

顶空-气相色谱法同时测定地表水和废水中吡啶及其衍生物的含量

唐访良, 张 明, 余 波

(浙江省杭州生态环境监测中心, 杭州 310007)

摘 要: 提出了顶空-气相色谱法同时测定地表水和废水中吡啶及其衍生物(包括2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶)含量的方法。取40 mL水样,用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和10%(体积分数)磷酸溶液调节其酸度至约pH 10,记录酸、碱用量;采样时先在采样瓶中加入上述等量的酸或碱,然后采集样品置于样品瓶中,不留液上空间。取10.0 mL上述样品,移入已预先加入3.0 g氯化钠的顶空瓶中,立即加盖摇匀,于80℃平衡30 min,所得气体进入气相色谱仪,在HP-INNOWAX色谱柱上用升温程序分离,用氮磷检测器检测,外标法定量。结果表明,各化合物的质量浓度在一定范围内与对应的峰高呈线性关系,检出限(3.143s)为 $0.88\sim 5.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;按照标准加入法进行回收试验,回收率为95.0%~105%,测定值的相对标准偏差($n=6$)均小于5.0%;方法用于地表水和废水样品的分析,地表水中4种化合物均未检出,而废水中这4种化合物均有检出,检出量为 $0.009\sim 7.48\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,加标回收率为87.5%~112%。

关键词: 顶空;气相色谱法;氮磷检测器;地表水;废水;吡啶及其衍生物

中图分类号: O657.7

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2024)09-0932-05

吡啶及其主要衍生物2-甲基吡啶、3-甲基吡啶和4-甲基吡啶是目前杂环化合物中开发应用范围最广的品种之一,广泛应用于药品、香料、染料、日用化工等诸多领域^[1-2]。该类化合物有毒,且有特殊的恶臭气味,随着工业废水排入环境后,会产生异味并造成水体污染,危害生态环境和人体健康^[3]。国家标准GB 3838—2002《地表水环境质量标准》将吡啶列为污染物指标,标准限值为 $0.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[4]。吡啶类化合物具有强极性,能与水互溶且存在较强的相互作用,同时具有碱性,用溶剂萃取或小柱富集等方法将其从水中提取比较困难^[5]。因此,建立一种灵敏度高、选择性好、通用性强的测定水中吡啶类化合物的方法具有重要的现实意义。

目前测定水中吡啶类化合物的方法主要有分光光度法^[6]、气相色谱法^[7-11]、气相色谱-质谱法^[5, 12-14]、液相色谱法^[15-16]等。GB 3838—2002规定了水中吡啶的检测方法为巴比妥酸分光光度法和顶空-气相

色谱法,其中采用顶空-气相色谱-氢火焰离子化检测器(FID)法进行检测时,方法灵敏度较低,检出限为 $0.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,同时FID的选择性较差,在复杂废水样品检测时易受基质干扰,导致目标物难以准确测定;氮磷检测器(NPD)对含氮、磷化合物具有很高的专一性,可用于检测水质中吡啶类化合物的含量^[17],但是由于吡啶类化合物的极性较强,且蒸气压相近,因此采用气相色谱法分析吡啶类化合物时分离效果通常不太理想,文献[18]采用气相色谱法仅测定了吡啶,而同时监测环境样品特别是水中吡啶及其衍生物等多组分的分析方法很少。针对上述问题,本工作采用顶空-气相色谱法同时测定地表水和废水中吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶和4-甲基吡啶等4种化合物的含量,检测器选择NPD,灵敏度高、选择性好。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 6890A型气相色谱仪(配备NPD和FID);TurboMatrix40型自动顶空进样仪;40 mL棕色螺口玻璃瓶(具有硅橡胶-聚四氟乙烯衬垫螺旋盖);Millipore纯水系统。

收稿日期: 2022-10-28

基金项目: 杭州市科技计划引导项目(2013047)

作者简介: 唐访良, 正高级工程师, 研究方向为环境监测与科研, TangFL001@163.com

混合标准储备溶液:分别取适量的吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶,用甲醇稀释并定容,配制成单标准储备溶液;取适量的吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶单标准储备溶液,用甲醇稀释并定容,配制成吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶的质量浓度分别为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 2-甲基吡啶的质量浓度为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准储备溶液。

pH 10的水溶液:用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和10%(体积分数,下同)的磷酸溶液调节水酸度至pH 10。

混合标准溶液系列:取适量的混合标准储备溶液,用pH 10的水溶液稀释并定容,配制成吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶的质量浓度分别为0, 0.050, 0.100, 0.300, 0.500, 1.00, 3.00, 5.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 2-甲基吡啶的质量浓度为0, 0.020, 0.040, 0.120, 0.200, 0.400, 1.20, 2.00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液系列。

吡啶纯度不小于99.5%; 2-甲基吡啶纯度不小于97.7%; 3-甲基吡啶、4-甲基吡啶纯度均不小于98.0%; 甲醇为色谱纯; 试验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 顶空条件

顶空瓶加热温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; 平衡温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; 平衡时间30 min; 传输线温度 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 取样针温度 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$; 加压时间3 min; 进样时间0.10 min。

1.2.2 色谱条件

HP-INNOWAX 色谱柱($30\text{ m}\times 0.320\text{ mm}$, $0.50\text{ }\mu\text{m}$); 载气为高纯氮气, 流量 $3.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 氢气流量 $3.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 空气流量 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; NPD温度 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$; 铷珠电压3.150 V; 进样口温度 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 分流进样, 分流比5:1。柱升温程序: 初始温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持2 min; 以速率 $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$; 以速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3 试验方法

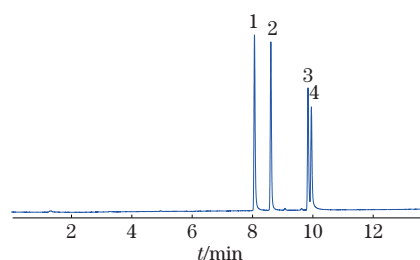
采样前测定样品的酸度, 取40 mL样品, 用

$0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和10%磷酸溶液调节样品酸度至约pH 10, 记录酸、碱用量。采样时先在采样瓶中加入上述等量的酸或碱, 然后将采集的样品置于样品瓶中, 不留液上空间。取10.0 mL上述样品, 移入已预先加入3.0 g氯化钠的顶空瓶中, 立即加盖密封摇匀, 按照仪器工作条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 色谱行为

按照仪器工作条件测定吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶的质量浓度为 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 2-甲基吡啶的质量浓度为 $0.400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液, 所得色谱图见图1。



峰号1~4对应的化合物名称同表1

图1 混合标准溶液的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of the mixed standard solution

2.2 检测器的选择

试验以吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶的质量浓度为 $1.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 2-甲基吡啶的质量浓度为 $0.400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液为研究对象, 考察了不同检测器(FID和NPD)对测定结果的影响, 结果见表1。其中, FID温度 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氢气流量 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气流量 $450\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 其他条件与1.2节NPD的相同。

由表1可知, 在顶空条件、色谱柱、柱流量等相同条件下, 采用NPD与FID检测时4种化合物都有响应, 但采用NPD检测时的响应值远高于FID的, 峰高比值在6.7~8.9内, 说明化合物用NPD检测具有更高的灵敏度。因此, 试验选择的检测器为NPD。

表1 检测器对测定结果的影响

Tab. 1 Effect of detectors on determination results

序号	化合物	质量浓度 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	峰高		NPD、FID峰高比值
			NPD	FID	
1	吡啶	1.00	111.2	12.5	8.9
2	2-甲基吡啶	0.400	95.8	13.6	7.0
3	3-甲基吡啶	1.00	67.1	10.0	6.7
4	4-甲基吡啶	1.00	55.7	8.1	6.9

2.3 酸度的选择

试验用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液和10%磷酸溶液调节水的pH分别为2, 4, 6, 8, 10, 12, 用这些溶液配制吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶的质量浓度为 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2-甲基吡啶的质量浓度为 $0.400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液, 考察了酸度对测定结果的影响, 结果见图2。

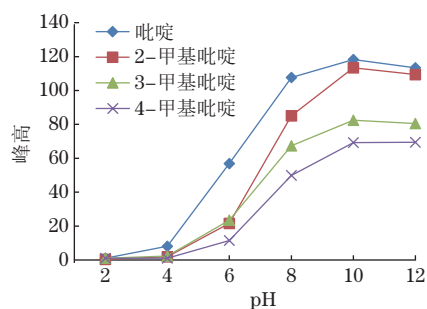


图2 酸度对测定结果的影响

Fig. 2 Effect of acidity on determination results

由图2可知, 随着酸度的增大, 各化合物的响应值升高, pH为10时趋于稳定。因此, 试验选择酸度为pH 10。

2.4 氯化钠用量的选择

试验以吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶的质量浓度为 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 2-甲基吡啶的质量浓度为 $0.400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液为研究对象, 考察了不同氯化钠用量(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5,

4.0 g)对测定结果的影响, 结果见图3。

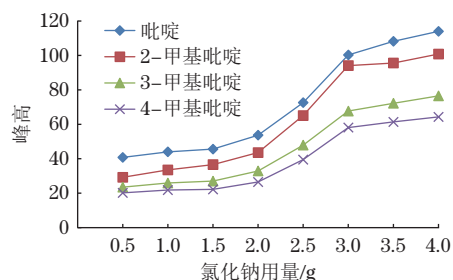


图3 氯化钠用量对测定结果的影响

Fig. 3 Effect of sodium chloride amounts on determination results

由图3可知, 随着氯化钠用量的增加, 各化合物的响应值升高, 氯化钠用量为3.0 g后响应值增幅变化不大。因此, 试验选择氯化钠用量为3.0 g。

2.5 标准曲线和检出限

按照仪器工作条件测定混合标准溶液系列, 顶空瓶中预先加入3.0 g氯化钠。以各化合物的质量浓度为横坐标, 对应的峰高为纵坐标绘制标准曲线, 所得线性范围、线性回归方程、相关系数见表2。

按照HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》^[19]附录A所述的方法确定检出限, 按照试验方法取pH 10的水溶液, 以检出限3~5倍的质量浓度添加各化合物标准溶液, 平行制备7份低浓度水平的加标样品, 计算标准偏差 s , 以 $3.143s$ 计算检出限, 结果见表2。

表2 线性参数和检出限

Tab. 2 Linearity parameters and detection limits

化合物	线性范围 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	线性回归方程	相关系数	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
吡啶	0.050~5.00	$y=53.22x+1.760$	0.999 3	3.3
2-甲基吡啶	0.020~2.00	$y=112.5x+2.669$	0.998 2	0.88
3-甲基吡啶	0.050~5.00	$y=33.34x+1.618$	0.998 7	2.8
4-甲基吡啶	0.050~5.00	$y=29.80x+1.017$	0.999 1	5.3

2.6 精密度和回收试验

按照试验方法对pH 10的水溶液进行低、中、高等3个浓度水平的加标回收试验, 每个浓度水平各制备6份, 计算回收率和测定值的相对标准偏差(RSD), 结果见表3。

由表3可知, 各化合物的回收率为95.0%~105%, 测定值的RSD为1.1%~4.5%, 说明该方法具有较好的准确度和精密度, 能满足检测要求。

2.7 样品分析

按照试验方法对某地表水和某生产企业的废水进行测定, 地表水中4种化合物都未检出, 因此

选择线性范围最低点附近的加标量进行回收试验; 废水中由于吡啶的测定结果超过线性范围上限, 因此对废水稀释10倍后进行加标回收试验, 其他3种化合物直接进行加标回收试验, 并计算回收率, 结果见表4。其中, “*”为稀释10倍后的测定结果。

由表4可知: 废水中4种化合物的检出量为 $0.009 \sim 7.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 加标样品中4种化合物的回收率为87.5%~112%。

废水样品往往成分复杂, 使用气相色谱-FID法测定时受基体影响和未知有机物的干扰会很严重, 这是由于FID几乎对所有的有机物都有响应, 而对

表3 精密度和回收试验结果($n=6$)Tab. 3 Results of tests for precision and recovery ($n=6$)

化合物	加标量 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%	RSD/%
吡啶	0.100	0.103	103	3.8
	2.50	2.48	99.2	1.1
	4.50	4.53	101	1.5
2-甲基吡啶	0.040	0.042	105	4.5
	1.00	0.95	95.0	1.8
	1.80	1.75	97.2	3.3
3-甲基吡啶	0.100	0.102	102	4.1
	2.50	2.41	96.4	1.6
	4.50	4.44	98.7	2.9
4-甲基吡啶	0.100	0.101	101	4.3
	2.50	2.43	97.2	1.3
	4.50	4.44	98.7	2.2

含氮有机物的响应灵敏度较低;NPD专一性好,专用于痕量氮、磷化合物的检测,对不含氮、磷的化合物响应不灵敏,试验考察了NPD和FID对废水样品测定的影响,结果见图4。

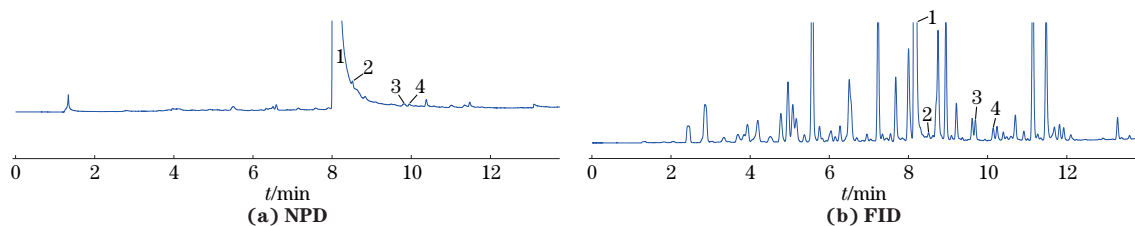
由图4可知:采用NPD测定时,除吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶和4-甲基吡啶有响应外,其他在FID有响应的化合物在NPD上的响应值很小;采用FID测定时,色谱峰多而杂,说明样品基质干扰较为严重,对目标物的定性、定量会有较大影响。

本工作采用顶空-气相色谱法同时测定地表水和废水中吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶和4-甲基吡啶的含量。该方法使用NPD,既适用于基体复杂的废水样品测定,也适用于低含量的地表水样品的测定;检测过程中不使用有机溶剂,操作简单、选择性好、灵敏度高、抗基体干扰能力强。

表4 样品分析结果

Tab. 4 Analytical results of the samples

样品	化合物	本底值 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
地表水	吡啶	—	0.040	0.039	97.5
	2-甲基吡啶	—	0.016	0.014	87.5
	3-甲基吡啶	—	0.040	0.036	90.0
	4-甲基吡啶	—	0.040	0.036	90.0
废水	吡啶	0.748 [*]	1.00	1.76	101
	2-甲基吡啶	0.009	0.040	0.054	112
	3-甲基吡啶	0.038	0.100	0.129	91.0
	4-甲基吡啶	0.037	0.100	0.130	93.0



峰号1~4对应的化合物名称同表1

图4 废水样品的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of the wastewater sample

参考文献:

- [1] 周焕文,于世钧,徐杰,等.吡啶及其衍生物催化合成进展及应用前景[J].工业催化,2001,9(3):26-32.
- [2] 张伦.三药“芯片”吡啶:进口大减,出口猛增[J].中国制药信息,2019,5(3):35-36.
- [3] 江泉观.环境化学毒物防治手册[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [4] 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:GB 3838—2002[S].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [5] 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.
- [6] 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:GB/T 5750.8—2006[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [7] 中华人民共和国生态环境部.水质 吡啶的测定 顶空/

- 气相色谱法: HJ 1072—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [8] 钟明, 孙成, 李想. 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(3): 233-235.
- [9] 李海燕. 顶空-毛细管气相色谱法同步测定水中吡啶丙酮乙腈[J]. 中国环境监测, 2011, 27(2): 56-58.
- [10] 邢巍巍. 共沸蒸馏GC-FID法测定地表水中的吡啶[J]. 大连大学学报, 2011, 32(3): 26-27.
- [11] 王钢. 分散液液微萃取-气相色谱法测定水中吡啶[J]. 化学工程师, 2018, 32(9): 33-35.
- [12] 赖永忠. 顶空进样-固相微萃取测定饮用水源水中吡啶[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 596-600.
- [13] 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.
- [14] 王钊, 徐晓宇, 陈任翔, 等. 顶空气相色谱-质谱联用测定饮用水中吡啶[J]. 分析试验室, 2016, 35(12): 1386-1388.
- [15] 李克昌, 张恒彬, 刘佳, 等. 高效液相色谱法测定吡啶、2-氨基吡啶、2-甲基吡啶和2-吡啶甲酸[J]. 分析化学, 2005, 33(11): 1580-1582.
- [16] 周志洪, 区晖, 吴清柱. 高效液相色谱法测定饮用水源水中吡啶[J]. 光谱实验室, 2009, 26(6): 1513-1515.
- [17] 唐访良, 张明, 徐建芬. 直接进样-气相色谱法测定废水中5种含氮化合物[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(5): 526-529.
- [18] 陈小辉, 黄剑明, 徐廷国, 等. 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.
- [19] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021.

Simultaneous Determination of Pyridine and Its Derivatives in Surface Water and Wastewater by Gas Chromatography with Headspace

TANG Fangliang, ZHANG Ming, YU Bo

(Zhejiang Hangzhou Ecological and Environmental Monitoring Center, Hangzhou 310007, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of pyridine and its derivatives including 2-methylpyridine, 3-methylpyridine, and 4-methylpyridine in surface water and wastewater, was proposed by gas chromatography with headspace. 40 mL of water sample was taken and its acidity was adjusted to about pH 10 with $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sodium hydroxide solution and 10% (volume fraction) phosphoric acid solution. The amounts of acid and alkali were recorded. Acid or alkali was added in the sample bottle, and had an equal amount that recorded. The sample was placed in the sample bottle without leaving any space above the liquid. 10.0 mL of the above sample was taken and placed into a headspace vial that had pre-filled with 3.0 g of sodium chloride. The mixture was covered immediately and equilibrated at 80°C for 30 min. The obtained gas was introduced into the gas chromatograph, separated by heating program on the HP-INNOWAX column, and determined by the nitrogen phosphorus detector, with the external standard method for quantification. As shown by the results, linear relationships between the corresponding peak heights and mass concentrations of compounds were found in definite ranges, with detection limits (3.143s) in the range of $0.88\text{--}5.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Test for recovery was made by the standard addition method, giving results in the range of 95.0%—105%, with RSDs ($n=6$) of the determined values less than 5.0%. This method was used for the analysis of surface water and wastewater samples, and none of 4 compounds was detected in the surface water sample, while all 4 compounds were detected in the wastewater sample, with detection amounts in the range of $0.009\text{--}7.48 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the spiked recoveries were in the range of 87.5%—112%.

Keywords: headspace; gas chromatography; nitrogen phosphorus detector; surface water; wastewater; pyridine and its derivative