DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB37/T XXXX-201X

固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法

Stationary source gas-Determination of volatile fatty amines -Gas chromatography

（征求意见稿）

－－发布

－－实施

山东省市场监督管理局 发布

目　　次

目　　次 II
前　　言 III
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 试剂和材料 2
6 仪器和设备 3
7 样品 3
8 分析步骤 5
9 结果计算与表示 6
10 精密度和准确度 6
11 质量保证和质量控制 7
12 注意事项 8

前　　言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由山东省生态环境厅提出并负责解释。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省环境监测中心。

本标准主要起草人：张凤菊、李红莉、王桂勋、曹方方、岳太星、颜涛、张存良、谷树茂、潘齐

固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法

1 范围

本标准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。

当无组织废气采样体积为 20 L(参比状态)时，吸收液体积为 10 ml，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的方法检出限分别为 0.1 mg/m^3、0.04 mg/m^3、0.001 mg/m^3、0.03 mg/m^3、0.005 mg/m^3 和 0.001 mg/m^3，测定下限为分别为 0.4 mg/m^3、0.16 mg/m^3、0.004 mg/m^3、0.12 mg/m^3、0.02 mg/m^3 和 0.004 mg/m^3。当有组织废气采样体积为 20 L(标准状态)时，吸收液体积为 50 ml，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的方法检出限分别为 0.4 mg/m^3、0.2 mg/m^3、0.005 mg/m^3、0.2 mg/m^3、0.03 mg/m^3 和 0.006 mg/m^3，测定下限分别为 1.6 mg/m^3、 0.8 mg/m^3、 0.02 mg/m^3、0.8 mg/m^3、0.12 mg/m^3 和 0.024 mg/m^3。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 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 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

挥发性脂肪胺 volatile fatty amines

本标准测定的挥发性脂肪胺包括甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺。

4 方法原理

固定污染源废气中的挥发性脂肪胺经稀盐酸吸收后，将吸收液转移至于顶空瓶内，加碱处理。在一定温度下，样品中挥发性脂肪胺向液上空间挥发，产生蒸气压，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。气相中的挥发性脂肪胺经气相色谱分离，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 试剂和材料

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 空白试剂水：二次蒸馏水或通过纯水设备制备的水使用前需经过空白检验，确认在目标化合物的保留时间区间内无干扰峰出现或目标化合物浓度低于方法检出限。

5.2 盐酸：ρ(HCl)=1.189 g/ml，优级纯。

5.3 盐酸吸收液： c(HCl)=0.12 mol/L，用盐酸（5.2）配制，临用现配。

5.4 氯化钠(NaCl)：使用前，在马弗炉中 400℃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℃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 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。

5.7 氨水：ρ($NH_3 \cdot H_2O$)=0.91 g/ml，分析纯。

5.8 甲胺标准贮备溶液：ρ(甲胺)=5000 mg/L。

准确称取 1.087 g 甲胺盐酸盐标准品(纯度≥99%)，用(5.3)溶解，准确定容至 100 ml。于 4℃以下冷藏可保存 3 个月。

二甲胺标准贮备溶液：ρ(二甲胺)= 1000 mg/L。

准确称取 0.181 g 二甲胺盐酸盐标准品（纯度≥99.5%），用(5.3)溶解，准确定容至 100 ml。于 4℃以下冷藏可保存 3 个月。

三甲胺标准贮备溶液：ρ(三甲胺)=100 mg/L。

准确称取 0.0162 g 三甲胺盐酸标准品（纯度≥98%），用(5.3)溶解，准确定容至 100 ml。于 4℃以下冷藏可保存 3 个月。

乙胺标准贮备溶液：ρ(乙胺)= 500 mg/L。

准确称取 0.0906 g 乙胺盐酸盐标准品（纯度≥98%），用(5.3)溶解，准确定容至 100 ml。于 4℃以下冷藏可保存 3 个月。

二乙胺标准贮备溶液：ρ(二乙胺)= 500 mg/L。

准确称取 0.0749 g 二乙胺盐酸盐标准品（纯度≥98.5%），用(5.3)溶解，准确定容至 100 ml。于 4℃以下冷藏可保存 3 个月。

三乙胺标准贮备溶液：ρ(三乙胺)= 100 mg/L。

准确称取 0.0136 g 三乙胺盐酸盐标准品（纯度≥98.5%），用(5.3)溶解，准确定容至 100 ml。于 4℃以下冷藏可保存 3 个月。

5.9 挥发性脂肪胺标准使用溶液：ρ(甲胺)=100 mg/L；ρ(二甲胺)=25 mg/L；ρ(三甲胺)=2.5 mg/L；ρ(乙胺)=50 mg/L；ρ(二乙胺)=5.0 mg/L；ρ(三乙胺)=2.5 mg/L

准确量取 2.0 ml 甲胺标准储备液(5.9)、2.5 ml 二甲胺标准储备液(5.9)、2.5 ml 三甲胺标准贮备液(5.9)、5.0 ml 乙胺标准贮备液(5.9)、1.0 ml 二乙胺标准储备液(5.9)和 2.5 ml 三乙胺标准储备液(5.9)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。

5.10 高纯氮气：纯度≥ 99.999 %。

5.11 氢气：纯度≥99.95%。

5.12 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。

5.13 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

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：加热温度控制范围在室温至 200℃之间；温度控制精度为±1℃。

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)或其它等效色谱柱。

6.4 顶空瓶：22 ml，玻璃材质，带聚四氟乙烯涂层的密封垫、密封盖，可使用于自动顶空进样器。

6.5 气泡吸收瓶：25 ml、75 ml。

6.6 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 194 的规定。

6.7 烟气采样器：流量范围 0 .1L/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℃，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。

6.8 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜(5.13)匹配。

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 无组织监控点空气样品

固定污染源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（5.3）的25 ml气泡吸收瓶（6.5），用空气采样器（6.6）以0.5 L/min～1.0 L/min流量至少连续采样20 min。

7.1.2 有组织排放废气样品

固定污染源废气监测采样位置与采样点位的确定、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（5.3）的 75 ml 气泡吸收瓶（6.5），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（6.7）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。

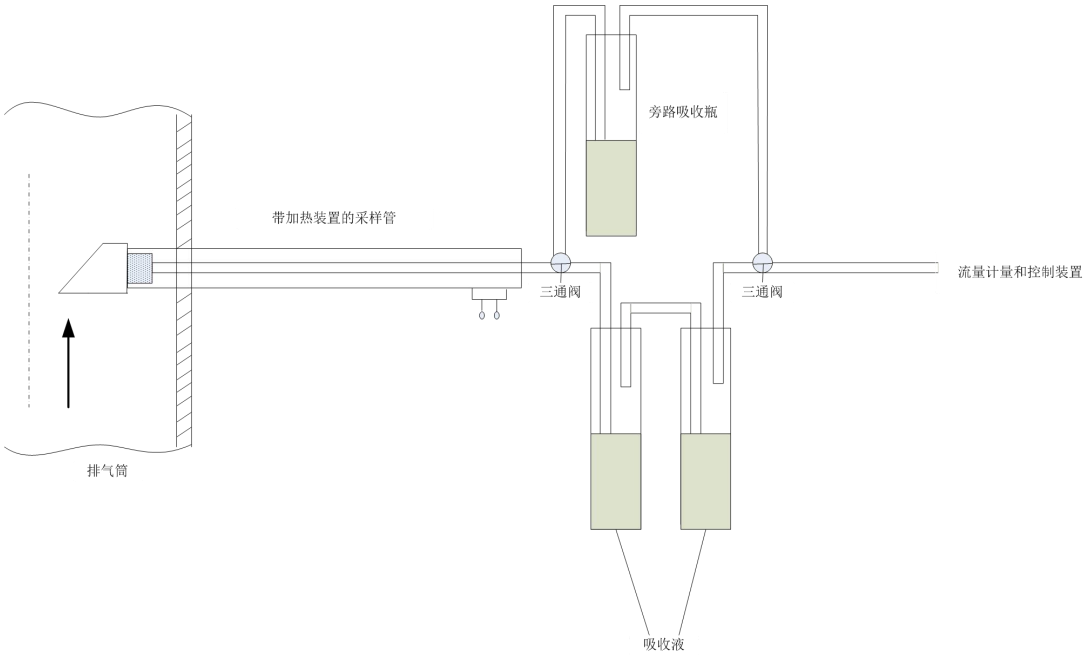


图 1　废气样品挥发性脂肪胺采样示意图

7.1.3 全程序空白

将同批次装好吸收液（5.3）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 无组织监控点空气试样

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（5.3）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(6.4)中。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（6.4）中，将上述定容的样品溶液 10.00 ml 移入顶空瓶中。加入 500 μl 氢氧化钠溶液（5.6）和 100 μl 氨水（5.7），立即密封顶空瓶，轻摇至盐溶解。在加入氨水和氢氧化钠溶液时，应放在顶空瓶底部，避免目标化合物的逸失。

7.3.2 有组织排放废气试样

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（5.3）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 10.00 ml 吸收液转入顶空瓶（6.4)中。其余步骤同 7.3.1。

7.3.4 空白试样制备

取 10.00 ml 同批次的吸收液（5.3）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。

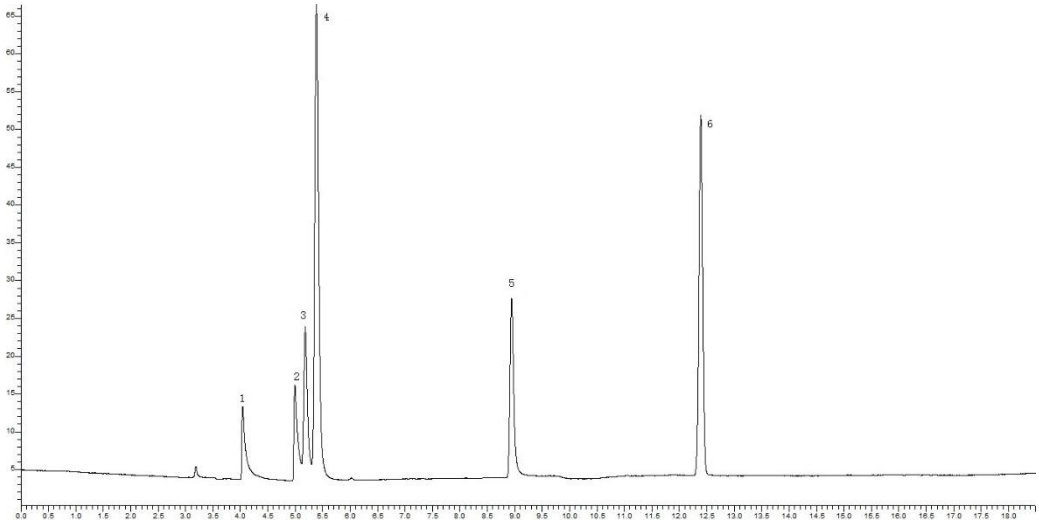
8.1.2 气相色谱参考条件

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 工作曲线的绘制

分别取适量的挥发性脂肪胺标准使用液(5.10)，用适量盐酸吸收液(5.3)稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，甲胺的质量浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L；二甲胺的质量浓度分别为 0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.0 mg/L；三甲胺的质量浓度分别为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L；乙胺的质量浓度分别为 0.13 mg/L、0.25 mg/L、0.63 mg/L、1.25 mg/L、2.50 mg/L、6.25 mg/L；二乙胺的质量浓度分别为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L；三乙胺质量浓度分别为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L。上述浓度为参考浓度，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。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。

8.3 标准参考色谱图



1—甲胺；2—二甲胺；3—乙胺；4—三甲胺；5—二乙胺；6—三乙胺

图 2 挥发性脂肪胺的色谱图

8.4 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。

8.5 空白试验

按照与试样测定（7.3）相同的步骤及仪器参考条件进行测定。

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 空气样品

按公式（1）计算空气样品中挥发性脂肪胺的浓度：

$$\rho = \frac{(\rho_1+\rho_2)\times V_t\times D}{V_r} \qquad (1)$$

式中：ρ—空气样品中挥发性脂肪胺的浓度，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；

V_t—待测试样体积，ml；

D—试样稀释倍数；

V_r—参比状态下（298.15 K，101.325 kPa）的采样体积，L。

9.2.2 废气样品

按公式（2）计算废气样品中挥发性脂肪胺的浓度：

$$\rho = \frac{(\rho_1+\rho_2)\times V_t\times D}{V_{nd}} \qquad (2)$$

式中：ρ—废气样品中挥发性脂肪胺的浓度，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；

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。

9.3 结果表示

测定结果的小数点后保留的位数与方法检出限一致，但最多保留 3 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种不同浓度的加标样品进行6次平行测定。甲胺的加标浓度分别为0.025 mg/m^3、0.100 mg/m^{3}和1.50 mg/m^3，经模拟采样后测定，其实验室内相对标准偏差分别为1.62%~10.2%、5.39%~9.42%、5.36%~10.6%，其实验室间相对标准偏差分别为11.3%、7.54%、8.63%；重复性限分别为0.074 mg/m^3、0.55 mg/m^3、11.6 mg/m^3，再现性限分别为0.10mg/m^3、0.24 mg/m^3、0.35mg/m^3； 二甲胺的加标浓度分别为0.010 mg/m^3、0.025 mg/m^{3}和1.50 mg/m^3，经模拟采样后测定，其实验室内相对标准偏差分别为1.39%~9.10%、2.68%~3.49%、8.06%~10.1%。二甲胺实验室间相对标准偏差分别为4.00%、1.17%、7.20%；重复性限分别为0.035 mg/m^3、0.074 mg/m^3、5.20 mg/m^3，再现性限分别为0.035 mg/m^3、0.14 mg/m^3、6.02 mg/m^3；乙胺的加标浓度分别为0.025 mg/m^3、0.100 mg/m^{3}和1.50 mg/m^3，经模拟采样后测定，其实验室内相对标准偏差分别为1.14%~2.41%、1.38%~5.50%、7.10%~10.6%。乙胺实验室间相对标准偏差分别为9.63%、2.05%、7.97%；重复性限分别为0.040 mg/m^3、0.072 mg/m^3、5.25 mg/m^3，再现性限分别为0.041mg/m^3、0.16 mg/m^3、5.30 mg/m^3；三甲胺的加标浓度分别为0.025 mg/m^3、0.100 mg/m^{3}和1.50 mg/m^3，经模拟采样后测定，其实验室内相对标准偏差分别为4.34%~9.56%、1.45%~4.83%、2.25%~4.90%。三甲胺实验室间相对标准偏差分别为7.08%、6.21%、8.79%；重复性限分别为0.0011 mg/m^3、0.0027 mg/m^3、0.047 mg/m^3，再现性限分别为0.0018 mg/m^3、0.0033 mg/m^3、0.090 mg/m^3；二乙胺的加标浓度分别为0.025 mg/m^3、0.100 mg/m^{3}和1.50 mg/m^3，经模拟采样后测定，其实验室内相对标准偏差分别为8.62%~9.97%、1.43%~2.58%、3.52%~8.92%，二乙胺实验室间相对标准偏差分别为8.37%、5.08%、1.96%；重复性限分别为0.0061mg/m^3、0.0066 mg/m^3、0.45 mg/m^3，再现性限分别为0.0070 mg/m^3、0.030 mg/m^3、2.88 mg/m^3。三乙胺的加标浓度分别为0.025 mg/m^3、0.100 mg/m^{3}和1.50 mg/m^3，经模拟采样后测定，其实验室内相对标准偏差分别为2.36%~9.54%、1.61%~8.38%、2.94%~7.39%，三乙胺实验室间相对标准偏差分别为5.24%、9.64%、8.74%；重复性限分别为0.0070 mg/m^3、0.011 mg/m^3、0.074 mg/m^3，再现性限分别为0.0081mg/m^3、0.028 mg/m^3、0.082 mg/m^3。

10.2 准确度

六家实验室对模拟无组织排放监控点空气样品甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺分别加标2.50 mg/m^3、1.00 mg/m^3、0.63 mg/m^3、0.025 mg/m^3、0.13 mg/m^{3}和0.025 mg/m^3，经采样、样品处理和分析过程，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的加标回收率范围分别为：92%～107%、81%～102%、81%～104%、82%～106%、76%～104%和78%～92%；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的加标回收率最终值分别为98±4.2%、91±6.7%、94±5.1%、91±8.3%、90±4.7%和85±4.9%。

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±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。