

## 【论著】

## 居住区大气中吡啶的溶剂解吸毛细管气相色谱测定法

朱琳, 姜红梅, 杨丽君

大连市疾病预防控制中心理化技术检验所 辽宁 大连 116021

**摘要:**目的 建立居住区大气中吡啶的气相色谱测定的标准方法。方法 空气中吡啶用活性炭管采集,二氯甲烷解吸后进样,经毛细管色谱柱分离,氢火焰离子化检测器检测,以保留时间定性,峰面积定量。结果 进样 1  $\mu\text{l}$  时,吡啶检出限为  $3.0 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ ,测定下限为  $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ 。当使用活性炭管采样 40 L,用 1 ml 二氯甲烷解吸样品时,吡啶的线性范围为 0.025~10.0  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $r=0.999\ 9$ ,  $RSD$  为 0.8%~2.8%,加标回收率 79.6%~80.6%。结论 该方法适用于居住区大气中吡啶浓度的测定。

**关键词:** 居住区;吡啶;溶剂解吸;毛细管气相色谱法

中图分类号: R994.6 文献标志码: A 文章编号: 1001-5914(2011)06-0540-02

**Determination of Pyridine in Air of Residential Areas by Solvent Desorption Capillary Gas Chromatography** ZHU Lin, JIANG Hong-mei, YANG Li-jun. *Dalian Center for Disease Control and Prevention, Dalian, Liaoning 116021, China*

**Abstract:** **Objective** To establish a gas chromatography standard method for the determination of pyridine in air of residential areas. **Methods** Pyridine in air of residential areas were collected by using activated carbon tubes, the samples were desorbed by dichloromethane, then were injected into the capillary gas chromatography and analyzed with a hydrogen flame ionization detector to retain the qualitative time and the quantitative apex area. **Results** The samples were injected for 1  $\mu\text{l}$ , the limit of detection was  $3.0 \times 10^{-4} \mu\text{g}$ , and the limit of quantification was  $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ . When sampling 40 L by activated carbon tubes, and the sample were desorbed by 1 ml dichloromethane, the linear range of was 0.025~10.0  $\text{mg}/\text{m}^3$ . The relative standard deviations ( $RSDs$ ) of determinations were 2.8%, 2.7% and 0.8% respectively, the rate of recovery of spiked samples was in the range of 79.5%~80.6%. **Conclusion** This method is applicable to the determination of pyridine in air of residential areas and indoor.

**Key words:** Air of residential areas; Pyridine; Solvent desorption; Capillary gas chromatography

吡啶在工业上用途广泛,生产过程中,有大量吡啶排放到环境空气中,EPA 的报告显示,在制造或使用吡啶的工厂空气中吡啶的时间加权平均值的范围是 0.02~3.2  $\text{mg}/\text{m}^3$ <sup>[1]</sup>,吡啶可经吸入途径进入体内,一次大量吸入吡啶甚至可造成死亡。我国地域辽阔,制造业发达,与吡啶相关的行业如制药、染料、炼焦等工厂广泛存在,暴露人群众多,监测这些区域空气中吡啶的含量对于保护人群的健康具有重要意义。空气中的吡啶可采用多种方法测定,在我国,环境空气中吡啶测定的标准方法目前仍采用化学方法,即 GB/T 11732—1989《居住区大气中吡啶的卫生检验标准方法—氯化羰基比妥酸分光光度法》,测定的是总吡啶及吡啶衍生物,测定下限为 0.4  $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ 。我国现行标准与国际标准相

比,主要是分析技术上的差异,美国 EPA TO-17 中采用 Porapak N 吸附剂采样,二次热解吸后经毛细管色谱柱分离 GC-MS 检测<sup>[2]</sup>,美国 NOISH1613 中采用活性炭管采样,二氯甲烷溶剂解吸 PEG20M 填充谱柱分离 FID 检测<sup>[3]</sup>,进样 5  $\mu\text{l}$  时,检出限为 0.2  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,平均解析效率为 81%。我国现行标准方法距现在已经 20 余年,已不能满足我国社会发展的要求,因此有必要根据近年来检验技术的发展对该标准方法进行修订。溶剂解吸—氢火焰离子化检测器气相色谱法是本次修订中新增加的方法,它采用了先进的毛细管色谱柱分离技术,优于美国 NOISH 现行的方法,笔者就此进行介绍。

## 1 材料与方法

**1.1 仪器与试剂** 活性炭采样管(内装 40~60 目 100、50 mg 两段或 100 mg 一段耶壳活性炭),溶剂解吸瓶(4 ml 隔垫对溶剂及

基金项目 国家环境卫生标准修订项目

作者简介 朱琳(1961-)女,主任技师,从事气相色谱分析工作。

土壤,1996,2:85-89.

[2] 尚琪,任修勤,李晋蓉.污染区人群砷累积暴露量及与砷中毒的关系——人群砷累积暴露量与砷中毒的关系[J].卫生研究,2002,31(2):349-351.

[3] 赵肖,周培疆.污水灌溉土壤中 As 暴露的健康风险研究[J].农业环境科学学报,2004,23(5):926-929.

[4] 陶玲,任珺,乔国栋.兰州市蔬菜基地土壤重金属含量及评价[J].土壤通报,2010,41(6):1479-1483.

[5] 李晓霞,杨润萍,刘宇,等.生活饮用水中砷的原子吸收氢化物发生测定法[J].环境与健康杂志,2010,27(4):365-366.

[6] 彭翠红,奚长生,曾懋华.草酸-砷钼蓝分光光度法测定砷[J].光谱试验室,2004,21(4):69-72.

[7] 林立,陈光,陈玉红.液相色谱-电感耦合等离子体质谱法联用测定海产品的无机砷[J].环境化学,2009,28(1):149-152.

[8] 高洪潮,韩菊.尿中砷的微波消解-示波极谱测定法[J].环境与健康杂志,2010,27(2):147-147.

[9] 彭浩,尹冬勇,周艳红.水浴消解-原子荧光光谱法同时测定土壤中的砷和汞[J].湖南人文科技学院学报,2010,2:10-13.

[10] 王文林,戴晖,杨力.氢化物发生-原子荧光光谱法测定土壤中砷[J].理化检验 化学分册,2009,45(6):669-673.

[11] 马名扬,孙翠香,张朝阳,等.微波辅助萃取-HG-AFS 测定土壤中无机砷[J].分析试验室,2008,27(2):73-76.

(收稿日期:2010-11-19 修回日期:2010-12-30)

(本文编辑:韩威)

被测样品具有兼容性如 :PTFE) ,微量注射器 ,空气采样泵( 流量稳定范围 0~1.5 L/min) ,HP-6890 气相色谱仪带 FID 检测器 ,标样管制备器( 流量范围 0~200 ml/min) ;吡啶( 色谱纯 ,国药集团) ,二氯甲烷。

1.2 方法

1.2.1 样品的采集、运输和保存 在采样前 ,要对活性炭管进行随机抽样 ,试剂空白符合要求( 抽检 5% 的样品管 ,平均空白浓度不能超过被测组分的测定下限) 的采样管才能用于现场采样。在采样地点打开熔封的活性炭管( 管口直径至少 2 mm) ,与空气采样泵进气口垂直连接 ,以 0.2~1 L/min 的流量 ,抽取 40 L 空气。采样后 ,将管的两端套上塑料帽 ,置清洁容器内运输和保存。并记录采样时间、温度和大气压力。100 mg( 40~60 目) 耶壳活性炭管穿透容量为 21 mg ,样品于室温下至少可保存 7 d<sup>[4]</sup>。

另备二支活性炭管带至采样地点 ,除不连接采样器采集样品外 ,其余操作同样品。等采样结束后 ,与样品管同样保存条件带回实验室进行分析。

1.2.2 分析步骤

1.2.2.1 样品处理 将采过样的前后段活性炭分别放入溶剂解吸瓶中各加入 1 ml 二氯甲烷拧紧瓶盖轻轻震摇 1 min ,解吸 40 min。解吸液供测定。

1.2.2.2 气相色谱分析条件 HP-6890 气相色谱仪带 FID 检测器 ,FFAP 色谱柱( 30 m×0.53 mm,1.0 μm) 。

初始柱温 :70 ℃ ;升温速率 :30 ℃/min ;最终柱温 :100 ℃ ;保持时间 :10 min ;氮气流量 :3 ml/min ;氢气流量 :40 ml/min ;空气流量 :350 ml/min。

1.2.2.3 标准曲线绘制 取 10.00 ml 二氯甲烷于 10 ml 钳口( 或罗纹口) 瓶中 ,用 10 μl 注射器准确量取一定量吡啶加入到二氯甲烷溶液中 ,压紧( 拧紧) 瓶盖 ,配成一定浓度的标准贮备液 ,也可用国家认可的标准溶液( 瓶盖中的隔垫应选用耐扎、对溶剂和样品具有兼容性的 ,标准溶液要存放于 4~8 ℃ 的冰箱中) 。

用二氯甲烷将吡啶标准溶液稀释成 0、1、2、5、10、20 μg/ml 的标准系列 ,参照仪器操作条件将气相色谱仪调至最佳状态 ,分别取 1 μl 进样 ,每个浓度重复 3 次 ,以测得的峰面积的平均值对吡啶的浓度( μg/ml) 绘制标准曲线。

1.2.2.4 样品分析 样品管和样品空白管按 1.2.2.1 处理后 ,用测定标准系列的操作条件测定样品和样品空白解吸液 ,测得峰高或峰面积后 ,由标准曲线或单点校正法得吡啶浓度 ,若前段管中的吡啶含量不超过穿透容量 ,后段管可不测定。

如采样空白中污染物浓度过高( 超过被测组分峰面积的 10% ) ,说明样品在运输过程中受到污染 ,此次样品管应废弃。

2 结果与讨论

2.1 线性范围与检出限

用 1 μg/ml 吡啶标准溶液连续测定 10 次由回归方程求出相应浓度并计算标准差 ,以 3 倍标准差为检出限。以 10 倍标准差为测定下限<sup>[5]</sup>。本方法进样 1 μl 时 ,吡啶检出限为  $3.0 \times 10^{-4}$  μg ;测定下限为  $1.0 \times 10^{-3}$  μg。当使用活性炭管采样 40 L ,用 1 ml 二氯甲烷解吸样品时 ,吡啶的测定范围为 0.025~10.0 mg/m<sup>3</sup> ,标准曲线回归方程为  $y=6.199x+0.787$   $r=0.9999$ 。

2.2 精密度的试验 配制吡啶浓度为 2、10 和 20 μg/ml ,日内每个浓度重复测定 6 次 ,计算低、中、高浓度的相对标准偏差 ,得到精密度的结果。见表 1。RSD 分别为 2.8% 2.7% 0.8%。

表 1 大气中吡啶毛细管气相色谱测定法精密度的试验 (n=6)

配制浓度(μg/ml)	测定值( $\bar{x} \pm s$ μg/ml)	RSD(%)
2.00	2.15±0.06	2.8
10.00	10.08±0.27	2.7
20.00	19.89±0.16	0.8

2.3 回收率的试验 在样品处理室发生一定量吡啶气体 ,同时用 12 只炭管以相同流量和时间采集吡啶 ,取其中 3 只炭管分析测定 ,计算均值作为本底 ,其余 9 只炭管分 3 组分别加入本底值量的 0.5、2.0 和 4.0 倍吡啶 ,放置 30 min 后 ,按照本实验样品处理及测定方法分析测定 ,计算回收率。结果见表 2。回收率为 79.6%~80.6%。

表 2 大气中吡啶毛细管气相色谱测定法回收率的试验 (n=3)

样品	本底均值(μg)	加标量(μg)	测定值(μg)	回收率(%)
样品 1	0.98	0.5	1.378	79.6
样品 2	0.98	2.0	2.588	80.4
样品 3	0.98	4.0	4.204	80.6

3 小结

空气中吡啶用活性炭管采集 ,二氯甲烷解吸后进样 ,经毛细管色谱柱分离 ,氢火焰离子化检测器检测 ,共存物对吡啶测定无干扰。方法的检出限与测定范围满足居住区大气中吡啶最高允许浓度为 0.08 mg/m<sup>3</sup> 的要求。方法准确可靠 ,满足各项方法特性指标的要求 ,本方法通过两实验室验证 ,结果一致。由于回收率较低 ,结果需校正。

参考文献 :

[1] EPA.1982b. US. Enviromental protection Agency. Federal Register 47: 58031-58035[S].  
[2] EPA/625/R-96/010b(TO-17)Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air[S].  
[3] Pyridine:Method: 1613,Issue2 (15 August 1994)[S].  
[4] GBZ/T160.75—2004 工作场所空气有毒物质测定杂环类化合物[S].  
[5] HJ 168—2009 国家环境污染物监测方法标准制修订技术导则[S].  
(收稿日期 :2011-03-07 修回日期 :2011-05-06)  
(本文编辑 :杜宇欣)