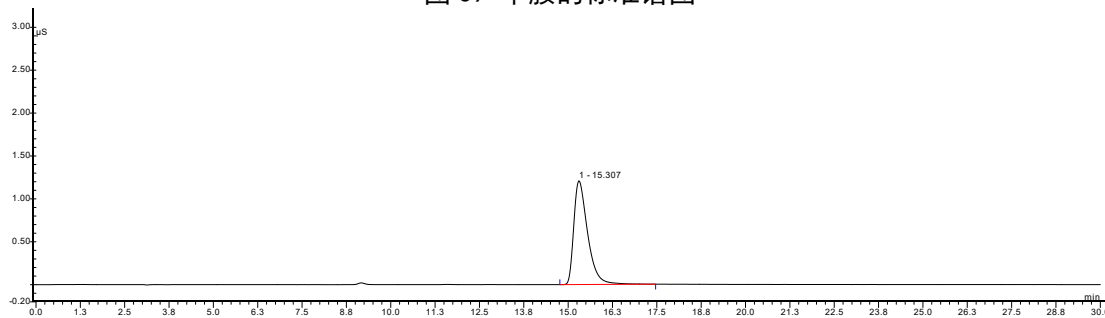


图 40 二甲胺的标准谱图

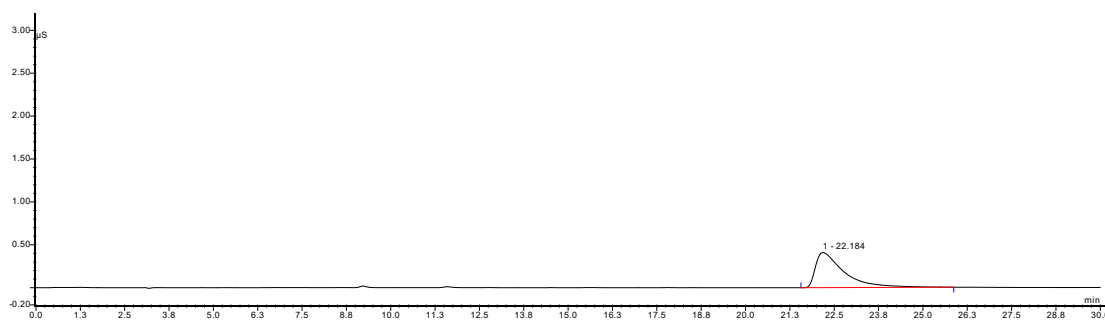
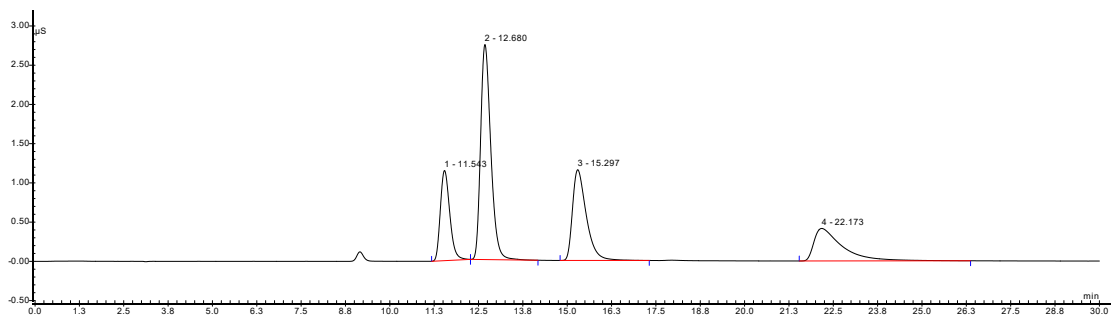


图 41 三甲胺的标准谱图



1-氨；2-甲胺；3-二甲胺；4-三甲胺

图 42 混标的标准谱图

## 5.6.2 目标化合物校准曲线的线性范围实验

### 5.6.2.1 氨校准曲线线性范围

配制浓度分别为0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、1.50 mg/L、2.00 mg/L、2.50 mg/L、3.00 mg/L、3.50 mg/L、4.00 mg/L、4.50 mg/L、5.00 mg/L、5.50 mg/L、6.00 mg/L、7.00 mg/L、8.00 mg/L、9.00 mg/L、10.0 mg/L的氨标准溶液绘制校准曲线，实验结果见表12。

表 12 氨校准曲线及相关系数

序号	氨 (mg/L)	峰面积 (μS*min)	校准曲线	$r^2$
1	0.025	0.014	/	/
2	0.05	0.03	/	/
3	0.10	0.058	/	/
4	0.20	0.118	/	/
5	0.50	0.278	$y=0.0026+0.5536x$	0.9992
6	1.00	0.52	$y=0.0074+0.5189x$	0.9986
7	1.50	0.735	$y=0.0131+0.4920x$	0.9976
8	2.00	0.921	$y=0.0209+0.4662x$	0.9958
9	2.50	1.093	$y=0.0297+0.4443x$	0.9941
10	3.00	1.28	$y=0.0371+0.4299x$	0.9942
11	3.50	1.427	$y=0.0469+0.4144x$	0.9928
12	4.00	1.578	$y=0.0573+0.4007x$	0.9917
13	4.50	1.733	$y=0.0673+0.3894x$	0.9912
14	5.00	1.905	$y=0.0785+0.3784x$	0.9902
15	5.50	2.129	$y=0.0808+0.3765x$	0.9922
16	6.00	2.377	$y=0.0782+0.3785x$	0.9937
17	7.00	2.47	$y=0.0983+0.3656x$	0.9906
18	8.00	2.673	$y=0.1262+0.3499x$	0.9901
19	9.00	2.881	$y=0.1568+0.3345x$	0.9913
20	10.0	3.123	$y=0.1848+0.3217x$	0.9920

由表12可以得出，氨浓度在0.025-10.0 mg/L之间时，曲线的相关系数都大于0.99，因此在此区间曲线均呈线性。



### 5.6.2.2 甲胺校准曲线线性范围

配制浓度分别为0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、30.0 mg/L、35.0 mg/L、40.0 mg/L的甲胺标准溶液绘制校准曲线，实验结果见表13。

表 13 甲胺校准曲线及相关系数

序号	甲胺 (mg/L)	峰面积 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	校准曲线	$r^2$
1	0.10	0.0240	/	/
2	0.20	0.0450	/	/
3	0.50	0.1232	/	/
4	1.00	0.2568	/	/
5	5.00	1.3061	$y=-0.0058+0.2623x$	0.9999
6	10.0	2.6225	$y=-0.0062+0.2628x$	0.9999
7	20.0	4.9705	$y=0.0189+0.2504x$	0.9992
8	30.0	7.2403	$y=0.0431+0.2432x$	0.9991
9	35.0	8.4397	$y=0.0509+0.2414x$	0.9994
10	40.0	9.5035	$y=0.0636+0.2390x$	0.9994

由表13可以得出，甲胺浓度在0.10 mg/L-40.0 mg/L之间时，曲线的相关系数都大于0.99，因此在此区间曲线均呈线性。

### 5.6.2.3 二甲胺校准曲线线性范围

配制浓度分别为0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、60.0 mg/L、100.0 mg/L的二甲胺标准溶液绘制校准曲线，实验结果见表14。

表 14 二甲胺校准曲线及相关系数

序号	二甲胺 (mg/L)	峰面积 ( $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ )	校准曲线	$r^2$
1	0.10	0.0117	/	/
2	0.20	0.0254	/	/
3	0.50	0.0796	/	/
4	1.00	0.1726	/	/
5	5.00	0.9486	$y=-0.0139+0.1922x$	0.9998
6	10.0	1.9166	$y=-0.0146+0.1930x$	0.9999
7	20.0	3.7394	$y=-0.0051+0.1883x$	0.9998
8	50.0	9.3124	$y=0.0026+0.1865x$	0.9999
9	60.0	14.7463	$y=0.0145+0.1848x$	0.9999
10	100	20.5063	$y=-0.1041+0.1968x$	0.9960

由表14可以得出，二甲胺浓度在0.10-100 mg/L之间时，曲线的相关系数都大于0.99，因此在此区间曲线均呈线性。

### 5.6.2.4 三甲胺校准曲线线性范围

配制浓度分别为0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、

20.0 mg/L、30.0 mg/L、50.0 mg/L、60.0 mg/L、80.0 mg/L、100 mg/L的三甲胺标准溶液绘制校准曲线，测试结果见表15。

表 15 三甲胺校准曲线及相关系数

序号	三甲胺 (mg/L)	峰面积 (μS*min)	校准曲线	r <sup>2</sup>
1	0.10	0.0040	/	/
2	0.20	0.0083	/	/
3	0.50	0.0483	/	/
4	1.00	0.0872	/	/
5	5.00	0.5756	/	/
6	10.0	1.2246	y=-0.0301+0.1246x	0.9992
7	20.0	2.4103	y=-0.0220+0.1221x	0.9996
8	30.0	3.6143	y=-0.0184+0.1214x	0.9998
9	50.0	5.8061	y=0.0194+0.1173x	0.9993
10	60.0	7.6533	y=-0.0486+0.1236x	0.9965
11	80.0	9.3165	y=0.0089+0.1195x	0.9965
12	100	11.8360	y=0.0220+0.1188x	0.9979

由表15可以得出，三甲胺浓度在0.10 mg/L-100 mg/L之间时，曲线的相关系数都大于0.99，因此在此区间曲线均呈线性。

#### 5.6.2.5 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺混标校准曲线线性范围

通过测定得到氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定下限分别为 0.006 mg/m<sup>3</sup>、0.0276 mg/m<sup>3</sup>、0.0272 mg/m<sup>3</sup>和 0.0264 mg/m<sup>3</sup>，相当于测定下限分别为 0.018 mg/L、0.0828 mg/L、0.0816 mg/L和 0.0792 mg/L，所以确定曲线第一点分别为 0.025 mg/L、0.10 mg/L、0.10 mg/L、0.10 mg/L。

配制混标顺序为氨、甲胺、二甲胺和三甲胺浓度分别为0.025 mg/L-0.10 mg/L-0.10 mg/L-0.10 mg/L、0.05 mg/L-0.20 mg/L-0.20 mg/L-0.20 mg/L、0.10 mg/L-0.40 mg/L-0.40 mg/L-0.40 mg/L、0.20 mg/L-0.80 mg/L-0.80 mg/L-0.80 mg/L、0.50 mg/L-2.00 mg/L-2.00 mg/L-2.00 mg/L、1.00 mg/L-4.00 mg/L-4.00 mg/L-4.00 mg/L、5.00 mg/L-20.0 mg/L-20.0 mg/L-20.0 mg/L和10.0 mg/L-40.0 mg/L-40.0 mg/L-40.0 mg/L的混合标准溶液绘制校准曲线，测试结果见表16。

表 16 混标校准曲线及相关系数

序号	浓度 (mg/L)	峰面积 (μS*min)	校准曲线	r <sup>2</sup>
1	氨 0.025	0.0154	/	/
	甲胺 0.10	0.0248	/	/
	二甲胺 0.10	0.0143	/	/
	三甲胺 0.10	0.0074	/	/
2	氨 0.05	0.0310	/	/
	甲胺 0.20	0.0468	/	/
	二甲胺 0.20	0.0284	/	/
	三甲胺 0.20	0.0167	/	/
3	氨 0.10	0.0570	/	/

	甲胺 0.40	0.1027	/	/
	二甲胺 0.40	0.0614	/	/
	三甲胺 0.40	0.0369	/	/
4	氨 0.20	0.1159	/	/
	甲胺 0.80	0.2157	/	/
	二甲胺 0.80	0.1334	/	/
	三甲胺 0.80	0.0878	/	/
5	氨 0.50	0.2773	$y=0.0030+0.5503x$	0.9997
	甲胺 2.00	0.5505	$y=-0.0068+0.2784x$	0.9998
	二甲胺 2.00	0.3554	$y=-0.0081+0.1809x$	0.9994
	三甲胺 2.00	0.2321	$y=-0.0149+0.1194x$	0.9993
6	氨 1.00	0.5176	$y=0.0078+0.5160x$	0.9987
	甲胺 4.00	1.1209	$y=-0.0086+0.2818x$	0.9999
	二甲胺 4.00	0.7305	$y=-0.0101+0.1845x$	0.9997
	三甲胺 4.00	0.4864	$y=-0.0192+0.1233x$	0.9996
7	氨 5.00	2.5530	$y=0.0098+0.5089x$	0.9993
	甲胺 20.0	5.1288	$y=0.0207+0.2562x$	0.9996
	二甲胺 20.0	3.6459	$y=-0.0081+0.1828x$	0.9999
	三甲胺 20.0	2.4042	$y=-0.0130+0.1206x$	0.9999
8	氨 10.0	4.9034	$y=0.0114+0.2762x$	0.9971
	甲胺 40.0	9.2981	$y=0.0775+0.2351x$	0.9976
	二甲胺 40.0	6.8740	$y=0.0170+0.1734x$	0.9992
	三甲胺 40.0	4.2624	$y=0.0520+0.1085x$	0.9966

由表16可以得出，氨、甲胺、二甲胺和三甲胺混标浓度在0.025 mg/L-0.10 mg/L-0.10 mg/L-0.10 mg/L到10.0 mg/L-40.0 mg/L-40.0 mg/L-40.0 mg/L之间时，曲线的相关系数都大于0.99，因此在此区间曲线均呈线性。

#### 5.6.2.6 试剂残留实验

确定曲线线性范围最高点再进行实验，先检测曲线浓度最高点氨10.0 mg/L、甲胺40.0 mg/L、二甲胺40.0 mg/L和三甲胺40.0 mg/L的标准样品，再检测溶剂空白水样，谱图见图43和图44。由谱图证明，在最高浓度点之后分析空白样品均未检出目标化合物，试剂无残留。

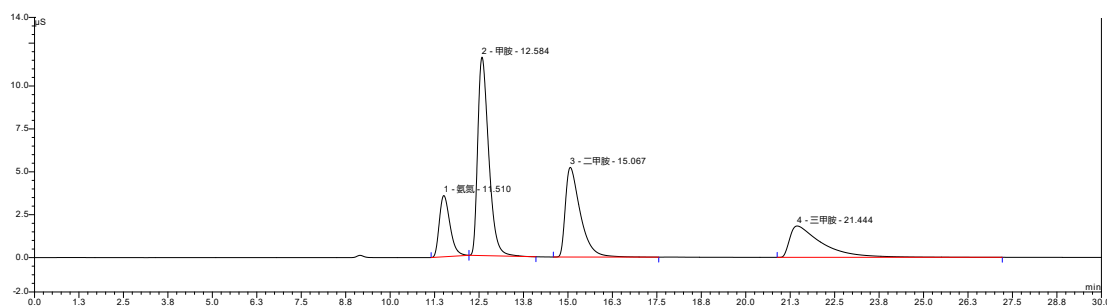


图43 混标谱图-浓度 (10 mg/L -40 mg/L -40 mg/L -40mg/L)

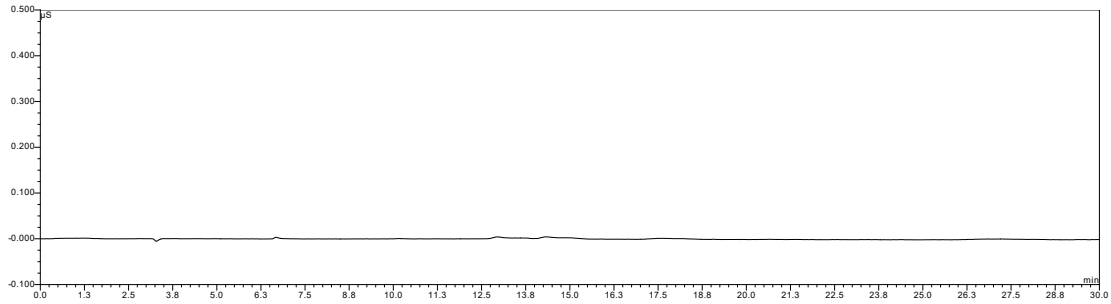


图 44 空白水样谱图

#### 5.6.2.7 标准曲线的线性范围的确定

编制单位测定了曲线最高浓度点氨 10.0 mg/L、甲胺 40.0 mg/L、二甲胺 40.0 mg/L 和三甲胺 40.0 mg/L，最高点浓度是最低点浓度的 400 倍，在标准系列制备过程中需增加不同量程的移液管，操作过程繁琐，增大的取样误差，因此将曲线最高点定为曲线最低点浓度的 200 倍，即浓度分别为氨 5.0 mg/L、甲胺 20.0 mg/L、二甲胺 20.0 mg/L 和三甲胺 20.0 mg/L，相当于氨 3.33 mg/m<sup>3</sup> 和三甲胺 13.3 mg/m<sup>3</sup>，满足《恶臭污染物排放标准》（GB14554-1993）中三甲胺最高排放限值 0.80 mg/m<sup>3</sup> 的要求，当氨浓度较高时，减少采样时间也能满足《恶臭污染物排放标准》（GB14554-1993）中氨的最高排放限值 5.0 mg/m<sup>3</sup> 的要求。

##### (1) 标准系列的制备

按表 17 所列浓度配制标准系列。

表 17 混合标准系列浓度

序号	标准系列浓度 mg/L			
	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺
1	0.025	0.10	0.10	0.10
2	0.05	0.20	0.20	0.20
3	0.25	1.00	1.00	1.00
4	0.50	2.00	2.00	2.00
5	1.00	4.00	4.00	4.00
6	5.00	20.0	20.0	20.0

##### (2) 标准曲线的建立

移取标准系列浓度 25.0 μl，按照离子色谱参考条件进行测定，以峰高或峰面积为纵坐标，浓度（mg/L）为横坐标，绘制目标化合物校准曲线，实验室内四种目标化合物标准曲线相关系数见表 18。

表 18 目标化合物标准曲线相关系数

目标化合物	校准曲线相关系数
氨	$y=0.0063+0.3495x$ $r^2=0.9963$
甲胺	$y=-0.0086+0.2297x$ $r^2=0.9999$
二甲胺	$y=-0.0085+0.1311x$ $r^2=0.9992$
三甲胺	$y=-0.0125+0.0974x$ $r^2=0.9969$

## 5.7 实验室内方法检出限和测定下限的确定

按照《环境空气 氨和甲胺类的测定 离子色谱法》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。

以0.01 mol/L稀硫酸为溶剂，配制混合标准溶液浓度分别为氨0.025 mg/L、甲胺0.10 mg/L、二甲胺0.10 mg/L和三甲胺0.10 mg/L的吸收液，取10 ml吸收液装入多孔玻板吸收管，以0.5 L/min的流量采集60 min纯净的环境空气，折算后浓度分别为氨0.008 mg/m<sup>3</sup>、甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>、二甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>和三甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>；按照标准方法制备7个样品进行测定，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19。

表 19 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		试样 (mg/m <sup>3</sup> )			
		氨 0.008	甲胺 0.033	二甲胺 0.033	三甲胺 0.033
测定结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.0062	0.0428	0.0403	0.0461
	2	0.0065	0.0441	0.0451	0.0440
	3	0.0066	0.0433	0.0436	0.0486
	4	0.0054	0.0401	0.0416	0.0424
	5	0.0064	0.0382	0.0392	0.0469
	6	0.0056	0.0392	0.0395	0.0448
	7	0.0066	0.0411	0.0416	0.0471
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.0062	0.0412	0.0415	0.0457
标准偏差 $S_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.000	0.002	0.002	0.002
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143
检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.002	0.007	0.007	0.007
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.008	0.028	0.028	0.028

## 5.8 实验室内方法精密度和准确度的确定

取4组100 ml 0.01 mol/L的稀硫酸吸收液，以0.5 L/min流速采集180 min，在密闭空间海鱼

腐败产生的气体，合并4组吸收液，混匀，制备成高浓度实际样品。将此样品稀释成中、低两种浓度各六组平行样品，每组平行样品中一个样品以0.5 L/min的流量采集60 min纯净环境空气。分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率，结果见表20。

表 20 精密度和准确度测试数据

项目		中浓度 ( mg/m <sup>3</sup> )				低浓度 ( mg/m <sup>3</sup> )			
		氨	甲胺	二甲胺	三甲胺	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺
测定 结果 ( mg/m <sup>3</sup> )	1	1.193	1.641	1.701	2.320	0.3169	0.0981	0.1092	0.1586
	2	1.162	1.785	1.688	2.245	0.3008	0.0983	0.0973	0.1685
	3	1.186	1.699	1.633	2.315	0.3027	0.0960	0.0955	0.1615
	4	1.181	1.773	1.660	2.241	0.2960	0.1057	0.1079	0.1558
	5	1.160	1.741	1.649	2.361	0.3183	0.1066	0.1026	0.1572
	6	1.165	1.644	1.673	2.287	0.2875	0.1139	0.1006	0.1618
平均值 $\bar{x}_i$ ( mg/m <sup>3</sup> )		1.174	1.714	1.667	2.295	0.3037	0.1031	0.1022	0.1606
标准偏差 $S_i$ ( mg/m <sup>3</sup> )		0.0140	0.0627	0.0250	0.0467	0.0120	0.0070	0.0057	0.0047
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		1.19	3.66	1.51	2.04	3.95	6.64	5.42	2.83
实际样品浓度 ( mg/m <sup>3</sup> )		0.5368	0	0	0.7296	0.1102	0.0000	0.0000	0.0718
加标量 ( mg/m <sup>3</sup> )		0.6667	1.667	1.667	1.667	0.2000	0.1000	0.1000	0.1000
回收率范围 (%)		93.4-97. 9	98.2-10 7	97.6-10 2	90.4-97. 6	88.7-104	96.0-114	95.5-109	84.0-96.7
平均回收率 (%)		95.6	103	100	93.9	96.8	103	102	88.8

## 5.9 实际样品的测定

### 5.9.1 大连某养鸡场采集环境空气样品

环境空气样品分析结果见表21和表23，加标分析结果见表22和表24。

表 21 环境空气采样分析结果

序号 \ 项目	氨 mg/m <sup>3</sup>	甲胺 mg/m <sup>3</sup>	二甲胺 mg/m <sup>3</sup>	三甲胺 mg/m <sup>3</sup>
1	2.54	未检出	未检出	未检出
2	2.03	未检出	未检出	未检出
3	1.49	未检出	未检出	未检出
4	2.52	未检出	未检出	未检出
5	2.21	未检出	未检出	未检出
6	1.91	未检出	未检出	未检出
备注	10 ml稀硫酸吸收液，以0.5 L/min流速采集10 min			

表 22 加标分析结果（氨加标）

浓度 序 号	氨					
	1	2	3	4	5	6
浓度 mg/m <sup>3</sup>	2.54	2.03	1.49	2.52	2.21	1.91
加标浓度 mg/m <sup>3</sup>	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30	5.30
加标后样品浓度 mg/m <sup>3</sup>	7.05	6.55	5.87	7.07	6.79	6.43
加标回收率%	85.2	85.4	82.7	85.9	86.4	85.2
相对标准偏差%	7.86					

表 23 环境空气采样分析结果

项目 序号	氨 mg/m <sup>3</sup>	甲胺 mg/m <sup>3</sup>	二甲胺		三甲胺 mg/m <sup>3</sup>
			mg/L	折算浓度 mg/m <sup>3</sup>	
1	2.63	未检出	0.1682	0.084	未检出
2	2.71	未检出	0.2249	0.112	未检出
3	2.23	未检出	0.1830	0.092	未检出
4	2.42	未检出	0.2598	0.130	未检出
5	2.35	未检出	0.1665	0.083	未检出
6	2.33	未检出	0.1609	0.080	未检出
备注	10 ml稀硫酸吸收液，以0.5 L/min流速采集40 min				

表 24 加标分析结果（甲胺、二甲胺和三甲胺加标）

	甲胺				二甲胺				三甲胺			
	浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标后 样品浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 回收率 %	浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标后 样品浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 回收率 %	浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标后 样品浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 回收率%
1	0	0.207	0.193	93.4	0.084	0.208	0.254	81.3	0	0.399	0.344	86.1
2	0	0.207	0.158	76.5	0.112	0.208	0.286	83.2	0	0.399	0.374	93.8
3	0	0.207	0.170	81.9	0.092	0.208	0.266	83.7	0	0.399	0.394	98.7
4	0	0.207	0.161	77.6	0.130	0.208	0.288	76.1	0	0.399	0.396	99.4
5	0	0.207	0.156	75.5	0.083	0.208	0.248	79.1	0	0.399	0.401	100
6	0	0.207	0.161	77.9	0.080	0.208	0.261	86.8	0	0.399	0.418	100
相对标准偏差%	9.56				7.15				7.64			

### 5.9.2 大连某屠宰场采集环境空气样品

环境空气样品分析结果见表25，加标分析结果见表26。

表 25 环境空气采样分析结果

项目 序号	氨		甲胺 mg/m <sup>3</sup>	二甲胺 mg/m <sup>3</sup>	三甲胺 mg/m <sup>3</sup>
	mg/L	折算氨浓度mg/m <sup>3</sup>			
1	0.2286	0.114	未检出	未检出	未检出
2	0.2192	0.110	未检出	未检出	未检出
3	0.2141	0.107	未检出	未检出	未检出
4	0.2539	0.127	未检出	未检出	未检出
5	0.1954	0.098	未检出	未检出	未检出
6	0.2302	0.115	未检出	未检出	未检出
备注	10 ml吸收液，以0.5 L/min流速采集40 min				

表 26 加标分析结果（氨、甲胺、二甲胺和三甲胺加标）

	氨				甲胺				二甲胺				三甲胺			
	浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标后 样品浓 度 mg/m <sup>3</sup>	加标 回收 率 %	浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标后 样品浓 度 mg/m <sup>3</sup>	加标 回收 率 %	浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标后 样品浓 度 mg/m <sup>3</sup>	加标 回收 率 %	浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标 浓度 mg/m <sup>3</sup>	加标后 样品浓 度 mg/m <sup>3</sup>	加标 回收 率 %
1	0.114	0.05 9	0.169	93.5	0	0.17 9	0.184	103	0	0.18 6	0.183	98.3	0	0.36 8	0.358	97.5
2	0.110	0.05 9	0.177	116	0	0.17 9	0.155	86.1	0	0.18 6	0.193	104	0	0.36 8	0.327	89.0
3	0.107	0.05 9	0.173	111	0	0.17 9	0.169	94.3	0	0.18 6	0.158	84.9	0	0.36 8	0.380	103
4	0.127	0.05 9	0.180	91.1	0	0.17 9	0.163	90.6	0	0.18 6	0.170	91.5	0	0.36 8	0.348	94.7
5	0.098	0.05 9	0.161	108	0	0.17 9	0.172	96.1	0	0.18 6	0.169	90.6	0	0.36 8	0.316	85.9
6	0.115	0.05 9	0.168	89.4	0	0.17 9	0.156	87.1	0	0.18 6	0.155	83.1	0	0.36 8	0.311	84.7
相对标准偏差%		4.62		7.58				9.76				9.06				

## 5. 10 结果计算与表示

### 5. 10. 1 结果计算

环境空气中氨、甲胺、二甲胺、三甲胺的体积质量浓度按照公式（1）计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 \times 10.0}{V_{nd}} \quad \text{式（1）}$$

式中：

$\rho$  — 样品中目标物的浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$\rho_1$  — 试样中目标物浓度，mg/L；

10.0 — 吸收液体积，ml；

$V_{nd}$  — 标准状态下（101.3 kPa，273.2 K）采样体积，L。

### 5. 10. 2 结果表示

对于环境空气，当测定结果小于 1.0 mg/m<sup>3</sup> 时，保留至小数点后三位；当测定结果大于或等于 1.0 mg/m<sup>3</sup> 时，保留三位有效数字。

## 5. 11 质量保证和质量控制

5. 11. 1 实验室内校准曲线的相关系数范围为（0.9981- 0.9999），六家验证实验室的校准曲线的相关系数范围为（0.9964-0.9999），参考《实验室质量控制规范 食品理化检测》（GB/T 27404-2008）附录F中确证方法相关系数不应低于0.99的要求，因此要求本标准相关系数≥0.995。

### 5. 11. 2 空白分析

每批样品至少做一个实验室空白，其测定结果应低于方法检出限。



### 5.11.3 标准校核

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）须用校准曲线的中间浓度点进行 1 次标准校核，参照《化学分析方法验证确认和内部质量控制要求》（GB/T 32465-2015）表 1 的要求，标准校核的相对误差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因，或重新绘制校准曲线。

### 5.11.4 空白加标

六家验证实验室样品加标回收率在 85.8%-114% 之间，因此本标准规定加标回收率为 80%-120%。

## 5.12 注意事项

5.12.1 实验器具应防止实验室氨的污染。

# 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27。

表 27 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
张晶	女	38	工程师	环境工程	15	沈阳市环境监测中心站
赵岩	女	44	高级工程师	环境工程	18	鞍山市环境监测中心站
何晋	女	35	工程师	环境工程	12	成都市环境监测中心站
林冬	女	32	工程师	分析化学	6	天津市环境监测中心
赵一	男	36	工程师	环境工程	13	天津市环境监测中心
王记鲁	男	29	助理工程师	环境科学	2	天津市环境监测中心
邓宇杰	女	45	高级工程师	环境工程	21	吉林市环境监测中心站
李志君	男	36	高级工程师	高分子化学与物理	11	厦门市环境监测中心站

### 6.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—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HJ 168—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：以0.01 mol/L稀硫酸为溶剂，配制混合标准溶液浓度分别为氨0.025 mg/L、

甲胺0.10 mg/L、二甲胺0.10 mg/L和三甲胺0.10 mg/L的吸收液，取10 ml吸收液装入多孔玻板吸收管，以0.5 L/min的流量采集60 min纯净的环境空气，折算后浓度分别为氨0.008mg/m<sup>3</sup>、甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>、二甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>和三甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>；制备成42个吸收管。每家实验室按照标准方法的分析步骤，每种浓度平行测定7支吸收管，计算7次平行测定的标准偏差，

按公式  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算检出限。

测定下限：按照HJ 168-2010的规定，以4倍方法检出限为方法的测定下限。

方法精密度和准确度：取4组100 ml0.01 mol/L的稀硫酸吸收液，以0.5 L/min流速采集180min，在密闭空间海鱼腐败产生的气体，合并4组吸收液，混匀，制备成高浓度实际样品。将此样品稀释成中、低两种浓度各36组平行样品，每个验证实验室各分析6组平行样品，每组平行样品中一个样品以0.5 L/min的流量采集60 min纯净环境空气。分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

## 6.2 验证结果

### 6.2.1 检出限

6家实验室对方法的检出限进行了验证，环境空气中氨最高检出限为0.003 mg/m<sup>3</sup>，甲胺最高检出限为0.009 mg/m<sup>3</sup>，二甲胺最高检出限为0.009 mg/m<sup>3</sup>，三甲胺最高检出限为0.007 mg/m<sup>3</sup>。因此将本方法目标化合物的检出限确定为氨0.003 mg/m<sup>3</sup>，甲胺0.009 mg/m<sup>3</sup>，二甲胺0.009 mg/m<sup>3</sup>，三甲胺 0.007 mg/m<sup>3</sup>。

### 6.2.2 精密度

6家实验室分别对含有目标化合物中、低两种浓度的统一实际样品进行测定，目标化合物实验室内相对标准偏差分别为2.2%~4.8%和3.2%~6.4%，实验室间相对标准偏差分别为1.4%~3.6%和1.8%~5.8%，重复性限分别为0.13 mg/m<sup>3</sup>~0.19 mg/m<sup>3</sup>和0.01 mg/m<sup>3</sup>~0.03 mg/m<sup>3</sup>，再现性限分别为0.15 mg/m<sup>3</sup>~0.21 mg/m<sup>3</sup>和0.02 mg/m<sup>3</sup>~0.03 mg/m<sup>3</sup>。

### 6.2.3 准确度

6家实验室分别对含有目标化合物中、低两种浓度的统一实际样品分别进行加标测定，目标化合物加标回收率分别为86.7%~110%和85.8%~114%，加标回收率最终值分别为89.1%±3.0%~106%±5.4%和87.5%±2.6%~106%±11.0%。

精密度和准确度数据见表28和表29。

表28 方法的精密度汇总表

名称	CAS号	实际样品浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	再现性限 (mg/m <sup>3</sup> )
氨	7664-41-7	1.09	3.2~4.8	3.6	0.13	0.16
		0.270	3.2~4.8	1.8	0.03	0.03
甲胺	74-89-5	1.72	2.6~3.3	1.4	0.15	0.15
		0.104	3.7~5.5	5.8	0.01	0.02
二甲胺	124-40-3	1.76	2.2~4.1	2.7	0.16	0.20

		0.106	4.5~6.4	5.2	0.02	0.02
三甲胺	75-50-3	2.36	2.3~3.2	1.9	0.19	0.21
		0.166	3.7~5.1	2.1	0.02	0.02

表 29 方法的准确度汇总表

名称	CAS 号	加标浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	实际样品 (mg/m <sup>3</sup> )	实际样品加标后浓 度 (mg/m <sup>3</sup> )	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} + 2S_P$ (%)
氨	7664-41-7	0.667	0.496	1.09	86.7~91.3	89.1±3.0
		0.200	0.095	0.270	85.8~89.3	87.5±2.6
甲胺	74-89-5	1.67	0	1.72	102~106	104±2.8
		0.100	0	0.104	94.7~112	104±11.8
二甲胺	124-40-3	1.67	0	1.76	102~110	106±5.4
		0.100	0	0.106	97.0~114	106±11.0
三甲胺	75-50-3	1.67	0.772	2.36	92.7~96.9	95.1±3.6
		0.100	0.075	0.166	88.6~98.9	91.1±7.8

## 7 不同标准分析方法对比

2018年3月16日,环境保护部环境监测司在北京组织专家召开了征求意见稿技术审查会,审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查,提出补充不同标准分析方法的差异性说明。

### 7.1 氨不同测定方法对比

文献<sup>[6]</sup>中对于四种国家标准测定室内空气中的氨做了对比分析实验,通过用四种国家标准分析方法,对同一浓度氨质控样品(0.796±0.038) mg/L进行了测定,具体测定结果见表30。

表30 四种国标方法与本标准测定氨含量的分析结果 单位: mg/L

序号	标准分析方法	测定值1	测定值2	测定值3	平均值
1	《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(HJ 534-2009)	0.792	0.801	0.796	0.796
2	《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009)	0.792	0.806	0.778	0.792
3	《空气质量 氨的测定 离子选择电极法》(GB/T14669-1993)	0.795	0.796	0.796	0.796
4	《空气和废气监测分析方法》(第四版) 离子色谱法	0.797	0.796	0.795	0.796
5	本标准方法 质控样品0.778±0.042	0.780	0.779	0.780	0.778

由表30可知,四种测定氨的国家标准分析方法的分析结果相差不大,且每种方法的质控样的测试值都在范围内,因此五种氨的测定方法具有一致性。

### 7.2 气相色谱法测定三甲胺

2008年1月,原国家环境保护总局下达了《关于开展2008年度国家环境保护标准制订项目工作的通知》(环办函[2008]44号),修订《空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法》(修

订GB/T 14676-93)，项目统一编号为849，任务承担单位为辽宁省环境监测实验中心。本编制组采用了以上单位的测试数据。通过对环境空气样品3个不同含量水平的统一样品中分别加入标准样品进行测定，三甲胺具体测定结果见表31。

表31 气相色谱法测定三甲胺的加标回收率数据

序号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定 结果 (mg/m <sup>3</sup> )	1	0.026	0.049	0.293	0.581	0.458	0.913
	2	0.028	0.051	0.285	0.575	0.462	0.919
	3	0.030	0.052	0.282	0.564	0.453	0.911
	4	0.029	0.051	0.296	0.581	0.455	0.912
	5	0.026	0.049	0.298	0.584	0.462	0.916
	6	0.033	0.055	0.282	0.571	0.468	0.925
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.029	0.051	0.289	0.576	0.460	0.916
加标量 $\mu$ (mg/m <sup>3</sup> )		0.023		0.294		0.470	
加标回收率 $P_i$ (%)		97.8		97.5		97.1	

气相色谱法测定三甲胺的加标回收率平均值为97.7%，本标准中离子色谱法测定三甲胺的加标回收率最终值分别为95.1%和91.1%，两种方法的相对偏差分别为1.3%和3.5%，因此气相色谱法和离子色谱法具有一致性。

## 8 与开题报告的差异说明

2014年11月专家开题论证会后，根据专家组意见，通过查阅文献及大量实验，增加了氨、甲胺和二胺的测定。2018年3月，环境保护部环境监测司在北京组织专家召开了征求意见稿技术审查会，审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。建议将标准题目修改为《环境空气 氨和甲胺类的测定 离子色谱法》，并增加了固定污染源无组织排放监控点空气的相关内容。

## 9 参考文献

- [1]冯顺卿,魏在山,周海云.大气中三甲胺的离子色谱法测定.[J]分析测试学报, 2007.26(4):574-576.
- [2]郑波,离子色谱法测定大气中氨及低级脂肪胺.石化技术.1998.5(2):108-111.
- [3]龚文杰,韩小江,赵立达.非抑制电导阳离子色谱法测定空气中的乙醇胺和三甲胺[J]中国卫生检验杂志 2011.10: 2397-2398.

- [4] 邓迈华. 离子色谱法同时测定空气中的氨、二甲胺、三甲胺 [J] 福建分析测试. 2009, 18(2): 77-78.
- [5] 郑洪国, 宁张磊, 梁立娜. 离子色谱法检测氯化胆碱及杂质胺/铵的含量. [J] 饲料工业, 2009, 30(5): 26-28.
- [6] 李晨静, 徐金球. 室内空气中氨的快速测定方法的实验研究, [J] 上海第二工业大学学报, 2017. 34(1): 31-36.

附一

# 方法验证报告

方法名称：环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：沈阳市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、成都市环境监测中心站、天津市环境监测中心、吉林市环境监测站和厦门市环境监测中心站

项目负责人及职称：郑琳 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街58号 电话：13842842464

报告编写人及职称：郑琳 工程师

报告日期：2017年 10 月 12 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）沈阳市环境监测中心站（2）鞍山市环境监测中心站（3）成都市环境监测中心站（4）天津市环境监测中心（5）吉林市环境监测站（6）厦门市环境监测中心站。

## 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
沈阳市环境监测中心站	张晶	女	38	工程师	环境工程	15
鞍山市环境监测中心站	赵岩	女	44	高级工程师	环境工程	18
成都市环境监测中心站	何晋	女	35	工程师	环境工程	12
天津市环境监测中心	林冬	女	32	工程师	分析化学	6
天津市环境监测中心	赵一	男	36	工程师	环境工程	13
天津市环境监测中心	王记鲁	男	29	助理工程师	环境科学	2
吉林市环境监测中心站	邓宇杰	女	45	高级工程师	环境工程	21
厦门市环境监测中心站	李志君	男	36	高级工程师	高分子化学与物理	11

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
沈阳市环境监测中心站	离子色谱仪	ICS-1000	06060208	良好	电导检测器
	分离柱	CS16 (5mm×250mm)	079805	良好	
鞍山市环境监测中心站	离子色谱仪	ICS-3000	08030696	良好	电导检测器
	分离柱	CS16 (5mm×250mm)	079805	良好	
成都市环境监测中心站	离子色谱仪	DX-120	97030422	良好	电导检测器
	分离柱	CS16 (5mm×250mm)	079805	良好	

天津市环境监测中心	离子色谱仪	ICS-1000	07070734	良好	电导检测器
	分离柱	CS16 (5mm×250mm)	079805	良好	
吉林市环境监测中心站	离子色谱仪	ICS-2000	08071113	良好	电导检测器
	分离柱	CS16 (5mm×250mm)	079805	良好	
厦门市环境监测中心站	离子色谱仪	ICS-5000+	15030987	良好	电导检测器
	分离柱	CS16 (5mm×250mm)	079805	良好	

表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

实验室号	单位名称	名称	规格	纯化处理方法	备注
1	沈阳市环境监测中心站	甲磺酸	天津市光复化工研究所 100g	无	
2	鞍山市环境监测中心站	甲磺酸	阿法埃莎(天津)化学有限 公司 100g	无	
3	成都市环境监测中心站	甲磺酸	天津市光复化工研究所 100g	无	
4	天津市环境监测中心	甲磺酸	天津市光复化工研究所 100g	无	
5	吉林市环境监测站	甲磺酸	天津市光复化工研究所 100g	无	
6	厦门市环境监测中心站	甲磺酸	赛默飞 EGC 500 MSA	无	

表 1-4 6 家各实验室校准曲线的相关系数

实验室号	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺
1	$y=0.0416+0.2815x$ $r^2=0.9973$	$y=-0.0073+0.2169x$ $r^2=0.9992$	$y=-0.0032+0.1085x$ $r^2=0.9989$	$y=-0.0107+0.0596x$ $r^2=0.9990$
2	$y=0.0581+0.3590x$ $r^2=0.9928$	$y=-0.0089+0.2240x$ $r^2=0.9999$	$y=-0.0159+0.1217x$ $r^2=0.9998$	$y=-0.0100+0.0605x$ $r^2=0.9998$
3	$y=0.0309+0.1634x$ $r^2=0.9992$	$y=0.0358+0.1138x$ $r^2=0.9971$	$y=0.0179+0.0686x$ $r^2=0.9977$	$y=0.0097+0.0502x$ $r^2=0.9981$
4	$y=0.0854+0.4507x$ $r^2=0.9962$	$y=0.0172+0.2581x$ $r^2=0.9991$	$y=-0.0186+0.1309x$ $r^2=0.9993$	$y=-0.0081+0.0676x$ $r^2=0.9988$
5	$y=0.0114+0.3024x$ $r^2=0.9971$	$y=0.0275+0.2351x$ $r^2=0.9986$	$y=0.0179+0.1743x$ $r^2=0.9993$	$y=-0.0251+0.0758x$ $r^2=0.9976$
6	$y=0.0124+0.3256x$ $r^2=0.9940$	$y=-0.0305+0.2000x$ $r^2=0.9997$	$y=-0.0472+0.1073x$ $r^2=0.9996$	$y=-0.0184+0.0386x$ $r^2=0.9995$



## 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，以0.01 mol/L稀硫酸为溶剂，配制混合标准溶液浓度分别为氨0.025 mg/L、甲胺0.10 mg/L、二甲胺0.10 mg/L和三甲胺0.10 mg/L的吸收液，取10 ml吸收液装入多孔玻板吸收管，以0.5 L/min的流量采集60 min纯净的环境空气，折算后浓度分别为氨0.008mg/m<sup>3</sup>、甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>、二甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>和三甲胺0.033 mg/m<sup>3</sup>；制备成42个吸收管。每家实验室按照标准方法的分析步骤，每种浓度平行测定7支吸收管，计算7次平行测定的标准偏差，按公式  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算检出限。

测定下限：按照HJ 168-2010的规定，以4倍方法检出限为方法的测定下限。

6家实验室测定《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》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 单位：mg /m<sup>3</sup>

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					
氨	0.008	1	0.008	0.009	0.008	0.010	0.008	0.008	0.008	0.008	0.0008	0.003	0.012
	0.008	2	0.010	0.011	0.009	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010	0.0008	0.003	0.012
	0.008	3	0.011	0.010	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010	0.010	0.0005	0.002	0.008
	0.008	4	0.007	0.008	0.009	0.009	0.008	0.009	0.009	0.008	0.0008	0.003	0.012
	0.008	5	0.008	0.009	0.008	0.008	0.008	0.010	0.008	0.008	0.0008	0.003	0.012
	0.008	6	0.009	0.008	0.009	0.007	0.009	0.008	0.008	0.008	0.0008	0.003	0.012
甲胺	0.033	1	0.031	0.038	0.038	0.035	0.035	0.035	0.038	0.036	0.0026	0.009	0.036
	0.033	2	0.040	0.034	0.038	0.038	0.038	0.035	0.038	0.037	0.0021	0.007	0.028
	0.033	3	0.046	0.041	0.039	0.039	0.040	0.041	0.043	0.041	0.0025	0.008	0.032
	0.033	4	0.029	0.027	0.028	0.022	0.025	0.028	0.026	0.026	0.0024	0.008	0.032
	0.033	5	0.027	0.024	0.022	0.025	0.029	0.025	0.025	0.025	0.0022	0.007	0.028
	0.033	6	0.030	0.029	0.030	0.034	0.031	0.030	0.035	0.031	0.0023	0.008	0.032

二甲胺	0.033	1	0.040	0.038	0.034	0.035	0.039	0.038	0.036	0.037	0.0022	0.007	0.028
	0.033	2	0.044	0.040	0.040	0.045	0.043	0.044	0.046	0.043	0.0023	0.008	0.032
	0.033	3	0.040	0.038	0.034	0.035	0.039	0.038	0.036	0.037	0.0022	0.007	0.028
	0.033	4	0.039	0.042	0.043	0.046	0.042	0.042	0.038	0.042	0.0026	0.009	0.036
	0.033	5	0.042	0.036	0.037	0.034	0.037	0.037	0.035	0.037	0.0025	0.008	0.032
	0.033	6	0.038	0.035	0.040	0.034	0.037	0.041	0.036	0.037	0.0026	0.009	0.036
三甲胺	0.033	1	0.035	0.038	0.034	0.038	0.035	0.040	0.037	0.037	0.0021	0.007	0.028
	0.033	2	0.041	0.041	0.037	0.043	0.042	0.042	0.040	0.041	0.0020	0.007	0.028
	0.033	3	0.035	0.038	0.034	0.038	0.035	0.040	0.037	0.037	0.0021	0.007	0.028
	0.033	4	0.040	0.037	0.037	0.035	0.036	0.039	0.036	0.037	0.0018	0.006	0.024
	0.033	5	0.039	0.041	0.036	0.041	0.037	0.036	0.037	0.038	0.0022	0.007	0.028
	0.033	6	0.040	0.039	0.036	0.038	0.034	0.038	0.035	0.037	0.0022	0.007	0.028

### 1.3 方法精密度和准确度测试数据

#### 1.3.1 方法精密度和准确度验证样品的制备

方法精密度和准确度：取4组100 ml 0.01 mol/L的稀硫酸吸收液，以0.5 L/min流速采集180min，在密闭空间海鱼腐败产生的气体，合并4组吸收液，混匀，制备成高浓度实际样品。将此样品稀释成中、低两种浓度各36组平行样品，每个验证实验室各分析6组平行样品，每组平行样品中一个样品以0.5 L/min的流量采集60 min纯净环境空气。分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差和加标回收率。

#### 1.3.2 方法精密度验证结果

6家实验室精密度测试原始数据见附表1-2~表1-3。

附表 1-2 6 家实验室精密度测试原始数据（中浓度）

化合物名称	实验室号	平行测定结果mg/L						平均值 $\bar{x}_i$ mg/L	标准偏差 $S_i$ mg/L	相对标准偏差 RSD%
		1	2	3	4	5	6			
氨 mg/L	1	3.50	3.26	3.51	3.31	3.51	3.41	3.42	0.110	3.22
	2	3.52	3.22	3.45	3.53	3.25	3.43	3.40	0.134	3.94

	3	3.57	3.20	3.31	3.12	3.23	3.24	3.28	0.156	4.75
	4	3.27	3.08	3.36	3.16	3.06	3.27	3.20	0.119	3.72
	5	3.06	3.11	3.39	3.20	3.15	3.00	3.15	0.136	4.31
	6	3.29	3.18	3.09	3.39	3.12	2.97	3.17	0.149	4.71
甲胺 mg/L	1	5.29	5.12	5.22	5.12	4.89	5.11	5.13	0.135	2.64
	2	4.84	5.11	5.14	5.25	5.06	5.21	5.10	0.145	2.85
	3	5.04	5.20	5.09	5.23	5.31	4.89	5.13	0.151	2.95
	4	5.54	5.24	5.03	5.33	5.23	5.42	5.30	0.176	3.32
	5	5.41	5.22	4.97	5.19	5.01	5.22	5.17	0.160	3.10
	6	5.21	5.35	4.91	5.23	5.30	5.10	5.18	0.159	3.06
二甲胺 mg/L	1	5.45	5.13	5.28	5.34	5.23	5.41	5.31	0.118	2.23
	2	5.30	5.65	5.57	5.69	5.30	5.54	5.51	0.170	3.09
	3	5.12	5.20	5.14	5.19	5.22	4.67	5.09	0.209	4.11
	4	5.07	5.56	5.47	5.36	5.15	5.46	5.35	0.194	3.64
	5	5.31	5.34	5.41	4.92	5.32	5.22	5.25	0.174	3.32
	6	5.12	5.31	5.30	4.91	5.37	5.28	5.22	0.171	3.28
三甲胺 mg/L	1	7.02	6.90	6.82	7.11	6.75	7.15	6.96	0.161	2.31
	2	6.80	7.33	6.90	6.87	7.23	6.98	7.02	0.213	3.04
	3	6.73	7.28	7.21	6.83	7.12	6.94	7.02	0.219	3.12
	4	7.32	7.22	7.05	7.50	7.35	7.57	7.34	0.188	2.57
	5	7.05	7.41	7.03	6.82	7.14	6.99	7.07	0.196	2.77
	6	7.22	6.72	7.05	7.31	7.10	6.83	7.04	0.226	3.21

附表 1-3 6 家实验室精密度测试原始数据（低浓度）

化合物名称	实验室号	平行测定结果mg/L						平均值 $\bar{x}_i$ mg/L	标准 偏差 $S_i$ mg/L	相对标准 偏差 RSD/%
		1	2	3	4	5	6			
氨 mg/L	1	0.877	0.836	0.856	0.801	0.822	0.850	0.840	0.027	3.19
	2	0.787	0.824	0.813	0.754	0.826	0.844	0.808	0.032	4.01
	3	0.828	0.810	0.766	0.837	0.758	0.853	0.809	0.039	4.80
	4	0.839	0.850	0.768	0.793	0.781	0.805	0.806	0.032	4.03
	5	0.818	0.764	0.852	0.814	0.755	0.807	0.802	0.036	4.52
	6	0.802	0.826	0.764	0.842	0.811	0.762	0.801	0.033	4.06
甲胺 mg/L	1	0.295	0.287	0.266	0.290	0.277	0.289	0.280	0.011	3.74
	2	0.306	0.335	0.345	0.359	0.329	0.348	0.337	0.018	5.47
	3	0.327	0.309	0.324	0.330	0.353	0.309	0.325	0.016	5.00
	4	0.317	0.298	0.318	0.302	0.285	0.318	0.306	0.014	4.45
	5	0.335	0.299	0.312	0.318	0.288	0.324	0.313	0.017	5.45
	6	0.311	0.329	0.290	0.311	0.321	0.298	0.310	0.014	4.63
二甲胺 mg/L	1	0.351	0.333	0.320	0.292	0.314	0.310	0.320	0.020	6.33
	2	0.353	0.310	0.363	0.340	0.328	0.356	0.342	0.020	5.83
	3	0.331	0.290	0.328	0.326	0.301	0.330	0.318	0.018	5.54
	4	0.294	0.271	0.323	0.296	0.287	0.275	0.291	0.019	6.39

	5	0.305	0.329	0.351	0.313	0.298	0.319	0.319	0.019	5.94
	6	0.306	0.311	0.319	0.329	0.310	0.287	0.310	0.014	4.53
三甲胺 mg/L	1	0.485	0.474	0.53	0.527	0.533	0.493	0.510	0.026	5.12
	2	0.503	0.537	0.522	0.516	0.483	0.485	0.508	0.021	4.21
	3	0.470	0.493	0.457	0.513	0.469	0.473	0.479	0.020	4.23
	4	0.472	0.465	0.521	0.509	0.489	0.511	0.495	0.023	4.60
	5	0.531	0.510	0.482	0.492	0.524	0.474	0.502	0.023	4.60
	6	0.488	0.522	0.483	0.502	0.516	0.477	0.498	0.018	3.68

### 1.3.3 方法准确度验证结果

6家实验室准确度测试原始数据见附表1-4~附表1-5。

附表 1-4 6 家实验室加标回收率测试原始数据（中浓度）

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 mg/L						平均值 mg/L		加标浓度 mg/L	平均回收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
氨	1	3.50	3.26	3.51	3.31	3.51	3.41	3.42	1.63	2.0	89.3
	2	3.52	3.22	3.45	3.53	3.25	3.43	3.40	1.60	2.0	89.9
	3	3.57	3.20	3.31	3.12	3.23	3.24	3.28	1.45	2.0	91.3
	4	3.27	3.08	3.36	3.16	3.06	3.27	3.20	1.42	2.0	88.8
	5	3.06	3.11	3.39	3.20	3.15	3.00	3.15	1.42	2.0	86.7
	6	3.29	3.18	3.09	3.39	3.12	2.97	3.17	1.40	2.0	88.6
甲胺	1	5.29	5.12	5.22	5.12	4.89	5.11	5.13	0	5.0	103
	2	4.84	5.11	5.14	5.25	5.06	5.21	5.10	0	5.0	102
	3	5.04	5.20	5.09	5.23	5.31	4.89	5.13	0	5.0	103
	4	5.54	5.24	5.03	5.33	5.23	5.42	5.30	0	5.0	106
	5	5.41	5.22	4.97	5.19	5.01	5.22	5.17	0	5.0	103
	6	5.21	5.35	4.91	5.23	5.30	5.10	5.18	0	5.0	104
二甲胺	1	5.45	5.13	5.28	5.34	5.23	5.41	5.31	0	5.0	106
	2	5.30	5.65	5.57	5.69	5.30	5.54	5.51	0	5.0	110
	3	5.12	5.20	5.14	5.19	5.22	4.67	5.09	0	5.0	102
	4	5.07	5.56	5.47	5.36	5.15	5.46	5.35	0	5.0	107
	5	5.31	5.34	5.41	4.92	5.32	5.22	5.25	0	5.0	105
	6	5.12	5.31	5.30	4.91	5.37	5.28	5.22	0	5.0	104
三甲胺	1	7.02	6.90	6.82	7.11	6.75	7.15	6.96	2.16	5.0	96.0
	2	6.80	7.33	6.90	6.87	7.23	6.98	7.02	2.36	5.0	93.2
	3	6.73	7.28	7.21	6.83	7.12	6.94	7.02	2.19	5.0	96.5
	4	7.32	7.22	7.05	7.50	7.35	7.57	7.34	2.49	5.0	96.9
	5	7.05	7.41	7.03	6.82	7.14	6.99	7.07	2.30	5.0	95.4
	6	7.22	6.72	7.05	7.31	7.10	6.83	7.04	2.40	5.0	92.7

注1:  $\bar{x}$  为加标样品测试均值,  $\bar{y}$  为实际样品浓度。

附表 1-5 6 家实验室加标回收率测试原始数据（低浓度）

化合物名称	实验室号	加标后样品测试结果 mg/L						平均值 mg/L		加标浓度 mg/L	平均回收率Pi (%)
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}$	$\bar{y}$		
氨	1	0.877	0.836	0.856	0.801	0.822	0.850	0.840	0.326	0.6	85.8
	2	0.787	0.824	0.813	0.754	0.826	0.844	0.808	0.282	0.6	87.7
	3	0.828	0.810	0.766	0.837	0.758	0.853	0.809	0.292	0.6	86.1
	4	0.839	0.850	0.768	0.793	0.781	0.805	0.806	0.279	0.6	87.9
	5	0.818	0.764	0.852	0.814	0.755	0.807	0.802	0.272	0.6	88.2
	6	0.802	0.826	0.764	0.842	0.811	0.762	0.801	0.265	0.6	89.3
甲胺	1	0.295	0.287	0.266	0.290	0.277	0.289	0.280	0	0.3	94.7
	2	0.306	0.335	0.345	0.359	0.329	0.348	0.337	0	0.3	112
	3	0.327	0.309	0.324	0.330	0.353	0.309	0.325	0	0.3	108
	4	0.317	0.298	0.318	0.302	0.285	0.318	0.306	0	0.3	102
	5	0.335	0.299	0.312	0.318	0.288	0.324	0.313	0	0.3	104
	6	0.311	0.329	0.290	0.311	0.321	0.298	0.310	0	0.3	103
二甲胺	1	0.351	0.333	0.320	0.292	0.314	0.310	0.320	0	0.3	107
	2	0.353	0.310	0.363	0.340	0.328	0.356	0.342	0	0.3	114
	3	0.331	0.290	0.328	0.326	0.301	0.330	0.318	0	0.3	106
	4	0.294	0.271	0.323	0.296	0.287	0.275	0.291	0	0.3	97.0
	5	0.305	0.329	0.351	0.313	0.298	0.319	0.319	0	0.3	106
	6	0.306	0.311	0.319	0.329	0.310	0.287	0.310	0	0.3	103
三甲胺	1	0.485	0.474	0.53	0.527	0.533	0.493	0.510	0.210	0.3	98.9
	2	0.503	0.537	0.522	0.516	0.483	0.485	0.508	0.235	0.3	90.9
	3	0.470	0.493	0.457	0.513	0.469	0.473	0.479	0.211	0.3	89.6
	4	0.472	0.465	0.521	0.509	0.489	0.511	0.495	0.227	0.3	89.1
	5	0.531	0.510	0.482	0.492	0.524	0.474	0.502	0.236	0.3	88.6
	6	0.488	0.522	0.483	0.502	0.516	0.477	0.498	0.230	0.3	89.4

注1:  $\bar{x}$  为加标样品测试均值,  $\bar{y}$  为实际样品浓度。

## 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

单位: mg/m<sup>3</sup>

实验室号	化合物名称							
	氨		甲胺		二甲胺		三甲胺	
	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	0.003	0.012	0.009	0.036	0.007	0.028	0.007	0.028
2	0.003	0.012	0.007	0.028	0.008	0.032	0.007	0.028
3	0.002	0.008	0.008	0.032	0.007	0.028	0.007	0.028
4	0.003	0.012	0.008	0.032	0.009	0.036	0.006	0.024
5	0.003	0.012	0.007	0.028	0.008	0.032	0.007	0.028
6	0.003	0.012	0.008	0.032	0.009	0.036	0.007	0.028

## 2.2 方法精密度数据汇总

表 2-2 精密度测试数据汇总表（氨）

实验 室号	中浓度 (mg/L)			低浓度 (mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	3.42	0.110	3.22	0.840	0.027	3.19
2	3.40	0.134	3.94	0.808	0.032	4.01
3	3.28	0.156	4.75	0.809	0.039	4.80
4	3.20	0.119	3.72	0.806	0.032	4.03
5	3.15	0.136	4.31	0.802	0.036	4.52
6	3.17	0.149	4.71	0.801	0.033	4.06
$\bar{x}$	3.27			0.811		
$S$	0.117			0.015		
RSD/(%)	3.59			1.80		
重复性限 r	0.382 (0.127 mg/m <sup>3</sup> )			0.094 (0.031 mg/m <sup>3</sup> )		
再现性限 R	0.479 (0.160 mg/m <sup>3</sup> )			0.095 (0.032 mg/m <sup>3</sup> )		

表 2-3 精密度测试数据汇总表（甲胺）

实验 室号	中浓度 (mg/L)			低浓度 (mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	5.13	0.135	2.64	0.280	0.011	3.74
2	5.10	0.145	2.85	0.337	0.018	5.47
3	5.13	0.151	2.95	0.325	0.016	5.00
4	5.30	0.176	3.32	0.306	0.014	4.45
5	5.17	0.160	3.10	0.313	0.017	5.45
6	5.18	0.159	3.06	0.310	0.014	4.63
$\bar{x}$	5.17			0.313		
$S$	0.071			0.018		
RSD/(%)	1.37			5.76		
重复性限 r	0.436 (0.145 mg/m <sup>3</sup> )			0.042 (0.014 mg/m <sup>3</sup> )		
再现性限 R	0.445 (0.148 mg/m <sup>3</sup> )			0.064 (0.021 mg/m <sup>3</sup> )		

表 2-4 精密度测试数据汇总表（二甲胺）

实验 室号	中浓度 (mg/L)			低浓度 (mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)

1	5.31	0.118	2.23	0.320	0.020	6.33
2	5.51	0.170	3.09	0.342	0.020	5.83
3	5.09	0.209	4.11	0.318	0.018	5.54
4	5.35	0.194	3.64	0.291	0.019	6.39
5	5.25	0.174	3.32	0.319	0.019	5.94
6	5.22	0.171	3.28	0.310	0.014	4.53
$\bar{x}$	5.29			0.317		
$s/$	0.141			0.017		
RSD/(%)	2.66			5.21		
重复性限 r	0.490 (0.163 mg/m <sup>3</sup> )			0.051 (0.017 mg/m <sup>3</sup> )		
再现性限 R	0.596 (0.199 mg/m <sup>3</sup> )			0.066 (0.022 mg/m <sup>3</sup> )		

表 2-5 精密度测试数据汇总表（三甲胺）

实验 室号	中浓度 (mg/L)			低浓度 (mg/L)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	6.96	0.161	2.31	0.510	0.026	5.12
2	7.02	0.213	3.04	0.508	0.021	4.21
3	7.02	0.219	3.12	0.479	0.020	4.23
4	7.34	0.188	2.57	0.495	0.023	4.60
5	7.07	0.196	2.77	0.502	0.023	4.60
6	7.04	0.226	3.21	0.498	0.018	3.68
$\bar{x}$	7.08			0.498		
$s/$	0.135			0.011		
RSD/(%)	1.90			2.14		
重复性限 r	0.565 (0.188 mg/m <sup>3</sup> )			0.062 (0.021 mg/m <sup>3</sup> )		
再现性限 R	0.639 (0.213 mg/m <sup>3</sup> )			0.064 (0.021 mg/m <sup>3</sup> )		

## 2.3 方法准确度数据汇总

表 2-6 方法加标回收率测试数据汇总表

实验 室号	中浓度 (2.0-5.0-5.0-5.0 mg/L)				低浓度 (0.6-0.3-0.3-0.3 mg/L)			
	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺	氨	甲胺	二甲胺	三甲胺
	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)	P <sub>i</sub> (%)
1	89.3	103	106	96.0	85.8	94.7	107	98.9
2	89.9	102	110	93.2	87.7	112	114	90.9
3	91.3	103	102	96.5	86.1	108	106	89.6
4	88.8	106	107	96.9	87.9	102	97.0	89.1
5	86.7	103	105	95.4	88.2	104	106	88.6

6	88.6	104	104	92.7	89.3	103	103	89.4
$\bar{P}$	89.1	104	106	95.1	87.5	104	106	91.1
$S_{\bar{P}}$	1.5	1.4	2.7	1.8	1.3	5.9	5.5	3.9

### 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，按照《测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》（GB/T6379.2-2004）进行了离群数据检验，验证数据无取舍。

#### 3.1 方法检出限

6家实验室对方法的检出限进行了验证，环境空气中氨最高检出限为0.003 mg/m<sup>3</sup>，甲胺最高检出限为0.009 mg/m<sup>3</sup>，二甲胺最高检出限为0.009 mg/m<sup>3</sup>，三甲胺最高检出限为0.007 mg/m<sup>3</sup>。因此将本方法目标化合物的检出限确定为氨0.003 mg/m<sup>3</sup>，甲胺0.009 mg/m<sup>3</sup>，二甲胺0.009 mg/m<sup>3</sup>，三甲胺 0.007 mg/m<sup>3</sup>。

#### 3.2 测定下限

按照HJ 168-2010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氨0.012 mg/m<sup>3</sup>，甲胺0.036 mg/m<sup>3</sup>，二甲胺0.036 mg/m<sup>3</sup>，三甲胺0.028 mg/m<sup>3</sup>。

#### 3.3 精密度

6家实验室分别对含有目标化合物中、低两种浓度的统一实际样品进行测定，按全程序每个样品平行测定6次。

氨实验室内相对标准偏差分别为3.2%~4.8%和3.2%~4.8%，实验室间相对标准偏差分别为3.6%和1.8%，重复性限分别为0.13 mg/m<sup>3</sup>和0.03 mg/m<sup>3</sup>，再现性限分别为0.16 mg/m<sup>3</sup>和0.03 mg/m<sup>3</sup>。

甲胺实验室内相对标准偏差分别为2.6%~3.3%和3.7%~5.5%，实验室间相对标准偏差分别为1.4%和5.8%，重复性限分别为0.15 mg/m<sup>3</sup>和0.01 mg/m<sup>3</sup>，再现性限分别为0.15 mg/m<sup>3</sup>和0.02 mg/m<sup>3</sup>。

二甲胺实验室内相对标准偏差分别为2.2%~4.1%和4.5%~6.4%，实验室间相对标准偏差



分别为2.7%和5.2%，重复性限分别为0.16 mg/m<sup>3</sup>和0.02 mg/m<sup>3</sup>，再现性限分别为0.20 mg/m<sup>3</sup>和0.02 mg/m<sup>3</sup>。

三甲胺实验室内相对标准偏差分别为2.3%~3.2%和3.7%~5.1%，实验室间相对标准偏差分别为1.9%和2.1%，重复性限分别为0.19 mg/m<sup>3</sup>和0.02 mg/m<sup>3</sup>，再现性限分别为0.21 mg/m<sup>3</sup>和0.02 mg/m<sup>3</sup>。

### 3.4 准确度

6家实验室分别对含有目标化合物中、低两种浓度的统一实际样品分别进行加标，按全程序每个加标样品平行测定6次。

氨加标回收率分别为86.7%~91.3%和85.8%~89.3%，加标回收率最终值分别为89.1%±3.0%和87.5%±2.6%。

甲胺加标回收率分别为102%~106%和94.7%~112%，加标回收率最终值分别为104%±2.8%和104%±11.8%。

二甲胺加标回收率分别为102%~110%和97.0%~114%，加标回收率最终值分别为106%±5.4%和106%±11.0%。

三甲胺加标回收率分别为92.7%~96.9%和88.6%~98.9%，加标回收率最终值分别为95.1%±3.6%和91.1%±7.8%。

6家实验室方法验证结果的检出限、测定下限、精密度和准确度的统计分析结果见表3-1、表3-2和表3-3。

表 3-1 目标化合物的检出限和测定下限

单位: mg/m<sup>3</sup>

出峰顺序	化合物名称	CAS	环境空气(10ml 吸收液, 30L)	
			检出限	测定下限
1	氨	7664-41-7	0.003	0.012
2	甲胺	74-89-5	0.009	0.036
3	二甲胺	124-40-3	0.009	0.036
4	三甲胺	75-50-3	0.007	0.028

表 3-2 方法的精密度汇总表

名称	CAS 号	实际样品加标后浓度 (mg/L)	折算空气样品浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	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 <sup>3</sup> )	再现性限 (mg/m <sup>3</sup> )
氨	7664-41-7	3.27	1.09	3.2~4.8	3.6	0.13	0.16
		0.811	0.270	3.2~4.8	1.8	0.03	0.03
甲胺	74-89-5	5.17	1.72	2.6~3.3	1.4	0.15	0.15
		0.313	0.104	3.7~5.5	5.8	0.01	0.02
二甲胺	124-40-3	5.29	1.76	2.2~4.1	2.7	0.16	0.20
		0.317	0.106	4.5~6.4	5.2	0.02	0.02

三甲胺	75-50-3	7.08	2.36	2.3~3.2	1.9	0.19	0.21
		0.498	0.166	3.7~5.1	2.1	0.02	0.02

表 3-3 方法的准确度汇总表

名称	CAS 号	加标浓度 (mg/L)	实际样品浓度 (mg/L)	实际样品加标后浓度 (mg/L)	折算空气样品浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	加标回收率 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} + 2S_{\bar{P}}$ (%)
氨	7664-41-7	2.0	1.49	3.27	1.09	86.7~91.3	89.1±3.0
		0.6	0.285	0.811	0.270	85.8~89.3	87.5±2.6
甲胺	74-89-5	5.0	0	5.17	1.72	102~106	104±2.8
		0.3	0	0.313	0.104	94.7~112	104±11.8
二甲胺	124-40-3	5.0	0	5.29	1.76	102~110	106±5.4
		0.3	0	0.317	0.106	97.0~114	106±11.0
三甲胺	75-50-3	5.0	2.32	7.08	2.36	92.7~96.9	95.1±3.6
		0.3	0.225	0.498	0.166	88.6~98.9	91.1±7.8