

# 高效液相色谱法测定饮用水源水中吡啶

周志洪 区晖 吴清柱

(广州市环境监测中心站 广州市吉祥路 95 号 510030)

**摘要** 建立直接进水样高效液相色谱法测定饮用水源水中吡啶的分析方法。在优化的条件下, 曲线浓度范围在 0.01—2.0 mg/L, 吡啶的响应值与浓度有良好的线性关系, 灵敏度高, 最低检出质量浓度为 0.004 mg/L。该方法还具有预处理简便、不使用剧毒试剂、分析速度快等优点。相对标准偏差不大于 6.4% ( $n=7$ ), 回收率为 88%—106%。实验证明, 该方法符合国标 GB 3838-2002 的要求, 与推荐方法相比具有操作简便快速、环保安全等优点。

**关键词** 吡啶; 高效液相色谱法; 饮用水源水

中图分类号: X830.2; O657.7<sup>+</sup> 2

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2009)06-1513-03

## 1 前言

吡啶( $C_5H_5N$ )是一种含氮杂环化合物, 是重要的化工原料, 可用作生产农药, 它还是一种优良的溶剂, 在纺织、制革、染整等行业均有广泛的应用。吡啶易溶于水, 为有毒化学品, 长期摄入出现头晕、头痛、失眠、步态不稳等病症, 并可发生肝肾损害。

我国地表水环境质量标准<sup>[1]</sup>中把吡啶纳入饮用水源地特定的监测项目, 标准限值为 0.2 mg/L。推荐的检测方法有巴比妥酸分光光度法<sup>[2]</sup>、顶空气相色谱法<sup>[3,4]</sup>和蒸馏法<sup>[5,6]</sup>。

目前用得较多的测定方法为巴比妥酸分光光度法, 该方法操作繁琐, 需要蒸馏富集, 显色过程中要使用高浓度的剧毒氰化钾溶液, 且灵敏度低; 顶空气相色谱法, 使用填充柱和氢火焰离子化检测器<sup>[7]</sup>(Flame ionization detector, 简称 FID)或氮磷检测器<sup>[3]</sup>(Nitrogen Phosphorus Detector, 简称 NPD), 由于顶空法是分析水样上空的挥发气, 因此如果用 FID 检测器, 方法灵敏度不及直接进样高; 改用 NPD 检测器可以提高灵敏度<sup>[8]</sup>, 但考虑到 NPD 检测器对水汽较为敏感, 且对气相色谱柱要求较高(目前能进水的色谱柱只有少数的几种)。综合考虑各因素, 本文用高效液相色谱法直接进水样, 以甲醇-水为流动相测定水中吡啶的含量, 取得了满意的效果。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器与试剂

10ADVP 高效液相色谱仪(日本岛津公司), 带自动进样器、二极管阵列检测器; Shim-pack VP-ODS C18 色谱柱(日本岛津公司); 0.45  $\mu$ m 有机滤膜(用于过滤 HPLC 流动相及水样); 微量注射器(10  $\mu$ L, 100  $\mu$ L, 1 mL), 样品小瓶(1.5 mL)。

吡啶标准溶液: 1000 mg/L, 溶剂为水, 美国 Absolute 公司。实验用水为超纯水。

联系人, 电话: (020) 83193758; E-mail: bnelesszhou@126.com

作者简介: 周志洪(1975—), 女, 广西合浦县人, 工程师, 从事环境中有机污染物的监测研究工作。

收稿日期: 2009-06-12; 接受日期: 2009-07-05

## 2.2 色谱条件

炉温: 35 ; 流动相: 30% 甲醇 70% 水; 检测器波长: 254nm; 流速: 1.0 mL/min。

## 2.3 样品分析

水样在进样分析前用 0.45 $\mu$ m 滤膜过滤后, 放入样品瓶中通过自动进样器取样分析, 进样量 20 $\mu$ L。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱图

吡啶色谱图见图 1 和图 2。图 1 为标准色谱图, 吡啶浓度为 2mg/L。图 2 为饮用水源水样品加标色谱图。

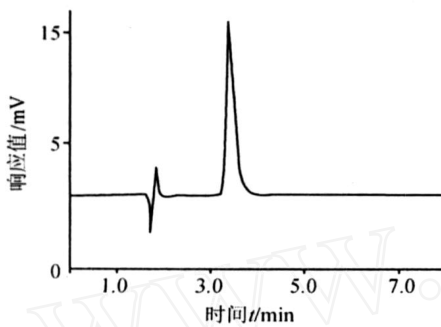


图 1 吡啶的标准色谱图

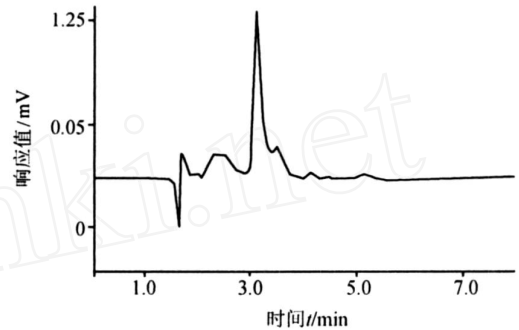


图 2 饮用水源水样品加标色谱图

### 3.2 流动相的选择

我们尝试用乙腈-水, 甲醇-水等流动相, 发现用甲醇-水流动相, 吡啶的出峰时间比较后, 避免了干扰, 获得良好的分离效果。

### 3.3 校准曲线与方法检出限

吡啶标准溶液的配制: 用微量液体注射器吸取 100 $\mu$ L 吡啶标准水溶液注入装有少量超纯水的 10mL 容量瓶中。加水到刻度, 混匀。此溶液每 1 $\mu$ L 含吡啶 10ng。

分别用微量注射器取一定量标准储备液, 用超纯水稀释, 配制系列标准溶液, 浓度为 0.01、0.02、0.05、0.1、0.5、2mg/L。取 20 $\mu$ L 标准溶液注入液相色谱仪分析。所得结果用最小二乘法进行线性回归, 峰面积  $y$  与浓度  $x$  在 0.01—2.0mg/L 范围内呈线性关系, 线性方程为  $y = ax + b$ ,  $a = 75541$ ,  $b = 283.36$ ,  $r^2 = 0.9994$ 。在上述色谱条件下, 以 3 倍基线噪声作为方法检出限, 为 0.004mg/L。

### 3.4 精密度与回收试验

#### 3.4.1 精密度试验

分别测定 7 份浓度为 0.02mg/L 的水样, 分析结果见表 1。

表 1 精密度试验结果

序号	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg · L <sup>-1</sup> )	0.022	0.020	0.020	0.023	0.022	0.020	0.023
RSD (%)							6.1

### 3.4.2 回收率试验

水源水样品在进样分析前用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜过滤后, 放入样品瓶中通过自动进样器取样分析, 进样量  $20\mu\text{L}$ 。直接取样品加入吡啶标准储备液, 加标浓度分别为  $0.05$ 、 $0.1\text{mg/L}$ 。回收率结果见表2。

表2 回收率试验结果

水样名称	测定次数	样品平均浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	加标后平均浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
广州水厂吸水点A	7	0.012	0.05	0.061	98.3	5.9
广州水厂吸水点B	7	未检出	0.05	0.048	96.9	6.3
广州水厂吸水点C	7	未检出	0.10	0.097	97.0	6.4

## 4 结论

直接进水样法在吡啶浓度为  $0.01\text{—}2\text{mg/L}$  范围内响应值与浓度有良好的线性关系, 方法检出限为  $0.004\text{mg/L}$ , 灵敏度和检出限均能满足我国《地表水环境质量标准》<sup>[1]</sup>要求。加标回收率结果令人满意, 且干扰少。直接进水样技术方法简便、快速、准确, 测试费用低廉, 干扰少。直接进水样高效液相色谱法测定饮用水源水中吡啶污染物是简单易行的分析方法, 值得推广应用。

## 参考文献

- [1] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准[S]. GB 3838-2002. 北京: 中国标准出版社, 2002. 1—9.
- [2] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法有机物指标[S]. GB/T 5750.8-2006. 北京: 中国标准出版社, 2007. 82—83.
- [3] 陈小辉. 顶空进样-大口径毛细柱-NPD 气相色谱法测定水中吡啶[J]. 工业水处理, 2006, 26(1): 61—62.
- [4] 缪建洋, 李丽. 顶空气相色谱法测定地表水中吡啶[J]. 环境保护科学, 2004, 126(12): 45—46.
- [5] Ruudj B, Johannes P, Renesse V D. Determination of Pyridine in Soil and Water Samples of a Polluted Area[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1994, 348(3): 249—251.
- [6] Baranowska I, Swierczek S. Analysis of Azines and Diazines by HPLC on Bonded Alkyl Stationary Phases: Pyridine and Quinoline in Environmental Samples[J]. *Chromatographia*, 1997, 44(5—6): 253—256.
- [7] 国家环境保护总局, 国家技术监督局. 水质吡啶的测定气相色谱法[S]. GB/T 14672-1993. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [8] 秦宏兵. 直接进水样气相色谱法测定饮用水源水中吡啶[J]. 化学分析计量, 2008, 17(2): 40—41.

## Detemination of Pyridine in Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography

ZHOU Zhi-Hong OU Hui WU Qing-Zhu

(Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou 510030, P. R. China)

**Abstract** A method of detemination of pyridine in drinking water by high performance liquid chromatography was developed. The correlation coefficient was 0.9994 in the range of pyridine's concentration of  $0.01\text{mg/L}$  to  $2.0\text{mg/L}$ . The detection limit was  $0.004\text{mg/L}$  and the recovery was in the range of 88%—106%. The results showed that the method could meet the requirement of GB 3838-2002.

**Key words** Pyridine; High Performance Liquid Chromatography; Drinking Source Water