

附件 7

《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液
吸收-顶空/气相色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》

标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法

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 张凤菊 张存良 颜涛 曹方方 翟振国
潘齐 谷树茂 由希华

标准所项目负责人：顾闫悦

环境监测司项目负责人：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.....	4
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.....	12
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	13
4.1	标准制订的基本原则.....	13
4.2	标准制订的适用范围和主要技术内容.....	13
4.3	标准制订的技术路线.....	14
5	方法研究报告.....	16
5.1	方法研究的目标.....	16
5.2	方法原理.....	16
5.3	规范性引用文件.....	16
5.4	试剂和材料.....	16
5.5	仪器和设备.....	18
5.6	样品.....	23
5.7	分析步骤.....	26
5.8	结果计算与表示.....	42
5.9	质量保证和质量控制.....	43
5.10	注意事项.....	43
5.11	废物处理.....	44
5.12	小结.....	44
6	方法验证.....	44
7	与《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子气相色谱法》的性能比较.....	48
8	与开题报告的差异性说明.....	50
9	参考文献.....	50
附一	方法验证报告.....	53

《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》 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、离子色谱分析以及污染源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排放限值标准等方面。重点考察了气相色谱法和离子色谱法在测定三甲胺方面的应用情况，对两种技术方法的适用范围、检出限、干扰及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。论证委员会通过了该标准的开题论证，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制定标准的要求，研究并建立气相色谱法测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中三甲胺的标准方法。同时，考虑到我国气体样品监测分析方法的命名方式，将本标准方法

的名称定为“固定污染源废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法”。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。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 溶液吸收-顶空/气相色谱法》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 溶液吸收-顶空/气相色谱法》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 溶液吸收-顶空/气相色谱法》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) 将标准名称改为《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》；
- b) 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；
- c) 在标准文本中，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、色谱图和计算公式；
- d) 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《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》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。属于挥发性脂肪胺，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

三甲胺排放到空气中会造成大气污染。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	厂界		排气筒		
	分级	标准值 (mg/m ³)	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
				35	3.0
		现有	0.80	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/T18773-2008)	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的标准限值

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,修正規制基准,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,各地方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)	0.02 ppm(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)	150 ppm (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: AEGLs - 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仪, 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) 采用三甲胺溶液作为标准物质,准确浓度需通过标定得出。配制方法复杂,且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。三甲胺属于挥发性脂肪胺,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。而涂附草酸的玻璃微珠吸附管吸收效率也较高,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。

在酸性介质中采集的三甲胺呈离子状态。若采用气相色谱法测定时,采集后的样品需加碱液处理,让三甲胺呈气态从而进入气相色谱仪进行分析。目前,顶空作为液体样品中挥发性有机物的前处理方法已被广泛使用。该方法简单、重现性好,相比于吹扫捕集方法,顶空方法在处理极性较强的挥发性有机污染物方面具有很强的优势。而且我国大多数环境监测部门现在已配备了顶空进样器。

随着色谱技术的进步,色谱柱种类增加很多,选择范围得以扩大,色谱柱处理技术也在不断变化。三甲胺等脂肪胺类物质种类较多,性质接近,彼此之间较难分离;脂肪胺又属于

有机碱性物质，极性较强，一般须采用碱改性的色谱柱分析。色谱柱的碱性处理方面以前一般是在固定液中添加一定比例的氢氧化钾，现在在固定液上浸渍大分子胺类物质等新方法也不断涌现。

在分析仪器方面，三甲胺一般采用气相色谱氢火焰离子化检测器分析。氢火焰离子化检测器性质稳定，维护及使用成本极低，是气相色谱技术中最为常用的检测器。对于三甲胺及其他脂肪胺物质而言，其极低的嗅阈值一直是环境监测的难点，采用更为灵敏的选择性检测器十分重要。对于脂肪胺等含氮化合物而言，氮磷检测器则更为灵敏。目前，在环境监测领域氢火焰离子化检测器和氮磷检测器均属常见检测器，仪器已较为普及。

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控制的控制的各类污染物中嗅阈值最低的物质，因此，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高浓度、高温、高湿的排放特点，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。固定污染源排放的监测难点就在于样品采集和前处理方面。本项目基于三甲胺的性质研究建立的溶液吸收加顶空进样的样品前处理方式，并可用于其他具有水溶性的挥发性有机污染物的监测，对于完善我国固定污染源挥发性有机污染物的监测方法体系是一个有益的补充。

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，置于液氧的冷阱中解析，冷阱中填装了与分析色谱柱固定相相同吸附填料，吸附剂为白色硅藻土并涂渍 15%二聚丙三醇、15%四乙基五胺和 2%氢氧化钾。通氮气加热解析吸附管，将三甲胺带入气相色谱分析，用氢火焰离子化检测器检测。采样体积为 50 L。标准品是采用三甲胺水溶液，三甲胺的准确浓度用 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)，样品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。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	0.051mol/L 硫酸吸收，在吸收液中添加氢氧化钾，冷阱吸附，加热解析	GC-FID	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	GC-FID	三甲胺、三乙胺	三甲胺 0.08 ppm (0.2 mg/m ³) 三乙胺 0.04 ppm (0.2 mg/m ³)

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仪，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。

《工作场所空气中有毒物质测定脂肪族胺类化合物》(GBZ/T 160.69-2004)标准中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。该方法用硅胶吸附管采样,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)。该方法用 5%三氯乙酸溶液提取样品,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。	GC-FID	三甲胺	2.5×10 ⁻³ mg/m ³
《工作场所空气中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。	GC-FID	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。	GC-FID/ GC-MS	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,三甲胺还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。过去几十年随着对胺类物质对大气环境影响认识的不断深入以及其潜在的健康风险,对于胺

类物质的研究在环境科学领域逐渐成为研究重点。在我国，近年来随着城市化进程的加快，恶臭污染投诉逐年增多，胺类物质特别是嗅阈值极低的三甲胺也成为环境监测领域的重点和难点。因此，对于三甲胺的监测分析方法国内外均进行了大量研究。样品采集方式有吸收液吸收、吸附管吸附、Tedlar 采气袋采集等，前处理手段包括直接解析进样、顶空进样、衍生后进样、固相萃取及固相微萃取等，分析仪器主要为气相色谱仪、离子色谱仪、液相色谱仪、气相色谱-质谱联用仪、液相色谱-质谱联用仪、质子转移-飞行时间质谱等。具体分析方法和特点比较见表 3-3。

表 3-3 环境介质中三甲胺相关分析方法的研究及应用

序号	样品	原理	分析仪器	方法检出限	作者
1	空气	酸性滤膜采样，加氢氧化钾处理后 SPME 富集，GC-FID 检测	GC-FID/ Carbowax Amine 柱	2.5 mg/m ³ ，采样体积 16L	Yeh-Chung Chien 等
2	空气	水吸收，直接/顶空富集进样，毛细管分离，GC-FID 检测	GC-FID/ PEG 20M 柱	0.01 mg/m ³ (直接进样) /0.02 mg/m ³ (顶空)	冯忆,等
3	空气	Telrar 袋子采集样品，SPME 富集，GC-FID 检测	GC-FID/ CP-WAX 52CB 柱	—	Ki-Hyun Kim, 等
4	空气	水吸收，直接/顶空富集进样，毛细管分离，GC-FID/NPD 检测	GC-FID/GC-NPD PEG 20M 柱	FID 0.1 mg/L / NPD 0.025 mg/L	朱仁康,等
5	空气	碳酸氢钠溶液吸收，同次氯酸钠作用生成氯代衍生物。氯代衍生物氧化碘化钾而析出碘，与淀粉作用存在，比色定量。	分光光度计/检测 波长 570 nm	0.012 mg/m ³ ， 采样体 20 L。8 种脂肪胺浓度 以三甲胺计	谢英谟,等
6	空气	固相吸附采集样品，热解吸后进 GC-TOF 检测	GC-TOF/ CP-WAX 柱	50 pg	Yong-Hyun Kim,等
7	水和空气	固相微萃取，衍生，LC-FLD 检测	LC-FLD/ RP18 柱	0.25 µg/ml /12 mg/m ³	C. Chafer -Pericas,等

8	颗粒物	特佛龙滤膜采集气体中的颗粒物样品，纯水超声浸提过滤，IC-CD 检测	IC-CD/ Metrosep C2 250 柱	76 µg/L	Mark E. Erupe, 等
9	水溶液	直接进样，IC-CD/IC-MS 检测	IC-CD /IC-MS CS18 柱	9.3 µg/L (CD)/ 0.75 µg/L(MS)	Carry Hermans, 等
10	空气	硫酸溶液吸收，IC-CD 检测	IC-CD / Metrosep C2 250 柱	0.0160 mg/m ³ , 采样体积 15 L	杨梦迪,等

3.4 与本标准方法的关系

目前，国内外三甲胺相关标准分析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 GC-FID 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。日本恶臭防止法中三甲胺的测定方法中采样方式适合于固定污染源废气样品采集；但在样品前处理环节步骤较多，且需使用液氧制冷剂、可操作性不强。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。在相关文献调研方面，研究方法主要针对环境空气中的三甲胺的监测，未能涉及固定污染源有组织排放废气中三甲胺的测试。在样品前处理方面，文献中气相色谱法经常配套使用顶空处理技术。

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三甲胺的测定中用稀酸吸收采样方法，样品前处理采用目前已被广泛使用顶空处理方法，仪器分析上，除选择性质稳定的氢火焰离子化检测器，还选择使用对于含氮化合物响应极高的氮磷检测器，力求建立灵敏度高、重现性好，操作简单、快速，且适合于全国推广使用的分析方法，满足固定污染源有组织和无组织监测需求。同时，选择使用氮磷检测器的目的也是使建立的分析方法的检出限能够达到或低于三甲胺嗅阈值水平，以满足环境监测的各种需求。环境空气和无组织排放监控点空气样品的布点、采样时间和频率按照 HJ 194 和 HJ/T 55 执行；有组织排放废气样品布点按照 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

本标准制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, 且符合《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, 形成离子状态的胺盐。将吸收液转移至装有盐析剂的顶空瓶内, 加碱液密封处理, 使离子状态的三甲胺转变成气态的三甲胺。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柱分离, 用氢火焰离子化检测器或氮磷检测器进行检测。

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、样品前处理参数的优化、仪器测定条件的选择, 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、以及颗粒物的干扰排放环境，而且废气排放浓度变化较大，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，采用稀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) 样品前处理方法研究

采用在酸性吸收液样品中添加碱液的方式，使离子化的三甲胺重新转变成气态三甲胺，通过在顶空进样器中加热，被氮气带出。碱液的使用量以及各项顶空参数，如加热温度、加热时间、盐析剂的使用等都需进行实验研究。

(5) 上机测试技术

气相色谱的定性分析完全取决于分析物质的保留时间，目标物质与干扰物质完全分离是确保测定准确的关键环节。本标准从色谱柱选择、柱流量、柱温等方面进行考察，确保得到最优色谱条件。

气相色谱是现行国标中较为常见的一种测试技术，其具有分离效率高、选择性及稳定性好等特点。另外，本标准采用的氢火焰离子化检测器和氮磷检测器均为通用的气相色谱检测器。鉴于目前国内对气相色谱以及顶空进样器的普及，结合国外众多相关的研究，气相色谱结合顶空进样器测定固定污染源有组织和无组织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、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。

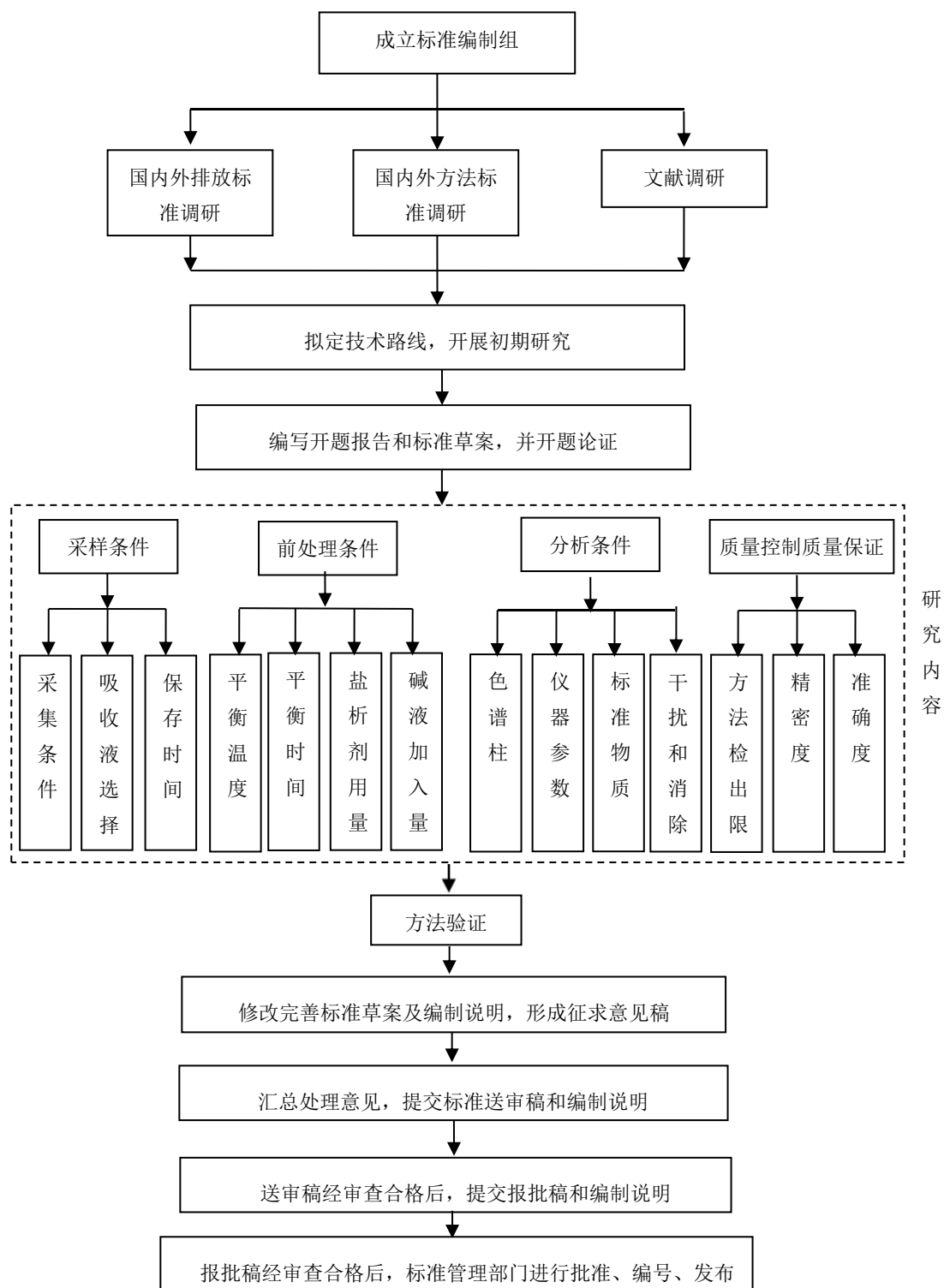


图4-1 技术路线图

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中三甲胺的测定。

对于环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气，当采样体积为20 L(标准状况)，定容体积为10.0 ml时，方法检出限为0.005 mg/m³，测定下限为0.02 mg/m³。

对于固定污染源有组织排放废气，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0.025 mg/m³，测定下限为0.10 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

三甲胺经稀酸吸收后，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。根据色谱峰保留时间定性，外标法定量。

5.3 规范性引用文件

本标准涉及空气和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气态污染物采样方法》(GB/T 16157)、《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194)、《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905)、《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55)、《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397)。

5.4 试剂和材料

5.4.1 三甲胺标准溶液选择

《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%。溶液的准确浓度用 0.1 mol/L 盐酸，加 0.1%溴甲酚乙醇溶液和 0.1%甲基红乙醇溶液混合指示剂滴定确定。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，纯度要求≥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 0.12 mol/L 盐酸溶液配制的三甲胺标准溶液(1.00 mg/L)置于 4℃ 避光密闭保存，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	1.01	1.03	0.98	0.96	1.02	0.99	1.00	2.64
第 5 天	1.02	0.99	1.02	0.97	1.03	0.96	1.00	2.93
第 10 天	0.99	0.98	0.99	1.01	0.98	1.01	0.99	1.38
第 20 天	1.02	1.01	0.96	0.98	0.98	0.98	0.99	2.25
第 30 天	0.98	0.99	0.96	0.97	0.96	0.99	0.98	1.41

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，其均值范围为1.00 mg/L~0.98 mg/L，RSD%范围为2.93 %~1.38 %。说明4℃避光密闭保存条件下，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 吸收液的选择

分别用 0.012 mol/L、0.06 mol/L、0.12 mol/L 3 个浓度盐酸和 0.05 mol/L 硫酸作为吸收液，以 1.0 L/min 的流量吸收 20.3 ppm(53.6 mg/m³)三甲胺标气 20 L，盐酸和硫酸吸收液的均未发生穿透，两者的吸收效率相当。考虑到本标准选用的标准物质为三甲胺盐酸盐，因此选用盐酸作为吸收液。同时，考虑到样品以及标准溶液的保存时间以及固定污染源废气排放的不确定性，最终选择酸度较高的 0.12 mol/L 盐酸作为吸收液。

为进一步对比 0.06 mol/L 硫酸溶液和 0.12 mol/L 盐酸溶液对低浓度点测试结果的影响，配制 0.005 mg/L 和 0.020 mg/L 三甲胺样品，分别采用 NPD 和 FID 检测器进行测试（见表 5-2）。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，0.06 mol/L 硫酸溶液或 0.12 mol/L 盐酸溶液均可做为三甲胺的吸收液。

表 5-2 吸收液测定结果比较

单位: mg/L

吸收液 种类	样品 浓度	三甲胺测定值(mg/L)							均值	RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	7		
0.06 mol/L 硫酸	0.005	0.0056	0.0051	0.0046	0.0041	0.0061	0.0051	0.0041	0.0050	15.1
	0.020	0.017	0.023	0.024	0.021	0.023	0.022	0.019	0.0213	11.7
0.12 mol/L 盐酸	0.005	0.0045	0.0053	0.0042	0.0048	0.0056	0.0061	0.0042	0.0050	14.8
	0.020	0.021	0.018	0.019	0.023	0.019	0.018	0.023	0.0201	10.9

5.5 仪器和设备

5.5.1 采样装置

(1) 大气采样装置

大气采样装置符合《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375)有关要求, 流量 0.1 ml/min~1.0 ml/min, 精度为 0.1 ml/min。采样前应对大气采样器流量进行校准, 校准方法参考《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194), 在现场采样前应检查采样系统的气密性。目前市场上商品化的大气采样仪基本上均能满足上述规范的要求。

(2) 烟气采装置

烟气采样装置符合《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基本上均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 $\geq 120^{\circ}\text{C}$, 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。

有组织排放废气中三甲胺采样装置示意图见图 5-1 和图 5-2。

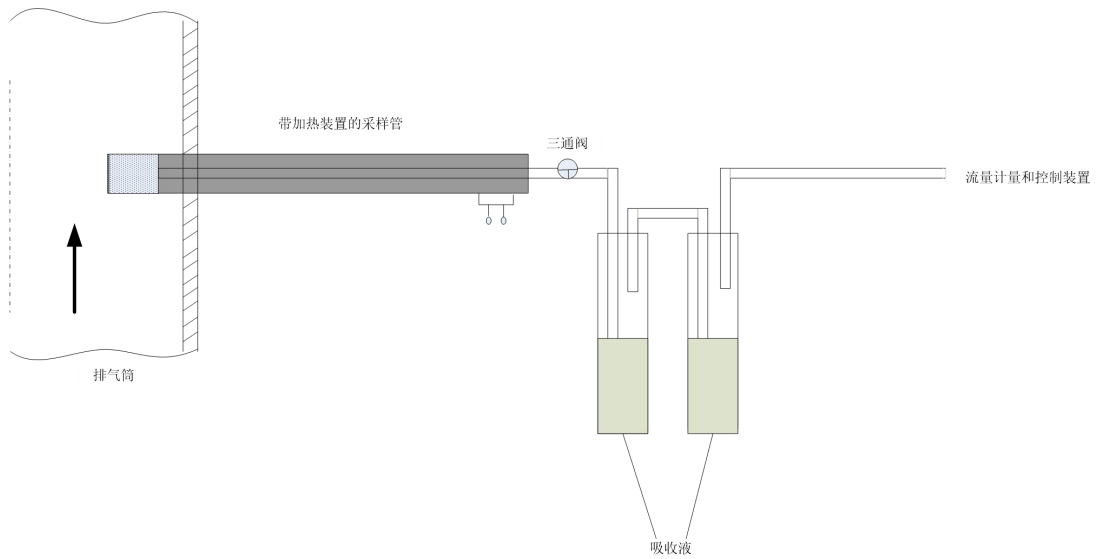


图 5-1 有组织排放废气中三甲胺采样示意图

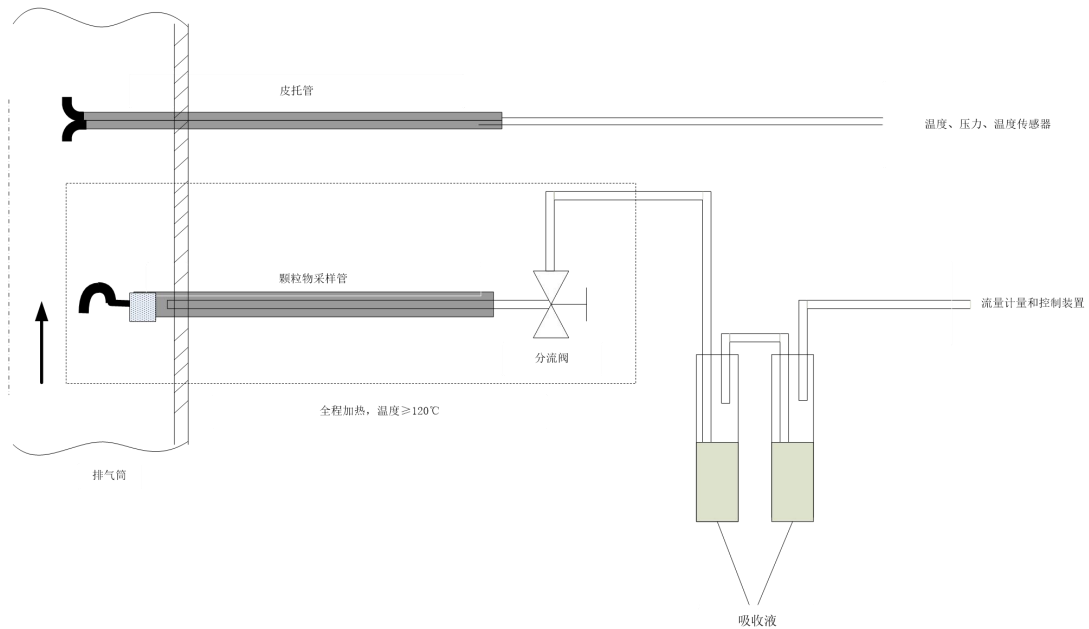


图 5-2 有组织排放废气中三甲胺采样示意图（含有液滴时）

(3) 采样枪

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、酸洗以及生物滤塔等处理方式，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，因此，采样枪在高湿状态下应加热并保持在 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，在酸性吸收液中吸收并离子化而被捕集。

(4) 冷却装置

实验测试发现，将烟枪加热到 120℃，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。

(5) 除湿装置

废气样品除湿技术是固定污染源废气采样、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，是目前污染源监测过程中面临的一个难题。现场调研发现，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，能够有效地避免了上述问题。因此，本标准不要求采样系统具有除湿装置。

(6) 稀释取样技术

稀释取样技术是指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。目前国内使用较少，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 20.3 ppm(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 样品前处理方式选择

选择顶空前处理方式之前，用三甲胺标气考察了液氮冷冻预浓缩和固体吸附剂吸附-热脱附等常用的挥发性有机物的前处理方法。实验发现，冷冻预浓缩存在除水环节，对三甲胺的处理效果较差；一般常用的Tenax、活性炭等吸附剂对有机胺类物质吸附性能较差，因此也无法采用吸附-热脱附来处理三甲胺样品。吹扫捕集和顶空均为处理水样品中挥发性有机物的常用方法。三甲胺具有水溶性，且水溶液呈碱性，因此，在吹扫捕集的捕集阱内会存在严重残留，且捕集阱内装填的吸附剂种类不同其吸附性能差异也较大。顶空方法对挥发性样品的捕集不存在歧视性，并在处理极性较强的挥发性有机污染物方面具有很强的优势。因此，最终选择顶空作为用稀酸采集后三甲胺液体样品的前处理方法。

5.5.3 顶空进样器

顶空进样器目前存在两种类型，一种是以压力平衡为进样方式的顶空进样器，另一种是以定量环为进样方式的顶空进样器。在选择以定量环为进样方式的顶空进样器时，需注意顶空进样器与气相色谱仪时连接气路管线。应使整个连接管线一直处于加热及保温的状态，确保全程无冷点，亦即连接管线无暴露在空气中的部分。实验发现，若连接管线存在冷点，三甲胺会在连接管线内壁产生吸附，不仅降低方法灵敏度，而且会严重影响测定。

5.5.4 气相色谱仪

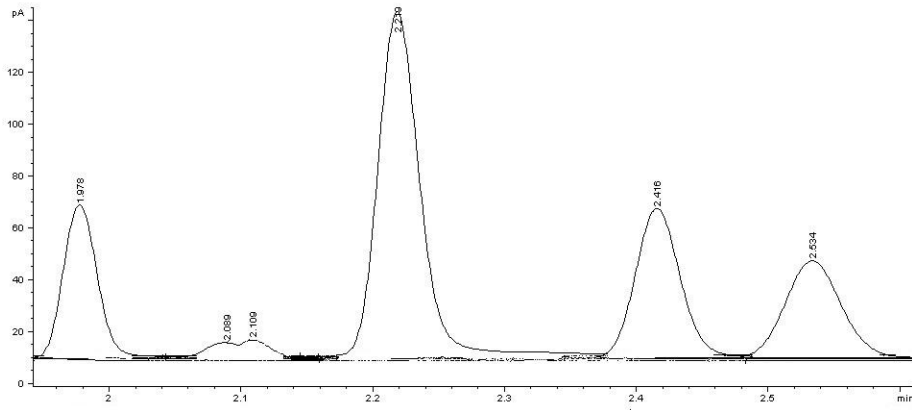
气相色谱仪属于环境监测领域常用分析设备,在有机物的检测方面应用较广。氢火焰离子化检测器性质稳定,维护及使用成本极低,是气相色谱技术中最为常用的检测器。氮磷检测器对于含氮化合物有选择性响应,灵敏度很高,也属于气相色谱的常用检测器之一。

5.5.5 色谱柱

由于气相色谱法定性的依据就是物质的保留时间,选择分离效果好、性质稳定的色谱柱至为关键。三甲胺等脂肪胺类物质种类较多、性质接近,如二甲胺、三甲胺和乙胺的沸点分别为 7°C、3°C 和 16.6°C,而且结构和极性也非常相似,造成了彼此之间较难分离。因此,色谱柱的选择是本标准建立的重点和难点内容。

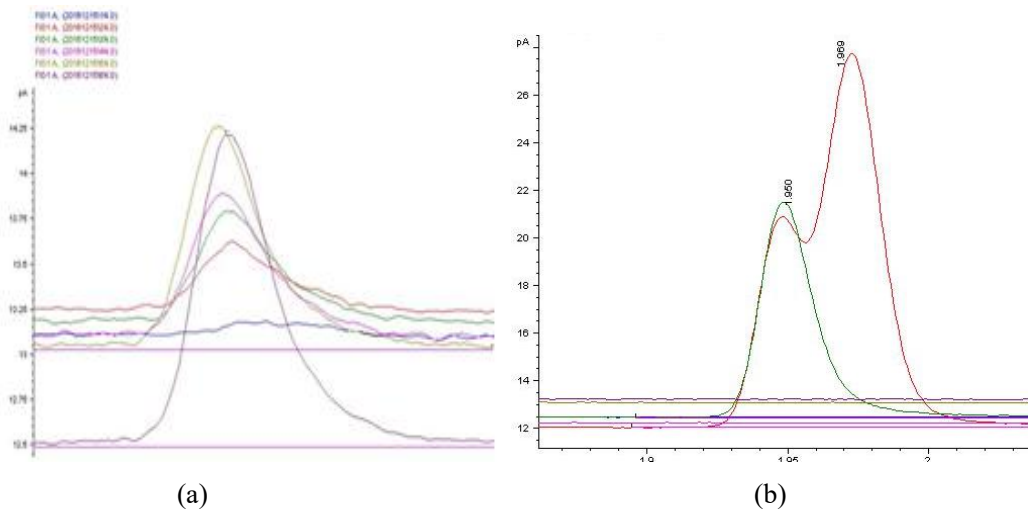
选取了甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺和三乙胺 6 种脂肪胺作为研究组分,重点考察 6 种组分的分离情况。实验比较了 DB-1(60 m×0.32 mm×1.0 μm)、DB-624 (60 m×0.32 mm×1.4 μm)、CP-Volamine (30 m×0.32 mm)、CP-WAX (30 m×0.32 mm×1.0 μm)、CP-WAX 52CB (30 m×0.32 mm×1.0 μm)、PoraPLOT Amine (30 m×0.32 mm)等色谱柱的分离效果。DB-1 和 DB-624 分别属于非极性和中等极性的色谱柱,厚液膜(一般指液膜厚度不小于 1.0μm)的 DB-1 和 DB-624 柱是挥发性有机物分析的最为常用的色谱柱,但两者均未经过碱化处理,实验发现有机胺类物质在这两种类型的柱子上拖尾非常严重,无法得到正常的色谱峰形。CP-Volamine 属于碱性非极性柱、CP-WAX 属于强极性柱、CP-WAX 52CB 属于中等极柱、PoraPLOT Amine 属于碱改性的吸附柱,这几种柱子都是分离有机胺类物质常用的色谱柱。实验发现,CP-WAX 52CB 分离效果较差,多数组分无法完全分离。在 CP-WAX 柱上 6 种组分出峰很快,见图 5-3,且虽然甲胺和二甲胺分离效果不好,但三甲胺出峰最快、能够与其他组分分离。但进一步实验发现,高浓度的氨会在 FID 上产生响应(见图 5-4 a),当氨浓度大于 50 mg/L 时,若采用 CP-WAX 色谱柱,会对三甲胺的定量测定产生干扰(见图 5-4 b)。在 PoraPLOT Amine 柱 6 种脂肪胺能够得到有效分离,但 PoraPLOT Amine 柱属于吸附柱,实验过程中发现,色谱柱固定相存在脱落现象,若用 NPD 检测器必须使用捕集阱,且随着固定相的脱落柱流量会发生变化。

因此,根据实验结果最终选取了 CP-Volamine 柱作为色谱分离柱。在 CP-Volamine 柱上,不仅 6 种脂肪胺能够得到有效分离(见图 5-5),且色谱柱性质稳定、重现性很好。



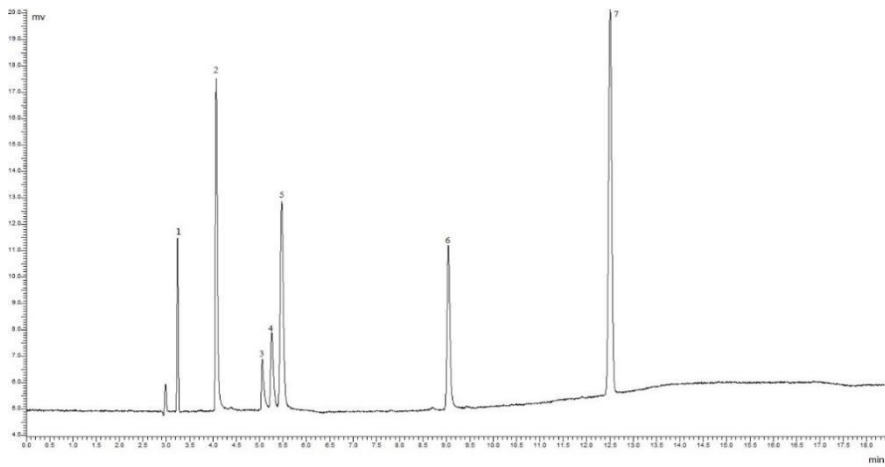
1.979 min-三甲胺; 2.089 min-甲胺; 2.109 min-二甲胺; 2.219 min-乙胺; 2.416 min-二乙胺; 2.534 min-三乙胺。

图 5-3 CP-WAX 色谱柱分离效果

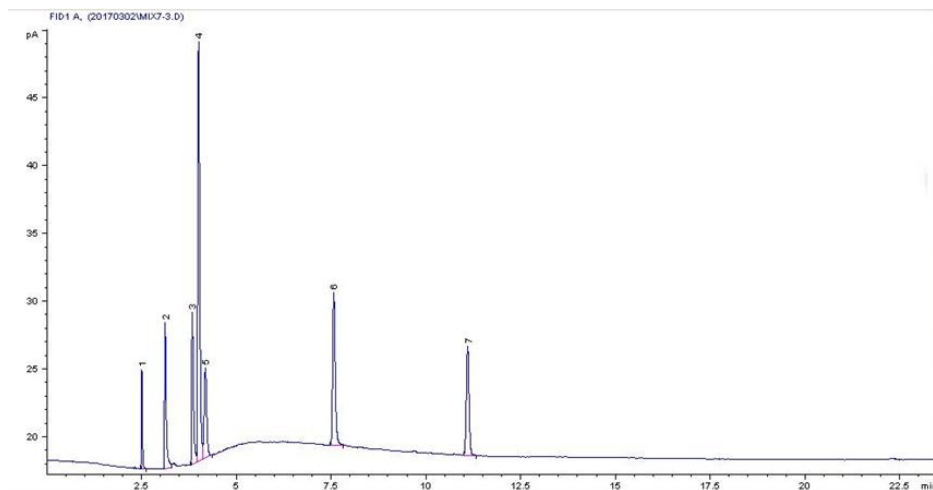


注: (a)-不同浓度的氨在 FID 的响应; (b)-高浓度氨与三甲胺的分离, 1.950 min-氨, 1.969 min-三甲胺。

图 5-4 氨在 CP-WAX 色谱柱上对三甲胺测定的干扰实验



(a)



(b)

注：1—氨；2—甲胺；3—二甲胺；4—乙胺；5—三甲胺；6—二乙胺；7—三乙胺。(a)-NPD；(b)-FID。

图 5-5 CP-Volamine 色谱柱分离效果

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气体样品。采用青岛崂山应用技术研究 2035 型空气/废气颗粒物综合采样仪和 3072 型智能双路烟气采样仪采集样品，流量范围分别为 0.2 L/min ~1.0 L/min 和 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。分别对采样瓶、吸收液种类和采样流量的选择进行实验。

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 ml 0.12 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 5-3。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接近，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5-3 不同采样瓶实验结果

样品编号	吸收瓶种类	绝对量(μg)		吸收效率(%)
		测定值	加入量	
1	气泡式	5.05	5.38	83.8

2	玻板式	5.16		86.0
3		4.92		87.5
1		5.01		83.2
2		4.98		82.6
3		5.18		86.3

注：标气浓度均按照标准状态下计算，下同。

2) 采样流量选择

无组织排放监控点空气样品：将配好的 0.102 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋子中，并将两支气泡式吸收瓶串联使用，各盛装 10.00 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液。把采样流量分别设置为 0.3 L/min、0.5 L/min 和 0.8 L/min，吸取 20 L 三甲胺标准气体，在这 3 种采样流速下模拟采集无组织排放监控点空气样品，其实验结果见表 5-4。结果表明，采样流量为 0.5 L/min 时，吸收效率范围为 84.8%~87.5%，其吸收效率略高于其它两种流量，且数据平行性较好。因此，选择无组织排放监控点空气样品采样流量为 0.5 L/min。

表5-4 模拟无组织排放监控点空气样品不同采样流量实验结果

样品编号	采样流量 (L/min)	绝对量(μg)		吸收效率(%)
		测定值	加入量	
1	0.30	4.61	5.38	85.7
2		4.44		82.6
3		4.15		77.1
1	0.50	4.56		84.8
2		4.63		86.0
3		4.71		87.5
1	0.80	4.64		86.3
2		3.91		72.6
3		4.27		79.4

有组织排放废气样品：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 0.12 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有组织样品，其实验结果见表 5-5。结果表明，采样流量为 1.0 L/min 时，吸

收效率范围 83.5%~87.8%，吸收效率高于其它两种流量。因此，选择有组织排放废气样品的采样流量为 1.0 L/min。

表5-5 模拟有组织排放废气样品不同采样流量实验结果

样品编号	采样流量 (L/min)	绝对量(μg)		吸收效率(%)
		测定值	加入量	
1	0.8	21.94	26.92	81.5
2		22.51		83.6
3		20.97		77.9
1	1.0	23.07		85.7
2		23.64		87.8
3		22.48		83.5
1	1.2	22.94		85.2
2		20.16		74.9
3		20.67		76.8

(2) 采样方式研究

无组织排放监控点空气样品：采集按照HJ/T 55中相关要求设置监测点位。采样时，在采样装置上串联两支装10.0 ml盐酸吸收液的吸收瓶，空气采样器的流量为0.5 L/min。

有组织排放废气样品：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

无组织排放监控点空气样品：将配好的 0.102 ppm 三甲胺标准气体充入到 Tedlar 袋子中，并将两支气泡式吸收瓶串联使用，各自盛装 10.00 ml 0.12 mol/L 盐酸吸收液，采用 0.5 L/min 的流量吸取 20 L 三甲胺标准气体，模拟无组织排放监控点空气样品采集，平行测试 6 次，其实验结果见表 5-10。结果表明，6 次测定平均值为 4.92 μg，其相对标准偏差为 2.2%。

有组织排放废气样品：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，各自盛装 50.00 ml 0.12 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, 模拟有组织排放废气样品采集, 平行测试 6 次, 其实验结果见表 5-6。结果表明, 6 次测定平均值为 24.67 μg , 其相对标准偏差为 2.6%。

表5-6 采样方法精密度和准确度实验结果

模拟样品	测定值(μg)						加入量(μg)	平均值(μg)	相对标准偏差(%)
	样品编号								
	1	2	3	4	5	6			
无组织	4.77	4.56	4.43	4.81	4.97	4.51	5.38	4.68	4.4
有组织	24.11	23.56	23.02	23.56	24.65	23.02	26.92	23.65	2.7

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, 能够较为稳定地存在。但三甲胺本身属于低沸点极易挥发性物质, 样品的保存方式的研究依然十分重要。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 0.12 mol/L 盐酸吸收液 20 L 气体, 制得三甲胺样品溶液, 计算浓度值为 21.43 mg/L。置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 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, 每次样品平行测定 2 次。实验结果如表 5-7 所示。

表5-7 样品保存实验

单位: mg/L

样品保存时间	第 1 天		第 2 天		第 4 天		第 6 天		第 7 天	
测定值	19.6	19.7	19.6	19.6	19.5	19.6	19.5	19.5	19.3	19.4
平均值	19.7		19.6		19.6		19.5		19.4	

由表5-6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 $^{\circ}\text{C}$ 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 顶空参数的选择

(1) 平衡温度

在同一浓度下, 对平衡温度 50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、70 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 进行了试验, 考察不同平衡温度对响应值的影响。结果表明, 随温度升高, 三甲胺的响应值随之升高。采用顶空方式处理样品, 顶空平衡温度受限于样品的沸点(接近 100 $^{\circ}\text{C}$)。但若采用较高的平衡温度, 会产生一些由于水分带来的问题, 如: 峰展宽、记忆效应、损失增加等, 这些问题可通过增加分流比降

低影响，但这样做损失了方法灵敏度，因此确定平衡温度为 80℃。平衡温度对响应值的影响结果见图 5-6。

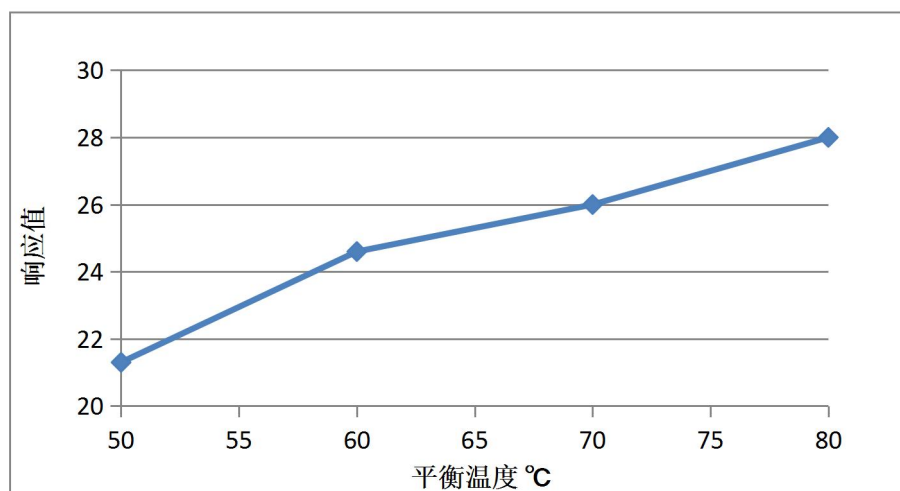


图 5-6 平衡温度对响应值的影响

(2) 平衡时间

在同一浓度下，设置平衡温度 80℃，对平衡时间 10 min、20 min、30 min、40 min 进行了试验，考察平衡时间对响应值的影响。结果表明，增加平衡时间，有利于响应值的增加。相比而言，平衡 40 min 与 30 min 响应值增加不显著，因此确定平衡时间为 30 min。平衡时间对响应值的影响结果见图 5-7。

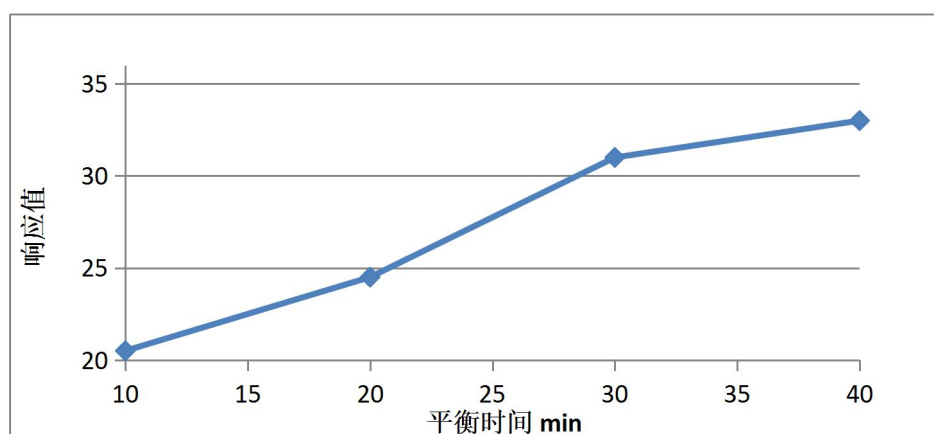


图 5-7 平衡时间对响应值的影响

(3) 盐析效应

水相中加入一定的盐，改变了溶液中的离子强度，有利于三甲胺挥发至气相。氯化钠加入量为 3.2 g 时，溶液已接近饱和，响应值趋于最大值，再增加氯化钠，响应值无明显增加。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盐，因此，选择了硫酸钾。在同一浓度下，在水中分别加入 3.2 g 氯化钠、3.2 g 氯化钠+0.5 g 硫酸钾、3.2 g 氯化钠+1.0 g 硫

酸钾、3.2 g 氯化钠+2.0 g 硫酸钾，按照相同的条件测定，考察盐的加入量对响应值的影响，结果见图 5-8。当硫酸钾的加入量为 1.0 g 时，响应值达到最大值。由此，最终确定加入 3.2 g 氯化钠和 1.0 g 硫酸钾。

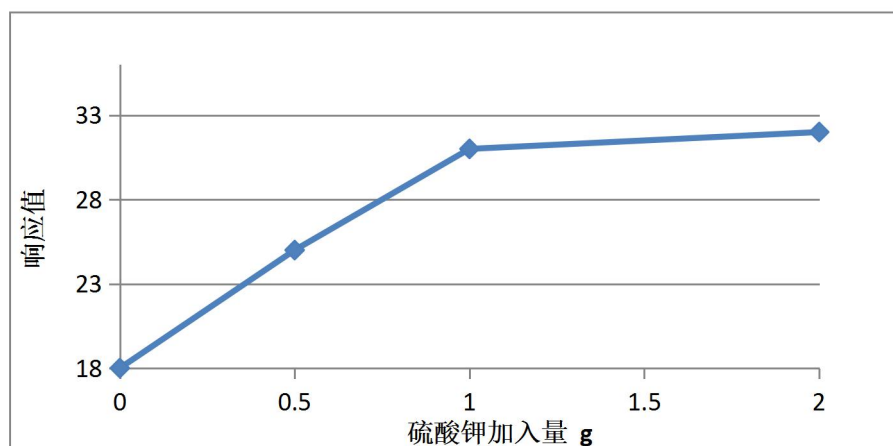


图 5-8 硫酸钾加入量对响应值的影响

(4) 碱液加入量对响应值的影响

三甲胺在酸性吸收液中呈离子态，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。但过多碱液的加入同时也稀释了样品。因此，本实验配制 50%NaOH 溶液。在同一浓度下，考察分别加入 250 μL 、500 μL 、750 μL 、1000 μL NaOH 溶液，仪器响应值的变化。实验结果表明，随着 NaOH 溶液的增加，仪器响应值随之升高，见图 5-9。但从 500 μL 到 1000 μL NaOH 溶液，仪器响应值升高不显著。考虑到顶空瓶的体积，以及碱液的加入会导致顶空流路的堵塞，对仪器造成不利影响。因此，最终选择 NaOH 溶液的加入体积为 500 μL 。

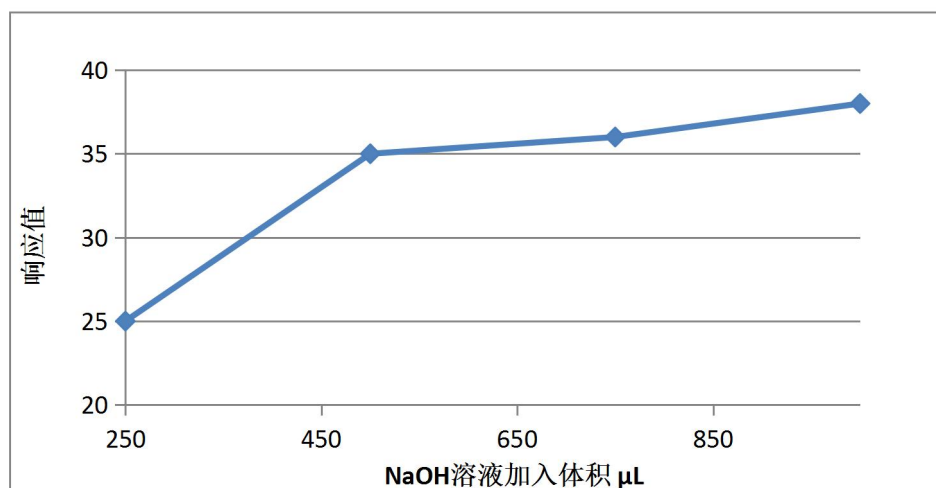


图 5-9 NaOH 溶液加入体积对响应值的影响

(4) 氨水加入量对响应值的影响

三甲胺属于碱性物质，极性较强。选用 CP-Volamine 属于碱改性的非极性柱。实验发现，在顶空瓶内加入一定量的氨水可以有效地降低三甲胺及其他脂肪胺在 CP-Volamine 色谱柱上的吸附，改善色谱峰形；而且可以显著提升目标物在检测器上的响应，提高方法灵敏度。因此，若采用 CP-Volamine 柱加入一定量的氨水至关重要。在同一浓度下，考察分别加入 20 μl 、50 μl 、100 μl 、150 μl 、200 μl 氨水溶液仪器响应值的变化，如图 5-10 所示。实验结果表明，随着氨水加入量的增加，仪器响应值随之升高，当氨水加入量为 100 μl 时，三甲胺的峰面积信号值达到最大值。然后随着氨水体积的增加，信号值增加不明显。因此，最终选择氨水溶液的加入体积为 100 μl 。

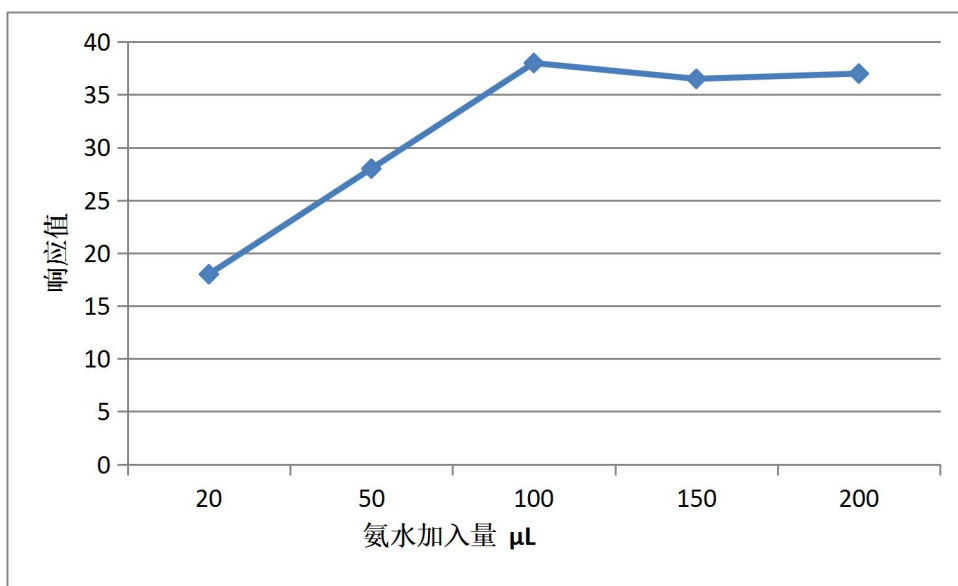


图 5-10 氨水加入量对响应值的影响

根据以上条件实验结果，选择顶空进样器加热平衡温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ ，加热平衡时间为 30 min，取样针温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ ，传输线温度为 115 $^{\circ}\text{C}$ ，盐析剂为 3.2 g 氯化钠+1.0 g 硫酸钾，50%氢氧化钠和氨水的加入量分别为 500 μl 和 100 μl 。

5.7.2 气相色谱分析条件

本标准方法具体分析条件为：

- (1) 色谱柱：CP-Volamine 30 m \times 0.32 mm，柱温 65 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min，以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200 $^{\circ}\text{C}$ ；
- (2) 载气：高纯氮气，载气流速 1.0 ml/min；
- (3) 进样口：温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ；分流进样，分流比 10:1；
- (4) 检测器：氢火焰离子化检测器 250 $^{\circ}\text{C}$ ，氢气流量为 30 ml/min，空气流量为 300 ml/min，尾吹流量为 30 ml/min；

氮磷检测器检测器温度：300℃，氢气流量：3 ml/min，空气流量：60 ml/min，尾吹流量为 30 ml/min。

当样品基质复杂时，可采用强极性毛细管色谱柱 CP-WAX 等进行双柱定性。但应注意使用 CP-WAX 柱时，处理样品过程中不用再添加氨水，否则会引进干扰。

5.7.3 工作曲线的建立

GC-FID 检测：移取适量吸收液($c=0.12$ mol/L)于 7 个 100 ml 容量瓶，分别准确加入 1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 三甲胺标准使用溶液($\rho=1.00$ mg/L)及 0.50 ml、1.00 ml 三甲胺标准储备溶液 ($\rho=100$ mg/L)，用盐酸吸收液($c=0.12$ mol/L)定容至标线，摇匀。配制三甲胺质量浓度分别为 0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L 的三甲胺溶液。

GC-NPD 检测：移取适量吸收液($c=0.12$ mol/L)于 8 个 100 ml 容量瓶，分别准确加入 0.05 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、20.00 ml 三甲胺标准使用溶液($\rho=1.00$ mg/L)及 0.5 ml、1.0 ml 三甲胺标准储备溶液 ($\rho=100$ mg/L)，用盐酸吸收液($c=0.12$ mol/L)定容至标线，摇匀。配制成三甲胺质量浓度分别为 0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.020 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L 的三甲胺溶液。

分别称取 3.2 g 氯化钠和 1.0 g 硫酸钾于顶空瓶中，将上述配制好的各种浓度三甲胺溶液分别取 10.0 ml 于顶空瓶中，然后用 1 ml 注射器加入 100 μ l 氨水($\rho=0.91$ g/ml)和 500 μ l 氢氧化钠(浓度为 50%)，立即密封顶空瓶，轻振摇匀。

按照仪器参考条件进行测定。以标准系列的浓度(mg/L)为横坐标，以对应的色谱峰峰面积为纵坐标，建立工作曲线。

进样分析，以峰面积对浓度，绘制标准曲线，FID 检测器 $Y=45.97X$ ，相关系数 $r=0.9993$ ；NPD 检测器 $Y=1443X+2.067$ ，相关系数 $r=0.9989$ 。图 5-11 和图 5-12 分别为 FID 和 NPD 工作曲线图。

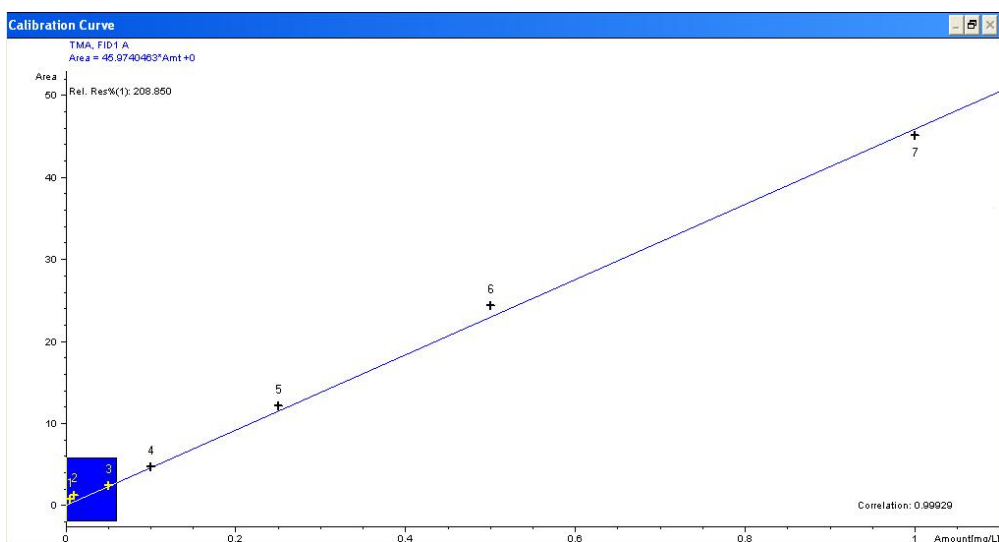


图 5-11 FID 工作曲线图

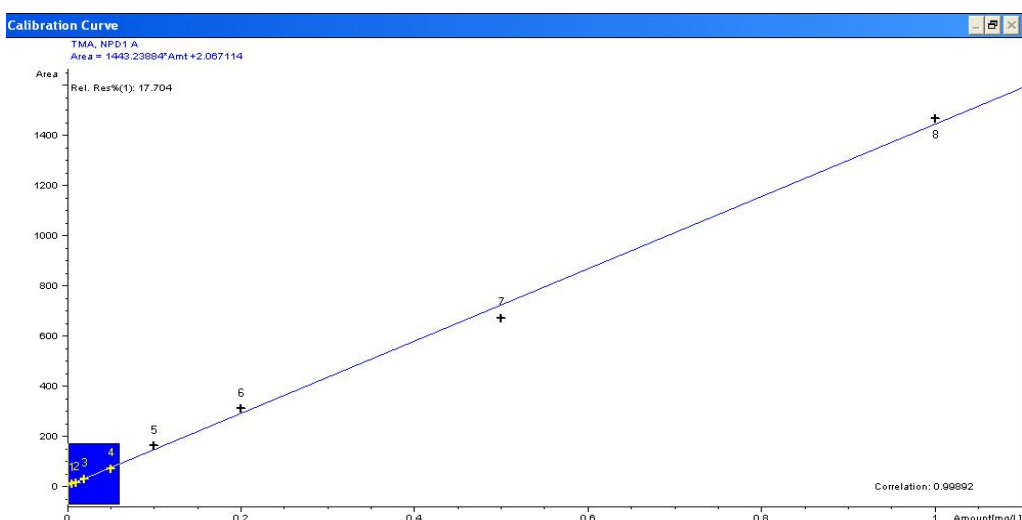


图 5-12 NPD 工作曲线图

5.7.4 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。

对于 FID 检测器，取三甲胺标准溶液浓度为 0.01mg/L 的吸收液，对于空气样品取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min，采样体积为 20 L，折算后浓度为 0.005 mg/m³；对于废气样品取 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 0.025 mg/m³。

对于 NPD 检测器，取三甲胺标准溶液浓度为 0.005 mg/L 的吸收液，对于空气样品取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min，采样体积为 20 L，折算后浓度为 2.5 μg /m³；对于废气样品排放取 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 12.5 μg /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 $t(6,0.99) = 3.143$ 。

$$MDL = t(n-1,0.99) \times S \quad (1)$$

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。FID 检测器和 NPD 检测器实验室内方法检出限、测定下限分别见表 5-8 和表 5-9。

从表 5-8 可以看出，采用 FID 检测器时，对于空气样品使用 10 ml 吸收液，当采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.002 mg/m^3 ，测定下限为 0.008 mg/m^3 ，可以满足环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气中三甲胺检测的需求。对于废气样品，使用 50 ml 吸收液，当采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.008 mg/m^3 ，测定下限为 0.032 mg/m^3 ，可以满足固定污染源有组织排放废气中三甲胺检测的需要。

从表 5-9 可以看出，采用 NPD 检测器时，对于空气样品使用 10 ml 吸收液，当采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.0007 mg/m^3 ，测定下限为 0.0028 mg/m^3 ，可以满足环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气中三甲胺检测的需求。对于废气样品使用 50 ml 吸收液，当采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.004 mg/m^3 ，测定下限为 0.016 mg/m^3 ，可以满足固定污染源有组织排放废气中三甲胺检测的需要。

表5-8 FID检测方法检出限

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(mg/m ³)	标准偏差(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)	标准状态下采样 体积(L)							
1	0.0090	10.00	20.17	18.59	0.0048	0.0048	0.00040	3.143	0.002	0.008	2.42
2	0.0085		20.11	18.53	0.0046						
3	0.0105		19.77	18.53	0.0057						
4	0.0090		19.83	18.58	0.0048						
5	0.0084		20.12	18.66	0.0045						
6	0.0090		19.82	18.46	0.0049						
7	0.0085		19.95	18.62	0.0046						
1	0.0090	50.00	20.11	18.63	0.0242	0.0238	0.00244	3.143	0.008	0.032	2.69
2	0.0080		19.85	18.69	0.0214						
3	0.0095		19.74	18.51	0.0257						
4	0.0105		20.16	18.58	0.0283						
5	0.0085		20.12	18.64	0.0228						
6	0.0085		19.87	18.52	0.0229						
7	0.0080		19.94	18.50	0.0216						

表5-9 NPD检测方法检出限

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 (mg/m ³)	标准偏差(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)	标准状态下采样 体积(L)							
1	0.004	10.00	20.11	18.54	0.0022	0.0022	0.0002	3.143	0.0007	0.0028	3.67
2	0.004		20.16	18.60	0.0022						
3	0.004		19.66	18.66	0.0021						
4	0.004		19.52	18.52	0.0022						
5	0.004		20.20	18.59	0.0022						
6	0.005		19.57	18.63	0.0027						
7	0.004		20.13	18.69	0.0021						
1	0.004	50.00	20.16	18.52	0.0108	0.0111	0.0010	3.143	0.004	0.016	3.70
2	0.005		19.88	18.46	0.0135						
3	0.004		19.76	18.63	0.0107						
4	0.004		20.22	18.69	0.0107						
5	0.004		20.14	18.50	0.0108						
6	0.004		19.86	18.55	0.0108						
7	0.004		19.80	18.63	0.0107						

5.7.5 方法精密度测试

(1) 方法精密度测试一

用空白吸收液样品加标准溶液的方法测定。取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。对于 FID 检测器，配制三甲胺标准溶液浓度分别为 0.05 mg/L、0.20 mg/L 和 0.60 mg/L 的吸收液样品。0.05 mg/L 和 0.20 mg/L 两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；0.60 mg/L 取 50 ml 样品，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 0.025 mg/m³、0.100 mg/m³ 和 1.50 mg/m³。对于 NPD 检测器，配制三甲胺标准溶液浓度分别为 0.02 mg/L、0.05 mg/L 和 0.60 mg/L 的吸收液样品。0.02 mg/L 和 0.05 mg/L 两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；0.60 mg/L 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 0.010 mg/m³、0.025 mg/m³ 和 1.50 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 5-10 和表 5-11。

表5-10 FID方法精密度测试一

浓度水平 (mg/m ³)	测定 次数	测定浓度 (mg/L)	吸收 液体 体积 (ml)	采样体积(L)		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				
0.025	1	0.048	10.00	20.19	18.55	0.026	0.027	0.0016	5.8
	2	0.055		20.11	18.64	0.030			
	3	0.053		19.84	18.66	0.028			
	4	0.050		19.91	18.53	0.027			
	5	0.048		20.09	18.60	0.026			
	6	0.053		20.14	18.55	0.028			
0.100	1	0.176	10.00	20.06	18.57	0.095	0.105	0.0074	7.0
	2	0.208		20.18	18.69	0.111			
	3	0.184		20.20	18.52	0.099			
	4	0.204		19.94	18.60	0.110			
	5	0.192		19.85	18.47	0.104			
	6	0.212		20.07	18.66	0.114			
1.50	1	0.053	50.00	20.15	18.59	0.143	0.147	0.0037	2.5
	2	0.055		20.14	18.61	0.148			
	3	0.057		19.95	18.52	0.153			
	4	0.054		19.81	18.70	0.145			
	5	0.053		19.75	18.52	0.144			
	6	0.055		20.11	18.50	0.149			

表5-11 NPD方法精密度测试一

浓度水平 (mg/m ³)	测定 次数	测定浓度 (mg/L)	吸收 液体 积 (ml)	采样体积(L)		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				
0.010	1	0.018	10.00	20.19	18.50	0.010	0.010	0.00075	7.5
	2	0.020		20.28	18.44	0.011			
	3	0.018		19.52	18.63	0.010			
	4	0.021		20.33	18.57	0.011			
	5	0.017		19.87	18.40	0.009			
	6	0.019		20.15	18.61	0.010			
0.025	1	0.047	10.00	20.52	18.52	0.0254	0.0251	0.00086	3.4
	2	0.045		20.34	18.65	0.0241			
	3	0.048		19.77	18.47	0.0260			
	4	0.045		19.83	18.51	0.0240			
	5	0.048		20.11	18.49	0.0260			
	6	0.047		20.26	18.62	0.0250			
1.50	1	0.062	50.00	20.29	18.41	0.155	0.153	0.0091	6.0
	2	0.058		19.72	18.68	0.145			
	3	0.055		19.88	18.55	0.138			
	4	0.062		20.36	18.49	0.156			
	5	0.065		20.12	18.53	0.162			
	6	0.064		19.87	18.72	0.159			

实验结果表明，对于 FID 低浓度样品（0.025 mg/m³）、中等浓度样品（0.10 mg/m³）和高浓度样品（1.50 mg/m³），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 5.8%、7.0%和 2.5%。对于 NPD 低浓度样品（0.010 mg/m³）、中等浓度样品（0.025 mg/m³）和高浓度样品（1.50 mg/m³），实验室测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 7.5%、3.4%和 6.0%。

（2）方法精密度测试二

分别配制 0.054 mg/m³（10.2 ppm 的标气稀释 500 倍）和 0.538 mg/m³（10.2 ppm 的标气稀释 50 倍）的标准气体模拟污染源排放样品，采样方法按《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ 194)和《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 10.00 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 50.00 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，结果见表 5-12 和表 5-13。

表5-12 FID方法精密度测试二

浓度水平 (mg/m ³)	测定次数	测定浓度(mg/L)			采样体积(L)		样品体积 浓度 (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 (%)
		第一级	第二级	第二级 吸收 占比 (%)	实际 采样	标准 状态				
0.054	1	0.094	未检出	0	20.62	18.42	0.051	0.047	0.0033	6.5
	2	0.092	未检出	0	20.15	18.59	0.049			
	3	0.086	未检出	0	19.94	18.64	0.046			
	4	0.082	未检出	0	20.34	18.47	0.044			
	5	0.080	未检出	0	20.16	18.58	0.043			
	6	0.090	未检出	0	20.55	18.66	0.048			
0.538	1	0.193	未检出	0	19.83	18.52	0.521	0.500	0.017	3.3
	2	0.182	未检出	0	20.15	18.63	0.488			
	3	0.178	未检出	0	20.43	18.59	0.479			
	4	0.191	未检出	0	19.75	18.45	0.518			
	5	0.184	未检出	0	19.77	18.50	0.497			
	6	0.186	未检出	0	20.36	18.68	0.498			

表5-13 NPD方法精密度测试二

浓度水平 (mg/m ³)	测定次数	测定浓度(mg/L)			采样体积(L)		样品体积 浓度 (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 (%)
		第一级	第二级	第二级 吸收	实际 采样	标准 状态				

				占 比 (%)						
0.054	1	0.094	未检 出	0	20.22	18.71	0.051	0.047	0.0020	4.2
	2	0.090	未检 出	0	20.11	18.60	0.045			
	3	0.098	未检 出	0	19.73	18.54	0.050			
	4	0.092	未检 出	0	19.80	18.56	0.046			
	5	0.088	未检 出	0	19.76	18.55	0.045			
	6	0.098	未检 出	0	20.26	18.92	0.048			
0.538	1	0.190	未检 出	0	20.35	18.57	0.512	0.471	0.031	6.6
	2	0.185	未检 出	0	19.89	18.41	0.502			
	3	0.177	未检 出	0	20.32	18.62	0.475			
	4	0.170	未检 出	0	19.81	18.71	0.454			
	5	0.164	未检 出	0	19.92	18.50	0.443			
	6	0.163	未检 出	0	20.33	18.62	0.438			

实验结果表明，配制的 0.538 mg/m^3 和 5.38 mg/m^3 两种浓度的标气样品，对于 FID 检测器测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 6.5%和 3.3%，对于 NPD 检测器测定结果的相对标准偏差 RSD 分别为 4.2%和 6.6%。

5.7.6 测定方法准确度

取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度进行采样。对于 FID 检测器，标准溶液加入量分别为 $0.500 \mu\text{g}$ 、 $2.00 \mu\text{g}$ 和 $40.0 \mu\text{g}$ 。其中， $0.50 \mu\text{g}$ 和 $1.00 \mu\text{g}$ 两个浓度点取 10.00 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min ； $40.0 \mu\text{g}$ 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 0.025 mg/m^3 、 0.100 mg/m^3 和 2.00 mg/m^3 作为准确度测定的浓度。对于 NPD 检测器，标准溶液加入量分别为 $0.200 \mu\text{g}$ 、 $1.00 \mu\text{g}$ 和 $40.0 \mu\text{g}$ 。其中， $0.200 \mu\text{g}$ 和 $1.00 \mu\text{g}$ 两个浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min ； $40.00 \mu\text{g}$ 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 0.010 mg/m³、0.050 mg/m³ 和 2.00 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 5-14 和表 5-15。

表5-14 FID检测器准确度测试数据

浓度水平 (mg/m ³)	测定 次数	加标量 (μg)	吸收液 体积 (ml)	采样体积(L)		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	标准状态 下采样体 积				
0.025	1	0.50	10.00	20.81	18.54	0.058	0.0288	0.58	115
	2			20.81	18.54	0.048	0.0242	0.48	96.9
	3			20.82	18.56	0.046	0.0231	0.46	92.3
	4			20.84	18.58	0.053	0.0265	0.53	106
	5			20.86	18.56	0.051	0.0253	0.51	101
	6			20.89	18.58	0.046	0.0229	0.46	91.5
0.100	1	2.00	10.00	20.83	18.51	0.218	0.109	2.180	109
	2			20.89	18.56	0.224	0.112	2.240	112
	3			20.84	18.52	0.189	0.095	1.894	94.7
	4			20.88	18.55	0.192	0.096	1.924	96.2
	5			21.17	18.71	0.212	0.106	2.120	106
	6			20.85	18.6	0.195	0.097	1.946	97.3
1.50	1	40.00	50.00	20.95	20.02	0.729	1.82	36.44	91.1
	2			20.73	18.62	0.781	1.95	39.04	97.6
	3			20.00	17.70	0.896	2.24	44.80	112
	4			20.00	17.70	0.740	1.85	37.00	92.5
	5			20.97	18.62	0.856	2.14	42.80	107
	6			20.98	18.63	0.788	1.97	39.40	98.5

表5-15 NPD检测器准确度测试数据

浓度水平 (mg/m ³)	测定 次数	加标量 (μg)	吸收液 体积 (ml)	采样体积(L)		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	标准状态 下采样体 积				
0.010	1	0.20	10.00	20.66	18.28	0.0202	0.0101	0.202	101
	2			20.68	18.64	0.0193	0.0097	0.193	96.5
	3			20.91	18.38	0.0234	0.0117	0.234	117
	4			20.92	18.64	0.0214	0.0107	0.214	107
	5			20.68	18.37	0.0183	0.0091	0.183	91.3
	6			20.88	18.63	0.0210	0.0105	0.210	105
0.050	1	1.00	10.00	20.91	18.37	0.0974	0.0487	0.974	97.4

	2			20.82	18.62	0.0953	0.0477	0.953	95.3
	3			20.48	18.45	0.1130	0.0565	1.13	113
	4			20.51	18.48	0.0946	0.0473	0.946	94.6
	5			20.94	18.58	0.1100	0.0550	1.10	110
	6			20.91	18.55	0.0981	0.0491	0.981	98.1
1.50	1	40.00	50.00	20.68	18.53	0.912	2.28	45.6	114
	2			20.67	18.53	0.774	1.93	38.7	96.7
	3			20.66	18.56	0.734	1.83	36.7	91.7
	4			20.63	18.54	0.746	1.86	37.3	93.2
	5			20.52	18.49	0.840	2.10	42.0	105
	6			20.92	18.57	0.770	1.93	38.5	96.3

实验结果表明,对于 FID 检测器低浓度样品(0.025 mg/m³)、中等浓度样品(0.100 mg/m³)和高浓度样品(1.50 mg/m³),样品中三甲胺的加标回收率范围分别为 91.5%~115%、94.7%~112%和 91.1%~112%;对于 NPD 检测器低浓度样品(0.010 mg/m³)、中等浓度样品(0.050 mg/m³)和高浓度样品(1.50 mg/m³),样品中三甲胺的加标回收率范围分别为 91.3%~117%、94.6%~113%和 91.7%~114%。

5.7.7 实际样品分析

应用本方法对山东省荣成市两家鱼粉厂有组织排放废气和山东省聊城市某垃圾无害化处理场周边环境空气中三甲胺进行检测。两家鱼粉厂生产工艺类似,废气处理工艺一家选择水洗、酸洗再加两级等离子处理,另一家采用水洗、酸洗、等离子再加生物滤塔。分别在处理设施进口和出口布设采样点位,采集三甲胺废气样品,同时监测烟气流量。垃圾处理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 3 个采样点位,4 个监测点均有三甲胺检出。其中,无组织样品采用 NPD 进行测定,排气筒样品采用 FID 和 NPD 分别测定。样品色谱图见图 5-13 和图 5-14,测定结果详见表 5-16 和表 5-17。

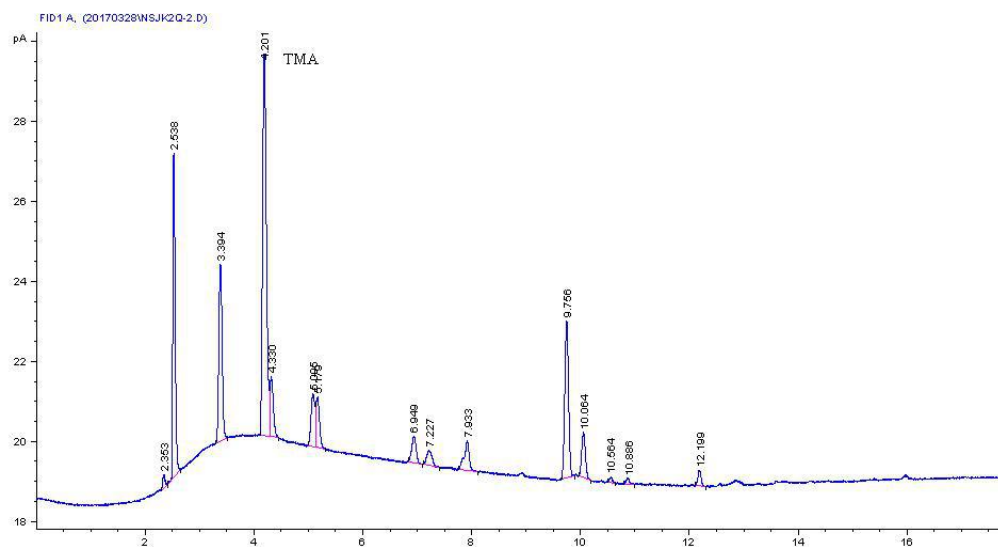


图 5-13 鱼粉一厂样品测定色谱图

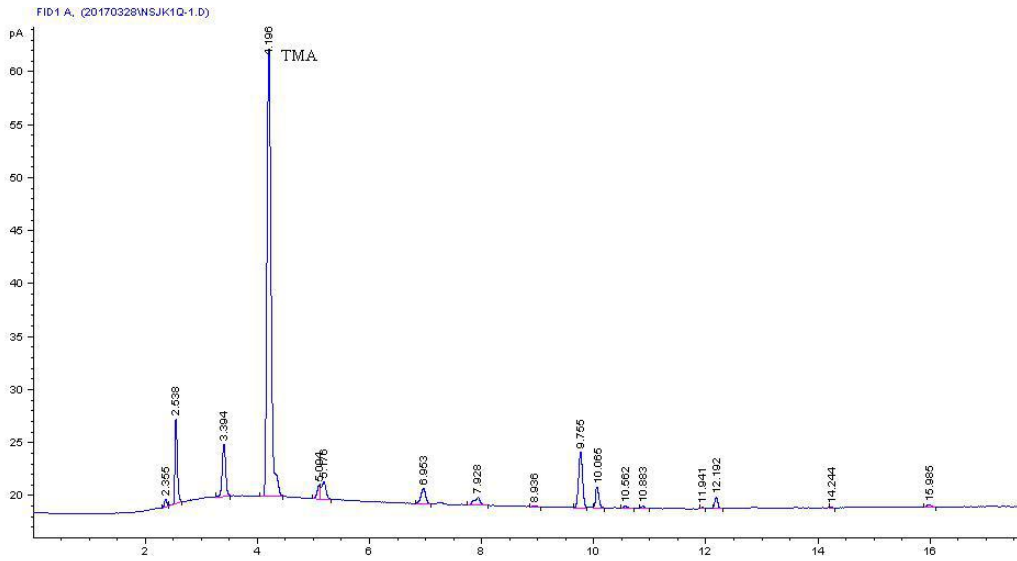


图 5-14 鱼粉二厂样品测定色谱图

表5-16 无组织排放样品测定结果

采样点位	测定浓度 (mg/L)	吸收液体 积(ml)	采样流量 (L/min)	采样时间 (min)	标准采样体 积(L)	实际浓度 (mg/m ³)
垃圾处理场上风向	0.015	10.00	0.5	40	18.63	0.008
垃圾处理场下风向 1#	0.053				18.62	0.028
垃圾处理场下风向 2#	0.140				18.64	0.076
垃圾处理场下风向 3#	0.043				18.63	0.023

表5-17 鱼粉厂排气筒样品测定结果

采样点位	测定浓度(mg/L)	吸收液体积(ml)	采样流量(L/min)	采样时间(min)	采样体积(L)	实际浓度(mg/m ³)	废气量(m ³ /h)	排放速率(kg/h)	排放标准(kg/h)
进口 1	0.980	50.00	1.0	20	18.64	2.63	5935	0.016	—
出口 1	0.017				18.56	0.05	6991	3.5×10 ⁻⁴	0.54
进口 2	3.66				18.53	9.88	5573	0.055	—
出口 2	0.340				18.48	0.92	6428	5.9×10 ⁻³	0.54

分别采用 FID 和 NPD 对鱼粉厂排气筒样品进行加标测定，测定结果见表 5-18。FID 和 NPD 实际样品加标回收率范围分别为 91.2%-102%和 92.5%-103%。

表5-18 实际样品加标测定结果

序号	样品浓度 mg/L	取样体积 ml	加标量 μg	样品定容体 积 ml	加标后样品测定浓度 mg/L		加标回收率%	
					FID	NPD	FID	NPD
1	0.017	9.00	1.00	10.00	0.112	0.107	97.5	92.5
2	0.340	2.00	2.00	10.00	0.259	0.254	96.8	94.7
3	0.980	5.00	5.00	10.00	0.903	0.954	91.2	96.4
4	3.66	1.00	3.00	10.00	0.679	0.686	102	103

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

空气样品按公式（1）计算空气样品中三甲胺的浓度：

$$\rho_{(\text{三甲胺})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times V_t \times D}{V_n} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(\text{三甲胺})}$ —空气样品中三甲胺的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1, ρ_2 —分别为第一、二吸收瓶中样品溶液的浓度， mg/L ；

ρ_0 —与样品同批配制的空白吸收液浓度， mg/L ；

V_t —待测试样体积， ml ；

D —试样稀释倍数；

V_n —标准状态下的采样体积， L 。

废气样品按公式（2）计算废气样品中三甲胺的浓度：

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

式中： $\rho_{(\text{三甲胺})}$ —废气样品中三甲胺的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1, ρ_2 —分别为第一、二吸收瓶中样品溶液的浓度， mg/L ；

ρ_0 —与样品同批配制的空白吸收液浓度， 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 。

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。

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 仪器

采样应定期检定或校准，并按计划进行期间核查。每次采样前需进行流量和气密性检查。检查方法按照HJ 194和HJ/T 373中相关要求进行。

气相色谱仪应定期检定或校准并在有效期内运行，以保证检出限、灵敏度、定量测定范围满足方法要求。仪器工作时的环境温度和湿度需符合仪器使用说明书中相关指标的要求。

5.9.2 空白试验

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。否则应查明原因，重新采样分析直至合格之后才能测定样品。

5.9.3 工作曲线

每批样品应建立工作曲线。工作曲线相关系数 ≥ 0.995 ，否则应查找原因或重新建立工作曲线。

每批样品（≤20个）分析一次工作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偏差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因或重新建立工作曲线。

5.9.4 吸收效率

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)顶空进样器与气相色谱仪时连接气路管线一直处于加热及保温的状态，亦即连接管线无暴露在空气中的部分，确保全程无冷点。

(2)每次打开NPD检测器时，应逐级升温，防止高温导致铷珠爆裂。

(3)在加入氨水和氢氧化钠溶液时，微量注射器针头放在顶空瓶底部，避免目标化合物的逸失。

(4)实验操作过程使用了氨水，具有较强的刺激性及挥发性，应在通风橱内进行操作。

(5)当样品基质复杂时，使用CP-WAX毛细管色谱柱等进行双柱定性时，处理样品过程中不应添加氨水，否则会引进干扰。

(6)废气中三甲胺浓度低时，可增加采样体积；当废气中三甲胺浓度高时，可减少采样体积。

(7)由于样品前处理过程中，在顶空瓶中加入了氢氧化钠和盐类物质，建议在每批样品分

析序列最后加入纯水样品用于顶空及连接管路的清洗，避免顶空进样针及六通阀的堵塞。

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。本标准方法采用稀硫酸或稀盐酸作为吸收液，吸收环境空气、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。

三甲胺呈碱性，在通过酸性吸收液吸收的过程中，形成离子状态的胺。吸收液置于顶空瓶内，加碱液密封处理。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。气相色谱仪属于环境监测领域常用仪器设备，在有机物的检测方面应用较广。氢火焰离子化检测器性质稳定，维护及使用成本极低，是气相色谱技术中最为常用的检测器。氮磷检测器对于含氮化合物有选择性响应，灵敏度很高。建立方法的检出限完全能够满足环境空气、固定污染源无组织排放监控点空气和有组织排放废气中三甲胺检测需要。采用氮磷检测器建立的分析方法的检出限为 0.0007 mg/m^3 (0.000026 ppm)，测定下限为 0.0028 mg/m^3 (0.00011 ppm)。 0.000026 ppm 的方法检出限不仅低于 0.0009 ppm 国内研究给出三甲胺嗅阈值，而且低于日本 0.000032 ppm 三甲胺的嗅阈值。与此同时，研究采用的 CP-Volamine 色谱分离柱 6 种脂肪胺能够得到有效分离，为今后恶臭污染物相关排放标准与技术规范的制修订与实施工作提供技术支持。

采用空白吸收液样品加标和稀释标气吸收样品两种方式进行精密度验证实验，对于 FID 检测器，测定结果的相对标准偏差范围为 1.2%~6.2%；对于 NPD 检测器，测定结果的相对标准偏差范围为 3.4%~7.5%。采用空白加标和实际样品加标两种方式进和准确度验证实验，对于 FID 检测器，加标回收率范围为 91.1%~115%；对于 NPD 检测器，加标回收率范围为 91.2%~114%。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、山东宜维检测有限公司。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
张肇元	男	28	工程师	化学工程与工艺	6 年	天津市生态环境监测中心
赵志强	男	24	技术员	环境科学	1 年	
杜明月	女	30	工程师	无机化学	4 年	济南市环境监测中心站
李林	男	28	助理工程师	环境科学	5 年	潍坊市环境监测中心站
金荣荣	女	31	助理工程师	分析化学	5 年	
时杰	女	52	副高	化学教育	36 年	
郝欣欣	女	36	工程师	环境工程	12 年	
韩智峰	男	36	工程师	分析化学	9 年	山东省产品质量检验研究院
董淑杰	女	29	技术研发	有机化学	3 年	山东安特检测有限公司
张锐	男	32	质量负责人	无机化学	7 年	
董耀	男	23	助理工程师	化学	2 年	山东宜维检测有限公司

6.1.2 方法验证内容

按照 HJ 168-2010 的规定，组织了以上 6 家实验室进行方法验证。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：对于 FID 检测器，由于初步验证结果表明，0.01 mg/L 浓度点偏低，因此验证过程采用取三甲胺标准溶液浓度为 0.02 mg/L 的吸收液进行验证。对于空气样品取 10 ml 吸收液，采样体积为 20 L，折算后浓度为 0.010 mg/m³；对于废气样品取 50 ml 吸收液，采样体积为 20 L，折算后浓度为 0.050 mg/m³。对于 NPD 检测器，取三甲胺标准溶液浓度为 0.005 mg/L 的吸收液，对于空气样品取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min，采样体积为 20 L，折算后浓度为 2.5 μg/m³；对于废气样品取 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 12.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。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 $\text{MDL} = t(n-1, 0.99) \times S$ 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) 精密度的测定：1) 采用空白吸收液加标准溶液的方法测定。取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。对于 FID 检测器，配制三甲胺盐标准溶液浓度分别为 0.05 mg/L、0.20 mg/L 和 0.60 mg/L 的吸收液样品。0.05 mg/L 和 0.20 mg/L 两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；0.60 mg/L 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 0.025 mg/m^3 、0.10 mg/m^3 和 1.50 mg/m^3 ，对于 NPD 检测器，配制三甲胺标准溶液浓度分别为 0.02 mg/L、0.05 mg/L 和 0.60 mg/L 的吸收液样品。0.02 mg/L 和 0.05 mg/L 两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；0.60 mg/L 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 0.010 mg/m^3 、0.025 mg/m^3 和 1.50 mg/m^3 ，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) 各验证实验室在我站实验室内分别配制 0.054 mg/m^3 (10.2 ppm 的标气稀释 500 倍) 和 0.538 mg/m^3 (10.2 ppm 的标气稀释 50 倍) 的标准气体模拟污染源，采样方法按 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》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) 准确度的测定：取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度进行采样。对于 FID 检测器，标准溶液加入量分别为 0.50 μg 、2.00 μg 和 40.00 μg 。其中，0.50 μg 和 1.00 μg 两个浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；40.00 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 0.025 mg/m^3 、0.10 mg/m^3 和 2.00 mg/m^3 作为准确度测定的浓度。对于 NPD 检测器，标准溶液加入量分别为 0.20 μg 、1.00 μg 和 40.00 μg 。其中，0.20 μg 和 1.00 μg 两个浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；40.00 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 0.010 mg/m^3 、0.050 mg/m^3 和

2.00 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。

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

6.4.1 检出限和测定下限

采用 FID 检测器时，对于固定污染源有组织排放废气，当吸收液体积为 50 ml，采样体积为 20 L 时，方法检出限范围为 0.006 mg/m³~0.04 mg/m³，测定下限范围为 0.024 mg/m³~0.16 mg/m³，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.04 mg/m³ 和 0.16 mg/m³；对于环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气，当吸收液体积为 10 ml，采样体积为 20L 时，6 家实验室方法检出限范围为 0.002 mg/m³~0.004 mg/m³，测定下限范围为 0.008 mg/m³~0.016 mg/m³，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.004 mg/m³ 和 0.016 mg/m³。

采用 NPD 检测器时，对于固定污染源有组织排放废气，当吸收液体积为 50 ml，采样体积为 20 L 时，方法检出限范围为 0.002 mg/m³~0.006 mg/m³，测定下限范围为 0.008 mg/m³~0.024 mg/m³，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.006 mg/m³ 和 0.024 mg/m³；对于环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气，当吸收液体积为 10 ml，采样体积为 20L 时，6 家实验室方法检出限范围为 0.0004 mg/m³~0.0007 mg/m³，测定下限范围为 0.0016 mg/m³~0.0028 mg/m³，选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.0007 mg/m³ 和 0.0028 mg/m³。

6.4.2 精密度

采用空白吸收液样品加标准溶液的方法测定。当采用 FID 检测器时，6 家实验室分别对低浓度（0.025 mg/m³）、中等浓度（0.100 mg/m³）和高浓度（1.50 mg/m³）气体样品的实验

室内相对标准偏差分别为 2.9%~8.0%、1.1%~7.2%、1.3%~6.9%。实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、4.6%、5.1%；重复性限分别为 0.00040 mg/m³、0.014 mg/m³、0.13 mg/m³，再现性限分别为 0.0071mg/m³、0.019 mg/m³、0.26 mg/m³；当采用 NPD 检测器时，6 家实验室分别对低浓度（0.010 mg/m³）、中等浓度（0.025 mg/m³）和高浓度（1.50 mg/m³）气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~18%、2.0%~7.6%、1.2%~7.0%。实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、7.9%、5.4%；重复性限分别为 0.0030 mg/m³、0.0044 mg/m³、0.13 mg/m³，再现性限分别为 0.0035 mg/m³、0.0072 mg/m³、0.26 mg/m³。

采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定。6 家实验室分别对配制的 0.538mg/m³ 和 5.38 mg/m³ 两种浓度的标气样品进行了测试，当采用 FID 检测器时，实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~7.4%和 2.8%~7.3%。实验室间相对标准偏差分别为 3.5%和 4.2%；重复性限分别为 0.0069 mg/m³ 和 0.071 mg/m³，再现性限分别为 0.0079 mg/m³ 和 0.088 mg/m³；当采用 NPD 检测器时，实验室内相对标准偏差分别为 1.7%~11%和 2.2% ~8.8%。实验室间相对标准偏差分别为 7.3%和 5.9%；重复性限分别为 0.0093 mg/m³ 和 0.071 mg/m³，再现性限分别为 0.014 mg/m³ 和 0.12 mg/m³。

6.4.3 准确度

采用 FID 检测器时，6 家实验室对模拟污染源废气样品和空气样品各 3 组共 108 样品分别加标 0.025 mg/m³、0.100 mg/m³、2.00 mg/m³，经采样、样品处理和分析过程，三甲胺的加标回收率范围分别为：104%~108%、96.3%~112%和 97.6%~109%；加标回收率最终值分别为 106%±1.5%、105%±5.0%和 109%±3.6%。。

采用 NPD 检测器时，6 家实验室对模拟污染源废气样品和空气样品各 3 组共 108 样品分别加标 0.010 mg/m³、0.050 mg/m³、2.00 mg/m³，经采样、样品处理和分析过程，三甲胺的加标回收率范围分别为：105%~117%、105%~111%和 95.4%~108%；加标回收率最终值分别为 109%±4.0%、108%±5.1%和 104%±4.2%。

方法的检出限、重复性限和再现性限均满足国家标准制定相关质量控制要求。方法各项特性指标达到预期要求。

《方法验证报告》见附件。

7 与《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子气相色谱法》的性能比较

《环境空气和废气 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》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 离子色谱法》的差异

序号	内 容		《环境空气和废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》	《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》
1	适用范围		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	固定污染源有组织排放废气
2	方法原理		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。	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。
3	方法 检出 限	废气样品	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 。	方法检出限为 0.03 mg/m ³ ，测定下限为 0.12 mg/m ³ 。
		空气样品	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		0.06 mol/L 硫酸吸收液或 0.12 mol/L 盐酸吸收液	0.03 mol/L 硫酸吸收液或 0.06 mol/L 盐酸吸收液
5	样品前处理方式		加盐和碱液处理后上顶空装置	过滤后直接测定
6	分析仪器		离子色谱/氢火焰离子化检测器/氮磷检测器	离子色谱/电导检测器

总体而言，虽然《环境空气和废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法》方法样品处理过程中需加入盐及碱液，并且需要配置顶空装置；但该方法灵敏度较高，尤其是采用氮磷检测器时，方法检出限和测定下限显著低于《固定污染源废气 三甲胺的测定 离子色谱法》。

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, 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, 研究建立了为“固定污染源废气 三甲胺的测定 顶空/气相色谱法”的标准方法。考虑到我国气体样品监测分析方法的命名方式, 将本标准方法的名称定为“固定污染源废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法”。根据征求意见稿技术审查会的审议意见, 适用范围调整为适用于环境空气、固定污染源无组织排放监控点空气和有组织排放废气中三甲胺的测定, 故将本标准方法的名称修改为“环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法”

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]翟增秀, 王亘, 耿静, 等. 40种典型恶臭物质嗅阈值测定[J].安全与环境学报, 2015, 15(6):348-351;
- [3]江苏省环境监测中心. 突发性污染事故中危险品档案库[M];
- [4]EPA: Trimethylamine Acute exposure guideline levels(AEGLs) Technical Support Document[M];
- [5]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;
- [6]段长强. 现代化学试剂手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1988:661~ 662;
- [7]GB 5009.179-2016《食品中三甲胺的测定》编制说明[M];
- [8]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;
- [9]NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards -Trimethylamine [S];
- [10]OSHA. Appendix G: 1989 Air Contaminants Update Project - Exposure Limits NOT in Effect-Trimethylamine [S];
- [11]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;
- [12]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];
- [13]GB14554-93《恶臭污染物排放标准》[S];
- [14]GB/T18773-2008《医疗废物焚烧环境卫生标准》[S];

- [15] DB 12/-059-95 《恶臭污染物排放标准》 [S];
- [16] DB31/1025-2016 《恶臭（异味）污染物排放标准》 [S];
- [17] Ministry of the Environment, Government of Japan. Offensive Odor Control Law[S];
- [18] Sang Jin Park. The Regulation and Measurement of Odor in Korea[S];
- [19] Ministry of the Environment, Government of Japan. Offensive Odor Control Law[S];
- [20] California Air Resources Board. Rules and Regulations .2001 [S];
- [21] Mahin, T.D. Comparison of Different Approaches Used to Regulate Odors Around the World, Water Science and Technology[J]. 2001, 44(9): 87-102;
- [22] 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];
- [23] Jaap de Zeeuw. Developments in stationary phase technology for gas chromatography, Trends in Analytical Chemistry[J]. 2002, 21(9+10): 594-607;
- [24] OSHA. Method 2060. Sampling and Analytical Methods: Triethylamine Trimethylamine [S];
- [25]GB/T 14676-93 《空气质量三甲胺的测定气相色谱法》 [S];
- [26] GBZ/T 160.69-2004. 《作场所空气中有毒物质测定脂肪族胺类化合物》 [S];
- [27]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];
- [28]GB 5009.179-2016 《食品中三甲胺的测定》 [S];
- [29] Yeh-Chung Chien, Shi-Nian Uang, Ching-Tang Kuo, et al. Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase micro-extraction and gas chromatography-flame ionization detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, (419):73-79;
- [30]冯忆,顾海东,周振梅.环境中三甲胺的气相色谱测定[J].环境监测管理与技术, 1999,11(2):28-29;
- [31] Ki-Hyun Kim, Donghoh Kim. A combination of Tedlar bag sampling and solid-phase microextraction for the analysis of trimethylamine in air: Relationship between concentration level and sample size[J]2009,(91):16-20;
- [32]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;
- [33] 谢英谟, 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;

- [34]Yong-Hyun Kim, Ki-Hyun Kim. An accurate and reliable analysis of trimethylamine using thermal desorption and gas chromatography–time of flight mass spectrometry [J]Analytica Chimica Acta, 2013 (780) 46-54;
- [35] C. Chafer-Pericas, P. Campins-Falco , R. Herraéz-Hernandez. Comparative study of the determination of trimethylamine in water and air by combining liquid chromatography and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization [J] Talanta, 2006: (69) 716–723;
- [36] 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;
- [37] Carry Hermans, Adrie C.A. Jonkers, Pieter K. de Bokx. Determination of Amines in the Presence Ammonia by Ion Chromatography-Mass Spectrometry [J] Journal of Chromatographic Science, 2010, 48:544-548;
- [38] 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;
- [39] In-Hyoung Chang, Chong-Geun Lee, Dong Soo Lee. Development of an Automated Method for Simultaneous Determination of Low Molecular Weight Aliphatic Amines and Ammonia in Ambient Air by Diffusion Scrubber Coupled to Ion Chromatography [J] Anal. Chem. 2003, 75:6141-6146;
- [40] Mehmet Akyuz. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry [J] Atmospheric Environment, 2008: (42) 3809- 3819;
- [41] HJ168-2010 《环境监测分析方法标准制订技术导则》 [S];
- [42] 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：环境空气和废气 三甲胺的测定
溶液吸收-顶空/气相色谱法

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、山东宜维检测有限公司

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：李红莉 研究员 张凤菊 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 HJ168 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-山东宜维检测有限公司。对《环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》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
张肇元	男	28	工程师	化学工程与工艺	6 年	天津市生态环境监测中心
赵志强	男	24	技术员	环境科学	1 年	
杜明月	女	30	工程师	无机化学	4 年	济南市环境监测中心站
李林	男	28	助理工程师	环境科学	5 年	潍坊市环境监测中心站
金荣荣	女	31	助理工程师	分析化学	5 年	
时杰	女	52	副高	化学教育	36 年	
郝欣欣	女	36	工程师	环境工程	12 年	
韩智峰	男	36	工程师	分析化学	9 年	山东省产品质量检验研究院
董淑杰	女	29	技术研发	有机化学	3 年	山东安特检测有限公司
张锐	男	32	质量负责人	无机化学	7 年	
董耀	男	23	助理工程师	化学	2 年	山东宜维检测有限公司

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
气相色谱仪(FID)	Agilent 7890A	CIV11421029	优良	天津市生态环境监测中心
顶空进样器	DANI Master SHS	50161101	优良	
气相色谱仪(NPD)	Agilent 6890N	US10234015	优良	
顶空进样器	PerkinElmer HS-40	HST40S1411141	优良	
智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H02237936	良好	
气相色谱仪(FID)	Agilent7890B	CN14363015	良好	济南市环境监测中心站
气相色谱仪(NPD)	Agilent7890B	CN14363015	良好	
顶空进样器	TruboMatrix40 Trap	HST40S1408014	良好	
大气采样器	崂应 2020 型	J03269730	良好	
气相色谱仪(FID)	Agilent 7890A	US10831005	良好	潍坊市环境监测中心站
气相色谱仪(NPD)	Agilent 7890A	US10831038	良好	
顶空进样器	Agilent 7697A	CN16020004	良好	
大气采样器	崂应 3072 型	H02180534	良好	
气相色谱仪(FID)	Agilent 7890A	CN11291100	良好	山东省产品质量检验研究院
气相色谱仪(NPD)	Agilent 7890A	CN11291192	良好	
顶空进样器	TruboMatrix40 Trap	TH40L1001261	良好	
大气采样器	KC-6D	1212305	良好	
气相色谱仪(FID)	Agilent 7890A	CN160701007	良好	山东安特检测有限公司
气相色谱仪(NPD)	Agilent 7890A	CN160701007	良好	
顶空进样器	Agilent 7694E	IT81208002	良好	
大气采样器	崂应 3072 型	H02213360	良好	
气相色谱仪(FID)	PerkinElmer Clarus 580	680S17041808	良好	山东宜维检测有限公司
气相色谱仪(NPD)	PerkinElmer Clarus 580	680S17041808	良好	
顶空进样器	TruboMatrix40 Trap	HST40S1308123	良好	
大气采样器	崂应 3072 型	H02132158	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
盐酸	天津风船化学试剂科技有限公司 500 ml	MOS 级	天津市生态环境监测中心
氯化钠	天津凯通化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
氨水	天津凯通化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	
氢氧化钠	天津风船化学试剂科技有限公司 500 g	优级纯	
硫酸钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	济南市环境监测中心站
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
氨水	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
盐酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	潍坊市环境监测中心站
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
硫酸钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
氨水	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	山东省产品质量检验研究院
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
氨水	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
盐酸	北京化工厂 500 ml	优级纯	山东安特检测有限公司
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
硫酸钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
氨水	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	山东宜维检测有限公司
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	

硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	
氨水	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	分析纯	
氯化钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	分析纯	

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 FID 和 NPD 检测器，分别采用 0.02 mg/L 和 0.005 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

平行样品编号		FID		NPD	
		废气样品	空气样品	废气样品	空气样品
测定结果 (mg/m ³)	1	0.053	0.011	0.0139	0.0028
	2	0.045	0.009	0.0139	0.0028
	3	0.047	0.009	0.0136	0.0027
	4	0.054	0.011	0.0114	0.0023
	5	0.049	0.010	0.0120	0.0024
	6	0.051	0.010	0.0128	0.0026
	7	0.051	0.010	0.0136	0.0027
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.050	0.010	0.0130	0.00261
标准偏差 S_i		0.0033	0.00065	0.00099	0.00020
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³)		0.01	0.002	0.003	0.0006
测定下限 (mg/m ³)		0.04	0.008	0.012	0.0024

注：FID 曲线方程 $Y=110.56X+0.182$ ， $r=0.9998$

NPD 曲线方程 $Y=1254.76X-0.304$ ， $r=0.9999$

表1-5 实验室2方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		FID		NPD	
		废气样品	空气样品	废气样品	空气样品
测定结果 (mg/m ³)	1	0.0477	0.0112	0.0106	0.00214
	2	0.0505	0.0096	0.0107	0.00265

	3	0.0509	0.0107	0.0107	0.00214
	4	0.0477	0.0096	0.0106	0.00213
	5	0.0504	0.0102	0.0108	0.00215
	6	0.0529	0.0097	0.0133	0.00212
	7	0.0560	0.0107	0.0107	0.00214
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0509	0.0102	0.0111	0.0022
标准偏差 S_i		0.0029	0.00064	0.00099	0.00019
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³)		0.010	0.003	0.003	0.0006
测定下限 (mg/m ³)		0.040	0.012	0.012	0.0024

注：FID 曲线方程 $Y=6.832 \times 10^4 X - 81.8$, $r=0.9997$

NPD 曲线方程 $Y=2.717 \times 10^6 X - 102.2$, $r=0.9999$

表1-6 实验室3方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	FID		NPD		
	废气样品	空气样品	废气样品	空气样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.046	0.0091	0.010	0.0020
	2	0.053	0.0106	0.011	0.0020
	3	0.047	0.0094	0.013	0.0025
	4	0.041	0.0082	0.010	0.0020
	5	0.045	0.0090	0.010	0.0022
	6	0.052	0.0089	0.009	0.0018
	7	0.046	0.0092	0.007	0.0020
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.047	0.0092	0.013	0.0021
标准偏差 S_i		0.0042	0.0007	0.002	0.0002
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³)		0.02	0.003	0.006	0.0007
测定下限 (mg/m ³)		0.08	0.012	0.024	0.0028

注：FID 曲线方程 $Y=94.904X+0.737$, $r=0.9994$

NPD 曲线方程 $Y=1.619 \times 10^8 X + 1.478 \times 10^5$, $r=0.9998$

表1-7 实验室4方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		FID		NPD	
		废气样品	空气样品	废气样品	空气样品
测定结果 (mg/m ³)	1	0.0483	0.0102	0.0135	0.0022
	2	0.0615	0.0119	0.0108	0.0022
	3	0.0459	0.0097	0.0107	0.0027
	4	0.0511	0.0091	0.0107	0.0022
	5	0.0483	0.0113	0.0108	0.0022
	6	0.0594	0.0103	0.0108	0.0021
	7	0.0541	0.0097	0.0107	0.0021
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0527	0.00103	0.0111	0.0022
标准偏差 S _i		0.0059	0.00010	0.0010	0.0002
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³)		0.02	0.003	0.0031	0.0006
测定下限 (mg/m ³)		0.08	0.012	0.0124	0.0024

注：FID 曲线方程 $Y=6.104 \times 10^4 X - 250$, $r=0.9990$

NPD 曲线方程 $Y=2.799 \times 10^6 X + 6052$, $r=0.9999$

表1-8 实验室5方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		FID		NPD	
		废气样品	空气样品	废气样品	空气样品
测定结果 (mg/m ³)	1	0.059	0.012	0.0146	0.0034
	2	0.060	0.013	0.0157	0.0030
	3	0.058	0.012	0.0155	0.0032
	4	0.057	0.012	0.0141	0.0033
	5	0.0580	0.011	0.0144	0.0032
	6	0.0554	0.012	0.0149	0.0032
	7	0.0548	0.011	0.0149	0.0033
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.057	0.012	0.015	0.003
标准偏差 S _i		0.002	0.0005	0.00058	0.00013

t 值	3.143			
检出限 (mg/m ³)	0.0059	0.0017	0.0018	0.0004
测定下限 (mg/m ³)	0.0235	0.0070	0.0072	0.0016

注：FID 曲线方程 $y=25.37x-0.0617$, $r=0.998$

NPD 曲线方程 $y=867.45x-1.781$, $r=0.999$

表1-9 实验室6方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		FID		NPD	
		废气样品	空气样品	废气样品	空气样品
测定结果 (mg/m ³)	1	0.0511	0.0118	0.01235	0.00242
	2	0.0456	0.0097	0.01130	0.00226
	3	0.0589	0.0102	0.01213	0.00215
	4	0.0561	0.0096	0.01076	0.00215
	5	0.0510	0.0102	0.01157	0.00242
	6	0.0592	0.0118	0.01347	0.00253
	7	0.0566	0.0097	0.01269	0.00214
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		0.0541	0.0104	0.01204	0.00229
标准偏差 S_i		0.0050	0.00099	0.00091	0.00016
t 值		3.143			
检出限 (mg/m ³)		0.016	0.004	0.003	0.0005
测定下限 (mg/m ³)		0.064	0.016	0.012	0.0020

注：FID 曲线方程 $Y=5.6722 \times 10^4 X - 125.81$, $r=0.9998$

NPD 曲线方程 $Y=6.8532 \times 10^5 X + 1763.93$, $r=0.9989$

1.3 方法精密度测试原始数据

1.3.1 采用吸收液样品加标准溶液的方法测定。取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度（包括一个在测定下限附近的浓度）。对于 FID 检测器，配制三甲胺盐标准溶液浓度分别为 0.05 mg/L、0.20 mg/L 和 0.60 mg/L 的吸收液样品。0.05 mg/L 和 0.20 mg/L 两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；0.60 mg/L 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 0.025 mg/m³、0.100 mg/m³ 和 1.50 mg/m³，对于 NPD 检测器，配制三甲胺盐标准溶液浓度分别为 0.02 mg/L、0.05 mg/L

和 0.60 mg/L 的吸收液样品。0.02 mg/L 和 0.05 mg/L 两个浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；0.60 mg/L 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 0.010 mg/m³、0.025 mg/m³ 和 1.50 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 1-21。

表1-10 实验室1 FID检测器精密度测试一

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 0.025 mg/m ³	1	0.029	0.029	0.0010	3.7
	2	0.028			
	3	0.029			
	4	0.027			
	5	0.028			
	6	0.029			
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	0.113	0.108	0.007	6.0
	2	0.108			
	3	0.116			
	4	0.098			
	5	0.105			
	6	0.104			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.72	1.70	0.117	6.9
	2	1.77			
	3	1.77			
	4	1.57			
	5	1.53			
	6	1.81			

表1-11 实验室2 FID检测器精密度测试一

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 0.025 mg/m ³	1	0.027	0.028	0.0010	3.6
	2	0.028			
	3	0.028			
	4	0.026			
	5	0.028			
	6	0.029			
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	0.107	0.107	0.0012	1.1
	2	0.108			
	3	0.107			
	4	0.106			
	5	0.108			
	6	0.105			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.63	1.60	0.021	1.3
	2	1.61			
	3	1.61			
	4	1.57			
	5	1.59			
	6	1.61			

表1-12 实验室3 FID检测器精密度测试一

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 0.025 mg/m ³	1	0.021	0.0242	0.0019	8.0
	2	0.025			
	3	0.023			
	4	0.024			

	5	0.026			
	6	0.026			
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	0.111	0.102	0.0053	5.2
	2	0.102			
	3	0.102			
	4	0.096			
	5	0.105			
	6	0.098			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.46	1.547	0.049	3.2
	2	1.56			
	3	1.58			
	4	1.59			
	5	1.52			
	6	1.57			

表1-13 实验室4 FID检测器精密度测试一

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 0.025 mg/m ³	1	0.024	0.026	0.0016	6.3
	2	0.025			
	3	0.027			
	4	0.028			
	5	0.024			
	6	0.025			
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	0.095	0.099	0.0044	4.4
	2	0.098			
	3	0.106			
	4	0.097			
	5	0.103			

	6	0.096			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.579	1.521	0.039	2.6
	2	1.537			
	3	1.496			
	4	1.463			
	5	1.523			
	6	1.530			

表1-14 实验室5 FID检测器精密度测试一

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 0.025 mg/m ³	1	0.029	0.028	0.0008	2.93
	2	0.027			
	3	0.028			
	4	0.026			
	5	0.027			
	6	0.028			
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	0.111	0.110	0.0016	1.4
	2	0.110			
	3	0.109			
	4	0.107			
	5	0.111			
	6	0.111			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.653	1.69	0.046	2.7
	2	1.722			
	3	1.701			
	4	1.748			
	5	1.625			
	6	1.669			

表1-15 实验室6 FID检测器精密度测试一

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 0.025 mg/m ³	1	0.021	0.024	0.0019	8.0
	2	0.024			
	3	0.026			
	4	0.023			
	5	0.025			
	6	0.022			
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	0.0972	0.099	0.0071	7.2
	2	0.108			
	3	0.104			
	4	0.0891			
	5	0.0936			
	6	0.103			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.49	1.52	0.078	5.2
	2	1.61			
	3	1.52			
	4	1.39			
	5	1.59			
	6	1.52			

表1-16 实验室1 NPD检测器精密度测试一

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 0.010 mg/m ³	1	0.011	0.011	0.0007	6.5
	2	0.011			
	3	0.012			
	4	0.010			

	5	0.011			
	6	0.011			
浓度水平二 0.025 mg/m ³	1	0.026	0.026	0.0020	7.6
	2	0.022			
	3	0.027			
	4	0.026			
	5	0.026			
	6	0.028			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.56	1.55	0.092	6.0
	2	1.36			
	3	1.60			
	4	1.61			
	5	1.57			
	6	1.57			

表1-17 实验室2 NPD检测器精密度测试一

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 0.010 mg/m ³	1	0.011	0.010	0.00076	7.6
	2	0.010			
	3	0.0095			
	4	0.012			
	5	0.011			
	6	0.0096			
浓度水平二 0.025 mg/m ³	1	0.027	0.028	0.0011	3.9
	2	0.028			
	3	0.028			
	4	0.026			
	5	0.028			

	6	0.029			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.35	1.38	0.049	3.6
	2	1.39			
	3	1.39			
	4	1.30			
	5	1.41			
	6	1.44			

表1-18 实验室3 NPD检测器精密度测试一

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 0.010 mg/m ³	1	0.0101	0.0104	0.00044	4.2
	2	0.0108			
	3	0.0101			
	4	0.0107			
	5	0.0097			
	6	0.0107			
浓度水平二 0.025 mg/m ³	1	0.0259	0.0267	0.0016	6.0
	2	0.0246			
	3	0.0253			
	4	0.0284			
	5	0.0279			
	6	0.0281			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.44	1.484	0.104	7.0
	2	1.45			
	3	1.45			
	4	1.70			
	5	1.44			
	6	1.43			

表1-19 实验室4 NPD检测器精密度测试一

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 0.010 mg/m ³	1	0.010	0.011	0.00082	7.5
	2	0.011			
	3	0.010			
	4	0.012			
	5	0.010			
	6	0.011			
浓度水平二 0.025 mg/m ³	1	0.024	0.026	0.0014	5.3
	2	0.027			
	3	0.024			
	4	0.027			
	5	0.025			
	6	0.026			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.513	1.511	0.018	1.2
	2	1.520			
	3	1.536			
	4	1.487			
	5	1.514			
	6	1.493			

表1-20 实验室5 NPD检测器精密度测试一

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 0.010 mg/m ³	1	0.007	0.009	0.002	18.2
	2	0.010			
	3	0.009			
	4	0.010			

	5	0.010			
	6	0.007			
浓度水平二 0.025 mg/m ³	1	0.025	0.025	0.001	2.0
	2	0.026			
	3	0.025			
	4	0.025			
	5	0.026			
	6	0.025			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.596	1.62	0.022	1.3
	2	1.625			
	3	1.597			
	4	1.654			
	5	1.623			
	6	1.627			

表1-21 实验室6 NPD检测器精密度测试一

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 0.010 mg/m ³	1	0.011	0.011	0.0012	11
	2	0.013			
	3	0.012			
	4	0.010			
	5	0.010			
	6	0.010			
浓度水平二 0.025 mg/m ³	1	0.030	0.031	0.002	7.3
	2	0.032			
	3	0.029			
	4	0.034			
	5	0.029			

	6	0.029			
浓度水平三 1.50 mg/m ³	1	1.55	1.546	0.043	2.8
	2	1.56			
	3	1.51			
	4	1.51			
	5	1.52			
	6	1.62			

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 0.054 mg/m³ 和 0.538 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 1-22~表 1-33。

表1-22 实验室1 FID检测器精密度测试二

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 0.054 mg/m ³	1	0.049	0.050	0.0020	4.5
	2	0.053			
	3	0.052			
	4	0.049			
	5	0.047			
	6	0.049			
浓度水平二 0.538 mg/m ³	1	0.542	0.503	0.034	6.8
	2	0.480			
	3	0.447			
	4	0.519			
	5	0.525			
	6	0.503			

表1-23 实验室2 FID检测器精密度测试二

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 0.054 mg/m ³	1	0.051	0.050	0.0012	2.4
	2	0.049			
	3	0.048			
	4	0.051			
	5	0.049			
	6	0.050			
浓度水平二 0.538 mg/m ³	1	0.492	0.500	0.016	3.3
	2	0.521			
	3	0.488			
	4	0.509			
	5	0.479			
	6	0.513			

表1-24 实验室3 FID检测器精密度测试二

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 0.054 mg/m ³	1	0.049	0.0512	0.0038	7.4
	2	0.056			
	3	0.048			
	4	0.047			
	5	0.055			
	6	0.051			
浓度水平二 0.538 mg/m ³	1	0.549	0.514	0.038	7.3
	2	0.499			
	3	0.521			
	4	0.553			

	5	0.512			
	6	0.450			

表1-25 实验室4 FID检测器精密度测试二

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 0.054 mg/m ³	1	0.049	0.053	0.0034	6.48
	2	0.052			
	3	0.049			
	4	0.054			
	5	0.056			
	6	0.057			
浓度水平二 0.538 mg/m ³	1	0.545	0.526	0.019	3.56
	2	0.507			
	3	0.522			
	4	0.550			
	5	0.505			
	6	0.527			

表1-26 实验室5 FID检测器精密度测试二

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 0.054 mg/m ³	1	0.053	0.052	0.0007	1.39
	2	0.052			
	3	0.053			
	4	0.052			
	5	0.052			
	6	0.052			
浓度水平二	1	0.525	0.551	0.015	2.76

0.538 mg/m ³	2	0.562			
	3	0.540			
	4	0.553			
	5	0.560			
	6	0.564			

表1-27 实验室6 FID检测器精密度测试二

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 0.054 mg/m ³	1	0.049	0.048	0.0020	4.3
	2	0.049			
	3	0.047			
	4	0.049			
	5	0.045			
	6	0.046			
浓度水平二 0.538 mg/m ³	1	0.516	0.494	0.0196	4.0
	2	0.501			
	3	0.514			
	4	0.488			
	5	0.470			
	6	0.474			

表1-28 实验室1 NPD检测器精密度测试二

测试结果		样品体积浓度 (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 0.054 mg/m ³	1	0.049	0.050	0.0010	1.7
	2	0.051			
	3	0.051			
	4	0.049			

	5	0.049			
	6	0.049			
浓度水平 二 0.538 mg/m ³	1	0.491	0.510	0.014	2.8
	2	0.491			
	3	0.506			
	4	0.517			
	5	0.501			
	6	0.525			

表1-29 实验室2 NPD检测器精密度测试二

测试结果		样品体积浓度 (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 0.054 mg/m ³	1	0.056	0.052	0.0021	4.0
	2	0.054			
	3	0.051			
	4	0.055			
	5	0.053			
	6	0.054			
浓度水平 二 0.538 mg/m ³	1	0.502	0.503	0.017	3.3
	2	0.531			
	3	0.507			
	4	0.481			
	5	0.493			
	6	0.506			

表1-30 实验室3 NPD检测器精密度测试二

测试结果		样品体积浓度 (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	1	0.053	0.052	0.0028	5.5

一 0.054 mg/m ³	2	0.056			
	3	0.052			
	4	0.051			
	5	0.050			
	6	0.048			
浓度水平 二 0.538 mg/m ³	1	0.527	0.509	0.045	8.8
	2	0.566			
	3	0.480			
	4	0.464			
	5	0.550			
	6	0.464			

表1-31 实验室4 NPD检测器精密度测试二

测试结果		样品体积浓度 (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 0.054 mg/m ³	1	0.051	0.051	0.0024	4.6
	2	0.048			
	3	0.050			
	4	0.054			
	5	0.052			
	6	0.048			
浓度水平 二 0.538 mg/m ³	1	0.544	0.523	0.014	2.6
	2	0.532			
	3	0.521			
	4	0.505			
	5	0.514			
	6	0.524			

表1-32 实验室5 NPD检测器精密度测试二

测试结果		样品体积浓度 (mg/m^3)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg}/\text{m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg}/\text{m}^3)$	相对标准偏差 $\text{RSD}_i(\%)$
浓度水平 一 0.054 mg/m^3	1	0.059	0.057	0.0016	2.8
	2	0.055			
	3	0.056			
	4	0.057			
	5	0.058			
	6	0.059			
浓度水平 二 0.538 mg/m^3	1	0.576	0.585	0.013	2.2
	2	0.578			
	3	0.603			
	4	0.591			
	5	0.592			
	6	0.568			

表1-33 实验室6 NPD检测器精密度测试二

测试结果		样品体积浓度 (mg/m^3)	平均值 $\bar{x}_i(\text{mg}/\text{m}^3)$	标准偏差 $S_i(\text{mg}/\text{m}^3)$	相对标准偏差 $\text{RSD}_i(\%)$
浓度水平 一 0.054 mg/m^3	1	0.051	0.060	0.0067	11.2
	2	0.055			
	3	0.069			
	4	0.061			
	5	0.067			
	6	0.060			
浓度水平 二 0.538 mg/m^3	1	0.496	0.511	0.032	6.2
	2	0.502			
	3	0.546			
	4	0.519			

	5	0.540			
	6	0.461			

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。对于 FID 检测器，标准溶液加入量分别为 0.50 μg 、2.00 μg 和 40.00 μg 。其中，0.50 μg 和 1.00 μg 两个浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；40.00 μg 浓度点取 50ml 吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min，采样体积为 20L。折算出样品浓度分别为 0.025 mg/m^3 、0.100 mg/m^3 和 2.00 mg/m^3 作为准确度测定的浓度水平。对于 NPD 检测器，标准溶液加入量分别为 0.20 μg 、1.00 μg 和 40.00 μg 。其中，0.20 μg 和 1.00 μg 两个浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；40.00 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 0.010 mg/m^3 、0.050 mg/m^3 和 2.00 mg/m^3 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 1-34~表 1-45。

表 1-34 实验室 1 FID 检测器准确度测试数据

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 0.025 mg/m^3	1	ND	0.50	0.0258	0.475	0.0262	96.7
	2	ND		0.0299	0.550		
	3	ND		0.0244	0.450		
	4	ND		0.0285	0.525		
	5	ND		0.0258	0.475		
	6	ND		0.0230	0.425		
浓度水平二 0.100 mg/m^3	1	ND	2.00	0.110	2.03	0.110	101
	2	ND		0.115	2.13		
	3	ND		0.102	1.88		
	4	ND		0.103	1.90		
	5	ND		0.116	2.15		
	6	ND		0.112	2.08		
浓度水平三	1	ND	40.00	2.09	38.8	2.128	97.0

2.00 mg/m ³	2	ND		2.16	40.0		
	3	ND		2.18	38.3		
	4	ND		1.99	35.0		
	5	ND		1.96	36.3		
	6	ND		2.39	44.3		

表1-35 实验室2 FID检测器准确度测试数据

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 0.025 mg/m ³	1	ND	0.50	0.027	0.51	0.0265	99.0
	2	ND		0.027	0.50		
	3	ND		0.028	0.52		
	4	ND		0.026	0.49		
	5	ND		0.025	0.47		
	6	ND		0.026	0.48		
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	ND	2.00	0.107	2.0	0.110	103
	2	ND		0.106	2.0		
	3	ND		0.107	2.0		
	4	ND		0.112	2.1		
	5	ND		0.113	2.1		
	6	ND		0.114	2.1		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.09	39.0	2.100	97.9
	2	ND		2.17	40.5		
	3	ND		2.03	38.0		
	4	ND		2.25	42.0		
	5	ND		2.01	37.5		
	6	ND		2.05	38.0		

表1-36 实验室3 FID检测器准确度测试数据

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 0.025 mg/m ³	1	ND	0.50	0.0257	0.48	0.0270	100
	2	ND		0.0302	0.56		
	3	ND		0.0249	0.47		
	4	ND		0.0281	0.52		
	5	ND		0.0280	0.52		
	6	ND		0.0249	0.46		
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	ND	2.00	0.110	2.04	0.108	99.7
	2	ND		0.105	1.94		
	3	ND		0.112	2.08		
	4	ND		0.111	2.06		
	5	ND		0.101	1.87		
	6	ND		0.106	1.97		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.190	40.8	2.131	99.5
	2	ND		2.165	40.4		
	3	ND		1.976	36.6		
	4	ND		2.204	41.2		
	5	ND		2.007	37.7		
	6	ND		2.244	42.0		

表1-37 实验室4 FID检测器准确度测试数据

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 0.025 mg/m ³	1	ND	0.50	0.028	0.52	0.0260	97.3
	2	ND		0.025	0.47		
	3	ND		0.026	0.48		

	4	ND		0.024	0.45		
	5	ND		0.028	0.53		
	6	ND		0.025	0.47		
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	ND	2.00	0.111	2.07	0.108	100
	2	ND		0.099	1.86		
	3	ND		0.103	1.92		
	4	ND		0.118	2.17		
	5	ND		0.102	1.89		
	6	ND		0.114	2.13		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.086	39.05	2.099	97.5
	2	ND		2.271	41.8		
	3	ND		2.034	37.6		
	4	ND		1.980	37.15		
	5	ND		2.208	40.85		
	6	ND		2.016	37.55		

表1-38 实验室5 FID检测器准确度测试数据

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 0.025 mg/m ³	1	ND	0.50	0.027	0.51	0.027	100
	2	ND		0.026	0.48		
	3	ND		0.029	0.53		
	4	ND		0.030	0.55		
	5	ND		0.025	0.47		
	6	ND		0.025	0.46		
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	ND	2.00	0.115	2.10	0.113	105
	2	ND		0.109	2.03		
	3	ND		0.118	2.19		
	4	ND		0.108	2.01		

	5	ND		0.118	2.20		
	6	ND		0.111	2.06		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.203	40.95	2.182	102
	2	ND		2.207	41.10		
	3	ND		2.162	40.20		
	4	ND		2.171	40.35		
	5	ND		2.180	40.60		
	6	ND		2.168	40.30		

表1-39 实验室6 FID检测器准确度测试数据

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 0.025 mg/m ³	1	ND	0.50	0.026	0.026	98.7
	2	ND		0.027		
	3	ND		0.026		
	4	ND		0.027		
	5	ND		0.026		
	6	ND		0.026		
浓度水平二 0.100 mg/m ³	1	ND	2.00	0.092	0.096	97.3
	2	ND		0.096		
	3	ND		0.1		
	4	ND		0.094		
	5	ND		0.105		
	6	ND		0.091		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	1.865	1.953	98.4
	2	ND		2.093		
	3	ND		2.012		
	4	ND		2.011		
	5	ND		1.851		

	6	ND		1.885	40.8		
--	---	----	--	-------	------	--	--

表1-40 实验室1 NPD检测器准确度测试数据

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 0.010 mg/m ³	1	ND	0.20	0.012	0.24	0.011	107
	2	ND		0.011	0.22		
	3	ND		0.010	0.20		
	4	ND		0.010	0.20		
	5	ND		0.011	0.22		
	6	ND		0.010	0.20		
浓度水平二 0.050 mg/m ³	1	ND	1.00	0.055	1.07	0.055	108
	2	ND		0.055	1.08		
	3	ND		0.055	1.07		
	4	ND		0.056	1.10		
	5	ND		0.057	1.13		
	6	ND		0.054	1.05		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.04	40.0	2.128	102
	2	ND		2.04	40.0		
	3	ND		2.32	43.2		
	4	ND		2.28	42.4		
	5	ND		2.07	40.4		
	6	ND		2.02	39.6		

表1-41 实验室2 NPD检测器准确度测试数据

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	1	ND	0.20	0.0096	0.18	0.011	100

0.010 mg/m ³	2	ND		0.012	0.22		
	3	ND		0.012	0.23		
	4	ND		0.0091	0.17		
	5	ND		0.011	0.21		
	6	ND		0.010	0.19		
浓度水平二 0.050 mg/m ³	1	ND	1.00	0.051	0.97	0.054	101
	2	ND		0.049	0.92		
	3	ND		0.057	1.07		
	4	ND		0.055	1.03		
	5	ND		0.056	1.05		
	6	ND		0.053	0.99		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.14	40.2	2.10	98.8
	2	ND		2.18	40.7		
	3	ND		2.08	39.1		
	4	ND		2.11	39.8		
	5	ND		2.08	39.2		
	6	ND		2.03	38.0		

表1-42 实验室3 NPD检测器准确度测试数据

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 0.010 mg/m ³	1	ND	0.20	0.010	0.011	99.2	
	2	ND		0.010			0.19
	3	ND		0.011			0.20
	4	ND		0.011			0.20
	5	ND		0.011			0.21
	6	ND		0.011			0.20
浓度水平二 0.050	1	ND	1.00	0.052	0.053	99.0	
	2	ND		0.050			0.92

mg/m ³	3	ND		0.056	1.05		
	4	ND		0.052	0.97		
	5	ND		0.052	0.96		
	6	ND		0.057	1.06		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	1.98	36.6	2.10	97.7
	2	ND		1.94	36.1		
	3	ND		2.12	39.5		
	4	ND		2.27	42.0		
	5	ND		2.11	39.0		
	6	ND		2.21	41.2		

表1-43 实验室4 NPD检测器准确度测试数据

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 0.010 mg/m ³	1	ND	0.20	0.011	0.21	0.011	102
	2	ND		0.010	0.19		
	3	ND		0.010	0.18		
	4	ND		0.011	0.20		
	5	ND		0.012	0.22		
	6	ND		0.012	0.22		
浓度水平二 0.050 mg/m ³	1	ND	1.00	0.051	0.96	0.052	97.2
	2	ND		0.048	0.90		
	3	ND		0.059	1.09		
	4	ND		0.057	1.04		
	5	ND		0.050	0.94		
	6	ND		0.049	0.90		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.095	39.0	2.148	99.6
	2	ND		1.997	37.4		
	3	ND		2.251	41.7		

	4	ND		2.218	41.1		
	5	ND		2.280	42.0		
	6	ND		2.047	37.8		

表1-44 实验室5 NPD检测器准确度测试数据

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 0.010 mg/m ³	1	ND	0.20	0.015	0.27	0.012	118
	2	ND		0.011	0.21		
	3	ND		0.010	0.19		
	4	ND		0.013	0.25		
	5	ND		0.012	0.23		
	6	ND		0.014	0.26		
浓度水平二 0.050 mg/m ³	1	ND	1.00	0.059	1.07	0.056	104
	2	ND		0.059	1.10		
	3	ND		0.053	0.99		
	4	ND		0.056	1.03		
	5	ND		0.053	0.98		
	6	ND		0.056	1.04		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	2.179	40.5	2.15	100
	2	ND		2.154	40.1		
	3	ND		2.146	39.9		
	4	ND		2.122	39.4		
	5	ND		2.140	39.8		
	6	ND		2.165	40.2		

表1-45 实验室6 NPD检测器准确度测试数据

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 0.010 mg/m ³	1	ND	0.20	0.009	0.18	0.011	98.3
	2	ND		0.012	0.22		
	3	ND		0.011	0.21		
	4	ND		0.01	0.18		
	5	ND		0.011	0.20		
	6	ND		0.010	0.19		
浓度水平二 0.050 mg/m ³	1	ND	1.00	0.055	0.95	0.054	99.3
	2	ND		0.051	0.96		
	3	ND		0.056	1.05		
	4	ND		0.052	0.96		
	5	ND		0.057	1.06		
	6	ND		0.053	0.98		
浓度水平三 2.00 mg/m ³	1	ND	40.00	1.921	41.2	1.91	98.0
	2	ND		1.868	38.5		
	3	ND		1.823	39.1		
	4	ND		1.933	39.6		
	5	ND		1.893	39.2		
	6	ND		2.015	37.6		

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FID和NPD检测器时方法检出限、测定下限汇总分别见表2-1~2-2。

表2-1 FID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	
	废气 样品	空气 样品	废气 样品	空气 样品	废气 样品	空气 样品	废气 样品	空气 样品	废气 样品	空气 样品	废气 样品	空气 样品

检出限	0.01	0.002	0.01	0.003	0.02	0.003	0.04	0.02	0.006	0.002	0.02	0.004
测定下限	0.04	0.008	0.04	0.012	0.08	0.012	0.16	0.08	0.024	0.008	0.08	0.016

表2-2 NPD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	
	废气	空气	废气	空气	废气	空气	废气	空气	废气	空气	废气	空气
	样品	样品	样品	样品	样品	样品	样品	样品	样品	样品	样品	样品
检出限	0.003	0.000 6	0.003	0.000 6	0.006	0.000 7	0.003	0.000 6	0.002	0.000 4	0.003	0.000 5
测定下限	0.012	0.002 4	0.012	0.002 4	0.024	0.002 8	0.012	0.002 4	0.008	0.001 6	0.012	0.002 0

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, 采用 FID 检测器时, 对于空气样品, 当采样体积为 20 L 时, 6 家实验室方法检出限范围为 0.002 mg/m³~0.004 mg/m³, 测定下限范围为 0.008 mg/m³~0.016 mg/m³, 选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.008 mg/m³ 和 0.016 mg/m³; 对于废气样品, 当采样体积为 20 L 时, 方法检出限范围为 0.006 mg/m³~0.04 mg/m³, 测定下限范围为 0.024 mg/m³~0.16 mg/m³, 选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.04 mg/m³ 和 0.16 mg/m³。

采用 NPD 检测器时, 对于空气样品, 当采样体积为 20 L 时, 6 家实验室方法检出限范围为 0.0004 mg/m³~0.0007 mg/m³, 测定下限范围为 0.0016 mg/m³~0.0028 mg/m³, 选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.0007 mg/m³ 和 0.0028 mg/m³; 对于废气样品, 当采样体积为 20 L 时, 方法检出限范围为 0.002 mg/m³~0.006 mg/m³, 测定下限范围为 0.008 mg/m³~0.024 mg/m³, 选取 6 家实验室验证结果的最大值作为方法检出限和测定下限即为 0.006 mg/m³ 和 0.024 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 采用吸收液样品加标准溶液的方法测定。取三甲胺标准溶液低、中、高 3 种不同浓度, 6 家实验室采用 FID 和 NPD 检测器时方法精密度汇总分别见表 2-3~2-4。

表2-3 FID方法精密度一验证数据汇总表

单位: mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.025 mg/m ³)	浓度 2 (0.100 mg/m ³)	浓度 3 (1.50 mg/m ³)
------	---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.029	0.0010	3.7	0.108	0.0070	6.0	1.70	0.017	6.9
2	0.028	0.0010	3.6	0.107	0.0012	1.1	1.60	0.021	1.3
3	0.024	0.0019	8.0	0.102	0.0053	5.2	1.55	0.049	3.2
4	0.026	0.0016	6.3	0.099	0.0044	4.4	1.52	0.039	2.6
5	0.028	0.0008	2.9	0.110	0.0016	1.4	1.69	0.046	2.7
6	0.024	0.0019	8.0	0.099	0.0071	7.2	1.52	0.078	5.2
平均值 \bar{x}	0.027			0.104			1.60		
标准偏差 S'	0.0022			0.0048			0.082		
相对标准偏差 $RSD'(\%)$	8.2			4.6			5.1		
重复性限 r	0.0040			0.014			0.13		
再现性限 R	0.0071			0.019			0.26		

表2-4 NPD方法精密度一验证数据汇总表

单位: mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.010mg/m ³)			浓度 2 (0.025 mg/m ³)			浓度 3 (1.50 mg/m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	0.011	0.00070	6.5	0.026	0.0020	7.6	1.55	0.092	6.0
2	0.010	0.00076	7.6	0.028	0.0011	3.9	1.38	0.049	3.6
3	0.010	0.00044	4.2	0.027	0.0016	6.0	1.48	0.010	7.0
4	0.011	0.000082	7.5	0.026	0.0014	5.3	1.51	0.018	1.2
5	0.009	0.0020	18	0.025	0.0010	2.0	1.62	0.022	1.3
6	0.011	0.0012	11	0.031	0.0020	7.6	1.55	0.043	2.8
平均值 \bar{x}	0.0103			0.0272			1.52		
标准偏差 S'	0.00082			0.0021			0.081		

相对标准偏差 RSD' (%)	7.9	7.9	5.4
重复性限 r	0.0030	0.0044	0.13
再现性限 R	0.0035	0.0072	0.26

结论:采用吸收液加标准溶液的方法测定,通过对 6 家实验室测试精密度数据进行汇总,采用 FID 检测器时,低浓度 (0.025 mg/m³)、中等浓度 (0.100 mg/m³) 和高浓度 (1.50 mg/m³) 气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~8.0%、1.1%~7.2%、1.3%~6.9%。实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、4.6%、5.1%; 重复性限分别为 0.0040 mg/m³、0.014 mg/m³、0.13 mg/m³, 再现性限分别为 0.0071 mg/m³、0.019 mg/m³、0.26 mg/m³。

采用 NPD 检测器时,低浓度 (0.010 mg/m³)、中等浓度 (0.025 mg/m³) 和高浓度 (1.50 mg/m³) 气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~18%、2.0%~7.6%、1.2%~7.0%。实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、7.9%、5.4%; 重复性限分别为 0.0030 mg/m³、0.0044 mg/m³、0.13 mg/m³, 再现性限分别为 0.0035 mg/m³、0.0072 mg/m³、0.26 mg/m³。

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 0.054 mg/m³ 和 0.538 mg/m³ 两个浓度模拟标准气体样品,6 家实验室采用 FID 和 NPD 检测器时方法精密度汇总分别见表 2-5~2-6。

表2-5 FID方法精密度二验证数据汇总表 单位: mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.054 mg/m ³)			浓度 2 (0.538 mg/m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.050	0.0020	4.5	0.503	0.034	6.8
2	0.050	0.0012	2.4	0.500	0.016	3.3
3	0.051	0.0038	7.4	0.514	0.038	7.3
4	0.053	0.0034	6.5	0.526	0.019	3.6
5	0.052	0.0007	1.4	0.551	0.015	2.8
6	0.048	0.0020	4.3	0.494	0.020	4.0
平均值 \bar{x}	0.0507			0.515		

标准偏差 S'	0.0018	0.021
相对标准偏差 RSD' (%)	3.5	4.1
重复性限 r	0.0069	0.071
再现性限 R	0.0079	0.088

表2-6 NPD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 ($0.054 \text{ mg}/\text{m}^3$)			浓度 2 ($0.538 \text{ mg}/\text{m}^3$)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.050	0.0010	1.7	0.510	0.014	2.8
2	0.052	0.0021	4.0	0.503	0.017	3.3
3	0.052	0.0028	5.5	0.509	0.045	8.8
4	0.051	0.0024	4.6	0.523	0.014	2.6
5	0.057	0.0016	2.8	0.585	0.013	2.2
6	0.060	0.0067	11	0.511	0.032	6.2
平均值 \bar{x}	0.054			0.524		
标准偏差 S'	0.0039			0.031		
相对标准偏差 RSD' (%)	7.3			5.9		
重复性限 r	0.0093			0.071		
再现性限 R	0.014			0.12		

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，采用 FID 检测器时， $0.054 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.538 \text{ mg}/\text{m}^3$ 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 1.4%~7.4%和 2.8%~7.3%。实验室间相对标准偏差分别为 3.5%和 4.2%；重复性限分别为 $0.0069 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $0.071 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，再现性限分别为 $0.0079 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和

0.088 mg/m³。

采用 NPD 检测器时，0.054 mg/m³ 和 0.538 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 1.7%~11%和 2.2%~8.8%。实验室间相对标准偏差分别为 7.3%和 5.9%；重复性限分别为 0.0093 mg/m³ 和 0.071 mg/m³，再现性限分别为 0.014 mg/m³ 和 0.12 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 2-7~2-8。

表2-7 FID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	实验室	实验室	实验室	实验室	实验室			
	1	2	3	4	5	6			
0.025	96.7	99.0	100	97.3	100	98.7	98.6	1.4	98.6±2.8
0.100	101	103	99.7	100	105	97.3	101	2.7	101±5.4
2.00	97.0	97.9	99.5	97.5	102	98.4	98.7	1.8	98.7±3.6

表2-8 NPD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	实验室	实验室	实验室	实验室	实验室			
	1	2	3	4	5	6			
0.010	107	100	99.2	102	118	98.3	104	7.5	104±15
0.050	108	101	99.0	97.2	104	99.3	101	4.0	101±8.0
2.00	102	98.8	97.7	99.6	100	98.0	99.4	1.6	99.4±3.2

结论：当采用 FID 检测器时，6 家实验室对目标化合物分别为 0.025 mg/m³、0.100 mg/m³ 和 2.00 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：96.7%~100%、97.3%~105%和 97.0%~102%；加标回收率最终值分别为 98.6±2.8%、101±5.4%和 98.7±3.6%。

当采用 NPD 检测器时，6 家实验室对目标化合物分别为 0.010 mg/m³、0.050 mg/m³ 和 2.00 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：98.3%~118%、97.2%~108%和 97.7%~102%；加标回收率最终值分别为 104±15%、101±8.0%

和 $99.4 \pm 3.2\%$ 。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6家实验室验证结果表明：

3.1 检出限及测定下限

采用 FID 检测器时，对于空气样品，当吸收液体积为 10 ml，采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.004 mg/m^3 ，测定下限为 0.0016 mg/m^3 。对于废气样品，当吸收液体积为 50 ml，采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.04 mg/m^3 ，测定下限为 0.16 mg/m^3 。

采用 NPD 检测器时，对于空气样品，当吸收液体积为 10 ml，采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.0007 mg/m^3 ，测定下限为 0.0028 mg/m^3 。对于废气样品，当吸收液体积为 50 ml，采样体积为 20 L 时，方法检出限为 0.006 mg/m^3 ，测定下限为 0.024 mg/m^3 。

两种检测方法的方法检出限均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

采用吸收液样品加标准溶液的方法测定。当采用 FID 检测器时，低浓度 (0.025 mg/m^3)、中等浓度 (0.100 mg/m^3) 和高浓度 (1.50 mg/m^3) 气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 2.9%~8.0%、1.1%~7.2%、1.3%~6.9%。实验室间相对标准偏差分别为 8.2%、4.6%、5.1%；重复性限分别为 0.0040 mg/m^3 、 0.014 mg/m^3 、 0.13 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.0071 mg/m^3 、 0.019 mg/m^3 、 0.26 mg/m^3 。当采用 NPD 检测器时，低浓度 (0.010 mg/m^3)、中等浓度 (0.025 mg/m^3) 和高浓度 (1.50 mg/m^3) 气体样品的实验室内相对标准偏差分别为 4.2%~18%、2.0%~7.6%、1.2%~7.0%。实验室间相对标准偏差分别为 7.9%、7.9%、5.4%；重复性限分别为 0.0030 mg/m^3 、 0.0044 mg/m^3 、 0.13 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.0035 mg/m^3 、 0.0072 mg/m^3 、 0.26 mg/m^3 。

采用标准气体发生方式模拟实际样品进行测定。当采用 FID 检测器时， 0.054 mg/m^3 和 0.538 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 1.4%~7.4% 和 2.8%~7.3%。实验室间相对标准偏差分别为 3.5% 和 4.2%；重复性限分别为 0.0069 mg/m^3 和 0.071 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.0079 mg/m^3 和 0.088 mg/m^3 。当采用 NPD 检测器时， 0.054 mg/m^3 和 0.538 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 1.7%~11% 和 2.2%~8.8%。实验室间相对标准偏差分别为 7.3% 和 5.9%；重复性限分别为 0.0093 mg/m^3 和 0.071 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.014 mg/m^3 和 0.12 mg/m^3 。

3.3 方法准确度

当采用 FID 检测器时，对 0.025 mg/m^3 、 0.100 mg/m^3 和 2.00 mg/m^3 3 个浓度吸收液加标样品进行方法准确度测定，样品回收率范围分别为： $96.7\% \sim 100\%$ 、 $97.3\% \sim 105\%$ 和 $97.0\% \sim 102\%$ ；加标回收率最终值分别为 $98.6 \pm 2.8\%$ 、 $101 \pm 5.4\%$ 和 $98.7 \pm 3.6\%$ 。

当采用 NPD 检测器时，对 0.010 mg/m^3 、 0.050 mg/m^3 和 2.00 mg/m^3 3 个浓度吸收液加标样品进行方法准确度测定，样品回收率范围分别为： $98.3\% \sim 118\%$ 、 $97.2\% \sim 108\%$ 和 $97.7\% \sim 102\%$ ；加标回收率最终值分别为 $104 \pm 15\%$ 、 $101 \pm 8.0\%$ 和 $99.4 \pm 3.2\%$ 。

本方法各项特性指标均达到预期要求。