

王兴^{1,2} 马嫣^{1,2} 郑军^{1,2} 陈敏东^{1,2} Halim Jabbour^{1,2}

大气中痕量有机胺测量方法的研究进展

摘要

作为大气中最重要的含氮有机化合物,有机胺易与硫酸、硝酸气体生成胺盐,促进新颗粒的形成,同时也可与臭氧、OH 自由基、NO₃ 自由基发生氧化反应,是二次气溶胶的前体物。综述了国内外关于大气有机胺检测技术的研究进展,对常规的离线检测技术和在线质谱技术进行了介绍和对比,重点介绍了质谱法工作原理以及测定大气有机胺的优越性,并对其未来发展进行了展望。

关键词

有机胺;测量方法;质谱法

中图分类号 P421.2

文献标志码 A

收稿日期 2014-05-13

资助项目 国家自然科学基金(41275142, 41030962)

作者简介

王兴,男,硕士生,研究方向为大气污染物来源解析.wang3226171@outlook.com

郑军(通信作者),男,博士,教授,主要从事大气化学和大气科学的研究,致力于自主研发大气化学过程中关键前体物及中间产物的定量检测技术和仪器.zheng.jun@nuist.edu.cn

0 引言

有机胺是大气中普遍存在的一类痕量化合物,有比无机氨更强的碱性,也是最重要的含氮有机化合物之一^[1]。目前大气中已被识别出来的有机胺大约有 150 种,主要成分有甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、丙胺、苯胺等 24 种^[2]。有机胺通常嗅觉阈值低,当在空气中达到一定浓度时,不仅嗅觉上令人厌恶,还会对人体健康造成损害^[3],我国规定空气中允许的甲胺、二甲胺、三甲胺的质量浓度分别为 5、10 和 5 μg/m³^[3-4]。有机胺主要分脂肪胺和芳香胺两大类。研究发现,暴露的脂肪胺通过吸入、摄入或皮肤吸收进入人体,会造成眼睛、皮肤、肝脏、肾脏、呼吸系统、心血管系统和中枢神经系统的损伤,但大部分脂肪胺不会致癌^[5],有些芳香胺被发现是致癌物,且质量浓度达到 415.1 mg/m³ 的苯胺会导致人立刻死亡^[6]。

有机胺的来源十分广泛,一般可分为自然源和人为源。自然源主要包括生物质燃烧^[7]、海洋源^[8]、土壤源^[9]以及植物排放等,人为源主要包括牲畜排放^[10]、工业源^[10-11]、汽车尾气^[12]、化肥使用^[13]以及人类活动等^[14-16]。

有机胺在大气中的存在形式主要分为气态^[17]和颗粒态^[18]。研究表明由于有机胺的高水溶性,使得有机胺存在于水相气溶胶中成为可能^[19]。基于外场观测结果,Smith 等^[20]指出有机胺对于大气新粒子的形成和增长可能有重要作用。与其他大气有机化合物相比,有机胺具有较强的酸中和能力。实验室研究^[21]及理论研究^[22]表明,当有强酸存在时,有机胺对颗粒态有很强的亲和力,如与硫酸和硝酸反应,生成胺盐,促进新颗粒的生成^[23];同时也可与臭氧、OH 自由基和 NO₃ 自由基发生氧化反应形成二次气溶胶的前体物^[24]。进一步的研究表明,有机胺可与无机硫酸铵发生置换反应,生成有机胺硫酸盐^[25]。有机胺硫酸盐与硫酸铵不同,没有固定的潮解点,这对于颗粒物吸湿性有重大影响,因而对于了解颗粒物在灰霾形成中的作用有重要意义。

排放源排放的活性氮物质会通过大气沉积来影响生态系统。Pan 等^[26]在中国北方设立了 10 个站点进行了 3 年的外场观测来研究氮沉积,结果表明在中国北方氮沉积水平较高,年平均通量为 6.06 × 10³ kg · km⁻² · a⁻¹。其中颗粒态氮物质占氮沉积总通量的 10%,氧化物物质占总通量的 21%,暗示了其他形式的气态氮如氨占氮沉积总通量的主导部分。Cao 等^[27]在西安对大气氨进行了连续测量,得出氨在

1 南京信息工程大学 江苏省大气环境监测与污染控制高新技术重点实验室,南京,210044

2 南京信息工程大学 环境科学与工程学院,南京,210044

西安城区和郊区年平均质量浓度分别是 12.9 和 14.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 并呈现出夏季>春季>秋季>冬季的趋势. 由于国内外关于大气有机胺的研究结果较少, 现有数据不足以估计全国通量, 特别是对人体危害较大的各种芳香胺. Schade 等^[28] 研究表明畜牧业、海洋源和生物质燃烧是甲胺类物质主要贡献来源, 而污水、工业排放和汽车尾气贡献较小, 表 1 列出了大气中甲胺类物质全球排放通量. 其中三甲胺不仅是各排放源中常见的排放物, 而且是在大气中含量最丰富的, 一般比氨的通量少 2~3 个数量级.

尽管近年来有机胺已成为国内外的研究热点, 但由于有机胺本身在大气中的低丰度以及测量技术的约束, 因此对于其在大气中的时空分布、源和汇的了解仍十分缺乏. 同时, 对有机胺的热力学特性和动力学特性以及大气化学性质的认识仍不足, 所以很少纳入大气模型计算. 本文介绍国内外有机胺的离线、在线测定方法, 并浅述国际上关于有机胺测定方法的发展趋势.

1 有机胺离线测定方法

大气有机胺的离线测定方法主要有分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、离子色谱法、毛细管电泳法等. 以下具体介绍这几种方法.

1.1 纳氏试剂分光光度法

纳氏试剂分光光度法测定空气和水质中的氨氮是国家环保部推荐使用的标准分析方法, 自 GB 7479—87 发布以来已经应用了 20 余年, 是一种非常经典的测量氨氮的方法. 主要有操作简便、灵敏、稳定等特点.

纳氏试剂由 Nessler 于 1856 年发明, 其配制方法分 2 种, 一是利用 KI、 HgCl_2 和 KOH 配制, 二是利用 KI、 HgI_2 和 KOH 配制, 一般常用第一种方法^[29]. 该方法的原理是利用稀硫酸溶液吸收氨, 以离子形

式与纳氏试剂反应, 生成黄棕络合物, 该络合物的色度与氨的含量成正比, 在波长 420 nm 处进行分光光度测定^[30]. 王婷等^[31] 在了解纳氏试剂比色法测定氨氮的方法研究的基础上, 根据实际工作经验, 总结了 6 个关于测定氨氮常见的问题, 并给出了相应的解决方法. 王余萍等^[32] 认为空气氨与水中氨氮检测方法虽然一样, 但纳氏试剂配制过程、加入量、所选标准物质及工作曲线配制不尽相同, 因此在实验室工作中需准备 2 套试剂, 他们通过对水中氨氮测定方法的改良, 已经替代了工作场所空气氨的国标检测方法.

纳氏试剂分光光度法不足之处在于: 只能测定总氨量, 干扰因素较多且结果重现性较差, 如水中金属离子、硫化物、胺类、醛类、铜类和醇类, 颜色以及浑浊均干扰测定, 而且纳氏试剂中含有有毒物质碘化汞或氯化汞, 会对人体健康造成危害.

1.2 气相色谱法

气相色谱 (GC) 是一种以气体为流动相, 以液体或固体为固定相的柱色谱分离分析方法^[33], 是 20 世纪 50 年代出现的一项重大科学技术成就, 在医学、食品、环境、石油、高分子行业的研究分析中都得到了广泛的应用^[34]. 其优点主要有样品用量少、检测灵敏度高、分离效率高、分析速度快、选择性好、应用范围广等.

GC 主要由 5 大系统组成, 分别是气路系统、进样系统、分离系统、温控系统及检测系统. 其中色谱柱用于分离组分, 检测器用于鉴定分离的组分, 因此, 分离系统和检测系统是整个仪器的核心. GC 按照进样方法主要分为顶空气相色谱法、柱前衍生气相色谱法及直接进样色谱法等; 按照检测器主要分为氢焰离子化检测器 (FID)、氮磷检测器 (NPD) 及与质谱仪联用等. 易娟等^[35] 利用 GC-FID 通过顶空进样法测定空气中的气相一甲胺和二胺, 并得到

表 1 甲胺类物质估计全球通量

Table 1 Estimated global emissions of methylamines

种类	畜牧排放					海洋源 (最大值)	生物质燃烧	全球排放
	牛	猪	家禽	马	羊			
氨	17 600	2 600	1 500	400	120		1 770±1 180	50 000±30 000
甲胺	20±11	1.4±0.3	0.95±0.75	0.2±0.2	1.4±0.8	30	29±13	83±26
二甲胺	11±7	0.35±0.15	0.6±0.4	0.1±0.1	0.8±0.5	0	20±11	33±19
三甲胺	94±24	5±2	2.05±0.55	0.5±0.3	6.8±2.3	50	11±4	169±33
甲胺类	125±42	6.75±2.45	3.8±0.9	0.8±0.6	9.9±4.5	80	60±28	285±78

$\text{Gg} \cdot \text{a}^{-1}$

了一甲胺和二甲胺在空气中的浓度范围及方法检测线和最低检出浓度.侯秀华等^[36]利用直接进样测定水溶液中微量甲胺、二甲胺、一乙胺、二乙胺的含量,并分别得到4种有机胺的回收率、精密度和检测限.贺小敏等^[37]利用GC-NPD测定饮用水中19种苯胺类化合物,各组分分离效果较好,方法简便、快速、准确,精密度和准确度都相当令人满意.Akyuz^[38]利用气相色谱质谱联用法(GC-MS)同时测定室内外大气颗粒物中脂肪胺和芳香胺,通过离子对萃取试剂2-乙基己磷酸二酯将脂肪胺和芳香胺提取,并经氯代甲酸异丁酯衍生化后由色谱进行分析,并利用电子轰击和正离子及负离子化学电离模式分析衍生后的产物,此方法产物回收率高、精度高且方法检测线低.

GC的缺点主要是:测定有机胺时一般需经衍生化,操作繁琐、耗时;在对组分直接进行定性分析时,必须用已知物或已知数据与相应的色谱峰进行对比,或与其他方法(如质谱、光谱)联用,才能获得直接肯定的结果;在定量分析时,常需要用已知物纯样品对检测后输出的信号进行校正.

1.3 高效液相色谱法

高效液相色谱法(HPLC),是以液体为流动相,采用高压输液系统,将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱,在柱内各成分被分离后,进入检测器进行检测,从而实现了对试样的分析的方法.在20世纪60年代后期,由于新型助填料、高压输液泵和高灵敏度检测器的出现,使得HPLC技术飞速发展,并和GC一样成为了在分离分析领域应用最广泛的方法^[39],应用于石油化工、生物化学、临床医学、食品卫生、环境监测等方面,其优点主要有分析速度快、灵敏度高、分离效率高、应用范围广等^[40].

由于所有有机胺都具有紫外吸收光谱和电化学氧化性,一部分还具有荧光特性,因此,HPLC测定有机胺根据检测器不同主要分为紫外光检测器(UV)、荧光检测器(FD)、电化学检测器(ED)及液相色谱质谱联用方法等.Sahasrabuddhey等^[41]等用HPLC-UV测量水溶液中的氨和脂肪胺,通过与异硫氰酸苯酯反应转化为苯硫脲或其衍生物,由于苯硫脲可被吸附在C-18柱上且吸收紫外光的能力较强,从而被测定,并发现在40℃时以碳酸氢钠为介质反应15 min其转化效果最优.董雪玲等^[42]利用HPLC-FD测定大气颗粒物中的杂环胺,通过优化荧光激发

和发射波长条件,实现了6种杂环胺的基线分离和4种杂环胺的高灵敏度荧光检测.Santagati等^[43]用HPLC-ED分析大气颗粒物中脂肪胺,通过与2,5-二羟基苯甲醛衍生化在多孔石墨电极里研究其电氧化性质,这种方法具有高敏感性和高选择性,并且可以应用到环境毒理学领域的有机胺分析.Aznar等^[44]用LC-MS定量测定水溶液中22种初级芳香胺,分析结果检测限低、线性好、重现性好,并成功在实际样品中应用.

HPLC的缺点是有“柱外效应”,在进样器到检测器之间,除了柱子以外的任何死空间(进样器、柱接头、连接管和检测池等)中,如果流动相的流型有变化,被分离物质的任何扩散和滞留都会显著地导致色谱峰的加宽,柱效率降低.LC-MS被认为是液相色谱分析有机胺最灵敏的技术,但由于仪器操作复杂、价格昂贵,使得很多实验室和实验人员选择LC-FL、LC-ED等费用较少的方法.

1.4 离子色谱法

离子色谱法(IC)是HPLC的一种,主要通过离子交换树脂上可电离离子与流动相中具有相同电荷的溶质离子进行可逆交换,根据这些离子在交换剂上不同的亲和力而被分离.IC的研究最早出现在20世纪70年代末期,近30年来随着应用需求的推动,IC技术仍以较快的速度发展^[45].

IC技术主要有分析速度快、进样连续、高效率、高灵敏度等优点,并广泛应用于环境、医药、半导体、食品卫生、石油化工和生命科学等领域^[46].由于凡是能够电离的物质都可以用离子色谱法进行分离测定,可利用有机胺的碱性,用阳离子交换柱,对各组分有机胺分离并定量.郑波^[47]利用IC测定大气中氨和低级脂肪胺,发现用草酸处理过的双层玻璃纤维滤膜采集大气中的氨及低级脂肪胺效率很高,用IC测定大气中的氨、甲胺、二甲胺、三甲胺干扰少,分离效果好.Bouyoucos等^[48]利用IC测定水溶液中的氨和甲胺,通过在分离柱和电导检测器中间加一个氯型树脂的短柱来消除分离柱中形成的未完全的质子化的酸碱,这个改进使离子色谱能够测定氨、甲胺等弱碱.

IC准确可靠、检测灵敏度高,可以分析空气、水中多组分脂肪胺的含量,但是IC只能用于颗粒相有机胺测量,需经过前处理,并且多种有机胺的分离较困难.

1.5 毛细管电泳法

毛细管电泳 (CE) 又称高效毛细管电泳 (HPCE), 是以毛细管为分离通道、以高压直流电场为驱动力的新型液相分离技术. 由于其分析时间短、分离效率高、资金投入小, 且所需样品为 nL (nanoliter) 级, 大大促进了微量化学的发展, 因此, CE 成为近年来发展最快的分析方法之一^[49].

CE 的检测器主要分为紫外-可见光分光检测器 (UV)、激光诱导荧光检测器 (LIF)、电化学检测器 (ED) 和质谱检测器 (MS), 其中以 UV 应用最广, LIF 灵敏度最高. Zlotorzynska 等^[50] 利用 CE-LIF 以荧光素异硫氰酸酯 (FITC) 为衍生化试剂检测二甲胺及

一些小分子质量的有机胺, 发现 pH 值、硫氰基浓度、反应时间和温度会影响衍生化, 缓冲液浓度、不同有机添加剂、外加电压和毛细管的长度会影响分离效果, 并估计了仪器检测限为 50 pg/mL, 激发和发射波长分别为 488 和 520 nm.

CE 的不足之处在于由于进样量少, 因而制备能力差, 毛细管直径小, 使光路太短, 用一些检测方法 (如紫外吸收光谱法) 时, 灵敏度较低, 电渗会因样品组成而变化, 进而影响分离重现性.

表 2 总结了以上有机胺离线测量方法的主要特点、检测限、精密度和潜在问题.

表 2 有机胺离线测量方法总结

Table 2 Summary of off-line measurement techniques of amines

有机胺测量方法	检测器	检测限	时间分辨率	精密度 (RSD)	样品前处理	潜在干扰	参考文献
纳氏试剂分光光度法		氨 0.12 μg/mL	15 min	1.86%~3.63%	利用气泡吸收管采集空气氨	杂质颜色及浑浊干扰测定	29
	氢火焰离子化检测器	一甲胺 1.65 μg/mL 二甲胺 1.54 μg/mL	15~120 min	一甲胺 2.04%~7.39% 二甲胺 2.03%~8.66%	酸性吸收液采集空气中有机胺		32
气相色谱法	氢火焰离子化检测器	甲胺 2.0 mg/L 二甲胺 2.0 mg/L 一乙胺 1.5 mg/L 二乙胺 1.5 mg/L		甲胺 4.3% 二甲胺 3.7% 一乙胺 5.5% 二乙胺 3.1%	经过滤后测量	在进行预处理时会造成待测物质的损失	33
	氮磷检测器	19 种苯胺类化合物 0.06~0.45 μg/L		2.9%~18.5%	采集样品 24 h 内萃取		34
	气相色谱质谱联用	0.08~0.01 ng/m ³	6 h	1.1%~4.4%	通过 2 个酸吸收液瓶采集, 萃取、衍生化后分析		35
	紫外光检测器	氨 0.2 μg/L 有机胺 0.3~0.6 μg/L		1.8%~4.5%	过滤、衍生化后分析		38
高效液相色谱法	紫外光检测器 荧光检测器	紫外光 0.093~0.609 mg/L 荧光 0.0018~0.0084 mg/L	72 h	小于 5.9%	使用玻璃纤维滤膜采样, 对样品提取、浓缩、吹干、称重后分析	在进行预处理时会造成待测物质的损失	39
	液相色谱质谱联用	μg/L 级		4.5%~13.4%	采样、提取后分析		41
离子色谱法		氨 2×10 ⁻⁴ mg/m ³ 甲胺 6×10 ⁻⁴ mg/m ³ 二甲胺 1×10 ⁻³ mg/m ³ 三甲胺 2×10 ⁻³ mg/m ³	30 min	氨 2.47% 甲胺 4.82% 二甲胺 6.59% 三甲胺 3.32%	采样膜经草酸溶液浸泡后剪碎超声, 取上清液分析	有机胺分离较困难	44
毛细管电泳法	激光诱导荧光检测器	50 pg/mL	30 min		样品衍生化后分析	电渗由于样品改变而变化, 影响分离重现	47

2 在线质谱法

以上是关于大气有机胺离线分析技术的介绍。由于这些离线分析技术主要是通过膜采样法获得样品,而该方法存在较大缺陷,主要在于:离线膜采样时间长、时间分辨率差,分析监测具有明显的滞后性,因而不能及时反应大气颗粒物质量浓度和组成的变化;样品在取样、运输、储存过程中发生损失以及成分间的交叉污染都会使监测结果出现偏差,如样品中含有 NH_4NO_3 等挥发性物质,如不及时分析易造成这些挥发性物质的损失, SO_2 、 HNO_3 、 NH_3 等气体易在膜表面被颗粒物吸收,从而改变颗粒物组分;一些气象因素(如温度、湿度、风速、风向)的变化会使有机胺的气粒平衡改变,使采样膜上的组分挥发损失;样品预处理复杂、耗时费力,需要浪费大量的样品和溶剂,同时并伴随着挥发物质的损失;样品的采集、浓缩提取与分离过程都是人为操作,故人工误差较大^[51]。Hering 等^[52]分析了采膜时一些有机物的损失,他们发现使用 Teflon 膜采样会造成质量分数 28% 左右的硝酸损失,且温度越高损失越大。Chow^[53]综述了颗粒物测量方法的操作标准,认为样品质量在采样后转移和储存都会有所变化,可能是由于周围环境的改变,很大程度上是人为操作的影响。为了快速准确地得到所需要的信息和分析结果,在线监测技术与相关仪器的开发就显得迫在眉睫。近年来,人们一直致力于在线监测方法的研究,质谱法得到了快速的发展。

质谱法是对试样离子的质荷比进行测定的一种分析法。被分析的试样首先要采用适当的方法离子化,然后利用不同离子在电场或磁场中运动行为的不同,把得到的生成物离子按质荷比(m/q)分离而得到质谱,通过试样的质谱和相关信息,可以得到试样的定性定量结果。质谱仪就是将试剂离子化、分离和检测气相离子的一类仪器,通常由进样系统、离子源、质量分析器和检测器以及数据处理与控制系统组成。由于离子源和质量分析器是质谱仪的核心组成部分,因此质谱仪的命名通常都要含有这两部分名称。

2.1 气态有机胺质谱法

化学电离质谱仪(CIMS)是近年来才快速发展起来的一种世界前沿在线分析仪器。其主要由化学反应试剂离子源、离子-分子反应室、质量检测器、真空系统和软件控制系统组成^[54]。其工作原理为:被检测物进入反应室后和反应试剂离子发生离子-分子

反应,如质子转移、电子转移或者其他带电物质的转移,从而被带电,再由质量检测器检测。CIMS 特点主要有:是一种软电离技术,产物主要是待分析物质的分子离子,碎片离子少,能够得到待分析物的精确分子量,图谱解析简单;灵敏度高,在线的灵敏度可以达到 $10^8 \sim 10^9 \text{ molecule cm}^{-3}$;响应速度快,在线监测响应时间可以短到 $1 \sim 10 \text{ s}$;通过选择合适的试剂离子可监测不同的化合物以实现化学电离质谱的选择性。

质子转移反应质谱仪(PTR-MS),是 CIMS 的一种,也是当前比较成熟的商业化仪器,专门用于痕量 VOC 的在线测量^[55]。其反应离子源为水合氢质子(H_3O^+),由电弧对水分子放电产生,通过将 H_3O^+ 质子的 H 质子转移给待检测物质并使其带电,从而被检测器检测。由于大多数 VOCs 的质子亲和势比 H_3O^+ 高,能够和 VOCs 快速反应,而空气中的大部分物质如 O_2 、 N_2 、 CO_2 等由于其质子亲和势都比 H_3O^+ 小而与 H_3O^+ 不反应,因此在测量空气中的痕量 VOCs 时, H_3O^+ 是最合适的试剂离子^[56]。

质量检测器是质谱的核心,其工作原理是当被加速的离子流进入质量检测器后在磁场或者特定强度电场的作用下,运动轨迹发生偏转。质量不同的离子的运动轨迹不同且运动到检测器的时间也不同,从而在时间和空间上按照离子质荷比(m/q)的大小将气态离子分离开来。常用的检测器类型主要有四极杆质谱仪(Quadrupole Mass Spectrometer)、飞行时间质谱仪(Time of Flight Mass Spectrometer)等。

四极杆质谱(QMS)是由 4 根杆状电极组成,2 对电极中间施加交变射频场。在一定频率射频电压与直流电压作用下,只允许一定质荷比的离子通过四级杆到达检测器。飞行时间质谱(ToFMS)利用离子具有相同的动能、不同的质荷比,经过相同的飞行距离而飞行时间不同而达到分离,从而可以通过测量飞行时间达到检测的目的。由离子源引入的离子将被聚焦在同一起点,其初始速度基本为 0,经加速电压加速后,这些离子具有相同的动能,因质荷比不同而具有不同的速度,飞行相同的距离后,以不同的飞行时间到达检测器。对于带相同电荷的离子,质量大的离子到达探测器所用时间比质量小的离子到达探测器所用时间长,从而将不同质荷比的离子分离开来。

QMS 和 ToFMS 相比,QMS 每次只允许一个特定的 m/q 通过,因此如果要获得一个完整的质谱图,需

要对不同的 m/q 进行扫描,而 ToFMS 在每次进样时,可以采集样本中所有的 m/q ; QMS 1 d 所获得的数据量通常只有 2 MB 左右,而 ToFMS 1 d 所采集的数据可以达到 10 GB; QMS 有质量范围的上限为 1 000 Da,而 ToFMS 理论上没有质量范围限制; QMS 分辨率适中,一般在 100 左右,而 ToFMS 的分辨率非常高,一般高于 1 000,从而在定性监测整数分子量相同而精确分子量略微不同的化合物方面比 QMS 更具有优势; QMS 会排除所有不在指定质量通道内的信号,这对于监测复杂的大量痕量气体是非常不利的,而 ToFMS 则能够达到这样的监测目的^[57]。

2.2 颗粒态有机胺质谱法

单颗粒质谱仪 (SPAMS),也在近年来得到了快速的发展,并多用于气溶胶粒子的检测.其主要由进样系统、粒径测量系统以及单粒子化学组分分析系统 3 部分组成.根据空气动力学原理,经过进样系统的粒子会获得一个速度分布,通过测量单粒子通过固定距离所用的时间可以确定粒子的速度,从而得到粒子的空气动力学粒径,随后气溶胶粒子束进入化学组分分析系统,被电离源解吸、电离,产生的离子由检测器检测从而得到单粒子的化学组成信息.化学组分分析系统由电离源和检测器组成,电离源中应用最广的是激光,能量高,几乎可以有效电离所有化学组分.检测器主要有 QMS、ToFMS 等,ToFMS 灵敏度高、检测速度快,可以获得单粒子组成的完整信息,是采用最多的检测器^[58]。

单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪 (AToFMS),是 SPAMS 发展较成熟的商业化仪器,通常被用来在线检测气溶胶单颗粒的空气动力学直径和化学组分^[59].检测过程为当颗粒经过 2 束 532 nm 激光时,颗粒速度可以被计算出,从而获得颗粒进入飞行时间质谱管的时刻.在颗粒到达飞行时间质谱管,一束强紫外激光 (266 nm) 发射并击中颗粒,激光的能量被颗粒吸收,颗粒的化学成分被迅速挥发电离并形成离子,然后离子的质荷比以及离子的数量可以被飞行时间质谱仪检测。

2.3 质谱法研究进展

由于对有机胺物理化学性质知之甚少以及有机胺本身的低丰度,国内外利用质谱测定有机胺的研究工作相对较少. Sellegri 等^[60]在 2003 年芬兰的外场观测中首次利用 CIMS 测量二甲胺和三甲胺,在分子质量为 45、59 amu 处识别出二甲胺和三甲胺. Hanson 等^[61]利用大气压 PTR-QMS 测定大气中的气态

有机胺和氨,校准仪器的灵敏度适合测定有机胺,通过观测发现亚特兰大空气中甲基胺和二甲基胺普遍低丰度,体积比浓度分别小于 1 和 3 pptv,三甲胺早晨平均体积比浓度大约 4 pptv,下午增长到 15 pptv 并在傍晚增长到 25 pptv,而 4~5 个碳原子的有机胺和氨背景值大,所以在烟雾箱中改进其测量方法,并介绍了以后的工作着重于仪器的精确校准和进样口的改进. Pratt 等^[62]利用 AToFMS 研究大气中颗粒相有机胺的季节变化,研究发现在夏天有机胺和硫酸盐、硝酸盐有很好的相关性,胺类硝酸盐和胺类硫酸盐非挥发并在 230 °C 时占颗粒物质质量的 6%~9%,而秋天 (86±1)% 的有机胺在 113 °C 以下挥发并在 230 °C 时占颗粒物质质量的不到 1%. 由于在夏天酸性较强的粒子核导致有机胺质子化形成胺类硝酸盐和硫酸盐,而在秋天颗粒中含更多胺导致酸性降低,胺盐形成减少,因此强调在估计气溶胶 pH 值时应把大气有机胺的浓度考虑在内. Angelino 等^[63]利用 AToFMS 通过烷基胺的反应来表征气溶胶粒子的形成,表明有机胺的化学过程涉及气粒转换和光氧化过程,高浓度的有机胺在区域颗粒物形成中发挥着重要作用. 黄雄凤等^[64]利用解析电喷雾电离质谱 (DESI-MS) 在线分析气溶胶中微量有机胺,该技术无需样品前处理和预分离,样品需求量小、灵敏度高,在优化的实验条件下,有机胺信号强度高,检测限可低至 pg 量级。

3 结论

作为大气中最重要的含氮有机物,有机胺对二次气溶胶的形成和新颗粒的生成有重要的贡献,但是由于其本身的低丰度以及测量技术的约束,导致国内外学者对于有机胺的研究较少.本文综述了国内外关于有机胺的传统的离线色谱分析方法以及先进的在线质谱分析方法.使用质谱分析法可以获得实时在线监测数据,并且有时间分辨率高、灵敏度高、检测限低的特点,但由于价格高、体积大、操作和维护困难等缺点使得质谱技术基本限于实验室阶段,真正用于现场实际在线监测的例子较少.随着现代分析技术的发展,质谱法将成为主流,并在气态和颗粒态有机胺在线监测应用中日益发挥其独特作用。

参考文献

References

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏.大气环境化学[M].2版.北京:

- 高等教育出版社,2006
- TANG Xiaoyan, ZHANG Yuanhang, SHAO Min. Atmospheric environmental chemistry [M]. 2nd Ed. Beijing: Higher Education Press, 2006
- [2] Ge X, Wexler A S, Clegg S L. Atmospheric amines. Part I: A review [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45 (3) : 524-546
- [3] 梁忠明,王继宗,王立.气相色谱法分离测定空气中的有机胺类物质[J].分析化学,1992,20(1):79-81
LIANG Zhongming, WANG Jizong, WANG Li. Gas chromatographic determination of amines in the air [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1992, 20(1): 79-81
- [4] 中华人民共和国卫生部.GBZ/T 160.X—2004 工作场所空气有毒物质测定[S].2004
Ministry of Health of the PRC. GBZ/T 160. X—2004 Method for determination of toxic substance in the air of workplace [S]. 2004
- [5] Greim H, Bury D, Klimisch H J, et al. Toxicity of aliphatic amines: structure-activity relationship [J]. Chemosphere, 1998, 36(2): 271-295
- [6] Palmioto G, Pieraccini G, Moneti G, et al. Determination of the levels of aromatic amines in indoor and outdoor air in Italy [J]. Chemosphere, 2001, 43(3): 355-361
- [7] Simoneit B R T, Rushdi A I, Bin-Abas M R, et al. Alkyl amides and nitriles as novel tracers for biomass burning [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(1): 16-21
- [8] Calderón S M, Poor N D, Campbell S W. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(20): 4281-4290
- [9] Schulten H R, Schnitzer M. The chemistry of soil organic nitrogen: A review [J]. Biology and Fertility of Soils, 1998, 26(1): 1-15
- [10] Rappert S, Müller R. Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries [J]. Waste Management, 2005, 25(9): 887-907
- [11] Rao A B, Rubin E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(20): 4467-4475
- [12] de Abrantes R, de Assunção J V, Pesquero C R, et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(3): 648-654
- [13] Tsai C J, Chen M L, Ye A D, et al. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(35): 8246-8251
- [14] Mitchell S C, Zhang A Q. Methylamine in human urine [J]. Clinica Chimica Acta, 2001, 312(1/2): 107-114
- [15] Balamatsia C C, Patsias A, Kontominas M G, et al. Possible role of volatile amines as quality-indicating metabolites in modified atmosphere packaged chicken fillets: Correlation with microbiological and sensory attributes [J]. Food Chemistry, 2007, 104(4): 1622-1628
- [16] Torikai K, Uwano Y, Nakamori T, et al. Study on tobacco components involved in the pyrolytic generation of selected smoke constituents [J]. Food and Chemical Toxicology, 2005, 43(4): 559-568
- [17] Leach J, Blanch A, Bianchi A C. Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(26): 4309-4325
- [18] Pratt K A, Hatch L E, Prather K A. Seasonal volatility dependence of ambient particle phase amines [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(14): 5276-5281
- [19] Sellegri K, Hanke M, Umann B, et al. Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2005, 5(2): 373-384
- [20] Smith J N, Barsanti K C, Friedli H R, et al. Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107(15): 6634-6639
- [21] Bzdek B R, Ridge D P, Johnston M V. Amine exchange into ammonium bisulfate and ammonium nitrate nuclei [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(8): 3495-3503
- [22] Barsanti K C, McMurry P H, Smith J N. The potential contribution of organic salts to new particle growth [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(9): 2949-2957
- [23] Tang X C, Price D, Praske E, et al. NO₃ radical, OH radical and O₃-initiated secondary aerosol formation from aliphatic amines [J]. Atmospheric Environment, 2013, 72: 105-112
- [24] Facchini M C, Decesari S, Rinaldi M, et al. Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines [J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(24): 9116-9121
- [25] Qiu C, Wang L, Lal V, et al. Heterogeneous reactions of alkylamines with ammonium sulfate and ammonium bisulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(11): 4748-4755
- [26] Pan Y P, Wang Y S, Tang G Q, et al. Wet and dry deposition of atmospheric nitrogen at ten sites in Northern China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 12(14): 6515-6535
- [27] Cao J J, Zhang T, Chow J C, et al. Characterization of atmospheric ammonia over Xi'an, China [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2009, 9(2): 277-289
- [28] Schade G W, Crutzen P J. Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: Potential source of N₂O and HCN [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1995, 22(3): 319-346
- [29] 国家环保总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002
State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring analysis method [M]. 4th Ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002
- [30] 贾艳,徐铁玲,陈素艳.纳氏试剂分光光度法测定空气

- 中氨[J].环境科学导刊,2010,29(1):91-92
 JIA Yan, XU Tieling, CHEN Suyan. Ammonia detection in the air with Nessler's reagent spectrophotometry[J]. Environmental Science Survey, 2010, 29(1):91-92
- [31] 王婷,曹磊,薛明霞.纳氏试剂分光光度法测定氨氮中常见问题与解决办法[J].分析实验室,2008,27(增刊1):346-349
 WANG Ting, CAO Lei, XUE Mingxia. Problems and solutions of ammonia nitrogen detection in Nessler's reagent spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(sup1):346-349
- [32] 王余萍,李永芳,王冬梅.纳氏试剂分光光度法测定空气氨方法探究[J].中国卫生检验杂志,2008,18(10):2025-2026
 WANG Yuping, LI Yongfang, WANG Dongmei. Investigation on absorption spectrophotometry of Nessler for ammonia in workplace air[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(10):2025-2026
- [33] 曹环礼.气相色谱技术的研究进展及其应用[J].广东化工,2009,36(8):100-101
 CAO Huanli. Research progress and application of gas chromatography technology[J]. Guangdong Chemical Industry, 2009, 36(8):100-101
- [34] 傅若农.国内气相色谱近年的进展[J].分析实验室,2003,22(2):94-107
 FU Ruonong. Advances on gas chromatography in China[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2003, 22(2):94-107
- [35] 易娟,张文,李双凤,等.测定工作场所空气中一甲胺、二甲胺的顶空气相色谱法[J].职业与健康,2013,29(19):2484-2486
 YI Juan, ZHANG Wen, LI Shuangfeng, et al. Determination of monomethylamine and dimethylamine in the air of workplace by headspace gas chromatography[J]. Occupation and Health, 2013, 29(19):2484-2486
- [36] 侯秀华,高明华,梁云,等.气相色谱法直接测定水中微量有机胺[J].化工环保,2006,26(2):160-162
 HOU Xiuhua, GAO Minghua, LIANG Yun, et al. Direct determination of micro organic amine in water by gas chromatography[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2006, 26(2):160-162
- [37] 贺小敏,李爱民,郭丽,等.气相色谱氮磷检测器法测定饮用水中19种苯胺类化合物[J].环境科学与技术,2013,36(2):124-127
 HE Xiaomin, LI Aimin, GUO Li, et al. Determination of 19 aniline compounds in drinking water by GC-NPD[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 36(2):124-127
- [38] Akyüz M. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in indoor and outdoor air samples by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2007, 71(1):486-492
- [39] 张仁斌,徐修容.高效液相色谱:在医药研究中的应用[M].上海:上海科学技术出版社,2003
 ZHANG Renbin, XU Xiurong. High performance liquid chromatography: Applications in medical research[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 2003
- [40] 宋虎跃,徐国栋,吴勇民.高效液相色谱技术的应用[J].内蒙古石油化工,2007,33(6):17-18
 SONG Huyue, XU Guodong, WU Yongmin. Application of high effective liquid chromatogram technology[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2007, 33(6):17-18
- [41] Sahasrabuddhey B, Jain A, Verma K K. Determination of ammonia and aliphatic amines in environmental aqueous samples utilizing pre-column derivatization to their phenylthioureas and high performance liquid chromatography[J]. Analyst, 1999, 124(7):1017-1021
- [42] 董雪玲,刘大锰,高少鹏.高效液相色谱法测定大气颗粒物中的杂环胺[J].分析化学,2009,37(10):1415-1420
 DONG Xueling, LIU Dameng, GAO Shaopeng. Determination of heterocyclic amines in atmospheric particles by reversed phase high performance liquid chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(10):1415-1420
- [43] Santagati N A, Bousquet E, Spadaro A, et al. Analysis of aliphatic amines in air samples by HPLC with electrochemical detection[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 29(6):1105-1111
- [44] Aznar M, Canellas E, Nerin C. Quantitative determination of 22 primary aromatic amines by cation-exchange solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(27):5175-5181
- [45] 牟世芬.离子色谱新进展[J].环境化学,2001,20(1):95-97
 MOU Shifen. New progress of ion chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2001, 20(1):95-97
- [46] 李亚男,王宇新.离子色谱技术在环境监测中的应用及预处理技术[J].环境科学与管理,2005,30(4):105-106
 LI Yanan, WANG Yuxin. The application of IC technique in environmental monitoring and pretreatment[J]. Environmental Science and Management, 2005, 30(4):105-106
- [47] 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
 ZHENG Bo. Determination of ammonia and lower aliphatic amine in the air by ion chromatography[J]. Petrochemical Industry Technology, 1998, 5(2):108-111
- [48] Bouyoucos S A. Determination of ammonia and methylamines in aqueous solutions by ion chromatography[J]. Analytical Chemistry, 1977, 49(3):401-403
- [49] 赵新颖,任占军,孙杰,等.毛细管电泳技术及其应用进展[J].上海工程技术大学学报,2006,20(2):140-143
 ZHAO Xinyin, REN Zhanjun, SUN Jie, et al. Application of capillary electrophoresis to analytical chemistry[J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2006, 20(2):140-143
- [50] Zlotorzynska E D, Maruszak W. Determination of dimethylamine and other low-molecular-mass amines using capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection[J]. Journal of Chromatography B, 1998, 714(1):77-85
- [51] Mitra S, Zhu N H, Zhang X, et al. Continuous monitoring

- of volatile organic compounds in air emissions using an on-line membrane extraction-microtrap-gas chromatographic system [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996, 736(1/2): 165-173
- [52] Hering S, Cass G. Magnitude of bias in the measurement of PM_{2.5} arising from volatilization of particulate nitrate from teflon filters [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1999, 49(6): 725-733
- [53] Chow J C. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, 45(5): 320-382
- [54] Nowak J B, Huey L G, Russell A G, et al. Analysis of urban gas phase ammonia measurements from the 2002 Atlanta Aerosol Nucleation and Real-Time Characterization Experiment (ANARChE) [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012)*, 2006, 111(D17): D17308
- [55] Lindinger W, Hansel A, Jordan A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1998, 173(3): 191-241
- [56] Li F, Xie Z, Schmidt H, et al. Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds [J]. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(10): 1563-1574
- [57] de Gouw J, Warneke C. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, 26(2): 223-257
- [58] 李海洋, 张娜珍, 王卫国, 等. 在线单粒子质谱研究进展 [J]. *质谱学报*, 2008, 29(4): 248-256
- LI Haiyang, ZHANG Nazhen, WANG Weiguo, et al. Developments of single particle mass spectrometry [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2008, 29(4): 248-256
- [59] Su Y X, Sipin M F, Furutani H, et al. Development and characterization of an aerosol time of flight mass spectrometer with increased detection efficiency [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(3): 712-719
- [60] Sellegri K, Umann B, Hanke M, et al. Deployment of a ground-based CIMS apparatus for the detection of organic gases in the boreal forest during the QUEST campaign [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(2): 357-372
- [61] Hanson D R, McMurry P H, Jiang J, et al. Ambient pressure proton transfer mass spectrometry: Detection of amines and ammonia [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(20): 8881-8888
- [62] Pratt K A, Hatch L E, Prather K A. Seasonal volatility dependence of ambient particle phase amines [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(14): 5276-5281
- [63] Angelino S, Suess D T, Prather K A. Formation of aerosol particles from reactions of secondary and tertiary alkylamines: Characterization by aerosol time-of-flight mass spectrometry [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(15): 3130-3138
- [64] 黄雄风, 陈宏, 杨新. 解吸电喷雾电离质谱快速分析微量有机胺 [J]. *中国科技论文在线*, 2010, 5(12): 924-928
- HUANG Xiongfeng, CHEN Hong, YANG Xin. Rapid analysis of trace amount of amines by desorption electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Sciencepaper Online*, 2010, 5(12): 924-928

Advances in the measurement techniques of atmospheric amines

WANG Xing^{1,2} MA Yan^{1,2} ZHENG Jun^{1,2} CHEN Mindong^{1,2} Halim Jabbour^{1,2}

1 Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environmental Monitoring and Pollution Control,
Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

2 School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract As one of the most important nitrogen-containing compounds, amines are prone to form stable ammonium and aminium salts with sulfuric acid and nitric acid, and thus can promote new particle formation in the atmosphere. Meanwhile, amines can react with OH and NO₃ radicals to form precursors of secondary organic aerosol. In this paper, we summarized the progress in the measurement techniques of amines in the atmosphere. Both traditional off-line analytical techniques and more advanced on-line mass spectrometry method were described and inter-compared. More details on the working principle and advantages of the mass spectrometry technique were provided and its future perspective was discussed.

Key words amines; measurement technique; mass spectrometry