

基于气相色谱法进行环境空气和废气中吡啶的测定

蔡赛微

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江省温岭市 317500)

摘要: 以装有硫酸吸收液的采样瓶采集环境空气和废气中的吡啶, 将吸收液置于密封的顶空瓶中, 在一定温度下经一定时间的平衡, 吡啶逸至上部空间, 并在气液两相中达到动态平衡。此时, 吡啶在液上空间的浓度和液相中的浓度成正比。用气相色谱/氢火焰离子化检测器 (GC/FID) 测定吡啶的含量, 根据待测物保留时间定性, 外标法定量。

关键词: 环境空气废气; 吡啶; 气相色谱/氢火焰离子化检测器

1 参考标准

参照《环境空气和废气吡啶的测定气相色谱法》(征求意见稿)

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 吡啶 (C_5H_5N): 纯度应 $\geq 99.5\%$, 避光冷藏保存

2.1.2 甲醇 (CH_3OH): 色谱纯

2.1.3 硫酸 (H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$, 纯度为 98%

2.1.4 硫酸吸收液: $\rho=0.10\text{ mol/L}$

取 5.43 mL 硫酸 (3.1.3) 加入 1 L 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配

2.1.5 氢氧化钠 ($NaOH$)

2.1.6 氯化钠 ($NaCl$)

2.1.7 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$

2.2 仪器设备

2.2.1 福立 GC9720Plus 气相色谱仪, 附宽量程氢火焰检测器 (FID)

2.2.2 HS 930 全自动顶空进样器

2.2.3 CAM/30m* 0.32mm*0.25um

2.2.4 分析天平: 感量为 0.0001g

2.2.5 顶空瓶: 20mL 与 HS 930 全自动顶空进样器配套的玻璃顶空瓶, 具密封垫、密封盖

2.2.6 棕色多孔玻板吸收瓶: 25 mL

2.2.7 空气采样器: 流量范围 0.1 L/min~1.5 L/min

2.2.8 一般实验室常用仪器和设备

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

3.1.1 吡啶标准储备液： $\rho=10.85\text{ mg/mL}$

称取 0.2170 g（精确至 0.0001g）吡啶（3.1.1），移入装有少量甲醇（3.1.2）的 20 mL 棕色容量瓶中，用甲醇定容至刻度，摇匀。此储备液应于 4°C 以下冷藏、密闭避光保存，保存期两个月，使用时应恢复至室温并摇匀。也可直接购买有证标准溶液。

3.1.2 吡啶标准使用液： $\rho=1.085\text{ mg/mL}$

取 1.00 mL 吡啶标准储备液（3.1.7）于 10 mL 棕色容量瓶中，用甲醇稀释定容至标线，配制成吡啶标准使用液，4°C 条件下冷藏，可保存 7 d。使用时应恢复至室温并摇匀。

3.1.3 环境空气和无组织废气标准曲线

分别准确移取 2.0 uL、5.0 uL、10.0 uL、20.0 uL、50.0 uL 吡啶标准使用液（4.1.2）置于装有 10 mL 硫酸吸收液（3.1.4）的顶空瓶中，加入 3 g 氯化钠（3.1.6）、0.2 g 氢氧化钠（3.1.5），调节 pH 值大于 12，密闭摇匀，至所加盐全部溶解，配制成 0.2170 mg/L、0.5425 mg/L、1.085 mg/L、2.170 mg/L、5.425 mg/L 吡啶标准溶液系列。

3.2 样品溶液配制

3.2.1 样品采集

3.2.1.1 环境空气和无组织废气样品

在空气采样器（2.2.7）上连接一支内装 9 mL 硫酸吸收液（2.1.4）的 25 mL 棕色多孔玻板吸收瓶（2.2.6），以 1.0 L/min 流量采样，采样体积为 30 L。

3.2.1.2 全程序空白

将同批次内装硫酸吸收液的吸收瓶带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，1 min 后封闭。按照与样品运输和保存（3.2.2）相同条件带回实验室。

3.2.2 样品运输和保存

样品采集后，用连接管封闭多孔玻板吸收瓶的进气口和出气口，直立置于冷藏箱内运输和保存。若不能及时测定，样品应于 4°C 下冷藏、避光和密封保存，7 d 内完成分析测定。

3.2.3 试样的制备

3.2.3.1 环境空气和无组织废气样品

将环境空气和无组织废气样品吸收液（3.2.1.1 所采集的吸收液）全量转入 10 mL 比色

管，用少量硫酸吸收液荡洗小型多孔玻板吸收液，并将其转入 10 mL 比色管中，用硫酸吸收液定容至刻度，摇匀，全部倒入顶空瓶中，加入 3 g 氯化钠，0.2 g 氢氧化钠，调节 pH 值大于 12，密闭摇匀，至所加盐全部溶解，于自动顶空进样器进样，待测。

3.2.3.2 全程序空白样品

将全程序空白样品（3.2.1.2）按照与环境空气和无组织废气样品试样的制备（3.2.3.1）相同步骤制备全程序空白试样。

3.2.3.3 实验室空白样品

以同批次和相同体积的硫酸吸收液代替样品，按照与环境空气和无组织废气样品试样的制备（3.2.3.1）相同步骤制备实验室空白试样。

4 测定

4.1 顶空条件

4.1.1 加热箱温度：80℃；

4.1.2 取样针温度：100℃；

4.1.3 阀箱温度：110℃；

4.1.4 传输管温度：120℃；

4.1.5 加热时间：30min。

4.2 色谱条件

4.2.1 进样口：200℃；

4.2.2 柱温：40℃保持 1 min，以 10℃/min 升至 120℃，保持 1 min；

4.2.3 检测器：160℃；

4.2.4 恒流：1 mL/min；

4.2.5 分流比：10：1；

4.2.6 进样量：1mL。

4.3 典型谱图

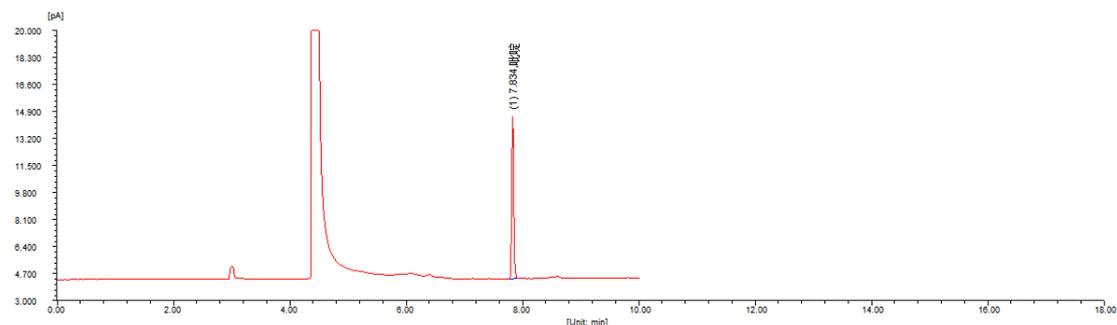
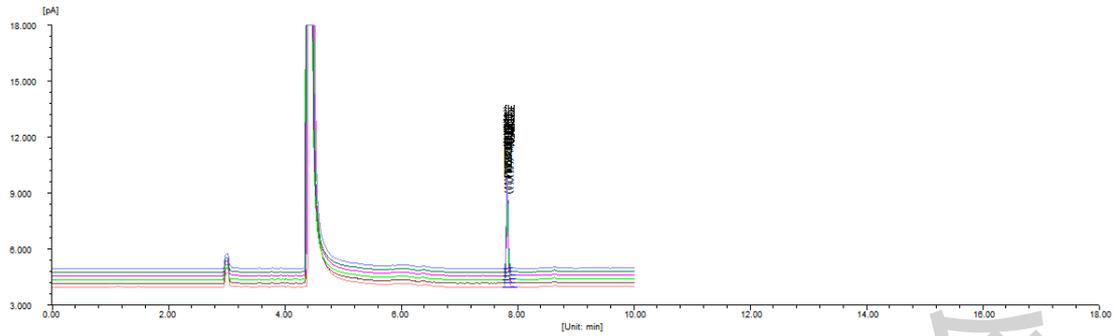


图 1 2.170 mg/L 吡啶标样谱图

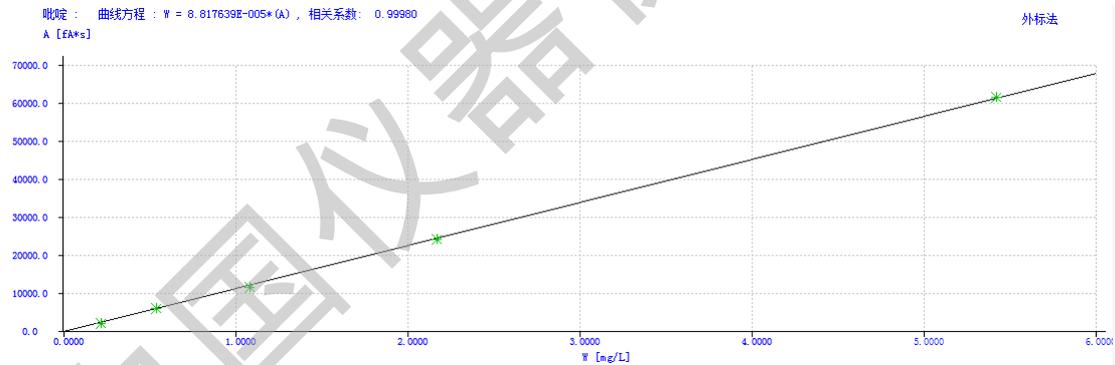
4.4 重复性实验



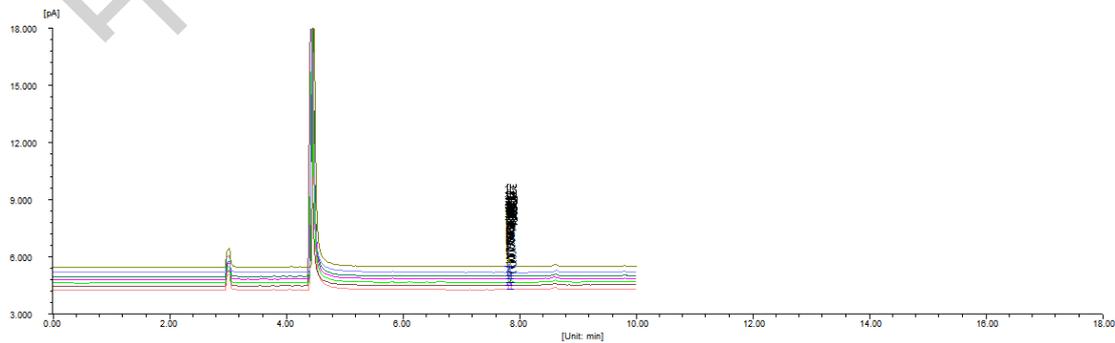
序号	组分名	平均时间	时间RSD%	平均面积	面积RSD%	平均峰高	峰高RSD%	平均含量	含量RSD%	谱图数
1	吡啶	7.827	0.039	11535.5	1.5597	4796.8	2.8312	100.0000	0.0000	6

图 2 1.085 mg/L 吡啶标样重复性谱图

4.5 标准曲线



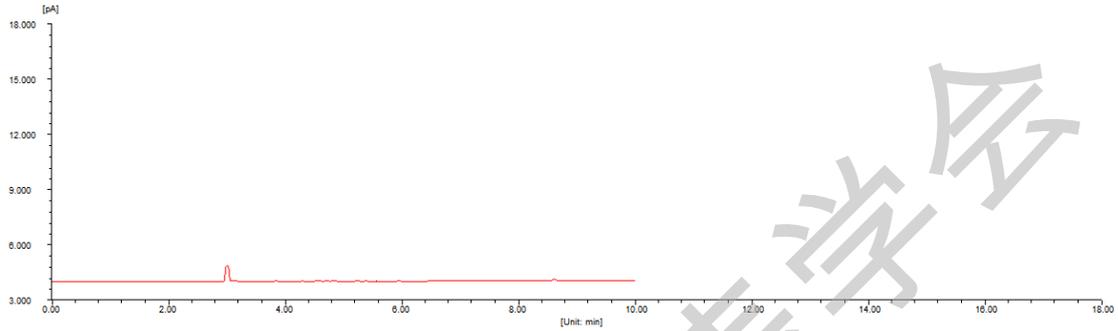
4.6 检出限



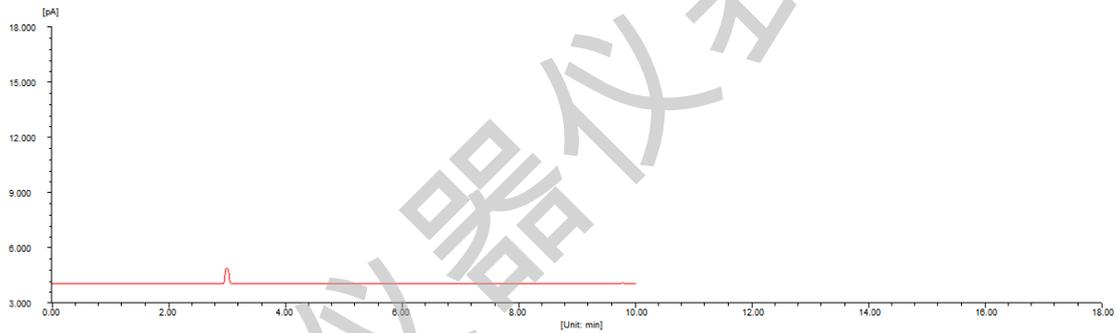
以采样 30L 计，本方法的检出限、定量限如下表所示：

组分名	含量 [mg/m ³]	检出限 [mg/m ³]	标准要求 检出限 [mg/m ³]	标准要求 求定量 限 [mg/m ³]						
吡啶	0.0331	0.0344	0.0340	0.0343	0.0331	0.0329	0.0336	0.0019	0.02	0.08

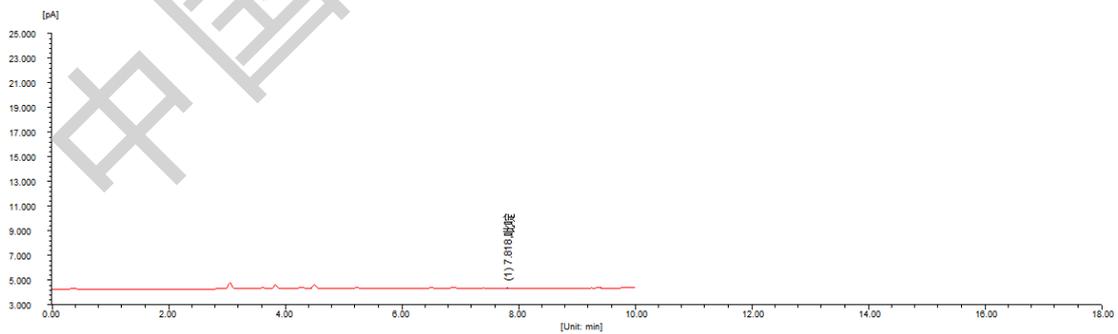
4.7 实验室空白样品谱图



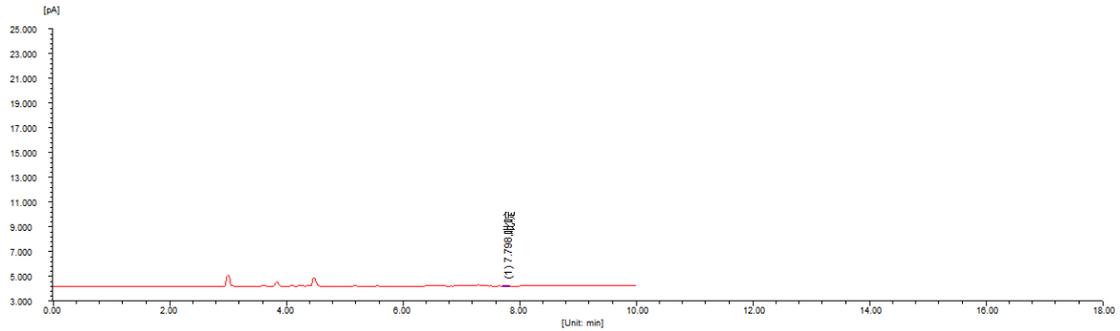
4.8 全程序空白样品谱图



4.9 样品两针典型谱图



峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高 [fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积 [%]	含量 [mg/m ³]
1	吡啶	7.818	0.048	33.5	120.5	100	0.0035



峰序	组分名	保留时间 [min]	半峰宽 [min]	峰高 [fA]	峰面积 [fA*s]	峰面积 [%]	含量 [mg/m3]
1	吡啶	7.798	0.081	24.7	111.9	100	0.0033

4.10 实际样品加标谱图及测定精密度汇总表

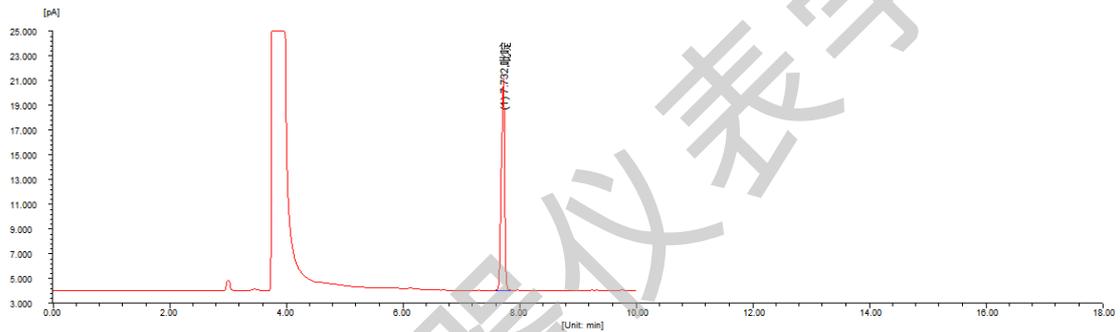


图3 样品加标 2.1700mg/m3 吡啶典型谱图

化合物	空气 (mg/m ³)	加标浓度 (mg/m ³)	测量值 (mg/m ³)	加标回收率 (%)	加标回收率范围 (%)
吡啶	0.0034	0.5425	0.5151	94.32	91.80~94.32
			0.5014	91.80	
			0.5085	93.11	
		2.1700	1.9809	91.13	91.13~97.32
			2.0124	92.58	
			2.1153	97.32	

5 实验结果

方法验证结论：吡啶的精密度、线性相关系数、检出限、样品加标回收率结果汇总如下：

化合物	保留时间 /min	峰面积 RSD%	标准曲线线性 相关系数	检出限 [mg/m ³]	样品加标回收率 %
吡啶	7.834	1.5597	0.999	0.0019	91.13~97.32

中国仪器仪表学会