

气相色谱法测定甲胺装置环境空气中的一、二、三甲胺

石 磊 (陕西兴化集团有限责任公司, 陕西 兴平 713100)

摘要: 陕西延长石油兴化化工有限公司年产 10 万 t 甲胺项目在生产过程中, 装置区环境中的甲胺浓度含量对于现阶段环保、职业卫生都有较高的要求, 因此环境中甲胺浓度的测定就显得尤为重要。将一、二、三甲胺通过气相色谱法, 以及大口径的毛细管柱进行分离。再通过 NPD 氮磷检测器以及 FID 氢火焰离子化检测器, 提高了分离的效果, 加强检测的灵敏程度, 根据两种检测结果的对比发现, FID 检测甲胺类物质在环境空气中的浓度含量上更有针对性, 准确性也比较高。所以在检测环境空气中的一、二、三甲胺含量浓度时 FID 氢火焰离子化检测器的优势更突出, 下面阐述了具体的试验过程, 并对试验检测结果进行了详细的分析。

关键词: 气相色谱法; 空气环境; 甲胺

0 引言

一、二、三甲胺是一种气体, 本身有氨味但是没有颜色, 这类气体可以用于制作药物、炸药、生产染料等等, 还可以作为硫化促进剂和表面活性剂使用。一、二、三甲胺气体不仅是一种有机物, 而且也是一种中等的毒性物质, 一些化工企业将其用于化工产品生产时, 可以通过检测废水、废气查出此物质。根据国家对于大气环境中甲胺浓度的相关规定来看, 浓度在 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内, 二类甲胺的浓度值在 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 这一范围内。

有关测量一、二、三甲胺类有机物质在大气环境中的浓度方面, 目前还没有统一的测量方法, 根据搜集有关测量一、二、三甲胺浓度的相关文献资料发现, 比色法以及气相色谱法应用较为广泛, 由于比色法在测定过程中, 试剂准备繁琐, 测量过程复杂, 最重要的是不能进行一、二、三甲胺的定性分析。笔者通过大量实验运用气相色谱法进行测定。一、二、三甲胺作为沸点较低的化合物, 通过安捷伦 CP-Volamine 胺类专用毛细管柱进行分离测定, 检测出的结果是比较满意。

水和醇类可以作为吸纳大气环境中一、二、三甲胺类有机物的溶液, 除此之外, 吸附甲胺类有机物还可以使用硅胶, 再通过甲醇进行解吸。

分离水还有吸附溶剂问题是通过气相色谱法, 检测一、二、三甲胺类化合物在大气环境中浓度的重要内容, 处于正常温度状态下, 因为胺的沸点较低所以都是气体形态, 所以大部分色柱上馏出的速度也比较快。不仅如此, 作为极性有机物质, 一、二、三类甲胺之间的极性没有明显差异, 一般的色谱柱在分离过程中是比较困难的, 所以较长的毛细管柱还有高液担比的填充柱必须要运用到分离中。

FID 以及 NPD 主要用于色谱法中, 对甲胺类化合物进行检测。首先, 通过 FID 进行检测的过程中, 直接进水样法是采集水样的主要方法, 水可作为吸收气样的主要液体, 如果将醇作为吸收气样的主要液体, 而分离甲胺类有机物以及溶剂成为重要问题。其次, 通过 NPD 进行检测的过程中, 吸收气样的液体可以是水也可以是醇。

1 实验

1.1 仪器与试剂

气相色谱仪: FID (带氢火焰离子的化检测器), 还有 NPD (氮磷检测器); 自动大气采样器; 气泡式吸收器 (多孔板式吸收器)。

一甲胺水溶液浓度为 40%, 二甲胺水溶液浓度 40%, 三甲胺醇溶液 30%。

一甲胺溶液的相关标准: 根据配制的相关标准及要求, 使用市面上销售的甲胺醇、水溶液, 配制出浓度标准为 mg/L 或者 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的工作溶液。配制好的溶液最好当日使当日配, 从而保证溶液效果正常发挥。

一甲胺工作溶液的标准同样适用于配制二甲胺还有三甲胺的工作溶液, 三者在工作溶液配制方面的标准及方法是一致的。

纯水: 要事先检验水中是否含有甲胺的有机物, 一旦检测到甲胺类有机物质, 要进行加热煮沸或者重新进行蒸馏处理。

1.2 采集存放样品

利用自动化大气采样器可以采集到空气环境以及管道内排放出的气体, 将两个气泡式的吸收器串联起来, 从而为完全吸收甲胺类化合物提供保障, 甲醇、纯水以及无水乙醇三种类型的吸收溶液, 情况不同选择的溶液也是不同的。甲胺化合物浓度的多少决定了采样的体积大小, 通常体积在 5-20L 范围内。

采集过程中空气不能存在于瓶中, 此外, 采集水样时需要使用玻璃材质的瓶子。无论采集的是气样还是水样, 一定要及时进行检测, 一旦检测有延迟的情况下, 采集到的样本要存放在温度较低的环境中, 从而保证甲胺类化合物样本的完整性, 避免出现挥发逸散的情况。

2 气相色谱法测定

2.1 氮磷检测器测定

取 $30\text{m} \times 530\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$, Carbowax Amine 的毛细管柱;

色柱温度值: 70°C , 气化温度数值: 200°C , 检测器温度值: 300°C ;

载气 (N_2) 流量: $12\text{mL}/\text{min}$; 氢气流量: $3.5\text{mL}/\text{min}$

min; 空气流量: 110mL/min。

做好检测准备并满足以上列举的检测环境和条件的情况下, 下图 1 就是一、二、三类甲胺的分离色谱图。

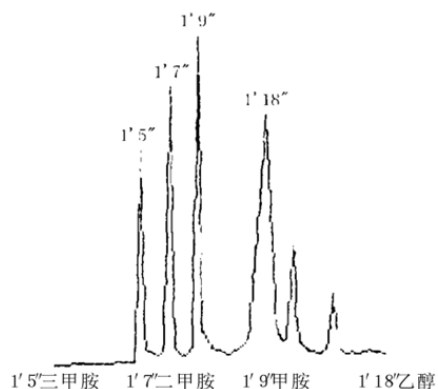


图 1 甲胺类化合物分离色谱图 (NPD)

2.2 氢火焰离子化检测器测定

取 60m × 530 μm, cp-volamine 胺类专用毛细管柱; 色柱温度值: 50℃; 气化温度数值: 180℃, 检测器温度值: 300℃;

载气 (N₂) 流量: 15mg/min; 氢气、空气的流量与通常流速相同。

做好检测准备并满足以上列举的检测环境和条件的情况下, 图 2 就是一、二、三类甲胺的色谱图。

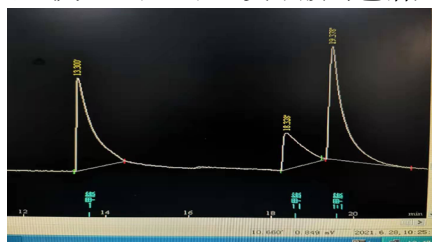


图 2 一、二、三甲胺的分离色谱图 (FID)

2.3 样品测定结果

通过直接进水样法来检测采集的水样, 将 1 μL 的进水样通过 FID 还有 FPD 进行检测, 与此同时, 在外标定量方面, 将配置好的甲胺类化合物的单一或者混合标准下的工作溶液抽取 1 μL 放入检测水样中。水样检测中不同分组的含量通过单点法进行校正, 最后利用峰高法计算出检测结果。

吸收大气样品的容量确定后仍需有 1 μL 的进量, 采样的体积决定了样品的测定结果, 具体数值为 mg/m³。

3 结果与讨论

①通过气相色谱法对大气环境中一、二、三甲胺的检测限, 以及精密度具体如下表 1 所示;

表 1 甲胺类化合物的检测限及精密度

分组	甲胺	二甲胺	三甲胺
检测限 (mg/L)	FID	-	0.1
	NPD	0.025	0.025
精密度 (CV%)	FID	-	9.2
	NPD	6.3	5.7

②FID 和 NPD 两种检测方式各有各的优势与缺点, 首先, NPD 属于高灵敏度, 高选择性检测器, 特别适用于对含氮和磷的有机化合物做痕量分析。如前所述测磷

时和 FPD 相比应优先选用。目前 NPD 广泛应用于: 环保、食品 (农残)、药物 (麻醉品、毒品、氨基酸的派生物等), 生化 (含氮代谢物), 法医、香料等领域。但由于国内硬件欠缺或认识不足, 今后有待提昌普及。其次, 特别适用于有机化合物常量到痕量分析。是环境领域空气和水中痕量有机化合物检测手段。是所有常规检测器中唯一可进水样的检测器, 所以要检测大气环境中一、二、三甲胺的浓度含量, FID 检测更加具有针对性, 检测结果的准确性也更高;

③检测样品无论使用 FID 还有 NPD 进行检测, 样品的组成都会对检测有一定的干扰。在检测过程中纯水还有存在于试剂中沸点较低的杂质, 也会造成一定的干扰, 这时应该通过加热煮沸、重新蒸馏或者超声脱气等方式来处理;

④目前市面上所销售的甲胺类水及醇溶液都属于化学溶液, 所以溶液中并没有明确标记出具体的杂质信息。因此在检测过程中有过有必要知晓具体的杂质信息, 可以通过本底测定对单一的甲胺类标准工作溶液进行检测, 从而检测出溶液中是否含有其他的甲胺类化合物;

⑤此次通过气相色谱法对大气环境中的一、二、三类甲胺浓度进行检测, 并使用了 FID 以及 NPD 两种检测方法。首先, FID 检测, 属于质量型的检测, 载气流速的变化并不会影响峰面积; 具有较高的稳定性, S 和 D 对气流和检测器温度波动不敏感; 容易进行定量: 对有机物中同系物相对 S 值几乎相同; 近似理想的检测器、结构简单、寿命长、几乎不需维护; 同时也是唯一一个可进水样的常规检测器, 所以运用此方法进行检测针对性较强。而 NPD 检测, 虽然同样结构简单投入的成本也比较少, 与 FID 同是测量的主要方法, 但是新碱珠需老化稳定一段时间; 寻找最佳气流比比 FID 略为困难; 碱金属珠有一定寿命, 在应用过程中需要根据具体的操作条件来决定, 所以运行的成本也比较高。

参考文献:

- [1] 周国榜, 雷静静. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定环境空气和废气中的三甲胺 [J]. 理化检验 (化学分册), 2020, v.56(11):25-29.
- [2] 易娟, 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.
- [3] 单晓梅, 梁凤霞, 张兵. 工作场所空气中一甲胺和二甲胺顶空气相色谱测定法 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2010, 28(2):121-123.
- [4] 卢秀静, 蒋世熙. 车间空气中——甲胺的气相色谱测定法 [J]. 浙江省医学科学院学报, 1997, 008(002):26-27.
- [5] 易娟, 张文, 李双凤, 等. 顶空气相色谱法测定工作场所空气中一甲胺, 二甲胺 [C]// 中华预防医学会 2011 年全国职业病学术交流大会. 中华预防医学会, 2011.

作者简介:

石磊 (1971-), 男, 汉族, 陕西咸阳人, 工程师, 本科学历, 主要从事主管安全环保研究。