



中华人民共和国国家标准

GB/T ××××-××××

代替 GB/T 14676-1993

空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法

Air quality—Determination of trimethylamine—
gas chromatography

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局

环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言	II
1 适用范围.....	1
2 方法原理.....	1
3 试剂和材料.....	1
4 仪器和设备.....	2
5 干扰及消除.....	3
6 样品	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算.....	7
9 精密度和准确度.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范空气中三甲胺的监测方法，制定本标准。

本标准规定了空气中三甲胺的气相色谱测定法。

本标准首次发布于 1993 年，本次为第一次修订，修订的主要内容：

——修改了标准的名称；

——增加了标准的适用范围；

——修改样品的前处理方法。

自本标准实施之日起，《空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法》（GB/T 14676-1993）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织修订。

本标准主要起草单位：辽宁省环境监测中心站。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由国家环境保护部解释。

空气质量 三甲胺的测定 气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了环境空气、恶臭固定污染源有组织和无组织排放中三甲胺的气相色谱测定法。

本标准适用于环境空气、恶臭固定污染源有组织和无组织排放中三甲胺的测定。当采样体积为 10L 时，方法最低测定浓度为 $2.5 \times 10^{-3} \text{mg} / \text{m}^3$ 。

2 方法原理

采用涂着草酸的玻璃微珠作为吸附剂，装填在采样管中，用于采集恶臭污染源排气和厂界环境空气中的三甲胺。通过向采样管中注入饱和氢氧化钠溶液和氮气，使采集的三甲胺游离成气态，直接用填充柱气相色谱法进行测定。

3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均适用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

3.1 制备采样管所需试剂和材料

3.1.1 玻璃微珠：色谱用玻璃微珠担体，60~80 目。

3.1.2 草酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)：分析纯。

3.1.3 采样管：1mL 注射器抽去活塞，后部和前部分别用硅橡胶塞和塑料帽密封。

3.1.4 玻璃棉。

3.1.5 甘油 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)：分析纯。

3.2 配制标准样品和样品预处理使用的试剂和材料

3.2.1 三甲胺水溶液 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$)：含量不低于 33%，使用时对三甲胺含量进行标定。

3.2.2 饱和氢氧化钠溶液：实验室配制，将其加热 60℃ 赶出挥发性杂质，聚乙烯塑料瓶内密封保存。

3.2.3 水：蒸馏水，经色谱检验无三甲胺杂质。

3.2.4 玻璃注射器：50mL、1mL（配置 9 号尼龙针头）。

3.2.5 聚丙烯薄膜气袋：内充 99.99% 氮气。

3.3 色谱载气和辅助气体

3.3.1 载气：氮气，纯度大于 99.99%，用 5A 分子筛净化。

3.3.2 燃烧气：氢气，纯度 99.9%。

3.3.3 助燃气：空气。

3.4 进样器

3.4.1 2mL 气体进样器：必须保证内压达色谱柱前压时，针头连接处和活塞侧面无漏气现象。

3.4.2 微量注射器：10 μ L。

4 仪器和设备

4.1 分析仪器

4.1.1 气相色谱仪：配备氢焰离子化检测器。

4.1.2 记录器：与仪器匹配的记录仪或色谱微处理机。

4.2 色谱柱

4.2.1 色谱柱材料与规格：硬质玻璃，长度 3m，内径 3mm。

4.2.2 载体：GDX—401，60~80 目。

4.2.3 固定液：聚乙二醇(PEG)—20M，最高使用温度为 250 $^{\circ}$ C；氢氧化钾。

4.2.4 液相载荷量：4%聚乙二醇 (PEG)—20M+1%KOH。

4.2.5 固定液涂渍方法：

根据色谱柱规格量取一定体积的载体，并称其重量，根据担体的重量和液相载荷比称取一定量的固定液。涂渍分两次进行，先以甲醇作溶剂涂渍 KOH，再以丙酮作溶剂涂 PEG-20M。注意每次用溶剂将溶质溶解后，其定容的溶液体积要使担体倒入后恰好浸没为准，轻轻摇动容器使其浸匀，然后置通风柜中红外灯下使溶剂均匀挥发(在挥发过程中须不断摇动容器，以使固定液涂渍均匀)，待溶剂全部挥发后，担体呈原松散状态，即涂渍完毕。

4.2.6 色谱柱充填方法：

色谱柱尾端用石英棉塞住并与真空泵连接，另一端连接盛存固定相的漏斗，开泵后轻轻振动色谱柱，使固定相均匀充满色谱柱内，充填后入口侧亦用石英棉充填。

4.2.7 色谱柱老化：

色谱柱在 200 $^{\circ}$ C、氮气流量 20~30ml/min 条件下老化 24h。

4.2.8 在设定条件下色谱柱总的分离度大于 1.0。

4.3 采样和样品预处理使用的仪器设备

4.3.1 烟气采样器或大气采样器：保证连接采样管后，采气流量达 0.5~1.0L/min。

4.3.2 真空干燥箱。

4.4 采样管

将 60~80 目的玻璃微珠担体分别用浓盐酸、蒸馏水洗净烘干后，以蒸馏水为溶剂将玻璃微珠表面涂渍 1%的草酸和 0.15%的甘油，在真空干燥箱内(80℃)真空干燥 2~3h 后，密封于棕色瓶中备用，保存期为一个月。

采样前，将样管按图 1 的方式依次充填玻璃棉，草酸玻璃微珠，玻璃棉，二端以塑料帽和硅橡胶塞密封。采样管在使用前装填。将采完样后的废弃吸附剂收集在烧杯中，加 1: 1HCl 浸泡，用蒸馏水清洗至 pH=7，放入烘箱内 105℃烘干可重复使用。

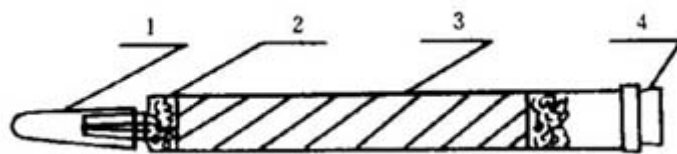


图 1 装填草酸玻璃微珠的采样管

1-塑料密封帽；2-玻璃棉；3-草酸玻璃微珠；4-硅橡胶塞

5 干扰及消除

样品中的氨、甲胺、乙胺、二甲胺等胺类化合物在本标准选定的色谱条件下，均不干扰三甲胺的测定。

6 样品

6.1 采集与保存

采样时将草酸玻璃微珠采样管两端密封塞和密封帽取下，将采样管后塞侧端与采样泵连接，以 0.5~1L/min 的流速连续采集 10~100L 样品气体，采样完毕后用硅橡胶塞和密封帽密封采样管两端并记录采样时的压力、流量及有关参数。草酸玻璃微珠采样管的吸附效率应达到 99.8%。

采完样后将采样管两端密封好，放在空气中无三甲胺的避光处保存，一周内分析完毕。

6.2 试样的制备

6.2.1 解吸容器

经洗净烘干的 50ml 玻璃注射器，注射器针头端接 2cm 左右硅胶管，管头用止水夹封堵。

6.2.2 样品解吸

将采样管前端塑料帽和后端硅胶塞取下，用硅胶管分别与解吸用注射器针头端和氮气气袋相连。从采样管后端注入 1mL 饱和氢氧化钠溶液，静置 1min（外部空气不得进入系统），抽动解吸用注射器活塞，使氮气通过采样管将全部碱液导入注射器内并将注射器抽动到 50mL。

7 分析步骤

7.1 仪器条件

7.1.1 仪器温度条件的设定

柱温：130℃； 检测器温度：180℃； 进样口温度：180℃。

7.1.2 气体流速

氮气：60mL/min； 空气：500mL/min； 氢气：60mL/min。

7.2 校准

7.2.1 定量方法

外标法。

7.2.2 标准样品的制备

7.2.2.1 三甲胺标准贮备液：吸取 3ml 三甲胺溶液置于 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液三甲胺含量约为 0.1%。

7.2.2.2 三甲胺标准贮备液的标定：吸取 20.0ml 三甲胺标准贮备液，置于 250mL 碘量瓶中，加 0.1%溴甲酚绿乙醇溶液和 0.1%甲基红乙醇溶液混合指示剂(5: 1)，以 $C(\text{HCl})=0.1\text{mol/L}$ 盐酸滴定至终点(颜色由淡蓝色变为淡橙红色)。同时进行空白测定。

三甲胺标准贮备液浓度按下式计算。

$$C(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}) = 9.83 \times (V_2 - V_1) \times 0.1 \times 1000 / 20.0$$

式中：C (C₃H₉N) ——三甲胺标准贮备液浓度，mg/L；

V_1 ——空白滴定消耗盐酸溶液体积的平均值，mL；

V_2 ——标定三甲胺标准贮备液消耗溶液体积的平均值，mL；

0.1——盐酸溶液浓度，mol/L；

9.83——三甲胺（ $1/6 C_3H_9N$ ）摩尔质量，g；

20.0——取三甲胺标准贮备液体积，mL。

以标定后三甲胺水溶液作为储备液，该溶液在 4℃时可保存二周，超过此时间需重新标定。

7.2.2.3 标准工作溶液：分别取三甲胺标准贮备液 5、15、25mL 至 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。再将前两只容量瓶中的溶液分别取一定量稀释 10 倍，配制成五个浓度水平的标准溶液。该系列标准溶液使用前配制。

7.2.2.4 标准样品分析

分别取不同浓度的标准样品溶液 10 μ L 注入采样管入气口端玻璃微珠中，按 6.2.2 的方式操作解吸，用 2mL 气密性注射器取解吸气体 1~2mL 注入色谱仪分析。根据采样管内标准样品加入量和色谱峰面积(或峰高)绘制工作曲线。

7.3 实测样品分析

在实测样品分析过程中，应视仪器的稳定性确定校准周期，通常是在分析实测样品后，以与实测样品成分量相当的标准样品进行校正分析，分析操作与 6.2.2 相同。

用密闭注射器抽取解吸至注射器内的样品气体 1~2mL 注入色谱仪分析。样品的采集、解吸及取样分析全过程见图 2。

- ①选用 50mL 清洗干净的玻璃注射器，针头端向上垂直桌面；
- ②将采样管前端塑料帽拔下，用硅胶管与玻璃注射器针头端相连；
- ③将采样管后端硅胶塞拔下，用硅胶管与氮气袋出口相连，并打开氮气袋；
- ④从采样管后端注入 1mL 饱和氢氧化钠溶液，静置 1min（外部空气不得进入系统）；
- ⑤抽动玻璃注射器活塞，使氮气通过采样管将全部碱液导入注射器内并将注射器抽动到 50mL；
- ⑥用密闭注射器抽取解吸后的样品气体 1~2mL 注入气相色谱仪进行分析。

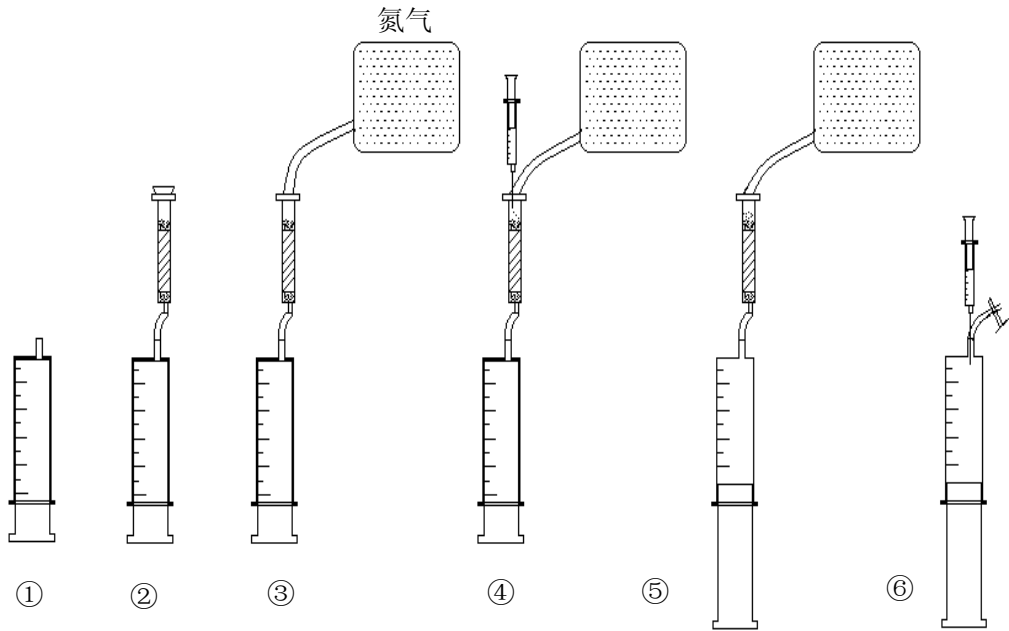


图 2 样品解吸流程图

7.4 色谱图的考查

标准样品色谱峰与其他胺类组分分离状况见图 3。图 3 中五个峰按出峰顺序分别为氨、甲胺、二甲胺、三甲胺和乙胺，4 号峰为三甲胺的保留时间为 4.2min。

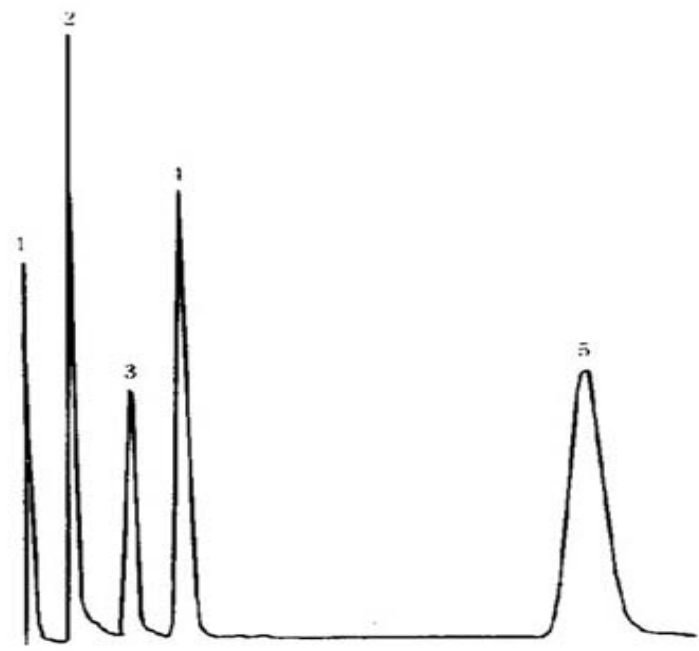


图 3 填充柱标准色谱图

7.5 空白实验

用未经采样的采样管按 6.2.2 的方式进行操作。

7.6 加标回收率

采样管按采样方式与采样泵连接，用微量注射器取一定量标准溶液，并将针头直接插入采样管入气口，缓缓将标液注入气路中。其他操作与 6.2.2 相同。

8 结果计算

8.1 定性分析

根据绝对保留时间进行定性。

8.2 定量分析

采集样品气体中三甲胺浓度为：

$$C = \frac{A_i \times C_s}{A_s \times V_{nd}} \times 10^{-3}$$

式中：C——样品气体中三甲胺浓度，mg/标 m³；

A_i、A_s——分别为解吸至注射器内的实际样品和标准样品取相同体积分析得出的三甲胺色谱峰面积(或峰高)；

C_s——注入空白采样管中标准样品绝对量，ng；

V_{nd}——换算至标准状态时的采样体积，L。

9 精密度和准确度

经同一实验室对含量为 40.5mg/L 的三甲胺统一样品重复分析 5 次，相对标准偏差为 4.97%；向 5 个空白采样管中注入浓度为 13.5mg/L 的三甲胺标准溶液 10μL，平均加标回收率为 100.7%。