

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1041-2019

固定污染源废气 三甲胺的测定 抑制型离子色谱法

Stationary source emission—Determination of trimethylamine
—Suppressed ion chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废物处理.....	6

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，规范固定污染源废气中三甲胺的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中三甲胺的离子色谱法。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：山东省生态环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、山东省潍坊生态环境监测中心、山东省产品质量检验研究院、山东安特检测有限公司和中国科学院青岛生物能源与过程研究所。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 三甲胺的测定 抑制型离子色谱法

警告：实验中使用的盐酸具有强烈的刺激性和腐蚀性，试剂配制过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道和接触皮肤、衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中三甲胺的抑制型离子色谱法。

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（标准状态），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。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 14554 恶臭污染物排放标准

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

固定污染源废气中的三甲胺经酸性溶液吸收后，用离子色谱分离，抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

4 干扰和消除

4.1 在本方法推荐的分析条件下，Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 6 种常见的阳离子，以及甲胺和二甲胺均可与三甲胺实现有效分离，不干扰测定。

4.2 样品中的某些疏水性化合物，可能会影响色谱分离效果及色谱柱的使用寿命，可采用经活化的预处理柱消除或减少影响。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为电阻率 ≥ 18 MΩ·cm 的新鲜去离子水。

5.1 硫酸：ρ（H₂SO₄）=1.84 g/ml，优级纯。

5.2 盐酸：ρ（HCl）=1.189 g/ml，优级纯。

5.3 甲基磺酸： $w(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) \geq 99\%$ 。

5.4 三甲胺盐酸盐标准品： $w(\text{CH}_3)_3\text{N HCl} \geq 98\%$ 。

5.5 吸收液：可采用下列两种吸收液之一。

5.5.1 硫酸吸收液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.03 \text{ mol/L}$ 。

移取 1.60 ml 硫酸 (5.1)，缓慢加入适量水中，冷却后稀释定容至 1000 ml 容量瓶中，混匀。临用现配。

5.5.2 盐酸吸收液： $c(\text{HCl}) = 0.06 \text{ mol/L}$ 。

移取 5.00 ml 盐酸 (5.2)，缓慢加入适量水中，冷却后稀释定容至 1000 ml 容量瓶中，混匀。临用现配。

5.6 三甲胺 (TMA) 标准贮备液： $\rho((\text{CH}_3)_3\text{N}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 0.1620 g 三甲胺盐酸盐标准品 (5.4)，用吸收液 (5.5) 溶解，准确定容至 100 ml。于 4℃ 以下冷藏可稳定保存 1 个月。

5.7 三甲胺标准使用液： $\rho((\text{CH}_3)_3\text{N}) = 10.00 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 1.00 ml 三甲胺标准贮备液 (5.6) 于 100 ml 容量瓶中，用吸收液 (5.5) 稀释至刻度，4℃ 以下可冷藏保存 1 个月。

5.8 甲基磺酸淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

5.8.1 甲基磺酸淋洗贮备液： $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) = 0.92 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 88.42 g 甲基磺酸 (5.3)，缓慢加入装有适量去离子水的容量瓶中，冷却后稀释定容至 1000 ml，混匀。

5.8.2 甲基磺酸淋洗使用液： $c(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}) = 0.023 \text{ mol/L}$ 。

准确吸取 25.00 ml 甲基磺酸淋洗贮备液 (5.8.1) 至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容。

5.9 滤膜：玻璃纤维、聚四氟乙烯或等效材质。

5.10 水相针式滤器：0.45 μm ，聚醚砜或等效材质。

6 仪器和设备

6.1 烟气采样器：流量范围 0.1 L/min~2.0 L/min，采样管为硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120^\circ\text{C}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。

6.2 滤膜夹：聚四氟乙烯等材质，尺寸与滤膜 (5.9) 匹配。

6.3 气泡吸收瓶：75 ml。

6.4 离子色谱仪：配阳离子抑制型电导检测器。

6.5 色谱柱：阳离子分离柱，粒径 5.5 μm ，内径 5 mm，柱长 250 mm，聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质（具有羧酸或磷酸功能团）和阳离子保护柱，或其他等效高容量色谱柱。

6.6 预处理柱：硅胶基质键合 C_{18} 柱等固相萃取柱。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 废气样品

固定污染源废气监测采样位置与采样点的确定、排气参数的测定和采样操作按照 GB 14554、GB/T 16157、HJ 905 和 HJ/T 397 的有关规定执行，采样装置见图 1。

采样装置后串联两支各装 50.0 ml 吸收液（5.5）的 75 ml 气泡吸收瓶（6.3），连接管线应尽可能短。按照气态污染物采集方法，用烟气采样器（6.1）以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量至少连续采样 20 min。采样时，将采样管加热并保持在 120℃，避免水汽于吸收瓶之前凝结。

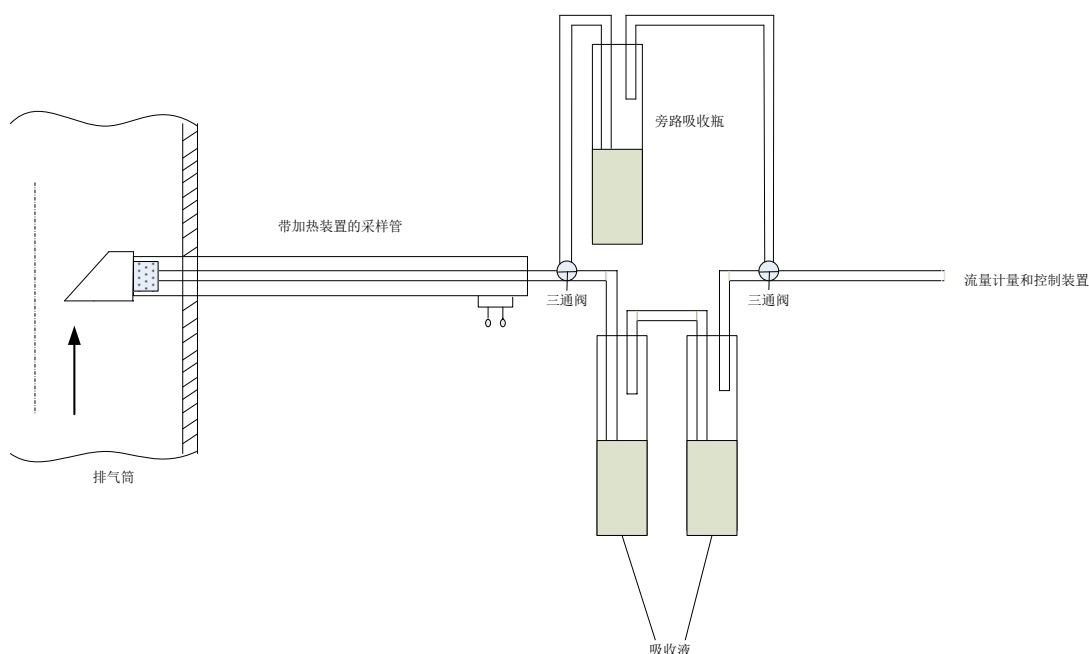


图 1 废气样品采样示意图

7.1.2 全程序空白

将同批次装入吸收液（5.5）的吸收瓶带至采样现场，不与采样器连接，采样结束后带回实验室待测。

7.2 样品保存

样品采集后应尽快完成分析，否则应于 4℃ 以下密封冷藏保存，7 d 内完成分析。

7.3 试样制备

将两支吸收瓶中的样品溶液（7.1.1）分别移入两支 50 ml 比色管中，用少量吸收液（5.5）洗涤吸收瓶内壁，润洗液一并移入比色管中，定容至刻度。用水相针式滤器（5.10）过滤，弃去 2 ml 初始液，收集滤液至 5 ml 具塞样品瓶中，待测。全程序空白（7.1.2）按照上述步

骤制备。

7.4 实验室空白试样的制备

以同批次吸收液（5.5）代替样品，按照试样制备（7.3）步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数。

参考条件：甲基磺酸淋洗使用液（5.8.2）0.023 mol/L，等度淋洗；流速 1.0 ml/min，进样量 25 μ l；柱温 30 $^{\circ}$ C \pm 0.5 $^{\circ}$ C；抑制器电流 68 mA。

8.2 校准曲线的建立

分别取适量的三甲胺标准使用液（5.7），用适量吸收液（5.5）稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，三甲胺的质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.25 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L（此浓度为参考浓度）。按浓度由低到高的顺序依次进样，记录峰面积（或峰高）。以三甲胺的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，建立校准曲线。三甲胺标准样品参考色谱图见图 2。

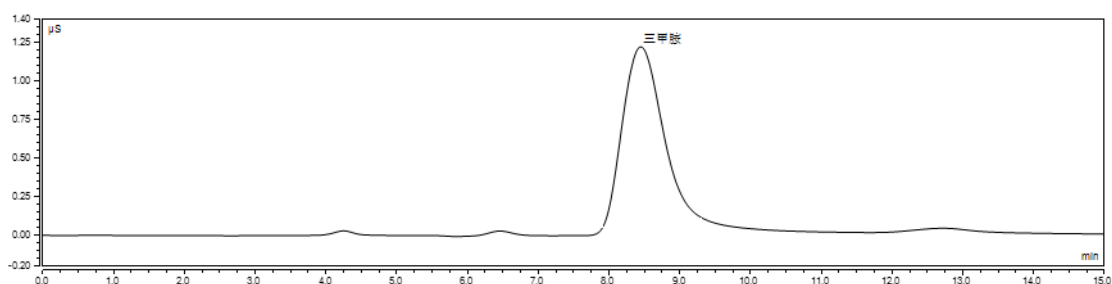


图 2 三甲胺标准样品参考色谱图

8.3 试样测定

按照与校准曲线的建立相同的色谱参考条件（8.1）进行试样的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的步骤及色谱参考条件进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据目标化合物的保留时间进行定性。

9.2 结果计算

按公式（1）计算样品中三甲胺的浓度：

$$\rho = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \times V_t}{V_{nd}} \times D \quad (1)$$

式中： ρ —废气样品中三甲胺的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 —第一支吸收瓶中样品溶液的浓度， mg/L ；

ρ_2 —第二支吸收瓶中样品溶液的浓度， mg/L ；

V_t —待测试样体积， ml ；

D —试样稀释倍数；

V_{nd} —标准状态下干烟气的采样体积， L 。

9.3 结果表示

测定结果的小数点后保留的位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对 6 组浓度为 $0.500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $10.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $20.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的加标样品，经模拟采样后测定。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 $0.07 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.07 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1.3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.7 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

六家实验室分别对 6 组配制浓度为 $0.538 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $5.38 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的标准气体样品，经模拟采样后测定。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 $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.56 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.06 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.58 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

六家实验室分别对 6 组浓度为 $0.500 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $10.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $20.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的加标样品，经模拟采样后测定。加标回收率分别为 86.5%~99.8%、90.2%~99.7%和 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 $96.7\% \pm 4.4\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 每测定 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品) 至少做一个实验室空白和全程序空白样品，空白样品中三甲胺浓度应低于方法检出限。

11.2 每批样品应建立校准曲线。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。

11.3 每测定 20 个样品或每批次 (≤ 20 个样品) 分析一次校准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 $\pm 10\%$ 以内。

11.4 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。

12 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。
