

活性炭吸附-毛细管柱气相色谱法测定大气中吡啶

王艳丽¹, 周 阳²

(1. 天津市环境监测中心, 天津 300191; 2. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191)

摘要: 以活性炭吸附大气中的吡啶, 用二硫化碳解析、毛细管柱分离、FID 检测器分析, 采用保留时间定性、峰面积外标曲线法定量。方法在 0 ~ 367 mg/L 范围内线性关系良好, 当采样体积为 20 L 时, 最低检出质量浓度为 0.007 mg/m³, 标准溶液平行测定的 RSD ≤ 2.0%, 加标回收率为 97.9% ~ 104%。

关键词: 吡啶; 活性炭; 毛细管柱; 气相色谱法; 大气

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2012)-03-0021-03

Measurement of Pyridine in Air by Absorption with Activated Carbon Coupled with Capillary Gas Chromatography

WANG Yan-li¹, Zhou Yang²

(1. Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China; 2. Tianjin Academy of Environmental Science, Tianjin 300191, China)

ABSTRACT: The concentration of pyridine in air was absorbed by activated carbon, desorbed by carbon disulfide, separated by capillary, and analyzed by FID. It was identified by the retention time, and quantified by external standard curve of peak area. The result showed that the linear range was from 0 mg/L to 367 mg/L. When sampling volume was 20 L, the minimum detection concentration was 0.007 mg/m³, and the recoveries were from 97.9% to 104% (RSD ≤ 2.0%).

KEY WORDS: Pyridine; activated carbon; capillary; gas chromatography; air

吡啶, 无色透明液体, 有特殊臭味, 易燃, 溶于水、乙醇、乙醚、丙酮和苯等, 其蒸汽与空气能形成爆炸性混合物^[1]。吡啶是生产青霉素等药品的原料, 可用于制农药、染料、合成橡胶促进剂、油漆溶剂、合成树脂的缩合剂^[2]。TJ 36-79 中规定: 居住区大气中吡啶的一次最高容许浓度 0.08 mg/m³, 车间空气中吡啶的最高容许浓度 4 mg/m³。

《空气和废气监测分析方法(第四版)》中测定大气中吡啶的方法有巴比妥酸分光光度法和气相色谱法^[3]。分光光度法灵敏度高, 选择性好, 但需要使用剧毒的氰化钾溶液; 气相色谱法具有灵敏、快速、共存物干扰少等特点, 但该采样方式在运输过程中应避免激烈震荡。

闫松等采用 GDX-501 富集大气中吡啶类化合物, 经沸水水解后解吸液直接注入离子色谱仪, 用紫外/可见光检测器进行测定^[4]。范苓采用 Waters ODS 柱分离、紫外检测器检测, 用活性炭采集环境空气、甲醇解析, 以甲醇-水-KH₂PO₄ 为流动相测定空气中的吡啶^[5]。朱仁康等用大口径弹性

石英毛细管柱分离, 氮磷检测器检测环境样品中吡啶^[6]。以上研究得到的方法检出限较高。顾树芳等应用活性炭管采集空气中吡啶, 热解吸后, 经 10% FFAP 色谱柱分离, 气相色谱氢火焰离子化检测器测定^[7]。但热解析技术常常用来测定小体积样品, 且装置费用较高。

活性炭吸附采集大气中的有机污染物技术成熟, 操作方便, 适用范围较广, 对仪器设备要求较低^[8,9]。该文采用活性炭吸附、二硫化碳解析、气相色谱 FID 检测器测定大气中的吡啶, 获得了满意结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890 N 型气相色谱仪(带 FID 检测器), 美国 Agilent 仪器公司; DB-FFAP 毛细管色

收稿日期: 2011-06-28; 修订日期: 2011-07-28

作者简介: 王艳丽(1981—), 女, 工程师, 硕士, 从事环境有机物分析工作。

谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.5 μm);活性炭管(内装100 mg 活性炭),北京市劳保所科技发展有限责任公司;TWA-300 H+型低流量个体采样器,盐城市科博电子仪器有限公司。

吡啶标准品(色谱纯),天津化学试剂一厂;9.77 g/L吡啶标准储备液:准确称取97.7 mg 吡啶标准品于10 mL 容量瓶中,用二硫化碳定容至刻度;二硫化碳(色谱纯),美国TEDIA公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品采集

用橡胶管将活性炭采样管与采样器连接,采样时采样管垂直向上,采样流量为0.5 L/min,采样时间为40 min。采样结束,将采样管两端封闭,于4℃冷藏保存,带回实验室分析。

对照试验:将活性炭管带到现场,不抽空气,作空白样品分析。

1.2.2 样品前处理

将采过样的活性炭倒入10 mL 比色管中,加入1.0 mL 二硫化碳,封闭后解析30 min,摇匀,解析液供色谱测定用。

1.2.3 色谱条件

初始柱温40℃,保持1 min,然后以10℃/min升至120℃;柱流量1.0 mL/min;分流进样,分流比20:1;进样口温度200℃;FID检测器温度250℃;进样体积1 μL。

1.3 定性定量分析

采用保留时间定性,峰面积外标曲线法定量。

2 结果与讨论

2.1 标准气相色谱峰

在上述色谱条件下测定9.68 mg/L 吡啶标准溶液,气相色谱峰见图1。

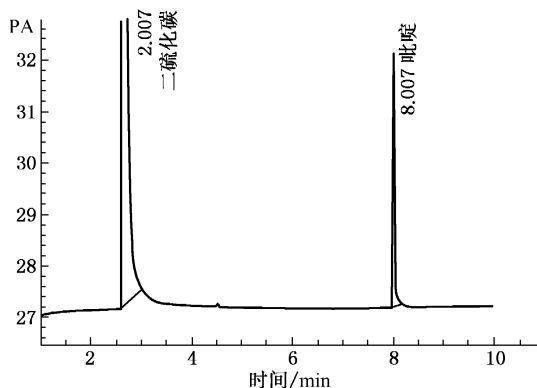


图1 吡啶气相色谱峰

由图1可见,吡啶与二硫化碳分离与响应良好。

2.2 标准曲线与方法检出限

用二硫化碳将吡啶标准储备液逐级稀释配制成0,1.95,4.86,9.68,19.2,46.6,178,367 mg/L标准溶液系列,取1.0 μL在上述色谱条件下测定,以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标绘制标准曲线,回归方程为 $Y = 0.551X - 0.309$,相关系数 $r = 0.9999$ 。

用该方法对0.977 mg/L 吡啶标准溶液做7次平行测定,按 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$ 计算方法检出限,式中: n 为重复样品数; $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度99%、自由度 $(n-1)$ 时的 t 值,当 $n=7$ 时, t 值取3.143; s 为标准偏差^[10]。根据上式计算该方法检出限为0.13 mg/L,当采样体积为20 L时,最低检出质量浓度为0.007 mg/m³。

2.3 精密度试验

配制3个质量浓度水平的吡啶标准溶液,用该方法平行测定6次,结果见表1。

表1 精密度试验结果

空白值/ (mg · L ⁻¹)	测定值/(mg · L ⁻¹)						测定均值/ (mg · L ⁻¹)	RSD/ %
	1	2	3	4	5	6		
—	2.08	2.06	2.02	2.06	2.09	2.07	2.06	1.2
—	18.7	19.0	18.8	18.7	18.7	19.3	18.9	1.3
—	367	371	356	358	362	375	365	2.0

表1结果表明,3种浓度测定结果重复性较好,相对标准偏差(RSD) ≤ 2.0%。

2.4 加标回收试验

在活性炭管中加入不同质量的吡啶标准溶液,放置30 min至平衡,用该方法测定,结果见表2。

表2 加标回收试验结果

	1	2	3
加标值/μg	1.95	19.2	88.9
测得值/μg	2.03	18.8	88.7
回收率/%	104	97.9	99.8

由表2可知,3种加标浓度的回收率为97.9% ~ 104%。

2.5 实际样品测定

采集某辖区内某化工厂的空气与车间废气样品,用该方法测定,结果见表3。

表 3 实际样品测定结果

样品	采样体积/L	测定值/(mg·m ⁻³)
空气	19.7	0.005
废气	19.7	0.042

从表 3 中看出,该方法适用于空气和废气中吡啶的分析。

3 结语

采用活性炭管采集工作场所空气和废气中的吡啶,用二硫化碳解吸,气相色谱法测定。采用保留时间定性,峰面积外标曲线法定量。结果表明该方法在 0~367 mg/L 范围内线性关系良好,相关系数 $r=0.9999$ 。该方法检出限为 0.13 mg/L,当采样体积为 20 L 时,最低检出质量浓度为 0.007 mg/m³。标准溶液平行测定的 RSD≤2.0%,加标回收率为 97.9%~104%。

经上述分析,该方法操作简便、分析速度快、回收率高、精密度好、对仪器设备要求较低,能满足工作场所空气和废气的监测要求。

[参考文献]

[1] 王箴. 化工辞典[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[2] 国家环境保护局有毒化学品管理办公室化工部北京化工研究院环境保护研究所. 化学品毒性、法规、环境数据手册[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.

[3] 国家环境保护总局《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. 北京:中国环境科学出版社,2004.

[4] 闫松,申开莲. 大气中芳香胺及吡啶类化合物的离子色谱法测定[J]. 中国环境监测,2000,19(2):32-35.

[5] 范苓. 高效液相色谱法测定空气中吡啶[J]. 苏州大学学报:自然科学版,1999,15(2):81-84.

[6] 朱仁康,王逸虹,侯定远,等. 吡啶的气相色谱法分析[J]. 环境监测管理与技术,2000,12(增刊):39-49.

[7] 顾树芳,于寿进,王莉. 工作场所空气中吡啶的热解吸气相色谱测定方法研究[J]. 江苏预防医学,2010,21(4):55-57.

[8] 蔡东倩,顾海东. 气相色谱法测定环境空气中的 1,2-环氧丙烷[J]. 环境监测管理与技术,2001,13(4):31-32.

[9] 史永松,顾海东. 气相色谱法测定环境空气中的环己酮[J]. 环境监测管理与技术,2002,14(2):29.

[10] 中华人民共和国环境保护部. HJ 168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].

(上接第 20 页)

3 结论

通过不同测试方法在实验室与现场进行比对测试结果的分析,可以确定对湿法脱硫设施出口排放低浓度二氧化硫的采样分析方法。

(1) 首选方法为化学法(碘量法或甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法);其次选择 DX-4000 型傅立叶红外分析仪器,由于傅立叶红外法不是国家标准方法,其测定的数据不能用于执法和统计工作;日常工作中经常使用的 T 350 型定电位电解法仪器测定值偏低。

(2) 采样连接管应选择聚四氟乙烯材质的加热采样管,可以减少采样管和烟气中水分对二氧化硫的吸附,并且暴露在空气中的采样管应尽量短,避免因为烟气冷凝而造成二氧化硫浓度降低。

[参考文献]

[1] 王志轩,潘荔,赵鹏高,等. 现有燃煤电厂二氧化硫治理“十一五”规划研究[J]. 环境科学研究,2007,20(3):142-147.

[2] 罗绍强,蔡振云. 燃煤电厂烟气脱硫技术进展[J]. 浙江化工,2007,38(2):13-17.

[3] 谢馨,柏松. 定电位电解法测定烟气中 SO₂ 的干扰问题及解决办法[J]. 环境监控与预警,2010,2(5):25-26.