

# 顶空-气相色谱-质谱法同时测定土壤中 6种有机胺的含量

邹阅超<sup>1</sup>, 李伟芳<sup>2</sup>, 刘绿叶<sup>1\*</sup>

(1. 实朴检测技术(上海)股份有限公司, 上海 201109; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

**摘要:** 提出了顶空-气相色谱-质谱法测定土壤中甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺等6种有机胺含量的方法。土壤样品在顶空瓶中经盐酸溶液提取, 加入一定量的氢氧化钠溶液、氨水, 然后在顶空进样器中于80℃平衡30 min, 使气液两相达到动态平衡。采用CP-Volamine色谱柱对目标物进行分离, 质谱仪检测, 外标法定量。结果显示: 6种有机胺的质量浓度在一定范围内与其对应峰面积呈线性关系, 检出限(3.143s)为0.000 33~0.18 mg·kg<sup>-1</sup>; 混合标准溶液中6种有机胺测定值的相对标准偏差( $n=6$ )为2.3%~4.7%; 对空白样品进行3个浓度水平的加标回收试验, 回收率为80.0%~108%; 方法用于5种不同类型实际土壤样品分析, 两种土壤样品中检出三乙胺, 检出量为11.3, 391 mg·kg<sup>-1</sup>。

**关键词:** 顶空; 气相色谱-质谱法; 有机胺; 土壤

**中图分类号:** O657.7

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-4020(2022)07-0836-05

根据碳链长度的不同, 有机胺可划分为不同类别, 主要包含甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、丙胺、丁胺、正戊胺、异戊胺等34种短链有机胺, 以及碳原子数在C8~C22内的脂肪胺。有机胺被广泛应用于化工、医疗、食品、农药等行业, 其中二甲胺是制药、染料、杀虫剂和橡胶硫化促进剂的原料<sup>[1]</sup>; 乙胺用于制造农药西玛津、莠去津; 三甲胺等可用作分析试剂和有机合成原料<sup>[2]</sup>; 三乙胺在工业上主要用作溶剂、固化剂、催化剂、阻聚剂及防腐剂等<sup>[3]</sup>。有机胺是仅次于有机硫化物的典型恶臭污染物<sup>[4]</sup>, 高毒、持久, 发生源多, 污染面积广, 对土壤微生物、生态系统造成污染, 是目前环境保护及治理的难题之一。有机胺不仅会污染土壤, 对环境产生危害, 被人体长期摄入还会引起诸多过敏反应, 严重时形成致癌物质, 危害身体健康和生命安全<sup>[5]</sup>。比如, 甲胺对人体皮肤及呼吸道有刺激腐蚀作用<sup>[6-7]</sup>; 二甲胺、二乙胺极易挥发, 嗅觉阈值很低, 是致癌物亚硝胺的前体物<sup>[8]</sup>; 三甲胺对生物大分子合成有抑制

作用, 导致胚胎畸形<sup>[9]</sup>; 三乙胺有强烈氨臭, 误吞咽会导致中毒<sup>[3]</sup>。

目前, 有机胺的测定方法主要有分光光度法<sup>[10-11]</sup>、离子色谱法<sup>[12-15]</sup>、液相色谱法<sup>[2]</sup>、气相色谱法<sup>[16-17]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[18-20]</sup>等。分光光度法会受到不同类型有机胺的影响, 灵敏度低; 离子色谱法基质干扰严重, 难以同时分离多种有机胺; 液相色谱法的衍生步骤繁琐, 且容易引入副产物, 干扰目标化合物的测定。气相色谱-质谱法检测灵敏度高、操作性强, 在空气、水等介质中应用较多, 鲜有利用该方法分离测定土壤中有机胺含量的报道。

鉴于有机胺对环境和人体健康的危害性, 本工作采用顶空-气相色谱-质谱法测定土壤中甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺等6种有机胺的含量, 旨在建立高灵敏度、高选择性的土壤中有机胺类化合物检测方法, 对保护环境及人类健康具有重要的意义。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890B-5977B型气相色谱质谱联用仪, 配7697A顶空自动进样器, Masshunter数据采集系统。

收稿日期: 2021-05-21

基金项目: 国家重点研发计划农药行业场地异味清除材料与控制技术(2019YFC1806100)

作者简介: 邹阅超, 博士, 从事检测分析研究与管理工

\* 通信联系人。lyye.liu@sepchina.cn

混合标准溶液:分别取适量的甲胺盐酸盐标准品、乙胺盐酸盐标准品、二甲胺盐酸盐标准品、二乙胺标准品、三甲胺盐酸盐标准品和三乙胺标准溶液( $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),用10%(体积分数,下同)盐酸溶液溶解或稀释,配制成一定质量浓度的单标准溶液;取适量的单标准溶液于一个容量瓶中,用10%盐酸溶液稀释,配制成甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺质量浓度依次为400,100,50.0,20.0,10.0,1.00  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液,密封,在4℃以下冷藏避光保存。

三甲胺盐酸盐标准品的纯度为99.5%,二乙胺标准品的纯度不小于99.0%,二甲胺盐酸盐标准品的纯度不小于99.0%,乙胺盐酸盐标准品的纯度不小于98%,甲胺盐酸盐标准品的纯度大于98.0%;氨水为色谱纯;氯化钠、氢氧化钠、盐酸、硫酸钾均为分析纯;试验用水为超纯水。

## 1.2 仪器工作条件

### 1.2.1 顶空条件

顶空平衡温度80℃,平衡时间30 min;定量管温度110℃,传输线温度115℃;进样时间0.5 min。

### 1.2.2 色谱条件

CP-Volamine 色谱柱(30 m × 0.32 mm, 5.0 μm);载气为氦气(纯度不小于99.999%);流量1.5 mL · min<sup>-1</sup>;进样量1.0 mL;分流进样,分流比为10:1。柱升温程序:初始温度45℃,保持5 min;以20℃ · min<sup>-1</sup>速率升温至200℃,保持3 min。

### 1.2.3 质谱条件

电子轰击离子(ED)源;传输线温度280℃;溶剂延迟时间2.1 min;电离能量70 eV;其他质谱参数见表1。

表1 质谱参数  
Tab. 1 MS parameters

化合物	保留时间/ min	质荷比( $m/z$ )	
		定性离子	定量离子
甲胺	2.402	28	30
二甲胺	3.521	28	44
乙胺	3.691	45	30
三甲胺	3.902	42	58
二乙胺	7.663	28	58
三乙胺	9.626	58	86

## 1.3 试验方法

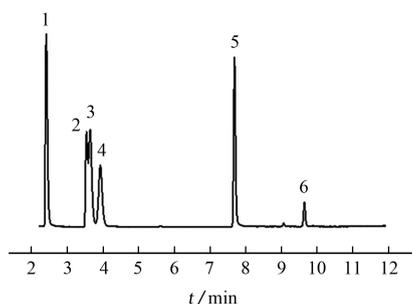
分别称取氯化钠3.2 g和硫酸钾1.0 g于顶空

瓶中,加入土壤样品2.0 g,再依次加入10%盐酸溶液10 mL、500 g · L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液500 μL和氨水100 μL,立即密封,涡旋,使固体溶解,按照仪器工作条件进行测定。以2.0 g石英砂代替土壤样品,按照上述步骤制备样品空白。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱行为

按照仪器工作条件对混合标准溶液进行测定,所得总离子流色谱图见图1。



1—甲胺;2—二甲胺;3—乙胺;4—三甲胺;  
5—二乙胺;6—三乙胺

图1 总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion chromatogram

### 2.2 色谱柱的选择

选择DB-VRX和CP-Volamine两种不同极性的色谱柱对6种有机胺进行分离比较。DB-VRX色谱柱主要用于分离挥发性有机化合物,从6种有机胺的分离效果来看,甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺等4种有机胺几乎未保留,三甲胺和三乙胺分离效果较差。CP-Volamine色谱柱对6种有机胺的分离效果较好,峰形尖锐,各目标物均基本达到基线分离;同时,与DB-VRX色谱柱相比,CP-Volamine色谱柱的最高承受温度为265℃,具有更高的分析效率。因此,试验选择CP-Volamine色谱柱进行分离。

### 2.3 顶空条件的选择

在一定温度范围内,目标物在气相中的平衡浓度水平随温度升高而增加。试验考察了顶空平衡温度分别为60,80,100℃时对6种有机胺峰面积的影响。结果表明:当平衡温度由60℃升至80℃后,6种有机胺峰面积趋于稳定,而平衡温度过高会引起顶空瓶耐压超限和气密性变差,以及产生较多水蒸气,因此试验选择顶空平衡温度为80℃。

进一步试验发现,各目标物峰面积会随着平衡时间的延长而增大,当平衡时间超过30 min后,

峰面积基本不再增加,说明此时顶空瓶内气液两相已达到平衡,因此试验选择平衡时间为30 min。

**2.4 标准曲线、检出限和测定下限**

取适量的混合标准溶液,用水稀释,加入500 g · L<sup>-1</sup>氢氧化钠溶液 500 μL 和氨水 100 μL,立即密封,配制成甲胺质量浓度分别为 2.00,4.00,8.00,20.0,40.0 mg · L<sup>-1</sup>,二甲胺质量浓度分别为 0.25,0.50,1.00,2.50,5.00 mg · L<sup>-1</sup>,乙胺质量浓度分别为 0.50,1.00,2.00,5.00,10.0 mg · L<sup>-1</sup>,三甲胺质量浓度分别为 0.05,0.10,0.20,0.50,1.00 mg · L<sup>-1</sup>,二乙胺质量浓度为 0.10,0.20,0.40,1.00,

2.00 mg · L<sup>-1</sup>,三乙胺质量浓度为 0.005,0.01,0.02,0.05,0.10 mg · L<sup>-1</sup>的混合标准溶液系列。按照仪器工作条件进行测定,以各目标物质量浓度为横坐标,其对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线,结果见表2。

对三甲胺质量浓度为 0.05 mg · L<sup>-1</sup>,二乙胺质量浓度为 0.10 mg · L<sup>-1</sup>,三乙胺质量浓度为 0.005 mg · L<sup>-1</sup>,二甲胺质量浓度为 0.25 mg · L<sup>-1</sup>,乙胺质量浓度为 0.50 mg · L<sup>-1</sup>,甲胺质量浓度为 2.00 mg · L<sup>-1</sup>的混合标准溶液重复测定 7 次,以 3.143 倍标准偏差(s)计算检出限(3.143s),以 4 倍检出限计算测定下限,结果见表2。

**表 2 线性参数、检出限和测定下限**

**Tab. 2 Linear parameters, detection limits and lower limits of determination**

化合物	线性范围 ρ/ (mg · L <sup>-1</sup> )	线性回归方程	相关系数	检出限 ρ/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	测定下限 ρ/ (mg · kg <sup>-1</sup> )
甲胺	2.00~40.0	y=8.880×10 <sup>5</sup> x-1.240×10 <sup>5</sup>	0.999 9	0.18	0.73
二甲胺	0.25~5.00	y=4.070×10 <sup>6</sup> x-6.750×10 <sup>5</sup>	0.995 9	0.057	0.23
乙胺	0.50~10.0	y=2.660×10 <sup>6</sup> x+4.660×10 <sup>4</sup>	0.999 6	0.073	0.29
三甲胺	0.05~1.00	y=1.780×10 <sup>7</sup> x+1.920×10 <sup>5</sup>	0.997 9	0.012	0.048
二乙胺	0.10~2.00	y=1.090×10 <sup>7</sup> x-1.620×10 <sup>4</sup>	0.999 3	0.015	0.061
三乙胺	0.005~0.10	y=3.340×10 <sup>7</sup> x-1.990×10 <sup>4</sup>	0.999 5	0.000 33	0.001 3

**2.5 精密度和回收试验**

对3个不同浓度水平的混合标准溶液(甲胺质量浓度为 2.00,4.00,20.0 mg · L<sup>-1</sup>,二乙胺质量浓度为 0.10,0.20,1.00 mg · L<sup>-1</sup>,三乙胺质量浓度为 0.005,0.01,0.05 mg · L<sup>-1</sup>,二甲胺质量浓度为0.25,0.50,2.50 mg · L<sup>-1</sup>,乙胺质量浓度为 0.50,1.00,

5.00 mg · L<sup>-1</sup>,三甲胺质量浓度为 0.05,0.10,0.50 mg · L<sup>-1</sup>)各平行测定 6 次,计算测定值的相对标准偏差(RSD),结果显示 6 种有机胺测定值的 RSD 为 2.3%~4.7%,表明该方法精密度良好。

按照试验方法对空白土壤样品进行 3 个浓度水平的回收试验,计算回收率,结果见表3。

**表 3 回收试验结果**

**Tab. 3 Results of test for recovery**

化合物	加标量 w/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	测定值 w/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	回收率/ %	化合物	加标量 w/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	测定值 w/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	回收率/ %
甲胺	2.00	1.99	99.5	三甲胺	0.05	0.041	82.0
	4.00	3.77	94.3		0.10	0.089	89.0
	20.0	18.3	91.5		0.50	0.52	104
二甲胺	0.25	0.26	104	二乙胺	0.10	0.085	85.0
	0.50	0.48	96.0		0.20	0.16	80.0
	2.50	2.40	96.0		1.00	0.98	98.0
乙胺	0.50	0.48	96.0	三乙胺	0.005	0.005 2	104
	1.00	0.98	98.0		0.01	0.010	100
	5.00	4.46	89.2		0.05	0.054	108

由表3可知,6种有机胺的回收率为80.0%~

108%,满足分析要求。

## 2.6 样品分析

利用本方法对我国某企业部分污染区域的黄褐粉土壤、灰褐粉土壤、灰白中砂土壤、灰白细沙土壤、杂填土壤表层-19 m的样品进行分析,结果显示在黄褐粉土壤、灰白细沙土壤中均检出有机胺代表性污染物三乙胺,检出量分别为  $11.3, 391 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,其余5种目标物均未检出。同时试验发现,三乙胺含量与土壤含水率之间不存在明显相关性,而与土壤深度存在负相关性,当土壤深度从表层-1 m降至-19 m时,三乙胺的检出量从  $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右降至  $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

本工作提出了顶空-气相色谱-质谱法测定土壤中甲胺、乙胺、二甲胺、二乙胺、三甲胺和三乙胺含量的方法,该方法前处理简单、线性范围宽、精密度和准确度良好,能较好地反映土壤中有有机胺的污染状况,对研究和评价土壤中的有机胺污染物有重要参考价值。

### 参考文献:

- [1] 闫婷婷.毛细管柱气相色谱法测定橡胶促进剂生产过程中的有机胺类含量[J].化工管理, 2020(9):194-195.
- [2] 李兰婷,彭振磊,张育红,等.超高效液相色谱法测定催化剂生产废水中氨与有机胺[J].石化技术与应用, 2019,37(6):417-420.
- [3] 薛莹.顶空微滴萃取与色谱联用测定低分子有机胺类物质[D].广州:华南理工大学, 2014.
- [4] 叶招莲,蒋一飞,顾爱军,等.有机胺类化合物分析和治理技术研究进展[J].环境科学与技术, 2014, 37(7):145-152.
- [5] 郑洪国.毛细管离子色谱法测定地表水、饮用水中痕量生物胺的含量[J].环境化学, 2015,34(5):1020-1021.
- [6] CHIA K J, HUANG S D. Simultaneous derivatization and extraction of primary amines in river water with dynamic hollow fiber liquid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2006,1103(1):158-161.
- [7] 郑帆,傅江平.可分解芳香胺染料:服装中的“隐形杀手”[J].质量探索, 2012,9(10):37-38.
- [8] 王莉莉,燕音,王佳明,等.基于光波导传感器检测水溶液中的二甲胺[J].分析试验室, 2017,36(3):260-263.
- [9] KIM S G, BAE H S, LEE S T. A novel denitrifying bacterial isolate that degrades trimethylamine both aerobically and anaerobically via two different pathways [J]. Archives of Microbiology, 2001,176(4):271-277.
- [10] 国家环境保护总局.水质 三乙胺的测定 溴酚蓝分光光度法:GB/T 14377-1993[S].北京:中国标准出版社, 1993.
- [11] 张勇,韩建荣,王春艳,等.环境空气中二甲胺的测定[J].干旱环境监测, 2008,22(4):193-195.
- [12] 彭绪玲,姜振邦,李仁勇.离子色谱法同时测定  $\text{PM}_{2.5}$  中的5种阳离子和3种有机胺[J].化学分析计量, 2014,23(S1):52-54.
- [13] 宋卫得,许美玲,高尧华,等.离子色谱法同时测定果汁中20种有机胺、生物胺和阳离子[J].分析试验室, 2020,39(5):590-595.
- [14] 郑波.离子色谱法测定大气中氨及低级脂肪胺[J].石化技术, 1998,5(2):108-111.
- [15] VANDENBOER T C, MARKOVIC M Z, PETROFF A, et al. Ion chromatographic separation and quantitation of alkyl methylamines and ethylamines in atmospheric gas and particulate matter using preconcentration and suppressed conductivity detection[J]. Journal of Chromatography A, 2012,1252:74-83.
- [16] 中国石油和化学工业协会.低碳脂肪胺含量的测定气相色谱法:GB/T 23961-2009[S].北京:中国标准出版社, 2010.
- [17] 马先慧,李月红,杨晓凌,等.工作场所空气中乙胺的顶空毛细管气相色谱测定法[J].职业与健康, 2014, 30(11):1513-1514.
- [18] 吴玫晓,洪佳,董婷.超声萃取/气相色谱-质谱联用法测定汽车涂料中的11种芳香胺[J].分析试验室, 2017,36(11):1285-1289.
- [19] 马兴华,韩润平,李捍东,等.环境水样中二甲胺和二乙胺的检测方法比较[J].分析化学, 2010, 38(5):731-734.
- [20] 刘凤娟,毕新慧,任照芳,等.气相色谱-质谱法测定大气颗粒物中的有机胺类物质[J].分析化学, 2017,45(4):477-482.

## Simultaneous Determination of 6 Organic Amines in Soil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry after Headspace

ZOU Yuechao<sup>1</sup>, LI Weifang<sup>2</sup>, LIU Lüye<sup>1\*</sup>

(1. Shanghai SEP Analytical Services Co., Ltd., Shanghai 201109, China;

2. Tianjin Academy of Environmental Protection Science, Tianjin 300191, China)

**Abstract:** A method for the simultaneous determination of 6 organic amines including methylamine, ethylamine, dimethylamine, diethylamine, trimethylamine and triethylamine in soil by gas chromatography-mass spectrometry after headspace was proposed. The soil sample was extracted with hydrochloric acid solution in headspace bottle, and a certain amount of sodium hydroxide solution and aqueous ammonia was added, and then equilibrated at 80 °C for 30 min in headspace sampler to make the dynamic equilibrium between gas phase and liquid phase. The target compounds were separated on CP-Volamine chromatographic column, detected by mass spectrometer, and quantified by external standard method. It was shown that linear relationships between values of mass concentration and peak area of 6 organic amines were kept in the definite ranges, with detection limits (3.143s) in the range of 0.000 33–0.18 mg · kg<sup>-1</sup>, and RSDs (*n*=6) of the determined values of 6 organic amines in the mixed standard solutions were ranged from 2.3% to 4.7%. Test for recovery was made on the blank sample at 3 concentration levels by standard addition method, giving results in the range of 80.0%–108%. This method was applied to analysis of the actual samples, the detection amount of triethylamine was 11.3, 391 mg · kg<sup>-1</sup> in two soil samples.

**Keywords:** headspace; gas chromatography-mass spectrometry; organic amine; soil

## 2022年《冶金分析》征订启事

《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司和中国金属学会主办。作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。自1981年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊、美国“CA”千种表中国化工类核心期刊,并为荷兰SCOPUS数据库、美国《剑桥科学文摘》、英国《皇家化学学会系列文摘》、中国知网(CNKI)等国内外知

名数据库所收录。

《冶金分析》为月刊,大16开,单期页码为80页,定价50.00元,全年12期,600.00元。

国内统一刊号:CN 11-2030/TF,国际标准刊号:ISSN 1000-7571,国际CODEN:YEFEEET,邮发代号:82-157,国外代号:1579M,京海工商广字第8276号。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

地址:北京海淀区学院南路76号

邮编:100081

电话:010-62182398

网址:<http://www.chinamet.cn>

E-mail:[yjfx@analysis.org.cn](mailto:yjfx@analysis.org.cn)

《冶金分析》编辑部