

# 基于气相色谱法进行环境空气和废气中三甲胺的测定

蔡赛微

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

**摘要:** 在一定的温度条件下, 顶空瓶内样品中挥发性组分向液上空间挥发, 产生蒸气压, 在气液两相达到热力学动态平衡后, 气相中的挥发性有机物经气相色谱分离, 用氢火焰离子化检测器进行检测。以色谱保留时间定性, 外标法定量。

**关键词:** 气相色谱法; 检测方法; 电子烟雾化液

## 1 参考标准

参照 HJ1042-2019《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》。

## 2 试剂和材料

### 2.1 试剂

- 2.1.1 实验用水: 娃哈哈纯净水
- 2.1.2 硫酸:  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/ml}$ , 优级纯
- 2.1.3 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ): 分析纯
- 2.1.4 硫酸钾 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ): 分析纯
- 2.1.5 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ): 分析纯
- 2.1.6 氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ): 分析纯
- 2.1.7 甲胺盐酸盐 ( $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ ):  $w \geq 98\%$
- 2.1.8 二甲胺盐酸盐 ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N} \cdot \text{HCl}$ ):  $w \geq 98\%$
- 2.1.9 三甲胺盐酸盐 ( $\text{C}_3\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$ ):  $w \geq 98\%$
- 2.1.10 三乙胺盐酸盐 ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{HCl}$ ):  $w \geq 99\%$
- 2.1.11 二乙胺盐酸盐 ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ ):  $w \geq 98.5\%$
- 2.1.12 乙胺盐酸盐 ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ ):  $w \geq 98\%$
- 2.1.13 氮气: 纯度 99.999%, 作载气
- 2.1.14 氢气: 纯度 99.999%, 燃烧气
- 2.1.15 空气: 空气净化器经气体净化器

### 2.2 仪器设备

- 2.2.1 福立 GC9720Plus 气相色谱仪, 附宽量程氢火焰检测器 (FID)

2.2.2 HS 930 全自动顶空进样器

2.2.3 CP-Volamine/30m\*0.32mm

2.2.4 分析天平：感量为 0.0001g

2.2.5 顶空瓶：20ml 与 HS 930 全自动顶空进样器配套的玻璃顶空瓶，具密封垫、密封盖

2.2.6 气泡吸收瓶：50ml

2.2.7 空气采样器：流量范围 0.1L/min-1.5L/min

2.2.8 一般实验室常用仪器和设备

### 3 溶液配制

#### 3.1 标准溶液配制

3.1.1 硫酸吸收液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.06\text{mol/L}$

移取 1.6ml 硫酸（3.1.2），缓慢加入适量水中，冷却后稀释定容至 500ml 容量瓶中，混匀，临用现配。

3.1.2 氢氧化钠溶液： $w(\text{NaOH}) = 50\%$

称取 10g 氢氧化钠（3.1.5），溶于 10ml 水中。

3.1.3 三甲胺标准贮备液： $\rho(\text{TMA}) = 10246.91\text{mg/L}$

准确称取 0.1660g 三甲胺盐酸盐（3.1.9），移取 5ml 吸收液（4.1.1）溶解，准确定容至 10ml。4°C 以下冷藏可保存 1 个月。

3.1.4 三甲胺标准使用液I： $\rho(\text{TMA}) = 1.025\text{mg/L}$

用 10ul 配样针移取 10ul 三甲胺标准贮备液（4.1.3），用吸收液（4.1.1）准确定容至 100ml 容量瓶中。分别称取 3.2g 氯化钠（3.1.3）和 1.0g 硫酸钾（3.1.4）于顶空瓶中，将上述定容的标液 10ml 移入顶空瓶中。加入 500ul 氢氧化钠溶液（4.1.2）和 100ul 氨水（3.1.6），立即密封顶空瓶，轻摇至盐溶解。在加入氨水和氢氧化钠溶液时，应放在顶空瓶底部，避免目标化合物的逸失。

3.1.5 三甲胺标准使用液II： $\rho(\text{TMA}) = 0.5125\text{mg/L}$

分别称取 3.2g 氯化钠（3.1.3）和 1.0g 硫酸钾（3.1.4）于顶空瓶中，用 10ml 移液管分别移取 5ml 三甲胺标准使用液I（4.1.4）和 5ml 硫酸吸收液（4.1.1）至顶空瓶，加入 500ul 氢氧化钠溶液（4.1.2）和 100ul 氨水（3.1.6），立即密封顶空瓶，轻摇至盐溶解。在加入氨水和氢氧化钠溶液时，应放在顶空瓶底部，避免目标化合物的逸失。

3.1.6 三甲胺标准使用液III： $\rho(\text{TMA}) = 0.205\text{mg/L}$

分别称取 3.2g 氯化钠 (3.1.3) 和 1.0g 硫酸钾 (3.1.4) 于顶空瓶中, 用 10ml 移液管分别移取 2ml 三甲胺标准使用液I (4.1.4) 和 8ml 硫酸吸收液 (4.1.1) 至顶空瓶, 加入 500ul 氢氧化钠溶液 (4.1.2) 和 100ul 氨水 (3.1.6), 立即密封顶空瓶, 轻摇至盐溶解。在加入氨水和氢氧化钠溶液时, 应放在顶空瓶底部, 避免目标化合物的逸失。

#### 3.1.7 三甲胺标准使用液IV: $\rho(\text{TMA})=0.0513\text{mg/L}$

分别称取 3.2g 氯化钠 (3.1.3) 和 1.0g 硫酸钾 (3.1.4) 于顶空瓶中, 用 1ml 移液枪和 10ml 移液管分别移取 500ul 三甲胺标准使用液I (4.1.4) 和 9.5ml 硫酸吸收液 (4.1.1) 至顶空瓶, 加入 500ul 氢氧化钠溶液 (4.1.2) 和 100ul 氨水 (3.1.6), 立即密封顶空瓶, 轻摇至盐溶解。在加入氨水和氢氧化钠溶液时, 应放在顶空瓶底部, 避免目标化合物的逸失。

#### 3.1.8 三甲胺标准使用液V: $\rho(\text{TMA})=0.0205\text{mg/L}$

用 2ml 移液管移取 2ml 三甲胺标准贮备液 (4.1.3), 用吸收液 (4.1.1) 准确定容至 100ml 容量瓶中。分别称取 3.2g 氯化钠 (3.1.3) 和 1.0g 硫酸钾 (3.1.4) 于顶空瓶中, 将上述定容的标液 10ml 移入顶空瓶中。加入 500ul 氢氧化钠溶液 (4.1.2) 和 100ul 氨水 (3.1.6), 立即密封顶空瓶, 轻摇至盐溶解。在加入氨水和氢氧化钠溶液时, 应放在顶空瓶底部, 避免目标化合物的逸失。

## 3.2 样品溶液配制

### 3.2.1 样品溶液的采集:

采样装置后串联两支各装 10ml 吸收液 (4.1.1) 的 50ml 气泡吸收瓶 (3.2.6), 用空气采样器 (3.2.7) 以 1.0L/min 流量连续采样 20min。

### 3.2.2 样品溶液的制备:

分别称取 3.2g 氯化钠 (3.1.3) 和 1.0g 硫酸钾 (3.1.4) 于顶空瓶中, 将吸收瓶中所有吸收液移入顶空瓶中。加入 500ul 氢氧化钠溶液 (4.1.2) 和 100ul 氨水 (3.1.6), 立即密封顶空瓶, 轻摇至盐溶解。在加入氨水和氢氧化钠溶液时, 应放在顶空瓶底部, 避免目标化合物的逸失。

## 4 测定

### 4.1 顶空条件

4.1.1 加热箱温度: 80°C;

4.1.2 取样针温度: 110°C;

4.1.3 阀箱温度: 120°C;

4.1.4 传输管温度：130°C；

4.1.5 加热时间：30min。

## 4.2 色谱条件

4.2.1 进样口：200°C；

4.2.2 柱温：65°C保持 5min，以 10°C/min 升至 200°C，保持 10min；

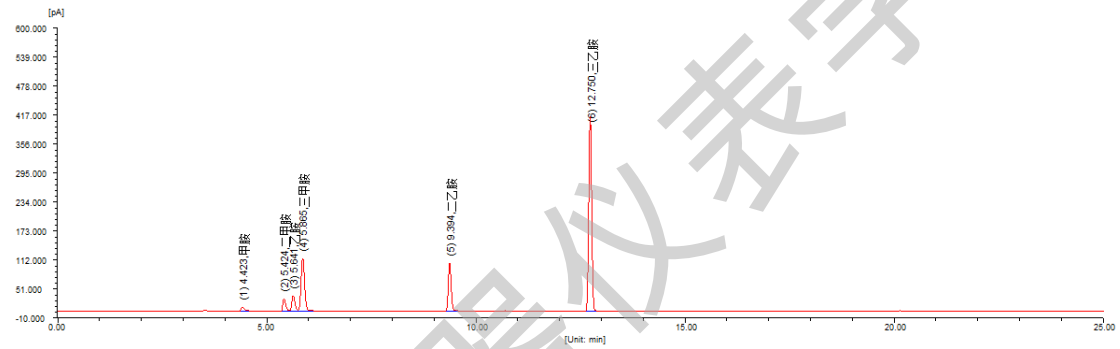
4.2.3 检测器：250°C；

4.2.4 恒流：1mL/min；

4.2.5 分流比：10:1；

4.2.6 进样量：1mL。

## 4.3 干扰和消除



1-甲胺；2-二甲胺；3-乙胺；4-三甲胺；5-二乙胺；6-三乙胺。

## 4.4 典型谱图

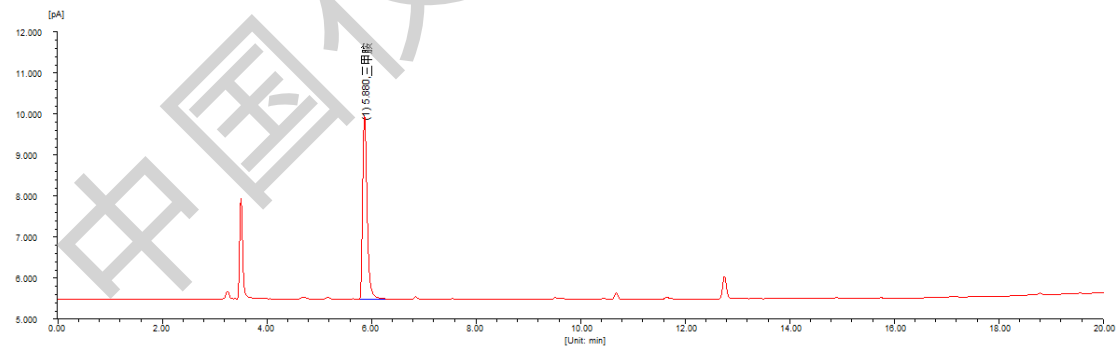
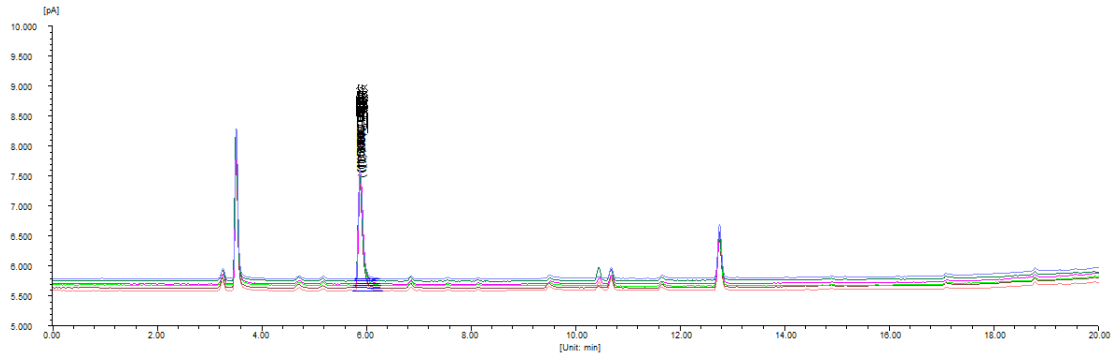


图 1 0.5125mg/L 三甲胺标样谱图

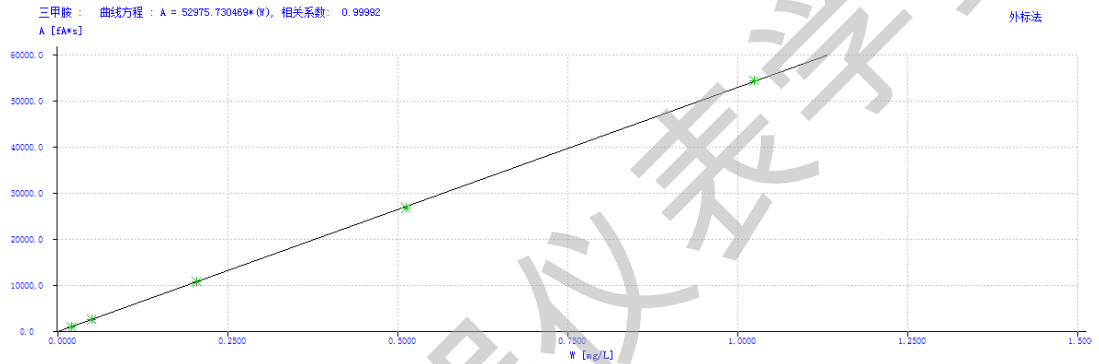
## 4.5 重复性实验



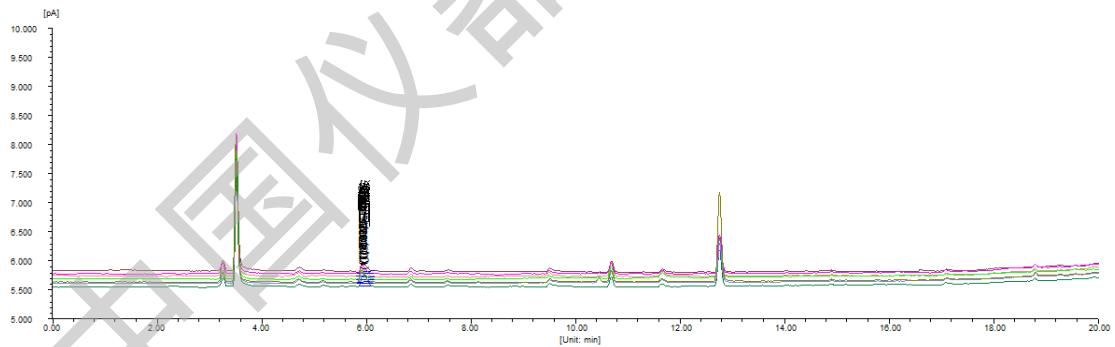
序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	三甲胺	5.891	0.100	10994.0	1.6507	1793.3	1.7837	100.0000	0.0000	6

图 2 0.205mg/L 三甲胺标样重复性谱图

#### 4.6 标准曲线



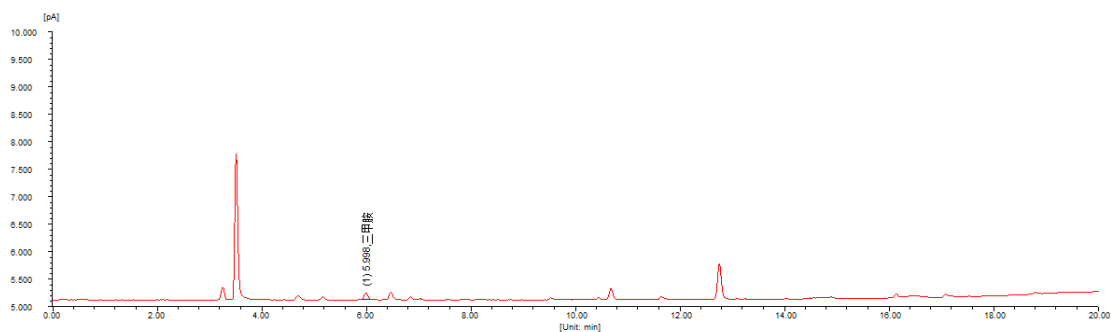
#### 4.7 检出限



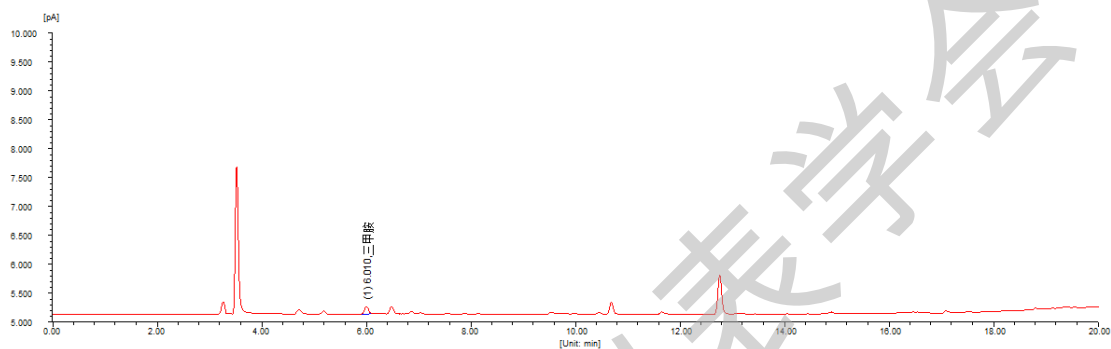
以采样 20L 计，本方法的检出限、定量限如下表所示：

组分名	含量 [mg/L]	含量 [mg/L]	含量 [mg/L]	含量 [mg/L]	含量 [mg/L]	含量 [mg/L]	含量 [mg/L]	检出限 [mg/L]	检出限 [mg/m <sup>3</sup> ]	定量限 [mg/m <sup>3</sup> ]
三甲胺	0.0233	0.0257	0.0226	0.0208	0.0269	0.0268	0.0263	0.00752	0.00376	0.01504

#### 4.8 样品两针典型谱图及分析结果

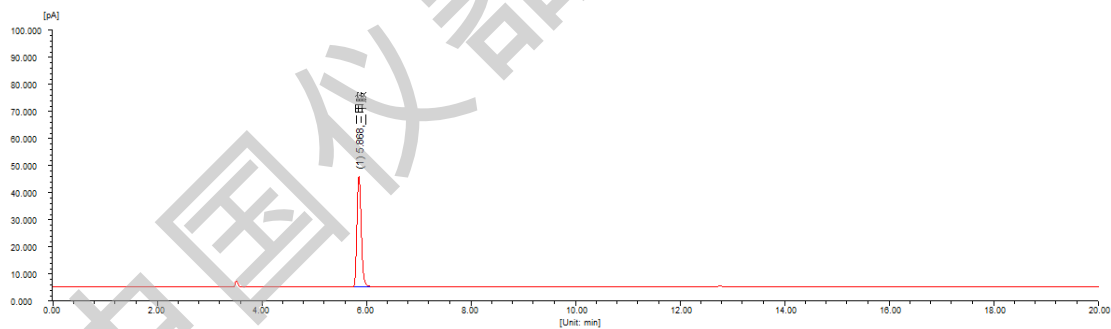


峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[mg/L]
1	三甲胺	5.998	0.085	133.6	751.3	100.0000	0.0142
总计:				133.6	751.3	100.0000	0.0142



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[mg/L]
1	三甲胺	6.010	0.087	138.7	810.7	100.0000	0.0153
总计:				138.7	810.7	100.0000	0.0153

#### 4.9 实际样品加标谱图及测定精密度汇总表



峰序	组分名	保留时间[min]	半峰宽[min]	峰高[fA]	峰面积[fA*s]	峰面积[%]	含量[mg/L]
1	三甲胺	5.868	0.088	40963.2	237950.6	100.0000	4.4917
总计:				40963.2	237950.6	100.0000	4.4917

图 3 样品加标 4.1432mg/L 三甲胺典型谱图

化合物	空气 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测 量 值 (mg/L)	加标回收率 (%)	三针平均加 标 回 收 率 (%)	标准加标回收率 (%)
三甲胺	0.02305	0.0518	0.0803	110.54	111.70	98.6±2.8
			0.0776	105.33		
			0.0848	119.23		
		0.2072	0.2499	109.50	110.05	101±5.4
			0.2428	106.08		
			0.2604	114.57		
		4.1432	4.5563	109.41	108.75	98.7±3.6
			4.5006	108.07		
			4.5295	108.77		

## 5 实验结果

方法验证结论：三甲胺的精密度、线性相关系数、检出限、样品加标回收率结果汇总如下：

化合物	保留时间 min	峰面积 RSD%	标准曲线线 性相关系数	检出限 [mg/m <sup>3</sup> ]	样品加标回收率 %
三甲胺	5.880	1.6507	0.999	0.0038	108.75-111.70