固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法

（征求意见稿）

编制说明

标准编制组

二〇一八年十二月

项目名称：

固废污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法

项目统一编号：SDGPPS2017C（402001）015

项目承担单位：山东省环境监测中心

编制组主要成员：

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

目次

1 项目背景.....2
1.1 任务来源.....2
1.2 工作过程.....2
2 标准制修订的必要性分析.....3
2.1 三甲胺的理化性质与环境危害.....3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....5
2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题.....10
2.4 环境保护工作的现实需要.....11
3 国内外相关分析方法研究.....12
3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....12
3.2 国内相关标准分析方法研究.....13
3.3 国内外相关文献研究.....14
3.4 与本标准方法的关系.....16
4 标准制订的基本原则和技术路线.....17
4.1 标准制订的基本原则.....17
4.2 标准制订的适用范围和主要技术内容.....18
4.3 标准制订的技术路线.....19
5 方法研究报告.....21
5.1 方法研究的目标.....21
5.2 方法原理.....21
5.3 规范性引用文件.....21
5.4 试剂和材料.....22
5.5 仪器和设备.....23
5.6 样品.....28
5.7 分析步骤.....31
5.8 结果计算与表示.....63
5.9 质量保证和质量控制.....64
5.10 注意事项.....64
5.11 废物处理.....64
5.12 小结.....64
6 方法验证.....66
7 与开题报告的差异性说明.....71
8 参考文献.....68
附 1 方法验证报告.....74

1 项目背景

1.1 任务来源

山东省环境保护厅于2017年6月下达了“固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法”项目计划，由山东省环境监测中心站承担该项目的编制订工作，项目统一编号为SDGPPS2017C（402001）015。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组，查阅相关资料，完成开题报告

山东省环境监测中心站接到此任务后，于2017年6月组织多年从事气相色谱分析以及污染源采样的同志成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组开始查阅国内外相关文献资料，相关文献主要集中在固定污染源排气中挥发性脂肪胺的采样方法、国内外挥发性脂肪胺分析方法以及排放限值标准等方面。重点考察了气相色谱法在测定挥发脂肪胺方面的应用情况，对该技术方法的适用范围、检出限、干扰及消除等情况进行分析，并结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线，形成标准开题论证报告，开展初步实验，根据实验结果编写了标准草案，同时编写了开题论证报告。

（2）组织专家论证，确定标准制定的技术路线和制定原则

2017年8月，由省环境监测站组织召开了本标准的开题论证会，与会专家通过质询、讨论，形成以下论证意见：1)标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；2)标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；3)标准定位基本准确，技术路线合理可行。论证委员会通过了该标准的开题论证，提出的具体修改意见和建议如下：1、将原标准名称确定为“固定污染源废气 挥发性胺类化合物的测定 气相色谱法”；2、进一步完善挥发性胺类化合物采样效率，采用实际样品或模拟实际样品进行精密度和准确度方法验证。

（3）研究建立标准方法，进行标准方法论证及验证工作

2018年 2月到3月标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及制定标准的要求，研究并建立气相色谱法测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中挥发性脂肪胺的标准方法。2017年3月到4月组织了6家有资质的实验室进行方法验证。2017年4月，进行了数据的汇总和数据的整理分析工作，并编写完成了《固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法》方法验证报告。

（4）编制标准征求意见稿和编制说明

2018 年 4 月至 5 月，编写《固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

2018年12月，由省环境监测站组织召开了本标准的征求意见稿座谈会，与会专家通过质询、讨论，形成以下论证意见：1)标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；2)标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；3)标准定位基本准确，技术路线合理可行。论证委员会通过了该标准的开题论证，提出的具体修改意见和建议如下：1、进一步完善分析条件内容，修改干扰和消除相关内容以及贮备液保存时间，在编制说明中细化挥发性脂肪胺的方法检出限与嗅阈值的关系。2、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。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 挥发性脂肪胺的理化性质与环境危害

2.1.1 基本理化性质

甲胺，分子式 CH_3NH_2，英文名称 Methylamine 或 Mononmethylamine，简称 MA。甲胺属于碱性脂肪伯胺，常温下为无色有强烈鱼腥的刺激性气体。分子量为 30.06，沸点为-6℃，密度为 0.66 g/ml (25℃)。可经皮肤、眼、呼吸道、消化道等途径侵入机体。与空气混合能形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。甲胺属于低毒类物质，具有刺激性和腐蚀性。吸入后，可引起咽喉炎、支气管炎、支气管周围炎、支气管肺炎，重者引起肺水肿而死亡；极高浓度吸入引起喉头痉挛、水肿窒息而死亡其嗅阈值较低，为 0.049 mg/m^3。

二甲胺，分子式 C_2H_7N，英文名称： Dimethylamine 简称 DMA。二甲胺属于碱性脂肪仲胺，常温下为无色有鱼腥及氨臭的刺激性气体。分子量为 45.08，沸点为 6.88℃，密度为 0.654 g/ml(25℃)。易溶于水，溶于乙醇和乙醚。易燃烧。有弱碱性，与无机酸生成易溶于水的盐类。用作制药物、染料、杀虫剂和橡胶硫化促进剂的原料。二甲胺属于高毒性气体，其嗅阈值较低，为 0.066 mg/m^3。二甲胺易燃，燃烧产生有毒氮氧化物烟雾。

三甲胺，分子式 C_3H_9N，英文名称 N,N-Dimethylmethanamine 或 Trimethylamine，简称 TMA。属于挥发性脂肪胺，常温下为无色有鱼腥及氨臭的刺激性气体。分子量为 59.11，密度为 0.627 g/ml(25℃)，熔点-117.1℃，沸点 3℃，溶于水、乙醇、乙醚等。三甲胺属于一级易燃强腐蚀性气体，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇明火、高热易引起燃烧爆炸，

受热分解产生有毒的烟气，与氧化剂接触会剧烈反应。三甲胺属低毒类物质，但其嗅阈值极低，可用于天然气的泄露报警气，人造香味（鱼味）成分等。对于三甲胺的嗅阈值由于测试的方式、人员、时间等方面原因，结果相差较大。日本研究给出的三甲胺嗅阈值为 0.000 032 ppm，基于国内嗅辨研究结果三甲胺嗅阈值为 0.0009 ppm。

乙胺，化学式 C_2H_7N，英文名称： Ethylamine，简称 EA。属于碱性脂肪伯胺，常温下为具有氨味的强烈刺激性无色液体。分子量为 45.08，密度为 0.70 g/ml(25℃)，沸点 16.6℃。嗅阈值较低，为 0.093 mg/m^3。无色极易挥发的液体，有氨的气味，呈碱性。溶于水、乙醇、乙醚等。具有强烈刺激性，能刺激眼、气管、肺、皮肤和排泄系统。

二乙胺，分子式 $C_4H_{11}N$，英文名称： N,N-Diethylamine 或 N-Ethylethanamine，简称 DEA。分子量为 73.14，密度为 0.71g/ml(25℃)，沸点 55℃。属于碱性脂肪仲胺，常温下为具有强碱性、易挥发及强烈刺激性无色液体，并具有腐蚀性、易挥发、易燃。与水或乙醇能任意混合。具有强烈刺激性，能刺激眼、气管、肺、皮肤和排泄系统。操作时应穿防护衣，戴防护手套，必要时应戴防毒面具。人体接触后应立即用清水清洗，就医。保存时需要密闭操作，加强通风，储存于阴凉、通风的库房。远离火种、热源。

三乙胺，分子式 $C_6H_{15}N$，英文名称： Triethylamine，简称 TEA。属于碱性脂肪叔胺，常温下为强烈的氨臭的无色透明液体。分子量为 101.19，密度为 0.73 g/ml(25℃)，沸点 89.5℃。嗅阈值较低，为 0.024 mg/m^3 。溶于水，可溶于乙醇、乙醚。水溶液呈弱碱性。易燃，易爆。有毒，具强刺激性。

2.1.2 来源

大多数胺类化合物是由生物体中的蛋白质、氨基酸和其它含氮有机化合物通过生物降解而生成。脂肪胺在橡胶硫化促进剂、合成纤维和树脂、杀虫剂、有机染料、维生素强化饲料、植物生长调节剂及药物制剂生产中作为原料或中间产物。

三甲胺主要用于制造表面活性剂、离子交换树脂、胆碱盐、动植物生长促进激素等，存在于其制造及使用企业排放的废气中。三甲胺亦可来自于动植物残体的自然降解过程，是腐败海洋动物散发气味的主要物质。另外，氧化三甲胺广泛分布于猪肉、鱼和虾等动物性食品中，在微生物和酶的作用下会降解生成三甲胺和二甲胺。表 2-1 列出了三甲胺主要排放来源和目前国内常用的三甲胺废气处理方式。

表 2-1　三甲胺排放来源和常用处理方式

活动类型	排放来源	处理方式
生活源	生活污水处理厂	集中收集，吸附或吸收
	垃圾填埋场	未处理
	阴沟	未处理
农业源	禽畜养殖场	未处理
	禽畜粪便堆肥场	集中收集，吸附或吸收
工业源	炼化场（鱼粉加工及鱼杂化炼场、禽畜下脚料处理场、饲料处理场、饲料用动物油脂提炼场）	水洗、酸洗、生物滤塔等，一般需要两种以上处理技术联用。
	天然及合成橡胶	蓄热式焚烧、高温等离子焚烧等
	甜菜碱盐酸盐生产	文丘里冷凝吸收、硫酸吸收
	甲醇生产	水洗、低温等离子
	季铵盐CHPTMAC生产	降膜、碱液吸收

2.1.3　环境危害

甲胺、二甲胺、三甲胺等挥发性脂肪胺均为中等毒性化合物，挥发性脂肪胺排放到环境中会造成大气污染。由于挥发性脂肪胺嗅阈值较低，易发生恶臭污染，引发污染投诉。同时，挥发性脂肪胺可通过吸入、食入、经皮吸收等途径侵入人体，对人体的眼、鼻、咽喉和呼吸道产生刺激作用。浓三甲胺水溶液能引起皮肤剧烈的灼烧感和潮红，洗去溶液后皮肤上仍残留点状出血。人体长期接触三甲胺，可感到眼、鼻、咽喉干燥不适。三乙胺对人体呼吸道有强烈的刺激性，吸入后可引起水肿甚至死亡，眼及皮肤接触可引起化学性灼伤，对水生动物也有生理毒性。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1　环境空气质量监测对挥发性脂肪胺排放标准的限值要求

挥发性脂肪胺属于特殊污染物。目前，我国、美国、欧盟、日本及韩国等，均未将甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺列入环境空气质量的监测指标。

2.2.2　国内污染源监测对挥发性脂肪胺排放标准的限值要求

由于三甲胺的特殊气味和极低的嗅阈值，是唯一被列入我国《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)的脂肪胺类物质。该标准中明确规定了排气筒及厂界大气中的受控限值。天津市

《恶臭污染物排放标准》(DB 12/-059-95)中，对于三甲胺的标准限值无论是排气筒还是厂界大气均严于 GB 14554-93。在《医疗废物焚烧环境卫生标准》（GB/T 18773-2008）中的医疗废物焚烧厂恶臭污染物厂界限值对于脂肪胺类物质也仅给出了三甲胺的标准限值。最近颁布实施的上海市《恶臭（异味）污染物排放标准》(DB 31/1025-2016)中，增加了恶臭污染物种类，对于脂肪胺类物质除三甲胺外，还有一甲胺和二甲胺。该标准不仅增加了恶臭污染物的种类，而且三甲胺的标准限值也有所降低。以上涉及挥发性脂肪胺排放标准限值要求的具体内容见表 2-2。

表 2-2　国内污染源监测挥发性脂肪胺排放标准限值一览表

<table>
<tr><th rowspan="3">标准名称</th><th colspan="3">厂界</th><th colspan="3">排气筒</th></tr>
<tr><th colspan="2" rowspan="2">分级</th><th rowspan="2">标准值
(mg/m³)</th><th rowspan="2">排气筒高度(m)</th><th colspan="2">排放量(kg/h)</th></tr>
<tr><th>新扩改建</th><th>现有</th></tr>
<tr><td rowspan="12">《恶臭污染物排放标准》
(GB 14554-93)</td><td colspan="2">一级</td><td>0.05</td><td>15</td><td colspan="2">0.54</td></tr>
<tr><td rowspan="2">二级</td><td>新扩改建</td><td>0.08</td><td>20</td><td colspan="2">0.97</td></tr>
<tr><td>现有</td><td>0.15</td><td>25</td><td colspan="2">1.5</td></tr>
<tr><td rowspan="7">三级</td><td>新扩改建</td><td>0.45</td><td>30</td><td colspan="2">2.2</td></tr>
<tr><td rowspan="6">现有</td><td rowspan="6">0.80</td><td>35</td><td colspan="2">3.0</td></tr>
<tr><td>40</td><td colspan="2">3.9</td></tr>
<tr><td>60</td><td colspan="2">8.7</td></tr>
<tr><td>80</td><td colspan="2">15</td></tr>
<tr><td>100</td><td colspan="2">24</td></tr>
<tr><td>120</td><td colspan="2">35</td></tr>
<tr><td rowspan="2">《医疗废物焚烧环境卫生标准》
（GB/T18773-2008）</td><td colspan="2">二级</td><td>0.08</td><td colspan="3" rowspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">三级</td><td>0.45</td></tr>
<tr><td rowspan="5">天津《恶臭污染物排放标准》(DB 12/-059-95)</td><td colspan="2">新扩改建</td><td>0.05</td><td>15</td><td>0.18</td><td>0.38</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="4">现有</td><td rowspan="4">0.08</td><td>25</td><td>0.47</td><td>1.05</td></tr>
<tr><td>35</td><td>0.91</td><td>2.10</td></tr>
<tr><td>40</td><td>1.26</td><td>2.73</td></tr>
<tr><td>60</td><td>2.82</td><td>6.09</td></tr>
<tr><td rowspan="3">上海《恶臭（异味）污染物排放标准》(DB</td><td rowspan="2">甲胺</td><td>非工业区</td><td>0.03</td><td colspan="3" rowspan="2">最高允许排放浓度5 mg/m³
最高允许排放速率0.2 kg/h</td></tr>
<tr><td>工业区</td><td>0.05</td></tr>
<tr><td>二甲胺</td><td>非工业区</td><td>0.04</td><td colspan="3">最高允许排放浓度5 mg/m³</td></tr>
</table>

31/1025-2016)		工业区	0.06	最高允许排放速率0.2 kg/h
	三甲胺	非工业区	0.05	最高允许排放浓度5 mg/m^3 最高允许排放速率0.2 kg/h
		工业区	0.07	

2.2.3 其他国家和地区以及相关组织对挥发性脂肪胺的标准限值

日本是较早开展恶臭污染研究的国家之一。20 世纪 60 年代后期，日本开始进行恶臭管理对策研究。1971 年，日本制订了《恶臭防止法》，并于 1972 年 6 月正式实施。随后 30 年，《恶臭防止法》不断修订和完善，追加恶臭物质，修正规制基准，完善相关内容。现行的《恶臭防止法》为 2000 年最终修订的。该法案给出了包括三甲胺在内的 23 种特殊化学物质的厂界浓度值范围，各地区政府可根据情况确定执行的标准值；关于排气筒的排放速率和排放浓度，应分别根据排气筒的高度和烟气流量具体进行计算。韩国在 20 世纪 90 年代初制定的《大气环境保全法》中规定恶臭排放标准的相关内容。2004 年 2 月，韩国政府考虑到恶臭的特殊性，制定了《恶臭防止法》。该法案给出了包括三甲胺在内的 22 种特殊化学物质工业区和非工业区限值。美国联邦政府针对恶臭污染没有制订统一的法规标准，而是各州根据所辖区域的经济发展特点和实际情况制订相应的恶臭管理办法。其中，加利福尼亚州海湾空气管理局的《Rules and Regulations》(2001)规定了三甲胺点源和非点源的浓度限值。我国台湾地区仅给出了三甲胺一个浓度限制值，标准限值详见表 2-3。

国外相关组织从职业卫生安全角度给出了三甲胺的限制浓度。美国政府工业卫生师协会(American Conference of Government Industrial Hygienists，ACGIH)、美国国立职业安全与卫生研究所(NIOSH-National Institute for Occupational Safety and Health)和美国职业安全与健康管理局(OSHA-Occupational Safety&Health Administration)颁布了三甲胺时间加权均值和短时间接触容许浓度值，但未发布立即威胁生命和健康浓度值(IDLH)，详见表 2-4。其中，各种限阈值(TLVs-Threshold Limit Values)的制定依据是上呼吸道刺激。美国联邦咨询委员会(NAC-National Advisory Committee)给出了更为详细的甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺和二乙胺的急性暴露水平浓度值，见表 2-5 至表 2-8。前苏联规定了工作区空气中三甲胺极限允许浓度为 5 mg/m^3。我国《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2-2007)中我国《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ2.1-2007)中颁布了甲胺、二甲胺和乙胺的最高容许浓度、时间加权平均容许浓度以及短时间接触容许浓度具体见表 2-9，未给出三甲胺、二乙胺和三乙胺的限制值。美国政府工业卫生师协会(AGGIH)。颁布工作场所挥发性脂肪胺阈限值名单，

阈限值(TLVs)主要包括时间加权平均浓度(TWA)和短时间接触限值(STEL)。表 2-10 列出工作场所甲胺、二甲胺、乙胺等 6 种挥发性脂肪胺的加权平均浓度(TWA)和短时间接触限值(STEL)以及制定依据。

表 2-3　国外恶臭污染物监测三甲胺排放标准厂界限值一览表

国家和地区名称	标准限值(mg/m^3)	
	非工业区	工业区
日本	0.005~0.07	
韩国	0.005	0.02
加利福尼亚州(美国)	0.02 ppm(点源、面源、体源)	
台湾	0.05	

表 2-4　三甲胺允许暴露极限值

允许暴露极限(PEL)	限值标准
美国政府工业卫生师协会(ACGIH)	TWA: 5 ppm (12 mg/m^3) STEL: 15 ppm (36 mg/m^3)
美国职业安全与卫生研究所(NIOSH)	TWA: 10 ppm (24 mg/m^3) STEL: 15 ppm (36 mg/m^3)
美国职业安全与健康管理局(OSHA)	TWA :10 ppm (24 mg/m^3) STEL: 15 ppm (36 mg/m^3)

注：STEL: Short-Term Exposure Limit, TWA: Time-Weighted Average.

表 2-5　甲胺急性暴露水平浓度值

分类	暴露时间				
	10 分钟	30 分钟	1 小时	4 小时	8 小时
AGEL-1 （无损害）	15 ppm (19 mg/m^3)	15 ppm (19 mg/m^3)	15 ppm (19 mg/m^3)	15 ppm (19 mg/m^3)	15 ppm (19 mg/m^3)
AGEL-2 （有损害）	160 pm (200 mg/m^3)	92 ppm (120 mg/m^3)	64 ppm (80 mg/m^3)	31 ppm (39 mg/m^3)	21 ppm (27mg/m^3)
AGEL-3 （致命）	910 ppm (1200 mg/m^3)	510 ppm (650 mg/m^3)	350 ppm (440 mg/m^3)	170 ppm (220 mg/m^3)	110 ppm (140 mg/m^3)

表 2-6　二甲胺急性暴露水平浓度值

分类	暴露时间				
	10 分钟	30 分钟	1 小时	4 小时	8 小时
AGEL-1 （无损害）	10 ppm (18 mg/m^3)	10 ppm (18 mg/m^3)	10 ppm (18 mg/m^3)	10 ppm (18 mg/m^3)	10 ppm (18 mg/m^3)
AGEL-2 （有损害）	130 pm (240 mg/m^3)	85 ppm (160 mg/m^3)	66 ppm (120 mg/m^3)	40 ppm (74 mg/m^3)	32 ppm (59 mg/m^3)
AGEL-3 （致命）	480 ppm (880 mg/m^3)	320 ppm (590 mg/m^3)	250 ppm (460 mg/m^3)	150 ppm (280 mg/m^3)	120 ppm (220 mg/m^3)

表 2-7　三甲胺急性暴露水平浓度值

分类	暴露时间				
	10 分钟	30 分钟	1 小时	4 小时	8 小时
AGEL-1 （无损害）	8.0 ppm (19 mg/m^3)	8.0 ppm (19 mg/m^3)	8.0 ppm (19 mg/m^3)	8.0 ppm (19 mg/m^3)	8.0 ppm (19 mg/m^3)
AGEL-2 （有损害）	240 pm (580 mg/m^3)	150 ppm (360 mg/m^3)	120 ppm (290 mg/m^3)	67 ppm (160 mg/m^3)	51 ppm (120 mg/m^3)
AGEL-3 （致命）	750 ppm (1800 mg/m^3)	490 ppm (1200 mg/m^3)	380 ppm (920 mg/m^3)	220 ppm (530 mg/m^3)	170 ppm (410 mg/m^3)

表 2-8　乙胺急性暴露水平浓度值

分类	暴露时间				
	10 分钟	30 分钟	1 小时	4 小时	8 小时
AGEL-1 （无损害）	7.5 ppm (14 mg/m^3)	7.5 ppm (14 mg/m^3)	7.5 ppm (14 mg/m^3)	7.5 ppm (14 mg/m^3)	7.5 ppm (14 mg/m^3)
AGEL-2 （有损害）	150 pm (280 mg/m^3)	76 ppm (140 mg/m^3)	49 ppm (90 mg/m^3)	22 ppm (40 mg/m^3)	14 ppm (26 mg/m^3)
AGEL-3 （致命）	810 ppm (1500 mg/m^3)	420 ppm (770 mg/m^3)	270 ppm (500 mg/m^3)	120 ppm (220 mg/m^3)	76 ppm (140 mg/m^3)

注：AEGLs - Acute Exposure Guideline Levels.

表 2-9 工作场所空气中挥发性有机脂肪胺容许浓度

挥发性脂肪胺	OEL(mg/m^3)			备注
	MAC	PC-TWA	PC-STEC	
甲胺	--	5	10	皮
二甲胺	--	5	10	--
乙胺	--	9	18	皮

注：OELs：职业接触限值；MAC ：最高容许浓度；PC-TWA：时间加权平均容许浓度； PC-STEC：短时间接触容许浓度。

表 2-10 挥发性脂肪胺允许暴露极限值

挥发性脂肪胺	TWA	STEL	制定依据
甲胺	5 ppm	15 ppm	眼、皮肤和上呼吸道刺激
二甲胺	5 ppm	15 ppm	上呼吸道刺激；胃肠道损害
三甲胺	5 ppm	15 ppm	上呼吸道刺激
乙胺	5 ppm	15 ppm	眼和皮肤刺激；眼损害
二乙胺	5 ppm	15 ppm	上呼吸道和眼刺激
三乙胺	1 ppm	3 ppm	视觉损害

注：TWA：时间加权平均浓度；STEL：短时间接触限值。

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

2.3.1 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

在《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)中列出的三甲胺的测定方法为《空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法》(GB/T 14676-93)。该方法采用涂渍草酸的玻璃微珠作为吸附剂，装填在采样管中，用于采集排气筒和厂界大气中的三甲胺。通过向采样管中注入饱和氢氧化钠溶液并通入氮气，使采集的三甲胺游离成气态，进入经真空处理的 100 ml 解析瓶中，取瓶内 1~2 ml 气体直接注入气相色谱仪，FID 检测。以上标准存在的主要问题有：

（1）涂附草酸的玻璃微珠吸附管需人工填制，重现性差，难以保证实验精度；

（2）样品从吸附管解析至 100 ml 解析瓶中，再取瓶内 1~2 ml 气体注入气相色谱分析的过程中，采集的样品相当于被氮气稀释，降低了方法灵敏度。而且，对于向采样管中注入饱和氢氧化钠溶液和通入氮气的解析过程，缺少具体的质控要求，难以保证将采集的三甲胺全部游离成气态；

（3）采用三甲胺溶液作为标准物质，准确浓度需通过标定得出。配制方法复杂，且储备液保存时间较短。

总体而言，现行方法从样品采集到解析的过程冗长、操作步骤繁琐，手工操作过程过多，方法精密度低、灵敏度不高，亟需采用自动化程度高、重现性好、灵敏度高的前处理及监测方法作为三甲胺排放企业的厂界空气及排气筒废气的监测方法。

2.3.2 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

对于固定污染源废气中挥发性脂肪胺的监测方法和仪器的研究主要集中在样品的采集、前处理和分析 3 个部分。挥发性脂肪胺呈碱性（pKa=9.80）。因此，一般采用酸性介质采集挥发性脂肪胺气体。弱酸吸收液、冲击式吸收瓶吸收是经典的碱性气态污染物质的采集方法。而涂附草酸的玻璃微珠吸附管吸收效率也较高，但受制于目前尚无商品化的吸附柱，需分析人员自行填装，势必大大增加了工作量；且手工填制，也难以保证装填精度。

在酸性介质中采集的挥发性脂肪胺呈离子状态。若采用气相色谱法测定时，采集后的样品需加碱液处理，让挥发性脂肪胺呈气态从而进入气相色谱仪进行分析。目前，顶空作为液体样品中挥发性有机物的前处理方法已被广泛使用。该方法简单、重现性好，相比于吹扫捕集方法，顶空方法在处理极性较强的挥发性有机污染物方面具有很强的优势。而且我国大多数环境监测部门现在已配备了顶空进样器。

随着色谱技术的进步，色谱柱种类增加很多，选择范围得以扩大，色谱柱处理技术也在不断变化。甲胺、二甲胺、三甲胺及乙胺等脂肪胺类物质种类较多，性质接近，彼此之间较难分离；脂肪胺又属于有机碱性物质，极性较强，一般须采用碱改性的色谱柱分析。色谱柱的碱性处理方面以前一般是在固定液中添加一定比例的氢氧化钾，现在在固定液上浸渍大分子胺类物质等新方法也不断涌现。

在分析仪器方面，挥发性脂肪胺一般采用气相色谱氢火焰离子化检测器分析。氢火焰离子化检测器性质稳定，维护及使用成本极低，是气相色谱技术中最为常用的检测器。对于甲胺、二甲胺、三甲胺及乙胺等脂肪胺物质而言，其极低的嗅阈值一直是环境监测的难点，采用更为灵敏的选择性检测器十分重要。对于脂肪胺等含氮化合物而言，氮磷检测器则更为灵敏。目前，在环境监测领域氢火焰离子化检测器和氮磷检测器均属常见检测器，仪器已较为普及。

2.4 环境保护工作的现实需要

挥发性脂肪胺属于恶臭污染物。随着我国城市化水平的提升，城市面积不断变大，许多

城市周边的区域功能已发生变化。随着人民群众环保意识的提高，城市周边区域关于恶臭污染物的投诉不断增多。对于恶臭污染物的监测除臭气浓度这个综合性指标外，各类特殊恶臭物质的监测也十分重要，尤其是针对污染纠纷与污染诉讼方面的监测工作。三甲胺在已列入恶臭排放控制的各类污染物中嗅阈值最低的物质，因此，极其需要开发灵敏度高、重现性好的分析方法。另外，《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)、《恶臭污染物环境监测技术规范》(HJ 905-2017)、《环境空气和废气恶臭气体在线监测技术规范》等恶臭污染物相关排放标准与技术规范正在制修订之中，三甲胺监测标准方法的制订也为这些标准及技术规范的制修订与实施工作提供技术支持。

挥发性脂肪胺也属于挥发性有机污染物。近年来，环保部十分重视挥发性有机物的污染防治工作，加强了有关行业排放标准和监测方法标准的制修订工作。与国外相比，我国挥发性有机物的监测工作起步较晚、欠账较多，尤其是针对固定污染源废气的监测工作。由于不同行业排放的复杂性以及固定污染源废气高浓度、高温、高湿的排放特点，进一步增加挥发性有机物的监测难度。目前，我国在固定污染源挥发性有机物的监测方面不仅颁布的标准监测方法较少，而且很多老方法缺乏更新、适用性较差。固定污染源排放的监测难点就在于样品采集和前处理方面。本项目基于挥发性脂肪胺的性质研究建立的溶液吸收加顶空进样的样品前处理方式，并可用于其他具有水溶性的挥发性有机污染物的监测，对于完善我国固定污染源挥发性有机污染物的监测方法体系是一个有益的补充。

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标准分析方法研究

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，置于液氧的冷阱中解析，冷阱中填装了与分析色谱柱固定相相同吸附填料，吸附剂为白色硅藻土并涂渍 15%二聚丙三醇、15%四乙基五胺和 2%氢氧化钾。通氮气加热解析吸附管，将三甲胺带入气相色谱分析，用氢火焰离子化检测器检测。采样体积为 50 L。标准品是采用三甲胺水溶液，三甲胺的准确浓度用 0.1 mol/L 盐酸滴定计算得出。

到目前为止，尚未查到 EPA、ISO、欧盟等有关固定污染源废气中挥发性脂肪胺的环境标准分析方法。美国 OSHA（职业安全与卫生条例管理局）PV2060 方法，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 1mol/L 氢氧化钠/甲醇溶液(1:4)，样品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。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^3)。具体内容见表 3-1。

表 3-1　国外相关标准分析方法汇总

标准名称	采样及样品处理方法	分析方法	目标物	检出限
日本恶臭防止法-三甲胺测定方法	0.051mol/L 硫酸吸收，在吸收液中添加氢氧化钾，冷阱吸附，加热解析	GC-FID	三甲胺	—
美国 OSHA PV2060	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	GC-FID	三甲胺、三乙胺	三甲胺 0.08ppm(0.2 mg/m^3) 三乙胺 0.04ppm(0.2 mg/m^3)

3.2 国内相关标准分析方法研究

《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》(GB/T 14676-93)采用涂渍草酸的玻璃微珠作为吸附剂，装填在采样管中，用于采集排气筒和厂界大气中的三甲胺。通过向采样管中注入饱和氢氧化钠溶液并通入氮气，使采集的三甲胺游离成气态，进入经真空处理的 100 ml 解析瓶中，取瓶内 1~2 ml 气体直接注入气相色谱仪，FID 检测。另外，辽宁省环境监测中心站 2008 年 5 月承担了《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》(GB/T 14676-93)标准的修订任务。与原标准相比，此修订稿仅对样品解析过程进行了略微改动，将负压抽吸变为正压操作，其余操作步骤均未改变。

《工作场所空气中有毒物质测定脂肪族胺类化合物》(GBZ/T 160.69–2004)标准中测定的目标物为三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、正丁胺和环己胺。该方法用硅胶吸附管采样，加入 2.0 ml 硫酸溶剂超声解吸，离心分离，取 0.5 ml 上清液于试管中，加 0.5 ml 氢氧化钠溶液，进液体样品，经色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器检测。其中，三甲胺、二乙胺和三乙胺用 2 m×4 mm KOH: Chromosorb102 DMCS=5:100 玻璃色谱柱分离；乙胺乙二胺和环己胺用 2 m×4 mm 聚乙二醇 20M: Chromosorb103 =4:1:100 玻璃色谱柱分离；三甲胺的最低检出浓度为 1.7 mg/m^3、乙胺的最低检出浓度为 1.3 mg/m^3、二乙胺的最低检出浓度为 1.0 mg/m^3 和三乙胺的最低检出浓度为 0.16 mg/m^3。

鉴于三甲胺的生物特性，我国新近颁布了食品安全国家标准《食品中三甲胺的测定》(GB 5009.179-2016)。该方法用 5%三氯乙酸溶液提取样品，提取液置于密封的顶空瓶中，在碱液作用下将三甲胺盐酸盐转化为三甲胺，在 40℃经过 40 min 的平衡，三甲胺在气液两相中达到动态的平衡，吸取顶空瓶内气体注入气相色谱-质谱联用仪或气相色谱-氢火焰离子化检测器进行检测，方法的检出限为 1.5 mg/kg。

具体内容见表 3-2。

表 3-2　国内相关标准分析方法汇总

标准名称	采样及样品处理方法	分析方法	目标物	检出限
《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》(GB/T 14676-93)	涂渍草酸的玻璃微珠作为吸附剂，碱液氮气解析。	GC-FID	三甲胺	2.5×10^{-3} mg/m^3
《工作场所空气中有毒物质测定脂肪族胺类化合物》(GBZ/T 160.69–2004)	硅胶作为吸附剂，硫酸超声解析，加氢氧化钠碱化，进液体样品。	GC-FID	三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、正丁胺、环己胺	三甲胺：1.7 mg/m^3 乙胺：1.3 mg/m^3 二乙胺：1.0 mg/m^3 三乙胺：0.16 mg/m^3
《食品中三甲胺的测定》(GB5009.179-2016)	酸液提取，加氢氧化钠碱化，顶空富集。	GC-FID/ GC-MS	三甲胺	1.5 mg/kg

3.3 国内外相关文献研究

三甲胺是水产品鲜度的一个重要指标，用于评价海产品的新鲜度。在医学领域，三甲胺还用于判断人体代谢水平，在肾脏器质性病变的患者体液中，二甲胺和三甲胺含量明显上升。因此，同时检测三甲胺、二甲胺及其相关物质氧化三甲胺一直是食品和医学领域的研究内容。过去几十年随着对胺类物质对大气环境影响认识的不断深入以及其潜在的健康风险，对于胺类物质的研究在环境科学领域逐渐成为研究重点。在我国，近年来随着城市化进程的加快，恶臭污染投诉逐年增多，胺类物质特别是嗅阈值极低的三甲胺也成为环境监测领域的重点和难点。因此，对于三甲胺的监测分析方法国内外均进行了大量研究。样品采集方式有吸收液吸收、吸附管吸附、Tedlar 采气袋采集等，前处理手段包括直接解析进样、顶空进样、衍生后进样、固相萃取及固相微萃取等，分析仪器主要为气相色谱仪、离子色谱仪、液相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-质谱联用仪、质子转移-飞行时间质谱等。具体分析方法原理和特点比较见表 3-3。

表 3-3　环境介质中挥发性脂肪胺相关分析方法的研究及应用

序号	监测项目	样品	原理	分析仪器	方法检出限	作者
1	甲胺、二甲胺	空气	盐酸吸收液采样，碱溶液中和后顶空进气相色谱	GC-FID/ CPVolamine	0.55 mg/m^3，采样体积 15L	易娟等
2	二甲胺	空气	二甲胺与氯化铜及二硫化碳的显色反应，比色法	分光光度计	0.007 mg/m^3，采样体积 30L	张勇等
3	甲胺、二甲胺、三甲胺	空气	外标法直接进样，GC-FID 检测	GC-FID/DB-1 柱	17-29 ng/L	毛莹
4	甲胺、二甲胺、三甲胺	空气	硫酸多孔玻板吸收管采样，阳离子交换柱分离，离子色谱分析	抑制型电导检测 /DionexIonPanCS 柱	0.004~0.016 mg/m^3	杨梦迪等
5	三甲胺	空气	酸性滤膜采样，加氢氧化钾处理后 SPME 富集，GC-FID 检测	GC-FID/ Carbowax Amine 柱	2.5 mg/m^3，采样体积 16L	Yeh-Chung Chien 等
6	三甲胺	空气	水吸收，直接/顶空富集进样，毛细管分离，GC-FID 检测	GC-FID/ PEG 20M 柱	0.01 mg/m^3(直接进样)/0.02 mg/m^3 (顶空)	冯忆,等
7	三甲胺	空气	Telar 袋子采集样品，SPME 富集，GC-FID 检测	GC-FID/ CP-WAX 52CB 柱	—	Ki-Hyun Kim,等
8	甲胺、二甲胺、三甲胺	空气	水吸收，直接/顶空富集进样，毛细管分离，GC-FID/NPD 检测	GC-FID/GC-NPD PEG 20M 柱	FID 0.1 mg/L / NPD 0.025 mg/L	朱仁康,等
9	三甲胺	空气	碳酸氢钠溶液吸收，同次氯酸钠作用生成氯代衍生物。氯代衍生物氧化碘化钾而析出碘，与淀粉作用存在，比色定量。	分光光度计/检测波长 570 nm	0.012 mg/m^3，采样体 20 L。8 种脂肪胺浓度以三甲胺计	谢英谟,等

10	三甲胺	空气	固相吸附采集样品，热解吸后进GC-TOF 检测	GC-TOF/ CP-WAX 柱	50 pg	Yong-Hyun Kim,等
11	三甲胺	水和空气	固相微萃取，衍生，LC-FLD 检测	LC-FLD/ RP18 柱	0.25 μg/ml /12 mg/m^3	C. Chafer-Pericas,等
12	三甲胺	颗粒物	特佛龙滤膜采集气体中的颗粒物样品，纯水超声浸提过滤，IC-CD 检测	IC-CD/ Metrosep C2 250 柱	76 μg/L	Mark E. Erupe, 等
13	三甲胺	水溶液	直接进样，IC-CD/IC-MS 检测	IC-CD /IC-MS CS18 柱	9.3 μg/L (CD)/ 0.75 μg/L(MS)	Carry Hermans,等
14	三甲胺	空气	硫酸溶液吸收，IC-CD 检测	IC-CD / Metrosep C2 250 柱	0.0160 mg/m^3，采样体积 15 L	杨梦迪,等
15	三甲胺	空气	罐采样预浓缩气质联用法	GC-MS/vf-5ms	0.005 mg/m^3	黄旭峰
16	乙胺	空气	顶空进样气相色谱分析	GC-FID/ Rtx-35	2.12 ug/ml	马先慧等
17	三乙胺	水溶液	强碱性水样顶空-气相色谱分析	GC-FID/ DB-Wax	0.50 mg/L	赵延飞等
18	三乙胺	空气	碱性硅胶管采样，硫酸溶液解吸，气相色谱分析	GC-FID/ SPB-1	0.07 mg/m^3，采样体积 7.5 L	赵苏云等
19	三乙胺	空气	盐酸吸收液采样，直接进样气相色谱分析	GC-FID	0.002 mg/m^3	严道清

3.4 与本标准方法的关系

目前，国内外无挥发性脂肪胺相关标准分析方法，仅有三甲胺的标准分析方法且均为气相色谱法。其中，GB/T 14676-93 为涂渍草酸的玻璃微珠吸附填充柱 GC-FID 测定，该方法存在操作较繁琐，重现性差，柱效低等问题。GBZ/T 160.69–2004 为硅胶吸附采样，硫酸超声解析后加氢氧化钠碱化进液体样，填充柱气相色谱法测定。该方法存在硅胶吸附剂的吸附效率受水分影响较大、操作较繁琐、重现性差、且柱效低、方法检出限偏高等问题。日本恶

臭防止法中三甲胺的测定方法中采样方式适合于固定污染源废气样品采集；但在样品前处理环节步骤较多，且需使用液氧制冷剂、可操作性不强。美国 OSHA PV2060 采用涂渍 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，但方法检出限高于三甲胺厂界限值，无法满足三甲胺排放监管需求。在相关文献调研方面，研究方法主要针对环境空气中的挥发性脂肪胺的监测，未能涉及固定污染源有组织排放废气中挥发性脂肪胺的测试。在样品前处理方面，文献中气相色谱法经常配套使用顶空处理技术。

本标准方法的制定主要根据是挥发性脂肪胺的理化性质，在样品采集环节参考日本恶臭防止法中三甲胺的测定中用稀酸吸收采样方法，样品前处理采用目前已被广泛使用顶空处理方法，仪器分析上，选择使用对于含氮化合物响应极高的氮磷检测器，力求建立灵敏度高、重现性好，操作简单、快速，且适合于全国推广使用的分析方法，满足固定污染源有组织和无组织监测需求。同时，选择使用氮磷检测器的目的也是使建立的分析方法的检出限能够达到或低于三甲胺嗅阈值水平以及甲胺、二甲胺及三甲胺上海地标排放限值的要求，以满足环境监测的各种需求。无组织排放监控点样品的布点、采样时间和频率按照 HJ/T 55 执行；有组织排放废气样品布点按照 GB/T 16157 中 9.1 执行、采样时间和频率按照 HJ/T 397 中有关要求执行。

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

本标准制订时参考国内外标准及文献的方法技术，兼顾国内检测实验室现有检测能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广，且符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求。保证所编制的方法检出限和测定范围能满足相关环境保护标准和环境保护工作的要求，方法准确可靠，能满足各项评价指标的要求，经过验证确保方法的准确可靠。

（1）建立的标准分析方法能够满足各项评价指标的要求；

（2）建立的标准分析方法的准确度、精密度和灵敏度达到国外同类方法的同等水平；

（3）建立的标准分析方法符合我国目前检测仪器设备和试剂、材料的供应条件；

（4）建立的标准分析方法符合环境监测行业人员的技术水平，能被国内主要的环境分析实验室所使用并达到所规定的要求；

（5）建立的标准分析方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制订的适用范围和主要技术内容

4.2.1 标准制订的适用范围

本标准适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的测定。满足《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)、《医疗废物焚烧环境卫生标准》(GB/T 18773-2008)、《天津市恶臭污染物排放标准》(DB 12/-059-95)、《上海市恶臭（异味）污染物排放标准》(DB 31/1025-2016)等排放标准限值的测定要求。

4.2.2 标准的主要技术内容

（1）基本技术路线的确定

本方法基于挥发性脂肪胺的碱性特性，研究可通过弱酸吸收液吸收，形成离子状态的胺盐。将吸收液转移至装有盐析剂的顶空瓶内，加碱液密封处理，使离子状态的挥发性脂肪胺转变成气态的挥发性脂肪胺。在一定的温度条件下，样品中挥发性脂肪胺向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性脂肪胺经气相色谱柱分离，用氮磷检测器进行检测。

本标准的主要技术内容包括对样品采集和保存条件的研究、样品前处理参数的优化、仪器测定条件的选择，方法的准确度、精密度和检出限等特性的验证。主要的技术难点在于样品的有效采集及仪器分析条件的选择。

（2）样品采集技术

对于固定污染源有组织排放源监测，采集有代表性废气样品最为关键。废气监测常常伴随着高温、高湿以及颗粒物的干扰排放环境，而且废气排放浓度变化较大，往往与生产负荷紧密相联，因此，这就要求选择的采样方法实用性要强。本标准在样品采集技术方面参考日本恶臭防止法中三甲胺的测定方法和国内外较为成熟的稀酸吸收采集方法，对吸收液酸的种类、酸度、流量大小、采样体积、采样时间、采样枪加热等方面逐项进行了研究。根据实验结论，采用的0.12 mol/L的盐酸吸收液具有较好的吸收效能。

（3）样品保存条件研究

挥发性脂肪胺在酸性吸收液内迅速离子化，因而能够稳定保存。实验结果表明，4℃避光密封保存条件下，三甲胺样品稳定性很好，至少可以稳定保存7天。

（4）样品前处理方法研究

采用在酸性吸收液样品中添加碱液的方式，使离子化的挥发性脂肪胺重新转变成气态挥发性脂肪胺，通过在顶空进样器中加热，被氮气带出。碱液的使用量以及各项顶空参数，如

加热温度、加热时间、盐析剂的使用等都需进行实验研究。

（5）上机测试技术

气相色谱的定性分析完全取决于分析物质的保留时间，目标物质与干扰物质完全分离是确保测定准确的关键环节。本标准从色谱柱选择、柱流量、柱温等方面进行考察，确保得到最优色谱条件。

气相色谱是现行国标中较为常见的一种测试技术，其具有分离效率高、选择性及稳定性好等特点。另外，本标准采用的氮磷检测器为通用的气相色谱检测器。鉴于目前国内对气相色谱以及顶空进样器的普及，结合国外众多相关的研究，气相色谱结合顶空进样器测定固定污染源有组织和无组织排放废气中的挥发性脂肪胺的方法在理论上和实际操作上都是具有可行性的。

4.3 标准制订的技术路线

本标准制订时在国内外文献调研基础上，然后将通过一系列实验建立完善样品采集和保存方法、分析条件，考察化合物的干扰情况、完成方法性能指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，保证方法标准的科学性、规范性和可操作性，技术路线见图4-1。

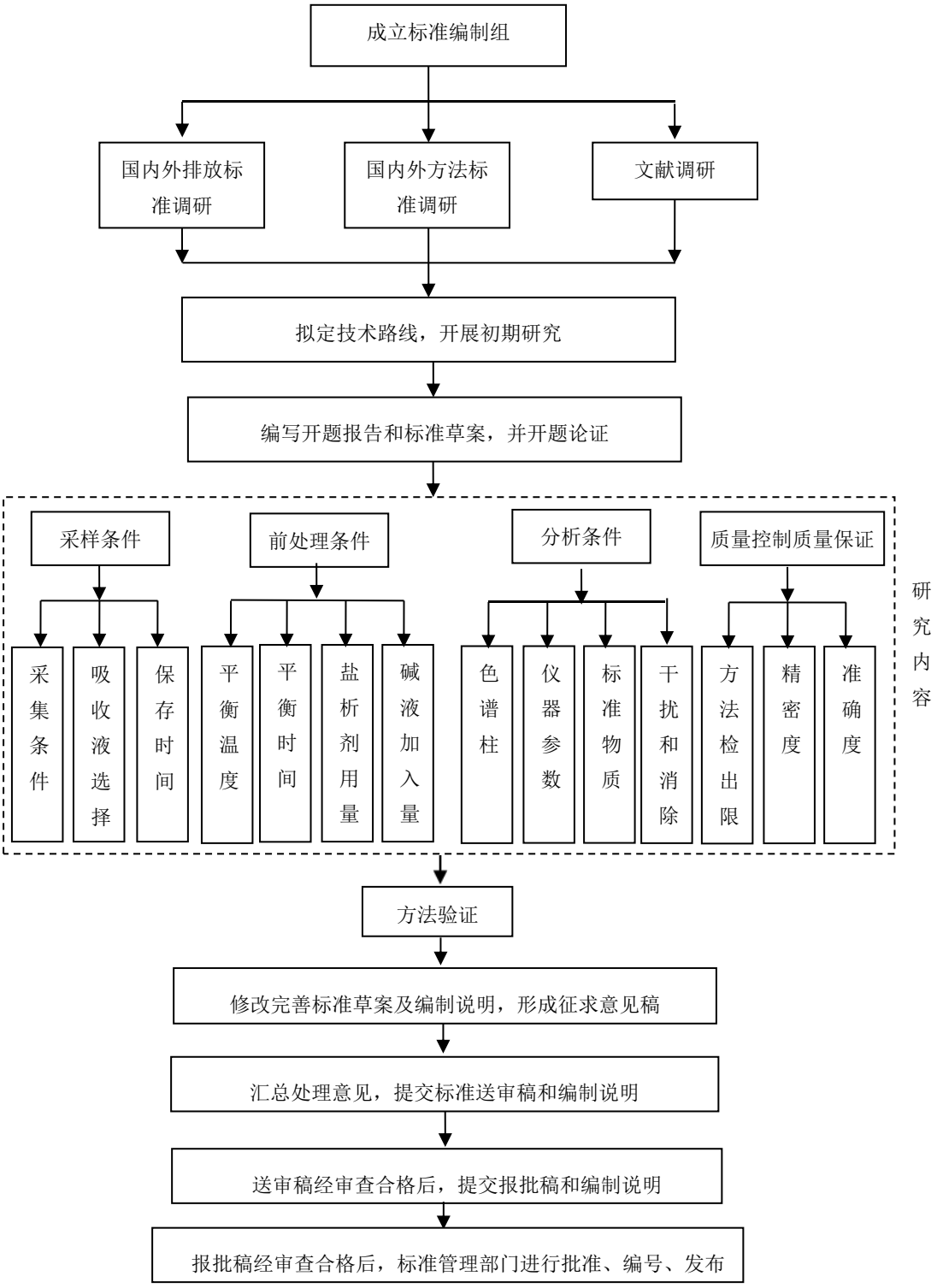

成立标准编制组
国内外排放标准调研
国内外方法标准调研
文献调研
拟定技术路线，开展初期研究
编写开题报告和标准草案，并开题论证
采样条件
前处理条件
分析条件
质量控制质量保证
研究内容
采集条件
吸收液选择
保存时间
平衡温度
平衡时间
盐析剂用量
碱液加入量
色谱柱
仪器参数
标准物质
干扰和消除
方法检出限
精密度
准确度
方法验证
修改完善标准草案及编制说明，形成征求意见稿
汇总处理意见，提交标准送审稿和编制说明
送审稿经审查合格后，提交报批稿和编制说明
报批稿经审查合格后，标准管理部门进行批准、编号、发布

图4-1　技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中挥发性脂肪胺的测定。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为20 L(标准状况)，定容体积为10.0 ml时，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及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、0.02 mg/m^3、0.005 mg/m^{3}和0.0008 mg/m^3，测定下限分别为0.4 mg/m^3、0.16 mg/m^3、0.004 mg/m^3、0.1 mg/m^3、0.020 mg/m^{3}和0.0032 mg/m^3。可以满足无组织排放监控点空气中二甲胺和三甲胺检测的需求。增大采样体积后甲胺也能满足上海地标DB311025-2016非工业区对甲胺排放限值的要求。

对于有组织排放废气，当采样体积为 20 L(标准状况)，定容体积为 50.0 ml 时，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺的方法检出限分别为 0.4 mg/m^3、0.2 mg/m^3、0.004 mg/m^3、0.1 mg/m^3、0.02 mg/m^3 和 0.004 mg/m^3，测定下限分别为 1.6 mg/m^3、0.8 mg/m^3、0.016 mg/m^3、0.4 mg/m^3、0.08 mg/m^3 和 0.016 mg/m^3。可以满足固定污染源有组织排放废气中三甲胺检测的需要。增大采样体积后甲胺和二甲胺也能满足上海地标 DB311025-2016 非工业区对甲胺及二甲胺排放限值的要求。

本方法标准可满足《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)、《医疗废物焚烧环境卫生标准》（GB/T 18773-2008）、《天津市恶臭污染物排放标准》(DB 12/-059-95)、《上海市恶臭（异味）污染物排放标准》(DB 31/1025-2016)等排放标准限值对三甲胺的测定要求。

5.2 方法原理

用稀酸吸收固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的挥发性脂肪胺，将吸收液转移至置于顶空瓶内，处理后密封处理。在一定的温度条件下，样品中挥发性脂肪胺向液上空间挥发，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。

5.3 规范性引用文件

本标准涉及固定污染源有组织排放废气样品和无组织排放监控点空气样品的布点与采集，引用了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)、《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》(GB/T 16157-96)、《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194-2017)、《烟

气采样器技术条件》(HJ/T 47-99)、《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)、《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375-2007)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007)、《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905-2017)。

5.4 试剂和材料

5.4.1 挥发性脂肪胺标准溶液选择

《空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法》(GB/T 14676-93)中采用三甲胺溶液做为标准溶液，要求三甲胺溶液含量不低于 33%。溶液的准确浓度用 0.1 mol/L 盐酸，加 0.1%溴甲酚乙醇溶液和 0.1%甲基红乙醇溶液混合指示剂滴定确定。本标准参考《食品中三甲胺的测定》(GB 5009.179-2016)，挥发性脂肪胺标准品采用甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺盐酸盐配制，纯度要求≥98%。6 种挥发性脂肪胺盐酸盐性质稳定，且目前产品易得、纯度较高。挥发性脂肪胺标准溶液的储备液及使用液均用稀盐酸吸收液配制。

5.4.2 标准溶液保存时间

将用 0.12 mol/L 盐酸溶液配制的三甲胺标准溶液(1.00 mg/L)置于 4℃避光密闭保存，放置不同的时间后，恢复室温进行测定，每次均测定 6 次平行样品。实验结果如表 5-1 所示。

表 5-1 标准溶液稳定性实验结果

分析时间	三甲胺测定值(mg/L)						均值(mg/L)	RSD(%)
	1	2	3	4	5	6		
第 1 天	1.01	1.03	0.98	0.96	1.02	0.99	1.00	2.64
第 5 天	1.02	0.99	1.02	0.97	1.03	0.96	1.00	2.93
第 10 天	0.99	0.98	0.99	1.01	0.98	1.01	0.99	1.38
第 20 天	1.02	1.01	0.96	0.98	0.98	0.98	0.99	2.25
第 30 天	0.98	0.99	0.96	0.97	0.96	0.99	0.98	1.41

由表5-1可知，标准样品在4℃条件下保存30天与保存1天的测试结果无明显差异，其均值范围为1.00 mg/L~0.98 mg/L，RSD%范围为2.93 %~1.38 %。说明4℃避光密闭保存条件下，采用稀盐酸溶液配制的三甲胺标准溶液至少可以稳定保存30天。

5.4.3 吸收液的选择

分别用 0.012 mol/L、0.06 mol/L、0.12 mol/L 3 个浓度盐酸和 0.05 mol/L 硫酸作为吸收液，以 1.0 L/min 的流量吸收 20.3 ppm(53.6 mg/m^3)三甲胺标气 20 L，盐酸和硫酸吸收液的均未发

生穿透，两者的吸收效率相当。考虑到本标准选用的标准物质为三甲胺盐酸盐，因此选用盐酸作为吸收液。同时，考虑到样品以及标准溶液的保存时间以及固定污染源废气排放的不确定性，最终选择酸度较高的 0.12 mol/L 盐酸作为吸收液。

为进一步对比 0.06 mol/L 硫酸溶液和 0.12 mol/L 盐酸溶液对低浓度点测试结果的影响，配制 0.005 mg/L 和 0.020 mg/L 三甲胺样品，分别采用 NPD 和 FID 检测器进行测试（见表 5-2）。测试结果表明，两种吸收液在低浓度点测定值差异不大，因此，0.06 mol/L 硫酸溶液或 0.12 mol/L 盐酸溶液均可做为挥三甲胺的吸收液。

表 5-2 吸收液测定结果比较单位：mg/L

吸收液种类	样品浓度	三甲胺测定值(mg/L)							均值	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
0.06 mol/L 硫酸	0.005	0.0056	0.0051	0.0046	0.0041	0.0061	0.0051	0.0041	0.0050	15.1
	0.020	0.017	0.023	0.024	0.021	0.023	0.022	0.019	0.0213	11.7
0.12 mol/L 盐酸	0.005	0.0045	0.0053	0.0042	0.0048	0.0056	0.0061	0.0042	0.0050	14.8
	0.020	0.021	0.018	0.019	0.023	0.019	0.018	0.023	0.0201	10.9

5.5 仪器和设备

5.5.1 采样装置

（1）大气采样装置

大气采样装置符合《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375-2007)有关要求，流量 0.1 ml/min~1.0 ml/min，精度为 0.1 ml/min。采样前应对大气采样器流量进行校准，校准方法参考《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194-2017)，在现场采样前应检查采样系统的气密性。目前市场上商品化的大气采样仪基本上均能满足上述规范的要求。

（2）烟气采装置

烟气采样装置符合《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157-96）、《烟气采样器技术条件》（HJ/T 47-99）有关要求，流量 0.1 ml/min~2.0 ml/min，精度为 0.1 ml/min。烟气采样枪具备加热和保温功能，温度计精度应不低于 2.5%，最小分度值应不大于 2℃。采样前应对烟气采样器流量进行校准，校准方法参考《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007)。目前市场上商品化的烟气采样仪基本上均能满足上述规范的要求。

有组织排放废气中挥发性脂肪胺采样管采用 GB16157-96 标准中的 b 型采样管，其采样

装置示意图见图 5-1。

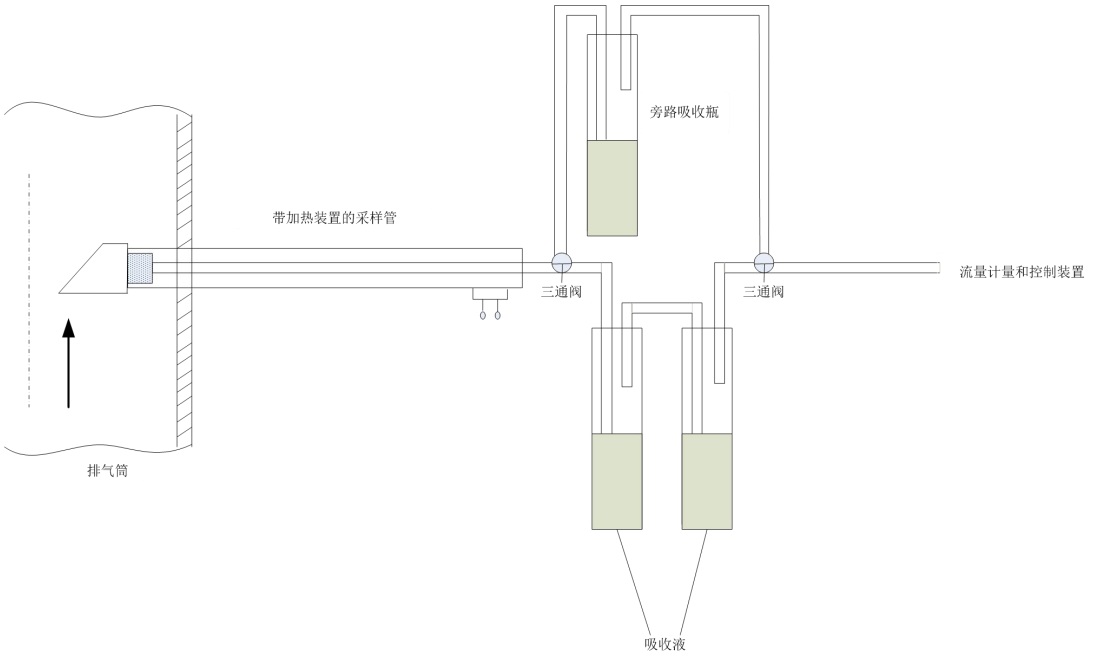


图 5-1　废气样品采样示意图

（3）采样枪

可采用硬质玻璃或氟树脂材质的采样管。现场调查时，发现由于挥发性脂肪胺废气处理一般采用水洗、酸洗以及生物滤塔等处理方式，排放的废气含湿量较高，挥发性脂肪胺会以液滴形式存在。挥发性脂肪胺属于水溶性物质，因此，采样枪在高湿状态下应加热并保持在120℃，避免水汽在吸收瓶之前凝结。从而确保挥发性脂肪胺以气体形式流入吸收液，在酸性吸收液中吸收并离子化而被捕集。

（4）冷却装置

实验测试发现，将烟枪加热到 120℃，以 1.0 L/min 流量采集废气样品 60 min 时，吸收液温度基本不发生变化。因此，吸收瓶不用采用冷却降温装置。

（5）除湿装置

废气样品除湿技术是固定污染源废气采样、监测的难点技术之一。如何高效地去除废气中的水分，又不影响待测目标化合物的测定，是目前污染源监测过程中面临的一个难题。现场调研发现，挥发性脂肪胺废气排放过程中经常伴随大量水分。由于本标准采用的吸收液吸收的采样方法，能够有效地避免了上述问题。因此，本标准不要求采样系统具有除湿装置。

（6）稀释取样技术

稀释取样技术是指使用无目标检测气体的零气稀释样品气，稀释至混合气低露点条件下

取样。目前国内使用较少，其关键部件为稀释探头、低量程分析仪和零气发生装置，成本和运行费用均较高。本标准采用吸收液吸收，且采用串联吸收瓶吸收样品。选用的吸收液吸收容量较大，实验采集 20.3 ppm(53.6 mg/m^3)三甲胺标气，采气 20 L，仍未发生穿透。因此，本标准不考虑在样品采集过程中采用稀释取样技术。

5.5.2 样品前处理方式选择

选择顶空前处理方式之前，用甲胺、二甲胺、三甲胺及乙胺等六种挥发性脂肪胺标气考察了液氮冷冻预浓缩和固体吸附剂吸附-热脱附等常用的挥发性有机物的前处理方法。实验发现，冷冻预浓缩存在除水环节，对六种挥发性脂肪胺的处理效果较差；一般常用的Tenax、活性炭等吸附剂对有机胺类物质吸附性能较差，因此也无法采用吸附-热脱附来处理六种挥发性脂肪胺样品。吹扫捕集和顶空均为处理水样品中挥发性有机物的常用方法。六种挥发性脂肪胺具有水溶性，且水溶液呈碱性，因此，在吹扫捕集的捕集阱内会存在严重残留，且捕集阱内装填的吸附剂种类不同其吸附性能差异也较大。顶空方法对挥发性样品的捕集不存在歧视性，并在处理极性较强的挥发性有机污染物方面具有很强的优势。因此，最终选择顶空作为用稀酸采集后6种挥发性脂肪胺液体样品的前处理方法。

5.5.3 顶空进样器

顶空进样器目前存在两种类型，一种是以压力平衡为进样方式的顶空进样器，另一种是以定量环为进样方式的顶空进样器。在选择以定量环为进样方式的顶空进样器时，需注意顶空进样器与气相色谱仪时连接气路管线。应使整个连接管线一直处于加热及保温的状态，确保全程无冷点，亦即连接管线无暴露在空气中的部分。实验发现，若连接管线存在冷点，挥发性脂肪胺会在连接管线内壁产生吸附，不仅降低方法灵敏度，而且会严重影响测定。

5.5.4 气相色谱仪

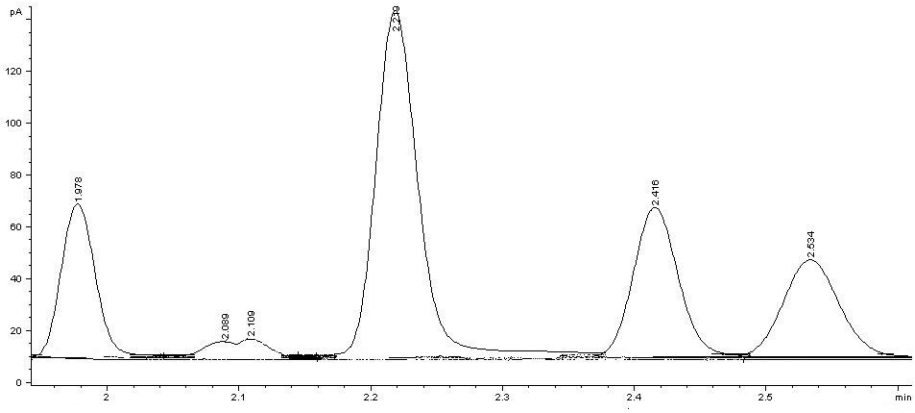
气相色谱仪属于环境监测领域常用分析设备，在有机物的检测方面应用较广。氮磷检测器对于含氮化合物有选择性响应，灵敏度很高，也属于气相色谱的常用检测器之一。

5.5.5 色谱柱

由于气相色谱法定性的依据就是物质的保留时间，选择分离效果好、性质稳定的色谱柱至为关键。甲胺、二甲胺、三甲胺及乙胺等脂肪胺类物质种类较多、性质接近，如二甲胺、三甲胺和乙胺的沸点分别为 7℃、3℃和 16.6℃，而且结构和极性也非常相似，造成了彼此之间较难分离。因此，色谱柱的选择是本标准建立的重点和难点内容。

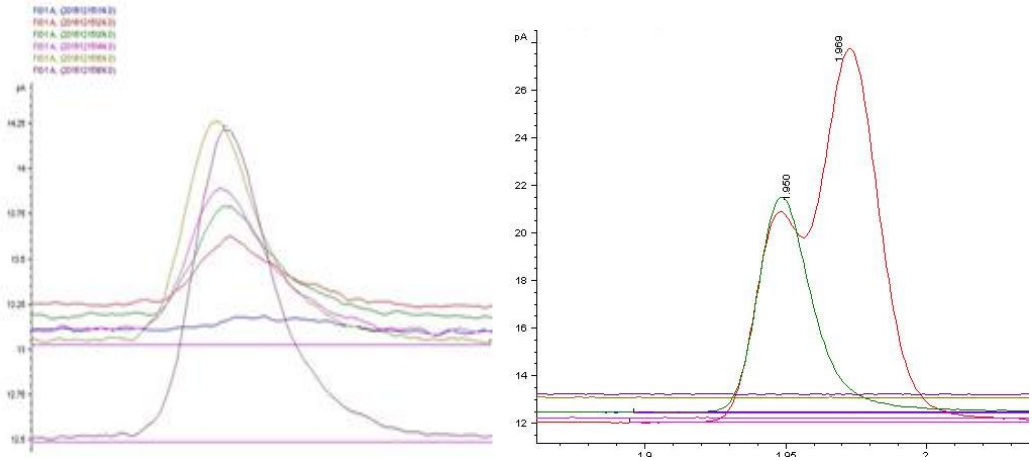
选取了甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺 6 种脂肪胺作为研究组分，重点考察 6 种组分的分离情况。实验比较了 DB-1(60 m×0.32 mm×1.0 μm)、DB-624 (60 m×0.32 mm×1.4 μm)、CP-Volamine (30 m×0.32 mm)、CP-WAX (30 m×0.32 mm×1.0 μm)、CP-WAX 52CB (30 m×0.32 mm×1.0 μm)、PoraPLOT Amine (30 m×0.32 mm)等色谱柱的分离效果。DB-1 和 DB-624 分别属于非极性和中等极性的色谱柱，厚液膜(一般指液膜厚度不小于 1.0 μm)的 DB-1 和 DB-624 柱是挥发性有机物分析的最为常用的色谱柱，但两者均未经过碱化处理，实验发现有机胺类物质在这两种类型的柱子上拖尾非常严重，无法得到正常的色谱峰形。CP-Volamine 属于碱性非极性柱、CP-WAX 属于强极性柱、CP-WAX 52CB 属于中等极柱、PoraPLOT Amine 属于碱改性的吸附柱，这几种柱子都是分离有机胺类物质常用的色谱柱。实验发现，CP-WAX 52CB 分离效果较差，多数组分无法完全分离。在 CP-WAX 柱上 6 种组分出峰很快，见图 5-2，且虽然甲胺和二甲胺分离效果不好，但三甲胺出峰最快、能够与其他组分分离。但进一步实验发现，高浓度的氨会在 FID 上产生响应(见图 5-3 a)，当氨浓度大于 50 mg/L 时，若采用 CP-WAX 色谱柱，会对三甲胺的定量测定产生干扰(见图 5-3 b)。在 PoraPLOT Amine 柱 6 种脂肪胺能够得到有效分离，但 PoraPLOT Amine 柱属于吸附柱，实验过程中发现，色谱柱固定相存在脱落现象，若用 NPD 检测器必须使用捕集肼，且随着固定相的脱落柱流量会发生变化。

因此，根据实验结果最终选取了 CP-Volamine 柱作为色谱分离柱。在 CP-Volamine 柱上，不仅 6 种脂肪胺能够得到有效分离(见图 5-4)，且色谱柱性质稳定、重现性很好。



1.979 min-三甲胺；2.089 min-甲胺；2.109 min-二甲胺；2.219 min-乙胺；2.416 min-二乙胺；2.534 min-三乙胺。

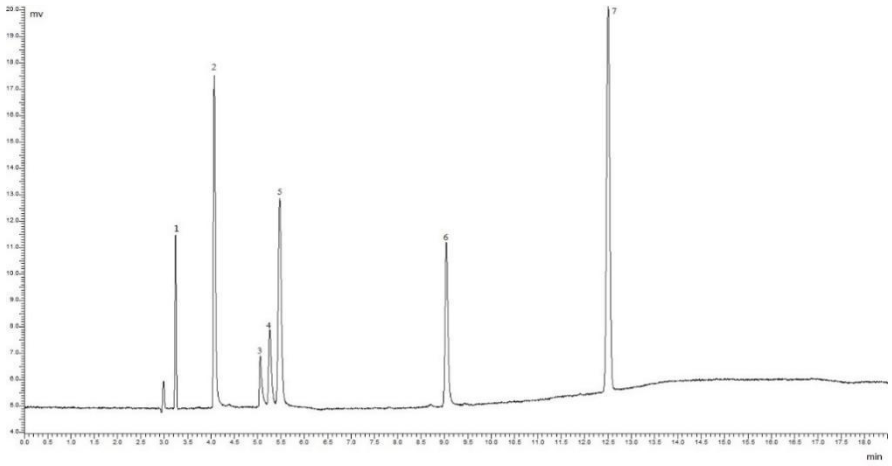
图 5-2　CP-WAX 色谱柱分离效果



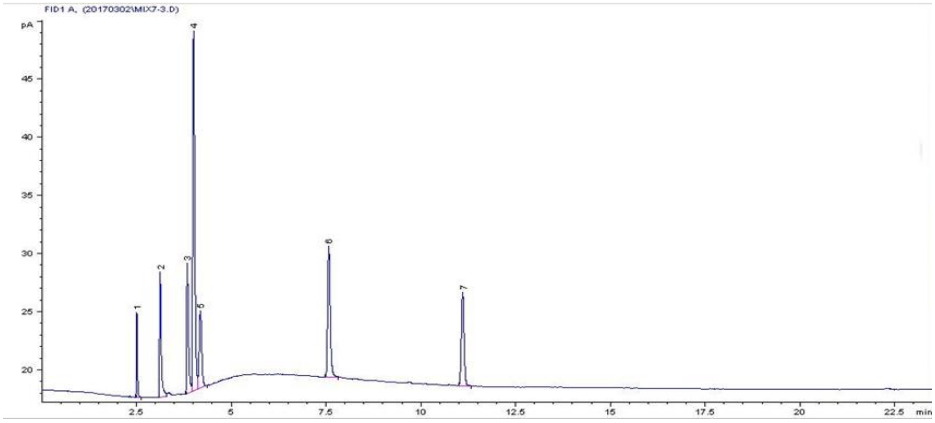
(a) (b)

注：(a)-不同浓度的氨在 FID 的响应；(b)-高浓度氨与三甲胺的分离，1.950 min-氨，1.969 min-三甲胺。

图 5-3 氨在 CP-WAX 色谱柱上对三甲胺测定的干扰实验



(a)



(b)

注：1—氨；2—甲胺；3—二甲胺；4—乙胺；5—三甲胺；6—二乙胺；7—三乙胺。(a)-NPD；(b)-FID。

图 5-4　CP-Volamine 色谱柱分离效果

5.6 样品

5.6.1 样品的采集

（1）采样条件实验研究

采用从大连大特气体有限公司购买三甲胺标准气体（10.2 ppm），通过动态稀释仪将标准气体配制成不同浓度的气体样品。采用青岛崂山应用技术研究所 2035 型空气/废气颗粒物综合采样仪和 3072 型智能双路烟气采样仪采集样品，流量范围分别为 0.2 L/min ~1.0 L/min 和 0.5 L/min ~2.0 L/min，以一定流量吸取不同体积的三甲胺标准气体。分别对采样瓶、吸收液种类和采样流量的选择进行实验。

1）采样瓶选择

将配好的 0.102 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋中，分别用串联 2 支气泡式和多孔玻板式吸收瓶各自盛装 10 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，以 0.5 L/min 流量吸取 20 L 三甲胺标准气体，实验结果见表 5-3。结果表明，多孔玻板式吸收瓶吸收效率与气泡式吸收瓶吸收效率接近，考虑到多孔玻板式吸收瓶采样前需进行阻力测试，因此，以下实验选择气泡式采样瓶。

表5-3 不同采样瓶实验结果

样品编号	吸收瓶种类	绝对量(μg)		吸收效率(%)
		测定值	加入量	
1	气泡式	5.05	5.38	83.8
2		5.16		86.0
3		4.92		87.5
1	玻板式	5.01		83.2
2		4.98		82.6
3		5.18		86.3

注：标气浓度均按照标准状态下计算，下同。

2）采样流量选择

无组织排放监控点空气样品：将配好的 0.102 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋子中，并将两支气泡式吸收瓶串联使用，各盛装 10.00 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液。把采样流量分别设置为 0.3 L/min、0.5 L/min 和 0.8 L/min，吸取 20 L 三甲胺标准气体，在这 3 种采样流速下模拟采集无组织排放监控点空气样品，其实验结果见表 5-4。结果表明，采样流量为 0.5 L/min

时，吸收效率范围为 84.8%～87.5%，其吸收效率略高于其它两种流量，且数据平行性较好。因此，选择无组织排放监控点空气样品采样流量为 0.5 L/min。

表5-4　模拟无组织排放监控点空气样品不同采样流量实验结果

样品编号	采样流量（L/min）	绝对量(μg)		吸收效率(%)
		测定值	加入量	
1	0.30	4.61	5.38	85.7
2		4.44		82.6
3		4.15		77.1
1	0.50	4.56		84.8
2		4.63		86.0
3		4.71		87.5
1	0.80	4.64		86.3
2		3.91		72.6
3		4.27		79.4

有组织排放废气样品：将配好的 0.51 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋子中，并将两支大型气泡式吸收瓶(75 ml)串联使用，各盛装 50.00 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液。采样流量分别设置为 0.8 L/min、1.0 L/min、1.2 L/min，分别吸取 20 L 三甲胺标准气体，在 3 种采样流速下模拟采集有组织样品，其实验结果见表 5-5。结果表明，采样流量为 1.0 L/min 时，吸收效率范围 83.5%～87.8%，吸收效率高于其它两种流量。因此，选择有组织排放废气样品的采样流量为 1.0 L/min。

表5-5　模拟有组织排放废气样品不同采样流量实验结果

样品编号	采样流量（L/min）	绝对量(μg)		吸收效率(%)
		测定值	加入量	
1	0.8	21.94	26.92	81.5
2		22.51		83.6
3		20.97		77.9
1	1.0	23.07		85.7
2		23.64		87.8

3		22.48		83.5
1	1.2	22.94		85.2
2		20.16		74.9
3		20.67		76.8

（2）采样方式研究

无组织排放监控点空气样品：采集按照HJ/T 55-2000中相关要求设置监测点位。采样时，在采样装置上串联两支装10.0 ml盐酸吸收液的吸收瓶，空气采样器的流量为0.5 L/min。

有组织排放废气样品：采集过程按照GB/T 16157-96中有关气态污染物采样的规定执行。采样时，在采样装置上串联两支装50.00 ml盐酸吸收液的吸收瓶，按照气态污染物采集方法，以1.0 L/min流量采样。在采样过程中，保持采样管保温夹套温度在120℃，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。若排气中含有颗粒态物质，将微孔滤膜装在滤膜夹内，在吸收瓶之前接装放入滤膜的滤膜夹。

（3）采样方法精密度和准确度

无组织排放监控点空气样品：将配好的 0.102 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋子中，并将两支气泡式吸收瓶串联使用，各自盛装 10.00 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，采用 0.5 L/min 的流量吸取 20 L 三甲胺标准气体，模拟无组织排放监控点空气样品采集，平行测试 6 次，其实验结果见表 5-6。结果表明，6 次测定平均值为 4.92 μg，其相对标准偏差为 2.2%。

有组织排放废气样品：将配好的 0.51 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋子中，并将两支大型气泡式吸收瓶(75 ml)串联使用，各自盛装 50.00 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，采用 1.0 L/min 的流量吸取 20 L 三甲胺标准气体，模拟有组织排放废气样品采集，平行测试 6 次，其实验结果见表 5-6。结果表明，6 次测定平均值为 24.67 μg，其相对标准偏差为 2.6%。

表5-6 采样方法精密度和准确度实验结果

模拟样品	测定值(μg)						加入量(μg)	平均值(μg)	相对标准偏差(%)
	样品编号								
	1	2	3	4	5	6			
无组织	4.77	4.56	4.43	4.81	4.97	4.51	5.38	4.68	4.4
有组织	24.11	23.56	23.02	23.56	24.65	23.02	26.92	23.65	2.7

5.6.2 样品保存

三甲胺呈碱性，用稀盐酸吸收液吸收后，呈离子化状态，能够较为稳定地存在。但三甲胺本身属于低沸点极易挥发性物质，样品的保存方式的研究依然十分重要。采用 20.3 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋子中，在 1.0 L/min 的流量下用吸取 50.00 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液 20 L 气体，制得三甲胺样品溶液，计算浓度值为 21.43 mg/L。置于 4℃避光密闭保存，放置不同的时间后，恢复室温稀释 10 倍后进行测定，每次样品平行测定 2 次。实验结果如表 5-7 所示。

表5-7　样品保存实验单位：mg/L

样品保存时间	第 1 天		第 2 天		第 4 天		第 6 天		第 7 天	
测定值	19.6	19.7	19.6	19.6	19.5	19.6	19.5	19.5	19.3	19.4
平均值	19.7		19.6		19.6		19.5		19.4	

由表5-7结果可知，采集样品保存7天与当日的测试结果无明显差异。由此说明，在4℃避光密闭保存条件下，三甲胺样品稳定性很好，至少可以稳定保存7天。

5.7　分析步骤

5.7.1　顶空参数的选择

（1）平衡温度

在同一浓度下，对平衡温度 50℃、60℃、70℃、80℃、85℃及 90℃进行了试验，考察不同平衡温度对响应值的影响。结果表明，随温度升高，三甲胺的响应值随之温度升高先升高后下降，当平衡温度为 80℃时其信号值达到最大值。采用顶空方式处理样品，顶空平衡温度受限于样品的沸点(接近 100℃)。但若采用较高的平衡温度，会产生一些由于水分带来的问题，如：峰展宽、记忆效应、损失增加等，这些问题可通过增加分流比降低影响，但这样做损失了方法灵敏度，因此确定平衡温度为 80℃。平衡温度对响应值的影响结果见图 5-5。

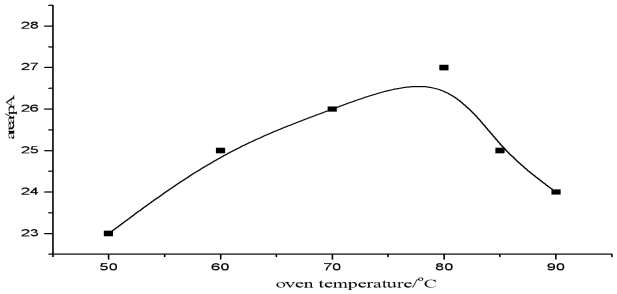


图 5-5 平衡温度对响应值的影响

（2）平衡时间

在同一浓度下，设置平衡温度 80℃，对平衡时间 10 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min 进行了试验，考察平衡时间对响应值的影响。结果表明，随着平衡时间的增加，响应值呈现先增加后降低的变化趋势。当平衡时间为 30 min 时，三甲胺的信号值达到最大。因此确定平衡时间为 30 min。平衡时间对响应值的影响结果见图 5-6。

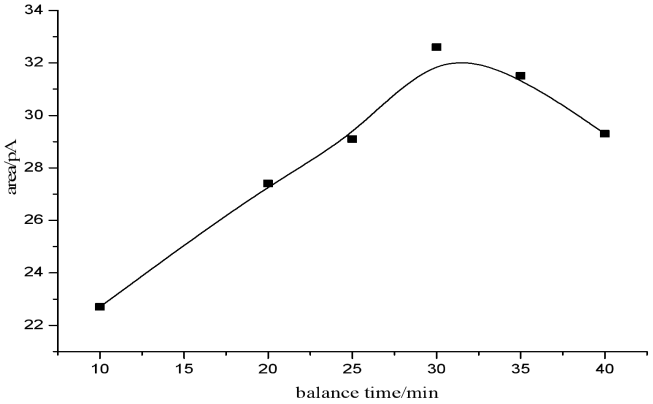


图 5-6 平衡时间对响应值的影响

（3）盐析效应

水相中加入一定的盐，改变了溶液中的离子强度，有利于三甲胺挥发至气相。氯化钠加入量为 3.2 g 时，溶液已接近饱和，响应值趋于最大值，再增加氯化钠，响应值无明显增加。为得到更高的灵敏度，向溶液里加入不含氯离子和钠离子的盐，因此，选择了硫酸钾。在同一浓度下，在水中分别加入 3.2 g 氯化钠、3.2 g 氯化钠+0.5 g 硫酸钾、3.2 g 氯化钠+0.8 g 硫酸钾、3.2 g 氯化钠+1.0 g 硫酸钾、3.2 g 氯化钠+1.2 g 硫酸钾、3.2 g 氯化钠+1.5 g 硫酸钾，按照相同的条件测定，考察盐的加入量对响应值的影响，结果见图 5-7。当硫酸钾的加入量为 1.0 g 时，响应值达到最大值。由此，最终确定加入 3.2 g 氯化钠和 1.0 g 硫酸钾。

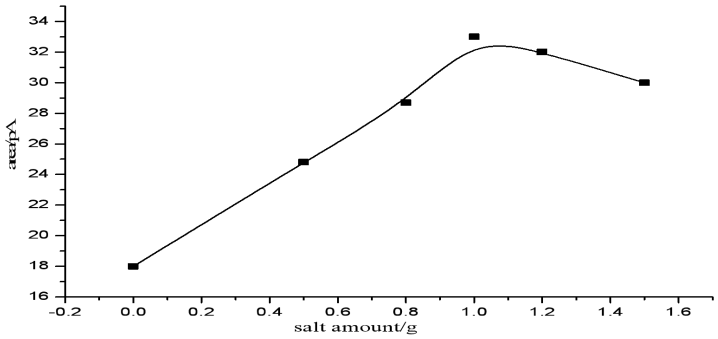


图 5-7 硫酸钾加入量对响应值的影响

（4）碱液加入量对响应值的影响

三甲胺在酸性吸收液中呈离子态，加入碱液可使其转化为分子态，然后挥发至顶空瓶的上部空间。因此，碱液的加入至关重要。但过多碱液的加入同时也稀释了样品。因此，本实验配制 50%NaOH 溶液。在同一浓度下，考察分别加入 250 μl、400 μl、500 μl、600 μl、750 μl、1000 μl NaOH 溶液，仪器响应值的变化。实验结果表明，随着 NaOH 溶液的增加，仪器响应值随之升高，见图 5- 8。但从 500 μl 到 1000 μl NaOH 溶液，仪器响应值升高不显著。考虑到顶空瓶的体积，以及碱液的加入会导致顶空流路的堵塞，对仪器造成不利影响。因此，最终选择 NaOH 溶液的加入体积为 500 μl。

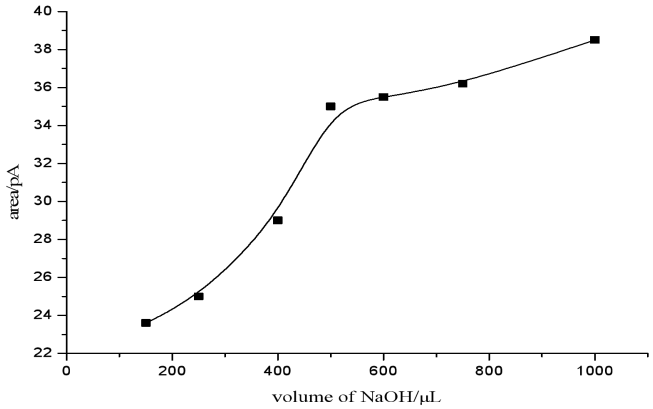


图 5-8　NaOH 溶液加入体积对响应值的影响

（4）氨水加入量对响应值的影响

三甲胺属于碱性物质，极性较强。选用 CP-Volamine 属于碱改性的非极性柱。实验发现，在顶空瓶内加入一定量的氨水可以有效地降低三甲胺及其他脂肪胺在 CP-Volamine 色谱柱上的吸附，改善色谱峰形；而且可以显著提升目标物在检测器上的响应，提高方法灵敏度。因此，若采用 CP-Volamine 柱加入一定量的氨水至关重要。在同一浓度下，考察分别加入 20 μl、50 μl、80 μl、100 μl、150 μl、200 μl 氨水溶液仪器响应值的变化，如图 5-9 所示。实验结果表明，随着氨水加入量的增加，仪器响应值随之升高，当氨水加入量为 100 μl 时，三甲胺的峰面积信号值达到最大值。然后随着氨水体积的增加，信号值增加不明显。因此，最终选择氨水溶液的加入体积为 100 μl。

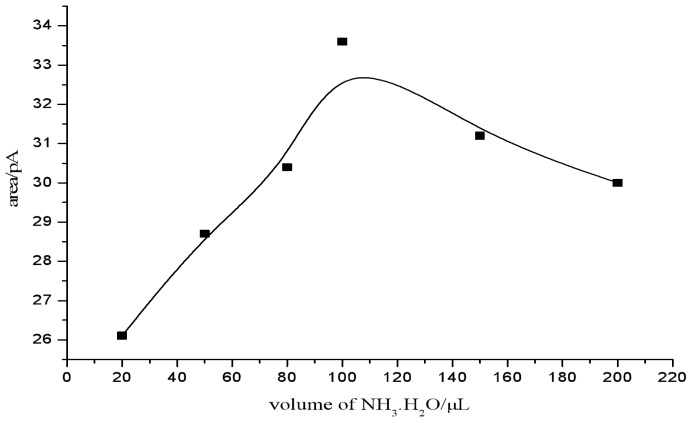


图 5-9 氨水加入量对响应值的影响

根据以上条件实验结果，选择顶空进样器加热平衡温度为80℃，加热平衡时间为30 min，取样针温度为 110℃，传输线温度为 115 ℃，盐析剂为 3.2 g 氯化钠+1.0 g 硫酸钾，50%氢氧化钠和氨水的加入量分别为 500 μl 和 100 μl。

5.7.2 气相色谱分析条件

本标准方法具体分析条件为：

（1）色谱柱：CP-Volamine 30 m×0.32 mm，柱温 65℃保持 5 min，以 10℃/min 的速率升至 200℃；

（2）载气：高纯氮气，载气流速 1.0 ml/min；

（3）进样口：温度 200℃；分流进样，分流比 10:1；

（4）氮磷检测器检测器温度：300℃，氢气流量：3 ml/min，空气流量：60 ml/min，尾吹流量为 30 ml/min。

当样品基质复杂时，可采用强极性毛细管色谱柱 CP-WAX 等进行双柱定性。但应注意使用 CP-WAX 柱时，处理样品过程中不用再添加氨水，否则会引进干扰。

5.7.3工作曲线绘制

移取适量吸收液(c=0.012 mol/L)于 6 个 100 ml 容量瓶，分别准确加入 0.1 ml 0.2 ml、0.5 ml、1.0 ml、2.0 ml、5.0 ml、10.0 ml 挥发性脂肪胺标准使用液ρ(甲胺)=500 mg/L、ρ(二甲胺)=200 mg/L、ρ(三甲胺)=5.0 mg/L、ρ(乙胺)=125 mg/L、ρ(二乙胺)=25 mg/L、ρ(三乙胺)=5.0 mg/L，用盐酸吸收液(c=0.012 mol/L)定容至标线，摇匀。配制成甲胺质量浓度分别为 0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L 的甲胺溶液；二甲胺质量浓度分别为 0.20 mg/L、0.40 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L、10.0 mg/L 的二甲胺

溶液；三甲胺质量浓度分别为 0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L 的三甲胺溶液；乙胺质量浓度分别为 0.13 mg/L、0.25 mg/L、0.63 mg/L、1.25 mg/L、2.50 mg/L、6.25 mg/L 的乙胺溶液；二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 的二乙胺溶液；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、0.50 mg/L 的三乙胺溶液。

分别称取 3.2 g 氯化钠和 1.0 g 硫酸钾于 8 支顶空瓶中，移取上述配制好的各种浓度挥发性脂肪胺溶液 10.0 ml 于顶空瓶中，同时使用微量注射器加入 100 μL 氨水(ρ=0.91 g/ml)和 500 μL 氢氧化钠(浓度为 50%)，立即密封顶空瓶，轻振摇匀。

按照仪器参考条件进行测定。以标准系列的浓进样分析，以峰面积对浓度，绘制标准曲线，甲胺：$Y=9.132\times10^4X-4.631\times10^4$，相关系数 r=0.9990；二甲胺：$Y=2.866\times10^5X-3.422\times10^4$，相关系数 r=0.9990；乙胺：$Y=1.703\times10^5X-2.219\times10^4$，相关系数 r=0.9988；三甲胺：$Y=1.063\times10^6X-7.133\times10^3$，相关系数 r=0.9964；二乙胺：$Y=1.504\times10^6X+9.861\times10^3$，相关系数 r=0.9987；三乙胺：$Y=9.132\times10^5X-9.884\times10^3$，相关系数 r=0.9989。图 5-10 至图 5-15 分别为甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺及三乙胺的工作曲线图。

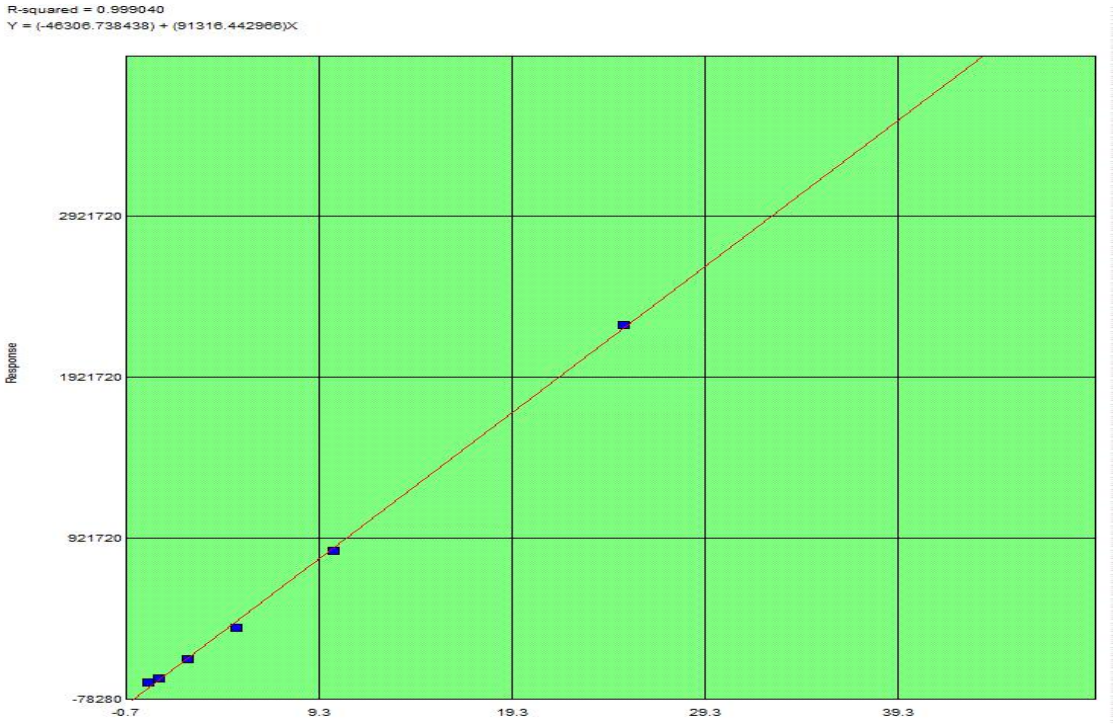


图 5-10 甲胺工作曲线图

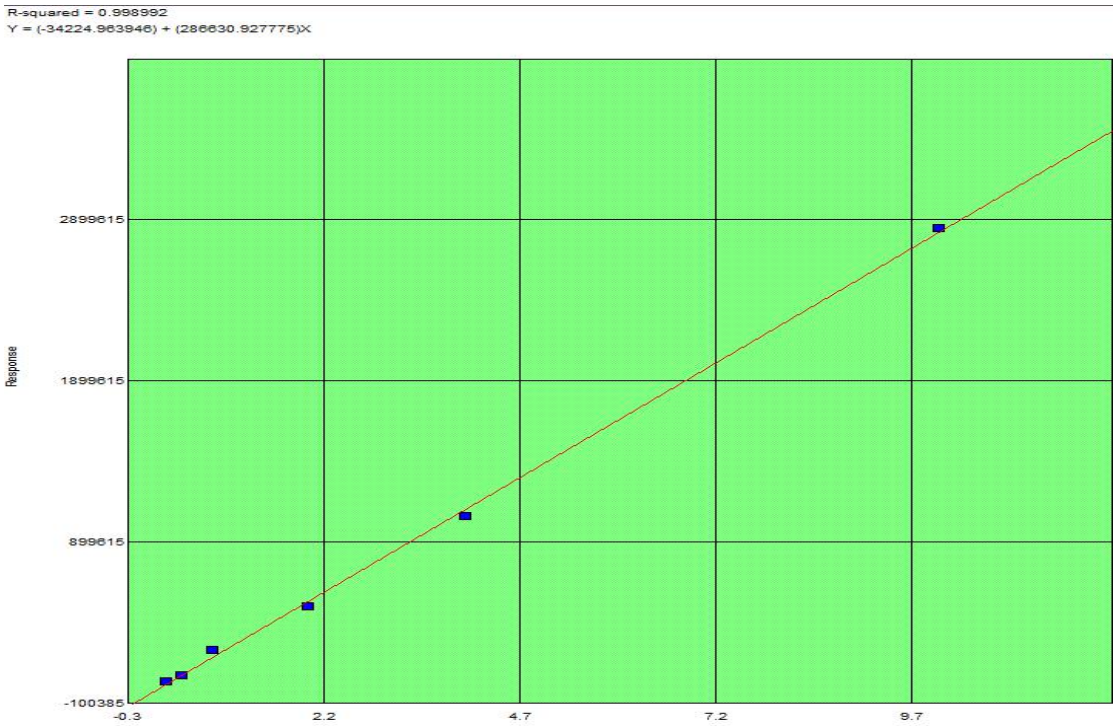


图 5-11 二甲胺工作曲线图

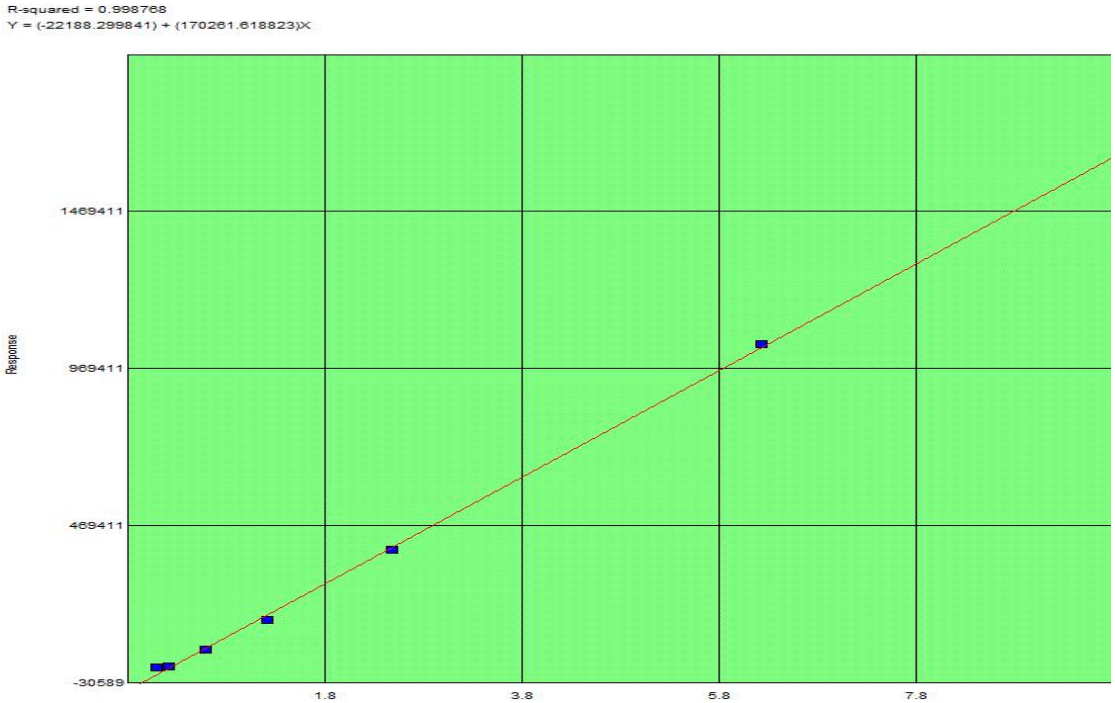


图 5-12 乙胺工作曲线图

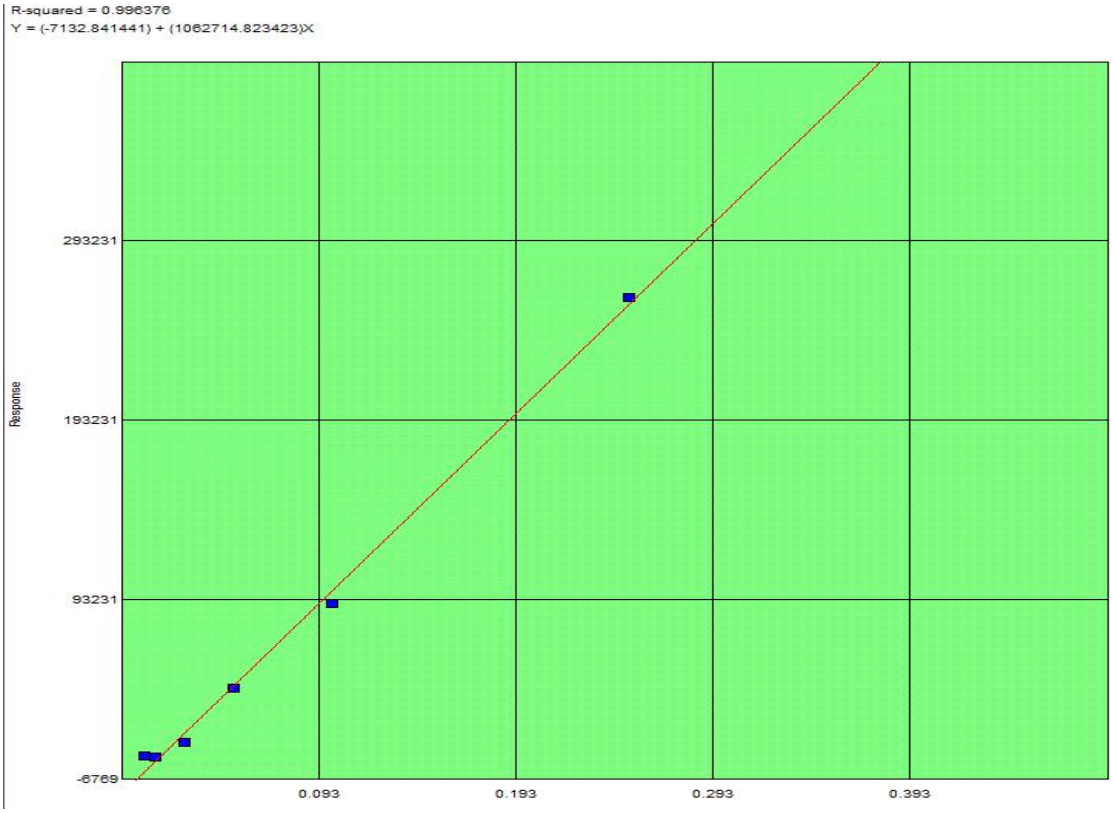


图 5-13 三甲胺工作曲线图

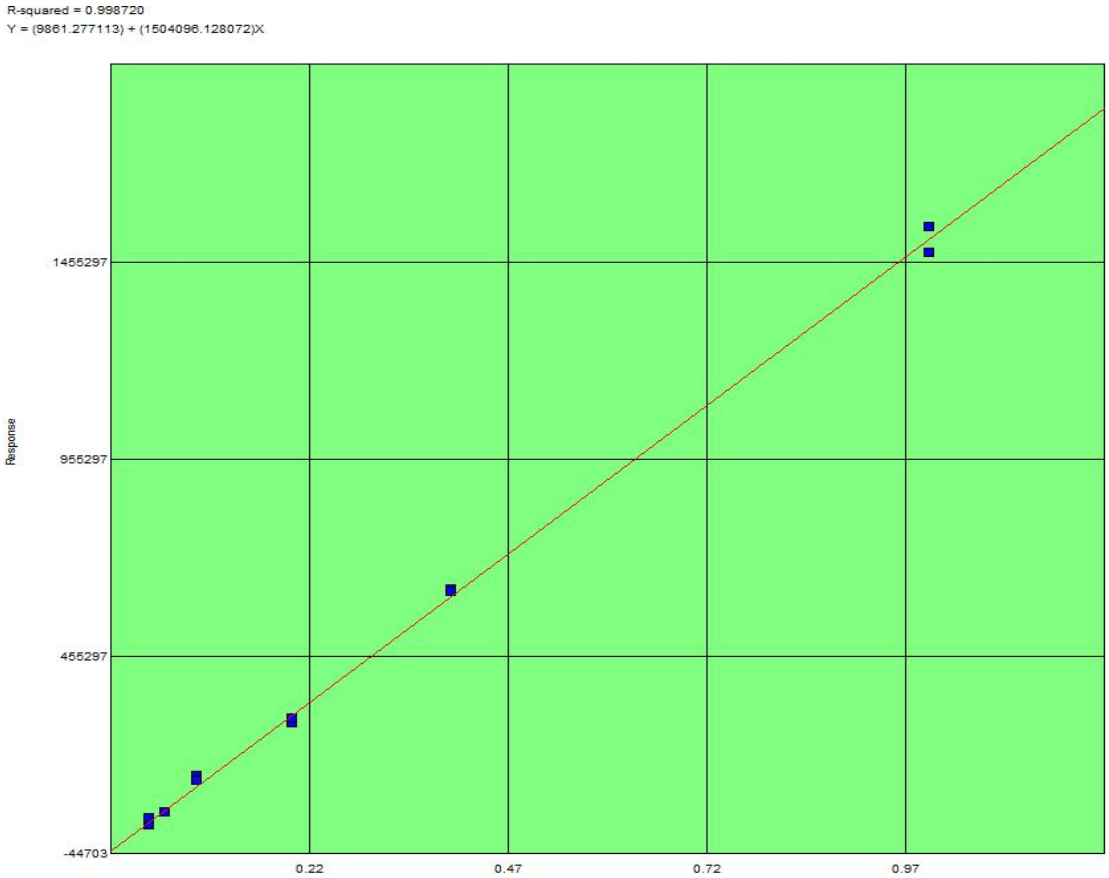


图 5-14 二乙胺工作曲线图

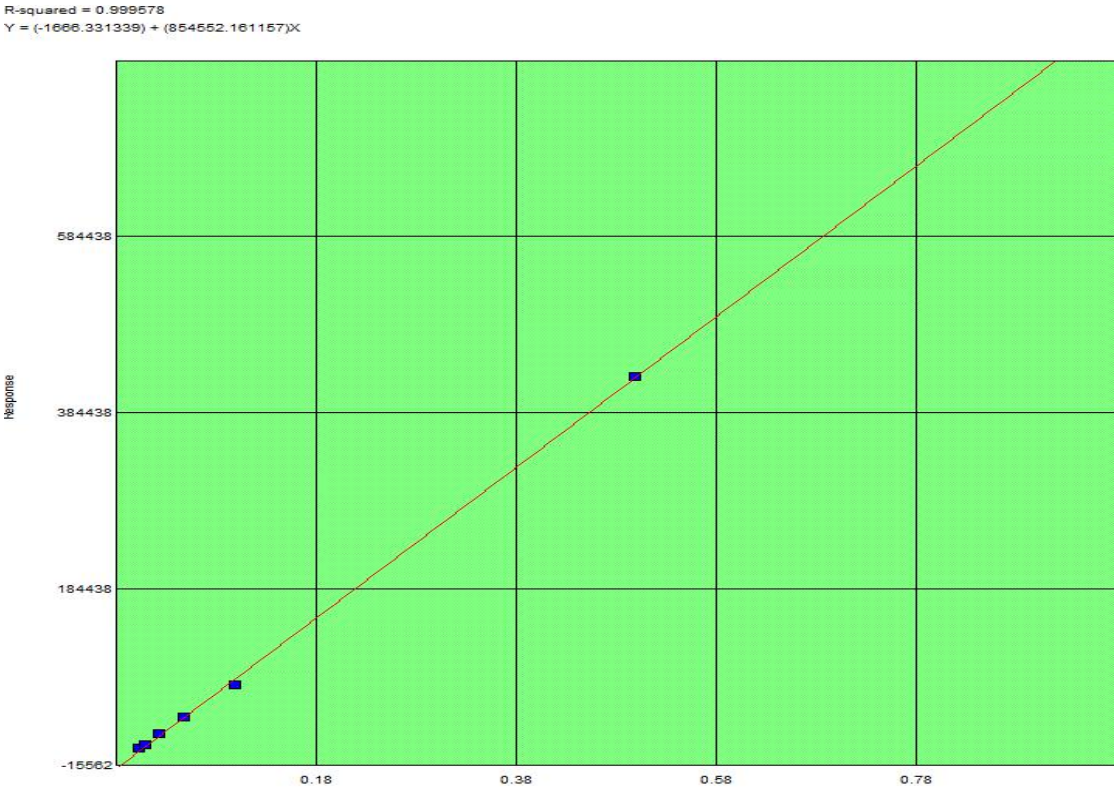


图 5-15 三乙胺工作曲线图

5.7.4 检出限测定

按照国家标准 HJ 168-2010 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品。取甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺标准溶液浓度分别为 0.60 mg/L、0.24 mg/L、 0.15 mg/L、0.0060 mg/L、0.030 mg/L 和 0.0060 mg/L 的挥发性脂肪胺吸收液，对于无组织排放取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min，采样体积为 20 L，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后的浓度分别为 0.3 mg /m^3、0.1 mg /m^3、0.075 mg /m^3、0.003 mg /m^3、0.015 mg /m^3 和 0.003 mg /m^3；对于有组织排放取 50 ml 吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min，采样体积为 20 L，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后浓度分别为 1.50 mg /m^3、0.60 mg /m^3、0.38 mg /m^3、0.015 mg /m^3、0.075 mg /m^3 和 0.015 mg /m^3。

按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 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（1）计算方法检出限。如果连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间，7 个值均是一样的，此时 t（6,0.99）=3.143。

$$MDL = t(n-1,0.99) \times S \qquad (1)$$

式中：

MDL —方法检出限；

n —样品的平行测定次数；

t —自由度为 n -1，置信度为 99%时的 t 分布（单侧）；

S— n 次平行测定的标准偏差。

测定下限按照 HJ168-2010 的规定，以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。6 种挥发性脂肪胺的实验室内方法检出限、测定下限分别见表 5-8。

从表 5-8 可以看出，采用 NPD 检测器时，对于无组织排放监控点空气，使用 10 ml 吸收液，当采样体积为 20 L 时，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺的方法检出限分别为 0.1mg/m^3、0.04mg/m^3、0.001mg/m^3、0.02mg/m^3、0.005 mg/m^3 和 0.0008 mg/m^3，测定下限分别为 0.40mg/m^3、0.16 mg/m^3、0.0040mg/m^3、0.08 mg/m^3、0.020mg/m^3 和 0.0032 mg/m^3，可以满足无组织排放监控点空气中二甲胺和三甲胺检测的需求。将甲胺的采样体积增大至 60 L 时，甲胺的方法检出限为 0.04 mg/m^3 稍微高于上海地标 DB311025-2016 非工业区对甲胺排放限值(0.03 mg/m^3)的要求。

对于固定污染源有组织排放废气，使用 50 ml 吸收液，当采样体积为 20 L 时，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺的方法检出限分别为 0.4 mg/m^3、0.2 mg/m^3、0.004 mg/m^3、0.1mg/m^3、0.02 mg/m^3 和 0.004 mg/m^3，测定下限分别为 1.6 mg/m^3、0.8 mg/m^3、0.016 mg/m^3、0.4 mg/m^3、0.08 mg/m^3 和 0.016 mg/m^3，可以满足固定污染源有组织排放废气中三甲胺检测的需要。将甲胺和二甲胺的采样体积增大至 60 L 时，甲胺和二甲胺的方法检出限分别为 0.1 mg/m^3 和 0.06 mg/m^3，二甲胺能够满足上海地标 DB311025-2016 工业区排放限值(0.06 mg/m^3)的要求；然而甲胺仍高于上海地标 DB311025-2016 工业区排放限值(0.05 mg/m^3)的要求。

甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的嗅阈值分别为 0.049 mg/m^3、0.066 mg/m^3、0.0024 mg/m^3、0.093 mg/m^3、0.16 mg/m^3、0.024 mg/m^3，对于无组织排放监控点空气，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及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、0.02 mg/m^3、0.005 mg/m^3 和 0.0008 mg/m^3，除甲胺和乙胺的方法检出限高于其嗅阈值外，其他 4 种挥发性脂肪胺的方法检出限均低于其嗅阈值。将甲胺和乙胺的采样体积增大至 60 L 时，甲胺和乙胺的方法检出限分别为 0.03 mg/m^3 和 0.007 mg/m^3，其方法检出限低于其嗅阈值。

对于固定污染源有组织排放废气，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺的方

法检出限分别为 0.4 mg/m^3、0.2 mg/m^3、0.004 mg/m^3、0.1 mg/m^3、0.02 mg/m^3 和 0.004 mg/m^3，二乙胺和三乙胺的方法检出限低于其嗅阈值，其他 4 种挥发性脂肪胺的方法检出限均高于其嗅阈值。对于固定污染源有组织排放废气，将甲胺、二甲胺、三甲胺和乙胺的采样体积增大至 60 L 时，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺的方法检出限分别为 0.1 mg/m^3、0.07 mg/m^3、0.001 mg/m^3 和 0.03 mg/m^3，二甲胺、三甲胺和乙胺的方法检出限低于其嗅阈值，甲胺的方法检出限仍高于其嗅阈值。

表5-8 6种挥发性脂肪胺方法检出限

测试结果	测定项目	测定浓度(mg/L)	吸收液体积(ml)	采样体积		测定值(mg/m³)	平均值 $\overline{x_i}$(mg/m³)	标准偏差 S_i(mg/m³)	t 值	方法检出限(mg/m³)	测定下限（mg/m³）	平均值/检出限
				实际采样体积	标准状态下采样体							
1	甲胺	0.54	10.00	20.04	18.44	0.29	0.35	0.035	3.143	0.1	0.40	3.50
2		0.61		20.35	18.51	0.33						
3		0.63		19.58	18.78	0.34						
4		0.71		19.67	19.12	0.37						
5		0.75		20.48	18.68	0.40						
6		0.68		19.53	18.43	0.37						
7		0.67		20.37	18.72	0.36						
1	二甲胺	0.28	10.00	20.04	18.44	0.15	0.13	0.013	3.143	0.04	0.16	3.25
2		0.22		20.35	18.51	0.12						
3		0.24		19.58	18.78	0.13						
4		0.26		19.67	19.12	0.14						
5		0.21		20.48	18.68	0.11						
6		0.22		19.53	18.43	0.12						
7		0.23		20.37	18.72	0.12						
1	三甲胺	0.0068	10.00	20.04	18.44	0.0037	0.0035	0.00032	3.143	0.001	0.0040	3.50
2		0.0072		20.35	18.51	0.0039						
3		0.0062		19.58	18.78	0.0033						
4		0.0064		19.67	19.12	0.0033						

5		0.007		20.48	18.68	0.0037						
6		0.0055		19.53	18.43	0.0030						
7		0.0062		20.37	18.72	0.0033						
1	乙胺	0.15	10.00	20.04	18.44	0.081	0.079	0.0079	3.143	0.02	0.08	3.95
2		0.16		20.35	18.51	0.086						
3		0.12		19.58	18.78	0.064						
4		0.16		19.67	19.12	0.084						
5		0.14		20.48	18.68	0.075						
6		0.14		19.53	18.43	0.076						
7		0.16		20.37	18.72	0.085						
1	二乙胺	0.028	10.00	20.04	18.44	0.015	0.015	0.0015	3.143	0.005	0.020	3.00
2		0.026		20.35	18.51	0.014						
3		0.025		19.58	18.78	0.013						
4		0.03		19.67	19.12	0.016						
5		0.033		20.48	18.68	0.018						
6		0.028		19.53	18.43	0.015						
7		0.026		20.37	18.72	0.014						
1	三乙胺	0.0066	10.00	20.04	18.44	0.0036	0.0035	0.00025	3.143	0.0008	0.0032	4.50
2		0.007		20.35	18.51	0.0036						
3		0.0065		19.58	18.78	0.0038						
4		0.0061		19.67	19.12	0.0035						
5		0.0067		20.48	18.68	0.0032						
6		0.0072		19.53	18.43	0.0036						
7		0.0062		20.37	18.72	0.0039						

1	甲胺	0.51	50.00	20.04	18.44	1.38	1.64	0.14	3.143	0.4	1.72	4.10
2		0.61		20.35	18.51	1.65						
3		0.64		19.58	18.78	1.70						
4		0.66		19.67	19.12	1.73						
5		0.58		20.48	18.68	1.55						
6		0.63		19.53	18.43	1.71						
7		0.67		20.37	18.72	1.79						
1	二甲胺	0.20	50.00	20.04	18.44	0.54	0.62	0.054	3.143	0.2	0.69	3.10
2		0.25		20.35	18.51	0.68						
3		0.23		19.58	18.78	0.61						
4		0.22		19.67	19.12	0.58						
5		0.26		20.48	18.68	0.70						
6		0.24		19.53	18.43	0.65						
7		0.23		20.37	18.72	0.61						
1	三甲胺	0.0061	50.00	20.04	18.44	0.017	0.017	0.0014	3.143	0.004	0.017	4.25
2		0.0066		20.35	18.51	0.018						
3		0.0064		19.58	18.78	0.017						
4		0.0058		19.67	19.12	0.015						
5		0.0069		20.48	18.68	0.018						
6		0.0059		19.53	18.43	0.016						
7		0.0071		20.27	18.79	0.019						
1	乙胺	0.15	50.00	20.14	18.62	0.41						
2		0.16		20.25	18.74	0.43						
3		0.14		19.68	18.64	0.37						

4		0.13		19.77	18.81	0.34						
5		0.16		20.28	18.59	0.43						
6		0.14		19.63	18.62	0.38						
7		0.17		20.27	18.79	0.45						
1	二乙胺	0.033	50.00	20.14	18.62	0.089	0.095	0.0077	3.143	0.02	0.10	4.75
2		0.031		20.25	18.74	0.084						
3		0.035		19.68	18.64	0.093						
4		0.034		19.77	18.81	0.089						
5		0.039		20.28	18.59	0.10						
6		0.037		19.63	18.62	0.10						
7		0.038		20.27	18.79	0.10						
1	三乙胺	0.0067	50.00	20.14	18.62	0.018	0.018	0.0012	3.143	0.004	0.015	4.50
2		0.0065		20.25	18.74	0.018						
3		0.007		19.68	18.64	0.019						
4		0.0067		19.77	18.81	0.018						
5		0.0058		20.28	18.59	0.016						
6		0.0071		19.63	18.62	0.019						
7		0.0064		20.27	18.79	0.017						

5.7.5 方法精密度测试

（1）方法精密度测试一

采用空白样品加标准溶液的方法测定。取挥发性脂肪胺标准溶液低、中、高三种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。配制甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺低浓度标准溶液分别为 1.0 mg/L、0.4 mg/L、0.25 mg/L、0.010 mg/L、0.050 mg/L 和 0.010 mg/L 的吸收液样品；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺中间浓度标准溶液分别为 5.0 mg/L、2.0 mg/L、1.25 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L 和 0.05 mg/L；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺高浓度标准溶液分别为 20 mg/L、8.0 mg/L、5.0 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L 和 0.20 mg/L 的吸收液样。低浓度和中间浓度两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；低浓度甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 0.50 mg/m^3、0.20 mg/m^3、0.13 mg/m^3、0.005 mg/m^3、0.025 mg/m^3 和 0.005 mg/m^3；中间浓度甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 2.50 mg/m^3、1.0 mg/m^3、0.63 mg/m^3、0.025 mg/m^3、0.13 mg/m^3 和 0.025 mg/m^3；高浓度取 50 ml 样品，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min。采样体积均为 20 L，高浓度甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 50 mg/m^3、20 mg/m^3、12.5 mg/m^3、0.50 mg/m^3、2.5 mg/m^3 和 0.50 mg/m^3；按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，分别计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数，结果见表 5-9-1 至 5-9-6。

表 5-9-1　甲胺精密度测试一

测试结果		测定化合物	测定浓度 (mg/L)	吸收液体积 (ml)	采样体积		测定值 (mg/m^3)	平均值 $\overline{x_i}$ (mg/m^3)	标准偏差 S_i (mg/m^3)	相对标准偏差 RSD_i (%)
					标准状态下采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度水平一 0.50 mg/m^3	1	甲胺	1.11	10.00	20.23	18.61	0.60	0.57	0.0092	1.62
	2		1.04		20.15	18.24	0.57			
	3		1.09		19.68	18.71	0.58			
	4		1.07		20.72	18.67	0.57			
	5		1.02		19.79	18.38	0.55			
	6		1.03		20.11	18.57	0.55			
浓度水平二 2.50 mg/m^3	1	甲胺	4.91	10.00	20.30	18.52	2.65	2.56	0.14	5.39
	2		4.76		20.45	19.16	2.48			
	3		4.78		19.73	18.69	2.56			
	4		4.92		20.68	19.22	2.56			
	5		4.75		19.87	18.61	2.55			
	6		4.84		20.39	18.73	2.58			
浓度水平三 10 mg/m^3	1	甲胺	18.3	50.00	20.18	18.47	49.5	49.6	3.19	6.44
	2		19.2		20.89	19.36	49.6			
	3		18.6		19.91	18.72	49.7			
	4		18.4		20.45	18.51	49.7			
	5		18.2		19.56	18.34	49.6			
	6		18.9		20.38	19.02	49.7			

表 5-9-2　二甲胺精密度测试一

测试结果		测定化合物	测定浓度 (mg/L)	吸收液体积 (ml)	采样体积		测定值 (mg/m³)	平均值 $\overline{x_i}$ (mg/m³)	标准偏差 S_i (mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
					标准状态下采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度水平一 0.20 mg/m³	1	二甲胺	0.35	10.00	20.23	18.61	0.19	0.19	0.0026	1.39
	2		0.36		20.15	18.24	0.20			
	3		0.34		19.68	18.71	0.18			
	4		0.39		20.72	18.67	0.21			
	5		0.31		19.79	18.38	0.17			
	6		0.34		20.11	18.57	0.18			
浓度水平二 1.0 mg/m³	1	二甲胺	1.76	10.00	20.30	18.52	0.95	0.92	0.029	3.19
	2		1.84		20.45	19.16	0.96			
	3		1.72		19.73	18.69	0.92			
	4		1.69		20.68	19.22	0.88			
	5		1.73		19.87	18.61	0.93			
	6		1.67		20.39	18.73	0.89			
浓度水平三 20 mg/m³	1	二甲胺	7.45	50.00	20.18	18.47	20.2	20.2	1.95	9.66
	2		7.78		20.89	19.36	20.1			
	3		7.55		19.91	18.72	20.2			
	4		7.52		20.45	18.51	20.3			
	5		7.46		19.56	18.34	20.3			
	6		7.71		20.38	19.02	20.3			

表 5-9-3　三甲胺精密度测试一

测试结果		测定化合物	测定浓度 (mg/L)	吸收液体积 (ml)	采样体积		测定值 (mg/m³)	平均值 $\overline{x_i}$ (mg/m³)	标准偏差 S_i (mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
					标准状态下采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度水平一 0.005 mg/m³	1	三甲胺	0.008	10.00	20.23	18.61	0.0043	0.0056	0.00052	9.56
	2		0.012		20.15	18.24	0.0066			
	3		0.010		19.68	18.71	0.0053			
	4		0.009		20.72	18.67	0.0048			
	5		0.012		19.79	18.38	0.0065			
	6		0.011		20.11	18.57	0.0059			
浓度水平二 0.025 mg/m³	1	三甲胺	0.047	10.00	20.30	18.52	0.025	0.024	0.00098	1.45
	2		0.042		20.45	19.16	0.022			
	3		0.046		19.73	18.69	0.025			
	4		0.05		20.68	19.22	0.026			
	5		0.045		19.87	18.61	0.024			
	6		0.044		20.39	18.73	0.023			
浓度水平三 0.50 mg/m³	1	三甲胺	0.18	50.00	20.18	18.47	0.49	0.47	0.012	2.58
	2		0.19		20.89	19.36	0.49			
	3		0.17		19.91	18.72	0.45			
	4		0.16		20.45	18.51	0.43			
	5		0.18		19.56	18.34	0.49			
	6		0.17		20.38	19.02	0.45			

表 5-9-4　　乙胺精密度测试一

测试结果		测定化合物	测定浓度 (mg/L)	吸收液体积 (ml)	采样体积		测定值 (mg/m³)	平均值 $\overline{x_i}$ (mg/m³)	标准偏差 S_i (mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
					标准状态下采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度水平一 0.13 mg/m³	1	乙胺	0.24	10.00	20.23	18.61	0.13	0.14	0.0018	1.30
	2		0.26		20.15	18.24	0.14			
	3		0.25		19.68	18.71	0.13			
	4		0.28		20.72	18.67	0.15			
	5		0.29		19.79	18.38	0.16			
	6		0.23		20.11	18.57	0.12			
浓度水平二 0.63 mg/m³	1	乙胺	1.13	10.00	20.30	18.52	0.61	0.60	0.0083	1.38
	2		1.18		20.45	19.16	0.62			
	3		1.16		19.73	18.69	0.62			
	4		1.15		20.68	19.22	0.60			
	5		1.09		19.87	18.61	0.59			
	6		1.11		20.39	18.73	0.59			
浓度水平三 12.5 mg/m³	1	乙胺	4.58	50.00	20.18	18.47	12.4	12.4	1.23	9.91
	2		4.76		20.89	19.36	12.3			
	3		4.64		19.91	18.72	12.4			
	4		4.66		20.45	18.51	12.6			
	5		4.56		19.56	18.34	12.4			
	6		4.75		20.38	19.02	12.5			

表 5-9-5　　二乙胺精密度测试一

测试结果		测定化合物	测定浓度(mg/L)	吸收液体积(ml)	采样体积		测定值(mg/m³)	平均值 $\overline{x_i}$(mg/m³)	标准偏差 S_i(mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i(%)
					标准状态下采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度水平一 0.025 mg/m³	1	二乙胺	0.045	10.00	20.23	18.61	0.024	0.025	0.0023	9.30
	2		0.046		20.15	18.24	0.025			
	3		0.045		19.68	18.71	0.025			
	4		0.043		20.72	18.67	0.026			
	5		0.042		19.79	18.38	0.023			
	6		0.044		20.11	18.57	0.024			
浓度水平二 0.13 mg/m³	1	二乙胺	0.23	10.00	20.30	18.52	0.12	0.12	0.0024	1.94
	2		0.25		20.45	19.16	0.13			
	3		0.21		19.73	18.69	0.11			
	4		0.24		20.68	19.22	0.12			
	5		0.17		19.87	18.61	0.09			
	6		0.28		20.39	18.73	0.15			
浓度水平三 2.5 mg/m³	1	二乙胺	0.87	50.00	20.18	18.47	2.36	2.44	0.22	8.92
	2		0.89		20.89	19.36	2.30			
	3		0.93		19.91	18.72	2.48			
	4		0.92		20.45	18.51	2.49			
	5		0.91		19.56	18.34	2.48			
	6		0.96		20.38	19.02	2.52			

表 5-9-6　　三乙胺精密度测试一

测试结果		测定化合物	测定浓度 (mg/L)	吸收液体积 (ml)	采样体积		测定值 (mg/m³)	平均值 $\overline{x_i}$ (mg/m³)	标准偏差 S_i (mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
					标准状态下采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度水平一 0.005 mg/m³	1	三乙胺	0.084	10.00	20.23	18.61	0.045	0.0046	0.0042	9.20
	2		0.082		20.15	18.24	0.045			
	3		0.088		19.68	18.71	0.047			
	4		0.086		20.72	18.67	0.046			
	5		0.083		19.79	18.38	0.045			
	6		0.087		20.11	18.57	0.047			
浓度水平二 0.025 mg/m³	1	三乙胺	0.041	10.00	20.30	18.52	0.022	0.023	0.00045	1.99
	2		0.044		20.45	19.16	0.023			
	3		0.039		19.73	18.69	0.021			
	4		0.047		20.68	19.22	0.024			
	5		0.048		19.87	18.61	0.026			
	6		0.039		20.39	18.73	0.021			
浓度水平三 0.50 mg/m³	1	三乙胺	0.16	50.00	20.18	18.47	0.43	0.46	0.026	5.63
	2		0.17		20.89	19.36	0.44			
	3		0.18		19.91	18.72	0.48			
	4		0.21		20.45	18.51	0.57			
	5		0.15		19.56	18.34	0.41			
	6		0.17		20.38	19.02	0.45			

实验结果表明，对于甲胺低浓度样品（0.50 mg/m^3）、中等浓度样品（2.50 mg/m^3）和高浓度样品（10 mg/m^3），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 1.62%、5.39%和 6.44%；对于二甲胺低浓度样品（0.20 mg/m^3）、中等浓度样品（1.0 mg/m^3）和高浓度样品（20 mg/m^3），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 1.39%、3.19%和 9.60%；对于三甲胺低浓度样品（0.005 mg/m^3）、中等浓度样品（0.025 mg/m^3）和高浓度样品（0.50 mg/m^3），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 9.56%、1.45%和 2.58%；对于乙胺低浓度样品（0.13 mg/m^3）、中等浓度样品（0.63 mg/m^3）和高浓度样品（12.5 mg/m^3），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 1.30%、1.38%和 9.91%；对于二乙胺低浓度样品（0.025 mg/m^3）、中等浓度样品（0.13 mg/m^3）和高浓度样品（2.50 mg/m^3），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 9.30%、1.94%和 8.92%；对于三乙胺低浓度样品（0.005 mg/m^3）、中等浓度样品（0.025 mg/m^3）和高浓度样品（0.50 mg/m^3），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 9.20%、1.99%和 5.63%。

（2）方法精密度测试二

分别配制甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺低浓度分别为 0.56 mg/m^3、0.84 mg/m^3、0.84 mg/m^3、1.10 mg/m^3、1.30 mg/m^3 和 1.82 mg/m^3（20.8 ppm 的标气稀释 50 倍）的标准气体模拟污染源，采样方法按《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》(GB/T 16157-96)执行。采样时，串联两支气泡吸收瓶。低浓度样品采集时，吸收瓶中各装 10 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min。分别采集 6 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数，结果见表 5-10-1 至 5-10-2。

表 5-10-1　精密度测试二

测试结果		测定化合物	测定浓度(mg/L)			采样体积		样品体积浓度（mg/m³）	平均值(mg/m³)	标准偏差 S_i(mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i(%)
			第一级	第二级	第二级吸收瓶占吸收总量的比例(%)	实际采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度 0.56 mg/m³	1	甲胺	0.65	未检出	0	20.35	18.57	0.35	0.43	0.025	5.68
	2		0.74	未检出	0	19.89	18.41	0.40			
	3		0.86	未检出	0	20.32	18.62	0.46			
	4		0.81	未检出	0	19.81	18.71	0.43			
	5		0.96	未检出	0	19.92	18.50	0.52			
	6		0.79	未检出	0	20.33	18.62	0.42			
浓度 0.84 mg/m³	1	二甲胺	1.46	未检出	0	20.35	18.57	0.79	0.78	0.0091	1.17
	2		1.47	未检出	0	19.89	18.41	0.80			
	3		1.45	未检出	0	20.32	18.62	0.78			
	4		1.46	未检出	0	19.81	18.71	0.78			
	5		1.44	未检出	0	19.92	18.50	0.78			
	6	二甲胺	1.42	未检出	0	20.33	18.62	0.76			
浓度 1.10 mg/m³	1		1.78	未检出	0	20.35	18.57	0.96			
	2		1.81	未检出	0	19.89	18.41	0.98			

	3		2.01	未检出	0	20.32	18.62	1.08			
	4		1.85	未检出	0	19.81	18.71	0.99			
	5		1.77	未检出	0	19.92	18.50	0.96			
	6		2.06	未检出	0	20.33	18.62	1.11			

表 5-10-2 精密度测试二

测试结果		测定化合物	测定浓度(mg/L)			采样体积		样品体积浓度（mg/m³）	平均值(mg/m³)	标准偏差 S_i(mg/m³)	相对标准偏差(%)
			第一级	第二级	第二级吸收瓶占吸收总量的比例(%)	实际采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度水平一 0.84 mg/m³	1	乙胺	1.19	未检出	0	20.35	18.57	0.64	0.74	0.079	10.7
	2		1.23	未检出	0	19.89	18.41	0.67			
	3		1.34	未检出	0	20.32	18.62	0.72			
	4		1.25	未检出	0	19.81	18.71	0.67			
	5		1.61	未检出	0	19.92	18.50	0.87			
	6		1.64	未检出	0	20.33	18.62	0.88			
浓度水平二 1.30 mg/m³	1	二乙胺	2.27	未检出	0	20.35	18.57	1.22	1.17	6.98	5.97
	2		2.14	未检出	0	19.89	18.41	1.16			
	3		2.17	未检出	0	20.32	18.62	1.17			
	4		1.98	未检出	0	19.81	18.71	1.06			

	5		2.21	未检出	0	19.92	18.50	1.19			
	6		2.26	未检出	0	20.33	18.62	1.21			
浓度水平二 1.82 mg/m^3	1	三乙胺	2.85	未检出	0	20.35	18.57	1.53	1.57	7.55	4.82
	2		2.76	未检出	0	19.89	18.41	1.50			
	3		2.98	未检出	0	20.32	18.62	1.60			
	4		2.88	未检出	0	19.81	18.71	1.54			
	5	三乙胺	2.96	未检出	0	19.92	18.50	1.60			
	6		3.02	未检出	0	20.33	18.62	1.62			

实验结果表明，配制浓度分别为 0.56 mg/m^3 甲胺、0.84 mg/m^3 二甲胺、0.84 mg/m^3 乙胺、1.10 mg/m^3 三甲胺、1.30 mg/m^3 二乙胺和 1.82 mg/m^3 三乙胺混合标准气体样品，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的相对标准偏差 RSD 分别为 5.68%、1.17%、10.7%、6.44%、5.97%和 4.82%。

5.7.6 测定方法准确度

取挥发性脂肪胺标准溶液中间浓度进行采样，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺标准溶液加入量分别为 50 μg、20 μg、12.5 μg、0.50 μg、2.50 μg 和 0.50 μg。该浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的标准溶液折算后样品浓度分别为 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 作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率，结果见表 5-11-1 至 5-11-2。

表5-11-1准确度测试结果一

测试结果		测定化合物	加标量 (μg)	吸收液体积 (ml)	采样体积		测定浓度 (mg/L)	样品浓度 (mg/m^3)	样品量 (μg)	回收率 P_i(%)
					实际采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度 2.50 mg/m^3	1	甲胺	50.0	10.00	20.29	18.64	5.34	2.86	53.4	107
	2				20.10	18.70	5.46	2.92	54.6	109
	3				19.52	18.59	5.27	2.83	52.7	105
	4				19.88	18.41	5.41	2.94	54.1	108
	5				19.84	18.62	5.24	2.81	52.4	105
	6				20.20	18.67	4.95	2.65	49.5	99
浓度 1.00 mg/m^3	1	二甲胺	20.0	10.00	20.29	18.64	1.68	0.90	16.8	84
	2				20.10	18.70	2.02	1.08	20.2	101
	3				19.52	18.59	1.76	0.95	17.6	88
	4				19.88	18.41	1.81	0.98	18.1	91
	5				19.84	18.62	1.93	1.04	19.3	97
	6				20.20	18.67	1.77	0.95	17.7	89

浓度 0.025 mg/m^3	1	三甲胺	0.50	10.00	20.29	18.64	0.041	0.022	0.41	82
	2				20.10	18.70	0.051	0.027	0.51	102
	3				19.52	18.59	0.052	0.028	0.52	104
	4				19.88	18.41	0.043	0.023	0.43	86
	5				19.84	18.62	0.048	0.026	0.48	96
	6				20.20	18.67	0.047	0.025	0.47	94

表 5-11-2　准确度测试结果二

测试结果		测定化合物	加标量(μg)	吸收液体积(ml)	采样体积		测定浓度(mg/m^3)	样品浓度(mg/m^3)	加标量(μg)	回收率 P_i(%)
					实际采样体积(L)	标准状态下采样体积(L)				
浓度 0.63 mg/m^3	1	乙胺	12.5	10.00	20.29	18.64	1.30	0.70	13.0	104
	2				20.10	18.70	1.27	0.68	12.7	102
	3				19.52	18.59	1.14	0.61	11.4	91
	4				19.88	18.41	1.25	0.68	12.5	100
	5				19.84	18.62	1.08	0.58	10.8	86
	6				20.20	18.67	1.26	0.67	12.6	101

浓度 0.13 mg/m^3	1	二乙胺	2.50	10.00	20.29	18.64	0.24	0.13	2.40	96
	2				20.10	18.70	0.20	0.11	2.00	80
	3				19.52	18.59	0.21	0.11	2.10	84
	4				19.88	18.41	0.24	0.13	2.40	96
	5				19.84	18.62	0.23	0.12	2.30	92
	6				20.20	18.67	0.22	0.12	2.20	88
浓度 0.025 mg/m^3	1	三乙胺	0.50	10.00	20.29	18.64	0.041	0.022	0.41	82
	2				20.10	18.70	0.039	0.021	0.39	78
	3				19.52	18.59	0.042	0.023	0.42	84
	4				19.88	18.41	0.045	0.024	0.45	90
	5				19.84	18.62	0.043	0.023	0.43	86
	6				20.20	18.67	0.044	0.024	0.44	88

实验结果表明，中间浓度 2.50 mg/m^3 甲胺、1.00 mg/m^3 二甲胺、0.63 mg/m^3 乙胺、0.025 mg/m^3 三甲胺、0.13 mg/m^3 二乙胺和 0.025 mg/m^3 三乙胺的标准溶液，样品中甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺及三乙胺的加标回收率分别为 99%~109%、84%~101%、86%~104%、82%~104%、84%~96%和 78%~90%。

5.7.7 实际样品分析

应用本方法对山东省荣成市两家鱼粉厂有组织排放废气和山东省聊城市某垃圾无害化处理场周边环境空气中甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺进行检测。两家鱼粉厂生产工艺类似，废气处理工艺一家选择水洗、酸洗再加两级等离子处理，另一家采用水洗、酸洗、等离子体再加生物滤塔。分别在处理设施进口和出口布设采样点位，采集挥发性脂肪胺废气样品，同时监测烟气流量。垃圾处理场周边环境空气按照风向分别在上风向布设 1 个采样点位、下风向布设 3 个采样点位，4 个监测点均未检出甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺，仅检出三甲胺。两家鱼粉厂有组织排放废气及垃圾焚烧厂无组织环境空气样品均未检出甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺，部分实际样品检出低浓度的三甲胺。其中，无组织样品采用 NPD 进行测定，排气筒样品采用 FID 和 NPD 分别测定。样品色谱图见图 5-13 和图 5-14，测定结果详见表 5-12 和表 5-13。由表 5-16 和表 5-17 可以看出，在进口 1、出口 1、进口 2 和进口 2 仅检出了三甲胺，而甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺及三乙胺均未检出。

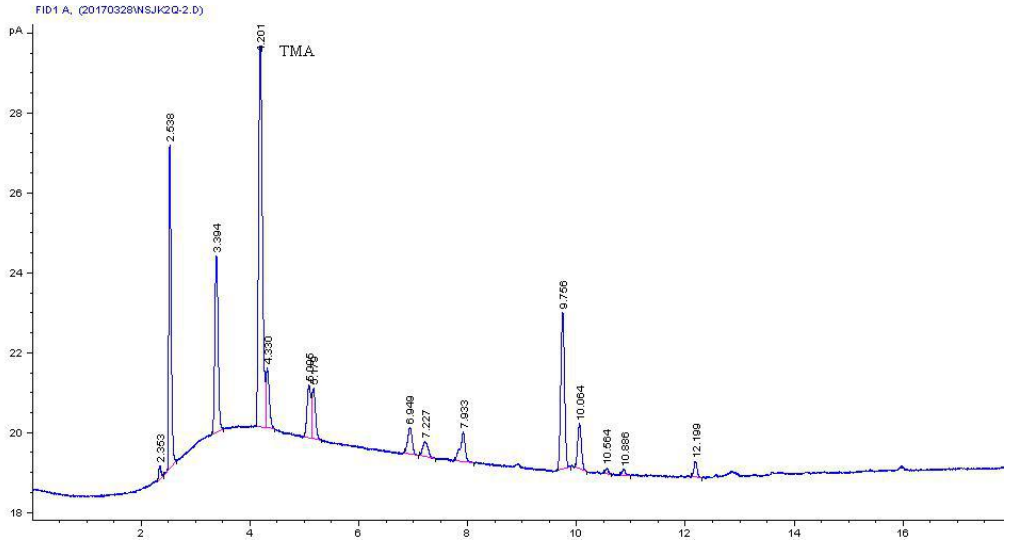


图 5-13 鱼粉一厂样品测定色谱图

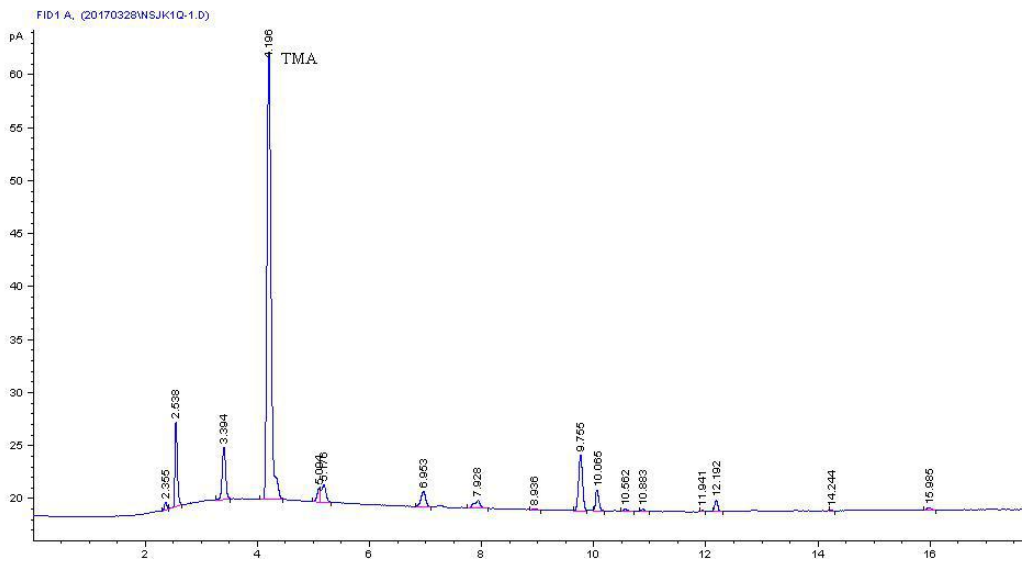


图 5-14　鱼粉二厂样品测定色谱图

表5-12　无组织排放样品挥发性脂肪胺测定结果

采样点位	测定项目	测定浓度(mg/L)	吸收液体积(ml)	采样流量(L/min)	采样时间(min)	标准采样体积(L)	实际浓度(mg/m³)
垃圾处理场上风向	甲胺	未检出	10.00	0.5	40	18.63	未检出
	二甲胺	未检出				18.63	未检出
	乙胺	未检出				18.63	未检出
	三甲胺	0.015				18.63	0.008
	二乙胺	未检出				18.63	未检出
	三乙胺	未检出				18.63	未检出
垃圾处理场下风向 1#	甲胺	未检出	10.00	0.5	40	18.62	未检出
	二甲胺	未检出				18.62	未检出
	乙胺	未检出				18.62	未检出
	三甲胺	0.053				18.62	0.028
	二乙胺	未检出				18.62	未检出
	三乙胺	未检出				18.62	未检出
垃圾处理场下风向 2#	甲胺	未检出	10.00	0.5	40	18.64	未检出
	二甲胺	未检出				18.64	未检出
	乙胺	未检出				18.64	未检出

	三甲胺	0.140				18.64	0.076
	二乙胺	未检出				18.64	未检出
	三乙胺	未检出				18.64	未检出
垃圾处理场下风向 3#	甲胺	未检出	10.00	0.5	40	18.63	未检出
	二甲胺	未检出				18.63	未检出
	乙胺	未检出				18.63	未检出
	三甲胺	0.043				18.63	0.023
	二乙胺	未检出				18.63	未检出
	三乙胺	未检出				18.63	未检出

表5-13　鱼粉厂排气筒样品挥发性脂肪胺测定结果

采样点位	测定项目	测定浓度(mg/L)	吸收液体积(ml)	采样流量(L/min)	采样时间(min)	采样体积(L)	实际浓度(mg/m³)	废气量(m³/h)	排放速率(kg/h)	排放标准(kg/h)
进口 1	甲胺	未检出	50.00	1.0	20	18.64	未检出	—	—	—
	二甲胺	未检出				18.64	未检出	—	—	—
	乙胺	未检出				18.64	未检出	—	—	—
	三甲胺	0.980				18.64	2.63	5935	0.016	—
	二乙胺	未检出				18.64	未检出	—	—	—
	三乙胺	未检出				18.64	未检出	—	—	—
出口 1	甲胺	未检出	50.00	1.0	20	18.56	未检出	—	—	—
	二甲胺	未检出				18.56	未检出	—	—	—
	乙胺	未检出				18.56	未检出	—	—	—
	三甲胺	0.017				18.56	0.05	6991	3.5×10^{-4}	0.54
	二乙胺	未检出				18.56	未检出	—	—	—
	三乙胺	未检出				18.56	未检出	—	—	—
进口 2	甲胺	未检出	50.00	1.0	20	18.53	未检出	—	—	—
	二甲胺	未检出				18.53	未检出	—	—	—
	乙胺	未检出				18.53	未检出	—	—	—

	三甲胺	3.66				18.53	9.88	5573	0.055	—
	二乙胺	未检出				18.53	未检出	—	—	—
	三乙胺	未检出				18.53	未检出	—	—	—
出口 2	甲胺	未检出				18.48	未检出	—	—	—
	二甲胺	未检出				18.48	未检出	—	—	—
	乙胺	未检出				18.48	未检出	—	—	—
	三甲胺	0.340				18.48	0.92	6428	5.9×10^{-3}	0.54
	二乙胺	未检出				18.48	未检出	—	—	—
	三乙胺	未检出				18.48	未检出	—	—	—

分别采用 FID 和 NPD 对鱼粉厂排气筒样品进行加标测定，测定结果见表 5-14。由表 5-14 可知，三甲胺实际样品加标回收率范围分别为 91.2%-102%和 92.5%-103%。

表5-14　三甲胺实际样品加标测定结果

序号	样品浓度 mg/L	取样体积 ml	加标量 μg	样品定容体积 ml	加标后样品测定浓度 mg/L		加标回收率%	
					FID	NPD	FID	NPD
1	0.017	9.00	1.00	10.00	0.112	0.107	97.5	92.5
2	0.340	2.00	2.00	10.00	0.259	0.254	96.8	94.7
3	0.980	5.00	5.00	10.00	0.903	0.954	91.2	96.4
4	3.66	1.00	3.00	10.00	0.679	0.686	102	103

5.8 结果计算与表示

5.8.1　结果计算

空气样品按公式（1）计算空气样品中挥发性脂肪胺的浓度：

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

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_r—参比状态(101.325kPa，298.15K)下的采样体积，L。

废气样品按公式（2）计算废气样品中挥发性脂肪胺的浓度：

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

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(101.325kPa，273K)下干烟气的采样体积，L。

5.8.2 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，结果以 mg/m^3 计。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 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。

5.9.2 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。

5.9.3 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。

5.9.4 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。

5.10 注意事项

(1)顶空进样器与气相色谱仪之间的连接气路管线，应全部处于加热及保温的状态，确保无冷点。

(2)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。

5.11 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。

5.12 小结

甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺均具有水溶性，且溶液呈碱性。本标准

方法采用稀盐酸作为吸收液，吸收固定污染源无组织排放监控点空气和有组织排放废气中的6种挥发性脂肪胺，样品采集方式具有吸收容量大、耐冲击的特点，对高湿、高浓度废气样品的采集具有很强的适用性。

挥发性脂肪胺呈碱性，在通过酸性吸收液吸收的过程中，形成离子状态的胺。吸收液置于顶空瓶内，加碱液密封处理。在一定的温度条件下，样品中挥发性脂肪胺向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的挥发性脂肪胺经气相色谱柱分离，使用灵敏度高、选择性的氮磷检测器进行检测。气相色谱仪属于环境监测领域常用仪器设备，在有机物的检测方面应用较广。氮磷检测器对于含氮化合物有选择性响应，灵敏度很高。建立方法的检出限完全能够满足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检测需要。采用NPD检测器时，甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺及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、0.02 mg/m^3、0.005 mg/m^{3}和0.0008 mg/m^3，测定下限分别为0.4 mg/m^3、0.16 mg/m^3、0.004 mg/m^3、0.080 mg/m^3、0.020 mg/m^{3}和0.0032 mg/m^3，可以满足无组织排放监控点空气中二甲胺和三甲胺检测的需求。将甲胺的采样体积增大至60 L时，甲胺的方法检出限为0.04 mg/m^{3}稍微高于上海地标DB311025-2016非工业区对甲胺排放限值(0.03 mg/m^3)的要求。

与此同时，研究采用的CP-Volamine色谱分离柱6种脂肪胺能够得到有效分离，为今后恶臭污染物相关排放标准与技术规范的制修订与实施工作提供技术支持。

采用空白吸收液样品加标和稀释标准气体吸收样品两种方式进行精密度验证实验，对于低、中、高浓度甲胺的相对标准偏差RSD分别为1.62%、5.39%和6.44%；对于低、中、高浓度二甲胺低的相对标准偏差RSD分别为1.39%、3.19%和9.60%；对于低、中、高浓度三甲胺的相对标准偏差RSD分别为9.56%、1.45%和2.58%；对于低、中、高浓度乙胺样品的相对标准偏差RSD分别为1.30%、1.38%和9.91%；对于低、中、高浓度二乙胺样品的相对标准偏差RSD分别为9.30%、1.94%和8.92%；对于低、中、高浓度三乙胺样品的相对标准偏差RSD分别为9.20%、1.99%和5.63%。中间浓度2.50 mg/m^{3}甲胺、1.00 mg/m^{3}二甲胺、0.63 mg/m^{3}乙胺、0.025 mg/m^{3}三甲胺、0.13 mg/m^{3}二乙胺和0.025 mg/m^{3}三乙胺的标准溶液，样品中甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺及三乙胺的加标回收率分别为99%~109%、84%~101%、86%~104%、82%~104%、84%~96%和78%~90%。因此，本标准方法具有重现性好、回收率较高的特点，各项指标能够满足测试需求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准按照 HJ 168-2010 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。本方法验证选择了省内 6 家实验室，分别为济南市环境监测中心站、潍坊市环境监测中心站、威海市环境保护监测站、滨州市环境保护监测站、山东省产品质量检验研究院、山东分析测试中心。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 6-1。

表6-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作时间	验证单位
杜明月	女	31	工程师	无机化学	6 年	济南市环境监测中心站
时杰	女	53	高级工程师	化学教育	37	潍坊市环境监测中心站
李林	男	30	工程师	环境科学	6	
许哲源	男	28	助理工程师	环境科学	5	
耿冬梅	女	50	高级工程师	环境工程	29 年	威海市环境保护监测站
王丽敏	女	30	工程师	无机化学	4 年	
乔燕	女	31	工程师	化学工程与工艺	7 年	滨州市环境保护监测站
孙硕	女	24	助理工程师	环境科学	3 年	
韩智峰	男	36	工程师	分析化学	9 年	山东省产品质量检验研究院
周延生	男	48	高级工程师	分析化学	13 年	山东分析测试中心
李磊	男	35	工程师	化学	10 年	

6.1.2 方法验证内容

按照 HJ 168-2010 的规定，组织了以上 6 家实验室进行方法验证。验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及方法准确度。

（1）方法检出限的测定：取甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺标准溶液浓度分别为 0.6 mg/L、0.24 mg/L、 0.15 mg/L、0.006 mg/L、0.03 mg/L 和 0.006 mg/L 的挥发性脂肪胺吸收液，对于无组织排放取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min，采

样体积为 20 L，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后的浓度分别为 0.30 mg /m^3、0.12 mg /m^3、0.075 mg /m^3、0.003 mg /m^3、0.015 mg /m^3 和 0.003 mg /m^3；对于有组织排放取 50 ml 吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min，采样体积为 20 L，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后浓度分别为 1.50 mg /m^3、0.60 mg /m^3、0.38 mg /m^3、0.015 mg /m^3、0.075 mg /m^3 和 0.015 mg /m^3。按照标准方法的采样和分析步骤对浓度（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，按公式 MDL= t (n−1,0.99)×S 计算检出限。按照 HJ 168-2010 的规定，以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。

（2）精密度的测定：1)采用空白样品加标准溶液的方法测定。取挥发性脂肪胺标准溶液低、中、高三种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。配制甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺低浓度标准溶液分别为 1.0 mg/L、0.4 mg/L、0.25 mg/L、0.010 mg/L、0.050 mg/L 和 0.010 mg/L 的吸收液样品；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺中间浓度标准溶液分别为 5.0 mg/L、2.0 mg/L、1.25 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L 和 0.05 mg/L；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺高浓度标准溶液分别为 20 mg/L、8.0 mg/L、5.0 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L 和 0.20 mg/L 的吸收液样。低浓度和中间浓度两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；低浓度甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 0.50 mg/m^3、0.20 mg/m^3、0.13 mg/m^3、0.005 mg/m^3、0.025 mg/m^3 和 0.005 mg/m^3；中间浓度甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 2.50 mg/m^3、1.0 mg/m^3、0.63 mg/m^3、0.025 mg/m^3、0.13 mg/m^3 和 0.025 mg/m^3；高浓度取 50 ml 样品，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min。采样体积均为 20 L，高浓度甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 50 mg/m^3、20 mg/m^3、12.5 mg/m^3、0.50 mg/m^3、2.5 mg/m^3 和 0.50 mg/m^3；按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，分别计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

2）各验证实验室在我站实验室内分别配制甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺低浓度分别为 0.56 mg/m^3、0.84 mg/m^3、0.84 mg/m^3、1.10 mg/m^3、1.30 mg/m^3 和 1.82 mg/m^3（20.8 ppm 的标气稀释 50 倍）的标准气体模拟污染源，采样方法按《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》(GB/T 16157-96)执行。采样时，串联两支气泡吸收瓶。低浓度样品采集时，吸收瓶中各装 10 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min。分别采集 6 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算不同浓度

(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

（3）准确度的测定：取挥发性脂肪胺标准溶液中间浓度进行采样，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺标准溶液加入量分别为 50 μg、20 μg、12.5 μg、0.50 μg、2.50 μg 和 0.50 μg。该浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的标准溶液折算后样品浓度分别为 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 作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率。

6.2 方法验证过程

首先，通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

6.3 方法验证数据的取舍

（1）检出限：将6家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限。

（2）本课题在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

（3）方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

6.4.1 检出限和测定下限

对于固定污染源有组织排放废气，当吸收液体积为 50 ml，采样体积为 20 L 时，甲胺的方法检出限范围为 0.3 mg/m^3~0.4 mg/m^3，测定下限范围为 1.20mg/m^3~1.60mg/m^3，二甲胺的方法检出限范围为 0.1 mg/m^3~0.2 mg/m^3，测定下限范围为 0.40 mg/m^3~0.80 mg/m^3，乙胺的方法检出限范围为 0.1 mg/m^3~0.2 mg/m^3，测定下限范围为 0.40 mg/m^3~0.80 mg/m^3，三甲胺的方法检出限范围为 0.004 mg/m^3~0.005 mg/m^3，测定下限范围为 0.016 mg/m^3~0.020 mg/m^3，二乙胺的方法检出限范围为 0.02 mg/m^3~0.03 mg/m^3，测定下限范围为 0.08 mg/m^3~0.12 mg/m^3，三乙胺的方法检出限范围为 0.004 mg/m^3~0.006 mg/m^3，测定下限范围为 0.016 mg/m^3~0.024 mg/m^3，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为 6 种挥发性脂肪胺的方法检出限和测定下限，甲胺的方法检出限和测定下限为 0.4 mg/m^3 和 1.60 mg/m^3；二甲胺的方法检出限和测定下限为 0.2 mg/m^3 和 0.80 mg/m^3；乙胺的方法检出限和测定下限为 0.2 mg/m^3 和 0.80 mg/m^3；三甲胺的方法检出限和测定下限为 0.005 mg/m^3 和 0.020 mg/m^3；二乙胺的方法检出限和测定下限

为0.03 mg/m^{3}和0.12 mg/m^3；三乙胺的方法检出限和测定下限为0.006 mg/m^{3}和0.024 mg/m^3。

对于无组织排放监控点空气，当吸收液体积为10 ml，采样体积为20L时，甲胺的方法检出限范围为0.07mg/m^3~0.1 mg/m^3，测定下限范围为0.28 mg/m^3~0.40 mg/m^3，二甲胺的方法检出限范围为0.03mg/m^3~0.04 mg/m^3，测定下限范围为0.12 mg/m^3~0.16 mg/m^3，乙胺的方法检出限范围为0.02mg/m^3~0.03 mg/m^3，测定下限范围为0.08 mg/m^3~0.12 mg/m^3，三甲胺的方法检出限范围为0.0008 mg/m^3~0.001 mg/m^3，测定下限范围为0.0032 mg/m^3~0.0040 mg/m^3，二乙胺的方法检出限范围为0.004 mg/m^3~0.005 mg/m^3，测定下限范围为0.016mg/m^3~0.020 mg/m^3，三乙胺的方法检出限范围为0.0007 mg/m^3~0.001 mg/m^3，测定下限范围为0.0028 mg/m^3~0.004 mg/m^3，选取6家实验室验证结果的最大值作为甲胺的方法检出限和测定下限即为0.1 mg/m^{3}和0.40 mg/m^3；选取6家实验室验证结果的最大值作为二甲胺的方法检出限和测定下限即为0.04 mg/m^{3}和0.16 mg/m^3；选取6家实验室验证结果的最大值作为乙胺的方法检出限和测定下限即为0.03 mg/m^{3}和0.12 mg/m^3；选取6家实验室验证结果的最大值作为三甲胺的方法检出限和测定下限即为0.001 mg/m^{3}和0.004mg/m^3；选取6家实验室验证结果的最大值作为二乙胺的方法检出限和测定下限即为0.005mg/m^{3}和0.020 mg/m^3；选取6家实验室验证结果的最大值作为三乙胺的方法检出限和测定下限即为0.001 mg/m^{3}和0.0040mg/m^3。

6.4.2 精密度

采用空白吸收液样品加标准溶液的方法测定。6家实验室分别对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）甲胺气体样品的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%。甲胺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；6家实验室分别对低浓度（0.010 mg/m^3）、中等浓度（0.025 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）二甲胺气体样品的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；6家实验室分别对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）乙胺气体样品的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；6 家实验室分别对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）三甲胺气体样品的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 0.0018mg/m^3、0.0033 mg/m^3、0.090 mg/m^3；6 家实验室分别对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）二乙胺气体样品的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 0.0070mg/m^3、0.030mg/m^3、2.88 mg/m^3；6 家实验室分别对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）三乙胺气体样品的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。

采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定。6 家实验室分别对配制的 0.56 mg/m^3 甲胺、0.84 mg/m^3 二甲胺、0.84 mg/m^3 乙胺、1.10 mg/m^3 三甲胺、1.30 mg/m^3 二乙胺和 1.82 mg/m^3 三乙胺（20.8 ppm 的标准气体稀释 50 倍）的低浓度标准气体样品进行了测试，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的实验室内相对标准偏差 分别为 3.32% ~ 5.68%、1.17% ~ 3.24%、9.32% ~ 10.9%、5.26% ~ 6.44%、4.28% ~ 8.44%和 3.52% ~ 6.06%。甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的实验室间相对标准偏差分别为 6.18%、6.83%、7.32%、5.01%、10.6%和 9.45%；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的重复性限分别为 0.058mg/m^3、0.054 mg/m^3、0.19 mg/m^3、0.40 mg/m^3、0.0069 mg/m^3 和 0.39 mg/m^3，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的再现性限分别为 0.064 mg/m^3、0.058 mg/m^3、0.86 mg/m^3、1.46 mg/m^3、0.0079 mg/m^3 和 1.06 mg/m^3。

6.4.3 准确度

6 家实验室对模拟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%。

方法的检出限、重复性限和再现性限均满足国家标准制定相关质量控制要求。方法各项特性指标达到预期要求。

《方法验证报告》见附件一。

7 与开题报告的差异性说明

在 2017 年度山东省环境保护标准管理项目任务中，SDGPPS2017C（402001）015 项目名称为“固定污染源排气挥发性脂肪胺的测定”。在本项目的开题论证会上，论证委员会根据课题组提供的论证材料建议将原标准名称确定为“固定污染源废气 挥发性胺类化合物的测定 气相色谱法”。 考虑到我国气体样品监测分析方法的命名方式，将本标准方法的名称定为“固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法”的标准方法。

8 参考文献

[1]夏元洵. 化学物质毒性全书[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1991: 254~ 256;

[2]翟增秀, 王亘, 耿静, 等. 40种典型恶臭物质嗅阈值测定[J].安全与环境学报, 2015, 15(6):348-351;

[3]江苏省环境监测中心. 突发性污染事故中危险品档案库[M];

[4]EPA: Trimethylamine Acute exposure guideline levels(AEGLs) Technical Support Document[M];

[5]国家环保局有毒化学品管理办公室. 化学品毒性法规环境数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 259;

[6]段长强. 现代化学试剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1988:661~ 662;

[7]GB 5009.179-2016《食品中三甲胺的测定》编制说明[M];

[8]张敏,王丹,等. ACGIH有关化学因素的TLVs[J].国外医学卫生学分册. 2007, 34(1):4-27;

[9] NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards -Trimethylamine [S];

[10] OSHA. Appendix G: 1989 Air Contaminants Update Project - Exposure Limits NOT in Effect-Trimethylamine [S];

[11]史安洋.国外水和空气质量标准[M].北京：中国建筑工业出版社, 1980;

[12]GBZ 2.1-2007 《工作场所有害因素职业接触限值第1部分：化学有害因素》[S];

[13]GB14554-93《恶臭污染物排放标准》[S];

[14] GB/T18773-2008《医疗废物焚烧环境卫生标准》[S];

[15] DB 12/-059-95《恶臭污染物排放标准》[S];

[16] DB31/1025-2016《恶臭（异味）污染物排放标准》[S];

[17] Ministry of the Environment, Government of Japan. Offensive Odor Control Law[S];

[18] Sang Jin Park. The Regulation and Measurement of Odor in Korea[S];

[19] Ministry of the Environment, Government of Japan. Offensive Odor Control Law[S];

[20] California Air Resources Board. Rules and Regulations .2001 [S];

[21] Mahin, T.D. Comparison of Different Approaches Used to Regulate Odors Around the World, Water Science and Technology[J]. 2001, 44(9): 87-102;

[22] Ministry of the Environment, Government of Japan. Cabinet Order for Offensive Odor Control Law. Measurement Method of Specified Offensive Odor Substances, Attached Table 3. Measurement method of Tri-methyl amine[S];

[23] Jaap de Zeeuw. Developments in stationary phase technologu for gas chromatography, Trends in Analytical Chemistry[J]. 2002, 21(9+10): 594-607;

[24] OSHA. Method 2060. Sampling and Analytical Methods: Triethylamine Trimethylamine [S];

[25]GB/T 14676-93《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》[S];

[26] GBZ/T 160.69-2004.《作场所空气中有毒物质测定脂肪族胺类化合物》[S];

[27]辽宁省环境监测中心站.《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》编制说明. 2008 [M];

[28]GB 5009.179-2016《食品中三甲胺的测定》[S];

[29] Yeh-Chung Chien, Shi-Nian Uang, Ching-Tang Kuo, et al. Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase micro-extraction and gas chromatography-flame ionization detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, (419):73-79;

[30]冯忆,顾海东,周振梅.环境中三甲胺的气相色谱测定[J].环境监测管理与技术, 1999,11(2):28-29;

[31] Ki-Hyun Kim, Donghoh Kim. A combination of Tedlar bag sampling and solid-phase microextraction for the analysis of trimethylamine in air: Relationship between concentration level and sample size[J]2009,(91):16-20;

[32]朱仁康,王逸红,侯定远. 甲胺、二甲胺及三甲胺的气相色谱测定[J].中国环境监测, 2000,16(1):20-22;

[33] 谢英谟, 金丽莎. 空气中脂肪胺类恶臭物的分光光度法测定[J]. 中国环境监测, 1994, 10(3):16-18;

[34]Yong-Hyun Kim, Ki-Hyun Kim. An accurate and reliable analysis of trimethylamine using thermal desorption and gas chromatography–time of flight mass spectrometry [J]Analytica Chimica Acta, 2013 (780) 46-54;

[35] C. Chafer-Pericas, P. Campıns-Falco , R. Herraez-Hernandez. Comparative study of the determination of trimethylamine in water and air by combining liquid chromatography and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization [J] Talanta, 2006: (69) 716–723;

[36] Mark E. Erupe, Allegra Liberman-Martin, Philip J. Silva, et al. Determination of methylamines and trimethylamine-N-oxide in particulate matter by non-suppressed ion chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217:2070-2073;

[37] Carry Hermans, Adrie C.A. Jonkers, Pieter K. de Bokx. Determination of Amines in the PresenceAmmonia by Ion Chromatography-Mass Spectrometry [J] Journal of ChromatographicScience, 2010, 48:544-548;

[38] 杨梦迪, 张妍, 岳朋朋, 等. 同时测定工作场所空气中的一甲胺、二甲胺和三甲胺的离子色谱法[J].职业与健康, 2017, (4): 470-472;

[39] In-Hyoung Chang, Chong-Geun Lee, Dong Soo Lee. Development of an Automated Method for Simultaneous Dtemination of Low Molecular Weight Aliphatic Amines and Ammonia in Ambient Air by Diffusion Scrubber Coupled to IonChromatography [J] Anal. Chem.2003, 75:6141-6146;

[40]Mehmet Akyuz. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry [J] Atmospheric Environment, 2008: (42) 3809- 3819;

[41] HJ168-2010《环境监测分析方法标准制订技术导》[S];

[42] G. Audunsson, J. A. Jonsson& L. Mathiasson. The Efficiency of Air Pollutant Sampling by Midget Impingers with Amines as Model Compounds[J].American Industrial Hygiene Association Journal, 1989,50(4):535-543.

附件 1

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法

项目主编单位：山东省环境监测中心

验证单位：济南市环境监测中心站、潍坊市环境监测中心站、威海市环境保护监测站、滨州市环境保护监测站、山东省产品质量检验研究院、山东分析测试中心

项目负责人及职称：张凤菊 工程师

通讯地址：山东省济南市经十路 3377 电话：0531-66226298

报告编写人及职称：张凤菊 工程师

报告日期：2018 年 10 月 30 日

1 原始测试数据

本标准按照 HJ168 的规定，选择有资质的实验室进行方法验证。参与方法验证的 6 家实验室分别为：1-济南市环境监测中心站、2-潍坊市环境监测中心站、3-威海市环境保护监测站、4-滨州市环境保护监测站、5-山东安特检测有限公司、6-山东宜维检测有限公司。对《固定污染源废气 挥发性脂肪胺的测定 气相色谱法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

1.1 实验室基本情况

表1-1 参加验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作时间	验证单位
杜明月	女	31	工程师	无机化学	6 年	济南市环境监测中心站
时杰	女	53	高级工程师	化学教育	37	潍坊市环境监测中心站
李林	男	30	工程师	环境科学	6	
许哲源	男	28	助理工程师	环境科学	5	
耿冬梅	女	50	高级工程师	环境工程	29 年	威海市环境保护监测站
王丽敏	女	30	工程师	无机化学	4 年	
乔燕	女	31	工程师	化学工程与工艺	7 年	滨州市环境保护监测站
孙硕	女	24	助理工程师	环境科学	3 年	
韩智峰	男	36	工程师	分析化学	9 年	山东省产品质量检验研究院
周延生	男	48	高级工程师	分析化学	13 年	山东分析测试中心
李磊	男	35	工程师	化学	10 年	

6.1.2 方法验证内容

表1-2 参加验证单位仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
顶空进样器	DANI Master SHS	50161101	优良	济南市环境监测中心站
气相色谱仪(NPD)	Agilent 6890N	US10234015	优良	
顶空进样器	PerkinElmer HS-40	HST40S1411141	优良	

智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H02237936	良好	
气相色谱仪(NPD)	Agilent7890B	CN14363015	良好	潍坊市环境监测中心站
顶空进样器	TruboMatrix40 Trap	HST40S1408014	良好	
大气采样器	崂应 2020 型	J03269730	良好	
气相色谱仪(NPD)	Agilent 7890A	US10831038	良好	威海市环境保护监测站
顶空进样器	Agilent 7697A	CN16020004	良好	
大气采样器	崂应 3072 型	H02180534	良好	
气相色谱仪(NPD)	Agilent 7890A	CN11291192	良好	滨州市环境保护监测站
顶空进样器	TruboMatrix40 Trap	TH40L1001261	良好	
大气采样器	KC-6D	1212305	良好	
气相色谱仪(NPD)	Agilent 7890A	CN160701007	良好	山东省产品质量检验研究院
顶空进样器	Agilent 7694E	IT81208002	良好	
大气采样器	崂应 3072 型	H02213360	良好	
气相色谱仪(NPD)	PerkinElmer Clarus 580	680S17041808	良好	山东分析测试中心
顶空进样器	TruboMatrix40 Trap	HST40S1308123	良好	

表1-3　参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

试剂名称	生产厂家、规格	级别	验证单位
盐酸	天津风船化学试剂科技有限公司 500 ml	MOS 级	济南市环境监测中心站
氯化钠	天津凯通化学试剂有限公司 500g	分析纯	
氨水	天津凯通化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	
氢氧化钠	天津风船化学试剂科技有限公司 500 g	优级纯	
硫酸钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	潍坊市环境监测中心站
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	
硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	
氨水	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	

盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500ml	优级纯	威海市环境保护监测站
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	分析纯	
硫酸钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	分析纯	
氨水	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	分析纯	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	滨州市环境保护监测站
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	
硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	
氨水	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	
盐酸	北京化工厂 500 ml	优级纯	山东省产品质量检验研究院
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	分析纯	
硫酸钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	分析纯	
氨水	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	分析纯	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	山东分析测试中心
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	
硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	
氨水	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	分析纯	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ168—2010 的有关规定，采用 0.6 mg/L、0.24 mg/L、0.006 mg/L、 0.15 mg/L、0.03 mg/L 和 0.006 mg/L 浓度甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺样品，按方法操作步骤及流程进行 7 次平行测定，计算平均值、标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。各家验证单位的测试结果见表 1-4~表 1-9。

表1-4　实验室1方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		甲胺		二甲胺		三甲胺		乙胺		二乙胺		三乙胺	
		有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织
测定结果（mg/m³）	1	1.39	0.34	0.64	0.13	0.016	0.0035	0.37	0.069	0.099	0.013	0.015	0.0033
	2	1.61	0.33	0.59	0.11	0.017	0.0038	0.35	0.075	0.088	0.015	0.017	0.0036
	3	1.72	0.32	0.67	0.12	0.017	0.0035	0.43	0.086	0.091	0.014	0.015	0.0035
	4	1.75	0.31	0.57	0.12	0.015	0.0034	0.46	0.081	0.086	0.017	0.017	0.0034
	5	1.60	0.35	0.73	0.14	0.018	0.0039	0.41	0.070	0.09	0.017	0.016	0.0031
	6	1.69	0.36	0.68	0.14	0.019	0.0032	0.44	0.065	0.10	0.016	0.019	0.0039
	7	1.69	0.36	0.64	0.13	0.019	0.0035	0.40	0.074	0.10	0.014	0.016	0.0034
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		1.64	0.34	0.64	0.13	0.017	0.0035	0.41	0.074	0.094	0.015	0.017	0.0035
标准偏差 S_i		0.12	0.022	0.056	0.010	0.0013	0.00025	0.038	0.0071	0.0059	0.0016	0.0013	0.00023
t 值		3.143											
检出限（mg/m³）		0.4	0.07	0.2	0.03	0.004	0.0008	0.1	0.02	0.02	0.005	0.004	0.0007
测定下限(mg/m³)		1.60	0.278	0.80	0.12	0.016	0.0032	0.40	0.080	0.080	0.020	0.016	0.0028

表1-5　实验室2方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		甲胺		二甲胺		三甲胺		乙胺		二乙胺		三乙胺	
		有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织
测定结果（mg/m³）	1	1.64	0.34	0.59	0.11	0.016	0.0038	0.43	0.075	0.084	0.016	0.018	0.0034
	2	1.75	0.31	0.65	0.13	0.018	0.0035	0.40	0.081	0.088	0.015	0.017	0.0039
	3	1.91	0.37	0.59	0.14	0.017	0.0031	0.51	0.086	0.099	0.016	0.020	0.0033
	4	1.73	0.38	0.57	0.13	0.016	0.0034	0.38	0.092	0.083	0.017	0.019	0.0038
	5	1.58	0.41	0.72	0.13	0.017	0.0036	0.45	0.080	0.10	0.017	0.016	0.0035
	6	1.80	0.34	0.67	0.14	0.015	0.0030	0.43	0.086	0.11	0.014	0.019	0.0034
	7	1.81	0.37	0.61	0.13	0.019	0.0032	0.48	0.069	0.098	0.015	0.017	0.0040
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		1.74	0.36	0.63	0.13	0.017	0.0034	0.44	0.081	0.094	0.016	0.018	0.0036
标准偏差 S_i		0.11	0.033	0.054	0.010	0.0013	0.00029	0.045	0.0075	0.0096	0.0011	0.0015	0.00028
t 值		3.143											
检出限（mg/m³）		0.4	0.1	0.1	0.03	0.004	0.0009	0.1	0.02	0.03	0.004	0.005	0.0009
测定下限(mg/m³)		1.60	0.40	0.40	0.12	0.016	0.0036	0.40	0.08	0.12	0.016	0.020	0.0036

表1-6　实验室3方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		甲胺		二甲胺		三甲胺		乙胺		二乙胺		三乙胺	
		有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织
测定结果（mg/m³）	1	1.64	0.31	0.59	0.14	0.017	0.0040	0.43	0.097	0.083	0.016	0.019	0.0034
	2	1.73	0.30	0.64	0.12	0.017	0.0033	0.40	0.075	0.085	0.014	0.017	0.0038
	3	1.90	0.33	0.59	0.13	0.016	0.0032	0.51	0.080	0.099	0.016	0.020	0.0033
	4	1.70	0.39	0.56	0.15	0.015	0.0032	0.37	0.085	0.082	0.016	0.019	0.0038
	5	1.59	0.38	0.73	0.12	0.018	0.0037	0.46	0.081	0.10	0.017	0.016	0.0036
	6	1.80	0.33	0.67	0.11	0.015	0.0030	0.43	0.075	0.10	0.014	0.019	0.0034
	7	1.81	0.35	0.61	0.14	0.019	0.0034	0.48	0.085	0.096	0.015	0.017	0.0040
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		1.74	0.34	0.63	0.13	0.017	0.0034	0.44	0.083	0.092	0.016	0.018	0.0036
标准偏差 S_i		0.11	0.031	0.057	0.012	0.0016	0.00033	0.047	0.0075	0.0082	0.0011	0.0015	0.00027
t 值		3.143											
检出限（mg/m³）		0.3	0.1	0.2	0.04	0.005	0.001	0.2	0.02	0.03	0.004	0.005	0.0008
测定下限(mg/m³)		1.20	0.40	0.80	0.16	0.020	0.0040	0.80	0.08	0.12	0.016	0.020	0.0032

表1-7　实验室4方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		甲胺		二甲胺		三甲胺		乙胺		二乙胺		三乙胺	
		有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织
测定结果（mg/m³）	1	1.64	0.31	0.59	0.14	0.017	0.0040	0.43	0.097	0.083	0.016	0.019	0.0034
	2	1.73	0.30	0.64	0.12	0.017	0.0033	0.40	0.075	0.085	0.014	0.017	0.0038
	3	1.90	0.33	0.59	0.13	0.016	0.0032	0.51	0.080	0.099	0.016	0.020	0.0033
	4	1.70	0.39	0.56	0.15	0.015	0.0032	0.37	0.085	0.082	0.016	0.019	0.0038
	5	1.59	0.38	0.73	0.12	0.018	0.0037	0.46	0.081	0.10	0.017	0.016	0.0036
	6	1.80	0.33	0.67	0.11	0.015	0.0030	0.43	0.075	0.10	0.014	0.019	0.0034
	7	1.81	0.35	0.61	0.14	0.019	0.0034	0.48	0.085	0.096	0.015	0.017	0.0040
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		1.74	0.34	0.63	0.13	0.017	0.0034	0.44	0.083	0.092	0.016	0.018	0.0036
标准偏差 S_i		0.11	0.031	0.057	0.012	0.0016	0.00033	0.047	0.0075	0.0082	0.0011	0.0015	0.00027
t 值		3.143											
检出限（mg/m³）		0.3	0.1	0.2	0.04	0.005	0.001	0.2	0.02	0.03	0.004	0.005	0.0008
测定下限(mg/m³)		1.20	0.40	0.80	0.16	0.020	0.0040	0.80	0.080	0.12	0.016	0.020	0.0032

表1-8　实验室5方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		甲胺		二甲胺		三甲胺		乙胺		二乙胺		三乙胺	
		有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织
测定结果（mg/m³）	1	1.41	0.34	0.67	0.13	0.015	0.0034	0.35	0.061	0.10	0.013	0.016	0.0034
	2	1.64	0.36	0.62	0.12	0.017	0.0039	0.38	0.070	0.094	0.013	0.017	0.0035
	3	1.69	0.31	0.56	0.14	0.017	0.0037	0.40	0.081	0.083	0.015	0.016	0.0035
	4	1.78	0.29	0.65	0.11	0.016	0.0035	0.43	0.065	0.097	0.016	0.016	0.0036
	5	1.57	0.33	0.70	0.14	0.018	0.0038	0.46	0.075	0.095	0.017	0.015	0.0032
	6	1.74	0.34	0.63	0.13	0.018	0.0032	0.38	0.080	0.093	0.015	0.020	0.0039
	7	1.75	0.37	0.71	0.14	0.019	0.0035	0.42	0.069	0.087	0.014	0.017	0.0036
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		1.65	0.33	0.65	0.13	0.017	0.0036	0.40	0.072	0.093	0.015	0.017	0.0035
标准偏差 S_i		0.13	0.026	0.052	0.010	0.0013	0.00027	0.038	0.0076	0.0060	0.0014	0.0015	0.00023
t 值		3.143											
检出限（mg/m³）		0.4	0.08	0.2	0.03	0.004	0.0008	0.1	0.02	0.02	0.004	0.005	0.0007
测定下限(mg/m³)		1.61	0.32	0.80	0.12	0.016	0.0032	0.40	0.080	0.080	0.016	0.020	0.0028

表1-9　实验室6方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		甲胺		二甲胺		三甲胺		乙胺		二乙胺		三乙胺	
		有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织
测定结果（mg/m³）	1	1.39	0.37	0.64	0.15	0.016	0.0038	0.37	0.086	0.099	0.013	0.015	0.0033
	2	1.61	0.39	0.59	0.12	0.017	0.0036	0.35	0.07	0.088	0.015	0.017	0.0036
	3	1.72	0.32	0.67	0.12	0.017	0.0030	0.43	0.091	0.091	0.014	0.015	0.0035
	4	1.75	0.40	0.57	0.15	0.015	0.0033	0.46	0.092	0.086	0.017	0.017	0.0034
	5	1.60	0.38	0.73	0.12	0.018	0.0037	0.41	0.075	0.09	0.017	0.016	0.0031
	6	1.69	0.34	0.68	0.13	0.019	0.0031	0.44	0.080	0.10	0.016	0.019	0.0039
	7	1.69	0.35	0.64	0.11	0.019	0.0033	0.40	0.075	0.10	0.014	0.016	0.0034
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		1.64	0.36	0.64	0.13	0.017	0.0034	0.41	0.081	0.094	0.015	0.017	0.0035
标准偏差 S_i		0.12	0.030	0.056	0.013	0.0013	0.00031	0.038	0.0090	0.0059	0.0016	0.0013	0.00023
t 值		3.143											
检出限（mg/m³）		0.4	0.10	0.2	0.04	0.004	0.001	0.1	0.03	0.02	0.005	0.004	0.0007
测定下限(mg/m³)		1.60	0.40	0.08	0.16	0.016	0.0040	0.40	0.12	0.080	0.020	0.016	0.0028

1.3 方法精密度测试原始数据

1.3.1 采用空白样品加标准溶液的方法测定。取挥发性脂肪胺标准溶液低、中、高三种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。配制甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺低浓度标准溶液分别为 1.0 mg/L、0.4 mg/L、0.010 mg/L、0.25 mg/L、0.050 mg/L 和 0.010 mg/L 的吸收液样品；甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺中间浓度标准溶液分别为 5.0 mg/L、2.0 mg/L、0.05 mg/L、1.25 mg/L、0.25 mg/L 和 0.05 mg/L；甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺高浓度标准溶液分别为 20 mg/L、8.0 mg/L、0.20 mg/L、5.0 mg/L、1.00 mg/L 和 0.20 mg/L 的吸收液样。低浓度和中间浓度两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；低浓度甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 0.50 mg/m^3、0.20 mg/m^3、0.005 mg/m^3、0.13 mg/m^3、0.025 mg/m^3 和 0.005 mg/m^3；中间浓度甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 2.50 mg/m^3、1.0 mg/m^3、0.025 mg/m^3、0.63 mg/m^3、0.13 mg/m^3 和 0.025 mg/m^3；高浓度取 50 ml 样品，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min。采样体积均为 20 L，高浓度甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺折算后样品浓度分别为 50 mg/m^3、20 mg/m^3、0.50 mg/m^3、12.5 mg/m^3、2.5 mg/m^3 和 0.50 mg/m^3；按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，分别计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。各家验证单位的测试结果见表 1-10~表 1-121。

表1-10　实验室1精密度测试一

平行样品编号		甲胺			二甲胺			三甲胺		
		浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.61	2.63	49.9	0.19	0.94	20.4	0.0048	0.025	0.47
	2	0.59	2.49	49.9	0.20	0.92	20.3	0.0060	0.023	0.48
	3	0.60	2.63	49.9	0.20	0.90	20.3	0.0048	0.026	0.54
	4	0.58	2.55	49.9	0.21	0.87	20.3	0.0058	0.026	0.51
	5	0.59	2.57	49.8	0.20	0.93	20.3	0.0055	0.023	0.44
	6	0.59	2.62	50.1	0.22	0.89	20.2	0.0048	0.022	0.47
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.59	2.58	49.9	0.20	0.91	20.3	0.0053	0.024	0.48
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.0050	0.15	5.29	0.018	0.024	1.63	0.00029	0.00097	0.018
相对标准偏差 RSD_i(%)		8.45	5.90	10.6	9.10	2.63	8.06	5.46	1.79	3.63

表1-11　实验室1精密度测试一

平行样品编号		乙胺			二乙胺			三乙胺		
		浓度一 0.13 mg/m³	浓度二 0.63mg/m³	浓度三 12.5mg/m³	浓度一 0.025mg/m³	浓度二 0.13mg/m³	浓度三 2.5mg/m³	浓度一 0.005 mg/m³	浓度二 0.025mg/m³	浓度三 0.5mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.14	0.62	12.7	0.025	0.11	2.45	0.045	0.021	0.47
	2	0.15	0.62	12.5	0.024	0.10	2.44	0.046	0.022	0.48
	3	0.12	0.61	12.6	0.026	0.13	2.51	0.046	0.022	0.51
	4	0.13	0.61	12.6	0.026	0.13	2.41	0.047	0.023	0.54
	5	0.14	0.57	12.5	0.024	0.10	2.56	0.047	0.025	0.44
	6	0.12	0.60	12.4	0.025	0.12	2.48	0.047	0.019	0.50
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.13	0.61	12.6	0.025	0.12	2.48	0.0046	0.022	0.49
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.0015	0.011	1.2	0.0024	0.0017	0.12	0.0044	0.00047	0.017
相对标准偏差 RSD_i(%)		1.16	1.76	9.53	9.68	1.43	5.03	9.54	2.13	3.54

表1-12　实验室2精密度测试一

平行样品编号		甲胺			二甲胺			三甲胺		
		浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.61	2.70	49.9	0.18	0.86	20.5	0.0065	0.027	0.48
	2	0.65	2.75	49.9	0.18	0.88	20.6	0.0060	0.027	0.53
	3	0.55	2.53	49.9	0.17	0.92	20.6	0.0070	0.018	0.53
	4	0.62	2.56	49.8	0.18	0.83	20.7	0.0075	0.027	0.54
	5	0.61	2.56	49.7	0.24	0.86	20.5	0.0070	0.026	0.57
	6	0.63	2.69	49.8	0.20	0.82	20.4	0.0064	0.020	0.56
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.61	2.63	49.8	0.19	0.86	20.6	0.0067	0.024	0.53
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.021	0.25	4.63	0.0051	0.03	1.78	0.00036	0.00098	0.017
相对标准偏差 RSD_i(%)		3.49	9.42	9.3	2.65	3.49	8.67	5.33	4.03	3.09

表1-13　实验室2精密度测试一

平行样品编号		乙胺			二乙胺			三乙胺		
		浓度一 0.13 mg/m³	浓度二 0.63mg/m³	浓度三 12.5mg/m³	浓度一 0.025mg/m³	浓度二 0.13mg/m³	浓度三 2.5mg/m³	浓度一 0.005 mg/m³	浓度二 0.025mg/m³	浓度三 0.5mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.17	0.66	13.3	0.020	0.11	2.52	0.0042	0.020	0.59
	2	0.17	0.69	11.9	0.022	0.10	2.44	0.0041	0.021	0.51
	3	0.14	0.69	12.7	0.022	0.13	2.56	0.0048	0.019	0.49
	4	0.12	0.61	11.5	0.021	0.13	2.46	0.0041	0.022	0.46
	5	0.13	0.70	11.5	0.021	0.10	2.42	0.0036	0.025	0.41
	6	0.15	0.57	12.3	0.020	0.11	2.60	0.0039	0.024	0.43
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.15	0.65	12.2	0.021	0.11	2.5	0.0041	0.022	0.48
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.003	0.033	9.67	0.0019	0.0016	0.18	0.00017	0.00051	0.032
相对标准偏差 RSD_i(%)		2.03	5.02	7.1	8.97	1.41	7.15	4.1	2.33	6.59

表1-14　实验室3精密度测试一

平行样品编号		甲胺			二甲胺			三甲胺		
		浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.63	2.73	50.1	0.18	0.91	20.5	0.0060	0.023	0.40
	2	0.63	2.71	50.2	0.20	0.92	20.4	0.0065	0.028	0.48
	3	0.61	2.62	50.2	0.21	0.93	20.5	0.0064	0.023	0.54
	4	0.63	2.50	50.1	0.20	0.87	20.6	0.0059	0.028	0.46
	5	0.62	2.67	50.1	0.19	0.91	20.6	0.0054	0.020	0.44
	6	0.64	2.70	50.1	0.20	0.87	20.4	0.0064	0.022	0.50
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.63	2.65	50.1	0.2	0.9	20.5	0.0061	0.024	0.47
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.0062	0.22	2.68	0.016	0.024	2.06	0.00026	0.00097	0.023
相对标准偏差 RSD_i(%)		9.95	8.45	5.36	8.41	2.68	10.1	4.34	3.45	4.9

表1-15　实验室3精密度测试一

平行样品编号		乙胺			二乙胺			三乙胺		
		浓度一 0.13 mg/m³	浓度二 0.63mg/m³	浓度三 12.5mg/m³	浓度一 0.025mg/m³	浓度二 0.13mg/m³	浓度三 2.5mg/m³	浓度一 0.005 mg/m³	浓度二 0.025mg/m³	浓度三 0.5mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.16	0.68	12.7	0.023	0.14	2.46	0.0043	0.023	0.54
	2	0.16	0.67	12.6	0.023	0.13	2.49	0.0042	0.021	0.58
	3	0.15	0.57	12.6	0.024	0.15	2.52	0.0047	0.023	0.52
	4	0.13	0.64	12.6	0.022	0.13	2.44	0.0042	0.025	0.48
	5	0.12	0.63	12.5	0.022	0.11	2.55	0.0037	0.024	0.47
	6	0.14	0.60	12.8	0.021	0.15	2.33	0.0041	0.026	0.37
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.14	0.63	12.6	0.023	0.14	2.47	0.0042	0.024	0.49
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.0023	0.027	1.26	0.002	0.0021	0.19	0.00013	0.0038	0.036
相对标准偏差 RSD_i(%)		1.57	4.28	9.98	8.63	1.54	7.65	4.03	1.61	7.39

表1-16　实验室4精密度测试一

平行样品编号		甲胺			二甲胺			三甲胺		
		浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.60	2.65	49.5	0.19	0.95	20.2	0.0043	0.025	0.49
	2	0.57	2.48	49.6	0.20	0.96	20.1	0.0066	0.022	0.49
	3	0.58	2.56	49.7	0.18	0.92	20.2	0.0053	0.025	0.45
	4	0.57	2.56	49.7	0.21	0.88	20.3	0.0048	0.026	0.43
	5	0.55	2.55	49.6	0.17	0.93	20.3	0.0065	0.024	0.49
	6	0.55	2.58	49.7	0.18	0.89	20.3	0.0059	0.023	0.45
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.57	2.56	49.6	0.19	0.92	20.2	0.0056	0.024	0.47
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.0092	0.14	3.19	0.0026	0.029	1.95	0.00052	0.00098	0.012
相对标准偏差 RSD_i(%)		1.62	5.39	6.44	1.39	3.19	9.66	9.56	1.45	2.58

表1-17　实验室4精密度测试一

平行样品编号		乙胺			二乙胺			三乙胺		
		浓度一 0.13 mg/m³	浓度二 0.63mg/m³	浓度三 12.5mg/m³	浓度一 0.025mg/m³	浓度二 0.13mg/m³	浓度三 2.5mg/m³	浓度一 0.005 mg/m³	浓度二 0.025mg/m³	浓度三 0.5mg/m³
测定结果 (mg/m³)	1	0.13	0.61	12.4	0.024	0.12	2.36	0.045	0.022	0.43
	2	0.14	0.62	12.3	0.025	0.13	2.30	0.045	0.023	0.44
	3	0.13	0.62	12.4	0.025	0.11	2.48	0.047	0.021	0.48
	4	0.15	0.60	12.6	0.026	0.12	2.49	0.046	0.024	0.57
	5	0.16	0.59	12.4	0.023	0.09	2.48	0.045	0.026	0.41
	6	0.12	0.59	12.5	0.024	0.15	2.52	0.047	0.021	0.45
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.14	0.6	12.4	0.025	0.12	2.44	0.0046	0.023	0.46
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.0018	0.0083	1.23	0.0023	0.0024	0.22	0.0042	0.00045	0.026
相对标准偏差 RSD_i(%)		1.3	1.38	9.91	9.3	1.94	8.92	9.2	1.99	5.63

表1-18　实验室5精密度测试一

平行样品编号	甲胺			二甲胺			三甲胺		
	浓度一 0.50	浓度二 2.50	浓度三 10	浓度一 0.50	浓度二 2.50	浓度三 10	浓度一 0.50	浓度二 2.50	浓度三 10 mg/m³

		mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	mg/m³	
测定结果 (mg/m³)	1	0.62	2.70	50.2	0.19	0.95	20.4	0.0054	0.026	0.49
	2	0.62	2.50	50.0	0.20	0.89	20.3	0.0060	0.024	0.50
	3	0.61	2.64	50.0	0.20	0.91	20.2	0.0053	0.027	0.51
	4	0.63	2.59	50.2	0.21	0.87	20.5	0.0048	0.025	0.46
	5	0.63	2.56	50.1	0.20	0.94	20.4	0.0060	0.023	0.51
	6	0.64	2.69	50.2	0.22	0.88	20.3	0.0059	0.021	0.52
平均值 $\bar{\chi}$ (mg/m³)		0.62	2.62	50.1	0.2	0.91	20.3	0.0056	0.024	0.5
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.06	0.2	4.75	0.018	0.03	1.87	0.00027	0.00098	0.011
相对标准偏差 RSD_i(%)		9.58	7.75	9.47	9.1	3.33	9.21	4.82	2.34	2.25

表1-19　实验室5精密度测试一

平行样品编号	乙胺			二乙胺			三乙胺		
	浓度一 0.13	浓度二	浓度三	浓度一	浓度二	浓度三	浓度一 0.005	浓度二	浓度三 0.5mg/m³

		mg/m³	0.63mg/m³	12.5mg/m³	0.025mg/m³	0.13mg/m³	2.5mg/m³	mg/m³	0.025mg/m³	
测定结果 (mg/m³)	1	0.15	0.65	12.7	0.024	0.16	2.51	0.044	0.022	0.49
	2	0.14	0.64	12.5	0.025	0.09	2.49	0.044	0.023	0.53
	3	0.13	0.61	12.4	0.024	0.14	2.49	0.045	0.021	0.48
	4	0.14	0.63	12.6	0.023	0.12	2.41	0.046	0.023	0.52
	5	0.13	0.59	12.5	0.023	0.10	2.49	0.045	0.023	0.49
	6	0.12	0.59	12.6	0.024	0.13	2.51	0.044	0.022	0.44
平均值 $\bar{x}$ (mg/m³)		0.14	0.62	12.6	0.024	0.12	2.48	0.0045	0.022	0.49
标准偏差 S_i(mg/m³)		0.0015	0.015	1.33	0.0021	0.0032	0.087	0.0042	0.0019	0.014
相对标准偏差 RSD_i(%)		1.14	2.38	10.6	8.62	2.58	3.52	9.42	8.38	2.94

表1-20　实验室6精密度测试一

平行样品编号	甲胺			二甲胺			三甲胺		
	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³	浓度一 0.50 mg/m³	浓度二 2.50 mg/m³	浓度三 10 mg/m³

测定结果 (mg/m^3)	1	0.63	2.75	50.0	0.20	0.77	20.6	0.0076	0.028	0.48
	2	0.65	2.80	49.9	0.21	0.81	20.4	0.0071	0.020	0.53
	3	0.63	2.62	49.9	0.20	0.85	20.4	0.0064	0.023	0.53
	4	0.62	2.66	49.8	0.19	0.75	20.4	0.0059	0.017	0.54
	5	0.64	2.64	50.0	0.19	0.84	20.6	0.0054	0.025	0.57
	6	0.63	2.69	49.8	0.19	0.84	20.4	0.0064	0.020	0.56
平均值 $\bar{x}$ (mg/m^3)		0.63	2.76	49.89	0.19	0.81	20.4	0.0065	0.022	0.53
标准偏差 S_i(mg/m^3)		0.0064	0.19	3.71	0.0015	0.035	1.84	0.00053	0.00086	0.017
相对标准偏差 RSD_i(%)		10.2	6.9	7.44	7.47	4.31	9	8.1	3.91	3.09

表1-21　实验室6精密度测试一

平行样品编号	乙胺			二乙胺			三乙胺		
	浓度一 0.13 mg/m^3	浓度二 0.63mg/m^3	浓度三 12.5mg/m^3	浓度一 0.025mg/m^3	浓度二 0.13mg/m^3	浓度三 2.5mg/m^3	浓度一 0.005 mg/m^3	浓度二 0.025mg/m^3	浓度三 0.5mg/m^3

测定结果 (mg/m^3)	1	0.17	0.70	12.6	0.022	0.10	2.63	0.0047	0.017	0.51
	2	0.16	0.71	12.7	0.023	0.13	2.49	0.0043	0.026	0.54
	3	0.11	0.68	12.7	0.024	0.12	2.62	0.0045	0.022	0.59
	4	0.13	0.77	12.6	0.024	0.10	2.54	0.0040	0.026	0.48
	5	0.16	0.83	12.8	0.025	0.15	2.61	0.0042	0.021	0.43
	6	0.13	0.76	12.5	0.022	0.15	2.52	0.0044	0.019	0.51
平均值 $\bar{x}$ (mg/m^3)		0.14	0.74	12.7	0.023	0.13	2.57	0.0043	0.022	0.51
标准偏差 S_i(mg/m^3)		0.035	0.041	1.23	0.0023	0.0028	0.15	0.0001	0.0084	0.027
相对标准偏差 RSD_i(%)		2.41	5.5	9.73	9.97	2.23	5.77	2.36	3.82	5.32

1.3.2　采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定。甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺浓度分别为 0.56 mg/m^3、0.84 mg/m^3、0.84 mg/m^3、1.10 mg/m^3、1.30 mg/m^3 和 1.82 mg/m^3（20.8 ppm 的标准气体稀释 50 倍）模拟污染源，采样方法按《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》(GB/T 16157-96)执行。采样时，串联两支气泡吸收瓶。样品采集时，吸收瓶中各装 10 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min。分别采集 6 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。各家验证单位的测试结果见表 1-22~表 1-23。

表1-22 6家验证实验室精密度测试二

平行样品编号		甲胺			二甲胺			三甲胺		
		测定浓度（mg/m³）	标准偏差 S_i(mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i(%)	测定浓度（mg/m³）	标准偏差 S_i(mg/m³)	相对标准偏差RSD_i(%)	测定浓度（mg/m³）	标准偏差 S_i(mg/m³)	相对标准偏差 RSD_i(%)
	实验室 1	0.45	0.016	3.64	0.77	0.018	2.35	0.99	5.37	5.43
	实验室 2	0.43	0.025	5.68	0.78	0.0091	1.17	1.01	6.52	6.44
	实验室 3	0.43	0.025	5.65	0.78	0.02	2.57	1.02	5.4	5.31
	实验室 4	0.43	0.014	3.32	0.76	0.02	2.61	0.99	5.2	5.26
	实验室 5	0.46	0.017	3.65	0.78	0.025	3.24	1.01	6.4	6.36
	实验室 6	0.44	0.025	5.68	0.79	0.021	2.67	1.00	5.49	5.77
平均值(mg/m³）		0.44			0.77			1.00		
标准偏 S_i(mg/m³)		0.0052			0.0058			0.013		
相对标准偏差 RSD_i(%)		6.18			6.83			7.32		
重复性限 r		0.058			0.054			0.19		
再现性限 R		0.064			0.058			0.86		

表1-23　6家验证实验室精密度测试二

平行样品编号		乙胺			二乙胺			三乙胺		
		测定浓度（mg/m^3）	标准偏差 $S_i(mg/m^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$	测定浓度（mg/m^3）	标准偏差 $S_i(mg/m^3)$	相对标准偏差$RSD_i(\%)$	测定浓度（mg/m^3）	标准偏差 $S_i(mg/m^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
	实验室 1	0.76	0.082	10.9	1.15	6.68	5.96	1.56	7.82	5.01
	实验室 2	0.74	0.079	10.7	1.17	6.98	5.97	1.57	7.55	4.82
	实验室 3	0.74	0.072	9.72	1.16	7.5	6.46	1.56	5.48	3.52
	实验室 4	0.74	0.073	9.82	1.13	8.87	7.82	1.54	5.43	3.52
	实验室 5	0.73	0.07	9.6	1.15	9.71	8.44	1.55	7.95	5.12
	实验室 6	0.73	0.068	9.32	1.16	4.97	4.28	1.54	9.34	6.06
平均值(mg/m^3）		0.74			1.15			1.56		
标准偏 $S_i(mg/m^3)$		0.0051			1.29			1.28		
相对标准偏差 $RSD_i(\%)$		5.01			10.0			9.45		
重复性限 r		0.40			0.0069			0.39		
再现性限 R		1.46			0.0079			1.06		

1.4 方法准确度测试原始数据

取挥发性脂肪胺标准溶液中间浓度进行采样，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺标准溶液加入量分别为 50 μg、20 μg、12.5 μg、0.50 μg、2.50 μg 和 0.50 μg。该浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的标准溶液折算后样品浓度分别为 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 作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率。各家验证单位的测试结果见表 1-24~表 1-26。

表1-24　6家验证实验室准确度测试

验证实验室	空白样（mg/m³）	加标量(μg)	待测组分	样品浓度（mg/m³）						平均值/ mg/m³	加标回收率/%
				第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次		
实验室 1	ND	50	甲胺	2.72	2.83	2.74	2.6	2.5	2.46	2.64	98
	ND	20	二甲胺	0.92	0.92	0.88	0.98	1.03	0.94	0.94	88
	ND	0.50	三甲胺	0.023	0.021	0.024	0.022	0.024	0.022	0.023	84
	ND	12.5	乙胺	0.67	0.64	0.61	0.64	0.59	0.62	0.63	94
	ND	2.50	二乙胺	0.14	0.12	0.12	0.11	0.13	0.11	0.12	91
	ND	0.50	三乙胺	0.021	0.024	0.022	0.025	0.023	0.023	0.023	85
实验室 2	ND	50	甲胺	2.79	2.81	2.73	2.48	2.77	2.64	2.71	100
	ND	20	二甲胺	0.87	1.04	0.86	0.94	1.04	0.90	0.94	87
	ND	0.50	三甲胺	0.022	0.027	0.028	0.023	0.026	0.025	0.025	94
	ND	12.5	乙胺	0.66	0.63	0.60	0.57	0.56	0.61	0.61	90
	ND	2.50	二乙胺	0.11	0.11	0.10	0.12	0.13	0.14	0.12	88
	ND	0.50	三乙胺	0.021	0.022	0.023	0.024	0.023	0.022	0.022	83

表1-25　6家验证实验室准确度测试

验证实验室	空白样（mg/m³）	加标量(μg)	待测组分	样品浓度（mg/m³）						平均值/ mg/m³	加标回收率/%
				第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次		
实验室 3	ND	50	甲胺	2.53	2.76	2.73	2.55	2.45	2.50	2.59	96
	ND	20	二甲胺	0.93	0.98	1.04	1.11	0.91	0.93	0.98	91
	ND	0.50	三甲胺	0.025	0.022	0.029	0.026	0.023	0.023	0.024	91
	ND	12.5	乙胺	0.65	0.63	0.67	0.60	0.61	0.67	0.64	95
	ND	2.50	二乙胺	0.11	0.13	0.12	0.10	0.14	0.12	0.12	90
	ND	0.50	三乙胺	0.023	0.022	0.024	0.021	0.023	0.025	0.023	85
实验室 4	ND	50	甲胺	2.86	2.92	2.83	2.94	2.81	2.65	2.84	106
	ND	20	二甲胺	0.90	1.08	0.95	0.98	1.04	0.95	0.98	91
	ND	0.50	三甲胺	0.022	0.027	0.028	0.023	0.026	0.025	0.025	94
	ND	12.5	乙胺	0.70	0.68	0.61	0.68	0.58	0.67	0.65	97
	ND	2.50	二乙胺	0.13	0.11	0.11	0.13	0.12	0.12	0.12	89
	ND	0.50	三乙胺	0.022	0.021	0.023	0.024	0.023	0.024	0.023	85

表1-26　6家验证实验室准确度测试

验证实验室	空白样（mg/m³）	加标量(μg)	待测组分	样品浓度（mg/m³）						平均值/ mg/m³	加标回收率/%
				第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	第六次		
实验室 5	ND	50	甲胺	2.73	2.77	2.61	2.54	2.53	2.73	2.65	98
	ND	20	二甲胺	0.89	1.04	0.97	0.96	1.00	0.91	0.96	89
	ND	0.50	三甲胺	0.022	0.026	0.027	0.023	0.024	0.025	0.024	91
	ND	12.5	乙胺	0.64	0.59	0.60	0.56	0.62	0.65	0.61	90
	ND	2.50	二乙胺	0.10	0.13	0.12	0.12	0.13	0.12	0.12	89
	ND	0.50	三乙胺	0.023	0.020	0.023	0.024	0.022	0.025	0.023	85
实验室 6	ND	50	甲胺	2.86	2.80	2.60	2.91	2.85	2.64	2.78	103
	ND	20	二甲胺	0.93	1.05	0.98	0.97	0.88	0.94	0.96	89
	ND	0.50	三甲胺	0.021	0.024	0.022	0.029	0.024	0.025	0.024	89
	ND	12.5	乙胺	0.66	0.59	0.60	0.56	0.63	0.54	0.59	88
	ND	2.50	二乙胺	0.11	0.10	0.12	0.14	0.12	0.13	0.12	90
	ND	0.50	三乙胺	0.023	0.020	0.024	0.023	0.024	0.023	0.023	85

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

6 家实验室采用 NPD 检测器时方法检出限、测定下限汇总分别见表 2-1。

表2-1 6种挥发性脂肪胺的方法检出限、测定下限汇总表单位：mg/m³

检测项目	实验室编号	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4		实验室 5		实验室 6	
		有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织	有组织	无组织
甲胺	检出限	0.4	0.07	0.4	0.1	0.3	0.1	0.4	0.1	0.4	0.08	0.4	0.1
	测定下限	1.60	0.28	1.60	0.40	1.20	0.40	1.60	0.40	1.6	0.32	1.60	0.40
二甲胺	检出限	0.2	0.03	0.1	0.03	0.2	0.04	0.2	0.04	0.2	0.03	0.2	0.04
	测定下限	0.80	0.12	0.40	0.12	0.80	0.16	0.80	0.16	0.80	0.12	0.80	0.16
三甲胺	检出限	0.004	0.0008	0.004	0.0009	0.005	0.001	0.004	0.001	0.004	0.0008	0.004	0.001
	测定下限	0.016	0.0032	0.016	0.0036	0.020	0.004	0.016	0.0040	0.016	0.0032	0.016	0.004
乙胺	检出限	0.1	0.02	0.1	0.02	0.2	0.02	0.1	0.02	0.1	0.02	0.1	0.03
	测定下限	0.40	0.080	0.40	0.080	0.8	0.080	0.40	0.40	0.40	0.080	0.40	0.12
二乙胺	检出限	0.02	0.005	0.03	0.004	0.03	0.004	0.02	0.005	0.02	0.004	0.03	0.005
	测定下限	0.080	0.020	0.12	0.016	0.12	0.016	0.08	0.020	0.080	0.016	0.12	0.020
三乙胺	检出限	0.004	0.0007	0.005	0.0009	0.005	0.0008	0.004	0.0008	0.005	0.0007	0.006	0.001
	测定下限	0.016	0.0028	0.020	0.0036	0.020	0.0032	0.016	0.0032	0.020	0.0028	0.024	0.0040

结论：对于无组织排放监控点空气，采样体积为 20L 时，甲胺的方法检出限范围为 0.07 mg/m³~0.1 mg/m³，测定下限范围为 0.28 mg/m³~0.40 mg/m³，二甲胺的方法检出限范围为 0.03 mg/m³~0.04 mg/m³，测定下限范围为 0.12 mg/m³~0.16mg/m³，乙胺的方法检出限范围为 0.02 mg/m³~0.03 mg/m³，测定下限范围为 0.080 mg/m³~0.12 mg/m³，三甲胺的方法检出限范围为 0.0008 mg/m³~0.001 mg/m³，测定下限范围为 0.0032 mg/m³~0.0040 mg/m³，二乙胺的方法检出限范围为 0.004 mg/m³~0.005 mg/m³，测定下限范围为 0.016 mg/m³~0.020 mg/m³，三乙胺的方法检出限范围为 0.0007 mg/m³~0.001 mg/m³，测定下限范围为 0.0028 mg/m³~0.005 mg/m³，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为 6 种挥发性脂肪胺的方法检出限和测定下限，甲胺的方法检出限和测定下为 0.1 mg/m³ 和 0.40 mg/m³；二甲胺的方法检出限和测定下限为 0.04 mg/m³ 和 0.16 mg/m³；乙胺的方法检出限和测定下限为 0.03mg/m³ 和 0.12 mg/m³；三甲胺的

方法检出限和测定下限为 0.001 mg/m^3 和 0.0040mg/m^3；二乙胺的方法检出限和测定下限为 0.005 mg/m^3 和 0.020 mg/m^3；三乙胺的方法检出限和测定下限为 0.001 mg/m^3 和 0.0040 mg/m^3。

对于固定污染源有组织排放废气，采样体积为 20 L 时，甲胺的方法检出限范围为 0.3 mg/m^3~0.4 mg/m^3，测定下限范围为 1.20 mg/m^3~1.60 mg/m^3，二甲胺的方法检出限范围为 0.1 mg/m^3~0.2 mg/m^3，测定下限范围为 0.40 mg/m^3~0.80 mg/m^3，乙胺的方法检出限范围为 0.1 mg/m^3~0.2 mg/m^3，测定下限范围为 0.40 mg/m^3~0.80 mg/m^3，三甲胺的方法检出限范围为 0.004 mg/m^3~0.005 mg/m^3，测定下限范围为 0.016 mg/m^3~0.020 mg/m^3，二乙胺的方法检出限范围为 0.02 mg/m^3~0.03 mg/m^3，测定下限范围为 0.08 mg/m^3~0.12 mg/m^3，三乙胺的方法检出限范围为 0.004 mg/m^3~0.006 mg/m^3，测定下限范围为 0.016mg/m^3~0.024mg/m^3，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为 6 种挥发性脂肪胺的方法检出限和测定下限，甲胺的方法检出限和测定下限为 0.4 mg/m^3 和 1.60 mg/m^3；二甲胺的方法检出限和测定下限为 0.2 mg/m^3 和 0.80 mg/m^3；乙胺的方法检出限和测定下限为 0.2 mg/m^3 和 0.80 mg/m^3；三甲胺的方法检出限和测定下限为 0.005 mg/m^3 和 0.020 mg/m^3；二乙胺的方法检出限和测定下限为 0.03mg/m^3 和 0.12 mg/m^3；三乙胺的方法检出限和测定下限为 0.006 mg/m^3 和 0.024mg/m^3。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6 家实验室验证结果表明：

3.1 检出限及测定下限

对于无组织排放监控点空气，当吸收液体积为 10 ml，采样体积为 20 L 时，甲胺的方法检出限和测定下限为 0.1 mg/m^3 和 0.40 mg/m^3；二甲胺的方法检出限和测定下限分别为 0.04 mg/m^3 和 0.16 mg/m^3；乙胺的方法检出限和测定下限为 0.03 mg/m^3 和 0.12 mg/m^3；三甲胺的方法检出限和测定下限为 0.001 mg/m^3 和 0.0040mg/m^3；二乙胺的方法检出限和测定下限为 0.005 mg/m^3 和 0.020 mg/m^3；三乙胺的方法检出限和测定下限为 0.001 mg/m^3 和 0.0040 mg/m^3。对于固定污染源有组织排放废气，采样体积为 20 L 时，甲胺的方法检出限和测定下限为 0.4mg/m^3 和 1.60 mg/m^3；二甲胺的方法检出限和测定下限为 0.2 mg/m^3 和 0.80 mg/m^3；乙胺的方法检出限和测定下限为 0.2 mg/m^3 和 0.80 mg/m^3；三甲胺的方法检出限和测定下限即为 0.005 mg/m^3 和 0.020 mg/m^3；二乙胺的方法检出限和测定下限为 0.03mg/m^3 和 0.12 mg/m^3；三乙胺的方法检出限和测定下限为 0.006 mg/m^3 和 0.024mg/m^3。

对于无组织排放监控点空气，二甲胺和三甲胺检测能够满足上海地标 DB311025-2016 非

工业区(二甲胺：0.04mg/m^3；三甲胺：0.05mg/m^3)排放限值需求。将甲胺的采样体积增大至60 L 时，甲胺的检出限为 0.04 mg/m^3 稍微高于上海地标 DB311025-2016 非工业区对甲胺排放限值(0.03 mg/m^3)的要求。

对于固定污染源有组织排放废气，三甲胺能够满足固定污染源有组织排放废气中排放限值的要求。将采样体积后增大至 60 L 时，甲胺和二甲胺的方法检出限分别为 0.1 mg/m^3 和 0.01mg/m^3，二甲胺能够满足上海地标 DB311025-2016 工业区排放限值(0.06 mg/m^3)的要求；然而甲胺仍高于上海地标 DB311025-2016 工业区排放限值(0.05 mg/m^3)的要求。

3.2 方法精密度

采用空白吸收液样品加标准溶液的方法测定。分别对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）甲胺气体样品的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%。甲胺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；对低浓度（0.010 mg/m^3）、中等浓度（0.025 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）二甲胺气体样品的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；对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）乙胺气体样品的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；对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）三甲胺气体样品的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 0.0018mg/m^3、0.0033 mg/m^3、0.090 mg/m^3；对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）二乙胺气体样品的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 0.0070mg/m^3、0.030mg/m^3、2.88 mg/m^3；分别对低浓度（0.025 mg/m^3）、中等浓度（0.100 mg/m^3）和高浓度（1.50 mg/m^3）三乙胺气体样品的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。

采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定。分别对配制的 0.56 mg/m^3 甲胺、0.84 mg/m^3 二甲胺、1.10 mg/m^3 三甲胺、0.84 mg/m^3 乙胺、1.30 mg/m^3 二乙胺和 1.82 mg/m^3 三乙胺分别为（20.8 ppm 的标准气体稀释 50 倍）的低浓度标准气体样品进行了测试，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的实验室内相对标准偏差分别为 3.32% ~ 5.68%、1.17% ~ 3.24%、5.26% ~ 6.44%、9.32% ~ 10.9%、4.28% ~ 8.44%和 3.52% ~ 6.06%。甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的实验室间相对标准偏差分别为 6.18%、6.83%、7.32%、5.01%、10.6%和 9.45%；甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的重复性限分别为 0.058mg/m^3、0.054 mg/m^3、0.19 mg/m^3、0.40 mg/m^3、0.0069 mg/m^3 和 0.39 mg/m^3，甲胺、二甲胺、乙胺、三甲胺、二乙胺和三乙胺的再现性限分别为 0.064 mg/m^3、0.058 mg/m^3、0.86 mg/m^3、1.46 mg/m^3、0.0079 mg/m^3 和 1.06 mg/m^3。

3.3 方法准确度

对模拟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%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。