

中华人民共和国国家标准

水质 吡啶的测定 气相色谱法

GB/T 14672-93

Water quality—Determination of pyridine
—Gas chromatography

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定废水中吡啶的气相色谱法。

本标准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。将此容器恒温加热 30 min 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 0.49~4.9 mg/L。最低检出浓度为 0.031 mg/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%;

2.1.2 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): $\rho = 1.84$ g/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 色谱柱类型及特征:硬质玻璃填充柱,长 2 m,内径 2 mm;

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将更好),用自来水冲洗至中性。最后用蒸馏水冲洗后,烘干备用。

国家环境保护局 1993-09-18 批准

1994-05-01 实施

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 20 M(PEG-20 M),最高使用温度 200℃。

b. 液相载荷量:PEG-20 M 为 5%。

c. 涂渍固定液的方法:动态法。取一定量的聚乙二醇 20 M 色谱固定液(3.4.3.2.1)置于 150 mL 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 1 h。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 97 mm,瓶口内径为 18 mm 的玻璃瓶(50±0.5 mL)。

3.5.2 玻璃注射器:1 mL、2 mL。

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 mL 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 样品

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,在采集前用水样将取样瓶洗涤 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 48 h。

4.3 试样的预处理:

4.3.1 用 20 mL 无刻度试管移取试样 20.0 mL,置于 50 mL 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 30 min,待气-液两相达到平衡后取 2 mL 液上气体进谱仪进行测量。

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 0.5 L/min 的速度通氮气 30 min 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):0.15 MPa;

5.1.5 氢气流速:70 mL/min;

5.1.6 空气流速:350 mL/min;

5.1.7 记录仪纸速:5 mm/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。

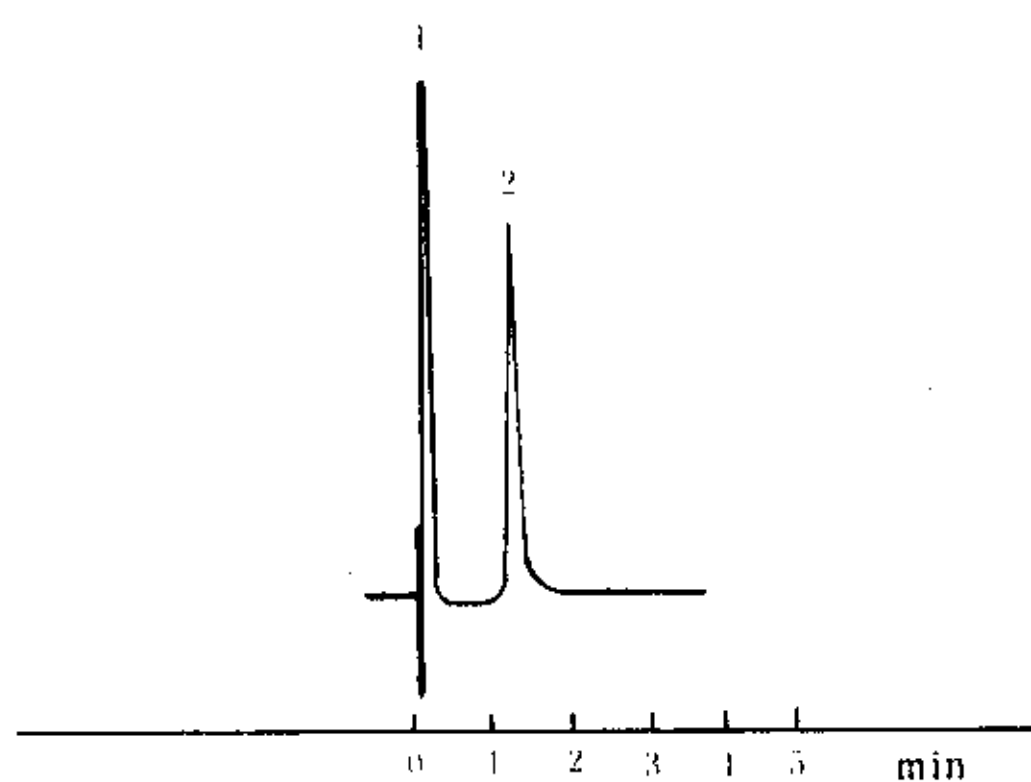
5.3.2 进样量:一次进样量为0.5~2.0 mL。

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,迅速将注射器中样品注入色谱仪中(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样中吡啶组分。

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/mL;
 H_s —— 标样中吡啶峰高, mm;
 H_i —— 试样中吡啶峰高, mm;
 V_s —— 标样进样体系, 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。

6.2.2 精密度和准确度:

6.2.2.1 精密度: 五个实验室测定浓度为 2.256 mg/L 的统一发放样品。

再现性相对标准差为 3.6%;

重复性相对标准差为 4.9%。

6.2.2.2 准确度

五个实验室测定, 加标回收率为 97.4%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由上海市环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人徐秀英。

本标准由中国环境监测总站负责解释。