

GDX 502 管吸附 - 二氯甲烷解吸 - 气相色谱法测定 气中的吡啶

尹丹莉, 胡恩宇, 高琦, 张欣

(江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013)

摘要:建立了 GDX 502 管吸附 - 二氯甲烷解吸 - 气相色谱测定气中吡啶的方法, 考察吸附管类型、解吸溶剂、解吸溶剂体积、采样时间和采样流量对测定结果的影响。结果表明, 气中吡啶用 GDX 502 吸附管以 0.5 L/min 的流量采样 20 min, 二氯甲烷解吸至 1 mL, DB-1 (30 m × 250 μm × 0.25 μm) 柱分离, 空白样品低、中、高 3 种加标量回收率为 90.8% ~ 108% ($n=6$), 相对标准偏差为 2.9% ~ 4.4%, 方法在 0 ~ 19.6 mg/L 线性范围内响应良好, 相关系数(r) = 0.999 9。当采样体积为 10 L 时, 检出限为 0.01 mg/m³。该方法重复性好、回收率高、干扰较小, 能够满足空气和废气中吡啶分析的要求。

关键词:活性炭管; GDX 502 管; 吡啶; 气相色谱法

中图分类号: X831; O657.7⁺¹

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2019)06-0028-04

Determination of Pyridine in Air by Gas Chromatography Coupled with GDX 502 Tube Adsorption and Dichloromethane Desorption

YIN Dan-li, HU En-yu, GAO Qi, ZHANG Xin

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: The determination method of pyridine in air was established by gas chromatography coupled with GDX 502 adsorption dichloromethane desorption. The influence factors such as the type of adsorption tube, desorption solvent, the volume of desorption solvent, sampling time and sampling flow rate were investigated. The results showed that when the pyridine in air was adsorbed by GDX 502 tubes at the flow rate of 0.5 L/min in 20 min, desorbed by 1 mL dichloromethane and separated by DB-1 (30 m × 250 μm × 0.25 μm) capillary column, the recoveries spiked in blank samples with low, medium and high concentrations ($n=6$) were 90.8% ~ 108%, and the relative standard deviations were 2.9% ~ 4.4%. The linear relationship was good enough ($r=0.9999$) between 0 ~ 19.6 mg/L. The detection limit was 0.01 mg/m³ when the sampling volume was 10 L. The method has good repeatability, high recovery, strong anti-interference ability, and can meet the requirements of determination of pyridine in air and waste gas.

Key words: Activated charcoal tube; GDX 502 tube; Pyridine; Gas chromatography

吡啶(Pyridine), 又名氮苯, 是含有一个氮杂原子的六元杂环化合物, 无色或微黄色液体, 有恶臭。在工业上除作为溶剂以外, 还可用作变性剂、助染剂, 以及合成一系列产品(包括药品、消毒剂、染料、食品调味料、黏合剂、炸药等)的起始物, 也可以对金属起到缓蚀作用, 属于 2B 类致癌物, 长期接触可能导致人体神经系统和心血管系统的病变和损伤^[1-2]。

目前, 吡啶的常用检测方法有分光光度法^[3-4]、

气相色谱法^[5-10]、气相色谱-质谱法^[11-12]、液相色谱-质谱法^[13]等。其中, 分光光度法干扰较大, 气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法的检测仪器价格相对较高, 而气相色谱法的应用最为普遍。《工作场所空气有毒物质测定杂环化合物》(GBZ/T 160.75—2004)中^[14], 采用的方法是用碱性活性炭采样管采集, 二氯甲烷解吸, 气相色谱 FID 检测器分析空气中吡啶, 但在实际分析过程中发现, 该方法空白加标回收率偏低, 测定结果难以反映吡啶

收稿日期: 2019-08-09; 修订日期: 2019-08-16

作者简介: 尹丹莉(1990—), 女, 助理工程师, 本科, 从事环境监测工作。

的实际浓度水平。现优化了样品采集、样品前处理和气相色谱参数,改用 GDX 502 采样管采样,二氯甲烷解吸,气相色谱法测定气中的吡啶。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 仪器

7890A 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司),配备氢火焰离子化检测器(FID);DB-1 色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm,美国 Agilent 公司);KB-6E 型大气采样器(青岛金仕达电子科技有限公司);GH-1 型活性炭采样管(6 mm × 80 mm,填料 100/50 mg,南通金南玻仪五金厂);GH-1 型碱性活性炭采样管(6 mm × 80 mm,填料 100/50 mg,南通金南玻仪五金厂);GDX 502 采样管(200 mg,南通金南玻仪五金厂)。

1.1.2 试剂

CNW 二硫化碳(低苯级,上海安谱试验科技股份有限公司);二氯甲烷(色谱纯,美国 SIGMA-ALORICH 公司);甲醇(农残级,美国 J. T. Baker 公司);丙酮(色谱纯,德国 Merck 公司);正己烷(色谱纯,美国 TEDIA 公司);乙酸乙酯(色谱纯,德国 Merck 公司);吡啶(99.5%,德国 Dr. Ehrenstorfer 公司)。载气:高纯氮气(纯度 ≥ 99.999%,南京天泽气体有限责任公司)。

1.2 实验操作

1.2.1 样品采集与保存

活性炭采样管和碱性活性炭采样管须敲开两端,将入气口与采样器相连,GDX 502 采样管的入气口可直接与采样器相连,须检查系统的气密性。若现场大气中含有较多颗粒物,可在采样管前连接过滤头采集样品。采样时记录采样器流量、当前温度、气压及采样时间和地点。采样完毕后,取下采样管,立即用聚四氟乙烯帽密封,常温下避光保存。

1.2.2 气相色谱条件

进样方式:分流进样,分流比 10:1,进样体积 1.0 μL;进样口温度 270 °C,检测器温度 280 °C;色谱柱升温程序:起始柱温 40 °C,以 15 °C/min 升至 115 °C,再以 30 °C/min 升至 260 °C;气体流量:柱流量 1.0 mL/min,氢气 35 mL/min,空气 300 mL/min,尾吹气 30 mL/min。

1.2.3 样品预处理

活性炭采样管、碱性活性炭采样管:将活性炭

采样管或碱性活性炭采样管中的活性炭取出,放入磨口具塞试管中,向试管中加入 1.00 mL 解吸液,轻轻振动,在室温下解吸 30 min,解吸液转移至进样小瓶中,待测。

GDX 502 采样管:将采样管进气端竖直向上固定,下端接进样小瓶,用滴管从采样管上端滴加解吸溶剂进行解吸,溶剂不可溢出采样管顶端,接收解吸液 1.0 mL,待测。

2 结果与讨论

2.1 采样管和解吸溶剂的选择

分别选用了活性炭管和 GDX 502 管,并与标准方法《GBZ/T 160.75—2004》中规定的碱性活性炭管作比较,在吡啶加入量为 19.6 μg 时,考察了用二硫化碳、正己烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇、二氯甲烷这 6 种不同极性溶剂为解吸液时吡啶的解吸效率,见图 1。

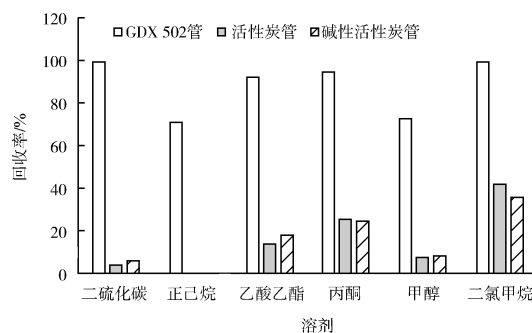


图 1 不同溶剂对采样管中吡啶解吸效率的影响

由图 1 可见,6 种溶剂对活性炭管中吡啶和碱性活性炭管中吡啶的解吸效率接近,总体较低,其中正己烷无法解吸采样管中的吡啶,二氯甲烷的解吸效率最高,但也仅在 40% 左右,均无法满足分析要求。

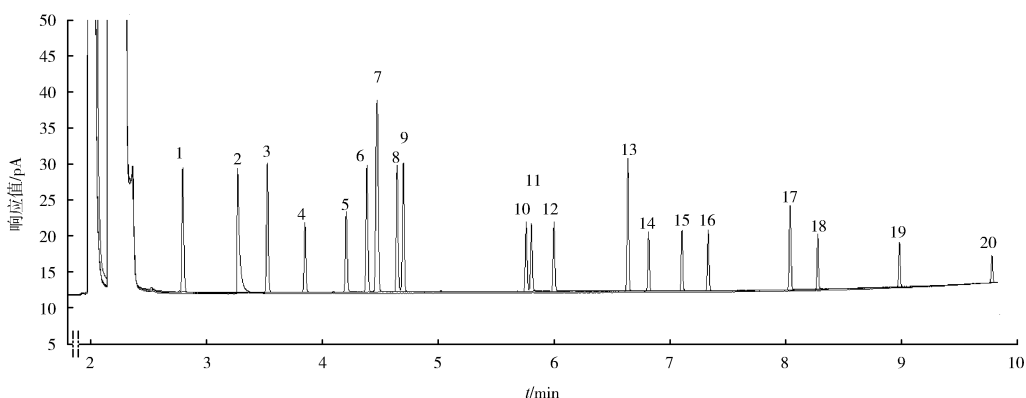
6 种溶剂对 GDX 502 管中吡啶的解吸效率均高于上述 2 种采样管,采用正己烷或甲醇解吸时,解吸效率相对偏低,在 70% 左右,采用二硫化碳、乙酸乙酯、丙酮和二氯甲烷解吸时,解吸效率均 > 90%。由于乙酸乙酯中含有较多杂质,会干扰吡啶的测定;丙酮为易制毒试剂,采购程序较烦琐;二硫化碳毒性较高。因此最终确定用 GDX 502 管吸附,用二氯甲烷解吸。

2.2 干扰及消除

GDX 502 管是《大气固定污染源 氯苯类化合物的测定 气相色谱法》(HJ/T 66—2001)^[15]中规

定的采集氯苯类污染物的采样管,苯系物、乙酸丁酯、正十一烷等挥发性有机物是环境空气和废气中常见的污染物,因此,考察了上述物质对吡啶测定

的干扰,在上述选定的色谱条件下,苯系物、乙酸丁酯、正十一烷和氯苯类等 21 种物质均不干扰吡啶的测定,吡啶与 21 种物质的气相色谱图见图 2。



1—苯;2—吡啶;3—甲苯;4—乙酸丁酯;5—氯苯;6—乙苯;7—对/间二甲苯;8—苯乙烯;9—邻二甲苯;10—1,4-二氯苯;11.1,3-二氯苯;12—1,2-二氯苯;13—正十一烷;14—1,3,5-三氯苯;15—1,2,4-三氯苯;16—1,2,3-三氯苯;17—1,2,3,5-四氯苯/1,2,4,5-四氯苯;18—1,2,3,4-四氯苯;19—五氯苯;20—六氯苯。

图 2 吡啶与 21 种物质的气相色谱图

2.3 采样时间、流量对富集效率的影响

在 GDX 502 采样管中加入一定量的吡啶标准溶液,并将采样管连接在大气采样器上,调节采样时间和采样流量,模拟实际采样过程,采集一定体积的不含吡啶的空气,以二氯甲烷解吸样品,考察采样时间 10, 20 和 50 min 以及流量 0.2 和 0.5 L/min 时对样品的富集效率的影响,见图 3。

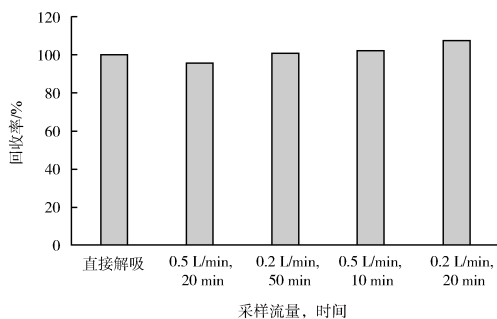


图 3 采样流量和时间对富集效率的影响

由图 3 可见,采样时间为 10 ~ 50 min、流量 ≤ 0.5 L/min,吡啶在 GDX 502 管中的回收率为 90% ~ 110%,采样时间和采样体积对富集效率的影响不大。由于 0.5 L/min 是常用的采样流量,采样时间过短会影响方法的灵敏度,综合考虑,确定以 0.5 L/min 的流量采集样品 20 min,采样体积为 10 L。

2.4 穿透实验和解吸溶剂体积的选择

串联 2 支含 200 mg GDX 502 的采样管,1#采样管中加入一定体积的吡啶标准溶液,吡啶的加标量分别为 391 和 489 μg ,以 0.5 L/min 的流量采集 20 min 不含吡啶的空气,采样完成后,1#采样管每次用二氯甲烷洗脱至 1 mL,共洗脱 4 次,2#采样管每次用二氯甲烷洗脱至 1 mL,共洗脱 3 次,所有洗脱液均单独收集并分别测定,考察解吸溶剂体积对解吸效率的影响和采样管的吸附容量,见表 1。

表 1 解吸溶剂体积对解吸效率的影响和采样管的吸附容量^①

吡啶加标量/ μg		1#采样管洗脱次数				2#采样管洗脱次数			2 支采样管总 回收率/%	2#与 1#采样 管量比值/%
		1	2	3	4	1	2	3		
391	测定值/ μg	369	0.83	—	—	—	—	—	94.6	0
	回收率/%	94.4	0.2	0	0	0	0	0		
489	测定值/ μg	339	2.72	—	—	95.8	4.39	—	90.4	29.3
	回收率/%	69.3	0.56	0	0	19.6	0.90	0		

①—为未检出。

由表 1 可见,当加标量为 391 μg 、二氯甲烷解吸时,1#采样管解吸至 1 mL 的回收率为 94.4%,2#采样管未检出吡啶,表明 1 mL 二氯甲烷能完全解吸 <391 μg 的吡啶;当加标量增加到 489 μg 时,2#采样管量与 1#采样管量比值达 29.3%,表明采样管已经穿透,因此确定 200 mg GDX 502 管的最大吸附量为 391 μg ,采用二氯甲烷解吸,解吸体积 1 mL。

2.5 线性范围和检出限

用微量注射器准确移取 10.0 μL 的吡啶至盛有适量二氯甲烷的 10 mL 容量瓶中,定容至刻度线,配制质量浓度为 978 mg/L 的标准储备液,再分别准确移取 5.0,10.0,25.0,50.0 和 100.0 μL 的标准储备液至盛有适量二氯甲烷的 5 mL 容量瓶中,定容至刻度线,配制系列标准溶液,并在选定的条件下进行测试。方法的线性回归方程为 $y = 1.31x - 0.27$,相关系数为 0.999 9。

由于空白的 GDX 502 采样管中未检出吡啶,所以以选定仪器条件下色谱响应 2~3 倍信噪比对应的吡啶含量为预估检出限,向 GDX 502 采样管内注入 0.489 μg 的吡啶标准溶液,按照实际样品的分析步骤平行测定 7 次,按公式 $\text{MDL} = 3.143 \times S$ (S 为 7 次测定结果的标准偏差) 计算方法的检出限为 0.1 μg 。当采样体积为 10 L 时,方法检出限为 0.01 mg/m^3 , <0.3 mg/m^3 (以采集 1.5 L 空气样品计,《GBZ/T 160.75—2004》中的检出限标准)。

2.6 精密度和准确度

向空白的 GDX 502 采样管中分别加入 1.96, 9.78 和 19.6 μg 的吡啶标准溶液,平行测定 6 次,相对标准偏差 (RSD) 为 2.9%~4.4%,加标回收率为 90.8%~108%,见表 2。

表 2 方法的精密度和准确度结果 ($n = 6$)^①

本底值/ μg	加标量/ μg	测定均值/ μg	RSD/%	加标回收率/%
—	1.96	2.04	3.6	98.5~108
—	9.78	9.54	2.9	93.8~101
—	19.6	19.0	4.4	90.8~104

①—为未检出。

2.7 实际样品的测定

用该方法对某厂界空气和车间空气样品进行测定,结果见表 3。

表 3 实际样品的测定结果^①

实际样品	厂界空气 1	厂界空气 2	车间空气 1	车间空气 2
测定值/ μg	—	—	4.60	8.19

①—为未检出。

3 结语

优选 GDX 502 管采集,二氯甲烷解吸至 1 mL,气相色谱分离检测的方法测定气中吡啶。该方法富集效率高,抗干扰能力强,操作简单,线性良好,方法检出限、精密度和回收率均可以满足气中吡啶的监测要求。

[参考文献]

- [1] 陈民孝. 急性吡啶中毒 25 年临床追踪观察 (附 1 例典型病例) [J]. 中国工业医学杂志, 1989, 2(2): 28-29.
- [2] 顾林生, 马新华, 邢岩, 等. 慢性吡啶中毒 1 例报告 [J]. 职业与健康, 1997, 13(2): 37-38.
- [3] 杨梅桂, 王宛人. 用泡腾片做氧化剂的分光光度法测定空气中吡啶的探讨 [J]. 职业与健康, 2007, 23(8): 606-607.
- [4] 《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 707-709.
- [5] 王艳丽, 周阳, 李利荣. 顶空进样 - 气相色谱法测定大气中吡啶的研究 [J]. 中国环境监测, 2013, 29(2): 62-64.
- [6] 刘玉斌. 顶空 - 气相色谱法测定卷烟主流烟气流相物中吡啶 [J]. 中国测试, 2014, 40(2): 61-63.
- [7] 朱琳, 姜红梅, 杨丽君. 居住区大气中吡啶的溶剂解吸毛细管气相色谱测定法 [J]. 环境与健康, 2011, 28(6): 540-541.
- [8] 徐秋军, 鲁宝权, 龚晓丽, 等. 空气和废气中吡啶检测分析方法研究 [J]. 环境科学导刊, 2012, 31(6): 113-114.
- [9] 夏荣波. 毛细管柱气相色谱法同时测定大气中的四氢呋喃和吡啶 [J]. 污染防治技术, 2012, 25(6): 59-61.
- [10] 马莉. 气相色谱法测定环境空气中吡啶 [J]. 北方环境, 2013, 25(6): 166-167.
- [11] 吉正元, 普学伟. 吹扫捕集 - 气相色谱/质谱法测定水中的乙醛、丙烯醛、丙烯腈、吡啶、松节油和丁基黄原酸 [J]. 环境监控与预警, 2017, 9(5): 16-19.
- [12] 张文锦. 气相色谱 - 质谱法测定水中四氢呋喃和吡啶的含量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2017, 53(7): 821-823.
- [13] 刘建明, 樊杰, 赵瑞花, 等. 液相色谱 - 质谱联用测定卷烟主流烟气流相中的吡啶等氮杂芳烃 [J]. 分析实验室, 2017, 36(11): 1302-1305.
- [14] 中华人民共和国卫生部. 工作场所空气有毒物质测定杂环化合物: GBZ/T 160.75—2004 [S]. 北京: 人民卫生出版社, 2004.
- [15] 国家环境保护总局. 大气固定污染源 氯苯类化合物的测定气相色谱法: HJ/T 66—2001 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001.