

顶空-气相色谱法测定固定污染源废气中挥发性脂肪胺

张凤菊¹, 曹方方¹, 岳太星¹, 石锡峰^{2*}, 李红莉¹, 侯聪¹

(1. 山东省生态环境监测中心, 山东 济南 250101; 2. 山东师范大学, 山东 济南 250014)

摘要:采用顶空-气相色谱法测定固定污染源废气中甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺,通过优化相关测定条件,使5种挥发性脂肪胺在0.005 mg/L~25.0 mg/L范围内线性良好,方法检出限为0.004 mg/m³~0.4 mg/m³(以采集20 L空气样品计)。5种挥发性脂肪胺的加标回收率为91.0%~113%,6次测定结果的RSD≤7.4%。

关键词:挥发性脂肪胺;顶空-气相色谱法;固定污染源;废气监测

中图分类号:O657.7⁺1 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2022)01-0052-04

Determination of Volatile Fatty Amines in Waste Gas from Stationary Pollution Source by Headspace-Gas Chromatography

ZHANG Feng-ju¹, CAO Fang-fang¹, YUE Tai-xing¹, SHI Xi-feng^{2*}, LI Hong-li¹, HOU Cong¹

(1. Shandong Provincial Eco-environment Monitoring Centre, Jinan, Shandong 250101, China;

2. Shandong Normal University, Jinan, Shandong 250014, China)

Abstract: Methylamine, dimethylamine, ethylamine, diethylamine and triethylamine in waste gas from stationary pollution source were determined simultaneously by headspace-gas chromatography. By optimizing the relevant determination conditions, the linearity of five volatile fatty amines was good in the concentration range of 0.005 mg/L~25.0 mg/L, the method detection limits were between 0.004 mg/m³ and 0.4 mg/m³ (calculated by 20 L sampling volume). The recoveries of the five volatile fatty amines ranged from 91.0% to 113%, and the RSDs of six measurements were less than 7.4%.

Key words: Volatile fatty amines; Headspace-gas chromatography; Stationary source; Waste gas monitoring

甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺是一类具有特殊异味的物质,5种挥发性脂肪胺的嗅阈值均较低,分别为0.75 mg/m³^[1]、1.07 mg/m³^[2]、1.49 mg/m³^[3]、0.16 mg/m³和0.024 mg/m³,易发生恶臭污染,引发污染投诉,属于典型的扰民污染,同时也是当前投诉的焦点污染物。这类恶臭污染物具有刺激性和腐蚀性,对人体健康造成损害^[4]。建立分析无组织废气和固定污染源废气中5种挥发性脂肪胺的方法,可为恶臭污染物投诉的来源解析及恶臭污染环境监管提供技术支撑。

马先慧等^[5]在农药生产企业工作场所空气样品中检出乙胺,邓迈华^[6]利用离子色谱法在垃圾填埋场环境空气中检出二甲胺。目前,国内外关于挥发性脂肪胺的分析方法主要有气相色谱

法^[7-10]、液相色谱法^[11]、离子色谱法^[12-13]和分光光度法^[14-15]等,上述5种挥发性脂肪胺均无标准测定方法。上海市于2016年颁布了《恶臭(异味)污染物排放标准》(DB 31/1025—2016)^[16],该标准仅规定了固定污染源废气和无组织排放监控点空气中甲胺、二甲胺的排放限值,乙胺、二乙胺和三乙胺均无排放限值。氮磷检测器对含氮化合物有选择性响应,且灵敏度高,是气相色谱的常用检测器。今采用顶空-气相色谱(配备氮磷检测器)法

收稿日期:2020-11-16;修订日期:2021-11-11

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(21507074)

作者简介:张凤菊(1985—),女,山东巨野人,高级工程师,硕士,主要从事环境介质中有机污染物监测工作。

*通信作者:石锡峰 E-mail: shixf@sdu.edu.cn

测定固定污染源废气中挥发性脂肪胺,结果令人满意。

1 试验

1.1 仪器与试剂

Clarus 680 型气相色谱仪配备氮磷检测器(NPD), Turbo Matrix 40 Trap 型自动顶空进样器,美国 PerkinElmer 公司;CP-Volamine 型石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×5.0 μm),美国 Agilent 公司;4600 型动态稀释仪,美国 Entech 公司;25 mL 及 75 mL 气泡式吸收瓶, QC-2A 型空气采样器,烟气采样器(带加热装置),青岛崂应环保科技有限公司。烟尘采样器,聚四氟乙烯滤膜或石英滤膜,聚四氟乙烯滤膜夹,连接管为聚四氟乙烯软管,硬质玻璃或氟树脂材质采样管。

13.86 mg/m³ ~ 45.70 mg/m³ 的 5 种挥发性脂肪胺混合标准气体,大连大特气体有限公司;甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺盐酸盐(纯度 ≥ 98%),北京百灵威科技有限公司;盐酸、氯化钠(优级纯)、氨水(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钠及硫酸钾(优级纯),天津市广成化学试剂有限公司;Milli-Q 超纯水。氯化钠和硫酸钾使用前在马弗炉中 400 °C 灼烧 4 h,置于干燥器中冷却至室温,转移至磨口玻璃瓶中保存。

1.2 样品采集

无组织废气样品采集按照《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55—2000)中相关要求设置监测点位。采样时,首先将微孔滤膜装在滤膜夹内,后面串联两支各装 10 mL 0.012 mol/L 盐酸吸收液的气泡吸收瓶,用空气采样器以 0.5 L/min 流量采样,采样时间为 40 min。

有组织废气样品采集过程按照《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—1996)中有关气态污染物采样的规定执行。在采样装置上串联两支各装 50.0 mL 盐酸(0.012 mol/L)吸收液的 75 mL 大型气泡吸收瓶,按照气态污染物采集方法,用烟气采样器以 1.0 L/min 流量采样 20 min。采样时,将采样管加热并保持在 120 °C,以避免水气于吸收瓶之前凝结。若排气中含有颗粒态物质,则将微孔滤膜装在滤膜夹内,在吸收瓶之前连接滤膜夹。使用盐酸吸收液采集的甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺样品在 4 °C 冷藏条件下可保存 30 d。

1.3 分析条件

顶空进样器参考条件:加热平衡温度 80 °C;取样针温度 110 °C;传输线温度 115 °C;加热平衡时间 30 min,加压时间 2 min,进样时间 0.08 min。

气相色谱条件:进样口温度 280 °C;分流进样,分流比为 10:1;载气流量 1.0 mL/min(恒流模式);检测器温度 300 °C;氢气流量 2 mL/min,空气流量 100 mL/min;程序升温 65 °C 保持 5 min,再以 10 °C/min 升至 150 °C,保持 5 min。

2 结果与讨论

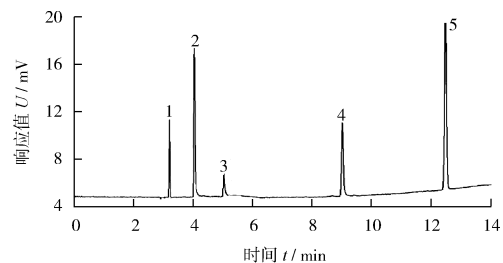
2.1 色谱柱的选择及干扰试验

选用碱性脱活型毛细管色谱柱(CP-Volamine)^[17]能够实现甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的基线分离,并且 5 种挥发性脂肪胺 13 min 前全部出峰,节省分析时间,重现性好,标准色谱峰见图 1。

2.2 试验条件的优化

平衡温度:配制甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺分别为 25.0 mg/L、10.0 mg/L、6.25 mg/L、6.25 mg/L 和 0.25 mg/L 的混合标准溶液,分别考察平衡温度为 50 °C、60 °C、70 °C、80 °C、85 °C 和 90 °C 时,不同平衡温度对甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺峰面积响应值的影响。试验表明,随平衡温度的升高,5 个目标物的峰面积响应值呈现先升高后降低的趋势。当平衡温度为 80 °C 时,5 种目标物峰面积达到最大,故确定平衡温度为 80 °C。

加热平衡时间:试验考察了加热平衡时间分别为 10 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min 时对 5 种挥发性脂肪胺峰面积响应值的影响。随着平衡时间的增加,5 种目标物的峰面积呈现先增加后降低的变化趋势。当平衡时间为 30 min 时,甲



1—甲胺; 2—二甲胺; 3—乙胺; 4—二乙胺; 5—三乙胺。

图 1 5 种挥发性脂肪胺标准色谱峰

Fig. 1 Standard chromatogram of five volatile fatty amines

胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的峰面积响应值达到最大,故确定平衡时间为30 min。

盐析效应:水相中加入一定的盐,改变了溶液中的离子强度,有利于上述5种目标物自液相挥发至气相。当氯化钠加入量为3.2 g时,溶液已接近饱和,5种挥发性脂肪胺的峰面积响应值趋于最大值。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硫酸钾。在同一浓度下,在水中先加入3.2 g氯化钠,然后分别加入硫酸钾0.5 g、0.8 g、1.0 g、1.2 g和1.5 g,考察硫酸钾的加入量对5种挥发性脂肪胺的峰面积响应值的影响。试验表明,当硫酸钾的加入量为1.0 g时,5种目标化合物的峰面积响应值达到最大值。

氨水加入量:挥发性脂肪胺属于极性较强的碱性物质,选用碱改性的非极性CP-Volamine型毛细管色谱柱能较好地分离5种挥发性脂肪胺。试验表明,在顶空瓶内加入一定量的氨水可以有效地降低甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺在CP-Volamine型色谱柱上的吸附,改善色谱峰形,而且可以显著提升目标物的峰面积响应值,提高方法灵敏度^[16]。在同一浓度下,分别考察0.91 g/mL的氨水溶液加入体积为20 μ L、50 μ L、80 μ L、100 μ L、150 μ L、200 μ L时,对5种目标物峰面积响应值的影响。试验表明,随着氨水加入量的增加,5种目标物的峰面积响应值随之升高,当氨水加入体积为100 μ L时,5种目标物的峰面积响应值达到最大。

碱液加入量:挥发性脂肪胺在盐酸吸收液中呈离子态,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,而过多碱液的加入会稀释样品。在同一浓度下,分别考察加入250 μ L、400 μ L、500 μ L、600 μ L、750 μ L、1 000 μ L 50 g/L的NaOH溶液,5种挥发性脂肪胺峰面积响应值的变化情况。试验表明,随着NaOH溶液的增加,虽然5种目标物的峰面积响应值随之升高,但从500 μ L到1 000 μ L NaOH溶液,5种挥发性脂肪胺的峰面积响应值升高不显著。考虑到顶空瓶的体积,以及碱液过多加入会导致顶空流路的堵塞,对仪器造成不利影响,最终选择NaOH溶液的加入体积为500 μ L。

2.3 方法效能验证

配制甲胺0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、25.0 mg/L,二甲胺0.200 mg/L、0.400 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、

4.00 mg/L、10.0 mg/L,乙胺0.130 mg/L、0.250 mg/L、0.630 mg/L、1.25 mg/L、2.50 mg/L、6.25 mg/L,二乙胺和三乙胺均为0.005 mg/L、0.01 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.250 mg/L的标准系列,在1.3条件下测定,以质量浓度为横坐标,对应的峰面积响应值为纵坐标,绘制标准曲线。

平行做7组标准曲线最低点浓度的样品,在1.3条件下测定,按照 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$,计算5种挥发性脂肪胺的方法检出限,其中 $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度99%、自由度 $(n-1)$ 时的 t 值,4倍的检出限为测定下限。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、乙胺、二乙胺和三乙胺的方法检出限分别为0.10 mg/m³、0.04 mg/m³、0.02 mg/m³、0.005 mg/m³和0.000 8 mg/m³,测定下限分别为0.40 mg/m³、0.16 mg/m³、0.08 mg/m³、0.020 mg/m³和0.003 2 mg/m³,可以满足无组织排放监控点空气中二甲胺检测的需求。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/m³,稍微高于上海地标^[16]非工业区对甲胺排放限值(0.03 mg/m³)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、乙胺、二乙胺和三乙胺的方法检出限分别为0.4 mg/m³、0.2 mg/m³、0.1 mg/m³、0.02 mg/m³和0.004 mg/m³,测定下限分别为1.6 mg/m³、0.8 mg/m³、0.4 mg/m³、0.08 mg/m³和0.016 mg/m³,均可以满足固定污染源有组织排放废气中甲胺和二甲胺检测的需要。上海市地方标准^[16]中固定污染源废气中甲胺和二甲胺质量浓度限值为5.0 mg/m³,该方法能够满足质量控制的要求。

2.4 精密度和准确度

分别配制甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺分别为0.56 mg/m³、0.84 mg/m³、0.84 mg/m³、1.30 mg/m³和1.82 mg/m³的标准气体模拟污染源,采样按1.2所述操作。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。结果表明,上述5种挥发性脂肪胺模拟样品的测定均值分别为0.43 mg/m³、0.78 mg/m³、0.74 mg/m³、1.17 mg/m³和1.57 mg/m³,5次测定结果的RSD分别为5.7%、1.2%、10.7%、4.9%和3.1%,说明方法的精密度良好。

对5种挥发性脂肪胺进行加标回收试验,甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺加标量分别为50 μg 、20 μg 、12.5 μg 、2.50 μg 和0.50 μg ,并对5种挥发性脂肪胺标准溶液中间浓度进行模拟采样。甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的标准溶液折算后样品质量浓度分别为2.50 mg/m^3 、1.00 mg/m^3 、0.63 mg/m^3 、0.13 mg/m^3 和0.025 mg/m^3 ,取10 mL吸收液,以0.5 L/min的流量采样,采样40 min,按照1.3所述,平行测定6次。结果表明,上述5种挥发性脂肪胺的测定均值分别为2.84 mg/m^3 、0.98 mg/m^3 、0.65 mg/m^3 、0.12 mg/m^3 和0.023 mg/m^3 ,6次测定结果的RSD分别为3.7%、6.7%、7.2%、7.4%和5.1%,加标回收率分别为113%、98.0%、104%、92.0%和91.0%,说明方法的准确度良好。

2.5 实际样品分析

应用上述方法对山东某无害化垃圾处理场周围环境空气,以及山东威海两家鱼粉厂有组织废气中5种挥发性脂肪胺进行测定。垃圾焚烧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2个采样点位,在两家不同处理工艺的鱼粉厂处理设施进口和出口分别布设采样点位采集废气样品,同时监测烟气流量。结果显示,垃圾焚烧厂及两家鱼粉厂所布设7个采样点位废气中,均未检出甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺。

3 结语

建立了固定污染源有组织废气和无组织排放监控点空气中5种挥发性脂肪胺的顶空-气相色谱测定法,该方法具有操作简便、分析速度快、重现性好、方法检出限低、灵敏度高优点,试验过程中不使用有机溶剂,减少了对环境的二次污染及对分析人员身体的危害^[17]。该方法能够满足国家标准《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—93)及上海地标^[16]中有组织废气中甲胺、二甲胺排放限值的要求,以及无组织监控点空气中二甲胺的排放限值要求,适用于固定污染源有组织废气及无组织排放监控点空气中甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺的快速测定。在使用氮磷检测器时,每次打开氮磷检测器时,检测器温度应逐级升温,防止高温导致铷珠爆裂。氮磷检测器为选择性、高灵敏的检测器,控制氢气流量 \leq

3 mL/min,以延长检测器的寿命。

[参考文献]

- [1] US EPA. Methylamine acute exposure guideline levels (AEGLs) technical support document [S]. Washington D. C.: US EPA, 2008.
- [2] US EPA. Dimethylamine acute exposure guideline levels (AEGLs) technical support document [S]. Washington D. C.: US EPA, 2008.
- [3] US EPA. Ethylamine acute exposure guideline levels (AEGLs) technical support document [S]. Washington D. C.: US EPA, 2008.
- [4] 夏京,王兴. 大气中有机胺类物质反应机理和消除过程研究[J]. 环境监测管理与技术, 2015, 27(4): 18-21.
- [5] 马先慧,李月红,杨晓凌,等. 工作场所空气中乙胺的顶空毛细管气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2014, 30(11): 1513-1517.
- [6] 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.
- [7] 钱瑾,夏凡,忻雯怡,等. 气相色谱法测定环境空气中三甲胺[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(6): 29-30.
- [8] 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.
- [9] 赵苏云,徐森彪,郑力行. 工作场所空气中三乙胺测定方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2012, 22(12): 2833-2834.
- [10] 易娟,张文,李双凤,等. 测定工作场所空气中一甲胺、二甲胺的顶空气相色谱法[J]. 职业与健康, 2013, 29(19): 2484-2486.
- [11] MUNIRAJ S, SHIH H K, CHEN Y F, et al. Novel one-step head-space dynamic in-syringe liquid phase derivatization-extraction technique for the determination of aqueous aliphatic amines by liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1296: 104-110.
- [12] ERUPE M E, LIBERMAN-MARTIN A, SILVA P J, et al. Determination of methylamines and trimethylamine-N-oxide in particulate matter by non-suppressed ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(13): 2070-2073.
- [13] 张嫣秋,陆伟英,王嬉巧,等. 离子色谱法测定化工废水中有机醇胺类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(4): 48-51.
- [14] 吴润琴,牟雅仙,王玉芳. 分光光度法测定空气汇总一甲胺的改进[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(4): 34.
- [15] 解英漠,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.
- [16] 上海市环境保护局,上海市质量技术监督局. 恶臭(异味)污染物排放标准: DB 31/1025—2016[S]. 上海: 中国标准出版社, 2016.
- [17] ZEEUW J D, LUONG J. Developments in stationary phase technology for gas chromatography [J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(9/10): 594-607.