

附件2



中华人民共和国国家标准

GB 14672-XXXX
代替 GB/T 14672-1993

水质 吡啶的测定 顶空气相色谱法

Water quality Determination of pyridine

Gas Chromatography

(征求意见稿)

200X-□□-□□发布

200X-□□-□□实施

国家质量监督检验检疫总局发布
环 境 保 护 部

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 方法原理	1
3 试剂和材料	1
4 仪器和设备	2
5 样品	2
6 分析步骤	3
7 结果计算	4
8 精密度和准确度	5

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》，保护环境，保障人体健康，规范水质中吡啶监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水和工业废水中吡啶的顶空气相色谱法。

本标准是对《水质 吡啶的测定 气相色谱法》（GB/T 14672-1993）的修订。本标准首次发布于 1993 年，原标准起草单位：上海市环境保护科学研究所，本次为第 1 次修订。

修订的主要内容：

- 增加方法原理的描述；
- 将分析用填充柱改为毛细管柱；
- 将单点外标法改为标准曲线法进行定量。

自本标准实施之日起，《水质 吡啶的测定 气相色谱法》（GB/T 14672-1993）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国船舶重工集团公司第七一八研究所。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 吡啶的测定 顶空气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定地表水和工业废水中吡啶的顶空气相色谱法。

本标准适用于地表水和工业废水中吡啶的测定。

本标准测定地表水和工业废水中吡啶的检出限为0.03mg/L，测定下限为0.12 mg/L。

2 方法原理

被测水样置于密封的顶空瓶中，在一定的温度下经一定时间的平衡，水中的吡啶逸至上部空间，并在气液两相中达到动态的平衡，此时，吡啶在气相中的浓度与它在液相中的初始浓度成正比。取顶空瓶中气相空气注入带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪中进行测定。通过对气相中吡啶浓度的测定，可计算出水样中吡啶的浓度。

3 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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

3.1 实验用水：用于稀释和作为试剂空白，在色谱上不应有吡啶检出。

3.2 载气和辅助气体

3.2.1 载气：高纯氮(99.999%)。

3.2.2 燃烧气：氢气(99.99%)。

3.2.3 助燃气：空气。

3.3 氯化钠(NaCl)：550℃灼烧2h。

3.4 吡啶(C_5H_5N)：色谱纯；优先使用国家认可的标准样品。

3.5 吡啶标准溶液

3.5.1 若有国家认可的标准样品，使用标准样品配制在线性范围内一系列浓度的标准工作溶液，绘制标准曲线。

3.5.2 贮备液的配制

在 100ml 容量瓶中先加入适量的水，再称取 100 mg(准确至 0.1 mg)吡啶加入容量瓶中，用水稀释至刻度，反复混合至均匀，吡啶标准贮备液浓度为 1.0mg/ml。4℃避光保存，使用前在室温下放置 15min。

3.5.3中间溶液的配制

在100ml容量瓶内加入适量水，用10ml移液管移取10ml标准贮备溶液（3.5.2），加入容量瓶中，用水定容并混合均匀。该标准溶液内吡啶浓度为100mg/L。

3.5.4 标准工作溶液的配制

以标准中间溶液(3.5.3)逐步稀释得到较低浓度的吡啶标准工作溶液，配制下列系列浓度的吡啶溶液：0.2 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0mg/L。或根据需要，配制浓度居中的标准工作溶液，绘制标准曲线作为常规校正。现用现配。

4 仪器和设备

4.1 气相色谱仪

4.1.1 具备氢火焰离子化检测器(FID)。

4.1.2 色谱数据处理工作站，或与仪器相匹配的积分仪。

4.1.3 色谱柱：聚乙二醇或相似极性毛细管色谱柱，30m×0.32mm×1μm。

4.2 试样预处理时使用的仪器

4.2.1 恒温水浴：精度为±1℃。也可采用相同或较高等级精度的顶空自动进样器。

4.2.2 顶空瓶：体积为40ml，带聚四氟乙烯（PTFE）密封硅橡胶垫和塑料螺旋帽密封，使用前在120℃烘烤2h，冷却后PTFE垫保存在干净的玻璃瓶中。采用顶空自动进样器时，以体积与顶空自动进样器相匹配的顶空瓶。

4.3 磨口玻璃瓶：1L。

4.4 气密性注射器：1ml。

4.5 一般实验室常用仪器。

5 样品

5.1 采集与保存

5.1.1 水样采集

5.1.1.1 用磨口玻璃瓶（4.3）采集水样。先用待测水样将容器涮洗 2~3 次，样品应充满容器，不留空间，并加盖密封。

5.1.1.2 若以处理过的顶空瓶（4.2.2）带到现场直接采集水样的，需同时以顶空瓶在采样点采集的气体做气体空白样，以水（3.1）做试剂空白样。

5.1.2 水样保存

水样采集后，样品应迅速送回实验室分析，如果样品需要保存时，保存在 2℃~5℃的暗处，并在 48h 内完成分析。

5.2 试样的制备

5.2.1用移液管移取试样20.0ml，置于40ml顶空瓶中，加入6g氯化钠(3.2)，立即用聚四氟乙烯垫和帽密封顶空瓶，轻轻摇匀，待氯化钠溶解后放入水浴温度为70℃水浴中平衡30min。待气-液两相达到平衡后用注射器抽取0.5ml液上气体进色谱仪进行分析。

5.2.2当采用顶空自动进样器对样品进行预处理时，样品的取样量约为顶空瓶体积的1/2，氯化钠按3g/10ml水样的量加入。水样移取并加入氯化钠后，立即用聚四氟乙烯垫和帽密封顶空瓶，轻轻摇匀，待氯化钠溶解后放入顶空进样器中，在70℃条件下平衡30min后进样。

5.2.3对于水中吡啶浓度较大的样品，可经适当稀释后再进行测定。

5.2.4对于工业废水中含有较多低沸点杂质时，先将试样在室温下以0.5L/min的速度通氮气30min后，再按5.2.1操作。

6 分析步骤

6.1 色谱条件

6.1.1 汽化室温度：200℃。

6.1.2 检测器温度：230℃。

6.1.3 柱温：70℃。

6.1.4 载气：氮气，流速为2.0 ml/min。

6.1.5 氢气流速：40 ml/min。

6.1.6 空气流速：350 ml/min。

6.1.7 尾吹气：30 ml/min。

6.1.8 分流比为10：1，或根据浓度需要设定。

6.2 校准

6.2.1 定量方法：标准曲线法。

6.2.2 标准曲线的绘制

6.2.2.1标准工作溶液的测定按5.2.1或5.2.2步骤，分别测定标准工作溶液(3.5.4)系列中的吡啶。记录吡啶的色谱峰面积或峰高。

6.2.2.2 吡啶的色谱峰面积(或峰高)以 y 表示，对应浓度(mg/L)以 x 表示，以色谱峰面积(或峰高)为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线，得到标准曲线方程 $y = ax + b$ 。

6.2.2.3 检验各标准工作溶液中吡啶浓度与其色谱峰面积或峰高之间的相关性(相关系数不得小于0.99)，若线性关系达不到要求，应重新配制标准溶液。

6.2.2.4 每天用一个或多个标准样品对标准曲线进行校准。

6.2.2.5 空白实验：每批样品或试剂有变动时，都应有相应的空白实验。空白样品应经历样品制备和测定的所有步骤。

6.2.2.6 现场空白：以顶空瓶现场直接采集水样的，需按 5.2.1 章节做现场气体空白实验。

6.3 进样

6.3.1 进样方式：注射器进样或顶空自动进样器进样。

6.3.2 进样量：0.5ml。

6.3.3 操作：试样及标准溶液按5.2预处理后，抽取待测样品液上空气注入色谱中进行分析。

6.3.4 记录：以标准样品核对，记录吡啶色谱峰的保留时间和峰面积或峰高。

6.4 标准色谱图

水中吡啶的标准色谱图见图1：

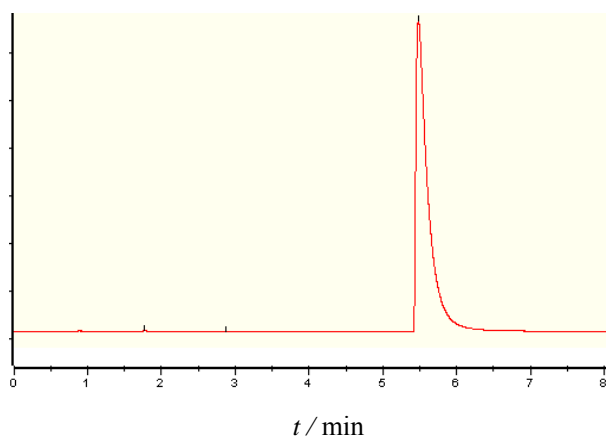


图1 吡啶标准色谱图

7 结果计算

7.1 定性分析

7.1.1 以标准样品中吡啶的保留时间对试样中吡啶进行定性。

7.1.2 鉴定的辅助方法：可用加标样使峰高叠加的方法来判断被测试样中吡啶组分。

7.2 定量分析

水中吡啶的浓度根据吡啶的色谱峰面积或峰高在标准曲线上直接查出。

或根据吡啶的色谱峰面积或峰高用式(1)计算，结果以 mg/L 表示。

$$\rho = \frac{(A-b)}{a} \dots\dots\dots (1)$$

ρ —— 水中吡啶的浓度，mg/L；

A —— 吡啶的峰面积或峰高；

b —— 标准曲线方程纵坐标的截距；

a —— 标准曲线方程的斜率。

8 精密度和准确度

测定水中吡啶浓度为 0.2mg/L、2mg/L、5 mg/L 三种浓度溶液，其精密度及回收率如下。

8.1 精密度

相对标准偏差不大于 10%。

8.2 准确度

加标回收率在 90%~96%。