

HZ-HJ-SZ-0086

水质—吡啶的测定—气相色谱法

1 范围

本方法规定了测定废水中吡啶的气相色谱法。

本方法适用于工业废水中吡啶的测定。

本方法采用顶空注射气相色谱分析法。将一定体积含有吡啶的工业废水放置在具有一定容量的密闭容器中，液面留有适当空间。将此溶液恒温加热 30min 后，使水中的吡啶进入空间，待气液两相达到平衡，取液上空间气体注入附有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪测定。

本方法的检测范围为 0.49~4.9mg/L。最低检出浓度为 0.031mg/L，最小检测量为 6.2×10^{-8} g。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

2.1.1 载气：氮气纯度为 99.999%。

2.2.2 燃烧气：氢气纯度为 99.9%。

2.1.3 助燃气：空气。

2.2 配制标准样品和试样预处理使用的试剂：

2.2.1 色谱标准物：吡啶(C_5H_5N)，色谱纯；

2.2.2 硫酸(H_2SO_4)： $\rho=1.84g/mL$ ，优级纯；

2.2.3 氯仿($CHCl_3$)：分析纯；

2.2.4 丙酮(C_3H_6O)：分析纯。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料：

2.3.1 色谱柱和填充物参考(3.4)有关的内容；

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂：丙酮(2.2.4)。

3 仪器

3.1 仪器型号：配备有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。

3.2 记录器：与仪器相匹配的记录仪。

3.3 类型：氢火焰离子化检测器。

3.4 色谱柱：

3.4.1 色谱柱类型及特性：硬质玻璃填充柱，长 2m，内径 2mm；

3.4.2 色谱柱的预处理：经水冲洗后。将玻璃管内注入洗液浸泡(必要时可将洗液温热效果更好)，用自来水冲洗至中性。最后用蒸馏水冲洗后，烘干备用。

3.4.3 填充物：

3.4.3.1 载体 Chromosorb WHP 60~80 目。

3.4.3.2 固定液：

a. 名称及化学性质：聚乙二醇 20M(PEG—20M)，最高使用温度 200℃。

b. 液相载荷量：PEG—20M 为 5%。

c. 涂渍固定液的方法：动态法。取一定量的聚乙二醇 20M 色谱固定液(3.4.3.2.1)置于 150mL 圆底烧瓶中，加入适量的丙酮溶剂。安装上冷凝管，在水浴上加热回流使其完全溶解。然后加入适当比例的 Chromosorb WHP 白色载体，继续回流 1h，停止加热回流，接通水泵，边抽气边拍打，直至载体完全疏松为止。最后将载体转移至培养皿中，在红外灯下加热除去剩余溶剂，冷却后装柱老化。

3.4.4 色谱柱的填充方法：

将色谱柱的尾端(接检测器一端)，用硅烷化玻璃毛塞住，并与水泵相连接。另一端通过

软管接一漏斗，接通水泵。将固定液徐徐倾入色谱柱内，并用电动按摩器轻轻振动玻璃填充柱，使固定相在色谱柱内填充均匀而紧密，直到固定相不再抽入柱内为止。装填完毕后，用硅烷化玻璃毛塞住色谱柱另一端。

3.4.5 柱效能和分离度：

在给定的条件下，色谱柱分离效能大于 1.0。

3.5 试样预处理时使用的仪器

3.5.1 样品瓶：高为 97mm，瓶口内径为 18mm 的玻璃瓶（ $50\pm 0.5\text{mL}$ ）。

3.5.2 玻璃注射器：1mL、2mL。

3.5.3 电热恒温水浴。

3.5.4 聚四氟乙烯薄膜。

3.5.5 橡皮塞：(500 盐水瓶塞)。

3.5.6 10 mL 容量瓶。

3.5.7 微量注射器：10 μL 、50 μL 。

4 试样制备

4.1 样品性质：液体水样。

4.2 水样采集及贮存方法：采集的样品要求在到达实验室之前，不使其变质或受到污染。水样用玻璃磨口瓶采集，在采集前用水样将样瓶洗涤 2~3 次，然后将瓶内注满水样，赶出气泡，塞紧瓶塞(瓶塞不能使用橡皮塞或木塞)。最后置于 2~5℃ 冰箱中保存之。最长保存时间为 48h。

4.3 试样的预处理：

4.3.1 用 20mL 无刻度试管移取试样 20.0mL，置于 50mL 试样贮存瓶中，用聚四氟乙烯薄膜封口。反扣橡皮塞，放置于 70℃ 水浴中加热 30min，待气-液两相达到平衡后取 2mL 液上气体进色谱仪进行测量。

4.3.2 对于工业废水中含有较多低沸点杂质时，先将试样在室温下以 0.5L/min 的速度通氮气 30min 后，再按(4.3.1)进行测定。

5 操作步骤

5.1 仪器的调整

5.1.1 气化室温度：150℃；

5.1.2 柱温：60~70℃；

5.1.3 检测器温度：150℃；

5.1.4 氮气(柱前压)：0.15MPa；

5.1.5 氢气流速：70mL/min；

5.1.6 空气流速：350mL/min；

5.1.7 记录仪纸速：5mm/min；

5.1.8 衰减：根据样品中被测组分含量调节记录器衰减。

5.2 校准

5.2.1 定量方法：外标法。

5.2.2 标准样品：

5.2.2.1 标准样品的制备：在线性范围内配制一系列浓度的标准工作溶液。

5.2.2.2 标样在样品测定前进行测定，在试样分析结束后再进行标样测定一次。

5.2.2.3 气相色谱法中使用标准样品的条件如下：

a. 标准样品进样体积与试样进样体积相同，标准样品的响应值接近试样的响应值。

b. 调节仪器的重复性条件：一个样品连续注射进样两次，其峰高相对偏差不大于 5%，即认为仪器处于稳定状态。

5.3 进样

5.3.1 进样方式：注射器进样。

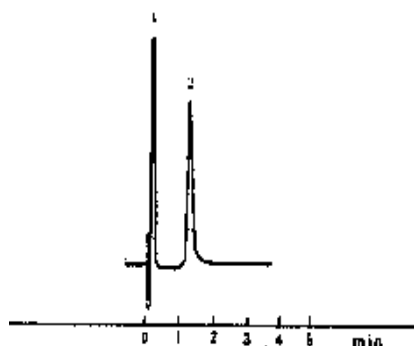
5.3.2 进样量：一次进样量为 0.5~2.0mL。

5.3.3 操作：试样按 4.3.1 和 4.3.2 预处理后，用清洁注射器(3.5.5)在待测样品液上空间抽吸数次，抽取所需进样体积，迅速将注射器样品注入色谱柱中(防止注射器被顶出)，并立即拔出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图

在最佳操作条件下的标准色谱图见下图：



标准色谱图

5.4.2 定性分析

5.4.2.1 组分的出峰次序：进样峰、吡啶峰。

5.4.2.2 保留时间：以试样的保留时间和标样相比较来定性。

5.4.2.3 鉴定的辅助方法：可用加标样使峰高叠加的方法来判断被测试中吡啶组分。

5.4.3 色谱峰的测量

5.4.3.1 以峰的起点和终点连线作为峰底，以峰高极大值对峰底作垂线，此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

5.4.3.2 计算：

$$C_i = \frac{C_s \cdot H_i \cdot V_s \cdot G}{H_s \cdot V_i} \times 1000$$

式中： C_i —试样中吡啶含量，mg/L；

C_s —标样中吡啶含量，mg/L；

H_s —标样中吡啶峰高，mm；

H_i —试样中吡啶峰高，mm；

V_s —标样进样体积，mL；

V_i —试样进样体积，mL；

G —试样稀释因子。

6 结果的表示

6.1 定性结果

根据标准色谱图吡啶的保留时间，来确定出被测试样中存在的吡啶。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法按 5.4.3.2 条公式计算出水样中吡啶的含量，以 mg/L 表示。

7 精密度和准确度：

7.1 精密度：五个实验室测定浓度为 2.256mg/L 的统一发放样品。

再现性相对标准偏差为 3.6%。

重复性相对标准偏差为 4.9%。

7.2 准确度：五个实验室测定，加标回收率为 97.4%。

8 参考文献

GB/T 14672-1993。