

附件 9

《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》
(征求意见稿)》
编制说明

《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法

项目统一编号：2016-35

承担单位：山东省环境监测中心站

编制组主要成员：李红莉 王梅 翟振国 张凤菊 张存良 颜涛 潘齐

曹方方 谷树茂 由希华

标准所项目管理负责人：顾闫悦

监测司统计处项目负责人：赵国华

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	2
2.1	三甲胺的理化性质与环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	6
2.4	环境保护工作的现实需要.....	8
3	国内外相关分析方法研究.....	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	8
3.2	国内相关标准分析方法研究.....	9
3.3	国内外相关文献研究.....	10
3.4	与本标准方法的关系.....	13
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	14
4.1	标准制订的基本原则.....	14
4.2	标准制订的适用范围和主要技术内容.....	14
4.3	标准制订的技术路线.....	15
5	方法研究报告.....	16
5.1	方法研究目标.....	16
5.2	方法原理.....	17
5.3	规范性引用文件.....	17
5.4	试剂和材料.....	17
5.5	仪器和设备.....	21
5.6	样品.....	27
5.7	分析步骤.....	30
5.8	结果计算与表示.....	45
5.9	质量保证和质量控制.....	45
5.10	注意事项.....	46
5.11	废物处理.....	46
5.12	小结.....	46
6	方法验证.....	46
7	与《固定污染源废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》的性能比较.....	50
8	与开题报告的差异性说明.....	51
9	参考文献.....	51
附一	方法验证报告.....	54

《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016 年 4 月原国家环境保护部发布了《关于开展 2016 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2016〕633 号），下达了“固定污染源排气 三甲胺的测定”的项目计划，项目统一编号为 2016-35，山东省环境监测中心站承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组，查询资料，完成开题报告

山东省环境监测中心站接到此任务后，于 2016 年 6 月组织多年从事气相色谱、离子色谱分析以及废气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三甲胺的采样方法、国内外三甲胺分析方法以及限值标准方面，重点考察了气相色谱法和离子色谱法测定三甲胺的应用情况。同时对两方法的适用范围、检出限、干扰和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 2 月，由原环境保护部环境监测司在北京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 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法”和“固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法”；2、调查典型污染源三甲胺排放特征，补充完善目标化合物的理化性质；3、细化采样技术方法和验证方案。

（3）研究建立标准方法，进行标准方法论证及验证工作

2017 年 3 月到 6 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其它制定标准的要求，研究并建立标准方法。2017 年 7 月到 11 月组织了 6 家有资质的实验室进行方法验证，进行验证试验。2017 年 12 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 三甲胺的测定 离子色谱法》方法验证报告。

(4) 编制标准征求意见稿和编制说明

2017 年 11 月至 12 月，编写《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》的标准征求意见稿和编制说明。

(5) 召开征求意见稿技术审查会

2018 年 3 月 29 日生态环境部环境监测司在北京召开《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》征求意见稿技术审查会，与会专家通过质询、讨论，形成如下审议意见：

- 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 标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。

审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。提出的修改意见如下：

- a) 在编制说明中，补充相关污染源排放特点的说明，进一步确认等速采样的必要性、并补充相关依据，确认吸收液的种类及采样时是否采取冷却措施，核实曲线最低点浓度；
- b) 在标准文本中，删除无组织排放监测相关内容，梳理规范性引用文件，增加采样管过滤器材质要求，完善采样系统示意图和离子色谱的标准谱图；
- c) 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)的要求，对编制说明和标准文本进行编辑性修改。

按照审查委员会审查意见，标准编制组进行了进一步的修改完善，正式提交《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》征求意见稿及其编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 三甲胺的理化性质与环境危害

2.1.1 基本理化性质

三甲胺，分子式 C_3H_9N ，英文名称 N,N-Dimethylmethanamine 或 Trimethylamine，简称 TMA。属于碱性脂肪叔胺，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 0.000032 ppm，

基于国内嗅辨研究结果三甲胺嗅阈值为 0.0009 ppm。

2.1.2 来源

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 列出了三甲胺主要污染排放来源和目前国内常用的三甲胺废气处理方式。

表 2-1 三甲胺主要污染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

三甲胺排放到环境中会造成大气污染。由于三甲胺嗅阈值极低，易发生恶臭污染，引发污染投诉。同时，三甲胺可通过吸入、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。

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三甲胺排放标准的限值要求

三甲胺属于特殊污染物。目前，我国以及美国、欧盟、日本、韩国等，均未将三甲胺列入环境空气质量的监测指标。

2.2.2 国内污染源监测对三甲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中三甲胺的受控限值均严于 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。新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 3 个涉及三甲胺排放标准限值要求的具体内容见表 2-2。

表 2-2 国内污染源监测三甲胺排放标准限值一览表

标准名称	标准限值					
	厂界				排气筒	
	分级		标准值 (mg/m³)	排气筒高 度(m)	排放量(kg/h)	
					新扩改建	现有
《恶臭污染物排放标准》 (GB 14554-93)	一级		0.05	15	0.54	
	二级	新扩改建	0.08	20	0.97	
		现有	0.15	25	1.5	
	三级	新扩改建	0.45	30	2.2	
		现有	0.80	35	3.0	
				40	3.9	
				60	8.7	
				80	15	
				100	24	
				120	35	
《医疗废物焚烧环境卫生 标准》（GB/T 18773-2008）	二级			0.08		
	三级		0.45			
天津《恶臭污染物排放标 准》(DB 12/-059-95)	新扩改建		0.05	15	0.18	0.38
	现有		0.08	25	0.47	1.05
				35	0.91	2.10
				40	1.26	2.73
				60	2.82	6.09

上海《恶臭（异味）污染物 排放标准》 (DB 31/1025-2016)	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三甲胺限值标准

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特点和发展实际情况制订相应的恶臭管理办法。其中，加利福尼亚州海湾区空气管理局的《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健康研究所(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，各种阈限值(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)给出了更为详细的三甲胺急性暴露水平浓度值，见表 2-5。前苏联规定了工作区空气中三甲胺极限允许浓度为 5 mg/m³。我国《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ 2-2007）中未给出三甲胺的限制值。

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)	0.02ppm(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 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)	150ppm (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)

注：AEGs - Acute Exposure Guideline Levels.

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，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) 标准品的配制方法复杂，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检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

对于固定污染源排气中三甲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。三甲胺属于脂肪胺，呈碱性 ($pK_a=9.80$)。因此，一般采用酸性介质采集三甲胺气体。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。涂附草酸的玻璃微珠吸附管吸收效率较高，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。

目前三甲胺的检测方法较多，主要有传统的酸滴定法，分光光度法、传感器法、气相色谱法、气相色谱-质谱联用法、液相色谱法和离子色谱法等。这些检测方法各有优缺点。分光光度法灵敏度低，不能对有机胺物质实现分类检测；传感器法重现性低、对挥发性胺测定缺乏特异性；液相色谱法测定时需对无荧光特性或紫外-可见吸收的胺类物质进行衍生反应。气相色谱虽分离效果好、灵敏度高，但需要专门的前处理设备。

离子色谱是 (IC) 是高效液相色谱 (HPLC) 的一种，用于阴、阳离子分析。离子色谱在其产生初期最重要的应用便是针对环境样品的检测，用于环境样品中各种阴、阳离子的定性、定量分析。在现代的环境监测领域里，离子色谱更是已经成为在无机离子和有机阴、阳离子分析中起重要作用的分析技术。目前，阴离子体系离子色谱已在我国各级环保监测部门内广泛使用，已颁布实施标准方法较多。阳离子体系离子色谱主要用于金属阳离子和 NH_4^+ 的测定，已颁布相关标准方法包括《环境空气颗粒物水溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的测定离子色谱法》(HJ 800-2016)、《水质可溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的测定离子色谱法》(HJ 812-2016)、《环境空气六价铬的测定柱后衍生离子色谱法》(HJ 779-2015)等。

在低分子量、亲水性的有机胺、有机酸分析方面，采用离子色谱分析技术更具有无可比拟的优势。在酸性介质中采集的三甲胺呈离子状态，采集后的样品可直接上机分析，省去冗长的样品前处理过程，极大地降低工作量，并避免了三甲胺在前处理过程的损失，提高了方法的精密度。

2.4 环境保护工作的现实需要

三甲胺属于恶臭污染物。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编制的各类物质中嗅阈值最低，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。

三甲胺也属于挥发性有机污染物。近年来环保部门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。与国外监测领域相比，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排放高浓度、高温、高湿的特点，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。固定污染源排放监测的难点就在于样品采集和处理方面。本标准方法基于三甲胺的性质研究建立的稀酸溶液吸收加离子色谱测定的监测方法，对于我国固定污染源挥发性有机污染物监测方法体系是一个很好的补充。另外，离子色谱仪的阳离子系统在我国环境监测领域已经较为普及，但目前仅局限用于金属阳离子的分析，未能充分发挥离子色谱技术在有机胺、有机酸等方面的检测优势。因此，本标准方法可进一步丰富离子色谱在环境监测领域的分析标准系列。

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，至于液氧的冷阱中解析，冷阱中装有填装与分

析色谱柱固定相相同吸附填料，通氮气加热解析带入气相色谱分析，用氢火焰离子化检测器检测。色谱柱与冷阱内的吸附管均填装白色硅藻土，并涂渍 15%二聚丙三醇、15%四乙基五胺和 2%氢氧化钾。方法规定采样体积为 50 L。标准品是采用三甲胺水溶液，三甲胺的确定浓度用 0.1 mol/L 盐酸滴定计算得出。

到目前为止，尚未查到 EPA、ISO、欧盟等有关固定污染源废气中三甲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)，取样用气相色谱氢火焰离子化检测器分析。色谱柱为 Stabilwax DB 60 m×0.32 mm×1.0 μm。方法规定采样体积为 10 L/20 L。标准品是采用三甲胺试剂。其中，三甲胺的定量限为 0.08 ppm(0.2 mg/m³)。

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	稀硫酸吸收，在吸收液中添加氢氧化钾，冷阱吸附，加热解析	气相色谱-氢火焰离子化检测器	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	气相色谱-氢火焰离子化检测器	三甲胺、三乙胺	三甲胺 0.08 ppm (0.2 mg/m³) 三乙胺 0.04 ppm (0.2 mg/m³)

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，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。

《工作场所空气有毒物质测定脂肪族胺类化合物》(GBZ/T 160.69-2004)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，用硅胶管采样，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，三甲胺的最低检出浓度为 1.7 mg/m³。

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)。该方法对试样用 5%三氯乙酸溶液提取，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(FID)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。	气相色谱-氢火焰离子化检测器	三甲胺	2.5×10 ⁻³ mg/m ³
《工作场所空气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。	气相色谱-氢火焰离子化检测器	三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、乙二胺、正丁胺、环己胺	1.7 mg/m ³
《食品中三甲胺的测定》(GB 5009.179-2016)	酸液提取，加氢氧化钠碱化，顶空富集。	气相色谱 FID/MS 检测	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，三甲胺可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。离子色谱技术在同时检测三甲胺、二甲胺和氧化三甲胺方面具有其它测试技术无法比拟的优势，此方面的应用文献非常之多。在环境监测领域，近年来随着城市化进程的加快，恶臭污

染投诉逐年增多,一些学者对嗅阈值极低的三甲胺的监测分析方法进行了大量研究,以下列举了有关离子色谱技术在环境介质中三甲胺分析方面的研究内容:

Mark E Erupe 等研究建立用离子色谱法同时测定空气颗粒物中一甲胺、二甲胺、三甲胺和氧化三甲胺的方法。烟雾箱模拟排气筒发生,用特氟龙滤膜采集发生的气体中的颗粒物样品,纯水超声浸提过滤后经 Metrosep C2 250 分离柱和 Metrosep RP 保护谱分离,非抑制型电导检测器检测。淋洗液: 3 mmol/L 硝酸/3.5%乙腈,流量: 1.0 ml/min。14 min 内钠离子、氨离子、一甲胺、二甲胺、氧化三甲胺和三甲胺实现完全分离。一甲胺、二甲胺、氧化三甲胺和三甲胺的线性范围分别为 130~390 $\mu\text{g/L}$ 、260~780 $\mu\text{g/L}$ 、410~1230 $\mu\text{g/L}$ 和 310~930 $\mu\text{g/L}$ 、最低检出浓度分别为 43 $\mu\text{g/L}$ 、46 $\mu\text{g/L}$ 、72 $\mu\text{g/L}$ 和 76 $\mu\text{g/L}$ 。

In-Hyoung Chang 等建立了离子色谱连续测定环境空气中氨和低分析量脂肪胺的方法。样品用平面扩散洗涤池采集。氨和一甲胺、乙胺、二甲胺、三甲胺标气在线生成。样品经 Ion Pac CS 10 阳离子交换柱分离,电导检测。淋洗液为: 40 mmol/L 甲磺酸并添加 10^{-7}M 钠离子,流量: 1.0 ml/min; 每次进样 2 ml, 60 min 为一个分析循环。胺类物质线性范围为 5~500 pptv, 最低检出浓度为 0.69~1.6 pptv。

Carry Hermans 等比较了离子色谱电导检测法与采用离子色谱-质谱法测定在高浓度氨存在的环境空气中同时测定一甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺。文章指出若不经耗时的前处理过程,普通的抑制型电导检测器无法分离在高浓度胺存在下,其他低浓度水平的脂肪胺类。离子色谱-质谱法可通过特征离子监测有效解决共流出以及背景干扰等问题。采用 IonPac CS 18 分离柱和 IonPacCG18 保护柱,其中三甲胺在电导和质谱两种检测器下检测限分别为 9.3 $\mu\text{g/L}$ 和 0.75 $\mu\text{g/L}$ 。

杨梦迪等研究建立用离子色谱法同时测定工作场所空气中一甲胺、二甲胺和三甲胺的方法。用 10.0 ml 浓度为 0.01 mol/L 的硫酸溶液装入多孔玻板吸收管,采集工作场所空气中的一甲胺、二甲胺和三甲胺,吸收液过滤后经 Ion Pac CS 12A 阳离子交换柱分离,抑制型电导检测器检测。淋洗液: 20 mmol/L 甲磺酸,流量: 1.0 ml/min; 进样量 25 μl , 分析时间为 20 min。一甲胺、二甲胺和三甲胺在 1~20 $\mu\text{g/ml}$ 范围内呈线性关系。甲胺、二甲胺和三甲胺的最低检出浓度分别为 0.0090 mg/m^3 、0.0046 mg/m^3 和 0.0160 mg/m^3 (以 10 ml 吸收液采集 15 L 空气计)。

邓迈华建立了离子色谱法同时检测垃圾填埋场周边空气中的氨、二甲胺和三甲胺的分析方法。将装有 10 ml 0.01 mol/L 硫酸溶液的气泡吸收瓶,以 1.0 L/min 流量采集 45 min 空气样品,直接进样测定。色谱分离条件为: IonPac CS 12A 色谱柱,淋洗液为 20 mmol/L 的甲

磺酸，流速为 1.0 ml/min，进样量 100 μ l，电导检测。该法分析速度快，分析时间为 10 min。氨、二甲胺和三甲胺线性范围分别为 0.1~300 mg/L、0.1~100 mg/L 和 0.8~300 mg/L，检出限分别为 0.017 mg/m³、0.017 mg/m³ 和 0.133 mg/m³（以 10 ml 吸收液采集 60 L 空气计）。

冯顺卿等研究建立了大气中三甲胺的采样方法及离子色谱测定方法。采用模拟发生装置生成含有三甲胺的混合大气，以 100 ml 50 mmol/L 盐酸水溶液作为吸收液，用大气采样器以 0.5 L/min 流量，采样 20 min。采样后的三甲胺盐酸盐水溶液用离子色谱进行测定，采用 IonPacCS12A 阳离子交换柱，18 mmol/L 甲磺酸水溶液为淋洗液以 18 mmol/L，流量为 1.0 ml/min，进样体积为 25 μ l。三甲胺线性范围为在 0.40~40.4 mg/L 时，吸收液中三甲胺的检出限为 1.0 mg/m³（以 100 ml 吸收液采集 10 L 空气计）。

郑波采用草酸处理过的玻璃纤维滤膜来采集大气中的氨及低级脂肪胺，超声浸取后，注入日立 655A-52 型离子色谱仪分析。色谱柱为：2650 金属离子消除柱和 2720 阳离子分析柱。淋洗液为 1.6 mmol/L 硝酸，流量为 0.7 ml/min，进样量 20 μ l。当采样体积为 2.4 m³ 时，其中氨与三甲胺的最低检出限分别为 2 $\times$ 10⁻⁴ mg/m³ 和 2 $\times$ 10⁻³ mg/m³。

王永强研究建立用离子色谱法测定化工污水中一甲胺、二甲胺、三甲胺。色谱柱采用 HPIC-CG 前置柱和 HIP C-CSI 分析柱，电导率检测器。淋洗液为 0.02 mol/L 硝酸，流量为 2.0 ml/min，进样量 50 μ l。甲胺、二甲胺和三甲胺线性范围分别为 1.85-37 mg/L、3.5-35 mg/L 和 5.6-56 g/L，最低检测限分别为 0.1 mg/L、0.3 mg/L 和 0.8 mg/L。

具体内容见表 3-3。

表 3-3 离子色谱技术在环境介质三甲胺分析中的应用

序号	研究内容	采样及样品处理方法	分析条件	检出限	参考文献
1	同时测定空气颗粒物中甲胺、二甲胺、三甲胺和氧化三甲胺	特氟龙滤膜采集样品，纯水超声浸提过滤	Metrosep C2 250 分离柱和 Metros-ep RP 保护谱分离，非抑制型电导检测器检测，淋洗液 3 mmol/L 硝酸/3.5%乙腈，流量 1.0 ml/min，分析时间 14 min。	甲胺 43 μ g/L、二甲胺 46 μ g/L、氧化三甲胺 72 μ g/L、三甲胺 76 μ g/L	[27]
2	连续测定环境空气中氨和低分析量脂肪胺	平面扩散洗涤池在线采集样品	Ion Pac CS 10 阳离子交换柱分离，电导检测。淋洗液为：40 mmol/L 甲磺酸并添加 10 ⁻⁷ M 钠离子，流量：1.0 ml/min；每次进样 2ml，60 min 为一个分析循环。	0.69-1.6 pptv。	[28]

3	高浓度氨存在的环境空气中同时测定甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺。	酸液吸收，直接进样	IonPac CS 18 分离柱和 IonPacCG18 保护柱，分别采用离子色谱电导检测法与离子色谱-质谱法测定。	三甲胺在电导和质谱两种检测器下检测限分别为 9.3 µg/L 和 0.75 µg/L	[29]
4	同时测定工作场所空气中甲胺、二甲胺和三甲胺	用稀硫酸溶液吸收，过滤后进样	Ion Pac CS 12A 阳离子交换柱分离，抑制型电导检测器检测。淋洗液为：20 mmol/L 甲磺酸，流量：1.0 ml/min；进样量 25 µl，分析时间为 20 min。	甲胺 0.009 mg/m ³ 、二甲胺 0.0046mg/m ³ 三甲胺 0.016 mg/m ³ （以 10 ml 吸收液采集 15 L 空气计）	[30]
5	同时检测垃圾填埋场周边空气中的氨、二甲胺和三甲胺	用 0.01mol/L 硫酸为吸收液，直接进样测定	IonPac CS 12A 色谱柱，淋洗液为 20 mmol/L 的甲磺酸，流速为 1.0 ml/min，进样量 100 µl，电导检测，分析时间 10 min。	氨 0.017 mg/m ³ 、二甲胺 0.017 mg/m ³ 、三甲胺 0.133 mg/m ³ （以 10ml 吸收液采集 60L 空气计）	[31]
6	大气中三甲胺的采样方法及测定方法	稀盐酸溶液吸收，以 0.5 L/min 流量，采样 20 min，吸收液直接测定	采用 IonPacCS12A 阳离子交换柱，18 mmol/L 甲磺酸水溶液为，淋洗液流量 1.0 ml/min，进样体积 25 µl。	1.0 mg/m ³ （以 100 ml 吸收液采集 10 L 空气计）	[32]
7	同时测定大气中的氨及低级脂肪胺	用草酸处理过的玻璃纤维滤膜来采样，纯水超声浸取后进样	2650 金属离子消除柱和 2720 阳离子分析柱，淋洗液 1.6 mmol/L 硝酸，流量 0.7 ml/min，进样量 20 µl。	氨 2×10 ⁻⁴ mg/m ³ 、三甲胺 2×10 ⁻³ mg/m ³	[33]
8	测定化工污水中甲胺、二甲胺、三甲胺	直接进样	HPIC-CG 前置柱和 HIP C-CSI 分析柱，电导率检测器，淋洗液 0.02 mol/L 硝酸，流量 2.0 ml/min，进样量 50 µl。	甲胺 0.1 mg/L、二甲胺 0.3 mg/L、三甲胺 0.8 mg/L	[34]

3.4 与本标准方法的关系

目前，国内外与三甲胺相关的标准方法均为气相色谱法。其中，GB/T 14676-93 为涂渍草酸的玻璃微珠吸附填充柱气相色谱法测定，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；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。本标准方法的制定主要根据是三甲胺的理化性质，在样品采集环节参考日本恶臭防止法中用稀酸吸收采样方法，样品测试环节充分利用离子色谱在有机胺分析方面的优势。通过大量的实验选择适合的分离色谱柱和优化各项分离条件，力求建立

选择性好、灵敏度较高，操作简单、快速的分析方法，满足废气样品中三甲胺的监测需求。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，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废气中三甲胺的测定。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

本方法基于三甲胺的碱性特性($pK_a=9.80$)，研究可通过弱酸吸收液吸收，形成离子状态的胺。吸收液可直接进离子色谱，经阳离子交换柱分离后，电导检测器进行分析测定，即可得出对应的三甲胺浓度。

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、仪器方法优化，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、以及颗粒物的干扰的排放状况，而且排气筒排放浓度变化较大，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用稀酸吸收采集方法，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，采用盐酸吸收液具有较好的吸收效能。

（3）样品保存条件研究

三甲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）上机测试技术

由于吸收液为酸性，选择酸容量大的色谱分析柱至关重要。离子色谱的定性分析完全取决于分析物质的保留时间，电导检测器又是一种通用型的检测器，大多数阳离子均有响应，因而确保目标物质与干扰物质完全分离是准确测定的关键环节。本标准从色谱柱选择、淋洗液的种类、酸度、流量等方面进行考察，确保得到最优色谱条件。

离子色谱是现行国标中较为常见的一种测试技术，具有分离效率高、选择性好、稳定等特点。另外，本标准采用的电导检测器也是一种通用的检测器。鉴于目前国内离子色谱仪的普及，结合国外众多相关的研究，离子色谱电导检测器测定固定污染源排放废气中的三甲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、样品分析条件，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。

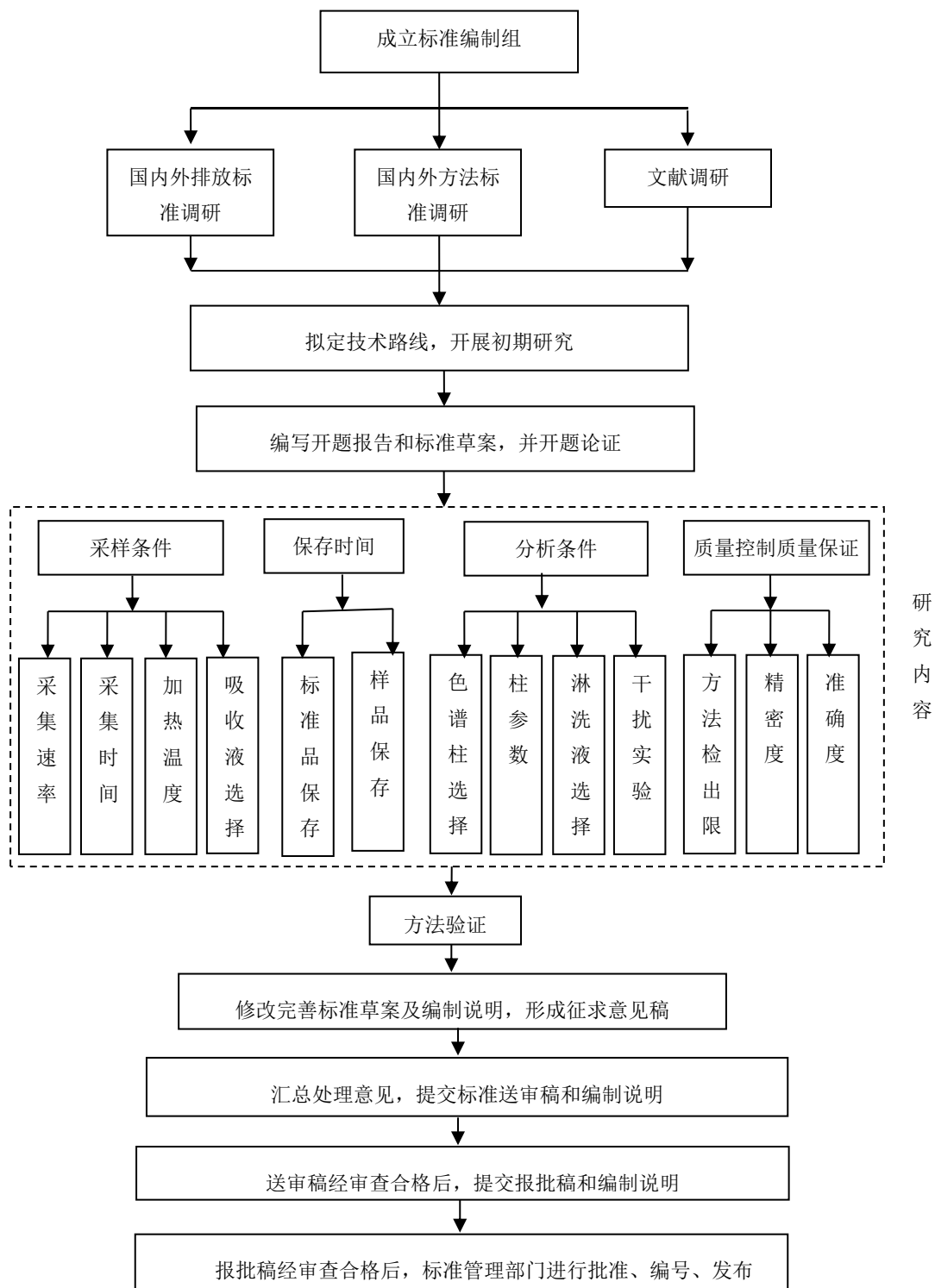


图4-1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准适用于固定污染源废气中三甲胺的测定。

当采样体积为20 L(标准状况), 定容体积为50.0 ml时, 方法检出限为0.5 mg/m³, 测定下限为2.0 mg/m³。

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)等排放标准限值的测定要求。

5.2 方法原理

用酸性溶液吸收固定污染源废气中的三甲胺, 经微孔滤膜过滤后用阳离子色谱柱交换分离, 抑制电导检测器检测。根据保留时间定性, 外标法定量。

5.3 规范性引用文件

本标准涉及排气筒废气样品的布点与采集, 引用了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554)、《固定污染源排气中颗粒物测定和気态污染物采样方法》(GB/T 16157)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397)、《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905)。

5.4 试剂和材料

5.4.1 三甲胺标准品选择

《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%。三甲胺水溶液的标定用 0.1 mol/L 盐酸, 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)滴定确定。本标准参考《食品中三甲胺的测定》(GB 5009.179-2016), 三甲胺标准品采用三甲胺盐酸盐配制, 要求纯度≥98%。三甲胺盐酸盐性质稳定, 且目前产品易得、纯度较高。三甲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

将用稀盐酸配置好的三甲胺标准溶液(1.00 mg/L)置于 4℃避光保存, 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	0.99	0.97	1.02	1.00	0.96	1.03	1.00	2.8

第 5 天	1.00	0.98	1.00	0.98	0.96	1.02	0.99	2.1
第 10 天	0.98	0.99	1.02	1.02	1.00	0.97	1.00	2.1
第 20 天	0.99	0.97	1.00	0.96	1.01	1.02	0.99	2.3
第 30 天	0.97	0.98	0.97	0.99	0.98	1.00	0.98	1.2

由表5-1结果可知，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，其均值为0.98 mg/L~1.00 mg/L范围内，RSD范围为1.2%~2.8%。说明4℃避光保存条件下，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 吸收液种类选择

综合国内外相关文献，盐酸和硫酸均可以作为三甲胺气体的吸收液，且吸收效率相近，编制组设计一组实验，分别使用盐酸和硫酸作为吸收液，利用三甲胺标准气体进行吸收效率实验，从而确定本实验所用吸收液种类。实验所用标准气体为购自大连大特标准气体有限公司的三甲胺标准气体，标气浓度为 10.2 ppm。

将配好的 0.102 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋中，并将两支内装 10 ml 吸收液的气泡式吸收瓶串联使用。分别用 0.06 mol/L 盐酸和 0.05 mol/L 硫酸作为吸收液，以 0.5 L/min 流量吸取 20 L 三甲胺标准气体，实验结果见表 5-2。结果表明，两种吸收液第二支吸收瓶中均未检出三甲胺，且两种吸收液吸收效率均在 80%以上，说明盐酸和硫酸都可以作为三甲胺的吸收液。

表 5-2 不同吸收液吸收效率实验结果

样品编号	吸收液 种类	吸收瓶 位置	绝对量(μg)		吸收效率 (%)
			测定值	加入量	
1	盐酸	第一级	3.95	4.808	81.2
		第二级	n.a.*		
2		第一级	4.01		83.1
		第二级	n.a.		
3		第一级	3.98		82.8
		第二级	n.a.		
1	硫酸	第一级	4.00	83.2	
		第二级	n.a.		

2		第一级	3.91		81.0
		第二级	n.a.		
3		第一级	3.96		82.4
		第二级	n.a.		

注：*— n.a. 表示未检出，下同。

5.4.4 吸收液浓度的选择

编制组在方法验证过程中发现多家验证单位所使用的离子色谱仪由于品牌型号等的不同，所配色谱柱对样品的 pH 值耐受程度也有所不同。因此，编制组针对不同浓度的盐酸吸收液，进行了吸收效率实验。综合考虑国内外相关文献、样品保留时间以及分析时使用淋洗液的浓度，选用三种浓度的盐酸溶液即：0.12 mol/L、0.06 mol/L 以及 0.012 mol/L 进行吸收效率的实验。

将配好的 10.2 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋中，并将两支内装 50 ml 吸收液的气泡式吸收瓶串联使用。分别以 0.12 mol/L 盐酸、0.06 mol/L 盐酸以及 0.012 mol/L 盐酸作为吸收液，用 0.5 L/min 的流量采集 20 L 三甲胺标准气体，实验结果见表 5-3。实验结果表明，三种浓度的盐酸吸收液吸收效率都在 80%以上，且都未发生穿透现象。由于 0.12 mol/L 盐酸溶液酸度较高，考虑到不同型号色谱柱对酸耐受程度的不同，长期分析 pH 值过低的样品，会对色谱柱产生不可逆转的损害，故本标准吸收液未采用 0.12 mol/L。0.06 mol/L 和 0.012 mol/L 吸收液吸收效率相近，考虑到固定污染源废气排放浓度的不确定性，因此，选择酸度较高的 0.06 mol/L 盐酸作为吸收液。

为了进一步考察低浓度硫酸酸度的可行性，实验对比了 0.06 mol/L 盐酸溶液和 0.03 mol/L 硫酸溶液对低浓度点测试结果的影响。分别配制 0.05 mg/L 和 0.10 mg/L 三甲胺样品进行测试（见表 5-4）。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，0.03 mol/L 硫酸溶液或 0.06 mol/L 盐酸溶液均可做为三甲胺的吸收液。

表 5-3 不同浓度盐酸吸收液实验结果

样品编号	吸收液 种类	吸收瓶 位置	绝对量(μg)		吸收效率(%)
			测定值	加入量	
1	0.12 mol/L 盐酸	第一级	437	535	83.7
		第二级	n.a.*		

2		第一级	439		82.1
		第二级	n.a.		
3		第一级	430		84.5
		第二级	n.a.		
1	0.06 mol/L 盐酸	第一级	464		86.7
		第二级	n.a.		
2		第一级	454		85.9
		第二级	n.a.		
3		第一级	461		87.2
		第二级	n.a.		
1	0.012 mol/L 盐酸	第一级	480		85.7
		第二级	n.a.		
2		第一级	480		83.7
		第二级	n.a.		
3		第一级	473		88.0
		第二级	n.a.		

注：* n.a. 表示未检出。

表 5-4 吸收液测定结果比较

吸收液 种类	样品浓度 (mg/L)	三甲胺测定值(mg/L)							均值(mg/L)	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
0.03 mol/L 硫酸	0.050	0.048	0.045	0.055	0.053	0.047	0.053	0.046	0.050	7.5
	0.100	0.105	0.102	0.096	0.096	0.105	0.104	0.095	0.103	4.2
0.06 mol/L 盐酸	0.050	0.049	0.048	0.052	0.055	0.053	0.045	0.046	0.050	6.9
	0.100	0.097	0.101	0.106	0.103	0.095	0.096	0.106	0.101	4.3

5.4.5 淋洗液的选择

综合国内外相关文献，三甲胺的离子色谱法分析使用较多的淋洗液有甲磺酸和稀硝酸。参考文献资料并结合以往分析阳离子的经验，分别针对两种淋洗液，选取不同浓度值等度淋洗。其中，甲磺酸淋洗液选用 15 mmol/L、18 mmol/L、20 mmol/L、23 mmol/L、30 mmol/L

五种不同浓度。实验结果表明，由于硝酸淋洗液中所含水性无机阳离子较多，对三甲胺的测定有影响，尤其是 K^+ ，出峰时间与三甲胺较接近，分离度不好(见图 5-13)。选用甲磺酸淋洗液，在 23 mmol/L 浓度时，三甲胺出峰时间较早，不仅能与其他水性无机阳离子较好的分离(见图 5-1)，并能与氨、甲胺、二甲胺等实现完全分离(见图 5-2)。因此，本标准选用甲磺酸淋洗液。

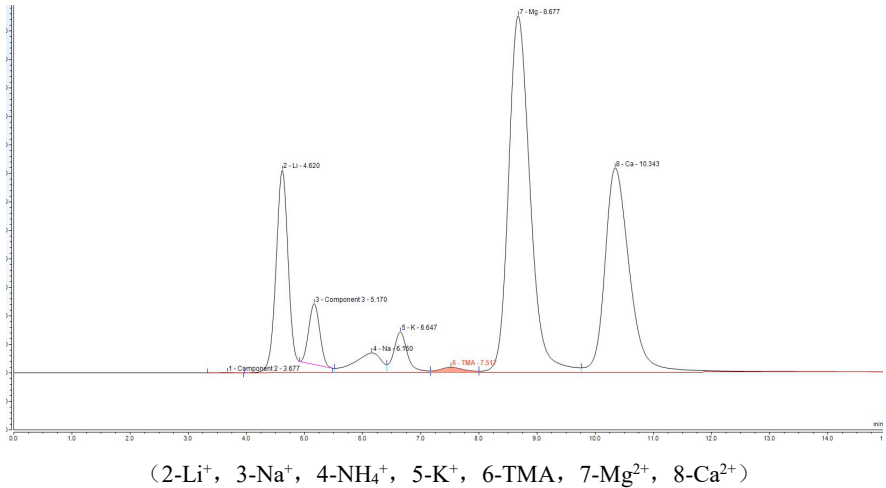


图 5-1 23 mmol/L 甲磺酸淋洗液下三甲胺与 6 种常见水性无机阳离子的分离谱图

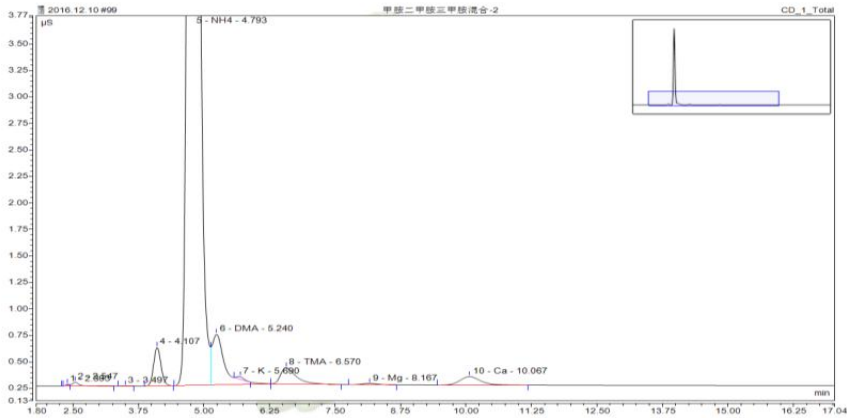


图 5-2 23mmol/L 甲磺酸淋洗液下三甲胺与 NH_4^+ 、甲胺、二甲胺分离色谱图

5.5 仪器和设备

5.5.1 采样装置

(1) 烟气采样器

烟气采样器符合《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)、《烟气采样器技术条件》(HJ/T 47)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)。目前市场上商品化的烟气采样仪均已能满足上述规范的要求。

由于三甲胺易溶于水，当固定污染源废气中水分含量较大，三甲胺吸湿以雾滴形式存在时，此时有组织排放废气采样需要进行等速采样，采样装置为经过改造后的颗粒物采样器，采样流量 5 L/min~80 L/min，采样管为硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，等速采样后其分流阀分流流量范围为 0.1 L/min~1.5 L/min。其他性能和技术指标应符合《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48-1999) 的规定。目前市场上已有商品化的采样仪器。

排放废气中三甲胺采样装置示意图见图 5-3 和图 5-4。

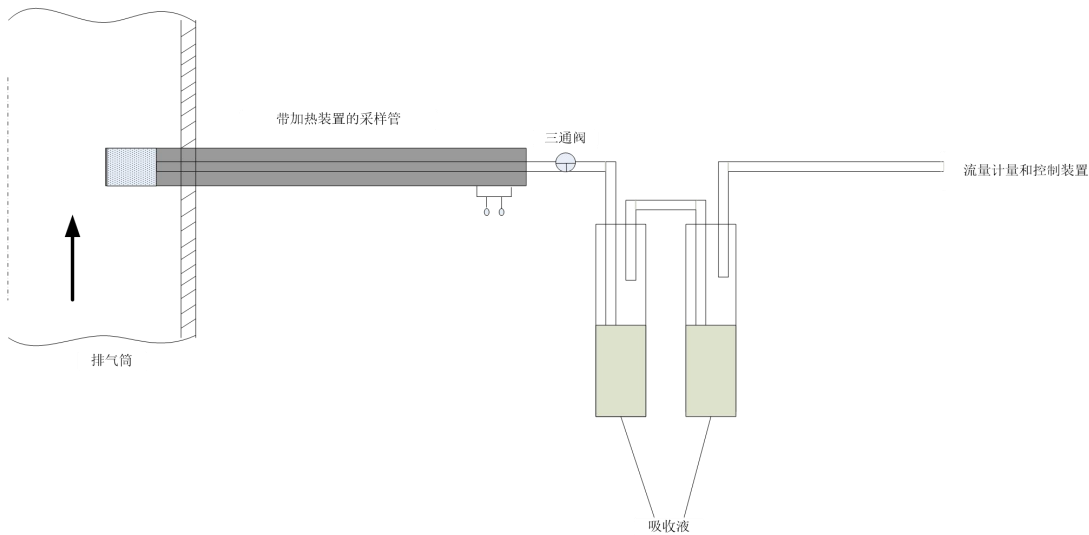


图 5-3 排放废气中三甲胺采样示意图

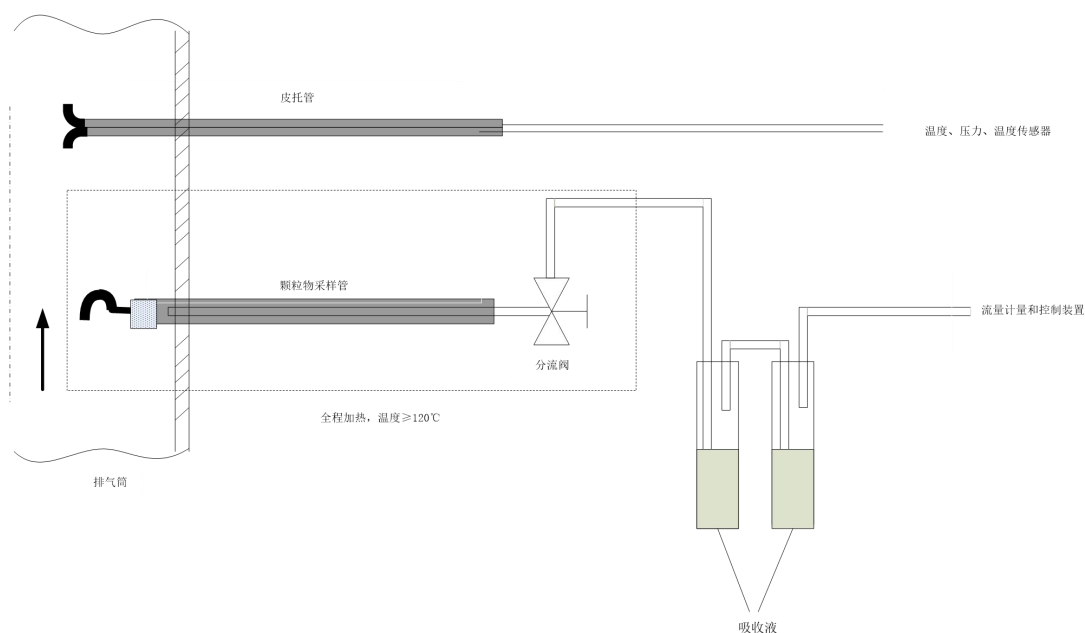


图 5-4 排放废气中三甲胺采样示意图（含有液滴时）

（2）采样管

可采用硬质玻璃或氟树脂材质的采样管。现场调查时，发现由于三甲胺废气处理一般采用水洗、酸洗方式，排放的废气含湿量较高，三甲胺会以液滴形式存在。三甲胺属于水溶性物质，排放筒伴随着高湿状态时必须进行加热。因此，采样管应附有可加热的保温夹套，将采样管加热并保持在 120℃，避免水汽在吸收瓶之前凝结。从而确保三甲胺以气体形式流入吸收液，并在酸性吸收液中吸收并离子化而被捕集。

（3）冷却装置

实验测试发现，在烟枪加热到 120℃ 温度，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。

（4）除湿装置

废气样品除湿技术是有组织污染源废气采样、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，是目前环境监测实践面临的一个共同问题。现场监测发现，三甲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，因此，能够有效地避免了上述问题，故本标准不要求采样系统具有除湿装置。

（5）稀释取样技术

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。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

53.6 mg/m³ 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 离子色谱仪

离子色谱常用的检测方法主要有两类，即电化学法和光学法，其中电化学法又包括电导检测器和安培检测器，电导检测器是离子色谱通用型检测器，主要用于测定无机阴、阳离子和部分极性有机物。化学抑制型电导检测器对在水溶液中以离子形态存在的组分是具有较高灵敏度的通用型检测器，在水溶液中以离子状态存在的组分，不论是无机物还是有机物，只要进入检测池时是离子状态存在，首选的检测器就是电导检测器。化学抑制型电导检测法，其抑制反应是构成离子色谱高灵敏度和选择性的重要因素，抑制器的使用可以起到降低背景电导、增加被测离子的电导值，改善信噪比；消除反离子峰对弱保留离子的影响等作用。目前我国大部分环境监测部门购置的离子色谱仪也是配备的电导检测器，故本标准方法的建立使用检测器确定为化学抑制型电导检测器。

分析阳离子时离子色谱仪的主要部件组成为：阳离子分离柱和保护柱；连续自循环电解再生微膜抑制器；电导检测器；色谱数据记录、处理和存储系统。

5.5.3 其他相关设备

- (1)样品预处理柱：OnGuard Na柱（用于除去重金属）或者使用C₁₈柱；
- (2)带盖的聚乙烯材质样品瓶，尽量减少玻璃瓶的使用，因为易引入Na⁺的干扰；
- (3)1 ml或5 ml一次性注射器；
- (4)与注射器配套使用的0.22 μm针筒式微孔滤膜过滤器。

5.5.4 色谱柱的选择

目前，阳离子分析常用的色谱柱主要有 CS16、CS17、CS12A 等。CS16 是较高容量的阳离子分析柱，它的优势在于高浓度钠存在的样品中对短链胺及痕量铵的分析。从文献调查发现，CS16 柱不仅能使三甲胺与其他挥发性脂肪胺类物质分离，与常见水溶性无机阳离子的分离效果也很好。但是使用该柱时分析样品时间较长，若考虑到样品可能存在干扰物质以及能在该柱上被分离出的其它阳离子，则分析时间需选择 60 min，过长的样品分析时间无法突出离子色谱快速、准确的优势，分析工作耗时过长。另外，柱温使用条件过高，对色谱柱保护不利；CS17 是中等柱容量，甲酸甲酯功能基阳离子交换柱，其优势在于多价以及疏水胺的梯度分离；CS12A 是中等容量的羧酸功能基阳离子交换柱，其树脂基质为乙基乙烯基苯交联 55%的二乙烯基苯大孔聚合物也是目前应用较为广泛的阳离子分析柱，它主要可

以用于常见重金属及铵的分析，同时它也适用于复杂基体中痕量阳离子的分析。因此，编制组重点实验考察了 CS17 和 CS12A 色谱柱的分离情况。

考虑到三甲胺样品分析中常见的干扰离子，配制三甲胺标准溶液以及三甲胺与 6 种金属阳离子的混合标准溶液，使用三种不同的阳离子分析柱进行分析，从而确定标准方法所用最优色谱柱。配制三甲胺与 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的阳离子混合标准溶液浓度分别为 1.20 mg/L、1.03 mg/L、1.03 mg/L、1.03 mg/L、5.15 mg/L、5.15 mg/L 以及浓度为 5.0 mg/L 三甲胺标准溶液，选择离子色谱阳离子常用色谱条件 23 mmol 甲磺酸淋洗液、30℃ 柱温、1.0 ml/min 流速、25 μl 进样体积进行目标化合物定性实验，从而进行色谱柱的选择。

(1)CS17 色谱柱分离试验

使用 CS17 分析柱进行目标化合物定性试验，图谱见图 5-5 和图 5-6。从谱图中可以看出，三甲胺的出峰时间与钾接近，在与金属离子的混合样中，三甲胺的峰被钾完全覆盖，故在该柱上无法完全定性三甲胺。

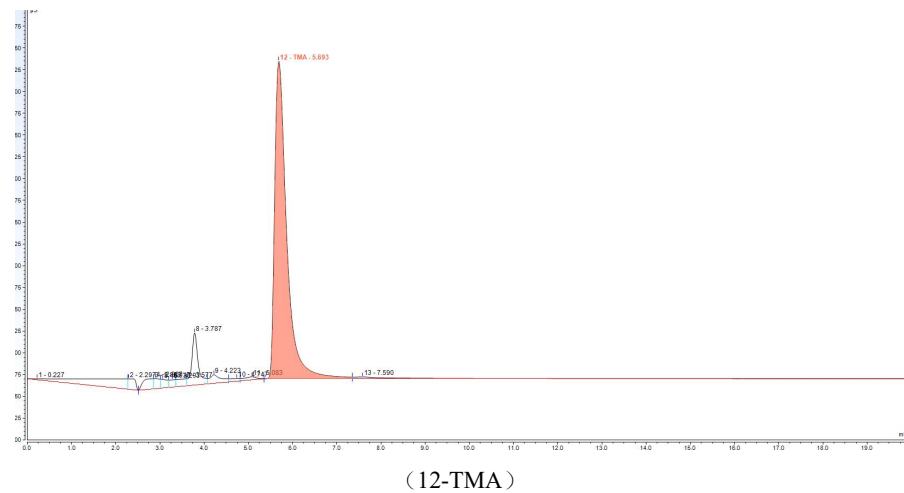


图 5-5 CS17 柱三甲胺单标色谱图

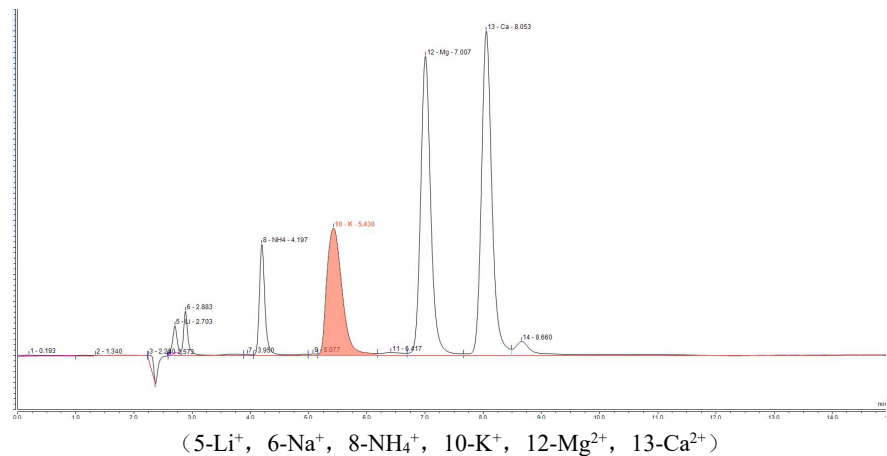


图 5-6 CS17 柱三甲胺与其它金属离子分离谱图

(2)CS 12A 色谱柱分离试验

使用 CS12A 分析柱进行目标化合物定性试验，图谱见图 5-7。从谱图可以看出，使用 CS12A 柱能很好的将三甲胺定性，并且与常见水溶性无机阳离子也能很好的分离，分析时间较短，三甲胺在 6 min 至 7 min 即可出峰，整个样品分析时间不超过 20 min，能够满足准确、快速分析样品的要求。故本标准以下实验选用 CS12A 分析柱。

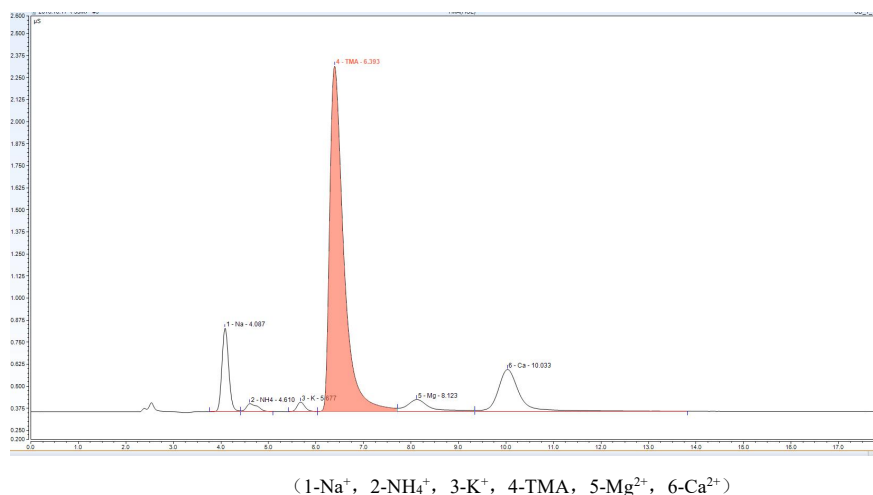
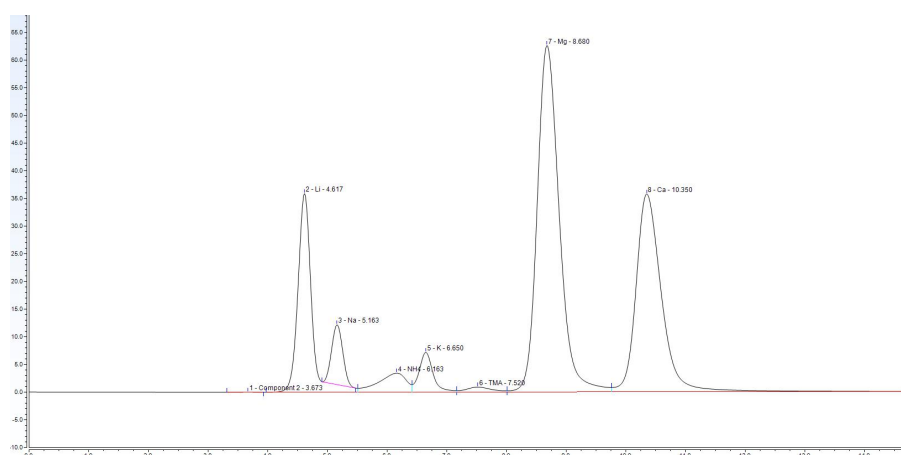


图 5-7 CS12A 柱三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子分离

5.5.5 干扰实验

三甲胺样品在离子色谱分析中的主要的干扰物质为常见的水溶性无机阳离子以及部分有机胺类的物质。实际样品中，较为常见的干扰物质主要为水溶性无机阳离子，但通过色谱柱的选择浓度相当的金属离子能够与三甲胺完全分离，对分析无干扰。配制常见水溶性无机阳离子与三甲胺混合标液，其中 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 浓度为 10 mg/L， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度为 20 mg/L，三甲胺浓度为 0.05 mg/L。由图 5-8 可见，当样品溶液中水溶性无机阳离子 Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 浓度达到 10 mg/L， Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度达到 20 mg/L 时，对三甲胺的分析无影响，能够做到完全分离。三甲胺的出峰时间与 NH_4^+ 、 K^+ 的出峰时间较接近，样品采集过程中有可能会引进颗粒物中水溶性无机阳离子的干扰，而 NH_4^+ 、 K^+ 对目标化合物三甲胺的影响最大。根据查阅的有关资料可知，大气颗粒物中水溶性阳离子的含量，按照 10 ml 吸收液，20 L 的采样体积计算，有可能引进的 NH_4^+ 和 K^+ 的最大浓度值分别为 20 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 。干扰实验中加入 10 mg/L 的干扰离子，对分析无影响，故可以说明本实验采集的样品不会受到有可能引入的水溶性阳离子的干扰。选用 23 mmol/L 浓度甲磺酸淋洗液时，三甲胺亦能与氨、甲胺、二甲胺等实现完全分离(见图 5-2)。



(2-Li⁺, 3-Na⁺, 4-NH₄⁺, 5-K⁺, 6-TMA, 7-Mg²⁺, 8-Ca²⁺)

图 5-8 三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离

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样品。采用 3072 型智能双路烟气采样仪采集样品，流量范围为 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。

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 10.00 ml 0.06 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 5-5。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相差不多，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 5-5 不同采样瓶实验结果

样品编号	吸收瓶		绝对量(μg)		吸收效率(%)
	种类	位置	测定值	加入量	
1	气泡式	第一级	4.51	5.38	83.8
		第二级	n.a.		
2		第一级	4.63		86.0
		第二级	n.a.		
3		第一级	4.71		

		第二级	n.a.		
1	玻板式	第一级	4.48		83.2
		第二级	n.a.		
2		第一级	4.44		82.6
		第二级	n.a.		
3		第一级	4.64		86.3
		第二级	n.a.		

2) 采样流量选择

模拟废气样品：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 0.06 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样品，其实验结果见表 5-6。结果表明，采样流量为 1.0 L/min 时，吸收效率范围为 85.6%~87.9%，吸收效率高于其它两种流量；同时，考虑到 1.0 L/min 的流量一般处于烟气采样器流量量程范围的中部，选择样品的采样流量为 1.0 L/min。

表 5-6 样品不同采样流量实验结果

样品编号	采样流量 (L/min)	吸收瓶 位置	绝对量(μg)		吸收效率(%)
			测定值	加入量	
1	0.8	第一级	21.62	26.92	80.3
		第二级	n.a.		
2		第一级	21.97		81.6
		第二级	n.a.		
3		第一级	21.11		78.4
		第二级	n.a.		
1	1.0	第一级	23.04	26.92	85.6
		第二级	n.a.		
2		第一级	23.66		87.9
		第二级	n.a.		
3		第一级	23.26		86.4
		第二级	n.a.		

		第二级	n.a.		
1	1.2	第一级	21.86		81.2
		第二级	n.a.		
2		第一级	19.60		72.8
		第二级	n.a.		
3		第一级	21.83		81.1
		第二级	n.a.		

(2) 采样方式研究

采集过程按照GB/T 16157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

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 0.06 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，模拟废气样品采集，平行测试 6 次，其实验结果见表 5-7。结果表明，6 次测定平均值为 23.58 μg，其相对标准偏差为 2.5%。

表 5-7 采样方法精密度和准确度实验结果

模拟样品	样品编号						加入量 (μg)	平均值 (μg)	相对标准偏差 (%)
	测定值(μg)								
	1	2	3	4	5	6			
测定值	23.26	22.85	24.21	23.12	23.85	24.18	26.92	23.58	2.5

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，能够较为稳定的存在。但三甲胺本身属于低沸点极易挥发性物质，样品的保存方式依然会对样品稳定性有所影响，进而影响测试结果的准确性。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 0.06 mol/L 盐酸吸收液 20 L 气体，制的三甲胺样品溶液，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，每次测定 2 次平行样品。实验结果如表 5-8 所示。

表5-8 样品保存实验

单位：mg/L

样品保存时间	第 1 天		第 3 天		第 5 天		第 6 天		第 7 天	
测定值	18.5	18.7	18.2	18.6	18.6	18.2	18.5	18.5	18.3	18.4
平均值	18.6		18.4		18.4		18.5		18.4	

由表5-8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

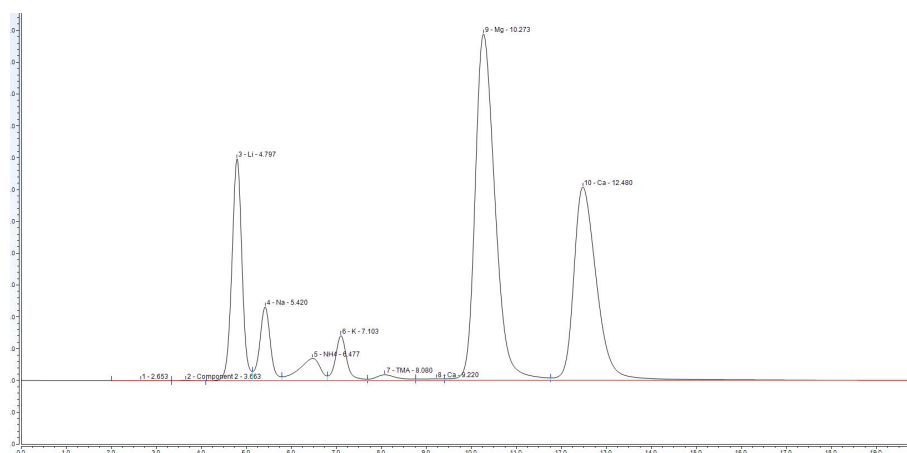
5.7.1 离子色谱分析条件选择

为选择较为理想的分析条件，配制三甲胺、Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺浓度分别为 1.20 mg/L、1.03 mg/L、1.03 mg/L、1.03 mg/L、5.15 mg/L、5.15 mg/L 的阳离子混合标准溶液以及浓度为 5.00 mg/L 三甲胺标准溶液，选择不同的分析条件进行目标化合物定性实验，从而确定最佳分析条件。

(1) 柱温的选择

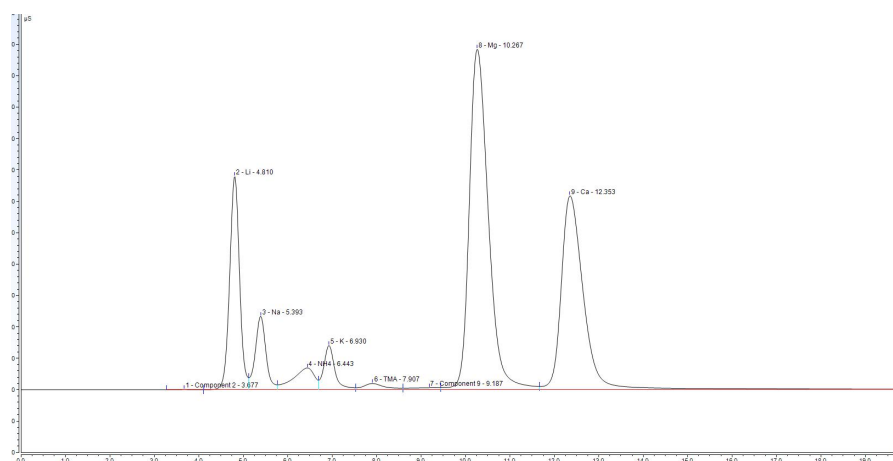
离子色谱柱的柱温越高对柱子的使用寿命影响越大，因此除非对分析结果有特别明显的影响，否则尽量选用柱子本身推荐的柱温即可。选定的离子色谱分析柱 CS12A 柱推荐柱温为 30℃，一般分析中色谱柱使用的柱温不能超过 40℃，否则会减少色谱柱的使用寿命。选择离子色谱阳离子常用色谱条件 23 mmol/L 甲磺酸淋洗液、1.0 ml/min 流速、25 μl 进样体积，柱温分别为 30℃、35℃、40℃时，进行目标化合物定性实验，从而确定最佳分析柱温。样品分析谱图见图 5-9 至图 5-11。

由实验数据及图谱可知，在甲磺酸淋洗液浓度为 23 mmol/L、流速 1.0 ml/min、进样体积 25 μl 的条件下，柱温越高目标化合物出峰时间越早，但是过高的柱温对分离度的影响并不大，30℃的柱温即能满足分析要求，且 30℃是该色谱柱推荐柱温，对柱子本身的损伤最小，因此该标准选择分析时柱温为 30℃。



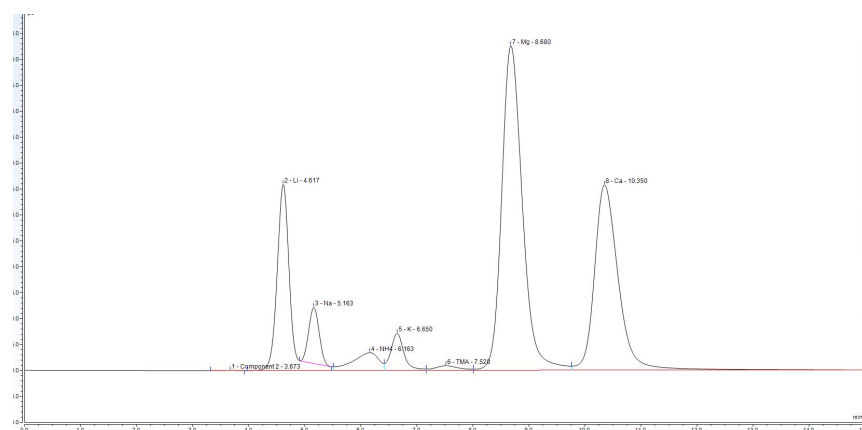
(3-Li⁺, 4-Na⁺, 5-NH₄⁺, 6-K⁺, 7-TMA, 9-Mg²⁺, 10-Ca²⁺)

图 5-9 30°C柱温下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离



(2-Li⁺, 3-Na⁺, 4-NH₄⁺, 5-K⁺, 6-TMA, 8-Mg²⁺, 9-Ca²⁺)

图 5-10 35°C柱温下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离



(2-Li⁺, 3-Na⁺, 4-NH₄⁺, 5-K⁺, 6-TMA, 8-Mg²⁺, 9-Ca²⁺)

图 5-11 40°C柱温下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离

(2) 淋洗液浓度的选择

选择柱温 30°C, 1.0 ml/min 流速、25 μl 进样体积, 分别采用 15 mmol/L、18 mmol/L、

20 mmol/L、23 mmol/L、30 mmol/L 甲磺酸淋洗液，进行目标化合物定性实验，从而确定最佳淋洗液浓度，分析谱图见图 5-12 至图 5-16。

由实验谱图可知，当选择 CS12A 阳离子分析柱，柱温为 30℃，1.0 ml/min 流速、25 μ l 进样体积的色谱条件下，甲磺酸的浓度越高三甲胺出峰时间越早，相应的整个样品的分析时间越短。但当甲磺酸浓度为 30 mmol/L 时， K^+ 的出峰时间与三甲胺太接近，影响分析结果；当甲磺酸浓度为 15 mmol/L 时，分析时间较长，故此两组甲磺酸浓度排除。甲磺酸浓度为 18 mmol/L、20 mmol/L 和 23 mmol/L 时，三甲胺的出峰时间相差不大，且出峰时间与三甲胺较为接近的 K^+ 与三甲胺的分离度差别不大，因此在此三种淋洗液浓度下改变流速进行色谱条件选择实验。

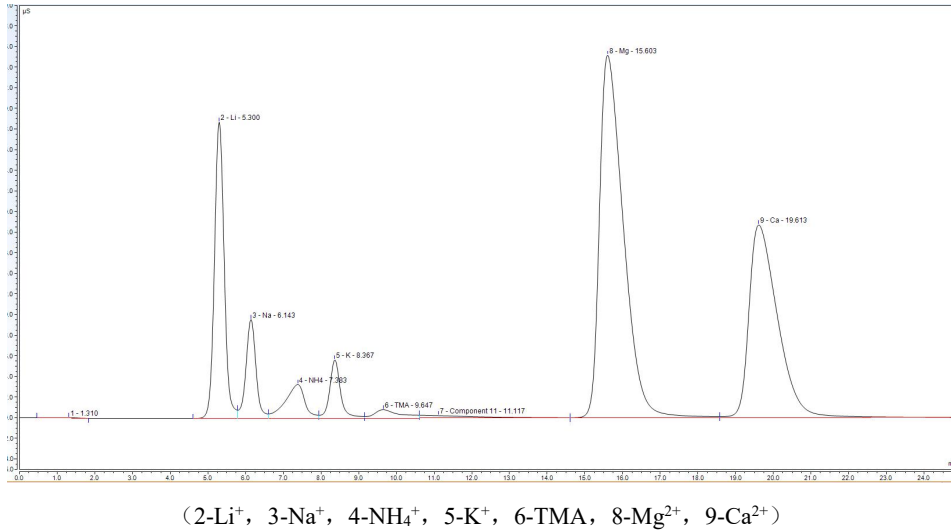


图 5-12 15 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

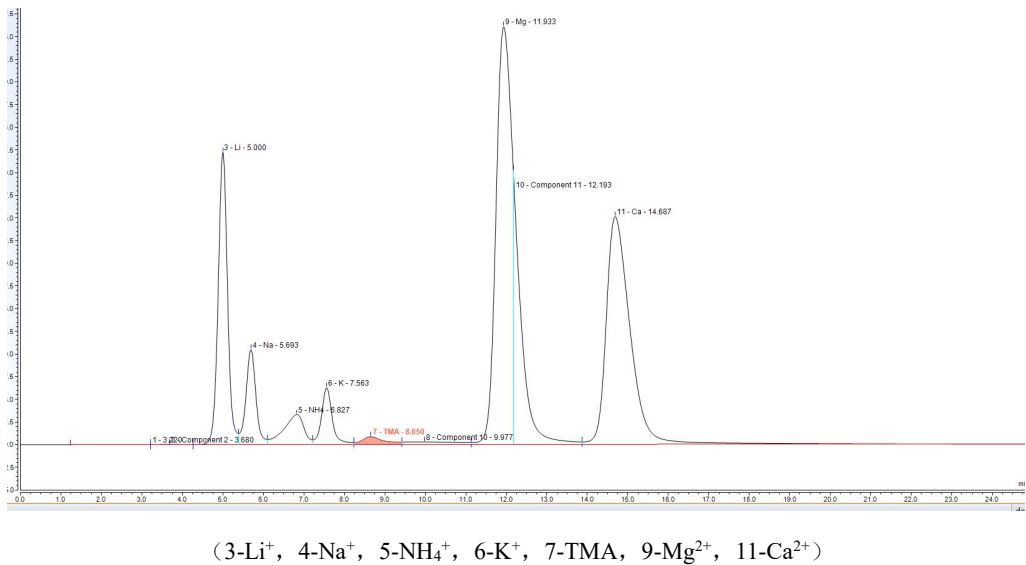


图 5-13 18 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

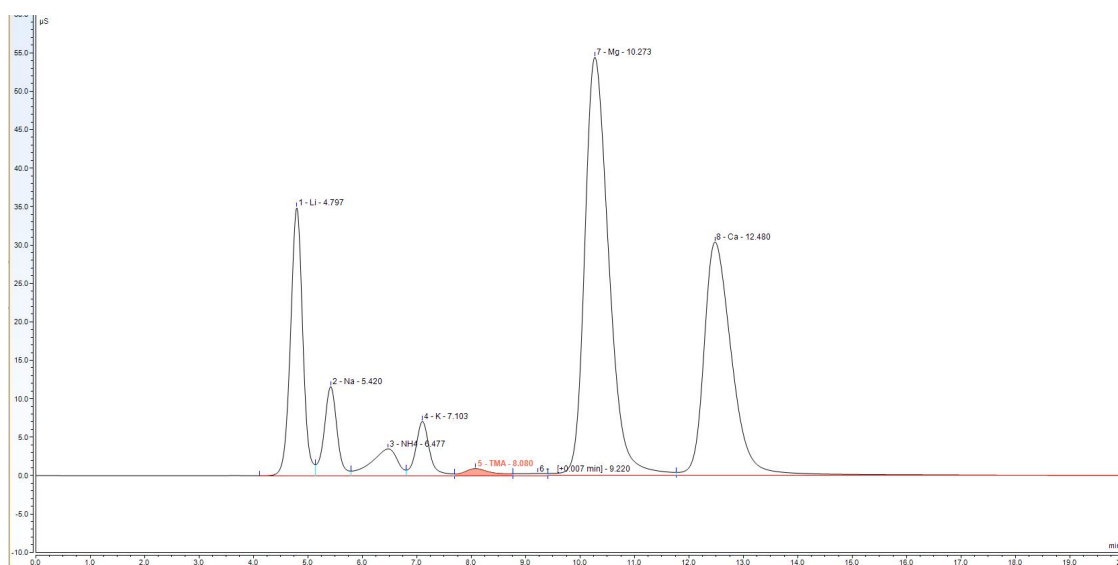
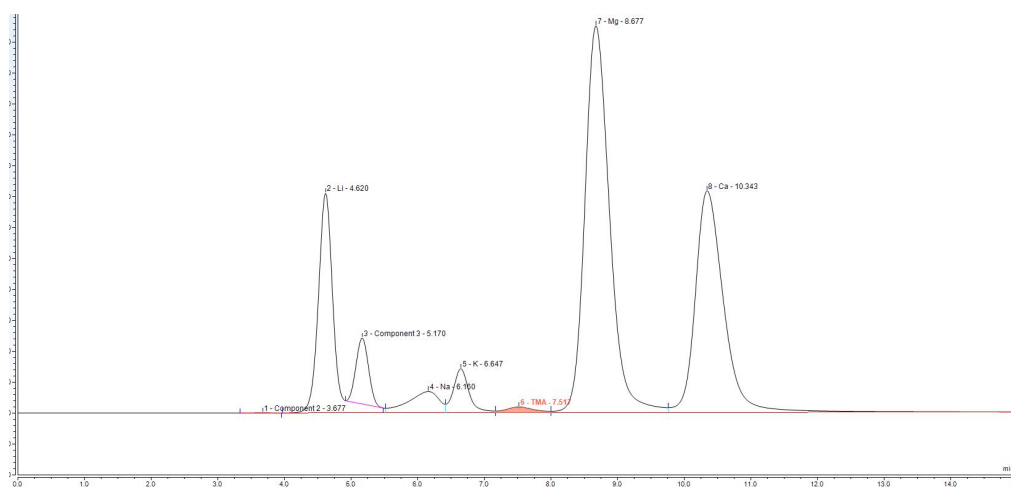
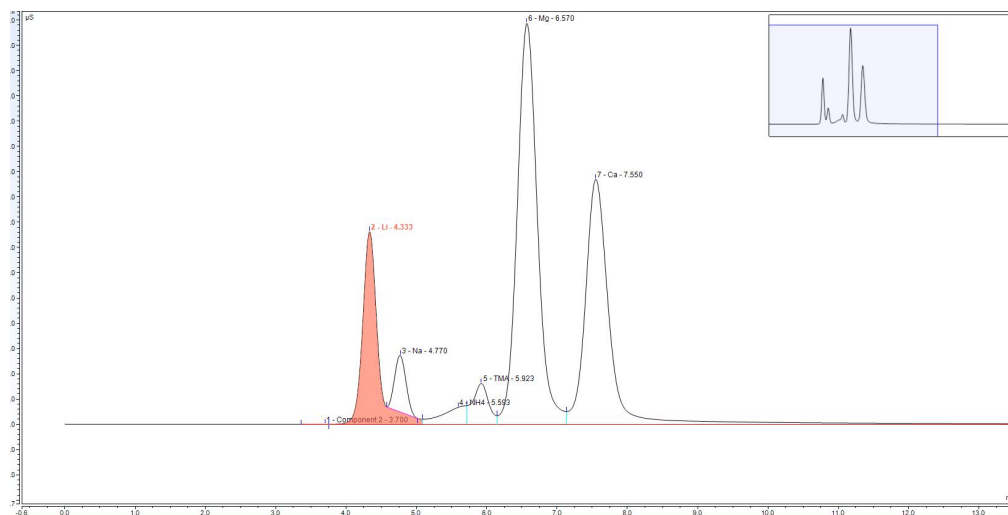


图 5-14 20 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图



(2-Li⁺, 3-Na⁺, 4-NH₄⁺, 5-K⁺, 6-TMA, 7-Mg²⁺, 8-Ca²⁺)

图 5-15 23 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图



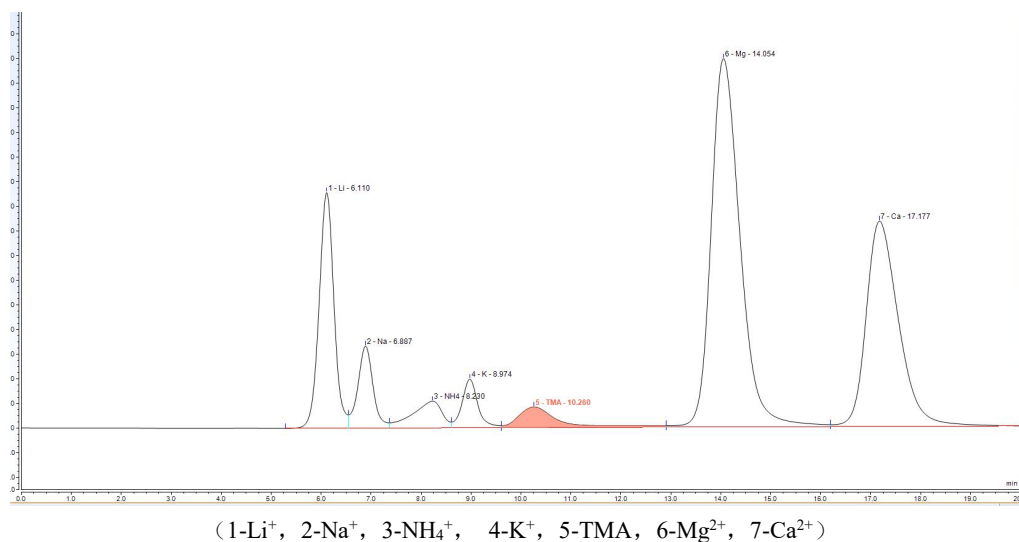
(2-Li⁺, 3-Na⁺, 4-NH₄⁺+K⁺, 6-TMA, 6-Mg²⁺, 7-Ca²⁺)

图 5-16 30 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

(3) 淋洗液流速选择

当淋洗液甲磺酸浓度分别为 18 mmol/L、20 mmol/L、23 mmol/L 时，进样体积 25 μ l，柱温 30 $^{\circ}$ C 条件下，选择流速分别为 0.9 ml/min、1.0 ml/min 和 1.2 ml/min 进行实验，谱图见图 5-17 至图 5-25。

1) 甲磺酸浓度为 18 mmol/L 时，选择三种不同流速分别进样分析，色谱图见图 5-14 至图 5-16。



(1-Li⁺, 2-Na⁺, 3-NH₄⁺, 4-K⁺, 5-TMA, 6-Mg²⁺, 7-Ca²⁺)

图 5-17 18 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

(0.9 ml/min 流速)

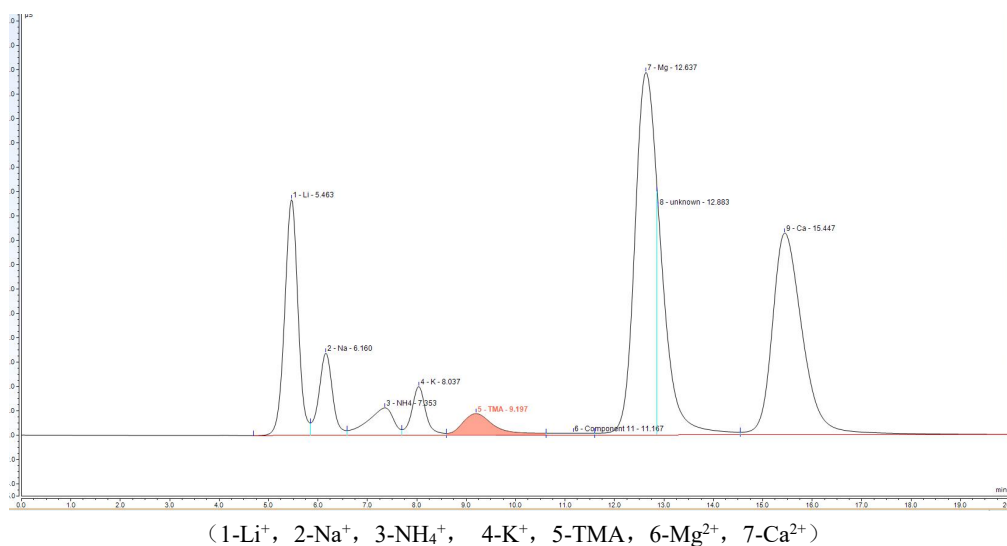


图 5-18 18 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图
(1.0 ml/min 流速)

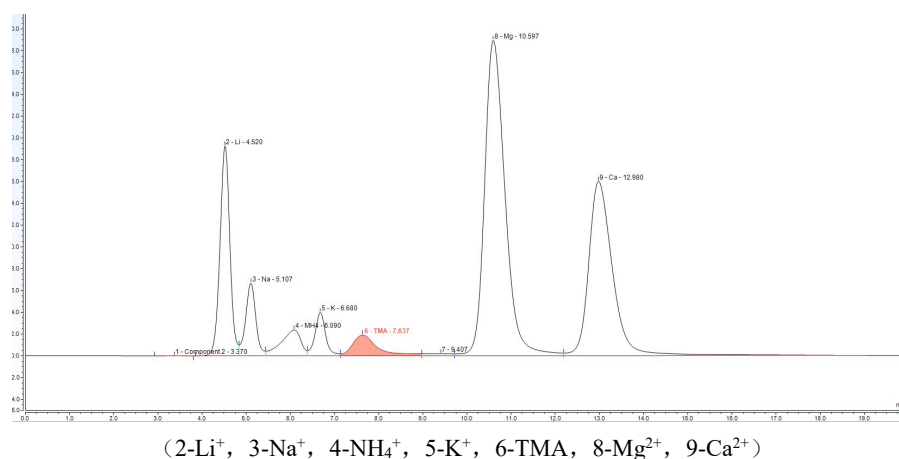
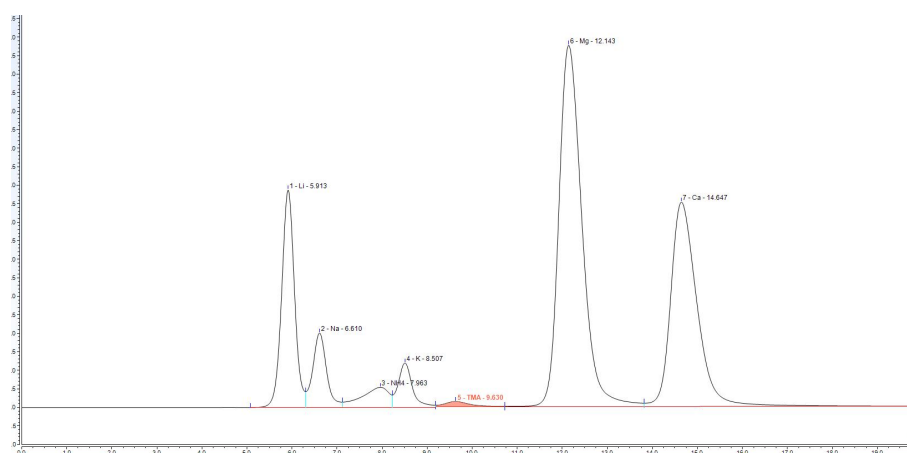


图 5-19 18 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图
(1.2 ml/min 流速)

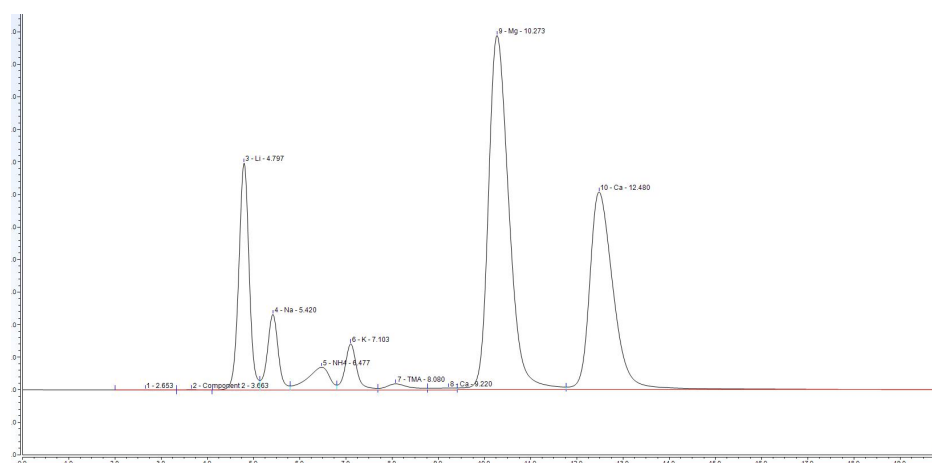
2) 甲磺酸浓度为 20 mmol/L 时, 选择三种不同流速分别进样分析, 色谱图见图 5-17 至图 5-19。



(1-Li⁺, 2-Na⁺, 3-NH₄⁺, 4-K⁺, 5-TMA, 6-Mg²⁺, 7-Ca²⁺)

图 5-20 20 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

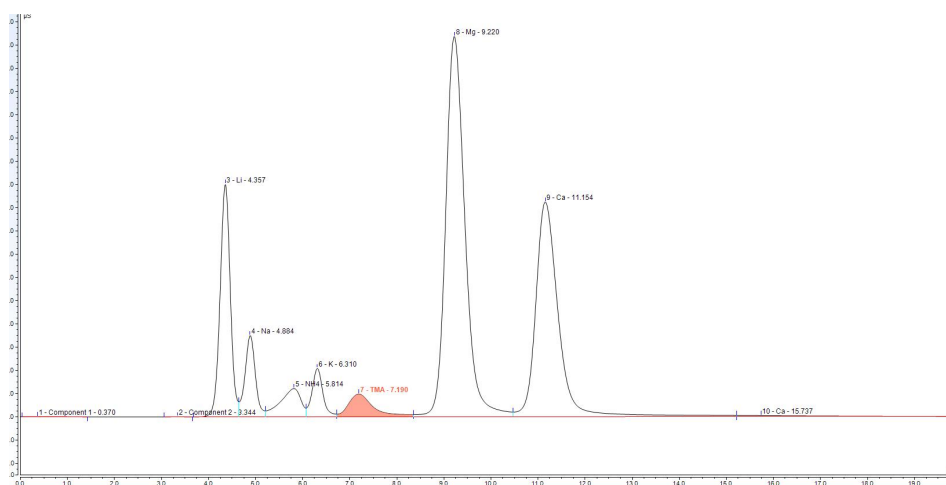
(0.9 ml/min 流速)



(3-Li⁺, 4-Na⁺, 5-NH₄⁺, 6-K⁺, 7-TMA, 9-Mg²⁺, 10-Ca²⁺)

图 5-21 20 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

(1.0 ml/min 流速)



(3-Li⁺, 4-Na⁺, 5-NH₄⁺, 6-K⁺, 7-TMA, 8-Mg²⁺, 9-Ca²⁺)

图 5-22 20 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

(1.2 ml/min 流速)

3) 甲磺酸浓度为 23 mmol/L 时, 选择三种不同流量分别进样分析, 色谱图见图 5-20 至图 5-22。

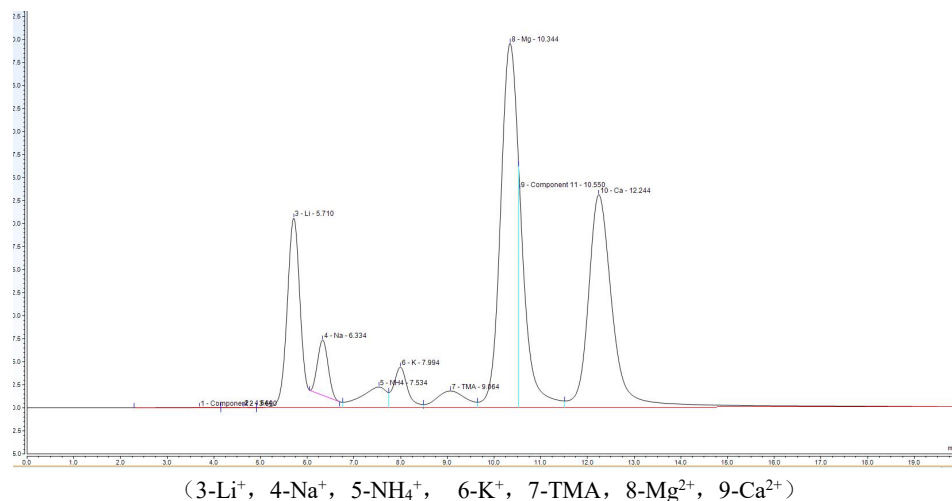


图 5-23 23 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

(0.9 ml/min 流速)

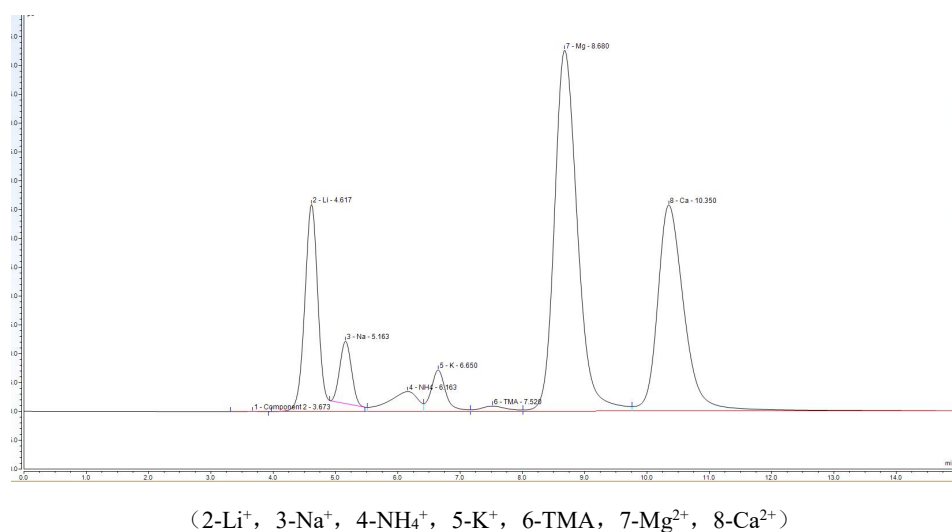


图 5-24 23 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图

(1.0 ml/min 流速)

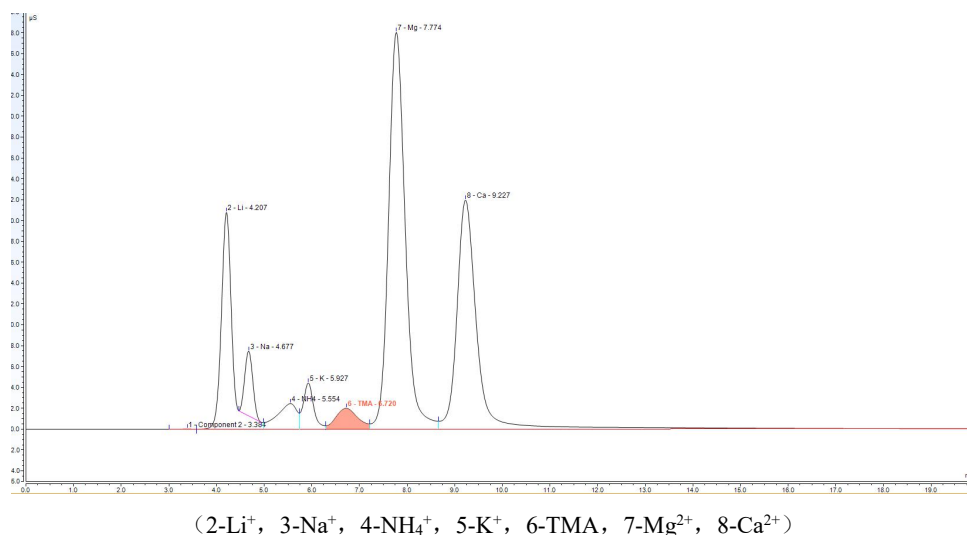


图 5-25 23 mmol/L 甲磺酸下三甲胺与 6 种常见水溶性无机阳离子的分离谱图
(1.2 ml/min 流速)

由图 5-17 至图 5-25, 综合考虑目标化合物响应值、分析时间及分离情况等因素, 可以得出随着淋洗液甲磺酸浓度升高, 样品响应值升高; 流量越大, 样品响应值越低。因此选择淋洗液甲磺酸浓度为 23 mmol/L, 流速为 1.0 ml/min 为离子色谱参考条件。

本实验确定最终离子色谱参考条件为柱温 30℃、淋洗液甲磺酸浓度 23 mmol/L、流速 1.0 ml/min、进样体积 25 μ l。在此色谱参考条件下, 常见水溶性无机阳离子对目标化合物的定性及定量无干扰。

5.7.2 离子色谱分析步骤

(1) 最终确定的离子色谱参考条件:

淋洗液浓度: 23 mmol/L

柱温: 30℃

进样量: 25 μ l

流速: 1.0 ml/min

(2) 标准曲线

根据样品浓度的不同配制三组三甲胺标准曲线, 编辑离子色谱应用程序, 从低浓度到高浓度依次取样分析, 得到不同浓度的响应信号 (峰面积), 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制一元线性回归方程。实验室内绘制标准曲线的实验数据见表 5-9, 图 5-26 为标准曲线图。三甲胺校准曲线谱图见图 5-27。

表 5-9 三甲胺离子色谱法标准曲线绘制

标准系列一						
三甲胺浓度（μg/ml）	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
响应值（μS*min）	0	0.0036	0.0081	0.0172	0.0450	0.0969
相关系数	y =0.0971x -0.0019， r = 0.9995					
标准系列二						
三甲胺浓度（μg/ml）	0	0.6	1.2	2.0	3.0	4
响应值（μS*min）	0	0.061	0.127	0.188	0.320	0.445
相关系数	y =0.1009x -0.0031， r = 0.9992					
标准系列三						
三甲胺浓度（μg/ml）	0	1.0	2.0	4.0	8.0	10.0
响应值（μS*min）	0	0.124	0.195	0.444	0.843	1.005
相关系数	y =0.1017x -0.0043， r = 0.9998					

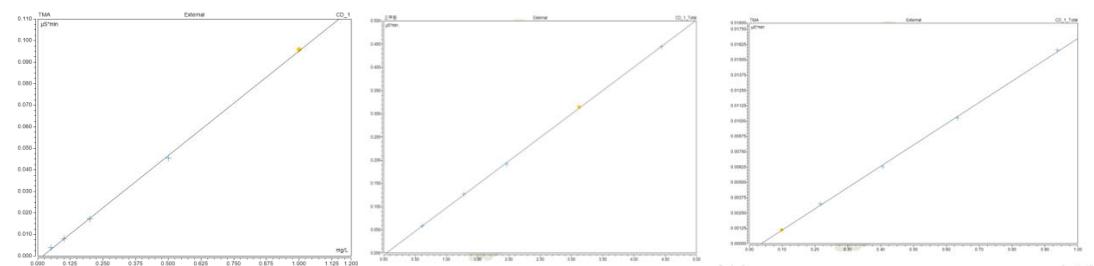


图 5-25 三甲胺 3 个浓度系列标准曲线图

以上结果显示：使用 ICS-5000+离子色谱仪，选择色谱柱 CS12A（4 mm×250 mm）、淋洗液 23 mmol/L 甲磺酸溶液、流速 1.0 ml/min、进样量 25 μl 时，三甲胺在 7 min 左右出峰，且与水溶性无机阳离子完全分离，分离度满足实际测试需求。使用该测试条件测定三甲胺，其线性相关系数大于 0.9990，可用于三甲胺的准确定性及定量。

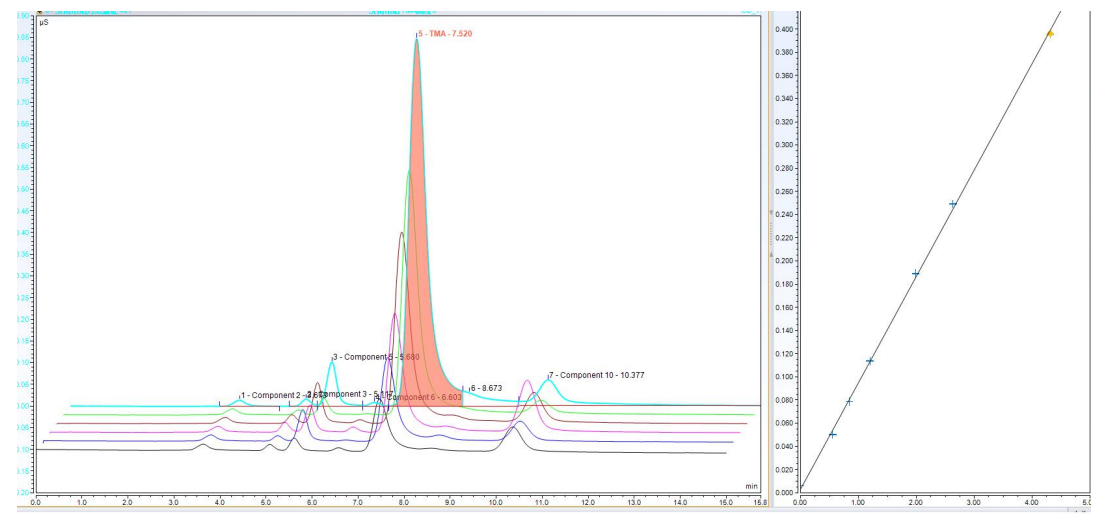


图 5-26 三甲胺校准曲线谱图

5.7.3 检出限测定

按照国标 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。取三甲胺标准溶液浓度为 0.05 mg/L 的吸收液，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，折算后浓度为 0.125 mg/m³。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 $t(6,0.99) = 3.143$ 。

$$MDL = t(n-1,0.99) \times S \tag{1}$$

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 HJ 168-2010 的规定，以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。实验室内方法检出限、测定下限见表 5-10。

表 5-10 方法检出限实验结果

测试 结果	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 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	t 值	方法检 出限 (mg/m ³)	测定 下限 (mg/ m ³)	平均 值/检 出限
			实际 采样 体积 (L)	标态 采样 体积 (L)							
1	0.0482	50.00	20.51	18.48	0.129	0.144	0.0080	3.143	0.03	0.012	4.8
2	0.0525		20.94	18.58	0.141						
3	0.0544		20.91	18.55	0.147						
4	0.0571		20.68	18.53	0.154						
5	0.0532		20.67	18.53	0.144						
6	0.0561		20.66	18.56	0.151						
7	0.0526		20.87	18.36	0.143						

从表 5-10 可以看出，使用 50 ml 吸收液，当采样体积为 20 L 时，采用离子色谱法测定三甲胺，其最低检出浓度为 0.024 mg/m³，可以满足固定污染源排放废气中三甲胺检测的需要。

5.7.4 测定方法精密度

(1) 方法精密度测试一

采用空白样品采样管加标准溶液的方法测定。取三甲胺标准溶液高、中、低三种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。配制三甲胺盐标准溶液浓度分别为 1.00 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的吸收液样品。1.00 mg/L 浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；4.00 mg/L 和 8.0 mg/L 两个浓度点取 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，折算出样品浓度分别为 0.5 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³，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 5-11。

表 5-11 方法精密度测试一

测试结果 (mg/m ³)	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 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相 对 标 准 偏 差 RSD _i (%)
			实际采 样 体 积 (L)	标 态 采 样 体 积 (L)				
0.500	0.968	10.00	20.65	18.62	0.52	0.52	0.023	4.4
	0.978		20.54	18.45	0.53			
	0.946		20.55	18.55	0.51			
	0.933		20.66	18.65	0.50			
	1.020		20.64	18.54	0.55			
	0.910		20.52	18.58	0.49			
10.0	3.98	50.00	20.58	18.62	10.7	10.7	0.180	1.7
	4.02		20.51	18.45	10.9			
	3.90		20.53	18.59	10.5			
	3.99		20.62	18.65	10.7			
	3.91		20.64	18.62	10.5			
	4.01		20.64	18.56	10.8			
20.0	7.97	50.00	20.54	18.63	21.4	21.5	0.263	1.2
	8.03		20.54	18.58	21.6			
	7.89		20.57	18.62	21.2			
	8.12		20.51	18.55	21.9			
	7.97		20.58	18.61	21.4			
	8.01		20.51	18.45	21.7			

实验结果表明，低浓度样品（0.500 mg/m³）、中等浓度样品（10.0 mg/m³）和高浓度样品（20.0 mg/m³），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 4.4%、1.7%和 1.2%。

（2）方法精密度测试二

分别配制 0.538 mg/m³（10.2 ppm 的标气稀释 50 倍）和 5.38 mg/m³（10.2 ppm 的标气稀释 5 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）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 0.06 mol/L 盐酸吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；高浓度样品采

集时，吸收瓶中各装 50 ml 0.06 mol/L 盐酸吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 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 5-12。

表 5-12 方法精密度测试二

测试结果 (mg/m ³)	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 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD _i (%)
			实际采样体积	标准状态下采样				
0.538	0.847	10	20.62	18.61	0.455	0.47	0.016	3.3
	0.912		20.51	18.54	0.492			
	0.863		20.56	18.56	0.465			
	0.887		20.51	18.45	0.481			
	0.885		20.53	18.51	0.478			
	0.848		20.66	18.75	0.452			
5.38	1.74	50	20.53	18.59	4.69	4.65	0.257	5.5
	1.63		20.68	18.67	4.36			
	1.72		20.54	18.64	4.62			
	1.82		20.53	18.59	4.89			
	1.62		20.52	18.62	4.36			
	1.86		20.57	18.71	4.97			

实验结果表明，配制的 0.538 mg/m³ 和 5.38 mg/m³ 两种浓度的标气样品，实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 3.3%和 5.5%。

5.7.5 测定方法准确度

取三甲胺标准溶液高、中、低三种不同浓度进行采样，标准溶液加入量分别为 10.0 μg、200.0 μg 和 400.0 μg。其中，10.0 μg 浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；200.0 μg 和 400.0 μg 两个浓度点取 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。折算出样品浓度分别为 0.5 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³ 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 5-13。

表 5-13 准确度测试数据

测试结果 (mg/m ³)		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)				
0.500	1	10.0	10.00	20.14	18.61	1.15	0.62	11.5	115
	2			19.95	18.52	0.97	0.52	9.7	96.9
	3			19.81	18.70	0.92	0.49	9.2	92.3

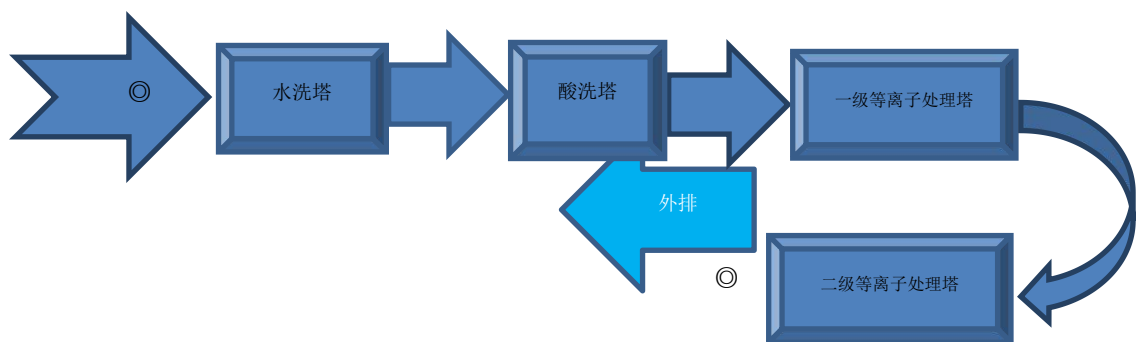
	4			19.75	18.52	1.06	0.57	10.6	106
	5			20.11	18.50	1.01	0.55	10.1	101
	6			20.14	18.61	0.92	0.49	9.2	91.5
10.0	1	200	50.00	20.55	18.55	4.46	12.0	223	112
	2			20.66	18.65	4.3	11.5	215	108
	3			20.64	18.54	4.18	11.3	209	104
	4			20.52	18.58	3.70	9.96	185	92.5
	5			20.58	18.62	3.58	9.61	179	89.5
	6			20.51	18.45	4.24	11.5	212	106
20.0	1	400	50.00	20.53	18.59	8.72	23.5	436	109
	2			20.62	18.65	9.02	24.2	451	113
	3			20.64	18.62	7.72	20.7	386	96.5
	4			20.64	18.56	7.56	20.4	378	94.5
	5			20.54	18.64	8.42	22.6	421	105
	6			20.53	18.59	8.3	22.3	415	104

实验结果表明，低浓度样品（ 0.500 mg/m^3 ）、中等浓度样品（ 10.0 mg/m^3 ）和高浓度样品（ 20.0 mg/m^3 ），样品中各组分的加标回收率范围分别为 91.5%~112%、92.5%~112%和 94.5%~113%。

5.7.6 实际样品分析

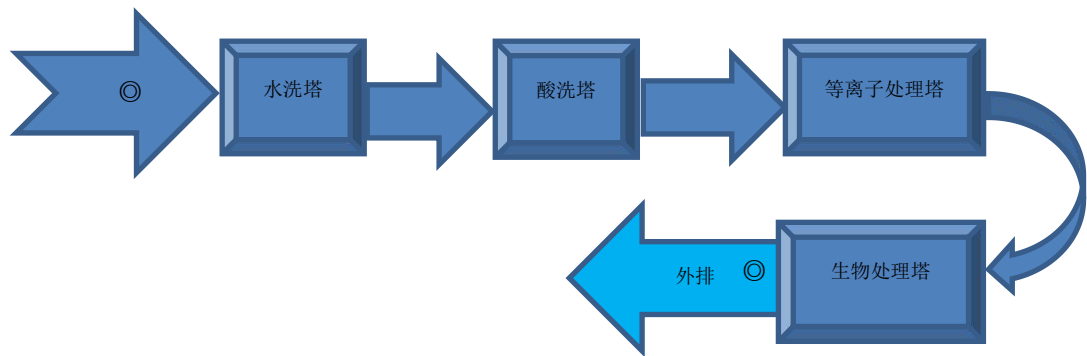
采用本标准方法，对山东省荣成市两家鱼粉厂排放废气中三甲胺进行监测。这两家鱼粉厂生产工艺类似，其工艺废气中的特征污染物也均包含三甲胺，因此选择这两家企业进行固定污染源排放废气实际样品的监测具有代表性。

两家鱼粉厂的废气处理工艺大致相似，其中一家的处理工艺为：



注：◎——废气采样点位

另一家鱼粉厂的废气处理工艺为：



注：◎——废气采样点位

分别在两家企业的废气处理设施进、出口布设采样点位，采集三甲胺废气样品，同时监测烟气流量。样品测定的色谱图见图 5-25，样品测定结果见表 5-14，选择两家企业排气筒进口废气样品加标测定，测定结果见表 5-15，实际样品加标回收率范围为 94.7%-105%。

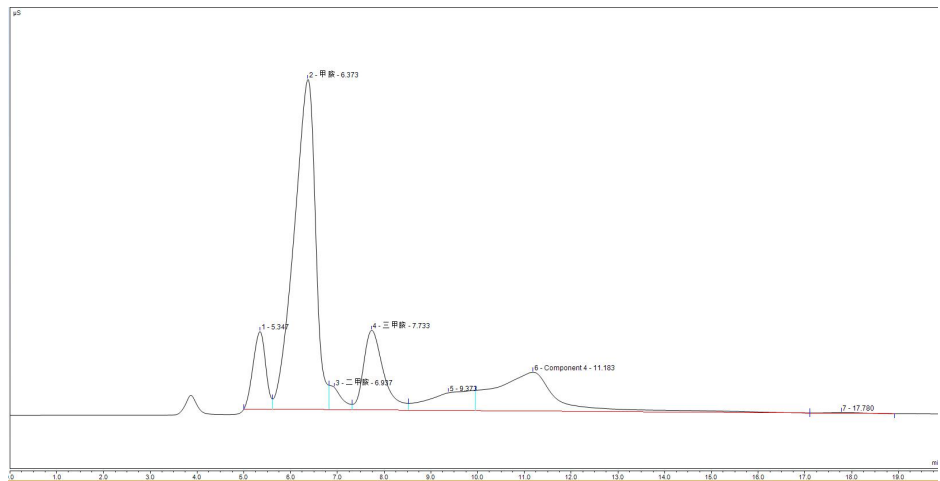


图 5-25 鱼粉厂固定污染源排放废气样品色谱图

表 5-14 鱼粉厂排气筒样品测定结果

采样点位	进口 1	出口 1	进口 2	出口 2
测定浓度(mg/L)	1.03	0.018	3.85	0.36
吸收液体积(ml)	50.0	50.0	50.0	50.0
采样流量(L/min)	1.0	1.0	1.0	1.0
采样时间(min)	20	20	20	20
实际采样体积(L)	20.81	20.84	20.87	20.93
标准采样体积(L)	18.54	18.46	18.58	18.48
实际浓度(mg/m³)	2.78	0.05	10.4	0.97
废气量(m³/h)	5935	6991	5573	6428
排放速率(kg/h)	0.016	3.5×10 ⁻⁴	0.058	6.2×10 ⁻³
排放标准(kg/h)	--	0.54	--	0.54

表 5-15 鱼粉厂排气筒样品加标测定结果

序号	样品浓度 (mg/L)	取样体积 (ml)	加标量 (μg)	加标后样品体积 (ml)	加标后样品测定浓度 (mg/L)	加标回收率 (%)
1	0.056	5.00	2.00	5.10	0.410	92.3
2	0.145	5.00	2.00	5.10	0.510	95.6

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

按公式（1）计算排放废气中三甲胺的浓度：

$$\rho_{(\text{三甲胺})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times V_t}{V_{nd}} \times DF \times \frac{59.11}{60.11} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(\text{三甲胺})}$ ——废气中三甲胺的浓度，mg/m³；

ρ_1, ρ_2 ——分别为第一、二吸收管中样品溶液的浓度，mg/L；

ρ_0 ——与样品同批配制的吸收液空白的浓度，mg/L；

V_t ——待测试样体积，ml；

DF ——试样稀释倍数；

V_{nd} ——标准状态(101.325 kPa, 273 K)下干烟气的采样体积，L；

59.11——三甲胺的质量浓度，g/mol；

60.11——离子态三甲胺的质量浓度，g/mol。

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/m³ 计。

5.9 质量保证和质量控制

（1）采样设备在每次采样前需进行流量校准和气密性检查，其他质量保证和质量控制措施按照GB/T 16157中相关要求执行。

（2）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。

（3）每批样品应绘制校准曲线。校准曲线相关系数≥0.995，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

（4）每批样品（≤20个）分析一次校准曲线中间浓度点标准溶液。考虑到离子色谱法测定废气中三甲胺测定过程简单、无复杂的前处理步骤，因此，要求测定结果与初始曲线在

该点测定浓度的相对偏差应 $\leq 10\%$ ，否则应查找原因或重新建立校准曲线。

(5) 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) 吸收瓶、连接管及各器皿均应仔细洗涤并防止被污染。

(2) 当废气中三甲胺浓度低时，可增加采样体积或减小试样稀释后的体积；当废气中三甲胺浓度高时，可减少采样体积或增大试样稀释后的体积；当试样稀释后的体积发生变化时，配制的淋洗液的浓度应做相应的调整。

(3) 在进行离子色谱分析时，避免产生气泡，否则会影响分离效果。

(4) 离子色谱仪使用过程中应注意流路系统保养，每次样品分析结束后，要用淋洗液清洗管路。实验结束后用去离子水清洗泵及抑制器，以免其受到淋洗液和酸性样品腐蚀。

5.11 废物处理

实验中产生的废液应分类收集和集中保管，并做好相应标识，按要求安全处理或委托有资质的单位进行处理。

5.12 小结

三甲胺具有水溶性，且溶液呈碱性。本标准方法采用稀酸作为吸收液，吸收固定污染源排放废气中的三甲胺，采用的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。

采集的环境样品，采用大容量阳离子色谱柱分离，经抑制型电导检测检测。三甲胺用酸性吸收液吸收采样，在采样过程中即离子化，以三甲胺离子存在于吸收液中，电导检测对于三甲胺也具有较为灵敏检测。样品直接进样，无需任何前处理过程，方法简单、易操作。建立方法的检出限完全能够满足固定污染源排放废气中三甲胺检测需要。

采用空白吸收液加标和稀释标气吸收样品两种方式进行精密度验证实验，测定结果的相对标准偏差范围为1.2%~6.2%。采用空白加标和实际样品加标两种方式进行准确度验证实验，加标回收率范围为91.5%~113%。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。本方法验证选择了国内 6 家实验室，分别是天津市生态环境保护监测中心、济南市环境监测站、潍坊市环境监测中心、山东省产品质量检验研究院、山东安特检测有限公司、中科院青岛生物能源与过程研究所。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
林冬	女	32	工程师	分析化学	6 年	天津市生态环境监测中心
赵一	男	36	工程师	环境工程	13 年	
王记鲁	男	29	助理工程师	环境科学	2 年	
鲍园	女	32	工程师	环境科学	6 年	济南市环境监测中心站
张厚勇	男	35	工程师	环境科学	9 年	
杜天君	女	32	工程师	环境科学	6 年	
金荣荣	女	31	助理工程师	分析化学	5 年	潍坊市环境监测中心站
李林	男	28	助理工程师	环境科学	5 年	
时琼	女	31	工程师	环境科学与工程	5 年	山东省产品质量检验研究院
张刚	男	29	工程师	环境工程	4 年	
许晓莲	女	29	助理工程师	应用化学	4 年	山东安特检测有限公司
贾莎莎	女	34	助理工程师	材料科学与工程	9 年	
张锐	男	32	工程师	无机化学	7 年	
法芸	女	42	高级工程师	化学	15 年	中科院青岛生物能源与过程研究所
于曰雪	女	25	助工	化学	2 年	

6.1.2 方法验证内容

按照 HJ 168-2010 的规定，组织了 6 家有资质的实验室进行验证。验证工作主要内容有方法检测限、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 0.05 mg/L 三甲胺标准溶液进行验证, 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, 折算后浓度为 0.125 mg/m³。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 $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$ 计算检出限。测定下限: 按照 HJ 168-2010 的规定, 以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。

(2) 精密度验证:

1) 采用空白样品采样管加标准溶液的方法测定。取三甲胺标准溶液高、中、低三种不同浓度(包括一个在测定下限附近的浓度)。配制三甲胺盐标准溶液浓度分别为 1.00 mg/L、4.00 mg/L 和 8.00 mg/L 的吸收液样品。1.00 mg/L 浓度点取 10 ml 样品, 以 0.5 L/min 流量采样, 采样 40 min; 4.00 mg/L 和 8.0 mg/L 两个浓度点取 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, 折算出样品浓度分别为 0.5 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³, 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) 各验证实验室在山东省环境监测中心站实验室内分别配制 0.538 mg/m³ (10.2 ppm 的标气稀释 50 倍) 和 5.38 mg/m³ (10.2 ppm 的标气稀释 5 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気态污染物采样方法》(GB/T 16157) 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; 高浓度样品采集时, 吸收瓶中各装 50 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液, 以 1.0 L/min 流量采样, 采样 20 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) 准确度验证

取三甲胺标准溶液高、中、低三种不同浓度进行采样, 标准溶液加入量分别为 10.0 µg、200.0 µg 和 400.0 µg。其中, 10.0 µg 浓度点取 10 ml 吸收液, 以 0.5 L/min 流量采样, 采样 40 min; 200.0 µg 和 400.0 µg 两个浓度点取 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。折算出样品浓度分别为 0.5 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³ 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。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

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

(1) 检出限及测定下限：《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总。当采样体积为 20 L，吸收液体积为 50 ml 时，方法检出限为 0.03 mg/m³，测定下限为 0.12 mg/m³。

方法检出限能满足恶臭污染物排放标准对三甲胺的限值规定。

(2) 方法精密度：采用空白吸收液加标方法测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总，低浓度（0.50 mg/m³）、中等浓度（10.0 mg/m³）和高浓度（20.0 mg/m³）气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~7.1%、1.1%~7.3%、1.2%~7.9%，实验室间相对标准偏差分别为 2.1%、2.9%、2.0%；重复性限分别为 0.067 mg/m³、1.1 mg/m³、2.6 mg/m³，再现性限分别为 0.067 mg/m³、1.3 mg/m³、2.7 mg/m³。

采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总，0.538 mg/m³ 和 5.38 mg/m³ 两个浓度模拟标准气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.6%和 1.5%~8.0%，实验室间相对标准偏差分别为 2.0%和 1.9%；重复性限分别为 0.054 mg/m³ 和 0.56 mg/m³，再现性限分别为 0.055 mg/m³ 和 0.58 mg/m³。

(3) 方法准确度：6 家实验室对目标化合物分别为 0.50 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³ 三个浓度空白加标样品进行方法准确度测定，其样品回收率范围分别为：86.5%~99.8%、90.2~99.7%、90~101%；加标回收率最终值分别为 92.6±5.2%、96.5±3.9%和 96.7±4.4%。

本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 与《环境空气和废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》的性能比较

《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》和《环境空气和废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》两个方法主要在以下方面存在差异：

表 7-1 与《固定污染源废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》的差异

序号	内 容		《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》	《环境空气和废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》
1	适用范围		固定污染有组织源排放废气	环境空气、固定污染源无组织排放监控点空气和有组织排放废气
2	方法原理		用酸性吸收液吸收，将采集的试样注入离子色谱仪，进行分离测定，抑制电导检测器检测。	用酸性吸收液吸收，将吸收液转移至顶空瓶内，处理后密封。在一定的温度条件下，样品中三甲胺向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的三甲胺经气相色谱分离，用氢火焰离子化检测器/氮磷检测器进行检测。
3	方法检出限	有组织排放废气	方法检出限为 0.03 mg/m ³ ，测定下限为 0.12 mg/m ³ 。	FID：方法检出限为 0.04 mg/m ³ ，测定下限为 0.16 mg/m ³ 。 NPD：方法检出限为 0.006 mg/m ³ ，测定下限为 0.024 mg/m ³ 。
		无组织排放监控点空气	/	FID：方法检出限为 0.004 mg/m ³ ，测定下限为 0.016 mg/m ³ 。 NPD：方法检出限为 0.0007 mg/m ³ ，测定下限为 0.0028 mg/m ³ 。
4	吸收液类型		0.03 mol/L 硫酸吸收液或 0.06 mol/L 盐酸吸收液	0.06 mol/L 硫酸吸收液或 0.12 mol/L 盐酸吸收液
5	样品前处理方式		过滤后直接测定	加盐和碱液处理后上顶空装置
6	分析仪器		离子色谱/电导检测器	离子色谱/氢火焰离子化检测器/氮磷检测器

总体而言，《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》的方法检出限和测定下限均高于《固定污染源废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》，但样品前处理过程简单，不需要再配制前处理的仪器设备。

8 与开题报告的差异性说明

在 2016 年度国家环境保护标准管理项目任务中, 关于 2016-35 项目名称为“固定污染源排气 三甲胺的测定”。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 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法”和“固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法”。按照工作安排, 研究建立了“固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法”的标准方法。

9 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]江苏省环境监测中心. 突发性污染事故中危险品档案库[M];
- [3]EPA: Trimethylamine Acute exposure guideline levels(AEGLs) Technical Support Document[M];
- [4]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;
- [5]段长强. 现代化学试剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 661~662;
- [6]GB 5009.179-2016《食品中三甲胺的测定》编制说明[M];
- [7]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;
- [8] NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards -Trimethylamine [S];
- [9] OSHA. Appendix G: 1989 Air Contaminants Update Project - Exposure Limits NOT in Effect-Trimethylamine [S];
- [10]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;
- [11]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];
- [12]GB 14554-93《恶臭污染物排放标准》[S];
- [13] GB/T 18773-2008《医疗废物焚烧环境卫生标准》[S];
- [14] DB 12/-059-95《恶臭污染物排放标准》[S];
- [15] DB31/1025-2016《恶臭(异味)污染物排放标准》[S];
- [16] Ministry of the Environment, Government of Japan. Offensive Odor Control Law[S];
- [17] Sang Jin Park. The Regulation and Measurement of Odor in Korea[S];
- [18] Ministry of the Environment, Government of Japan. Offensive Odor Control Law[S];
- [19] California Air Resources Board. Rules and Regulations .2001 [S];

- [20] Mahin, T.D. Comparison of Different Approaches Used to Regulate Odors Around the World, Water Science and Technology[J]. 2001, 44(9): 87-102;
- [21] 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];
- [22] OSHA. Method 2060. Sampling and Analytical Methods: Triethylamine Trimethylamine [S];
- [23]GB/T 14676-93 《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》 [S];
- [24] GBZ/T 160.69-2004. 《作场所空气有毒物质测定脂肪族胺类化合物》 [S];
- [25]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];
- [26]GB 5009.179-2016 《食品中三甲胺的测定》 [S];
- [27] 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;
- [28] In-Hyoung Chang, Chong-Geun Lee, Dong Soo Lee. Development of an Automated Method for Simultaneous Dtermination of Low Molecular Weight Aliphatic Amines and Ammonia in Ambient Air by Diffusion Scrubber Coupled to IonChromatography [J] Anal. Chem.2003, 75:6141-6146;
- [29] 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;
- [30] 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;
- [31]邓迈华.离子色谱法同时测定空气中的氨、二甲胺、三甲胺[J].福建分析测试, 2009,18(2):77~78;
- [32] 冯顺卿, 魏在山, 周海云.大气中三甲胺的离子色谱法测定[J]. 分析测试学报, 2007, 26(4): 574~576;
- [33]郑波.离子色谱法测定大气中氨及低级脂肪胺[J].石化技术, 1998, 5(2):108~111;
- [34] 王永强. 离子色谱法测定化工污水中的一甲胺、二甲胺和三甲胺[J].环境污染与防治, 1990, 12(2): 40~42;
- [35] HJ168-2010 《环境监测分析方法标准制修订技术导则》 [S];

- [36] Dionex中国有限公司应用研究中心.Dionex公司分析柱手册[M],2004: 60~62;
- [37] 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.

附一

方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法

项目主编单位： 山东省环境监测中心站

验证单位： 天津市生态环境监测中心、济南市环境监测中心站、
潍坊市环境监测中心站、山东省产品质量检验研究院、
山东安特检测有限公司、中科院青岛生物能源与过程研究所

项目负责人及职称： 李红莉 研究员

通讯地址： 山东省济南市经十路 3377 电话： 0531-66226232

报告编写人及职称： 王梅 高级工程师 翟振国 助理工程师

报告日期： 2017 年 12 月 15 日

1 原始测试数据

本标准按照 HJ 168 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-天津市生态环境监测中心、2-济南市环境监测中心站、3-潍坊市环境监测中心站、4-山东省产品质量检验研究院、5-山东安特检测有限公司、6-中科院青岛生物能源与过程研究所。对《固定污染源废气三甲胺的测定离子色谱法》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
林冬	女	32	工程师	分析化学	6 年	天津市生态环境监测中心
赵一	男	36	工程师	环境工程	13 年	
王记鲁	男	29	助理工程师	环境科学	2 年	
鲍园	女	32	工程师	环境科学	6 年	济南市环境监测中心站
张厚勇	男	35	工程师	环境科学	9 年	
杜天君	女	32	工程师	环境科学	6 年	
金荣荣	女	31	助理工程师	分析化学	5 年	潍坊市环境监测中心站
李林	男	28	助理工程师	环境科学	5 年	
时琼	女	31	工程师	环境科学与工程	5 年	山东省产品质量检验研究院
张刚	男	29	工程师	环境工程	4 年	
许晓莲	女	29	助理工程师	应用化学	4 年	山东安特检测有限公司
贾莎莎	女	34	助理工程师	材料科学与工程	9 年	
张锐	男	32	工程师	无机化学	7 年	
法芸	女	42	高级工程师	化学	15 年	中科院青岛生物能源与过程研究所
于曰雪	女	25	助工	化学	2 年	

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
离子色谱仪	ICS-1000	07070734	良好	天津市生态环境监测中心
大气采样器	崂应 3072 型	H02237936	良好	
纯水机	优普 ULUP-I-207	Z15123407	良好	
离子色谱仪	ICS-1500	09100025	良好	济南市环境监测中心站
四路恒温恒流大气综合采样器	中崂 1108D-4	1108DZT1501014	良好	
纯水机	SYNSV0000	F1DA62496D	良好	
离子色谱仪	ICS-1500	SH-2010-04-12-2C	良好	潍坊市环境监测中心站
大气采样器	崂应 3072 型	H02180534	良好	
超纯水机	UPC-20uv	20141118109	良好	
离子色谱仪器	ICS-1100	467500	良好	山东省产品质量检验研究院
大气采样器	KC-6D	1212305	良好	
离子色谱仪器	ICS-1100	12090820	良好	山东安特检测有限公司
大气采样器	崂应 3072 型	H02213360	良好	
纯水机	摩尔元素型 18200	201212622	良好	
离子色谱仪	鲁海光电-IC8610 型	23160823016	良好	中科院青岛生物能源与过程 研究所
大气采样器	崂应 3072 型	08487936	良好	
纯水机	密理博 I-207	16123407	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
甲磺酸	天津市光复化工研究所 100 g	98.5%	天津市生态环境监测中心
盐酸	天津风船化学试剂科技有限公司 500 mL	MOS 级	
甲磺酸	CNW 公司 25 g	HPLC98.0%	济南市环境监测中心站
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 mL	优级纯	
甲磺酸	CNW 公司 25 g	HPLC98.0%	潍坊市环境监测中心站

盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500ml	优级纯	
甲磺酸	TCI 公司 100 g	HPLC98.0%	山东省产品质量检验研究院
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 mL	优级纯	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
甲磺酸	山东西亚化学股份有限公司 500 g	98.5%	山东安特检测有限公司
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 mL	优级纯	
三甲胺盐酸盐	Chemservice 公司 100 g	纯度 99.5%	中科院青岛生物能源与过程研究所
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 mL	优级纯	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168—2010 的有关规定,对于离子色谱仪,采用 0.05 mg/L 浓度三甲胺样品,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

平行样编号		测定值
测定结果 (mg/m ³)	1	0.129
	2	0.134
	3	0.131
	4	0.141
	5	0.125
	6	0.117
	7	0.126
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)		0.129
标准偏差 S_i		0.0075
t 值		3.143
检出限 (mg/m ³)		0.024
测定下限 (mg/m ³)		0.095

注: 曲线方程 $y=0.0007+0.1003x$ $r=0.9999$

表 1-5 实验室 2 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样编号		测定值
测定结果 (mg/m ³)	1	0.140
	2	0.126
	3	0.128
	4	0.124
	5	0.128
	6	0.114
	7	0.121
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)		0.126
标准偏差 S_i		0.0079
t 值		3.143
检出限 (mg/m ³)		0.025
测定下限 (mg/m ³)		0.104

注：曲线方程 $y=0.0006+0.1013x$ $r=0.9999$

表 1-6 实验室 3 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样编号		测定值
测定结果 (mg/m ³)	1	0.129
	2	0.134
	3	0.131
	4	0.154
	5	0.158
	6	0.117
	7	0.156
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)		0.131
标准偏差 S_i		0.0075
t 值		3.143
检出限 (mg/m ³)		0.023
测定下限 (mg/m ³)		0.092

注: $y=ax+b$ $a=0.0896, b=0, r=0.9998$

表 1-7 实验室 4 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样编号		测定值
测定结果 (mg/m ³)	1	0.131
	2	0.136
	3	0.138
	4	0.133
	5	0.138
	6	0.123
	7	0.121
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)		0.131
标准偏差 S_i		0.0069
t 值		3.143
检出限 (mg/m ³)		0.021
测定下限 (mg/m ³)		0.084

注: $Y=0.0987x-0.0023$, $r=0.9998$

表 1-8 实验室 5 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样编号		测定值
测定结果 (mg/m ³)	1	0.129
	2	0.139
	3	0.130
	4	0.127
	5	0.141
	6	0.123
	7	0.142
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)		0.133
标准偏差 S_i		0.0075
t 值		3.143
检出限 (mg/m ³)		0.024

测定下限 (mg/m ³)	0.096
---------------------------	-------

注：曲线方程 $y=-0.004x-0.064$, $r=0.9993$

表 1-9 实验室 6 方法检出限、测定下限测试数据表

平行样编号		测定值
测定结果 (mg/m ³)	1	0.123
	2	0.124
	3	0.126
	4	0.124
	5	0.129
	6	0.127
	7	0.128
平均值 $\bar{x}$ (mg/m ³)		0.126
标准偏差 S_i		0.126
t 值		3.143
检出限 (mg/m ³)		0.0071
测定下限 (mg/m ³)		0.028

注： $y=ax+b$ $a=140307, b=16167, r=0.9992$

1.3 方法精密度测试原始数据

1.3.1 采用吸收液加标的方法测定。取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度。对于离子色谱仪, 配制三甲胺盐标准溶液浓度分别为 1.0 mg/L、4.0 mg/L 和 8.0 mg/L 的吸收液样品。1.0 mg/L 浓度点取 10 ml 样品, 以 0.5 L/min 流量采样, 采样 40 min; 4.0 mg/L 和 8.0 mg/L 两个浓度点取 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, 折算出样品浓度分别为 0.5 mg/m³、10 mg/m³ 和 20 mg/m³, 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 1-15。

表 1-10 实验室 1 精密度测试一

测试结果		测定值 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	0.463	0.462	0.026	5.6
	2	0.415			
	3	0.438			
	4	0.490			
	5	0.457			
	6	0.468			
浓度水平二 10.0 mg/m ³	1	9.30	9.45	0.161	1.7
	2	9.40			
	3	9.50			
	4	9.55			
	5	9.67			
	6	9.44			
浓度水平三 20.0 mg/m ³	1	19.2	19.6	1.034	5.3
	2	20.2			
	3	18.6			
	4	18.2			
	5	20.1			
	6	19.3			

表 1-11 实验室 2 精密度测试一

测试结果		测定值 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	0.500	0.485	0.02	4.1
	2	0.444			
	3	0.498			
	4	0.493			
	5	0.466			

	6	0.464			
浓度水平二 10.0 mg/m ³	1	8.90	9.23	0.543	5.9
	2	8.82			
	3	9.70			
	4	9.91			
	5	9.21			
	6	8.60			
浓度水平三 20.0 mg/m ³	1	19.9	19.8	0.48	2.4
	2	19.8			
	3	19.4			
	4	19.8			
	5	20.0			
	6	19.9			

表 1-12 实验室 3 精密度测试一

测试结果		测定值 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	0.417	0.465	0.029	6.2
	2	0.501			
	3	0.404			
	4	0.496			
	5	0.475			
	6	0.469			
浓度水平二 10.0 mg/m ³	1	9.01	9.11	0.666	7.3
	2	8.05			
	3	10.2			
	4	9.30			
	5	8.37			
	6	9.55			

浓度水平三 20.0 mg/m ³	1	18.5	19.3	0.601	3.1
	2	18.7			
	3	19.9			
	4	19.5			
	5	18.9			
	6	20.0			

表 1-13 实验室 4 精密度测试一

测试结果		测定值 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	0.485	0.483	0.007	1.4
	2	0.503			
	3	0.469			
	4	0.507			
	5	0.493			
	6	0.470			
浓度水平二 10.0 mg/m ³	1	9.10	9.58	0.412	4.2
	2	9.94			
	3	9.47			
	4	9.60			
	5	9.20			
	6	10.3			
浓度水平三 20.0 mg/m ³	1	18.0	19.2	1.18	6.2
	2	19.9			
	3	19.8			
	4	17.9			
	5	18.1			
	6	19.2			

表 1-14 实验室 5 精密度测试一

测试结果		测定值(mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	0.458	0.476	0.034	7.1
	2	0.419			
	3	0.494			
	4	0.407			
	5	0.512			
	6	0.539			
浓度水平二 10.0 mg/m ³	1	9.79	9.87	0.104	1.1
	2	9.90			
	3	9.79			
	4	9.87			
	5	10.3			
	6	9.9			
浓度水平三 20.0 mg/m ³	1	18.7	18.7	1.475	7.9
	2	19.7			
	3	18.0			
	4	18.2			
	5	18.7			
	6	19.2			

表 1-15 实验室 6 精密度测试一

测试结果		测定值 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	0.488	0.466	0.017	3.6
	2	0.497			
	3	0.443			
	4	0.472			
	5	0.502			

	6	0.461			
浓度水平二 10.0 mg/m ³	1	10.1	9.62	0.222	2.3
	2	9.89			
	3	9.46			
	4	9.50			
	5	9.61			
	6	9.30			
浓度水平三 20.0 mg/m ³	1	19.1	19.5	0.241	1.2
	2	20.4			
	3	20.2			
	4	18.9			
	5	19.7			
	6	19.5			

1.3.2 采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定。分别配制 0.538 mg/m³ 和 5.38 mg/m³ 的标准气体模拟污染源样品，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；高浓度样品采集时，吸收瓶中各装 50 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 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 1-16~表 1-21。

表 1-16 实验室 1 精密度测试二

测试结果		测定浓度 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg/m}^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
浓度水平一 0.538mg/m ³	1	0.439	0.437	0.037	8.5
	2	0.513			
	3	0.414			
	4	0.427			
	5	0.435			
	6	0.394			

浓度水平二 5.38mg/m ³	1	4.35	4.32	0.147	4.0
	2	4.27			
	3	4.26			
	4	4.10			
	5	4.35			
	6	4.80			

表 1-17 实验室 2 精密度测试二

测试结果		测定浓度 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg/m}^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
浓度水平一 0.538mg/m ³	1	0.470	0.444	0.008	1.8
	2	0.412			
	3	0.446			
	4	0.446			
	5	0.447			
	6	0.443			
浓度水平二 5.38mg/m ³	1	4.81	4.34	0.386	8.0
	2	4.46			
	3	4.41			
	4	4.26			
	5	4.19			
	6	4.19			

表 1-18 实验室 3 精密度测试二

测试结果		测定浓度 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg/m}^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
浓度水平一 0.538mg/m ³	1	0.460	0.447	0.017	3.8
	2	0.442			
	3	0.446			
	4	0.456			

	5	0.447			
	6	0.443			
浓度水平二 5.38mg/m ³	1	4.36	4.41	0.178	3.6
	2	4.59			
	3	4.54			
	4	4.60			
	5	4.44			
	6	4.32			

表 1-19 实验室 4 精密度测试二

测试结果		测定浓度 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg/m}^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
浓度水平一 0.538mg/m ³	1	0.477	0.465	0.016	3.4
	2	0.458			
	3	0.434			
	4	0.455			
	5	0.461			
	6	0.470			
浓度水平二 5.38mg/m ³	1	4.63	4.55	0.123	2.7
	2	4.56			
	3	4.53			
	4	4.95			
	5	4.48			
	6	4.59			

表 1-20 实验室 5 精密度测试二

测试结果		测定浓度 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg/m}^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
浓度水平一 0.538 mg/m ³	1	0.435	0.453	0.018	4.0
	2	0.466			
	3	0.450			

	4	0.457			
	5	0.411			
	6	0.454			
浓度水平二 5.38 mg/m ³	1	4.70	4.51	0.066	1.5
	2	4.38			
	3	4.73			
	4	4.39			
	5	4.68			
	6	4.65			

表 1-21 实验室 6 精密度测试二

测试结果		测定浓度 (mg/m ³)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg/m}^3)$	相对标准偏差 $RSD_i(\%)$
浓度水平一 0.538 mg/m ³	1	0.420	0.439	0.012	2.7
	2	0.422			
	3	0.445			
	4	0.430			
	5	0.437			
	6	0.445			
浓度水平二 5.38 mg/m ³	1	4.50	4.52	0.145	3.2
	2	4.19			
	3	4.26			
	4	3.97			
	5	4.70			
	6	4.85			

1.4 方法准确度测试原始数据

取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度进行采样。在吸收液中标准溶液加入量分别为 10 μg、200 μg 和 400.00 μg；其中，10.00 μg 浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；200.00 μg、400 μg 浓度点取 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。折算出样品浓度分别为 0.500 mg/m³、10 mg/m³ 和 20 mg/m³ 作为

准确度测定的浓度水平。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 1-22~表 1-27。

表 1-22 实验室 1 准确度测试数据

测试结果		空白样 (mg/m3)	加标量 (μg)	样品浓度 (mg/m3)	样品量 (μg)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	回收率 $P_1(\%)$
浓度水平 一 0.500 mg/m ³	1	ND	10	0.531	9.60	0.521	94.2
	2	ND		0.528	9.55		
	3	ND		0.501	9.02		
	4	ND		0.520	9.36		
	5	ND		0.532	9.62		
	6	ND		0.518	9.37		
浓度水平 二 10.0 mg/m ³	1	ND	200	11.0	198	11.1	99.7
	2	ND		11.1	201		
	3	ND		11.0	199		
	4	ND		11.0	199		
	5	ND		11.1	199		
	6	ND		11.1	201		
浓度水平 三 20.0 mg/m ³	1	ND	400	22.3	404	21.3	101
	2	ND		22.4	398		
	3	ND		22.1	404		
	4	ND		22.3	402		
	5	ND		22.3	402		
	6	ND		22.2	402		

表 1-23 实验室 2 准确度测试数据

测试结果		空白样 (mg/m3)	加标量 (μg)	样品浓度 (mg/m3)	样品量 (μg)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg/m}^3)$	回收率 $P_1(\%)$
浓度水平 一 0.500	1	ND	10	0.496	9.23	0.496	92.1
	2	ND		0.494	9.19		
	3	ND		0.499	9.29		

mg/m ³	4	ND		0.498	9.26		
	5	ND		0.495	9.20		
	6	ND		0.490	9.12		
浓度水平 二 10.0 mg/m ³	1	ND	200	10.3	192	10.6	99.1
	2	ND		10.3	192		
	3	ND		10.3	191		
	4	ND		11.0	204		
	5	ND		11.0	204		
	6	ND		11.1	206		
浓度水平 三 20.0 mg/m ³	1	ND	400	21.1	393	21.3	98.9
	2	ND		21.2	394		
	3	ND		21.4	398		
	4	ND		21.3	396		
	5	ND		21.3	397		
	6	ND		21.3	395		

表 1-24 实验室 3 准确度测试数据

测试结果		空白样 (mg/m ³)	加标量 (μg)	样品浓度 (mg/m ³)	样品量 (μg)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	回收率P _i (%)
浓度水平 一 0.500 mg/m ³	1	ND	10	0.534	9.93	0.516	96.0
	2	ND		0.538	10.0		
	3	ND		0.493	9.18		
	4	ND		0.533	9.91		
	5	ND		0.505	9.40		
	6	ND		0.492	9.15		
浓度水平 二 10.0 mg/m ³	1	ND	200	10.3	192	10.3	99.6
	2	ND		10.3	191		
	3	ND		10.4	193		

	4	ND		10.3	192		
	5	ND		10.3	192		
	6	ND		10.4	193		
浓度水平 三 20.0mg/m ³	1	ND	400	21.5	400	21.4	96.1
	2	ND		21.5	400		
	3	ND		21.4	397		
	4	ND		21.0	391		
	5	ND		21.4	399		
	6	ND		21.7	403		

表 1-25 实验室 4 准确度测试数据

测试结果		空白样 (mg/m ³)	加标量 (μg)	样品浓度 (mg/m ³)	样品量 (μg)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	回收率P _i (%)
浓度水平 一 0.500 mg/m ³	1	ND	10	0.468	8.71	0.467	86.9
	2	ND		0.466	8.67		
	3	ND		0.471	8.76		
	4	ND		0.469	8.73		
	5	ND		0.467	8.68		
	6	ND		0.463	8.60		
浓度水平 二 10.0 mg/m ³	1	ND	200	9.76	182	10.1	93.5
	2	ND		9.72	181		
	3	ND		9.71	181		
	4	ND		10.3	192		
	5	ND		10.4	193		
	6	ND		10.4	194		
浓度水平 三 20.0 mg/m ³	1	ND	400	19.9	371	20.1	93.3
	2	ND		20.0	372		
	3	ND		20.2	376		
	4	ND		20.1	373		
	5	ND		20.1	374		

	6	ND		20.1	373		
--	---	----	--	------	-----	--	--

表 1-26 实验室 5 准确度测试数据

测试结果		空白样 (mg/m ³)	加标量 (μg)	样品浓度 (mg/m ³)	样品量 (μg)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	回收率P _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	ND	10	0.462	8.59	0.465	86.5
	2	ND		0.473	8.80		
	3	ND		0.451	8.39		
	4	ND		0.477	8.87		
	5	ND		0.480	8.94		
	6	ND		0.447	8.32		
浓度水平二 10.0 mg/m ³	1	ND	200	10.3	192	10.4	96.6
	2	ND		10.5	196		
	3	ND		10.5	196		
	4	ND		10.1	189		
	5	ND		10.4	194		
	6	ND		10.4	193		
浓度水平三 20.0 mg/m ³	1	ND	400	22.1	410	21.7	101
	2	ND		21.4	398		
	3	ND		21.5	400		
	4	ND		21.8	405		
	5	ND		21.5	400		
	6	ND		21.7	404		

表 1-27 实验室 6 准确度测试数据

测试结果		空白样 (mg/m ³)	加标量 (μg)	样品浓度(mg/m ³)	样品量 (μg)	平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)	回收率 P _i (%)
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	ND	10	0.525	9.75	0.537	99.8
	2	ND		0.535	9.94		
	3	ND		0.541	10.1		

	4	ND		0.551	10.2		
	5	ND		0.540	10.0		
	6	ND		0.528	9.82		
浓度水平二 10 mg/m ³	1	ND	200	9.42	174	9.71	90.2
	2	ND		9.39	174		
	3	ND		9.37	186		
	4	ND		10.0	186		
	5	ND		10.0	187		
	6	ND		10.1	180		
浓度水平三 20 mg/m ³	1	ND	400	19.2	359	19.4	90.0
	2	ND		19.3	362		
	3	ND		19.5	360		
	4	ND		19.4	361		
	5	ND		19.4	360		
	6	ND		19.4	360		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

6家实验室采用离子色谱法时方法检出限、测定下限整理汇总结果见表2-1。

表2-1 方法检出限、测定下限汇总表

单位: mg/m³

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
检出限	0.024	0.025	0.023	0.021	0.024	0.0071
测定下限	0.095	0.104	0.092	0.084	0.096	0.028

结论:通过对6家实验室检出限和测定下限的数据进行汇总,对于固定污染源排放废气,当采样体积为20 L时,方法检出限范围为0.0071 mg/m³~0.024 mg/m³,测定下限范围为0.028 mg/m³~0.104 mg/m³,选取6家实验室验证结果的最大值,按照检出限只入不舍的原则得到方法检出限和测定下限为0.03 mg/m³和0.12 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 采用吸收液加标的方法测定。取三甲胺标准溶液低、中、高3种不同浓度,6家实

验室方法精密度汇总见表 2-2。

表 2-2 方法精密度一验证数据汇总表 单位: mg/m^3

实验室号	浓度 1 ($0.500 \text{ mg}/\text{m}^3$)			浓度 2 ($10.0 \text{ mg}/\text{m}^3$)			浓度 3 ($20.0 \text{ mg}/\text{m}^3$)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.462	0.026	5.6	9.45	0.161	1.7	19.6	1.034	5.3
2	0.485	0.020	4.1	9.23	0.543	5.9	19.8	0.48	2.4
3	0.465	0.029	6.2	9.11	0.666	7.3	19.3	0.601	3.1
4	0.483	0.007	1.4	9.58	0.412	4.2	19.2	1.181	6.2
5	0.476	0.034	7.1	9.87	0.104	1.1	18.7	1.475	7.9
6	0.466	0.017	3.6	9.62	0.222	2.3	19.5	0.241	1.2
平均值 $\bar{x}$	0.473			9.48			19.4		
标准偏差 S'	0.0099			0.276			0.383		
相对标准偏差 $RSD'(\%)$	2.1			2.9			2.0		
重复性限 r	0.067			1.1			2.6		
再现性限 R	0.067			1.3			2.7		

结论: 采用吸收液加标的方法测定, 通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总, 低浓度 ($0.500 \text{ mg}/\text{m}^3$)、中等浓度 ($10.0 \text{ mg}/\text{m}^3$) 和高浓度 ($20.0 \text{ mg}/\text{m}^3$) 气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~7.1%、1.1%~7.3%、1.2%~7.9%。实验室间相对标准偏差分别为 2.1%、2.9%、2.0%; 重复性限分别为 $0.067 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.6 \text{ mg}/\text{m}^3$, 再现性限分别为 $0.067 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

2.2.2 采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定。分别配制 $0.538 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $5.38 \text{ mg}/\text{m}^3$ 两个浓度模拟标准气体样品, 6 家实验室方法精密度汇总见表 2-3。

表 2-3 方法精密度二验证数据汇总表 单位: mg/m^3

实验室号	浓度 1 ($0.538 \text{ mg}/\text{m}^3$)			浓度 2 ($5.38 \text{ mg}/\text{m}^3$)		
	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i(\%)$	$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i(\%)$

1	0.448	0.034	7.6	4.32	0.147	4.0
2	0.444	0.008	1.8	4.34	0.386	8.0
3	0.447	0.017	3.8	4.41	0.178	3.6
4	0.465	0.016	3.4	4.55	0.123	2.7
5	0.453	0.018	4.0	4.51	0.066	1.5
6	0.439	0.012	2.7	4.52	0.145	3.2
平均值 $\bar{x}$	0.449			4.46		
标准偏差 S'	0.027			0.172		
相对标准偏差 $RSD'(\%)$	6.0			3.8		
重复性限 r	0.054			0.56		
再现性限 R	0.055			0.58		

结论：采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总，0.538 mg/m³ 和 5.38 mg/m³ 两个浓度模拟标准气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.6%和 1.5%~8.0%。实验室间相对标准偏差分别为 6.0%和 3.8%；重复性限分别为 0.054 mg/m³ 和 0.56 mg/m³，再现性限分别为 0.055 mg/m³ 和 0.58 mg/m³。

2.3 方法准确度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中准确度的统计，其结果如下表 2-4。

表 2-4 方法准确度验证数据汇总表

加标量 (mg/m ³)	验证实验室测定加标回收率 $P_i(\%)$						$\bar{P}\%$	$S_{\bar{P}}$	$\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6			
0.50	94.2	92.1	96	86.9	86.5	99.8	92.6	5.2	92.6±5.2
10	99.7	99.1	99.6	93.5	96.6	90.2	96.5	3.9	96.5±3.9
20	101	98.9	96.1	93.3	101	90.0	96.7	4.4	96.7±4.4

结论：6 家实验室对目标化合物分别为 0.500 mg/m³、10.0 mg/m³ 和 20.0 mg/m³ 3 个浓度吸收液加标样品进行方法准确度测定，其样品回收率范围分别为：86.5%~99.8%、90.2~99.7%、

90.0%~101%；加标回收率最终值分别为 $92.6 \pm 5.2\%$ 、 $96.5 \pm 3.9\%$ 和 $96.7 \pm 4.4\%$ 。

3 方法验证结论

3.1 检出限及测定下限

对于固定污染源排放废气，当采样体积为 20 L，吸收液体积为 50 ml 时，方法检出限为 0.03 mg/m^3 ，测定下限为 0.12 mg/m^3 ；方法检出限能满足恶臭污染物排放标准对三甲胺的限值规定。

3.2 方法精密度

采用吸收液加标方法测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总，低浓度（ 0.500 mg/m^3 ）、中等浓度（ 10.0 mg/m^3 ）和高浓度（ 20.0 mg/m^3 ）气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~7.1%、1.1%~7.3%、1.2%~7.9%。实验室间相对标准偏差分别为 2.1%、2.9%、2.0%；重复性限分别为 0.067 mg/m^3 、 1.1 mg/m^3 、 2.6 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.067 mg/m^3 、 1.3 mg/m^3 、 2.7 mg/m^3 。

采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定，通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总， 0.538 mg/m^3 和 5.38 mg/m^3 两个浓度模拟标准气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~7.6%和 1.5%~8.0%。实验室间相对标准偏差分别为 2.0%和 1.9%；重复性限分别为 0.054 mg/m^3 和 0.56 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.055 mg/m^3 和 0.58 mg/m^3 。

3.3 方法准确度

6 家实验室对目标化合物分别为 0.500 mg/m^3 、 10.0 mg/m^3 和 20.0 mg/m^3 3 个浓度吸收液加标样品进行方法准确度测定，其样品回收率范围分别为：86.5%~99.8%、90.2%~99.7%、90%~101%；加标回收率最终值分别为 $92.6\% \pm 5.2\%$ 、 $96.5\% \pm 3.9\%$ 和 $96.7\% \pm 4.4\%$ 。

本方法各项特性指标均达到预期要求。