

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1072-2019

水质 吡啶的测定 顶空/气相色谱法

Water quality—Determination of pyridine

—Headspace / gas chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-12-31 发布

2020-06-30 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品.....	2
7 分析步骤.....	3
8 结果计算与表示.....	3
9 精密度和准确度.....	4
10 质量保证和质量控制.....	5
11 废物处理.....	5
12 注意事项.....	5
附录 A（资料性附录）辅助定性色谱柱的仪器参考条件.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范水中吡啶的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中吡啶的顶空/气相色谱法。

本标准与《水质 吡啶的测定 气相色谱法》(GB/T 14672-1993)相比，主要差异如下：

- 名称修改为《水质 吡啶的测定 顶空/气相色谱法》；
- 增加了规范性引用文件；
- 增加了方法原理的描述；
- 色谱柱由填充柱改为毛细管柱，手动顶空进样改为全自动顶空进样器进样；
- 以标准曲线外标法进行定量；
- 增加了质量控制与质量保证；
- 增加了废物处理及注意事项。

本标准自实施之日起，原国家环境保护总局 1993 年 9 月 18 日批准发布的《水质 吡啶的测定 气相色谱法》(GB/T 14672-1993)在相应的环境质量标准和污染物排放(控制)标准实施中停止执行。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国船舶重工集团公司第七一八研究所。

本标准验证单位：河北省环境监测中心站、石家庄市环境监测站、安阳市环境监测站、保定市环境监测站、中国船舶工业化学物质检测中心和北京华测北方检测技术有限公司。

本标准生态环境部2019年12月31日批准。

本标准自2020年6月30日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 吡啶的测定 顶空/气相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和标准样品为有毒有害化合物，其试剂配制及样品前处理过程应在通风柜中进行，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中吡啶的顶空/气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中吡啶的测定。

当取样体积为 10.0 ml 时，方法检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

将样品置于密封的顶空瓶中，在一定条件下，顶空瓶内样品中的吡啶向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相中达到热力学动态平衡。取部分气相样品用气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测。根据保留时间定性，标准曲线外标法定量。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为二次蒸馏水或纯水设备制备的水，使用前需经过空白检验，确认不含目标化合物且在目标化合物的保留时间区间内没有干扰色谱峰出现。

4.1 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

4.2 氢氧化钠（ NaOH ）。

4.3 氯化钠（ NaCl ）：优级纯。

在 $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h，冷却至室温，于干燥器中保存备用。

4.4 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）。

4.5 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

4.6 吡啶（ $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ）：纯度 $\geq 99.5\%$ 。

4.7 硫酸溶液：1+1。

4.8 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/L}$ 。

4.9 标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

在100 ml容量瓶中先加入适量的甲醇（4.5），再称取100 mg（准确至0.1 mg）吡啶（4.6）加入容量瓶中，用甲醇（4.5）定容至刻度，混匀。于4℃以下冷藏、避光密封保存，可保存3个月，使用前恢复到室温。或直接购买有证标准溶液。

4.10 标准使用液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

将标准贮备液（4.9）用水稀释，临用现配。

4.11 载气：高纯氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.12 燃烧气：高纯氢气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.13 助燃气：空气，经硅胶脱水、活性炭脱有机物。

5 仪器和设备

5.1 采样瓶：40 ml 棕色螺口玻璃瓶，具硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖。

5.2 气相色谱仪：具分流/不分流进样口和氢火焰离子化检测器（FID），色谱数据处理工作站。

5.3 色谱柱 I：规格为 30 m（柱长） \times 0.32 mm（内径） \times 0.5 μm （膜厚），100% 聚乙二醇固定相毛细管柱，或其他等效毛细管柱。

5.4 色谱柱 II：规格为 30 m（柱长） \times 0.25 mm（内径） \times 1.4 μm （膜厚），6% 腈丙苯基 + 94% 二甲基聚硅氧烷固定相毛细管柱，或其他等效毛细管柱。

5.5 自动顶空进样器：温度控制精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

5.6 顶空瓶：顶空瓶（22 ml）、聚四氟乙烯（PTFE）/硅氧烷密封垫、瓶盖（螺旋盖或一次使用的压盖），也可使用与自动顶空进样器配套的玻璃顶空瓶。

5.7 移液管：1 ml~10 ml。

5.8 分析天平：精度 0.1 mg。

5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品采集

按照 HJ 91.1、HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。

采样前，测定样品的 pH 值，根据 pH 值测定结果，用硫酸溶液（4.7）或氢氧化钠溶液（4.8）调节 pH 为 6~8。采集样品时，应使样品在样品瓶中溢流且不留液上空间。取样时应尽量避免或减少样品在空气中暴露。所有样品均采集平行双样。如样品中有余氯，每 1000 ml 样品中加入 100 mg 硫代硫酸钠（4.4）。

按照与样品采集相同的步骤，在实验室将一份实验用水放入样品瓶中进行密封，将其带到采样现场，随样品一起运回实验室同时保存。

6.2 样品保存

样品运回实验室后，尽快分析。若不能及时分析，应于 4℃ 以下冷藏、避光密封保存，3 d 内分析完毕。样品存放区域应无挥发性有机物干扰，样品测定前应将样品恢复至室温。

6.3 试样的制备

向顶空瓶（5.6）中预先加入 3 g 氯化钠（4.3），加入 10.0 ml 样品，立即加盖密封，摇匀，待测。

6.4 实验室空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照试样的制备（6.3）相同步骤进行实验室空白试样的制备。

6.5 全程序空白试样的制备

按照试样的制备（6.3）相同步骤进行全程序空白试样的制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

7.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度：70℃；加热平衡时间：30 min；进样阀温度：100℃；传输线温度：110℃；进样体积：1.0 ml；压力化平衡时间：1 min；进样时间：0.2 min。

7.1.2 气相色谱仪参考条件

进样口温度：200℃；检测器温度：230℃；色谱柱温度：70℃；色谱柱流速：3.0 ml/min；燃烧气（4.12）流速：40 ml/min；助燃气（4.13）流速：350 ml/min；尾吹气流速：30 ml/min；分流比为10：1。

7.2 标准曲线的绘制

分别向5个顶空瓶中预先加入3 g氯化钠（4.3），依次准确加入9.80 ml、9.50 ml、9.00 ml、8.00 ml和5.00 ml水，然后，再依次加入0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml和5.00 ml吡啶标准使用液（4.10），配制成吡啶质量浓度分别为0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L和5.00 mg/L的标准系列，立即加盖密封，混匀。按照仪器参考条件（7.1），从低浓度到高浓度依次进样分析，记录吡啶的保留时间和响应值。以吡啶浓度为横坐标，以其对应的响应值为纵坐标，建立标准曲线。

7.3 试样的测定

按照与标准曲线相同的条件进行试样（6.3）的测定。若试样中吡啶浓度超出标准曲线范围，需稀释后重新测定。

7.4 实验室空白试样的测定

按照与试样的测定（7.3）相同步骤进行实验室空白试样（6.4）的测定。

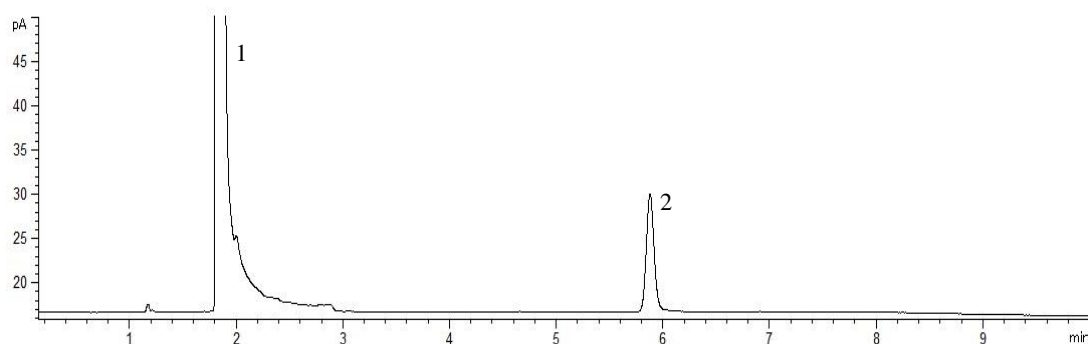
8 结果计算与表示

8.1 定性分析

根据样品中目标物与标准系列中目标物的保留时间进行定性。样品分析前，建立保留时间窗 $t \pm 3S$ 。t 为初次校准时各浓度级别吡啶的保留时间均值，S 为初次校准时各浓度级别吡啶保留时间的标准偏差。样品分析时，目标物应在保留时间窗内出峰。

当在色谱柱 I（5.3）上有检出，但不能确认时，可用色谱柱 II（5.4）做辅助定性。色谱柱 II 的测定参考条件及水中吡啶标准色谱图见附录 A。

在本标准规定的测定条件下，水中吡啶的标准参考色谱图见图1。



1—甲醇；2—吡啶

图 1 吡啶的标准色谱图（5.00 mg/L）

8.2 结果计算

样品中吡啶的质量浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \rho_i \times D \quad (1)$$

式中： ρ —— 样品中吡啶的质量浓度，mg/L；

ρ_i —— 由标准曲线得到试样中吡啶的质量浓度，mg/L；

D —— 试样稀释倍数。

8.3 结果表示

测定结果小数后位数的保留与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六家实验室分别对浓度为0.20 mg/L、1.00 mg/L和4.50 mg/L的空白加标样品进行6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为4.2%~8.1%、2.0%~9.2%和2.6%~6.7%；实验室间相对标准偏差分别为4.5%、2.6%和2.8%；重复性限分别为0.04 mg/L、0.17 mg/L和0.61 mg/L；再现性限分别为0.04 mg/L、0.17 mg/L和0.66 mg/L。

六家实验室分别对加标浓度为0.60 mg/L（地表水）和2.00 mg/L（工业废水）的两种不同类型的样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.9%~11%和2.1%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为4.6%和2.8%；重复性限分别为0.10 mg/L和0.24 mg/L；再现性限分别为0.12 mg/L和0.27 mg/L。

9.2 准确度

六家实验室分别对加标浓度为0.60 mg/L（地表水）、2.00 mg/L（工业废水）的两种不同类型的样品进行了6次测定：加标回收率范围分别为92.8%~105%和95.1%~102%；加标回收率最终值分别为97.0%±8.8%和98.0%±5.8%。

10 质量保证和质量控制

10.1 实验室空白

每20个样品或每批次样品（少于20个/批）应至少做1个实验室空白，空白测定结果应低于方法检出限。

10.2 全程序空白

每20个样品或每批次样品（少于20个/批）应至少做1个全程序空白，全程序空白测定结果应低于方法检出限。

10.3 校准

标准曲线至少包含5个非零浓度点，相关系数 ≥ 0.995 。每20个样品或每批次样品（少于20个），应测定一个标准曲线的中间浓度点，其测定结果与标准浓度值相对误差应在 $\pm 15\%$ 之间。否则应查找原因，重新绘制标准曲线。

10.4 平行样

每20个样品或每批次样品（少于20个/批）至少分析1个平行样，单次平行样品测定结果的相对偏差 $\leq 20\%$ 。

10.5 基体加标

每20个样品或每批次样品（少于20个/批）至少分析一个基体加标样，基体加标回收率应在80%~110%。

11 废物处理

实验过程中产生的废物应分类处置，并做好相应标识，委托有资质的单位处理。

12 注意事项

12.1 在样品采集、样品保存和预处理过程中，应避免接触塑料和其他有机物。

12.2 在测定含盐量较高的样品时，氯化钠（4.3）的加入量可适量减少，避免样品析出盐而引起顶空样品瓶中气液两相体积变化。样品与标准系列溶液的氯化钠（4.3）加入量应一致。

12.3 分析复杂样品时，为保证前样品高沸点组分不影响后分析样品的测定，可在测试完一个样品后，采取快速升温方式将样品中高沸点组分吹出，再进行下一个样品的分析。

附录 A

(资料性附录)

辅助定性色谱柱的仪器参考条件

A.1 辅助定性气相色谱参考条件

进样口温度：200 ℃；

检测器温度：230 ℃；

柱温：90 ℃；

载气：氮气；

色谱柱流速：3.0 ml/min；

氢气流速：40 ml/min；

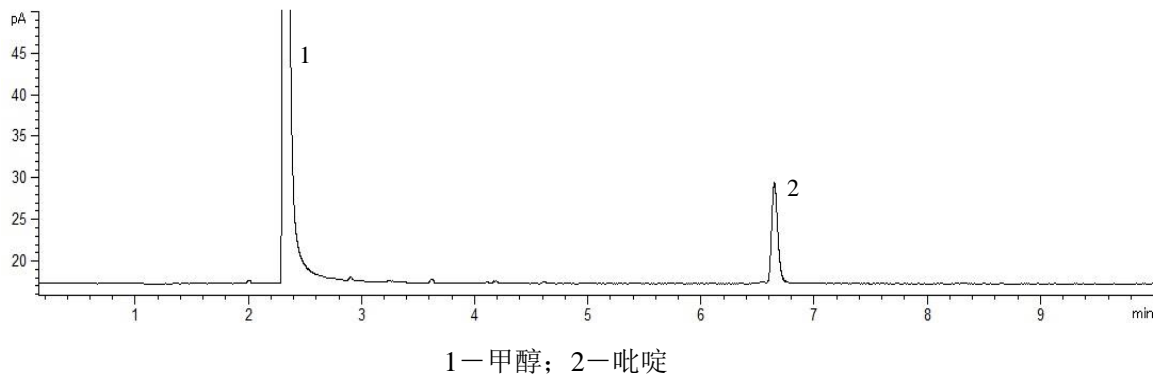
空气流速：350 ml/min；

尾吹气流速：30 ml/min；

分流比为10：1。

A.2 辅助定性色谱柱（色谱柱 II）标准色谱图

水中吡啶在辅助定性色谱柱（色谱柱 II）上的参考标准色谱图见图 A.1。



图A.1 吡啶标准样品色谱图（色谱柱 II）（5.00 mg/L）