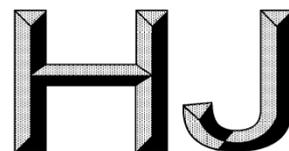


附件 6



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法

Ambient air and waste gas—Determination of pyridine

—Gas chromatography method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

| | |
|----------------------------|----|
| 前 言 | ii |
| 1 适用范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件 | 1 |
| 3 方法原理 | 1 |
| 4 干扰和消除 | 1 |
| 5 试剂和材料 | 1 |
| 6 仪器和设备 | 2 |
| 7 样品 | 2 |
| 8 分析步骤 | 4 |
| 9 结果计算与表示 | 5 |
| 10 精密度和准确度 | 6 |
| 11 质量保证和质量控制 | 6 |
| 12 废物处理 | 7 |
| 13 注意事项 | 7 |
| 附录 A（资料性附录）方法精密度和准确度 | 8 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范环境空气和废气中吡啶的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中吡啶的气相色谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制定。

本标准起草单位：天津市生态环境监测中心。

本标准验证单位：大连市环境监测中心、山西省环境监测中心站、太原市环境监测中心站、河北省保定环境监测中心、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。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气和废气 吡啶的测定 气相色谱法

警告：实验中使用的溶剂和试剂均具有一定毒性，标准溶液配制及样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣服。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中吡啶的气相色谱法。

本标准适用于环境空气和废气中吡啶的测定。当采集环境空气和无组织废气，采样体积为 30 L（参比状态），吸收液体积为 10 ml 时，方法检出限为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³；当采集固定污染源废气，采样体积为 30 L（标准状态），吸收液体积为 50 ml 时，方法检出限为 0.09 mg/m³，测定下限为 0.36 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 375 环境空气采样器技术要求及检测方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 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。

4 干扰和消除

在本方法规定的实验条件下，样品中部分被硫酸吸收液吸收的挥发性有机物可能会干扰测定，可通过采用极性不同的色谱柱进行分离以去除干扰。

5 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试剂，实验用水为新制备的不含有机物的水。

5.1 吡啶（C₅H₅N）：纯度应≥99.5%，避光冷藏保存。

5.2 甲醇（CH₃OH）：色谱纯。

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

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

取 5.43 ml 硫酸 (5.3) 加入 1 L 容量瓶中, 用水定容至标线, 临用现配。

5.5 氢氧化钠 (NaOH) 。

5.6 氯化钠 (NaCl) : 在 400°C 烘烤 4 h, 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。

5.7 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 (5.1), 移入装有少量甲醇 (5.2) 的 25 ml 棕色容量瓶中, 用甲醇 (5.2) 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。

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

取 1.00 ml 吡啶标准贮备液 (5.7) 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 条件下冷藏, 可保存 7 d。使用时应恢复至室温并摇匀。

5.9 氮气: 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 大气采样器: 采样流量 $0.1 \text{ L/min} \sim 2.0 \text{ L/min}$, 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。

6.2 烟气采样器: 采样流量 $0.1 \text{ L/min} \sim 2.0 \text{ L/min}$, 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。

6.3 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。

6.4 冷却装置: 冰水浴。

6.5 小型多孔玻板吸收瓶: 25 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 194 的规定。

6.6 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。

6.7 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。

6.8 色谱柱: $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm}$, $0.5 \mu\text{m}$ 膜厚 (交联键合聚乙二醇), 或其他等效毛细管柱。

6.9 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)。

6.10 分析天平: 精度为 0.1 mg 。

6.11 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 环境空气和无组织废气样品

环境空气和无组织废气采样按 HJ 194 和 HJ/T 55 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。在大气采样器（6.1）上连接一支内装 9 ml 硫酸吸收液（5.4）的 25 ml 小型多孔玻板吸收瓶（6.5），以 0.5~1.0 L/min 流量采样，采样体积至少为 30 L。

7.1.2 固定污染源废气样品

固定污染源废气采样按 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中的有关规定执行。烟气采样器（6.2）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 硫酸吸收液（5.4）的 75 ml 大型多孔玻板吸收瓶（6.6），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，可用冷却装置（6.4）冷却大型多孔玻板吸收瓶（6.6）。

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。

7.1.3 全程序空白

每次采集样品应至少带 2 个全程序空白样品。将同批次内装硫酸吸收液的吸收瓶带至采样现场，打开其两端，不与采样器连接，1 min 后封闭。按照与样品运输和保存（7.2）相同条件带回实验室。

7.2 样品运输和保存

样品采集后，用连接管（6.3）封闭多孔玻板吸收瓶（6.5，6.6）的进气口和出气口，直立置于冷藏箱内运输和保存。若不能及时测定，样品应于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，7 d 内完成分析测定。

7.3 试样的制备

7.3.1 环境空气和无组织废气样品

将环境空气和无组织废气样品吸收液（7.1.1 所采集的吸收液）全量转入 10 ml 比色管中，用少量硫酸吸收液（5.4）荡洗小型多孔玻板吸收瓶（6.5），并将其转入 10 ml 比色管中，用硫酸吸收液（5.4）定容至 10 ml 标线，摇匀，全部倒入顶空瓶中，加入 3 g 氯化钠（5.6），0.2 g 氢氧化钠（5.5），调节 pH 值大于 12，密闭摇匀，至所加盐全部溶解，于自动顶空进样器（6.9）进样，待测。

7.3.2 固定污染源废气样品

将固定污染源废气样品吸收液（7.1.2 所采集的吸收液）全量转入 50 ml 比色管中，用少量硫酸吸收液（5.4）荡洗大型多孔玻板吸收瓶（6.6），并将其转入 50 ml 比色管中，用硫酸吸收液（5.4）定容至 50 ml 标线，摇匀。准确量取 10 ml 样品倒入顶空瓶中，加入 3 g 氯化钠（5.6），0.2 g 氢氧化钠（5.5），调节 pH 值大于 12，密闭摇匀，至所加盐全部溶解，于自动顶空进样器（6.9）进样，待测。

7.3.3 全程序空白样品

将全程序空白样品（7.1.3）按照与环境空气和无组织废气样品试样的制备（7.3.1）或固定污染源废气样品试样的制备（7.3.2）相同步骤制备全程序空白试样。

7.3.4 实验室空白样品

以同批次和相同体积的硫酸吸收液（5.4）代替样品，按照与环境空气和无组织废气样品试样的制备（7.3.1）或固定污染源废气样品试样的制备（7.3.2）相同步骤制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

8.1.1 顶空进样参考条件

恒温炉温：80℃，平衡时间：30 min，进样针温度：100℃，传输线温度：120℃。其他参数根据顶空进样器说明书设定，气相循环时间根据气相色谱分析时间设定。

8.1.2 色谱分析参考条件

柱温：40℃保持 1 min，以 10℃/min 升温到 120℃保持 1 min。

载气：氮气（5.9），流速：1.0 mL/min(恒流模式)。

气化室温度：200℃。

进样方式：分流模式进样，分流比为 10: 1。

检测器温度：250℃。

8.2 校准

8.2.1 环境空气和无组织废气标准曲线

分别移取 2.0 μl、5.0 μl、10.0 μl、20.0 μl、50.0 μl 吡啶标准使用液（5.8）置于一组 10 ml 容量瓶中，用硫酸吸收液（5.4）定容至标线，摇匀，配制成 0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L 吡啶标准溶液系列。将 10 ml 容量瓶的吡啶标准溶液全部转入顶空瓶中，按照仪器参考条件（8.1）由低浓度到高浓度依次进行分析测定，以标准溶液系列中吡啶的浓度（mg/L）为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制吡啶标准曲线。

8.2.2 固定污染源废气标准曲线

分别移取 5.0 μl、10.0 μl、20.0 μl、50.0 μl、100.0 μl 吡啶标准贮备溶液（5.7）置于一组 10 ml 容量瓶中，用硫酸吸收液（5.4）定容至标线，摇匀，配制成 5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L 吡啶标准溶液系列。将 10 ml 容量瓶的吡啶标准溶液全部转入顶空瓶中，按照仪器参考条件（8.1）由低浓度到高浓度依次进行分析测定，以标准溶液系列中吡啶的浓度（mg/L）为横坐标，以峰高或峰面积为纵坐标，绘制吡啶标准曲线。

在本标准规定的气相色谱条件下，吡啶的参考色谱图见图 1。

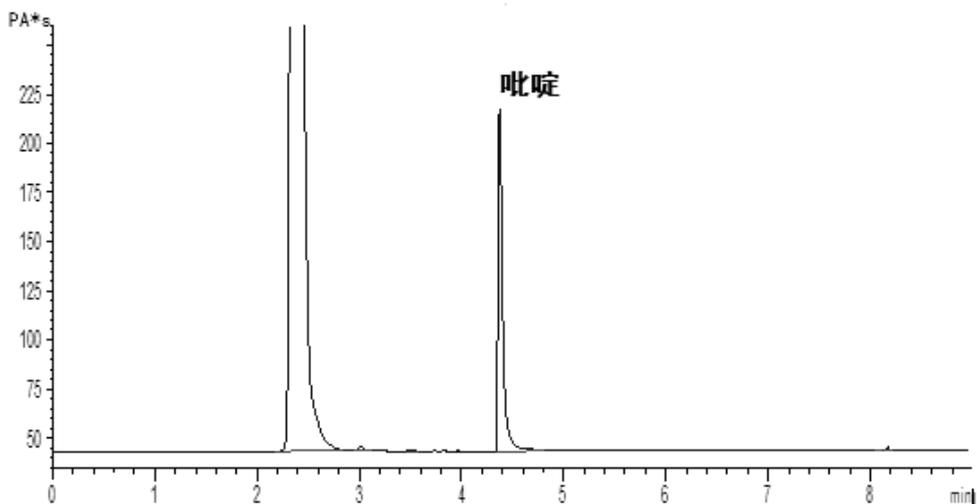


图 1 吡啶的参考色谱图

8.3 试样的测定

按照仪器参考条件（8.1）对试样（7.3.1 或 7.3.2）进行测定，记录色谱峰的保留时间和色谱峰高（或峰面积）。以吡啶标准色谱图的保留时间定性，用外标法定量计算样品中的吡啶浓度。

当样品浓度超出曲线上限时，应对样品稀释后再进行分析。

8.4 空白样品的测定

按照仪器参考条件（8.1）对全程序空白样品（7.3.3）和实验室空白样品（7.3.4）进行测定，记录色谱峰的保留时间和色谱峰高（或峰面积）。以吡啶标准色谱图的保留时间定性，用外标法定量计算空白样品中的吡啶浓度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 环境空气和无组织废气样品

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 。

9.1.2 固定污染源废气样品

由外标标准曲线法定量，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：

$$\rho = \frac{\rho_f \times V_f}{V_0} \times R_f$$

（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）， L 。

9.2 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。

10 精密度和准确度

10.1 方法精密度

六家实验室分别对 $0.50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $30.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的吡啶环境空气和废气样品进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为： $\text{RSD}_{0.50}$: 4.8%~9.2%， $\text{RSD}_{2.00}$: 2.0%~8.3%， $\text{RSD}_{30.0}$: 2.9%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为： $\text{RSD}_{0.50}$: 13.1%， $\text{RSD}_{2.00}$: 4.6%， $\text{RSD}_{30.0}$: 8.3%；重复性限分别为： $r_{0.50}$: $0.10 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $r_{2.00}$: $0.28 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $r_{30.0}$: $3.48 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为： $R_{0.50}$: $0.21 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $R_{2.00}$: $0.35 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $R_{30.0}$: $7.63 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。精密度结果详见附录 A。

10.2 方法准确度

六家实验室分别对环境空气和无组织废气（ $15.0 \mu\text{g}$ 、 $60.0 \mu\text{g}$ ）加标，固定污染源废气（ $900 \mu\text{g}$ ）加标，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%。准确度结果详见附录 A。

11 质量保证和质量控制

11.1 标准曲线

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

11.2 空白分析

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。

11.3 校准

11.3.1 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。

11.3.2 校准曲线确认

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 次校准曲线确认。校准曲线确认的相对误差应 $\leq 20\%$ ，否则应查找原因，或重新绘制标准曲线。

12 废物处理

实验中产生的所有废液和废物（包括检测后的残液）应分类收集，应置于密闭容器中集中收集，粘贴明显标识，并定期送至有资质的单位进行处理。

13 注意事项

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。

附录 A
 (资料性附录)
 方法精密度和准确度

表A.1中给出了方法的精密度见，表A.2中给出了方法的准确度。

表 A.1 方法的精密度汇总

| 序号 | 化合物名称 | 样品浓度 (mg/m ³) | 实验室内相对 标准偏差 (%) | 实验室间相对 标准偏差 (%) | 重复性限 r/ (mg/m ³) | 再现性限 R/ (mg/m ³) |
|----|-------|------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 吡啶 | 0.50 | 13.1 | 4.8~9.2 | 0.10 | 0.21 |
| | | 2.00 | 4.6 | 2.0~8.3 | 0.28 | 0.35 |
| | | 30.0 | 8.3 | 2.9~6.2 | 3.48 | 7.63 |

表 A.2 方法的准确度汇总

| 序号 | 化合物名称 | 样品类型 | 平均值 (μg) | 加标回收率 (%) | $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ (%) |
|----|-------|------|----------|-----------|--------------------------------|
| 1 | 吡啶 | 环境空气 | 60.0 | 106 | 106±13.7 |
| | | | 180 | 99.2 | 99.2±14.5 |
| | | 废气 | 900 | 100 | 100±18.3 |