

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1219—2021

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

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

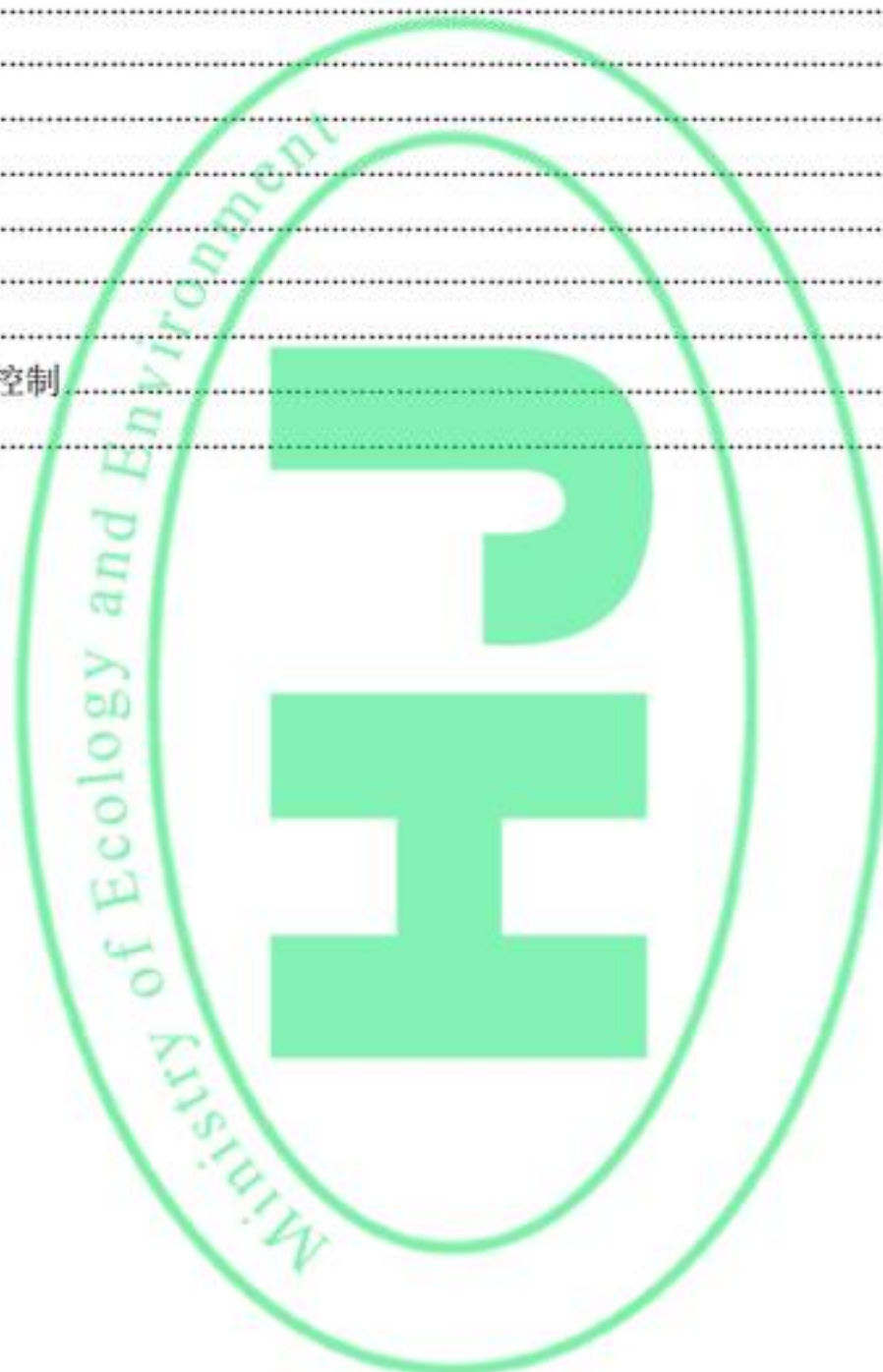
2021-12-16 发布

2022-06-01 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 准确度	6
11 质量保证和质量控制	6
12 废物处置	7



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范环境空气和废气中吡啶的测定方法，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订。

本标准主要起草单位：天津市生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心、山西省生态环境监测中心、山西省太原生态环境监测中心、河北省保定生态环境监测中心、天津市滨海新区生态环境监测中心和天津市环科检测技术有限公司。

本标准生态环境部 2021 年 12 月 16 日批准。

本标准自 2022 年 6 月 1 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；操作时应按要求佩戴防护器具，避免直接接触皮肤和衣物。

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、无组织排放监控点空气和固定污染源有组织排放废气中吡啶的测定。

当采集环境空气和无组织排放监控点空气，采样体积为 30 L，吸收液定容体积为 10 ml 时，方法检出限为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³；当采集固定污染源有组织排放废气，采样体积为 30 L，吸收液定容体积为 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。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，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 397	固定源废气监测技术规范

3 方法原理

环境空气和废气中的吡啶经酸性吸收液吸收，将吸收液置于密封的顶空瓶中，在碱性条件下，顶空瓶内样品中的吡啶向液上空间挥发，产生蒸汽压，在气液两相达到热力学动态平衡。定量抽取气相部分用气相色谱分离，氢火焰离子化检测器检测。根据保留时间定性，工作曲线外标法定量。

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的分析纯试剂，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 硫酸： $\rho=1.84$ g/ml，优级纯。

5.3 氢氧化钠 (NaOH)：片状，优级纯。

HJ 1219—2021

5.4 氯化钠 (NaCl)：在 400 °C 加热 4 h，稍冷后转移至磨口玻璃瓶中，于干燥器中保存。

5.5 硫酸吸收液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

移取 5.4 ml 硫酸 (5.2) 加入 1 L 水中，混匀。临用现配。

5.6 吡啶标准贮备液： $\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})=10.0 \text{ mg/ml}$ 。

准确称取 0.250 g (精确到 $\pm 0.1 \text{ mg}$) 吡啶 (5.1)，移入装有少量水的 25 ml 棕色容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。4 °C 以下冷藏，密闭避光可保存 2 个月。也可直接购买有证标准溶液，参照标准证书进行保存。

5.7 吡啶标准使用液： $\rho(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})=1.00 \text{ mg/ml}$ 。

准确移取 1.00 ml 吡啶标准贮备液 (5.6) 于 10 ml 棕色容量瓶中，用水稀释定容至标线，配制成吡啶标准使用液，4 °C 以下冷藏，密闭避光可保存 7 d。

5.8 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.9 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.10 助燃气：空气，经硅胶脱水、活性炭脱有机物。

6 仪器和设备

6.1 空气采样器：采样流量范围 0.1 L/min~1.0 L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ 194 的规定。

6.2 烟气采样器：采样流量范围 0.1 L/min~1.0 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 397 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 小型多孔玻板棕色吸收瓶：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 大型多孔玻板棕色吸收瓶：75 ml 或更大体积的多孔玻板棕色吸收瓶。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) 和工作站。

6.8 色谱柱：石英毛细管色谱柱，固定相为交联键合聚乙二醇，30 m×0.25 mm×0.5 μm ；或其他等效毛细管柱。

6.9 自动顶空进样器：温度控制精度为 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ，带顶空瓶、密封垫 (聚四氟乙烯/硅氧烷或聚四氟乙烯/丁基橡胶)、瓶盖 (螺旋盖或一次性压盖)。

6.10 分析天平：实际分度值为 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 环境空气和无组织排放监控点空气样品

环境空气和无组织排放监控点空气采样按照 HJ 194 和 HJ/T 55 中有关规定执行。空气采样器 (6.1) 应在使用前进行气密性检查和流量校准。在空气采样器 (6.1) 上连接一支内装 9 ml 硫酸吸收液 (5.5) 的 25 ml 小型多孔玻板棕色吸收瓶 (6.5)，以 0.5 L/min 左右流量采样，采样体积至少为 30 L。

7.1.2 固定污染源有组织排放废气样品

固定污染源有组织排放废气采样按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中有关规定执行，采样装置如图 1 所示。烟气采样器（6.2）应在使用前进行气密性检查和流量校准。在烟气采样器（6.2）上连接一支内装 45 ml 硫酸吸收液（5.5）的 75 ml 大型多孔玻板棕色吸收瓶（6.6），以 0.5 L/min 左右流量采样，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，同时使用冷却装置（6.4）冷却大型多孔玻板棕色吸收瓶（6.6）。

采集同一批次样品时，至少应串联一只吸收瓶，以确认是否出现穿透现象，当被测污染源中吡啶含量较高，发生穿透时，应根据实际情况适当加大吸收液体积，缩短采样时间。

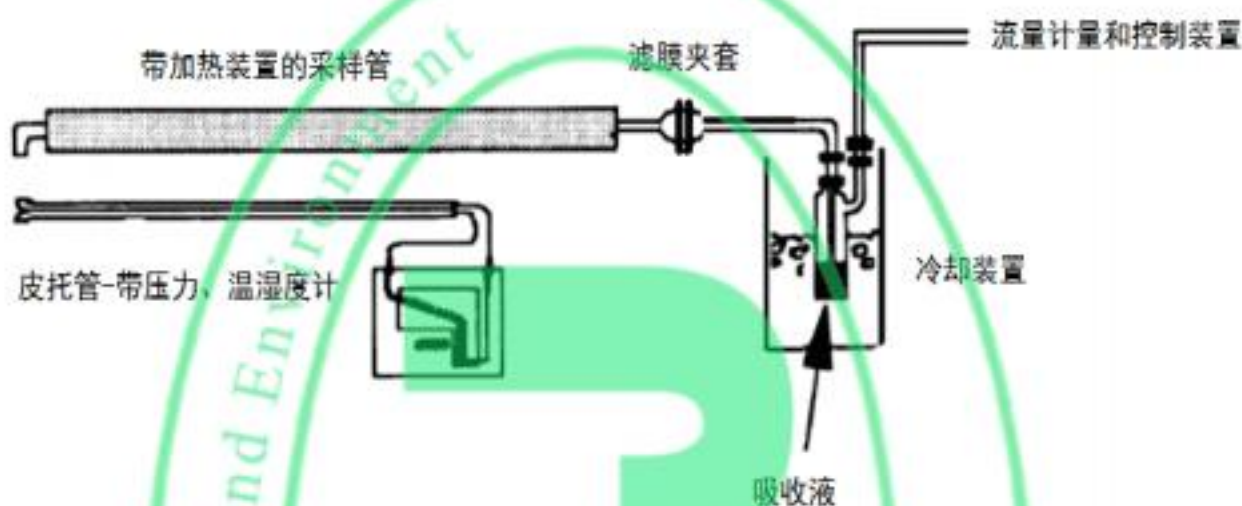


图 1 固定污染源有组织排放废气中吡啶的采样示意图

7.1.3 全程序空白

每次采集样品应至少带 1 个全程序空白样品。将同批次内装硫酸吸收液（5.5）的吸收瓶（6.5 或 6.6）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）封闭多孔玻板棕色吸收瓶（6.5 或 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 环境空气和无组织排放监控点空气样品

将环境空气和无组织排放监控点空气样品吸收液（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（5.5）荡洗小型多孔玻板棕色吸收瓶（6.5），并将其转入 10 ml 比色管中，用硫酸吸收液（5.5）定容至 10 ml 标线，摇匀。在顶空瓶（6.9）中加入 3 g 氯化钠（5.4），0.2 g 氢氧化钠（5.3），将 10 ml 吸收液全部倒入顶空瓶，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 固定污染源有组织排放废气样品

将固定污染源有组织排放废气样品吸收液（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(5.5)荡洗大型多孔玻板棕色吸收瓶(6.6),并将其转入50 ml比色管中,用硫酸吸收液(5.5)定容至50 ml标线,摇匀。在顶空瓶(6.9)中加入3 g氯化钠(5.4),0.2 g氢氧化钠(5.3),准确量取10 ml吸收液全部倒入顶空瓶,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 全程序空白试样

将全程序空白样品(7.1.3)按照与环境空气和无组织排放监控点空气样品试样的制备(7.3.1)或固定污染源有组织排放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 实验室空白试样

取10 ml同批次的硫酸吸收液(5.5)代替样品,按照与环境空气和无组织排放监控点空气样品试样的制备(7.3.1)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

加热平衡温度:80℃;加热平衡时间:30 min;进样阀温度: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

进样口温度:200℃;检测器温度:250℃;色谱柱升温程序:40℃(保持1 min),以10℃/min升温到120℃(保持1 min);载气(5.8)流速:1.0 ml/min;燃烧气(5.9)流速:40 ml/min;助燃气(5.10)流速:450 ml/min;尾吹气流速:30 ml/min;分流比为10:1。

8.2 工作曲线的建立

8.2.1 环境空气和无组织排放监控点空气工作曲线

分别量取适量的吡啶标准使用液(5.7)用适量硫酸吸收液(5.5)稀释,制备至少5个浓度点的标准系列,置于25 ml容量瓶中。吡啶的质量浓度分别为0.20 μg/ml、0.50 μg/ml、1.00 μg/ml、2.00 μg/ml、5.00 μg/ml。在顶空瓶(6.9)中加入3 g氯化钠(5.4),0.2 g氢氧化钠(5.3),准确量取10 ml标准溶液至顶空瓶,密闭摇匀,至所加盐全部溶解。按照仪器参考条件(8.1)由低浓度到高浓度依次分析测定,以吡啶浓度为横坐标,以峰高或峰面积为纵坐标,绘制工作曲线。

8.2.2 固定污染源有组织排放废气工作曲线

分别量取适量的吡啶标准使用液(5.7)用适量硫酸吸收液(5.5)稀释,制备至少5个浓度点的标准系列,置于25 ml容量瓶中。吡啶的质量浓度分别为5.00 μg/ml、10.0 μg/ml、20.0 μg/ml、50.0 μg/ml、100 μg/ml。在顶空瓶(6.9)中加入3 g氯化钠(5.4),0.2 g氢氧化钠(5.3),准确量取10 ml标准溶液至顶空瓶,密闭摇匀,至所加盐全部溶解。按照仪器参考条件(8.1)由低浓度到高浓度依次分析测定,以吡啶浓度为横坐标,以峰高或峰面积为纵坐标,绘制工作曲线。

在本标准仪器参考条件下,吡啶的参考色谱图见图2。

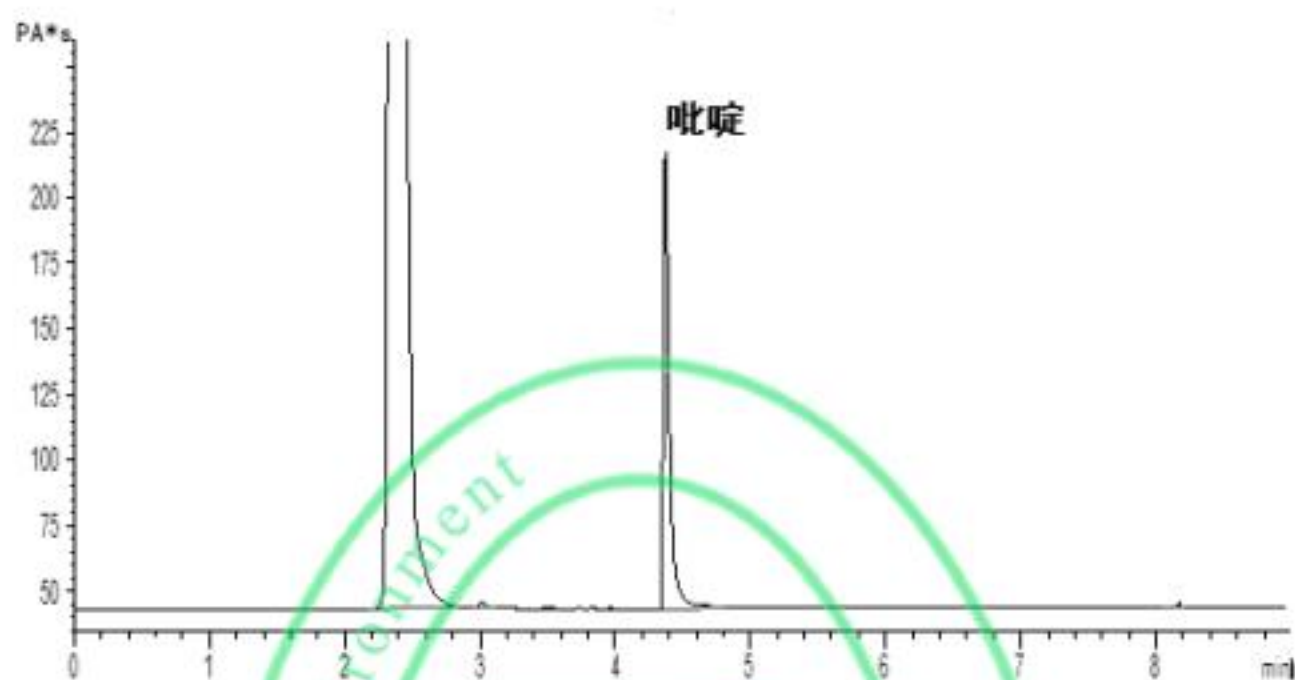


图2 吡啶的参考色谱图

8.3 试样测定

按照仪器参考条件（8.1）对试样（7.3.1 或 7.3.2）进行测定。

8.4 空白试验

按照仪器参考条件（8.1）对全程序空白试样（7.3.3）和实验室空白试样（7.3.4）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

根据吡啶标准色谱图的保留时间进行定性。

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或选择质谱定性。

9.2 结果计算

9.2.1 环境空气和无组织排放监控点空气样品

环境空气和无组织排放监控点空气中吡啶的浓度按照公式（1）进行计算：

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

式中： ρ ——样品中吡啶的浓度， mg/m^3 ；

ρ_f ——根据工作曲线查得吡啶的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_f ——吸收液定容体积， ml ；

D ——稀释倍数；

V ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积，L。

9.2.2 固定污染源有组织排放废气样品

固定污染源有组织排放废气中吡啶的浓度按照公式（2）进行计算：

$$\rho = \frac{\rho_f \times V_f}{V} \times D \quad (2)$$

式中： ρ ——样品中吡啶的浓度， mg/m^3 ；

ρ_f ——根据工作曲线查得吡啶的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_f ——吸收液定容体积，ml；

D ——稀释倍数；

V ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积，L。

9.3 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。

10 准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对 $0.50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $2.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $30.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的环境空气和废气样品进行6次平行测定。实验室内相对标准偏差分别为：4.8%~9.2%，2.0%~8.3%，2.9%~6.2%；实验室间相对标准偏差分别为：13.1%，4.6%，8.3%；重复性限分别为： $0.10 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.28 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $3.48 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限分别为： $0.21 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $0.35 \text{ mg}/\text{m}^3$ ， $7.63 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

10.2 正确度

6家实验室分别对环境空气和无组织排放监控点空气（ $15.0 \mu\text{g}$ 、 $60.0 \mu\text{g}$ ）加标样品、固定污染源有组织排放废气（ $900 \mu\text{g}$ ）加标样品进行6次平行测定。经模拟采样后测定，吡啶的加标回收率范围分别为：86.7%~117%，91.9%~104%，87.6%~112%；加标回收率的最终值分别为： $106\% \pm 27.4\%$ 、 $99.3\% \pm 9.0\%$ 、 $100\% \pm 16.6\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每20个样品或每批次样品（少于20个/批），应至少分析1个实验室空白试样和1个全程序空白试样，要求空白测定结果应低于方法检出限。若空白试样分析中吡啶的测定值高于方法检出限，应查找原因，或重新采样。

11.2 校准

工作曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

每20个样品或每批次样品（少于20个/批），应测定一个工作曲线的中间浓度点。测定结果与该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则，重新绘制工作曲线。

11.3 空白加标回收率

每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个/批），应测定 1 个空白加标，空白加标回收率范围在 80%~120%之间。

12 废物处置

实验中产生的所有废物（包括检测后的残液）应分类并置于密闭容器中收集，做好相应标识，按相关要求依法委托有资质的单位处理。

