

水质 吡啶的测定 顶空/气相色谱-质谱法

Water quality—Determination of pyridine—Headspace/gas chromatography mass spectrometry method

地方标准信息服务平台

2024 - 12 - 30 发布

2025 - 07 - 01 实施

目 次

| | |
|----------------------------|----|
| 前言 | II |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 术语和定义 | 1 |
| 4 方法原理 | 1 |
| 5 干扰与消除 | 1 |
| 6 试剂和材料 | 1 |
| 7 仪器和设备 | 2 |
| 8 样品采集和制备 | 2 |
| 9 分析步骤 | 3 |
| 10 结果计算与表示 | 5 |
| 11 准确度 | 6 |
| 12 质量保证和质量控制 | 6 |
| 13 废物处置 | 6 |
| 14 注意事项 | 7 |
| 附录 A(资料性) 吡啶的总离子流色谱图 | 8 |
| 附录 B(资料性) 方法的准确度 | 9 |
| 参考文献 | 10 |

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由江西省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：江西省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：邓维、龚娴、陈芬、张吴、刘忠马、左燕君、王雪飞、高建亮、刘燕红、高明、张阳、吕恬、龙琳芳、邹阳。

地方标准信息服务平台

水质 吡啶的测定 顶空/气相色谱-质谱法

1 范围

本文件规定了测定水中吡啶的顶空/气相色谱-质谱法。

本文件适用于地表水、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、顶空进样量为1.0 mL时，方法检出限为0.01 mg/L，测定下限为0.04 mg/L。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- HJ 91.1 污水监测技术规范
- HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范
- HJ 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

在一定的温度下，顶空瓶内水样中的吡啶向液上空间挥发，在气液两相达到热力学动态平衡后，气相中的吡啶经气相色谱分离，用质谱检测器进行检测。通过与标准物质保留时间和关键离子相比较进行定性，内标法定量。

5 干扰与消除

在本文件规定的色谱和顶空条件下，甲醇、丙酮和乙腈对吡啶的测定没有干扰，未见其他明显的干扰物质。

6 试剂和材料

- 6.1 除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为不含目标化合物的纯水。
- 6.2 甲醇(CH₃OH)：色谱纯。
- 6.3 硫酸(H₂SO₄)： ρ (H₂SO₄)=1.84 g/mL，优级纯。
- 6.4 氢氧化钠(NaOH)。
- 6.5 氯化钠(NaCl)。在500℃~550℃灼烧2 h，冷却至室温，于干燥器中保存备用。
- 6.6 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)。
- 6.7 硫酸溶液(1+1)：在不断搅拌下，将100 mL硫酸(6.3)慢慢加入到100 mL水中。

- 6.8 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=10 \text{ mol/L}$ 。
- 6.9 吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)标准贮备液: $\rho=2000 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。市售有证标准溶液, 按照说明书要求保存。
- 6.10 吡啶标准使用液: $\rho=10.0 \text{ mg/L}$ 。将标准贮备液(6.9)用水稀释, 临用现配。
- 6.11 内标贮备液: $\rho=2000 \text{ mg/L}$, 溶剂为甲醇。宜选用 1-氯苯- d_5 作为内标, 可直接购买市售有证标准溶液。
- 6.12 内标使用液: $\rho=2.00 \text{ mg/L}$ 。用甲醇(6.2)稀释内标贮备液(6.11)配制。
- 6.13 质谱调谐溶液: 4-溴氟苯($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrF}$, BFB), $\rho=25 \text{ mg/L}$ 。可直接购买市售有证标准溶液, 或用标准物质制备。
- 6.14 氦气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

7 仪器和设备

- 7.1 气相色谱-质谱仪: 色谱部分具分流/不分流进样口, 可程序升温。质谱部分具电子轰击(EI)电离源, 具有手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。
- 7.2 顶空进样器: 温度控制范围在室温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 可调。
- 7.3 色谱柱: 石英毛细管色谱柱, $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, 膜厚 $1.4 \text{ } \mu\text{m}$, 固定相为 6% 氰丙基/苯基、94% 聚二甲基硅氧烷; 或其他等效毛细管柱。
- 7.4 采样瓶: 40 mL 棕色螺口玻璃瓶, 具聚四氟乙烯(PTFE)内衬的硅橡胶垫, 或其他同类采样瓶。
- 7.5 顶空瓶: 22 mL 螺旋口或钳口顶空瓶, 密封盖具聚四氟乙烯硅橡胶垫。
- 7.6 微量注射器: $5 \text{ } \mu\text{L}$ 、 $10 \text{ } \mu\text{L}$ 、 $50 \text{ } \mu\text{L}$ 、 $100 \text{ } \mu\text{L}$ 和 $250 \text{ } \mu\text{L}$ 。
- 7.7 马弗炉。
- 7.8 移液管: 1 mL 、 5 mL 、 10 mL 。
- 7.9 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品采集和制备

8.1 样品采集

- 8.1.1 按照 HJ 91.1、HJ 91.2 和 HJ 164 的相关规定进行样品的采集。采集前, 用硫酸溶液(6.7)或氢氧化钠溶液(6.8)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, 尽量避免或减少样品在空气中的暴露。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 100mg 硫代硫酸钠(6.6)。
- 8.1.2 全程序空白: 用采样瓶(7.4)装满水带至采样现场, 采样时将水转移至另一个采样瓶(7.4)中, 随样品一起保存并运输至实验室。每批样品应至少采集一个全程序空白。

8.2 样品运输和保存

样品采集后应于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光、密封保存和运输。若不能及时分析, 应于 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下冷藏、避光和密封保存, 于 3 d 内完成分析。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。

8.3 试样制备

向已预先加入3g氯化钠(6.5)的顶空瓶(7.5)中加入10.0mL样品,再加入10.0 μ L内标使用液(6.12),立即加盖密封,摇匀,待测。

8.4 实验室空白试样制备

用实验用水代替样品,按照试样制备(8.3)相同步骤进行实验室空白试样制备。

9 分析步骤

9.1 仪器参考条件

9.1.1 顶空进样器参考条件

加热平衡温度:80 $^{\circ}$ C;加热平衡时间:30min;进样阀温度:100 $^{\circ}$ C;传输线温度:120 $^{\circ}$ C;进样体积:1.0 mL。其余参数参照仪器使用说明书。

9.1.2 气相色谱参考条件

柱温:初始温度60 $^{\circ}$ C保持1 min,以每分钟10 $^{\circ}$ C的速率升至180 $^{\circ}$ C,再以每分钟5 $^{\circ}$ C的速率升至230 $^{\circ}$ C,保持1 min;进样口温度:220 $^{\circ}$ C,分流比:10:1;载气(6.14)流量:2.0mL/min。

9.1.3 质谱参考条件

9.1.3.1 离子源:EI源;离子源温度:230 $^{\circ}$ C;离子化能量:70 eV;接口温度:260 $^{\circ}$ C;四极杆温度:150 $^{\circ}$ C;扫描方式:选择离子扫描模式。

9.1.3.2 目标物扫描离子:52, 53, 79;定量离子:79。

9.1.3.3 内标物扫描离子:82, 117;定量离子:117。

注:为更准确性,高浓度样品可选用全扫描模式。

9.2 校准

9.2.1 工作曲线的绘制

分别向已预先加入3 g氯化钠(6.5)的8个顶空瓶(7.5)中依次准确加入10.00 mL、9.95 mL、9.90 mL、9.80 mL、9.50mL、9.00mL、8.00mL和7.00 mL水,再依次加入0 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL的吡啶标准使用液(6.10),配制成目标化合物质量浓度分别为0.00mg/L、0.05mg/L、0.10mg/L、0.20mg/L、0.50 mg/L、1.00mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L的混合校准系列(此为参考浓度,可选取能够覆盖样品浓度范围的至少5个非零浓度点),再加入10.0 μ L的内标使用液(6.12),立即密闭顶空瓶,轻振摇匀,按照仪器参考条件(9.1),从低浓度到高浓度依次测定。记录校准系列目标化合物、内标物的保留时间、定量离子的响应值。在本文件规定的色谱条件下,吡啶的总离子流色谱图见附录A。

9.2.2 建立线性校准方程

以吡啶浓度与内标化合物浓度的比值为横坐标,以吡啶定量离子响应值与内标化合物定量离子响应值的比值为纵坐标,建立线性校准方程。

9.2.3 平均相对响应因子

9.2.3.1 标准系列中第 i 点的相对响应因子 RRF_i 按照公式(1)计算:

$$RRF_i = \frac{A_i}{A_{IS,i}} \times \frac{\rho_{IS,i}}{\rho_i} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

- RRF_i —— 标准系列中第 i 点的相对响应因子;
- A_i —— 标准系列中第 i 点吡啶定量离子响应值;
- $A_{IS,i}$ —— 标准系列中第 i 点内标化合物定量离子响应值;
- $\rho_{IS,i}$ —— 内标化合物的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_i —— 标准系列中第 i 点吡啶的质量浓度, 单位为毫克每升(mg/L)。

9.2.3.2 吡啶的平均相对响应因子 \overline{RRF} 按照公式(2)计算:

$$\overline{RRF} = \frac{\sum_{i=1}^n RRF_i}{n} \dots \dots \dots (2)$$

式中:

- \overline{RRF} —— 吡啶的平均相对响应因子;
- RRF_i —— 标准系列中第 i 点吡啶的相对响应因子;
- n —— 标准系列点数。

9.2.3.3 RRF 的相对标准偏差, 按照公式(3)进行计算:

$$RD = \frac{SD}{\overline{RRF}} \times 100\% \dots \dots \dots (3)$$

式中:

- RD —— RRF 的相对标准偏差;
- SD —— RRF_i 的标准偏差;
- \overline{RRF} —— 吡啶的平均相对响应因子。

9.3 试样的测定

按照与工作曲线的绘制(9.2.1)相同的仪器参考条件(9.1), 进行试样(8.3)测定。

注: 若样品浓度超过工作曲线的最高浓度点, 需从未开封的样品瓶中重新取样, 稀释后重新进行试样的测定(9.3)。

9.4 实验室空白试样的测定

按照与工作曲线的绘制(9.2.1)相同的仪器参考条件(9.1)和试样的测定(9.3),进行实验室空白试样(8.4)测定。

10 结果计算与表示

10.1 定性分析

10.1.1 根据吡啶的保留时间、样品关键离子相对丰度与工作曲线关键离子相对丰度比较进行定性。

10.1.2 多次分析校准溶液得到吡啶的保留时间均值,以平均保留时间±3倍的标准偏差为保留时间窗口,样品中目标物的保留时间应在其范围内。

10.1.3 样品质谱图和标准质谱图中特征离子的相对丰度偏差应在±30%以内。

10.2 定量分析

10.2.1 校准曲线法

由校准曲线直接得到吡啶的质量浓度,样品中吡啶的浓度 ρ_x 按公式(4)进行计算。

$$\rho_x = \rho_1 \times f \dots \dots \dots (4)$$

式中:

ρ_x —— 样品中吡啶的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_1 —— 由校准曲线得到的吡啶浓度,单位为毫克每升(mg/L);

f —— 样品稀释倍数。

10.2.2 平均相对响应因子法

采用平均相对响应因子法计算时,样品中吡啶的质量浓度 ρ_x 按公式(5)进行计算。

$$\rho_x = \frac{A_x \times \rho_{IS} \times f}{A_{IS} \times \overline{RRF}} \dots \dots \dots (5)$$

式中:

ρ_x —— 样品中吡啶的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

A_x —— 吡啶定量离子的响应值;

ρ_{IS} —— 内标物定量离子的响应值;

A_{IS} —— 内标物的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

\overline{RRF} —— 吡啶的平均相对响应因子;

f —— 样品稀释倍数。

10.3 结果表示

当测定结果小于1 mg/L时，保留至小数点后2位；当测定结果大于或等于1 mg/L时，保留3位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室对吡啶浓度为0.10 mg/L、0.50 mg/L、2.00 mg/L的地表水、地下水、工业废水和生活污水的统一加标样品分别进行6次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为1.7%~18.3%，2.0%~14.3%，2.4%~10.5%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%~15.7%，3.9%~11.6%，6.0%~8.0%；重复性限为0.02 mg/L~0.03 mg/L，0.09 mg/L~0.10 mg/L，0.27 mg/L~1.18 mg/L；再现性限为0.03 mg/L~0.05 mg/L，0.11 mg/L~0.17 mg/L，0.41 mg/L~1.18 mg/L。精密度结果参见附录B中表B.1。

11.2 正确度

6家实验室分别对地表水、地下水、工业废水和生活污水每种类型加标样品进行了6次重复测定，加标回收率分别为80.0%~110%，76.3%~112%，84.5%~113%，加标回收率最终值分别为91.1%±19.6%~94.8%±13.4%，92.4%±10.0%~96.7%±20.2%，98.6%±15.4%~102%±13.0%。正确度结果参见附录B中表B.2。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准

工作曲线应至少为5个浓度点(不含零点)，曲线相关系数应大于或等于0.995，或相对响应因子的相对标准偏差应小于或等于20%。每24 h应测定1次曲线中间浓度点，其测定结果与标准值的相对误差应在±20%以内，否则应查找原因或重新绘制校准曲线。

12.2 空白测定

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)应至少测定1个全程序空白和实验室空白试样，其测试结果应低于方法检出限。

12.3 加标样的测定

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)应至少测定1个基体加标样，其基体加标回收率应在70%~125%之间。

12.4 平行样的测定

每20个样品或每批次(少于20个样品/批)应至少测定1个平行样，平行样品相对偏差应控制在±20%以内。

13 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，分类保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 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。

14.2 测试过程中使用的器具、材料、试剂应事先确认其是否含有对目标物测定有干扰的物质。器具、材料可采用甲醇或实验用水清洗，尽可能除去干扰物质。

14.3 高含量样品测定后，应测定实验室空白试样，直到其目标化合物的测试结果低于方法检出限时，才能进行后续测定。

14.4 样品分析前，应进行仪器性能检查。取适量的质谱调谐溶液(6.13)，经质谱检测器得到 4-溴氟苯关键离子丰度应满足要求，否则应调整质谱参数或清洗离子源。4-溴氟苯关键离子相对丰度标准见表 A.1。

14.5 实验中使用的标准溶液和有机溶剂具有一定的毒性和挥发性，试剂配制和样品前处理应在通风橱内操作；操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

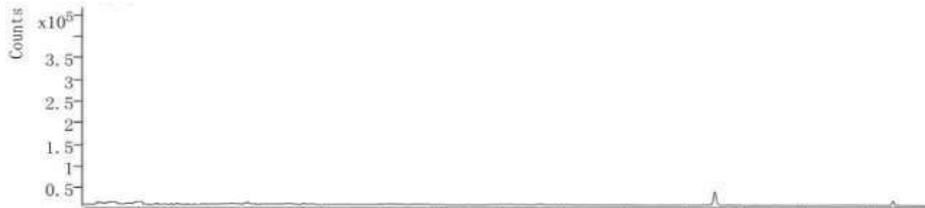
地方标准信息服务平台

附录 A

(资料性)

吡啶的总离子流色谱图

A.1 在仪器参考条件(9.1)下测定的吡啶及其内标物的总离子流色谱图见图 A.1。



标引序号说明:

1——氯苯-*d*₆(内标);

2——吡啶。

图A.1 质量浓度为 0.50 mg/L 的吡啶及内标物的总离子流色谱图

A.2 仪器性能检查时, 4-溴氟苯离子相对丰度标准见表 A.1。

表A.1 4-溴氟苯关键离子相对丰度标准

| 质荷比 | 离子丰度标准 | 质荷比 | 离子丰度标准 |
|-----|--------------|-----|----------------|
| 95 | 基峰, 100%相对丰度 | 175 | 质量174的5%~9% |
| 96 | 质量95的5%~9% | 176 | 质量174的95%~105% |
| 173 | 小于质量174的2% | 177 | 质量176的5%~10% |
| 174 | 大于质量95的50% | - | - |

地方标准信息服务平台

附 录 B
(资料性)
方法的准确度

表 B.1 和表 B.2 分别给出了测定方法的精密度和正确度。

表 B.1 方法精密度

| 序号 | 加标浓度 (mg/L) | 样品类型 | 实测平均浓度 (mg/L) | 实验室内相对 标准偏差/% | 实验室间相对 标准偏差/% | 重复性限 (mg/L) | 再现性限 (mg/L) |
|----|----------------|------|------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|
| 1 | 0.10 | 地表水 | 0.10 | 3.2~18.3 | 5.8 | 0.03 | 0.03 |
| | | 地下水 | 0.09 | 3.5~13.8 | 15.7 | 0.03 | 0.05 |
| | | 工业废水 | 0.09 | 1.7~16.7 | 8.2 | 0.03 | 0.04 |
| | | 生活污水 | 0.09 | 4.7~15.2 | 11.1 | 0.02 | 0.04 |
| 2 | 0.50 | 地表水 | 0.46 | 4.4~10.0 | 5.6 | 0.09 | 0.11 |
| | | 地下水 | 0.47 | 2.0~14.3 | 3.9 | 0.10 | 0.11 |
| | | 工业废水 | 0.47 | 5.0~9.7 | 11.6 | 0.09 | 0.17 |
| | | 生活污水 | 0.49 | 4.1~10.0 | 10.1 | 0.10 | 0.17 |
| 3 | 2.00 | 地表水 | 2.03 | 2.6~10.5 | 6.2 | 0.32 | 0.46 |
| | | 地下水 | 2.00 | 3.0~7.2 | 6.0 | 0.27 | 0.41 |
| | | 工业废水 | 1.98 | 2.4~10.2 | 8.0 | 1.18 | 1.18 |
| | | 生活污水 | 2.04 | 3.1~7.6 | 6.0 | 0.30 | 0.44 |

表 B.2 方法正确度

| 序号 | 加标浓度 (mg/L) | 样品类型 | 加标回收率范围/% | \bar{P} /% | $S_{\bar{P}}$ /% | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /% |
|----|----------------|------|-----------|--------------|------------------|-------------------------------|
| 1 | 0.10 | 地表水 | 86.7~102 | 94.8 | 6.7 | 94.8±13.4 |
| | | 地下水 | 80.0~105 | 91.1 | 9.8 | 91.1±19.6 |
| | | 工业废水 | 80.0~100 | 92.2 | 7.6 | 92.2±15.2 |
| | | 生活污水 | 80.0~110 | 93.3 | 10.1 | 93.3±20.2 |
| 2 | 0.50 | 地表水 | 84.0~97.7 | 92.4 | 5.0 | 92.4±10.0 |
| | | 地下水 | 88.0~97.3 | 94.2 | 3.4 | 94.2±6.8 |
| | | 工业废水 | 76.3~103 | 93.6 | 10.8 | 93.6±21.6 |
| | | 生活污水 | 81.0~112 | 96.7 | 10.1 | 96.7±20.2 |
| 3 | 2.00 | 地表水 | 93.5~111 | 102 | 6.5 | 102±13.0 |
| | | 地下水 | 90.5~106 | 100 | 6.0 | 100±12.0 |
| | | 工业废水 | 84.5~108 | 98.6 | 7.7 | 98.6±15.4 |
| | | 生活污水 | 96.9~113 | 102 | 6.1 | 102±12.2 |

注： \bar{P} 表示验证实验室加标回收率均值， $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ 表示验证实验室加标回收率的标准偏差。

参 考 文 献

- [1] HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则
-

地方标准信息服务平台