

# 顶空-气相色谱法分析空气中的三甲胺

赵紫琨, 车金水, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司

## 关键词:

TRACE1310 GC; TriPlus 500; 氢火焰离子化检测器; 三甲胺

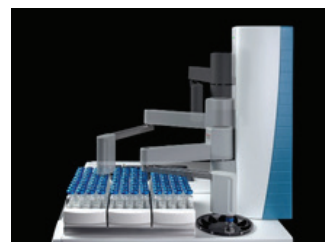
## 目标

本文采用Thermo Scientific™ TriPlus™ 500顶空自动进样器结合Trace 1310气相色谱仪分析环境空气中的三甲胺, 并考察该系统的灵敏度, 线性, 稳定性等数据。

## 引言

挥发性脂肪胺三甲胺(Trimethylamine)简称TMA, 分子式 $C_3H_9N$ , 沸点 $3^{\circ}C$ , 常温下为无色有鱼腥及氨臭的刺激性气体。作为一种恶臭污染物, 三甲胺的嗅阈值很低, 且对人体的眼、鼻、喉、皮肤均有刺激作用。开展对空气中的三甲胺的监测, 对于环境管理有重大意义。

目前空气中的三甲胺的测试方法主要是以吸收液或吸附管采样, 气相色谱或离子色谱进行分析检测。顶空进样作为挥发性有机物分析的利器, 结合气相色谱-氢火焰离子化检测器(FID)分析空气中的三甲胺, 方案简单, 重现性好, 具有很强的优势。本文参考《HJ 1042-2019 环境空气和废气 三甲胺的测定 溶液吸收-顶空/气相色谱法》标准, 将空气中的三甲胺经稀酸吸收后, 吸收液转移至顶空瓶内, 加碱处理。在一定温度下, 样品中三甲胺向液上空间挥发, 在气液两相达到热力学动态平衡后, 气相中的三甲胺浓度与液相中浓度成正比。经气相色谱分离, 用氢火焰离子化检测器进行检测。



## 仪器与耗材

Thermo Fisher Scientific™ TRACE 1310 气相色谱, 配分流不分流进样口, FID检测器

Thermo Fisher Scientific™ Chromeleon 7.3数据处理系统

Thermo Fisher Scientific™ TG-VVOC B 色谱柱 (30m\*0.32mm\*5.0μm, P/N: 26058-3050)

Thermo Fisher Scientific™ GC进样口刃环 (85%Vespel/15%石墨, P/N: 290VA192)

Thermo Fisher Scientific™ 20mL钳口顶空样品瓶 (P/N: 20-CV)

Thermo Fisher Scientific™ 20mL顶空样品瓶配套磁性钳口盖 (P/N: 20-MCBC-ST3)

工作曲线的制备

外购三甲胺标准水溶液，用超纯水稀释，配置质量浓度分别为0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.5 mg/L、1mg/L的标准系列溶液。取20mL顶空样品瓶，在瓶中加入3.2g 氯化钠，1.0g硫酸钾，以及10mL上述标准品溶液，最后加入400uL 50%的氢氧化钠溶液。整个配置过程尽量控制温度在较低状态，可采用冰水浴方式。此外，标准品随配随用。

仪器参数设置

TriPlus 500 – 顶空自动进样器参数设置

孵化温度：80℃，孵化时间：30 min，孵化震动模式：Fast

阀体温度：110℃，进样体积：1 ml

定量环压力：40Kpa，样品瓶压力：80Kpa

Trace 1310 气相色谱参数设置

进样口温度：200℃；进样方式：分流进样，分流比10:1；柱流量：1.0 ml/min；

程序升温：65℃保持 5 min 以 10℃/min的速率升至 200℃，保持2min；

检测器温度：250℃，氢气流量:30ml/min，空气流量:350ml/min，尾吹气流量:40 ml/min

结果与讨论

三甲胺由于其独特的沸点低，碱性强的性质，在采用气相色谱分析检测时，经常会遇到峰型较差，易拖尾，灵敏度差，稳定性不好的问题。本文研究了不同色谱柱，不同配样方式对三甲胺检测的影响。

1. 选择合适的色谱柱

采用合适的色谱柱，即可以改善峰型，还可以提高检测的灵敏度。参考《HJ 1042-2019 环境空气和废气 三甲胺的测定》，首先采用普通的弱极性TG-1MS（30m,0.32mm,3um）色谱柱进行三甲胺的测试。由图1可以看出，3.255min出峰的三甲胺，不对称因子3.47，色谱图上看到了明显的拖尾，峰高25pA左右的样品，信噪比538.5。

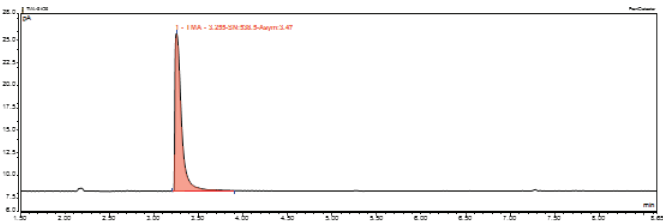


图1. 采用TG-1MS色谱柱分析0.1mg/L三甲胺标准溶液

考虑到三甲胺的碱性特点，更换采用碱性改良的弱极性柱TG-VWOC B（30m, 0.32mm, 5.0um）进行分析，谱图见图2。同

样的分析条件下，可以看出峰型有明显的改善，信噪比提升到1043.5，不对称因子降低到1.06。

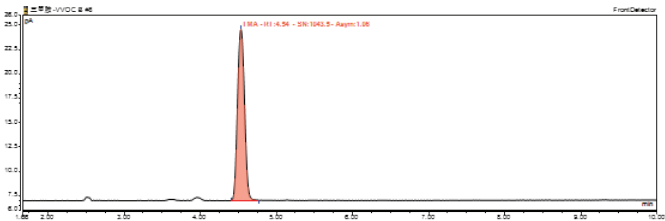


图2. 采用TG-VWOC B色谱柱分析0.1mg/L三甲胺标准溶液

2. 样品的前处理

取3个20mL顶空瓶A, B, C，分别加入10mL同样浓度的三甲胺水溶液。B瓶中加入3.2g氯化钠，1.0g硫酸钾，C瓶加入3.2g氯化钠，1.0g硫酸钾，以及400uL 50%的氢氧化钠水溶液。快速压盖后，采用同样的仪器方法进行分析对比。由下图可以看出，经过加盐加碱处理的标准品溶液C，响应有明显的提升，峰面积提升近40倍。

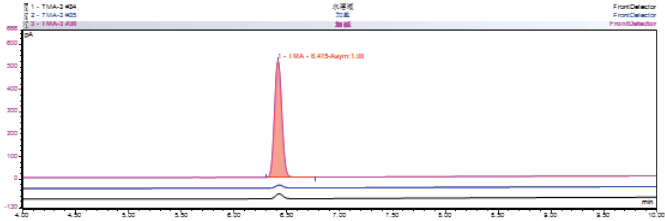


图3. 不同前处理的标准品溶液谱图对比

（黑色为普通标准溶液，蓝色为加盐处理的标准品溶液，粉色为加盐加碱处理的标准品溶液）

3. 方法学验证

采用优化选择的TG-VWOC B色谱柱，标准品溶液进行加盐加碱处理。上述仪器方法对0.01mg/L, 0.02mg/L, 0.05mg/L, 0.10mg/L, 0.20mg/L, 0.50mg/L, 1.00mg/L标准品依次进样分析，考察三甲胺在相应浓度范围内的线性，具体谱图与数据汇总如下：

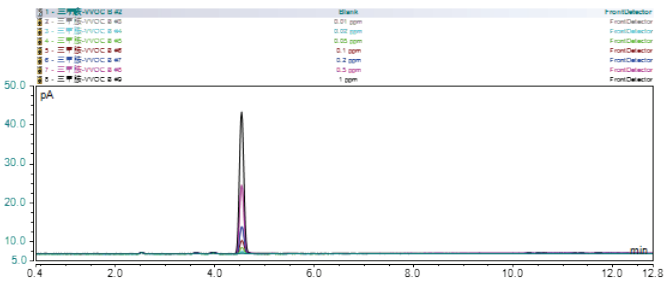


图4. 三甲胺标准溶液色谱图叠加

表1.标准品峰信息结果汇总

Injection Name	Ret.Time min	Area pA*min	Height pA	Amount mg/L	S/N
0.01 ppm	4.557	0.038	0.312	0.012	26.7
0.02 ppm	4.548	0.074	0.629	0.022	43.2
0.05 ppm	4.542	0.178	1.611	0.049	109.9
0.10 ppm	4.54	0.372	3.425	0.101	242.1
0.20 ppm	4.538	0.749	6.999	0.200	497.6
0.50 ppm	4.535	1.848	17.561	0.492	1043.5
1.00 ppm	4.533	3.778	36.283	1.004	2289.3

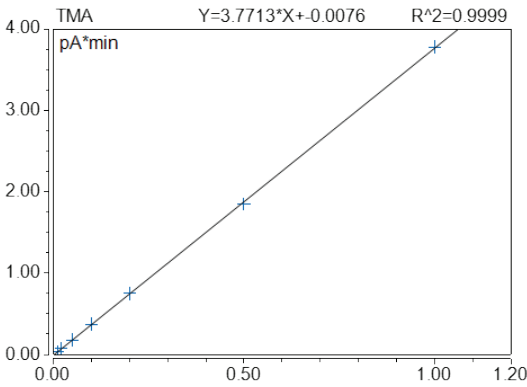


图5.三甲胺标准曲线图（0.01-1 mg/L范围）

采用同样的方法，分别连续进样7次0.02mg/L和0.05mg/L的三甲胺标准品溶液，其谱图与数据汇总如下：

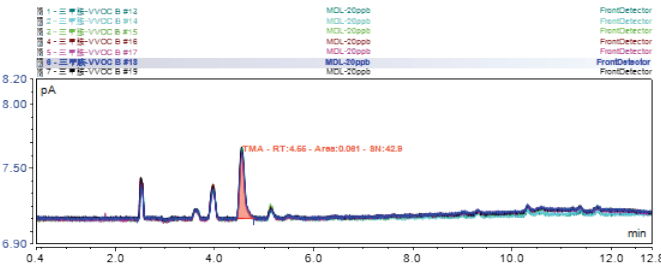


图6. 三甲胺0.02mg/L标准溶液连续进样谱图叠加

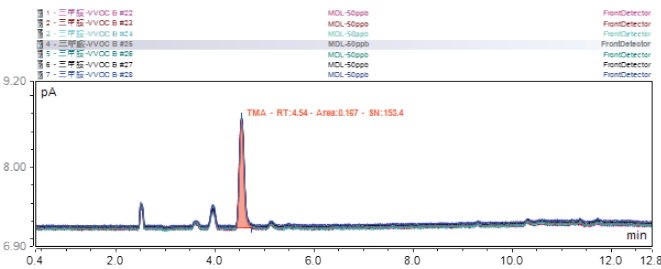


图7. 三甲胺0.05mg/L标准溶液连续进样谱图叠加

表2.连续进样峰面积结果汇总

No.	0.02mg/L标准品峰面积 pA*min	0.05mg/L标准品峰面积 pA*min
1	0.0647	0.1713
2	0.0655	0.1712
3	0.0654	0.1723
4	0.0628	0.1671
5	0.0633	0.1660
6	0.0611	0.1712
7	0.0667	0.1692
RSD	2.94%	1.42%
MDL*	1.85ppb	2.23ppb

\*MDL=3.14\*进样量\*RSD

实验结果表明三甲胺在TG-VVOC B色谱柱上峰型良好，在标准品范围内线性相关系数均大于0.999。对0.02mg/L标准溶液连续进样7针，RSD为2.94%，0.05mg/L标准溶液连续进样7针，RSD为1.42%，稳定性表现优秀。通过公式计算，该方法检测三甲胺MDL低至1.85ppb。

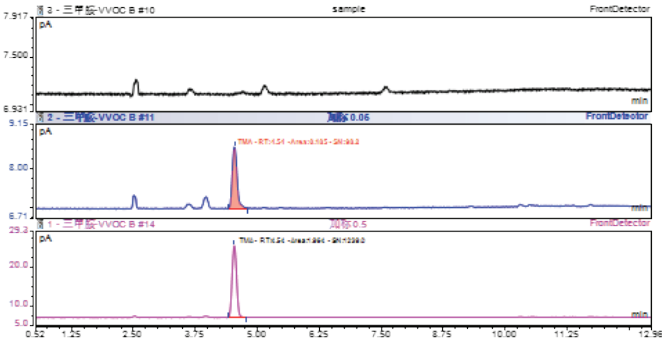


图8 实际样品与样品加标谱图

表3. 样品与样品加标结果汇总表

	峰面积 pA*min	三甲胺实测含量mg/L	回收率
sample	n.a.	n.a.	
加标0.05ppm	0.185	0.0511	102.20%
加标0.50ppm	1.964	0.5227	104.54%

采用同样的仪器方法对处理后的实际样品进行分析，并测试样品的加标回收率，结果如图8及表3所示。

## 结论

以上测试结果证明，赛默飞世尔TRACE 1310气相色谱仪，结合全新的TriPlus500顶空自动进样器，在三甲胺的测试中给出了出色的表现。采用碱性改良的弱极性柱TG-VVOC B分析三甲胺，峰型良好，没有出现拖尾等现象。测试结果方面，三甲胺标准品在0.01-1mg/L范围线性相关系数达到0.9999，0.05mg/L标准品溶液连续7针进样峰面积重复性为1.42%，样品加标回收率在102.20%-104.54%之间。数据证明该方法灵敏度高，数据稳定可靠。

赛默飞新一代的TriPlus 500顶空自动进样器采用创新设计的气动系统，并在顶空进样阀和GC色谱柱之间采用直接连接的方式。全新的设计给客户带来更精确的进样系统及出色的稳定性表现，继而为实验室的日常分析提供可靠、稳定的结果。此外，从仪器控制到报告输出，均采用变色龙CDS软件。保证数据完整性、可溯性，以及有效地数据管理。



赛默飞  
官方微信

热线 800 810 5118  
电话 400 650 5118  
[www.thermofisher.com](http://www.thermofisher.com)

**ThermoFisher**  
SCIENTIFIC