

附件 7

《环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法》

(征求意见稿)

编制说明

《环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法》

标准编制组

二〇一九年三月

项目名称：环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法

项目统一编号：2014-21

项目承担单位：天津市生态环境监测中心

编制组主要成员：时庭锐、关玉春、王艳丽、徐彬、张肇元、李利
荣、崔连喜、陈焱、魏恩棋

标准研究所技术管理负责人：郭敏

监测司项目负责人：曹勤

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	吡啶的理化性质与环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
2.3	污染物分析方法的最新进展.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究	5
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	8
4.1	标准制订的基本原则	8
4.2	标准的适用范围和主要技术内容.....	8
4.3	标准制订的技术路线	8
5	方法研究报告.....	9
5.1	方法研究的目标	9
5.2	方法原理	10
5.3	试剂和材料	10
5.4	仪器和设备	10
5.5	样品	11
5.6	分析步骤	23
5.7	结果计算与表示	24
5.8	干扰与消除	24
5.9	质量保证和质量控制	25
5.10	分析方法检出限和测定下限的确定.....	25
5.11	实验室内方法的精密度和准确度测定.....	26
6	方法验证.....	27
6.1	方法验证方案	27
6.2	方法验证过程	31
6.3	方法验证结论	31
7	与开题报告的差异说明.....	31
8	参考文献.....	32
附一	方法验证报告.....	34

《环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年6月国家环境保护部办公厅《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函[2014]411号），下达了制定《环境空气和废气吡啶的测定气相色谱法》的分析方法标准的任务，由天津市环境监测中心（现更名为天津市生态环境监测中心）承担该标准的制定任务，并列入2014年度国家环境保护标准修订项目，项目统一编号为：2014-21。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

2014年7月，原天津市环境监测中心在接到《环境空气和废气吡啶的测定气相色谱法》国家环保标准制订任务后，立即成立标准编制小组，小组成员包括有多年从事气相色谱分析和现场采样经验的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2014年8月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，确立了建立新标准的指导思想，确定了本方法标准制定拟采用的原则、方法和技术依据，制订了初步的实验方案。

1.2.3 确定标准制定的技术路线，编写开题报告

2014年9月-12月，标准编制组经过相关资料的查询和整理，发现目前国内外关于环境空气或废气吡啶测定的相关分析方法较少。结合多年的现场采样和实验室分析经验以及内部实验数据，结合国内现有仪器的实际情况及本单位几年来的工作实践，标准编制组确定了气相色谱法测定环境空气和废气中吡啶等相关技术参数指标，并在此基础上编写标准开题报告和标准草案，并报请原国家环保部科技标准司组织专家进行开题论证，明确了标准的制定技术路线。

1.2.4 召开开题论证会

2015年1月，原环境保护部科技标准司在北京组织召开了本项目开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；
- 二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；
- 三、标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。

论证委员会通过该标准的开题论证，提出的具体修改意见和建议如下：

- 1、进一步补充吡啶的污染来源和污染现状；完善方法技术路线表征，补充工作流程图；

补充本标准的理论依据和实验数据。

2、在实验室条件实验中补充干扰实验内容；建立高浓度曲线和低浓度曲线；通过采样效率实验确定污染源采样吸收液体积，采样流量和采样体积等采样条件；在用标准气体做采样效率实验基础上增加动态捕集效率实验。

3、实验室间的方法准确度验证采用标准气体或实际样品加标。

会后，标准编制组进一步完善了工作方案和技术路线。

1.2.5 开展实验研究工作

2015年3月至2017年6月，标准编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，结合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），开展课题实验研究工作，对方法各项技术参数和条件进行优化实验，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度、准确度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。并根据要求，进行方法验证参数的确定。

1.2.6 召开方法验证方案专家研讨会

2017年6月，组织专家在天津市召开了《环境空气和废气吡啶的测定气相色谱法》（项目编号：2014-21）方法验证方案专家技术研讨会。专家组听取了标准制定单位项目进展及下一步验证工作计划的汇报，针对标准制定单位研究过程中提出的问题进行了充分讨论，认为标准制定单位制定的方法验证方案和选择的方法验证单位基本可行。并提出如下建议：

- 1、补充吸收液的吸收容量实验；
- 2、确定环境空气和无组织废气吸收液体积；
- 3、使用标准气体进行方法准确度验证，精密度方法验证应包含现场采样环节。

2017年6月至2017年7月，标准编制组针对专家提出的意见开展了补充吸收容量实验；核对了环境空气和无组织废气吸收液体积；根据专家提出的意见完善了方法验证方案，为完成方法验证方案定制了几种不同浓度的吡啶标准气体。

1.2.7 组织方法验证

2017年8月至2017年10月，组织六家有资质的实验室对方法进行方法验证。并对六家实验室的验证数据进行统计，编写方法的验证报告。

1.2.8 编写标准征求意见稿（含方法验证报告）

2017年10月编制完成并提交标准征求意见稿、编制说明及方法验证报告。

1.2.9 召开标准征求意见稿技术审查会

2018年3月26日，由生态环境部生态环境监测司组织专家在北京召开了《环境空气和废气吡啶的测定气相色谱法》（项目编号：2014-21）征求意见稿技术审查会。专家委员会听取了标准编制单位关于标准征求意见稿和编制说明内容的介绍，经质询、讨论，形成如下论证意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
 - 二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足吡啶测定的需要；
- 专家委员会通过该标准的审议，提出的修改意见和建议如下：

- 1、对吸收液体积和定容体积进行修改；
- 2、对“4.干扰和消除”一节内容重新编写；
- 3、按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本进行编辑性修改。

会后，标准编制组针对专家提出的意见对标准文本征求意见稿和编制说明进行了修改和完善并提交标准研究所办理征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 吡啶的理化性质与环境危害

2.1.1 吡啶的理化性质

吡啶（英文名称 pyridine），别名氮杂苯，化学式 C_5H_5N ，国标编号 32104，CAS 号 110-86-1，无色或微黄色液体，有恶臭，分子量 79.10，蒸汽压 1.33 kPa/13.2℃，闪点 17℃，熔点 -41.6℃，沸点 115.3℃，溶于水、醇、醚等大多数有机溶剂，相对密度（水=1）0.9827，相对密度（空气=1）2.73。吡啶蒸汽与空气形成爆炸混合物，爆炸范围为 1.8%~12.4%^[1-2]。

2.1.2 吡啶的应用和排放

吡啶和苯是生物电子等排体，两者有许多相似部分，但两者疏水性差别较大，因此，由吡啶替代苯环而得到的新化合物往往具有更高的生物活性，低的毒性，高的内吸性或更高的选择性等，在化工领域应用更为广泛。吡啶用于农药产品的重要原料和中间体^[3]，吡啶结构几乎遍及所有类别的农药之中，目前已商品化的含吡啶环农药的有 70 余种，截止 2010 年 12 月，在我国登记的含吡啶环农药有效成分共有 45 种。主要用于除草剂农药（如氨基吡啶酸、氟啶嘧磺隆、氟吡禾灵等）、杀虫剂农药（如吡虫啉、毒死蜱、吡啶硫磷等）和杀鼠剂农药（如灭鼠胺、灭鼠腈、鼠特灵）^[4]。同时吡啶也是精细专用化学品之一，用于医药品合成中，传统含有吡啶的医药品有柳氮磺胺吡啶、异烟肼磺钠、噻乙吡啶等；用于杀菌剂（如吡硫菌、啶硫菌、氯吡啶醚等）和防菌防霉剂（如甲磺酰基四氯吡啶、2-吡啶硫醇-1-氧化物钠、呋喃那斯等）制作；用于染料（如 N-乙基吡啶酮系列、蓝色基 BB、可溶性还原灰 IBL 等）^[5]。

目前，我国是全球吡啶第一生产大国，2006 年以来，我国吡啶及其下游产品的开发和生产迅速发展，在我国的湖北、安徽、山东、河南和河北相继建立了吡啶生产装置^[3]。表 2-1 列出我国吡啶的生产企业概况。

表 2-1 我国吡啶生产企业概况 (t/a)

企业名称	产能	下游产品	相关产品
南通凡特鲁斯特种产品有限公司	25,000	—	纯吡啶 73%、3-甲基吡啶、3-氰基吡啶
红太阳集团有限公司	62,000	百草枯、敌草快、毒死蜱	纯吡啶 73%、3-甲基吡啶、3-氰基吡啶
山东潍坊绿霸化工有限公司	18,000	百草枯、敌草快	纯吡啶 73%、3-甲基吡啶
河南新乡恒基化工有限公司	10,000	—	纯吡啶 55%、2-甲基吡啶

企业名称	产能	下游产品	相关产品
湖北沙隆达集团公司	10,000	百草枯、毒死蜱	纯吡啶 73%、3-甲基吡啶
山东潍坊绿橄榄化工有限公司	10,000	—	纯吡啶 73%、3-甲基吡啶
唐山晨虹化工有限公司	10,000	—	纯吡啶 73%、3-甲基吡啶
鞍山钢铁公司	210	—	纯吡啶 62%
上海宝钢化工有限公司	240	—	纯吡啶 55%

吡啶在工业上用途广泛，使用吡啶进行生产过程中，会有一定浓度的吡啶进入环境中。EPA 的报告显示，在制造或使用吡啶的工厂空气中吡啶的时间加权平均值的范围是 $0.02 \text{ mg/m}^3 \sim 3.2 \text{ mg/m}^3$ 。《工业企业设计卫生标准》（TJ36-79）中规定无组织排放源中吡啶的最高容许浓度一次最大值为 0.08 mg/m^3 ^[6]。

在天津某药业股份有限公司某工业园扩建项目的验收监测报告中显示吡啶在不同车间空气中浓度范围为 $0.08 \text{ mg/m}^3 \sim 0.39 \text{ mg/m}^3$ 。

2.1.3 吡啶的环境危害

吡啶为中闪点液体，遇火种、高温、氧化剂有火灾危险；其蒸气能与空气混合形成爆炸性混合物；与硫酸、硝酸、铬酸、发烟硫酸、氯磺酸等反应剧烈，有爆炸危险；有毒，对皮肤有灼伤。吸入、食入、经皮肤吸收吡啶都可引起中毒。吡啶有强烈刺激性，能麻醉中枢神经系统，对眼及上呼吸道有刺激作用。高浓度吸入后，轻者有欣快或窒息感，继之出现抑郁、肌无力、呕吐；重者意识丧失、大小便失禁、强直性痉挛、血压下降，误服可致死。长期吸入出现头晕、头痛、失眠、步态不稳及消化道功能紊乱，可发生肝肾损害，引起皮炎。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前国内外关于环境空气和废气中吡啶的标准限值要求较少。前苏联规定居民区大气中有害物质的最大允许浓度：吡啶最大允许浓度的一次最大值是 0.08 mg/m^3 ，日均值为 0.08 mg/m^3 。我国环境空气质量标准及污染源排放标准中，车间空气中有害物质的最高容许浓度（TJ36-79）^[6]的一次最大值为 0.08 mg/m^3 。居住区大气中有害物质的最高容许浓度一次值为 0.08 mg/m^3 ^[7]。我国 GBZ2.1-2007^[8]工作场所空气中吡啶的卫生标准时间加权平均容许浓度（PC-TWA）为 4 mg/m^3 。北京市地方标准《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》（DB11/447-2015）中规定吡啶排放浓度限值在 I 时段和 II 时段为 20 mg/m^3 ^[9]。山东省地方标准《挥发性有机物排放标准 第 6 部分：有机化工行业》（DB37/2801.6-2018）中规定吡啶排放浓度限值为 20 mg/m^3 ^[10]。

染料、化工及医药相关行业均需要对环境空气和废气中的吡啶进行监测。EPA 报告显示：制造或使用吡啶的工厂空气中吡啶的时间加权平均值的范围是 $0.02 \sim 3.2 \text{ mg/m}^3$ 。因此为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，需要制定本方法。

2.3 污染物分析方法的最新进展

传统测定环境空气和废气中吡啶的方法为巴比妥酸分光光度法和气相色谱法,《空气和废气监测分析方法(第四版)》中使用的方法即为该两种方法^[11]。分光光度法灵敏度高,选择性好,但需使用剧毒的氰化钾溶液。气相色谱法以硫酸作为吸收液,用二硫化碳萃取富集,二硫化碳毒性较大,且萃取操作程序繁琐、费时费力,加标回收率低。

近年国内关于环境空气和废气中吡啶的采集方法主要是固体吸附法和溶液吸收法。固体吸附法主要使用活性炭、GDX-501等,溶液吸收法鉴于吡啶的碱性特性,主要使用酸性吸收液,而多使用稀硫酸为吸收液。

环境空气和废气中吡啶的检测方法主要有盐酸吸收液吸收-巴比妥酸分光光度法、高效液相色谱法、气相色谱/质谱法、活性炭吸附-溶剂解吸气相色谱法、热解析气相色谱法、硫酸吸收液吸收-顶空气相色谱法等。其中:分光光度法使用了剧毒的氰化钾溶液,有较大的环境风险;高效液相色谱法和气相色谱/质谱法都有很好的灵敏度和选择性,但成本相对较高;离子色谱法检出限较高。热解析技术常用来测定小体积样品,且热解析装置费用较高。综合比较而言,毛细管气相色谱法在有机污染物分析方面具有分析速度快、分辨率高、分离度好等优点。环境空气样品中被测物浓度一般较低,使用硫酸吸收液很容易富集空气中的痕量吡啶,降低分析方法检测限提高灵敏度,提高分析的准确度。而使用顶空法进样相比溶剂解吸减少试剂造成的二次污染,对于保护环境、保障人民健康,具有重要的意义。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

通过检索国际标准化组织(ISO)、美国材料与试验协会(ASTM)、日本标准化组织(JIS)、欧盟(EU)发现,目前均无与环境空气和废气中吡啶检测相关的标准方法。现有国际上环境空气和废气中吡啶的测定方法有美国 EPA TO-17、NOISH 1613 和加拿大 Health Canada T-210。

美国 EPA TO-17^[12] Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes 测定空气中的挥发性有机物,包括了吡啶的测定,其中采用 PorapakN 吸附剂采样,二次热解吸后经 DB-VOC 毛细柱或类似柱分离,气相色谱/质谱法检测,该方法未提供估计定量限。

美国 NOISH 1613^[13] Pyridine 中采用活性炭管采样,二氯甲烷溶剂解吸,使用 PEG20M 填充谱柱分离后经 FID 检测器检测,在进样量为 5 μ l 时,检出限为 0.2 μ g/ml,平均解析效率为 81%。

加拿大健康署 Health Canada T-210^[14] Determination of Pyridine and Quinoline in Sidestream Tobacco Smoke, 使用离子阱-气相色谱-质谱法定量检测侧流卷烟烟气吡啶、喹啉等半挥发性化合物的释放量。方法使用装有甲醇吸收液的捕集阱进行吸收侧流烟气中的吡啶。

3.2 国内相关分析方法研究

国内关于环境空气和废气中吡啶的监测标准及方法经查阅见表 3-1。

表3-1 国内关于环境空气和废气中吡啶的分析标准及方法

序号	标准名称	方法	原理	特点	检出限
1	《居住区大气中吡啶的卫生检验标准方法 氯化氰巴比妥酸分光光度法》 ^[15] GB/T 11732-1989	分光光度法	空气中吡啶被稀盐酸吸收后,在氯化氰的存在下,与巴比妥酸反应,生成二巴比妥酸戊稀二醛的红紫色化合物,根据颜色深浅,比色定量。	适用范围较窄,只限于居住区大气中吡啶浓度的测定。并且氰化钾溶液有剧毒。	0.02 mg/m ³
2	《车间空气中吡啶的巴比妥酸分光光度测定方法》 ^[16] GB/T 16116-1995	分光光度法	吡啶和氯化氰与巴比妥酸反应,生成红紫色化合物,比色定量。	适用于车间空气中吡啶浓度的测定,对反应条件要求严格,测定的是总吡啶及吡啶衍生物。	0.4 μg /10ml
3	工作场所空气中杂环化合物的测定方法 ^[17] GBZ/T 160.75-2004	气相色谱法	用活性炭管采集样品,二氯甲烷溶剂解吸,填充柱-气相色谱测定。	二氯甲烷解析效率低,填充柱分离效果差。	0.3 mg/m ³
4	《空气和废气监测分析方法(第四版)》 ^[11]	分光光度法	用稀盐酸溶液采集样品后,吡啶与氯化氰反应生成戊稀二醛后,戊稀二醛与巴比妥酸耦合生成红紫色的二巴比妥酸戊稀二醛,根据颜色深浅,以分光光度法测定。	灵敏度高,选择性好,但需采用剧毒的氰化钾溶液,污染大,不适合大批量样品检测。	0.001 mg/m ³
5	《空气和废气监测分析方法(第四版)》 ^[11]	气相色谱法	以硫酸作吸收液采集空气中的吡啶,用二硫化碳萃取富集,经色谱柱分离,以火焰离子化检测器测定。	以硫酸作吸收液,用二硫化碳萃取富集,但二硫化碳毒性较大,且操作程序复杂繁琐,费时费力,回收率低。	0.04 mg/m ³

除上述标准方法外,近年来,一些学者对环境空气和废气中吡啶的监测分析方法进行了研究,其采样方式主要有固体吸附法、液体吸附法等,仪器分析主要为气相色谱、离子色谱、高效液相色谱法等。具体分析方法和特点比较见表 3-2。

表 3-2 国内研究吡啶分析方法的比较

序号	方法	原理	特点	检出限	备注(出处)
1	气相色谱-质谱法	采用鱼尾罩、剑桥滤片和装有甲醇溶液的捕集阱捕集侧流烟气中的半挥发性化合物,采用四极杆 GC-MS 结合质谱选择性离子扫描模式(SIM)定量检测其含量,测定 3 种侧流烟气中吡啶释放量。	方法检出限低,重复性好,回收率高。	0.15 μg/支	参考文献[18]
2	气相色谱法	采用乙醇或水为吸收液,采集环境空气中的吡啶,用大口径弹性石英毛细管柱分离,氮磷检测器检测吡啶。	分离效果好,较高的灵敏度和较宽的线性范围,方法检出限低。	0.001 mg/m ³	参考文献[19]

序号	方法	原理	特点	检出限	备注（出处）
3	离子色谱法	采用GDX-501富集大气中芳香胺及吡啶类化合物，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。	方法灵敏、简便。	0.05 mg/m ³	参考文献[20]
4	气相色谱法	采用硫酸溶液为吸收液，顶空进样气相色谱法测定大气中的吡啶，毛细管柱分离，FID检测器分析。	操作简单方便，分析速度快，准确度高，重现性好，且该方法不需要使用有毒的有机试剂。	0.006 mg/m ³	参考文献[21]
5	气相色谱法	采用碳酸钠水溶液作基质校正剂，通过顶空进样，DB-WAXETR色谱柱分离，火焰离子化检测器检测。	处理简单、精密度好、准确度高。	0.08 μg/支	参考文献[22]
6	高效液相色谱法	Waters ODS 柱分离，紫外检测器检测，环境空气用活性炭采集，甲醇解析，以甲醇-水-KH ₂ PO ₄ 为流动相测定空气中的吡啶。	较高的灵敏度、精密度、方法简便可行。	0.01 mg/m ³	参考文献[23]
7	气相色谱法	工作场所空气中吡啶用碱性活性炭管采集，混合溶剂 [10%(体积分数)甲醇二氯甲烷溶液] 解吸后进样，经 FFAP 石英毛细管柱分离，氢焰离子化检测器检测。	方法适用于工作场所空气中吡啶的测定，解吸效率高。	0.05 mg/m ³	参考文献[24]
8	气相色谱法	用活性炭吸附热解析测定工作场所中的吡啶。	解吸效率高，不适用大体积采样。	0.4 mg/m ³	参考文献[25]
9	气相色谱法	空气中吡啶用活性炭管采集，二氯甲烷解吸后进样，经毛细管色谱柱分离，氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。	适用于居住区大气中吡啶的测定	3.0×10 ⁻⁴ μg	参考文献[26]
10	气相色谱法	用 5%乙醇—水溶液作为吸收液，直接进样，气相色谱仪分析，氢火焰检测器检测。	实验样品采集步骤快速，分析过程简便，适合吡啶中环境空气排气口废气以及工作场所中吡啶检测分析。	0.01 mg/m ³	参考文献[27]

序号	方法	原理	特点	检出限	备注（出处）
11	气相色谱法	采用吸附剂吸附，二硫化碳和二氯甲烷解吸同时测定工作场所空气中的四氢呋喃和吡啶。	样品解吸效率高。	0.7 μg/mL	参考文献[28]
12	气相色谱法	环境空气中吡啶活性炭吸附，二硫化碳解吸，DB-200毛细管柱分离，直接进样分析，氢火焰离子化检测器检测，时间定性，峰面积定量。	前处理简便，分离度好，分析灵敏度高。	0.006 mg/m ³	参考文献[29]

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

- (1) 方法标准的制定符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的要求。
- (2) 方法标准的制定符合《环境监测分析方法标准制修订技术导则》的要求。
- (3) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (4) 方法切合我国实际情况，为我国环境监测、环境管理服务。
- (5) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于环境空气和废气中吡啶的测定。

本次标准制定工作在《空气和废气监测分析方法》（第四版）基础上，用硫酸溶液为吸收液采集环境空气和废气中的吡啶，参考水中吡啶的分析方法（GB/T 14672-1993），使用顶空气相色谱分析法，取液上空间气体注入毛细管色谱柱进行分离，氢火焰离子化检测器进行检测。

本标准规定了气相色谱法测定环境空气和废气中吡啶的方法原理、分析步骤、结果计算、质量保证和质量控制措施等内容。

4.3 标准制订的技术路线

- (1) 查阅期刊文献、国内和国际标准化组织的标准文本。
- (2) 选择与拟制定标准相关的国内外标准作为主要参考依据。
- (3) 根据主要参考标准和我国环境监测实验室的实际状况，拟定初步实验方案，开展并获得基本数据。
- (4) 制定出方法草案，编写开题论证报告，组织专家论证。方法草案的编制主要参照有关的技术文献和基础标准。
- (5) 开展方法验证实验，验证实验的主要内容是方法检出限、测定下限、精密度和准确度的确定实验，依据 HJ168 附录 A《方法特征指标确定方法》规定编制，最终形成验证报告。当方法草案中的技术指标未达到预期要求时，要修正方法草案内容，并再次验证，直至达到预期要求。

(6) 形成征求意见稿及编制说明。
具体的技术路线图如图 4-1 所示。

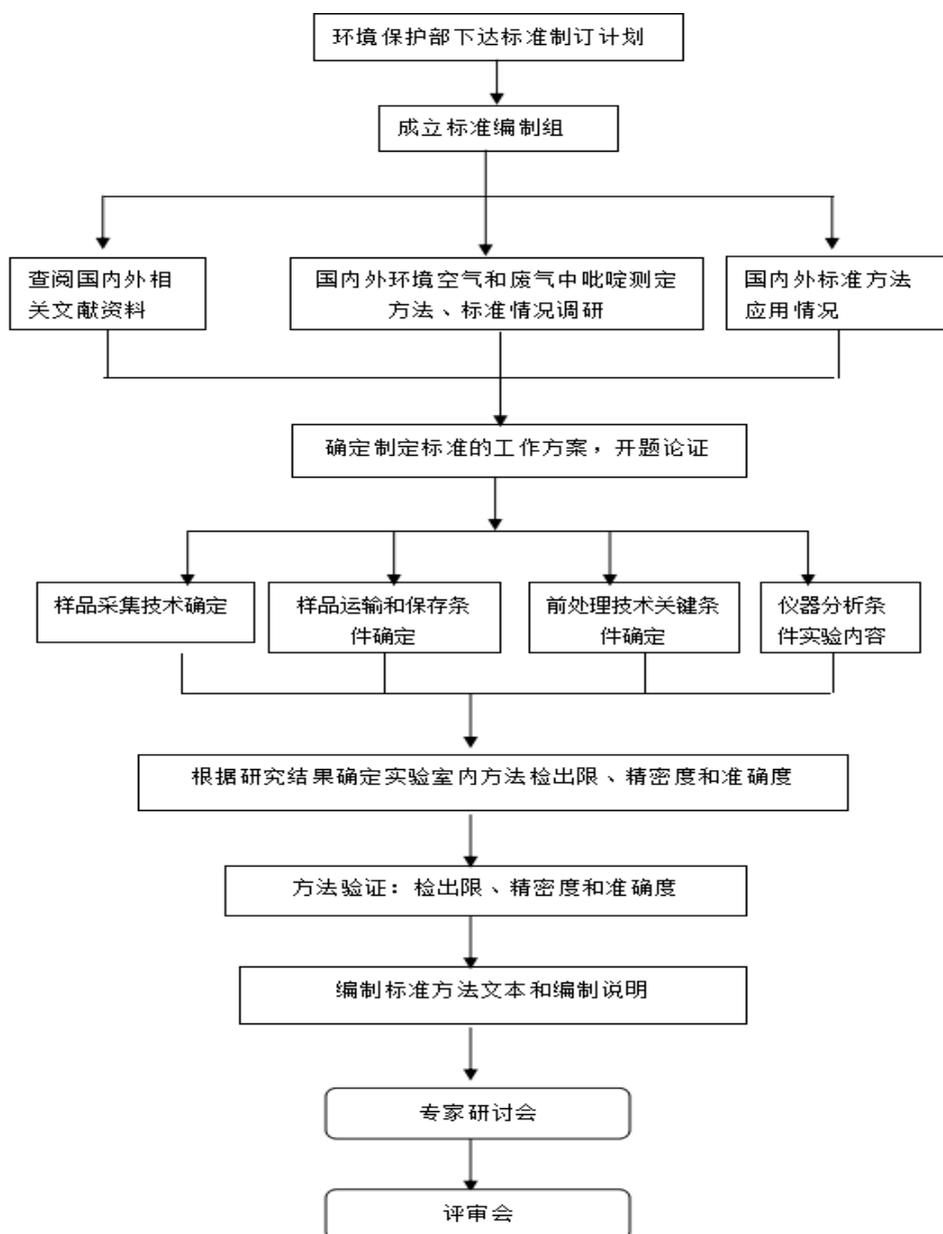


图 4-1 标准制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

由于吡啶为弱碱性，因此常规的方法多采用固体吸附剂吸收和酸性溶液吸收，固体吸附剂吸收多采用碱性吸附剂吸收，酸性溶液多使用稀硫酸作为吸收液。而液体吸收采样操作简便。通过文献和条件试验总结出采用稀硫酸吸收液采样管富集环境空气和废气中的吡啶，能满足相关环保标准和环保工作要求的方法检出限、定量测定范围，能满足各项方法

特性的要求，如方法的精密度、准确度等。方法操作步骤的可行性、准确性等指标优于原国标方法。方法包括样品采集、样品提取、净化、仪器分析、数据处理和质量管理等方面的内容，详细说明实验室材料、试剂、仪器以及具体的操作步骤，并就质量控制和质量保证方面的内容进行详细的阐述，对分析工程中每个环节可能存在的污染和干扰进行严格控制，以便于在分析实施过程中加强管理、保证数据质量。

5.2 方法原理

以装有硫酸吸收液的采样瓶采集环境空气和废气中的吡啶，将吸收液置于密封的顶空瓶中，在一定温度下经一定时间的平衡，吡啶逸至上部空间，并在气液两相中达到动态平衡。此时，吡啶在液上空间中的浓度和液相中的浓度成正比。用气相色谱/氢火焰离子化检测器（GC/FID）测定吡啶的含量，根据待测物保留时间定性，外标法定量。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的不含有机物的水。

5.3.1 吡啶（ C_5H_5N ）：纯度应 $\geq 99.5\%$ ，避光冷藏保存。

5.3.2 甲醇（ CH_3OH ）：色谱纯。

5.3.3 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho=1.84\text{ g/ml}$ ，纯度 98%。

5.3.4 硫酸吸收液： $\rho=0.10\text{ mol/L}$ 。

取 5.43 ml 硫酸（5.3.3）加入 1 L 容量瓶中，用水定容至标线，现用现配。

5.3.5 氢氧化钠（ $NaOH$ ）。

5.3.6 氯化钠（ $NaCl$ ）：在 400 °C 烘烤 4h，置于干燥器中冷却至室温，转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

5.3.7 吡啶标准贮备液： $\rho=10.0\text{ mg/ml}$

称取 0.25 g（精确到 $\pm 0.1\text{mg}$ ）吡啶（5.3.1），移入装有少量甲醇（5.3.2）的 25 ml 棕色容量瓶中，用甲醇（5.3.2）定容至刻度，摇匀。此贮备液应于 4°C 以下冷藏、密闭避光保存，保存期两个月，使用时应恢复至室温并摇匀。也可直接购买有证标准溶液。

5.3.8 吡啶标准使用液： $\rho=1.00\text{ mg/ml}$

取 1.00 ml 吡啶标准贮备液（5.3.7）于 10 ml 棕色容量瓶中，用甲醇稀释定容至标线，配制成吡啶标准使用液，4°C 条件下可保存 7 d。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.3.9 氮气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.4 仪器和设备

5.4.1 大气采样器：采样流量 0.1 L/min~2.0 L/min，精度为 0.1 L/min。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 的规定。

5.4.2 烟气采样器：采样流量 0.1 L/min~2.0 L/min，精度为 0.1 L/min。采样管为硬质玻璃或氟树脂材质，应具备加热和保温功能，采样管加热温度不低于 120°C。其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 的规定。

5.4.3 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

5.4.4 冷却装置：冰水浴。

5.4.5 多孔玻板吸收瓶：75 ml。吸收瓶应严密不漏气，多孔玻板吸收瓶发泡要均匀，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。

5.4.6 大型多孔玻板吸收瓶：75 ml 或更大体积的多孔玻板吸收瓶。吸收瓶应严密不漏气，多孔玻板吸收瓶发泡要均匀，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 397 的规定。

5.4.7 气相色谱仪：具毛细管柱分流/不分流进样口，具有恒流或恒压功能，可程序升温，具氢火焰离子化检测器（FID）和 workstation。

5.4.8 色谱柱：30 m×0.25 mm，0.5 μm 膜厚（交联键合聚乙二醇），或其他等效毛细管柱。

5.4.9 自动顶空进样器：顶空瓶（22 ml）、密封垫（聚四氟乙烯/硅氧烷或聚四氟乙烯/丁基橡胶）、瓶盖（螺旋盖或一次使用的压盖）。

5.4.10 分析天平：精度为 0.1 mg。

5.4.11 一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 样品采集

由于吡啶为弱碱性，因此常规的方法多采用固体吸附剂吸收和酸性溶液吸收，固体吸附剂吸收多采用碱性吸附剂吸收，酸性溶液多使用稀硫酸作为吸收液。

编制组考察了稀硫酸、GDX-103、GDX-401、GDX-501、Tenax-TA、活性炭、碱性活性炭等，在本实验条件下的吸附—解吸性能，结果见表 5-1。

表 5-1 不同吸收液或吸附剂选择实验

吸收剂	0.10 mol/L 硫酸	GDX-103	GDX-401	GDX-501	Tenax-TA	活性炭	碱性活性炭
回收率 %	99.5	75.5	59.6	95.4	70.6	78.9	95.3

实验表明，从吸附-解吸两方面综合考虑，硫酸和碱性活性炭均具有较好的回收率。但由于碱性活性炭需要专门定制，成本相对较高；而 0.10 mol/L 硫酸作为吸附剂，其回收率能达到 99.5% 左右，且采用液体吸收采样操作简便。同时为了确定硫酸吸收液的最佳吸收浓度，进行了相关实验：分别选用内装 45 ml，0.05 mol/L、0.10 mol/L、0.20 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶进行采样，选用的吡啶标准气体浓度为 361.2 mg/m³，以及内装 9 ml，0.05 mol/L、0.10 mol/L、0.20 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶进行采样，选用的吡啶标准气体浓度为 6.42mg/m³，均以 1.0 L/min 的流速采集 30 分钟，见表 5-2、5-3。

表 5-2 不同硫酸吸收液浓度的吸收效率实验（高浓度吡啶标气）

分组	0.05 mol/L 硫酸吸收液的吸收瓶			0.1mol/L 硫酸吸收液的吸收瓶			0.2 mol/L 硫酸吸收液的吸收瓶		
	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组
吡啶测定结果 (mg/m ³)	323.2	312.2	319.5	339.1	347.8	345.3	342.4	348.2	347.1

小组平均测定结果 (mg/m ³)	318.3	344.1	345.9
小组平均吸收效率 (%)	88.1	95.3	95.8

表 5-3 不同硫酸吸收液浓度的吸收效率实验（低浓度吡啶标气）

分组	0.05 mol/L 硫酸吸收液的吸收瓶			0.1mol/L 硫酸吸收液的吸收瓶			0.2 mol/L 硫酸吸收液的吸收瓶		
	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组
吡啶测定结果 (mg/m ³)	6.01	5.97	5.99	6.12	6.10	6.14	6.11	6.13	6.16
小组平均测定结果 (mg/m ³)	5.99			6.12			6.13		
小组平均吸收效率 (%)	93.3			95.3			95.5		

如上结果分析，三种不同硫酸吸收液浓度在测定高浓度吡啶标气时，0.05 mol/L 硫酸吸收液的吡啶样品测定结果吸收效率最低为 88.1%；0.1 mol/L 和 0.2 mol/L 硫酸吸收液的吡啶样品测定结果无显著差异，且吸收效率均在 95%以上，故确定 0.1 mol/L 硫酸吸收液作为固定污染源废气采样吸收液浓度，同时环境空气和无组织废气采样硫酸吸收液浓度也可参照固定污染源废气采样硫酸吸收液浓度 0.1 mol/L，同样可以满足实际采样和分析要求。

综上所述，选用 0.10 mol/L 硫酸作为吸附剂。

本标准方法为采集环境空气和废气中的吡啶，因此样品采集实验分为固定污染源废气，环境空气和无组织废气两部分进行。

(1) 固定污染源废气

固定污染源废气采样按 GB/T 16157^[32]和 HJ/T 397^[33]中的有关规定执行。烟气采样器应在使用前进行气密性检查和流量校准。在烟气采样装置上连接一支内装 45 ml 吸收液的 75 ml 多孔玻板吸收瓶，以 0.5~1.0 L/min 流量采样，采样体积至少为 30 L。在采样过程中，应保持采样管保温夹套温度为 120 ℃，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

注 1：当采样气体的温度较高时，可用冰水浴冷却多孔玻板吸收瓶。

注 2：当被测污染源中吡啶含量较高时，可根据实际情况适当加大吸收液体积，缩短采样时间。

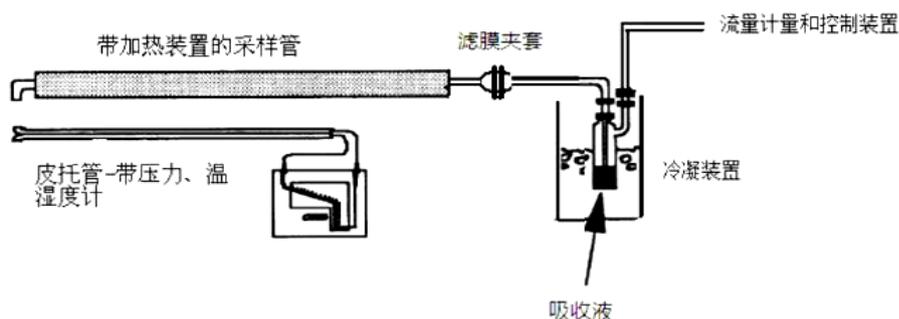


图 5-1 固定污染源废气中吡啶的采样示意图

(2) 环境空气和无组织废气

环境空气和无组织废气采样按 HJ 194^[30]和 HJ/T 55^[31]中的有关规定执行。大气采样器应在使用前进行气密性检查和流量校准。在空气采样装置上连接一支内装 9ml 吸收液的 25 ml 多孔玻板吸收瓶，以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量采样，采样体积至少为 30 L。

5.5.1.1 样品吸收瓶的确定

目前用于采集气态污染物的吸收瓶主要分为冲击气泡吸收瓶和多孔玻板吸收瓶两种。两种吸收瓶的原理^[34]，优缺点见表 5-4。

表 5-4 不同种类吸收瓶的特点比较

吸收瓶类型	原理	特点
冲击气泡吸收瓶	让气体以很快的速度冲击到盛有吸收液的瓶底部，再被瓶中的吸收液阻流。	不适宜用于采集气态污染物，这是因为气体分子的惯性很小，在快速抽气的情况下，容易随空气一起跑掉。只有在吸收液中溶解度很大或与吸收液反应速度很快的气体分子，才能被吸收完全。
多孔玻板吸收瓶	让气体分子通过多孔玻板，使其分散成极细的小气泡进入吸收液中，被吸收液吸收。	对气态污染物的吸收效率较高

各采用一支冲击气泡式吸收瓶和多孔玻板吸收瓶，吸收瓶内均放置 45 ml 浓度为 0.10 mol/L 的硫酸吸收液。选用吡啶标准气体浓度为 183.6 mg/m³，以 1.0 L/min 的流速采集 30 min，计算每个吸收瓶的吸收效率，见表 5-5。

表 5-5 不同种类吸收瓶的吸收效率实验

分组	一支 45 ml 的气泡式吸收瓶			一支 45 ml 多孔玻板吸收瓶		
	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组
吡啶测定结果(mg/m ³)	142.5	148.9	150.6	177.5	170.2	175.1
吸收效率 (%)	77.6	81.1	82.0	96.7	92.7	95.4
小组平均吸收效率 (%)	80.2			94.9		

如上结果分析，确定选用多孔玻板吸收瓶采集固定污染源废气、环境空气和无组织废气中的吡啶。

5.5.1.2 采集样品吸收液体积的确定

(1) 固定污染源废气采样吸收液体积的确定

分别选用内装 9 ml、28 ml、45 ml，0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收液进行采样，选用的吡啶标准气体浓度为 361.2 mg/m³，以 1.0 L/min 的流速采集 30 分钟，见表 5-6。

表 5-6 不同体积吸收液的吸收效率实验

分组	一支内装 9 ml 吸收液的吸收瓶			一支内装 28 ml 吸收液的吸收瓶			一支内装 45 ml 吸收液的吸收瓶		
	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组
吡啶测定结果 (mg/m ³)	310.3	302.2	289.0	328.0	334.8	323.6	351.6	346.4	341.3
小组平均测定结果 (mg/m ³)	300.5			328.8			346.4		
小组平均吸收效率 (%)	83.4			91.0			95.9		

如上结果分析，为了应对污染源中可能出现的高浓度吡啶的采样监测，应选用内装 45 ml 吸收液的吸收瓶较为适宜。

(2) 环境空气和无组织废气采样吸收液体积的确定

分别选用内装 9 ml、28 ml，0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收液进行采样，选用的吡啶标准气体浓度为 32.1 mg/m³，以 1.0 L/min 的流速采集 30 min，见表 5-7。

表 5-7 不同体积吸收液的吸收效率实验

分组	一支内装 28 ml 吸收液的吸收瓶			一支内装 9 ml 吸收液的吸收瓶		
	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组
吡啶测定结果 (mg/m ³)	30.8	30.4	30.6	30.5	30.1	30.3
小组平均测定结果 (mg/m ³)	30.6			30.3		
小组平均吸收效率 (%)	95.3			94.4		

如上结果分析，两种内装不同体积吸收液的吸收瓶，吸收效果无明显差异，在实际监测环境条件下，当环境空气和无组织废气中吡啶浓度为 32.1 mg/m³ 时，已经属于污染极其严重的情况，因此选用 9 ml 吸收液完全可以满足环境空气和无组织废气采样要求。

5.5.1.3 采集样品流量的确定

(1) 固定污染源废气采样流量的确定

选用内装 45 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收液进行采样, 选用的吡啶标准气体浓度为 361.2 mg/m³, 分别以 0.5 L/min 和 1.0 L/min 的流速采集 30min, 见表 5-8。

表 5-8 不同采样流速采集固定污染源废气中吡啶的吸收效率实验

分组	采样流速为 0.5 L/min			采样流速为 1.0 L/min		
	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组
吡啶测定结果(mg/m ³)	347.5	343.2	340.9	351.6	346.4	341.3
小组平均测定结果(mg/m ³)	343.9			346.4		
小组平均吸收效率(%)	95.2			95.9		

如上结果分析, 两种不同流量采集的吸收液样品, 吸收效果无明显差异, 在实际监测环境条件下, 流量设定在 0.5 L/min~1.0 L/min 之间均可。

(2) 环境空气和无组织废气采样流量的确定

选用内装 9 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收液进行采样, 选用的吡啶标准气体浓度为 6.42 mg/m³, 分别以 0.5 L/min 和 1.0 L/min 的流速采集 30 min, 见表 5-9。

表 5-9 不同采样流速采集环境空气和无组织废气中吡啶的吸收效率实验

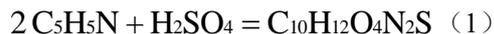
分组	流速 0.5 L/min			流速 1.0 L/min		
	第一组	第二组	第三组	第一组	第二组	第三组
吡啶测定结果(mg/m ³)	6.16	6.08	6.12	6.10	6.02	6.06
小组平均测定结果(mg/m ³)	6.12			6.06		
小组平均吸收效率(%)	95.3			94.4		

如上结果分析, 两种不同流量采集的吸收液样品, 吸收效果无明显差异, 在实际监测环境条件下, 流量设定在 0.5 L/min~1.0 L/min 之间均可。

5.5.1.4 吸收液吸收吡啶样品容量实验

(1) 理论计算值

硫酸吸收液吸收环境空气和废气中吡啶是利用吡啶与硫酸的化学反应, 反应方程式如(1)所示:



根据上述反应方程式，以采集气体 30 L 为例。使用 45 ml 硫酸吸收液采集固定污染源废气，理论计算可吸收吡啶气体浓度值为 23700 mg/m³；使用 9 ml 硫酸吸收液采集环境空气和无组织废气，理论计算可吸收吡啶气体浓度值为 4740 mg/m³。

(2) 吡啶标准物质模拟吸收容量实验

分别将不同含量的吡啶标准贮备溶液加入装有 9 ml 硫酸吸收液的多孔玻板吸收管中，吸收管连接空气采样器，以 1.0 L/min 的流量对环境空气采样，采集 30 min。采样完成后使用顶空-气相色谱仪检测。得到加入不同吡啶量的吸收管采样测定的吡啶峰面积如表 5-10。

表 5-10 吡啶标准物质模拟吸收容量实验

吡啶加入量 (μg)	1000	2000	3000	4000	5000	10000	15000
吡啶浓度 (mg/m ³)	33.3	66.7	100	133	167	333	500
测定峰面积 (pA*s)	527	1066	1366	1541	2195	4026	4863

由表 5-10 看出，随着吸收管吸收吡啶量的增加，吡啶峰面积也随之增加；当吡啶浓度为 500 mg/m³ 时，吡啶测定的峰面积增加缓慢。因此可以得出，当环境空气和废气中吡啶的浓度为 500 mg/m³ 时，9 ml 硫酸吸收液仍可以吸收。

(3) 吡啶标准气体吸收容量实验

硫酸吸收液吸收吡啶样品容量实验还可以使用吡啶标准气体通过延长采样时间进行。361 mg/m³ 吡啶标准气体做为采样源，连接装有 45 ml 硫酸吸收液的吸收管，以 1.0 L/min 的流量采样，采集 60 min。采样结束测定吡啶的峰面积为 2362 (pA*s)。由 361 mg/m³ 吡啶标准气体折算到 9 ml 顶空瓶中理论吡啶标准溶液，测定得到吡啶的峰面积为 2430 (pA*s)。计算得到通过延长采样时间，361 mg/m³ 吡啶标准气体采样效率为 97.0%。

综合比较得到，吡啶 361 mg/m³ 的浓度在 45 ml 硫酸吸收液中可以吸收。

5.5.1.5 样品采集穿透实验

选取标准气体样品和实际样品分别进行样品采集穿透实验。

(一) 标准气体样品穿透实验

(1) 固定污染源废气样品采集穿透实验

串联两支内装 45 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶，选用的吡啶标准气体浓度为 361.2 mg/m³，以 1.0 L/min 的流速采集 30 分钟。共进行六组实验，见表 5-11。

表 5-11 吡啶标准气体浓度为 361.2 mg/m³ 时的样品穿透实验

分组	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	340.2	349.3	342.2	344.9	334.3	348.7
第一支吸收效率 (%)	94.2	96.7	94.7	95.5	92.6	96.5
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0
第二支吸收效率 (%)	0	0	0	0	0	0
气体采集串联两级吸收瓶吸收效率 (%)	94.2	96.7	94.7	95.5	92.6	96.5

如上结果分析，从穿透实验数据可以看出：串联两支 45 ml，0.10 mol/L 硫酸吸收液的大型玻板吸收瓶，在采集高浓度样品时，第二支吸收瓶均未检出，表明第一支吸收瓶均未穿透，且吸收效率均能达到 90%以上。因此，连接一支内装 45 ml，0.10 mol/L 硫酸吸收液的吸收瓶即可达到高浓度气体样品的完全吸收。

(2) 环境空气和无组织废气样品采集穿透实验

串联两支内装 9 ml，0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶，选用的吡啶标准气体浓度为 5.16 mg/m³，以 1.0 L/min 的流速采集 30 分钟。共进行六组实验，见表 5-12。

表 5-12 吡啶标准气体浓度为 5.16 mg/m³ 时的样品穿透实验

分组	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	4.95	4.80	5.01	4.98	4.89	4.92
第一支吸收效率 (%)	95.9	93.0	97.1	96.5	94.8	95.3
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0
第二支吸收效率 (%)	0	0	0	0	0	0
气体采集串联两级吸收瓶吸收效率 (%)	95.9	93.0	97.1	96.5	94.8	95.3

串联两支内装 9 ml，0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶，选用的吡啶标准气体浓度为 10.3 mg/m³，以 1.0 L/min 的流速采集 30 分钟。共进行六组实验，见表 5-13。

表 5-13 吡啶标准气体浓度为 10.3 mg/m³ 时的样品穿透实验

分组	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	9.75	9.69	9.64	9.71	9.73	9.61
第一支吸收效率 (%)	94.7	94.1	93.6	94.3	94.5	93.3
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0
第二支吸收效率 (%)	0	0	0	0	0	0
气体采集串联两级吸收瓶吸收效率 (%)	94.7	94.1	93.6	94.3	94.5	93.3

串联两支内装 9 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶, 选用的吡啶标准气体浓度为 32.1 mg/m³, 以 1.0 L/min 的流速采集 30 分钟。共进行六组实验, 见表 5-14。

表 5-14 吡啶标准气体浓度为 32.1 mg/m³ 时的样品穿透实验

分组	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	29.5	31.1	30.2	30.9	30.6	30.1
第一支吸收效率 (%)	91.9	96.9	94.1	96.3	95.3	93.8
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0
第二支吸收效率 (%)	0	0	0	0	0	0
气体采集串联两级吸收瓶吸收效率 (%)	91.9	96.9	94.1	96.3	95.3	93.8

如上结果分析, 从穿透实验数据可以看出:

当吡啶标准气体浓度为 5.16 mg/m³、10.3 mg/m³ 和 32.1 mg/m³ 时, 串联两支 9 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的玻板吸收瓶, 第一支吸收瓶吸收效率均能到达 90% 以上, 第二支吸收瓶均未检出, 表明第一支吸收瓶均未穿透, 且吸收效率均能达到 90% 以上。因此, 连接一支吸收瓶即可达到环境和无组织气体样品的完全吸收。

(二) 实际样品穿透实验

(1) 固定污染源废气实际样品采集穿透实验

(天津某药业股份有限公司倍他系列前工序车间废气排气筒和六甲系列前工序车间废气排气筒)

串联两支内装 45 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶, 在天津某药业股份有限公司倍他系列前工序车间废气排气筒出口和六甲系列前工序车间废气排气筒出口, 以 1.0 L/min 的流速采集 30 分钟。共进行六组实验。见表 5-15、表 5-16。

表 5-15 倍他系列前工序车间废气排气筒样品穿透实验

分组	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	1.26	1.53	2.34	1.68	1.65	1.32
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0

表 5-16 六甲系列前工序车间废气排气筒样品穿透实验

分组	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0.98	1.12	1.24	0.85	0.72	0.65
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0

如上结果分析, 从实际样品穿透实验数据可以看出: 串联两支 45 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的大型玻板吸收瓶, 在采集实际样品时, 第二支吸收瓶中吡啶均未检出, 表明第一支吸收瓶未穿透, 样品已完全吸收。

(2) 无组织废气实际样品采集穿透实验

串联两支内装 9 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶, 在天津某药业股份有限公司厂界下风向处布设 3 个采样点, 以 0.5 L/min 的流速采集 60 分钟。共进行六组实验, 见表 5-17。

表 5-17 天津某药业股份有限公司厂界下风向实际样品穿透实验

分组	第一组 3 点位	第二组 3 点位	第三组 3 点位	第四组 3 点位	第五组 3 点位	第六组 3 点位
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m ³)	0	0	0	0	0	0

如上结果分析, 从实际样品穿透实验数据可以看出: 串联两支 9 ml, 0.10 mol/L 硫酸吸收液的玻板吸收瓶, 在采集实际样品时, 两支吸收瓶中吡啶均未检出。

由于实际采集无组织废气中吡啶均未检出，故选择在实验室选用气体浓度为 6.42 mg/m^3 的吡啶标准气体模拟无组织废气进行采样，串联两支内装 9 ml ， 0.10 mol/L 硫酸吸收液的多孔玻板吸收瓶，共进行六组实验，见表 5-18。

表 5-18 实验室使用吡啶标气模拟无组织废气样品穿透实验

分组	第一组	第二组	第三组	第四组	第五组	第六组
第一支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m^3)	6.17	6.10	6.09	6.15	6.20	6.12
第二支吸收瓶吡啶测定结果(mg/m^3)	0	0	0	0	0	0

如上结果分析，从实验室使用吡啶标气模拟无组织废气样品穿透实验数据可以看出：串联两支 9 ml ， 0.10 mol/L 硫酸吸收液的小型玻板吸收瓶，在采集实际样品时，第一支吸收瓶中吡啶有检出，第二支吸收瓶中吡啶均未检出，表明第一支吸收瓶未穿透，样品已完全吸收。

5.5.2 样品保存

影响有机物样品保存的重要因素为保存时间和保存温度，编制组开展了吸收液中吡啶保存条件的研究，探讨了保存时间和保存温度对吡啶样品的影响。

对同一个样品，采样后 24 h 、 3 d 、 7 d 、 14 d 、 30 d 后在 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 和常温下分别保存进行测定，结果见表 5-19，趋势图见图 5-2。

表 5-19 样品保存条件实验

保存条件	0 h	24 h	3 d	7 d	14 d	30 d
$4 \text{ }^\circ\text{C}$ 下吡啶回收率	100%	97.3%	91.4%	90.7%	79.4%	74.1%
常温下吡啶回收率	100%	90.4%	79.8%	69.7%	61.7%	46.8%

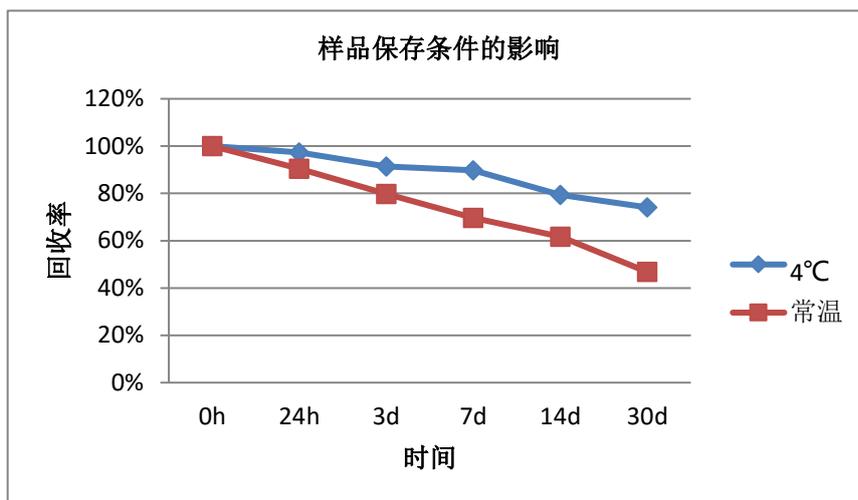


图 5-2 保存时间和保存温度对吡啶样品保存的影响

对吡啶浓度结果进行比较，发现常温下吡啶样品的浓度随保存时间的延长持续下降，在 4 °C 下样品浓度下降较慢，在 7 d 内可以保持理想的回收率，故选择 4 °C 为保存条件，7 d 内完成分析。

5.5.3 样品前处理

5.5.3.1 吸收液前处理方式的选择

吸收液在上机测定前需要进行前处理，通过调节 pH 值和离子强度提高吡啶在气相的分配比，选择最佳 pH 值以提高吡啶在气相色谱上的响应。

(1) pH 值的选择

取 10.0 mg/L 的吡啶吸收液，通过加入 NaOH 调节吸收液 pH 值，使吸收液 pH 值分别为 8、9、10、11、12、13，分别测定吡啶浓度，结果见图 5-3。

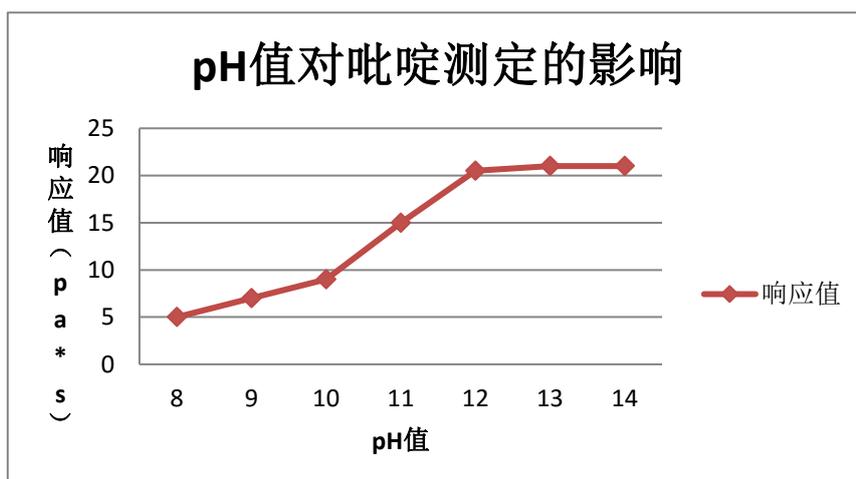


图 5-3 pH 值对吡啶测定的影响

结果显示，pH 值大于 12 以后，吡啶的响应值达到最大。通过称量实验，当加入 0.2g 氢氧化钠时，吸收液 pH 值大于 12。因此选择加入 0.2g 氢氧化钠，使吸收液 pH 值大于 12。

(2) 离子强度的选择

取相同浓度的吡啶吸收液，通过加入 NaOH 调节吸收液 pH 值，使吸收液 pH 值分别大于 12，分别加入 0 g、1 g、2 g、3 g、4 g 氯化钠调节吸收液离子强度，分别测定吡啶浓度，结果见图 5-4。

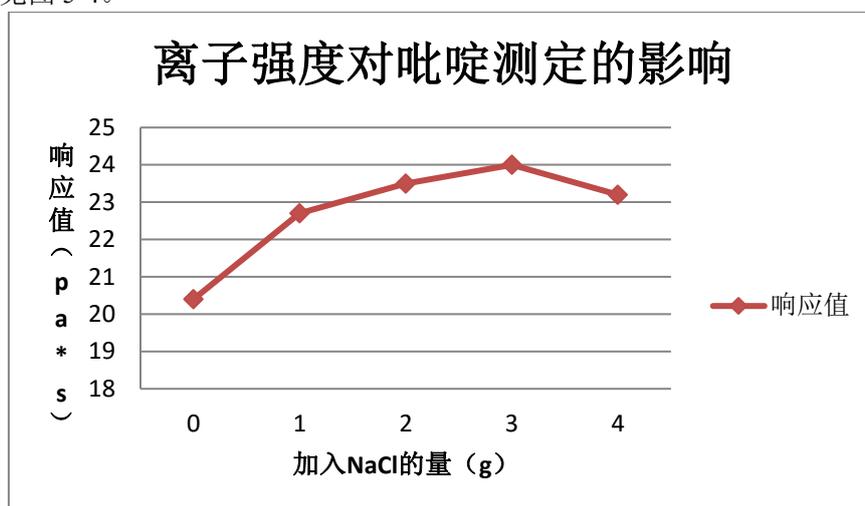


图 5-4 离子强度对吡啶测定的影响

由图 5-4 所示，当在顶空瓶中加入 3 g 氯化钠时，吡啶的响应值最高，故选择加入 3 g 氯化钠后上机测定。

5.5.3.2 顶空条件的确定

顶空炉温影响吡啶在液相和气相间的分配比，确定合适炉温后，需要选择合适的平衡时间确定两相的平衡，之后优化传输管线温度，确定最佳顶空条件。

取 10 mL 相同浓度的吡啶吸收液，经制备后进行顶空测定，选取炉温分别为 60 °C、70 °C、80 °C、90 °C，分别平衡 10 分钟、20 分钟、30 分钟、40 分钟、60 分钟，结果见图 5-5。

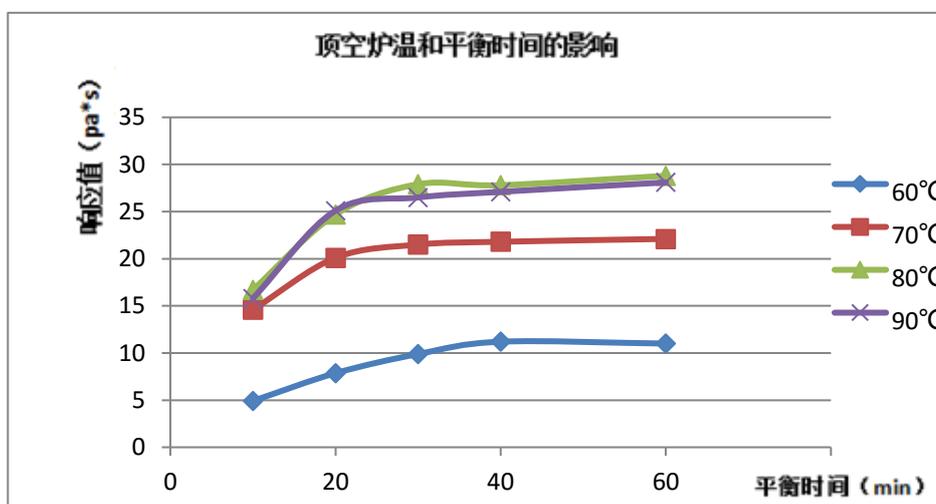


图 5-5 顶空炉温和平衡时间对吡啶测定的影响

由图 5-5 所示, 随着顶空炉温的升高, 吡啶的响应值升高, 达到 80 °C 后吡啶的响应值基本不再升高; 同时考虑更高温度对顶空瓶的使用会有一定影响, 故选择 80 °C 为最佳炉温。随着平衡时间的增加, 吡啶的响应值也增加, 达到平衡 30 min 后, 两相基本达到平衡, 为节省分析时间, 选择 30 min 为平衡时间。

依据选定优化的炉温, 参照吡啶的沸点, 选择传输线温度为 100 °C, 进样针温度为 120 °C。

5.6 分析步骤

5.6.1 色谱分析条件

前处理后的样品进入气相色谱进行分析, 具体色谱分离条件如下:

- (1) 载气: 高纯氮气; 载气流速: 1.0 ml/min(恒流模式)。
- (2) 色谱柱: DB-FFAP (30 m × 0.25 mm × 0.5 μm), 柱温: 40 °C 保持 1 min, 以 10 °C/min 升温到 120 °C 保持 1 min。
- (3) 气化室温度: 200 °C。
- (4) 检测器 (FID) 温度: 250 °C。
- (5) 进样方式: 分流模式进样, 分流比 10: 1。
- (6) 氢气流量: 40 ml/min; 空气流量: 400 ml/min
- (7) 尾吹气: 氮气, 尾吹气流量: 30 ml/min。

按照以上分析参考条件进行测定, 得到吡啶的参考色谱分离图, 见图 5-6。

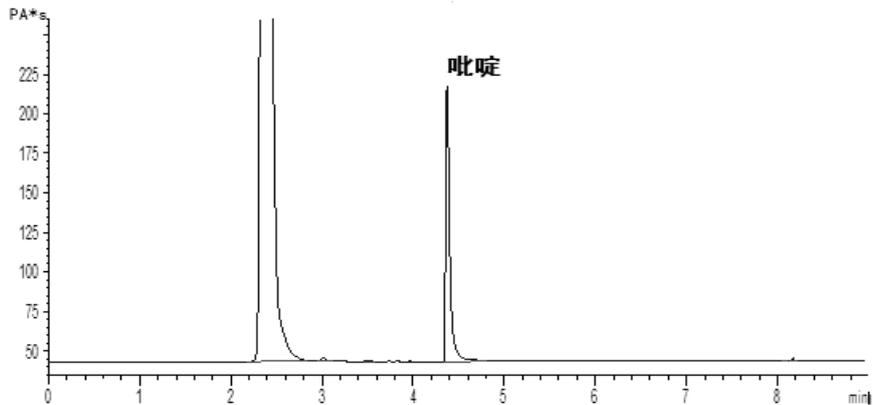


图 5-6 吡啶参考色谱图

5.6.2 校准曲线的绘制

配制 0 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L; 5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 两个高低浓度的吡啶标准溶液系列, 按照样品前处理条件, 进行工作曲线分析, 绘制吡啶的高低两种不同浓度的线性方程。得到 0.200 mg/L—5.00 mg/L 范围内的回归方程为 $Y=15.52X+0.484$, 相关系数 $r=0.9997$; 得到 5.00 mg/L—100 mg/L 范围内的回归方程为 $Y=18.84X-8.62$, 相关系数 $r=0.9996$ 。

5.7 结果计算与表示

5.7.1 定性结果

根据吡啶标准色谱图的保留时间定性。当样品基质复杂时，应采用另外一支极性不同的色谱柱进行双柱定性。

5.7.2 定量结果

由外标标准曲线法定量，环境空气和无组织废气中吡啶的浓度（ mg/m^3 ）按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_f \times V_f}{V} \times R_f \quad (1)$$

式中： ρ —样品中吡啶的浓度， mg/m^3 ；

ρ_f —根据标准曲线查得吡啶的浓度， mg/L ；

V_f —吸收液体积， ml ；

R_f —稀释倍数；

V —样品的采样体积（参比状态）， L 。

固定污染源废气中吡啶的浓度（ mg/m^3 ）按照公式（2）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_f \times V_f}{V_0} \times R_f \quad (2)$$

式中： ρ —样品中吡啶的浓度， mg/m^3 ；

ρ_f —根据标准曲线查得吡啶的浓度， mg/L ；

V_f —吸收液体积， ml ；

R_f —稀释倍数；

V_0 —样品的采样体积（标准状态下）， L 。

5.7.3 结果表示

测定结果的小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.8 干扰与消除

在本方法条件下，用硫酸吸收液分别吸收 TO14、TO15、PAMs 标气，按照吡啶的前处理方式进行试验，经顶空进入气相色谱分析，在吡啶出峰位置未见干扰，见图 5-7。因此在本方法规定的条件下，部分可以被硫酸吸收液吸收的挥发性有机物，可通过采用极性不同的色谱柱进行分离以去除干扰。

对于样品中可能含有的其他高沸点有机化合物，在程序升温完成后，气相色谱可适当提高柱温以确保样品中高沸点有机化合物流出色谱柱。

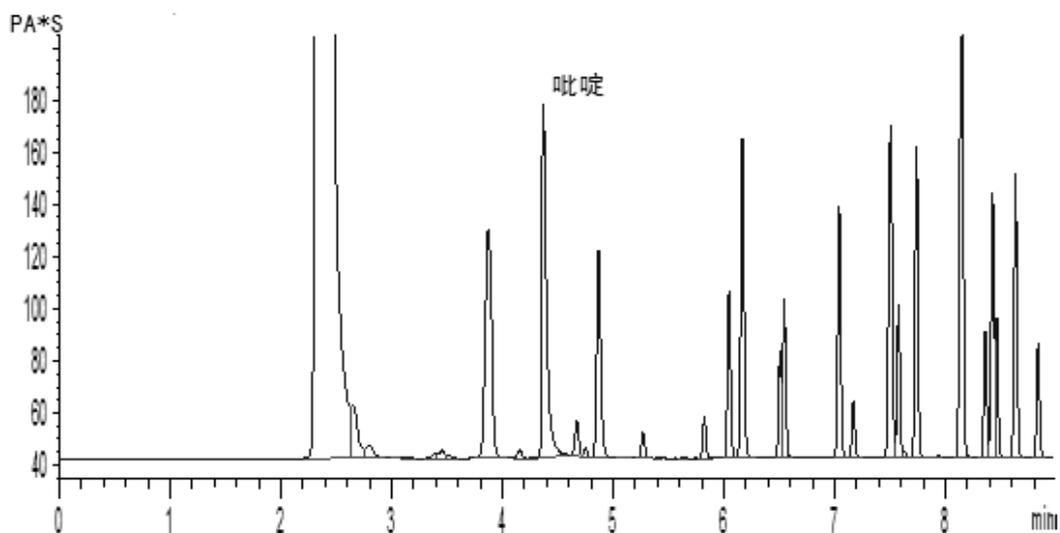


图 5-7 吡啶及多种挥发性有机物的色谱分离图

5.9 质量保证和质量控制

5.9.1 硫酸吸收液的解吸效率评价

空白硫酸吸收液按采样方式与采样泵连接，用微量注射器取一定量标准溶液，将针头直接插入硫酸吸收液入气口，缓缓将标准溶液注入硫酸吸收液多孔吸收瓶中，5 分钟后与泵断开，其他操作按常规采样进行。

5.9.2 标准曲线

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

5.9.3 空白试验

每批样品应至少分析 2 个实验室空白样品和 2 个全程序空白样品，以检查可能存在的干扰，要求吡啶的测定值不得高于方法检出限。

5.9.4 校准

5.9.4.1 初始校准

初次使用仪器，或在仪器维修、更换色谱柱或连续校准不合格时，须重新绘制标准曲线，进行初始校准。

5.9.4.2 连续校准

每 20 个样品或每批次（小于 20 个样品/批）须用标准曲线的中间浓度点进行 1 次连续校准。连续校准的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，或重新绘制标准曲线。

5.10 分析方法检出限和测定下线的确定

5.10.1 分析方法检出限（MDL）的确定

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》^[35]（HJ 168-2010）中附录 A 1.1 所示方法确定吡啶的检出限，连续测定 7 个空白加标样品，计算其标准偏差，按公式（3）计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (3)$$

式中：MDL—方法检出限；

n—样品的重复分析个数；

t—自由度为n -1，置信度为99%时的t分布（如果连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{(6,0.99)}=3.143$ ）；

s— n 次平行测定的标准偏差。

编制组测定检出限的具体方法为：取含有吡啶标准溶液浓度为0.10 mg/L的吸收液，连续分析7次。环境空气和无组织废气的吸收液为9 mL，当采样体积为30 L（参比状态）时，折算后浓度为0.03 mg/m³；固定污染源废气的吸收液为45 mL，当采样体积为30 L（标准状态）时，折算后浓度为0.16 mg/m³。

5.10.2 测定下限（RQL）

模拟采样体积为 30 L，以 4 倍的检出限作为测定下限，即 $RQL=4*MDL$ 。

编制组实验室测定的检出限和测定下限，如表 5-20。

表 5-20 实验室内检出限和测定下限

平行样品编号		污染源废气 (0.16mg/m ³)	环境空气和无组织废气 (0.03 mg/m ³)
测定结果	1	0.18	0.041
	2	0.16	0.043
	3	0.14	0.041
	4	0.16	0.040
	5	0.15	0.035
	6	0.16	0.037
	7	0.17	0.037
平均值 \bar{X}_i (mg/m ³)		0.16	0.039
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.013	0.0029
t 值		3.143	3.143
检出限 (mg/m ³)		0.05	0.01
测定下限 (mg/m ³)		0.20	0.04

5.11 实验室内方法的精密度和准确度测定

5.11.1 精密度实验

选取高、中、低三个不同浓度的吡啶标准气体进行精密度实验。其中 0.50 mg/m³、2.00 mg/m³ 分别代表环境空气和无组织废气，30.0 mg/m³ 代表固定污染源废气。每种浓度分别测定 6 个平行样品，按照方法进行测定，结果见表 5-21。

表 5-21 实验室内方法精密度

加标浓度 (mg/m ³)	测定值 (mg/m ³)						测定均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对 标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
0.50	0.45	0.50	0.51	0.44	0.42	0.46	0.46	0.04	7.8
2.00	1.84	1.94	1.73	1.82	1.88	1.86	1.85	0.07	3.7
30.0	28.3	29.1	28.7	28.7	28.1	28.9	28.6	0.38	1.3

由表 5-21 得出，三种不同浓度的吡啶加标样品的相对标准偏差在 1.3%-7.8%之间。

5.11.2 准确度实验

选取加入高、中、低三个不同质量的吡啶标准气体进行准确度实验。分别对空白样品加标量为 15.0 μg、60.0 μg 的环境空气和无组织废气样品和空白样品加标量为 900 μg 的固定污染源废气样品进行加标回收率试验。各个质量分别进行 6 个平行样品的测定，结果见表 5-22。

表 5-22 实验室内方法准确度

加标浓度 (μg)	测定值 (μg)						测定均值 (μg)	相对 误差 RE %	回收 率%
	1	2	3	4	5	6			
15.0	13.5	15.7	15.4	13.1	13.9	13.9	14.2	-5.3	94.7
60.0	57.3	60.3	56.0	56.7	58.7	58.0	57.8	-3.7	96.3
900	850	873	860	862	842	866	859	-4.6	95.4

试验结果表明，在三种浓度下的吡啶加标回收率在 94.7~96.3%之间。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，编制方法验证方案，验证数据包括检出限、测定下限、精密度和准确度等，验证单位按 HJ168-2010 要求完成方法验证报告。

6.1.1 验证单位基本情况

参加本标准方法验证工作的6家单位，参加人员信息、仪器、试剂见表6-1~表6-3。

表 6-1 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析 工作年限	单位
要杰	男	35	工程师	环境工程	8	河北省保定 环境监测中 心、保定市 环境监控中 心
郎文博	男	33	工程师	环境工程	8	
姜婧	女	46	高级工程师	环境科学	23	
李哲民	男	37	高工	精细化工	10	大连市环境 监测中心
李振国	男	45	高工	化学工程	15	
张忠民	男	48	高工	环境保护	26	太原市环境 监测中心站
王伟	男	31	助理工程师	应用化学	7	
段利丽	女	43	高级工程师	化学工程与工艺	20	天津市滨海 新区环境保 护监测站
王海超	女	27	助理工程师	化学工程与工艺	5	
苗瑞青	男	35	工程师	环境工程	12	
王乃丽	女	44	高级工程师	分析化学	20	天津市环科 检测技术有 限公司
杨卉	女	30	助理工程师	高分子材料与工程	8	
付英明	女	30	工程师	生物化工	4	
王赛	男	29	助理工程师	应用化学	6	
周全	男	28	助理工程师	化学工程与工艺	5	
李焕峰	女	46	高级工程师	环境学	23	山西省环境 监测中心站
岳丽	女	35	工程师	环境科学	10	
赵静	女	37	工程师	化学	10	
郭隽	女	35	工程师	生物学	10	

表 6-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵 敏度等)	单位
气相色谱仪	GC-2010plus	C118048	良好	河北省保定 环境监测中 心、保定市

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	单位
顶空进样器	HSS86.50	031244010	良好	环境监控中心
气相色谱仪	Agilent 6890N	CN10644031	良好	大连市环境监测中心
顶空进样器	PE TurboMatrix 40 Trap	1303135	良好	
气相色谱仪	TRACE GC ULTRA	620110866	良好	太原市环境监测中心站
顶空进样器	DANI HSS 86.50	03104506	良好	
气相色谱仪	6890N	CN10650053	良好	天津市滨海新区环境保护监测站
顶空自动进样器	HSS 86.50	0311060577	良好	
岛津气相色谱仪	GC 2014C	C11884938662CS	良好	天津市环科检测技术有限公司
顶空进样器	DANI HSS 86.50	0600001582	良好	
气相色谱	Agilent7890A	US11071050	良好	山西省环境监测中心站
自动进样器	LHX-xt	MXYY017-01B	良好	

表 6-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	单位
氢氧化钠	天津市风船化学试剂科技有限公司	无	—	河北省保定环境监测中心、保定市环境监控中心
硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司	无	—	
氯化钠	天津市天医化学试剂厂	高温烘烤	—	
甲醇	美国迪玛公司	无	—	
甲醇	德国默克，色谱纯	—	—	大连市环境监测中心
硫酸	科密欧，分析纯	—	—	
氢氧化钠	科密欧，分析纯	—	—	
氯化钠	科密欧，分析纯	—	—	
硫酸	北京化学试剂厂 500ml	—	—	太原市环境监测中心站

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	单位
氢氧化钠	天津市北辰方正试剂厂	—	—	
氯化钠	天津市化学试剂三厂	—	—	
甲醇	CNW Technologies GmbH	—	—	
甲醇	天津市科密欧化学试剂有限公司 500mL/瓶	—	—	天津市滨海新区 环境保护监测站
硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500mL/瓶	—	—	
氢氧化钠	天津市百世化工有限公司 500g/瓶	—	—	
氯化钠	天津市百世化工有限公司 500g/瓶	—	—	
硫酸	北京化学试剂厂 500ml, 优级纯	—	—	天津市环科检测 技术有限公司
氢氧化钠	天津市北辰方正试剂厂, 优级纯	—	—	
氯化钠	天津市化学试剂三厂, 优级纯	—	—	
甲醇	CNW Technologies GmbH	—	—	
硫酸	北京化学试剂厂 500ml 优级纯	—	—	山西省环境监测 中心站
氢氧化钠	天津市北辰方正试剂厂, 优级纯	—	—	
氯化钠	天津市化学试剂三厂, 优级纯	—	—	
甲醇	CNW Technologies GmbH	—	—	

6.1.2 方法验证方案

方法检出限：向空白样品加入含有浓度为0.10 mg/L吡啶标准溶液。环境空气和无组织废气的吸收液为10 mL，当采样体积为30 L（参比状态）时，折算后浓度为0.03 mg/m³；固定污染源废气的吸收液为50 mL，当采样体积为30 L（标准状态）时，折算后浓度为0.16 mg/m³。按照标准方法的分析步骤进行重复7次平行测定。按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限。

方法测定下限：以 4 倍方法检出限为方法的测定下限。

方法精密度：选取高、中、低三种不同浓度（0.50 mg/m³、2.00 mg/m³、30.0 mg/m³）的吡啶标准气体进行精密度实验。其中 0.50 mg/m³、2.00 mg/m³ 分别代表环境空气和无组织废气，30.0 mg/m³ 代表固定污染源废气。按照标准方法的分析步骤，进行 6 次样品分析测定，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

方法准确度：选取加入高、中、低三个不同质量的吡啶标准气体进行准确度实验。分别对加标量为 15.0 μg、60.0 μg 的环境空气和无组织废气样品和加标浓度为 900 μg 的固定污染源废气样品进行加标回收率试验。按照标准方法的分析步骤进行测定，进行 6 次样品

分析测定，分别计算平均值、加标回收率。

6.2 方法验证过程

(1) 首先，通过筛选确定有资质方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。在方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。

(2) 按照标准文本和《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求

求进行方法检出限、精密度和准确度测定和统计分析。

(3) 《方法验证报告》见附 1。

6.3 方法验证结论

6.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或剔除的情况及理由。

异常值的检验和处理按照 GB/T6379 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

6.3.2 方法性能的描述

本验证方法采用气相色谱法。现将 6 家实验室吡啶的方法验证结果归属如下：

(1) 方法检出限

环境空气和无组织废气的方法检出限为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³；固定污染源废气的方法检出限为 0.09 mg/m³，测定下限为 0.36 mg/m³。

(2) 方法精密度

实验室内相对标准偏差分别为：RSD_{0.50}: 4.8%-9.2%，RSD_{2.00}: 2.0%-8.3%，RSD_{30.0}: 2.9%-6.2%；

实验室间相对标准偏差分别为：RSD'_{0.50}: 13.1%，RSD'_{2.00}: 4.6%，RSD'_{30.0}: 8.3%；

重复性限分别为：r_{0.50}: 0.10 mg/m³，r_{2.00}: 0.28 mg/m³，r_{30.0}: 3.48 mg/m³；

再现性限分别为：R_{0.50}: 0.21 mg/m³，R_{2.00}: 0.35mg/m³，R_{30.0}: 7.63 mg/m³。

(3) 方法准确度

以 15.0 μg、60.0 μg 为环境空气和无组织废气加标浓度，以 900 μg 为固定污染源废气加标浓度，加标回收率平均值范围为：99.3%~106%，加标回收率的最终值为：99.3%±9.0%~106%±27.4%。

6.3.3 该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

(1) 在原有开题报告文献资料基础上，补充了国内外标准和文献的资料，对国内外研究吡啶分析方法进行了详细的比较分析。

(2) 开题报告中对采集环境空气和废气的吸收液未做区别，通过进一步实验研究，区分了环境空气和固定污染源废气采样的吸收液体积，同时为了将样品吸收液全部转移，采集环境空气和无组织废气中的吡啶使用 9ml 硫酸吸收液，采集固定污染源废气中的吡啶使

用 45 ml 硫酸吸收液。

8 参考文献

- [1]王箴.化工辞典[M].北京:化学工业出版社,2002:71.
- [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,1992:351.
- [3]江镇海.我国吡啶在农药中的应用和发展前景[J].上海化工,2014,39(11):31-33.
- [4]杨吉春,刁杰,葛童,等.吡啶类农药最新研究进展[J].农药,2007,46(1):1-9,17.
- [5] 张一宾.吡啶及其衍生物在精细化工领域中的重要作用[J].观点,2009,17(11):3.
- [6]TJ36-79,工业企业设计卫生标准[S].中华人民共和国卫生部.
- [7] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编写组.空气和废气监测分析方法(附录十三)[M].北京:中国环境科学出版社,1990:495.
- [8] GBZ2.1-2007,工作场所有害因素职业接触限值化学有害因素[S].中华人民共和国卫生部.
- [9] DB11/447-2015,炼油与石油化学工业大气污染物排放标准[S].北京市环境保护局,北京市质量技术监督局.
- [10] DB37/2801.6-2018,挥发性有机物排放标准 第6部分:有机化工行业[S].山东省环境保护厅,山东省质量技术监督局.
- [11]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(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2004:707-710.
- [12] EPA TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes.
- [13] Method 1613. Pyridine[S].1994,Issue2.
- [14]Health Canada T-210.Determination of Pyridine and Quinoline in Sidestream Tobacco Smoke[S].1999:1-9.
- [15] GB/T11732—1989.居住区大气中吡啶的卫生检验标准方法氯化氰巴比妥酸分光光度法[S].中华人民共和国卫生部.
- [16] GB/T16116-1995.车间空气中吡啶的巴比妥酸分光光度测定方法[S].中华人民共和国卫生部.
- [17] GBZ/T160.75-2004.工作场所空气中杂环化合物的测定方法[S].中华人民共和国卫生部.
- [18]曲亚玲,白若石,周骏.GC-MS法测定卷烟侧流烟气中半挥发性化合物吡啶、喹啉、苯乙烯[J].中国烟草学报,2011,17(1):1-7.
- [19]朱仁康,王逸虹,侯定远.吡啶的气相色谱分析[J].环境监测管理与技术,2000,12,增刊:39-40.
- [20]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,2003,19(2):32-35.
- [21] 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.
- [22]刘玉斌.顶空-气相色谱法测定卷烟主流烟气气相物中吡啶[J].中国测试,2014,40(2):61-63.

- [23]范琴.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),1999,1(2):81-84.
- [24]李小娟,马永建,朱宝立.工作场所空气中吡啶的混合溶剂解吸气相色谱测定法[J].职业与健康,2014,30(22):3213-3216.
- [25]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.
- [26]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[J].环境与健康杂志,2011,28(6):540-541.
- [27]徐秋军,鲁宝权,龚晓丽.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):113-115.
- [28]王乐新,郭波.气相色谱法测定工作场所空气中的四氢呋喃和吡啶[J].化学分析计量,2010,19(1):77-78.
- [29]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.
- [30]HJ/T 194,环境空气质量手工监测技术规范[S].中华人民共和国环境保护部.
- [31]HJ/T 55,大气污染物无组织排放监测技术导则[S].中华人民共和国环境保护部.
- [32]GB/T 16157,固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法[S].中华人民共和国环境保护部.
- [33]HJ/T 397,固定源废气监测技术规范[S].国家环境保护总局.
- [34]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(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2004:43.
- [35]HJ168-2010,环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].中华人民共和国环境保护部.

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法

项目主编单位：天津市环境监测中心

验证单位：河北省保定环境监测中心、大连市环境监测中心、太原市环境监测中心站、天津市滨海新区环境保护监测站、天津市环科检测技术有限公司、山西省环境监测中心站

项目负责人及职称：时庭锐 高级工程师

通讯地址：天津市南开区复康路19号

电话：022-87671972

报告编写人及职称：王艳丽 高级工程师

报告日期：2017 年 10 月 10 日

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2010）的规定，组织 6 家有资质的实验室进行方法验证。其中实验室 1 为河北省保定环境监测中心、实验室 2 为大连市环境监测中心、实验室 3 为太原市环境监测中心站、实验室 4 为天津市滨海新区环境保护监测站、实验室 5 为天津市环科检测技术有限公司、实验室 6 为山西省环境监测中心站。

A.1 原始验证数据

A.1.1 实验室基本情况

表 A1-1 参与方法验证的实验室、验证人员基本情况

姓名	性别	年龄	职称或职务	所学专业	从事分析工作年限	单位
要杰	男	35	工程师	环境工程	8	河北省保定环境监测中心/保定市环境监控中心
郎文博	男	33	工程师	环境工程	8	
姜婧	女	46	高级工程师	环境科学	23	
李哲民	男	37	高工	精细化工	10	大连市环境监测中心
李振国	男	45	高工	化学工程	15	
张忠民	男	48	高工	环境保护	26	太原市环境监测中心站
王伟	男	31	助理工程师	应用化学	7	
段利丽	女	43	高级工程师	化学工程与工艺	20	天津市滨海新区环境保护监测站
王海超	女	27	助理工程师	化学工程与工艺	5	
苗瑞青	男	35	工程师	环境工程	12	
王乃丽	女	44	高级工程师	分析化学	20	天津市环科检测技术有限公司
杨卉	女	30	助理工程师	高分子材料与工程	8	
付英明	女	30	工程师	生物化工	4	
王赛	男	29	助理工程师	应用化学	6	
周全	男	28	助理工程师	化学工程与工艺	5	
李焕峰	女	46	高级工程师	环境学	23	山西省环境监测中心站
岳丽	女	35	工程师	环境科学	10	
赵静	女	37	工程师	化学	10	
郭隽	女	35	工程师	生物学	10	

表 A1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	仪器出厂编号	性能状况 (计量/校准状态、量程、灵敏度等)	单位
气相色谱仪	C118048	良好	河北省保定环境监测中心/ 保定市环境监控中心
顶空进样器	031244010	良好	
气相色谱仪	CN10644031	良好	大连市环境监测中心
顶空进样器	1303135	良好	
气相色谱仪	620110866	良好	太原市环境监测中心站
顶空进样器	03104506	良好	
气相色谱仪	CN10650053	良好	天津市滨海新区环境保护 监测站
顶空自动进样器	0311060577	良好	
气相色谱仪	C11884938662CS	良好	天津市环科检测技术有限 公司
顶空进样器	0600001582	良好	
气相色谱	US11071050	良好	山西省环境监测中心站
自动进样器	MX Y017-01B	良好	

表 A1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	单位
氢氧化钠	天津市风船化学试剂科技有限公司	无	—	河北省保定环境 监测中心、保定 市环境监控中心
硫酸	天津市风船化学试剂科技有限公司	无	—	
氯化钠	天津市天医化学试剂厂	高温烘烤	—	
甲醇	美国迪玛公司	无	—	
甲醇	德国默克，色谱纯	—	—	大连市环境监测 中心
硫酸	科密欧，分析纯	—	—	

氢氧化钠	科密欧，分析纯	—	—	
氯化钠	科密欧，分析纯	—	—	
硫酸	北京化学试剂厂 500ml	—	—	太原市环境监测中心站
氢氧化钠	天津市北辰方正试剂厂	—	—	
氯化钠	天津市化学试剂三厂	—	—	
甲醇	CNW Technologies GmbH	—	—	
甲醇	天津市科密欧化学试剂有限公司 500mL/瓶	—	—	
硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司 500mL/瓶	—	—	天津市滨海新区环境保护监测站
氢氧化钠	天津市百世化工有限公司 500g/瓶	—	—	
氯化钠	天津市百世化工有限公司 500g/瓶	—	—	
硫酸	北京化学试剂厂 500ml，优级纯	—	—	
氢氧化钠	天津市北辰方正试剂厂，优级纯	—	—	天津市环科检测技术有限公司
氯化钠	天津市化学试剂三厂，优级纯	—	—	
甲醇	CNW Technologies GmbH	—	—	
硫酸	北京化学试剂厂 500ml 优级纯	—	—	
氢氧化钠	天津市北辰方正试剂厂，优级纯	—	—	山西省环境监测中心站
氯化钠	天津市化学试剂三厂，优级纯	—	—	
甲醇	CNW Technologies GmbH	—	—	

A.1.2 方法检出限和测定下限

向空白样品加入含有浓度为0.10 mg/L吡啶标准溶液。环境空气和无组织废气的吸收液为9 mL，当采样体积为30 L（参比状态）时，折算后浓度为0.03 mg/m³；固定污染源废气的吸收液为45 mL，当采样体积为30 L（标准状态）时，折算后浓度为0.16 mg/m³。按照标准方

法的分析步骤进行重复7次平行测定。按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限。以4倍方法检出限为方法的测定下限。

表 A1-4 方法检出限和测定下限的测试数据（验证单位：河北省保定环境监测中心）

单位：(mg/m³)

气体类型		环境空气和无组织排放废气	固定污染源排放废气
测定结果	1	0.04	0.21
	2	0.04	0.18
	3	0.03	0.16
	4	0.03	0.14
	5	0.03	0.15
	6	0.03	0.14
	7	0.03	0.14
平均值		0.03	0.16
标准偏差		0.005	0.026
t 值		3.143	3.143
检出限		0.02	0.08
测定下限		0.08	0.32

表 A1-5 方法检出限和测定下限的测试数据（验证单位：大连市环境监测中心）

单位：(mg/m³)

气体类型		环境空气和无组织排放废气	固定污染源排放废气
测定结果	1	0.04	0.18
	2	0.04	0.20
	3	0.04	0.20
	4	0.04	0.22
	5	0.03	0.16
	6	0.03	0.16
	7	0.04	0.20
平均值		0.04	0.19
标准偏差		0.005	0.023
t 值		3.143	3.143
检出限		0.02	0.07
测定下限		0.08	0.28

表 A1-6 方法检出限和测定下限的测试数据（验证单位：太原市环境监测中心站）

单位：(mg/m³)

气体类型		环境空气和无组织排放废气	固定污染源排放废气
测定结果	1	0.04	0.20
	2	0.04	0.18
	3	0.04	0.18
	4	0.05	0.24
	5	0.04	0.18
	6	0.03	0.16
	7	0.03	0.16
平均值		0.04	0.19
标准偏差		0.007	0.028
t 值		3.143	3.143
检出限		0.02	0.09
测定下限		0.08	0.36

表 A1-7 方法检出限和测定下限的测试数据（验证单位：天津市滨海新区环境保护监测站）

单位：(mg/m³)

气体类型		环境空气和无组织排放废气	固定污染源排放废气
测定结果	1	0.03	0.13
	2	0.03	0.13
	3	0.02	0.12
	4	0.03	0.13
	5	0.03	0.17
	6	0.03	0.17
	7	0.03	0.14
平均值		0.03	0.14
标准偏差		0.004	0.020
t 值		3.143	3.143
检出限		0.01	0.06
测定下限		0.04	0.24

表 A1-8 方法检出限和测定下限的测试数据（验证单位：天津市环科检测技术有限公司）

单位：(mg/m³)

气体类型		环境空气和无组织排放废气	固定污染源排放废气
测定结果	1	0.04	0.20
	2	0.04	0.18
	3	0.04	0.19
	4	0.04	0.18
	5	0.04	0.18
	6	0.04	0.19
	7	0.05	0.25
平均值		0.04	0.20
标准偏差		0.004	0.025
t 值		3.143	3.143
检出限		0.01	0.08
测定下限		0.04	0.32

表 A1-9 方法检出限和测定下限的测试数据（验证单位：山西省环境监测中心）

单位：(mg/m³)

气体类型		环境空气和无组织排放废气	固定污染源排放废气
测定结果	1	0.04	0.18
	2	0.04	0.19
	3	0.03	0.15
	4	0.03	0.17
	5	0.04	0.19
	6	0.04	0.19
	7	0.03	0.17
平均值		0.04	0.18
标准偏差		0.005	0.015
t 值		3.143	3.143
检出限		0.02	0.05
测定下限		0.08	0.20

A.1.3 方法精密度测试数据

选取高、中、低三种不同浓度（0.50 mg/m³、2.00 mg/m³、30.0 mg/m³）的吡啶标准气体进行精密度实验。其中 0.50 mg/m³、2.00 mg/m³ 分别代表环境空气和无组织废气，30.0 mg/m³代表固定污染源废气。按照标准方法的分析步骤，进行6次样品分析测定，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 A1-10 精密度测试数据（验证单位：河北省保定环境监测中心）

加标浓度 (mg/m ³)	测定值 (mg/m ³)						测定均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
0.50	0.39	0.39	0.44	0.43	0.46	0.50	0.43	0.04	9.2
2.00	1.92	1.92	2.04	2.09	2.01	1.96	1.99	0.07	3.4
30.0	29.5	31.3	29.3	30.0	30.6	31.5	30.4	0.91	3.0

表 A1-11 精密度测试数据（验证单位：大连市环境监测中心）

加标浓度 (mg/m ³)	测定值 (mg/m ³)						测定均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
0.50	0.54	0.55	0.60	0.57	0.54	0.59	0.56	0.03	4.8
2.00	2.04	2.13	2.02	2.08	2.11	2.10	2.08	0.04	2.0
30.0	30.1	31.3	30.7	31.4	32.5	32.2	31.4	0.90	2.9

表 A1-12 精密度测试数据（验证单位：太原市环境监测中心站）

加标浓度 (mg/m ³)	测定值 (mg/m ³)						测定均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
0.50	0.66	0.55	0.57	0.57	0.55	0.60	0.58	0.04	7.4
2.00	2.02	2.05	2.07	2.25	2.03	2.08	2.08	0.09	4.1
30.0	35.1	32.0	34.8	33.8	32.3	34.4	33.7	1.3	3.8

表 A1-13 精密度测试数据（验证单位：天津市滨海新区环境保护监测站）

加标浓度 (mg/m ³)	测定值 (mg/m ³)						测定均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
0.50	0.52	0.63	0.60	0.58	0.57	0.55	0.58	0.04	6.5
2.00	2.07	1.79	1.93	1.78	2.17	2.08	1.97	0.16	8.3
30.0	26.5	29.8	28.9	29.5	30.5	30.8	29.3	1.5	5.2

表 A1-14 精密度测试数据（验证单位：天津市环科检测技术有限公司）

加标浓度 (mg/m ³)	测定值 (mg/m ³)						测定均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
0.50	0.52	0.61	0.55	0.60	0.58	0.57	0.57	0.03	5.7
2.00	1.98	2.06	1.95	1.89	1.96	1.93	1.96	0.06	2.9
30.0	29.3	29.1	28.6	30.1	27.6	30.2	29.1	0.97	3.3

表 A1-15 精密度测试数据（验证单位：山西省环境监测中心）

加标浓度 (mg/m ³)	测定值 (mg/m ³)						测定均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准 偏差 %
	1	2	3	4	5	6			
0.50	0.42	0.47	0.43	0.45	0.45	0.50	0.45	0.03	6.1
2.00	1.70	1.68	1.88	1.78	2.04	1.94	1.84	0.14	7.8
30.0	26.4	24.3	27.3	27.9	24.3	27.6	26.3	1.6	6.2

A.1.4 方法准确度

选取加入高、中、低三个不同质量的吡啶标准气体进行准确度实验。分别对加标量为 15.0 μg、60.0 μg 的环境空气和无组织废气样品和加标浓度为 900 μg 的固定污染源废气样品进行加标回收率试验。按照标准方法的分析步骤进行测定，进行 6 次样品分析测定，分别计算平均值、加标回收率。

表 A1-16 准确度测试数据（验证单位：河北省保定环境监测中心）

加标浓度（ μg ）	测定值（ μg ）						测定均值（ μg ）	回收率%
	1	2	3	4	5	6		
15.0	11.8	11.8	13.0	12.8	13.8	14.9	13.0	86.7
60.0	57.7	57.7	61.3	62.7	60.3	58.7	59.7	99.5
900	884	939	880	901	917	944	911	101

表 A1-17 准确度测试数据（验证单位：大连市环境监测中心）

加标浓度（ μg ）	测定值（ μg ）						测定均值（ μg ）	回收率%
	1	2	3	4	5	6		
15.0	16.1	16.3	18.0	17.2	16.1	17.6	16.9	113
60.0	61.3	64.0	60.7	62.3	63.3	63.0	62.4	104
900	904	940	920	943	976	966	942	105

表 A1-18 准确度测试数据（验证单位：太原市环境监测中心站）

加标浓度（ μg ）	测定值（ μg ）						测定均值（ μg ）	回收率%
	1	2	3	4	5	6		
15.0	19.9	16.4	17.0	17.1	16.6	18.0	17.5	117
60.0	60.7	61.3	62.0	67.7	61.0	62.3	62.5	104
900	1053	960	1043	1015	970	1033	1012	112

表 A1-19 准确度测试数据（验证单位：天津市滨海新区环境保护监测站）

加标浓度 (μg)	测定值 (μg)						测定均值 (μg)	回收率%
	1	2	3	4	5	6		
15.0	15.6	18.9	18	17.4	17.1	16.5	17.2	115
60.0	62.1	53.7	57.9	53.4	65.1	62.4	59.1	98.5
900	795	894	867	885	915	924	880	97.8

表 A1-20 准确度测试数据（验证单位：天津市环科检测技术有限公司）

加标浓度 (μg)	测定值 (μg)						测定均值 (μg)	回收率%
	1	2	3	4	5	6		
15.0	15.6	18.3	16.5	18.0	17.4	17.1	17.2	115
60.0	59.4	61.8	58.5	56.7	58.8	57.9	58.8	98.0
900	879	873	858	903	828	906	874	97.1

表 A1-21 准确度测试数据（验证单位：山西省环境监测中心）

加标浓度 (μg)	测定值 (μg)						测定均值 (μg)	回收率%
	1	2	3	4	5	6		
15.0	12.5	14.0	12.8	13.5	13.4	14.8	13.5	90.0
60.0	51.0	50.3	56.3	53.3	61.3	58.3	55.1	91.9
900	791	728	820	836	729	827	789	87.6

A.2 方法验证数据汇总

A.2.1 方法检出限和测定下限数据汇总

表 A2-1 方法检出限、测定下限汇总表单位：mg/m³

实验室编号	环境空气和无组织排放废气		固定污染源排放废气	
	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	0.02	0.08	0.08	0.32
2	0.02	0.08	0.07	0.28
3	0.02	0.08	0.09	0.36
4	0.01	0.04	0.06	0.24
5	0.01	0.04	0.08	0.32
6	0.02	0.08	0.05	0.20

检出限取 6 家实验室测定方法检出限的最大值。因此，环境空气和无组织废气的方法检出限为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³；固定污染源废气的方法检出限为 0.09 mg/m³，测定下限为 0.36 mg/m³。

A.2.2 方法精密度数据汇总

表 A.2-2 0.50mg/m³的精密度结果汇总

实验室号	1	2	3	4	5	6	\bar{x} (mg/m ³)	S' (mg/m ³)	RSD' (%)	重复性 限 r(mg/m ³)	再现性限 R(mg/m ³)
\bar{X}_i	0.43	0.56	0.58	0.58	0.57	0.45	0.53	0.07	13.1	0.10	0.21
S_i	0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03					
RSD	9.2	4.8	7.4	6.5	5.7	6.1					

表 A.2-3 2.00mg/m³的精密度结果汇总

实验室号	1	2	3	4	5	6	\bar{x} (mg/m ³)	S' (mg/m ³)	RSD' (%)	重复性 限 r(mg/m ³)	再现性限 R(mg/m ³)
\bar{X}_i	1.99	2.08	2.08	1.97	1.96	1.84	1.99	0.09	4.6	0.28	0.35
S_i	0.07	0.04	0.09	0.16	0.06	0.14					
RSD	3.4	2.0	4.1	8.3	2.9	7.8					

表 A.2-4 30.0mg/m³的精密度结果汇总

实验室号	1	2	3	4	5	6	\bar{x} (mg/m ³)	S' (mg/m ³)	RSD' (%)	重复性 限 r(mg/m ³)	再现性限 R(mg/m ³)
\bar{X}_i	30.4	31.4	33.7	29.3	29.1	26.3	30.0	2.5	8.3	3.48	7.63
S_i	0.91	0.90	1.3	1.5	0.97	1.6					
RSD	3.0	2.9	3.8	5.2	3.3	6.2					

6家实验室对不同浓度的吡啶(0.50 mg/m³、2.00 mg/m³、30.0 mg/m³)统一测定结果显示,实验室内相对标准偏差分别为: $RSD_{0.50}$: 4.8%-9.2%, $RSD_{2.00}$: 2.0%-8.3%, $RSD_{30.0}$: 2.9%-6.2%; 实验室间相对标准偏差分别为: $RSD'_{0.50}$: 13.1%, $RSD'_{2.00}$: 4.6%, $RSD'_{30.0}$: 8.3%; 重复性限分别为: $r_{0.50}$: 0.10 mg/m³, $r_{2.00}$: 0.28 mg/m³, $r_{30.0}$: 3.48 mg/m³; 再现性限分别为: $R_{0.50}$: 0.21 mg/m³, $R_{2.00}$: 0.35mg/m³, $R_{30.0}$: 7.63 mg/m³。

A.2.3 方法准确度测试数据汇总

表 A.2-5 不同含量吡啶空白样品加标回收率测试数据汇总表 (单位: %)

实验室号	1	2	3	4	5	6	\bar{P}	$S_{\bar{P}}$
15.0	86.7	113	117	115	115	90.0	106	13.7
60.0	99.5	104	104	98.5	98.0	91.9	99.3	4.5
900	101	105	112	97.8	97.1	87.6	100	8.3

6家实验室对不同含量吡啶空白样品加标(15.0 μg、60.0 μg、900 μg)统一测定结果显示,吡啶的加标回收率平均值范围为:99.3%~106%,加标回收率的最终值为:99.3%±9.0%~106%±27.4%。

A.3 方法验证结论

A.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由。

异常值的检验和处理按照 GB/T6379 标准进行。在统计分析时未发现异常值。

A.3.2 方法性能的描述

本验证方法采用气相色谱法,方法验证结果归属如下:

(1) 方法检出限

环境空气和无组织废气的方法检出限为 0.02 mg/m³,测定下限为 0.08 mg/m³;固定污染源废气的方法检出限为 0.09 mg/m³,测定下限为 0.36 mg/m³。

(2) 方法精密度

实验室内相对标准偏差分别为:RSD_{0.50}:4.8%~9.2%,RSD_{2.00}:2.0%~8.3%,RSD_{30.0}:2.9%~6.2%;

实验室间相对标准偏差分别为:RSD'_{0.50}:13.1%,RSD'_{2.00}:4.6%,RSD'_{30.0}:8.3%;重复性限分别为:r_{0.50}:0.10 mg/m³,r_{2.00}:0.28 mg/m³,r_{30.0}:3.48 mg/m³;

再现性限分别:R_{0.50}:0.21 mg/m³,R_{2.00}:0.35mg/m³,R_{30.0}:7.63 mg/m³。

(3) 方法准确度

以 15.0 μg、60.0 μg 为环境空气和无组织废气加标浓度,以 900 μg 为固定污染源废气加标浓度,加标回收率平均值范围为:99.3%~106%,加标回收率的最终值为:99.3%±9.0%~106%±27.4%。