

# 吹扫捕集气相色谱质谱法和高效液相色谱法 测定水中吡啶的方法比较

叶露

(上海市嘉定区环境监测站, 上海 201822)

**摘要:**采用吹扫捕集/气相色谱质谱法(P/T-GC/MS)和高效液相色谱法(HPLC)测定水中吡啶。P/T-GC/MS测定的线性范围为0.05 mg/L~4.00 mg/L,方法检出限为0.008 mg/L,精密度的0.9%~11.5%,准确度为81.6%~101%。HPLC测定的线性范围为0.05 mg/L~10 mg/L,HPLC在194 nm检测波长的检出限为0.022 mg/L,在254 nm检测波长的检出限为0.009 mg/L,HPLC方法在194 nm和254 nm检测波长精密度的0.6%~13.7%和0.04%~2.4%,194 nm和254 nm检测波长准确度为99.4%~102%和82.0%~104%。2种方法均能满足地表水水质监测要求。P/T-GC/MS在检测清洁水样时,更准确,在鉴定未知样品时,更方便。HPLC更快速,适合样品数量大的分析任务。

**关键词:**吡啶;吹扫捕集-气质联用仪;高效液相色谱;水质

中图分类号:O657.63 657.7+1 文献标识码:B 文章编号:1006-2009(2011)S<sub>0</sub>-0062-04

## Comparative Results on Determination Pyridine by P/T-GC/MS and HPLC

YE Lu

(Shanghai Jiading Environmental Monitoring Station, Shanghai 201822, China)

**Abstract:** Pyridine in water was determined by gas chromatography-mass spectrometry (P/T-GC/MS) with purge and trap or by high performance liquid chromatography (HPLC). Linearity of P/T-GC/MS ranged from 0.05 mg/L to 4.00 mg/L, detection limits 0.008 mg/L, precisions 0.9%~11.5%, accuracy 81.6%~101%. Linearity of HPLC ranged from 0.05 mg/L to 10 mg/L, detection limits of HPLC 0.022 mg/L at the 194 nm, and 0.009 mg/L at 254 nm, precision of HPLC at 194 nm 0.6%~13.7%, and 0.04%~2.4% at 254nm, accuracy 99.4%~102% at 194 nm and 82.0%~104% at 254 nm. Both the two methods were able to meet surface water quality monitoring requirements. Method of P/T-GC/MS was more accurate for detecting clean water, and more convenient in the identification of unknown pollutant samples than HPLC. Method of HPLC was fast, suitable for analysis tasks with large number of samples.

**Key words:** Pyridine; P/T-GC/MS; HPLC; Water quality

吡啶,又称氮苯,无色或微黄色液体,有恶臭,溶于水、醇、醚等大多数有机溶剂,甚至可以溶解某些无机盐,是一个有广泛应用价值的溶剂。吡啶已被列入《地表水水质标准》(GB 3838-2006)集中式生活饮用水地表水源地特定检测项目中,标准限值为0.20 mg/L。吡啶与水极好的互溶性,使得检测水中微量的吡啶变得困难。

地表水水质标准中推荐检测方法包括巴比妥酸分光光度法和顶空气相色谱法。巴比妥酸分光光度法使用剧毒试剂,且灵敏度低。静态顶空/气

相色谱是一种常用的检测方法。《水质 吡啶的测定 气相色谱法》(GB/T 14672-1993)采用顶空/FID气相色谱,方法检出限是0.031 mg/L。静态顶空法的平衡温度范围60℃~85℃,平衡时间30 min~40 min<sup>[1-4]</sup>。有文献尝试盐析顶空法<sup>[2-3]</sup>和固相微萃取法<sup>[4]</sup>等预处理手段提高检测灵敏度,但效果不显著。氢火焰离子化检测器(FID)和

收稿日期:2011-11-08

作者简介:叶露(1982—)女,四川成都人,助理工程师,硕士,从事环境监测仪器分析工作。

氮磷检测器(NPD) 均可用于吡啶。NPD 检测器对吡啶的灵敏度较 FID 更高,检出限可低至 0.005 mg/L<sup>[5-6]</sup>,但对水敏感的 NPD 检测器,在吡啶检测时受到限制。此外,高效液相色谱检测用于水中吡啶检测在文献[7]中有报道,检出限可达 0.004 mg/L。

吹扫捕集也称为动态顶空法,是一种预富集技术,比传统静态顶空法稳定,且灵敏度高。现采用吹扫捕集耦合气相色谱质谱法测定水中吡啶,并与直接进样高效液相色谱法测定水中吡啶的方法进行比较。

## 1 实验材料与仪器

### 1.1 实验材料

实验室用超纯水。色谱纯乙腈(CNW),农残纯甲醇(德国默克公司),分析纯碳酸钠(国药公司)。吡啶标样:99.8%吡啶纯品,质量浓度为 982 g/L。取适量吡啶,用甲醇配制为 1 000 mg/L 吡啶标准储备液。0.45 μm 有机滤膜(CNW)。

### 1.2 实验仪器

#### 1.2.1 吹扫捕集气相色谱质谱条件

OI 公司 4552/4660 吹扫捕集仪,吹扫取样体积 10 mL,吹扫时间 11 min,吹扫管温度 60 °C,脱附时间 1 min,脱附温度 180 °C。安捷伦 7890A 气相色谱仪,5975C 质谱仪。DB-624 毛细管色谱柱 60 m×0.25 mm×0.25 μm。气相色谱条件:载气为高纯氦气,恒流模式:1.0 mL/min,20:1 分流比。质谱扫描质量范围 35 u ~ 550 u,同时选择离子扫描。

#### 1.2.2 高效液相色谱仪及其条件

安捷伦 1200 系列高效液相色谱,二极管阵列检测器。流动相 A 为纯水,B 为乙腈,梯度洗脱条件:0 min ~ 5 min 10% B,5 min ~ 9 min 70% B,9 min ~ 13 min 10% B。流动相流量:1.0 mL/min。反相 Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 柱:150 mm×4.6 mm×5.0 μm。检测波长为 194 nm 和 254 nm。进样量 20 μL,流动相流量:1.0 mL/min。

### 1.3 样品制备

吹扫捕集/气相色谱质谱法样品浓度如果过高,进行稀释;如有较大颗粒物,沉降 1/2 h 以后取上清液分析。高效液相色谱法水样过 0.45 μm 膜,如有色度,需过 C<sub>18</sub> 净化柱。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 色谱条件

#### 2.1.1 气相色谱质谱法吹扫条件优化

吹扫过程中大量水分伴随吡啶一起被吹扫出,如果开启吹扫捕集仪的除水功能,会导致吡啶随水分一起被去除。为提高灵敏度,必须关闭吹扫仪的自动除水装置。但高水分进样对吸附管和色谱柱不利,不适合大量样品分析,必须缩短脱附时间,以减少进入色谱仪的样品量。实验中选择 4 min、1 min、0.5 min 的脱附时间进行比较。结果发现脱附时间 4 min 太长,色谱峰拖尾十分严重。脱附时间 0.5 min 时可以取得较好峰型,但灵敏度下降,无法检测出 0.05 mg/L 的样品。脱附时间 1 min 时,在 0.05 mg/L 标准溶液处能取得稳定分析结果和足够灵敏度,但当标准样品浓度超过 5 mg/L 时,色谱峰拖尾严重,色谱峰过宽,给定量分析带来较大影响。

吡啶的氮原子上的未共用电子对可接受质子而显碱性,并与水形成氢键。当 pH 增大时,吡啶的氮原子趋向于分子态,使得吡啶分子与水的氢键减少,溶剂化作用减弱,在水中溶解性降低。尝试用 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 调节样品 pH 值,提高吹扫效率。结果发现加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 可以大幅提高吡啶响应,而且随 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 加入量增加,吡啶响应值提高。但是吹扫捕集仪通过 1/16" 不锈钢管道输送和排出水样,样品中大量(10 mL 水样中加入 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 会残留在流路中,产生结晶体阻塞管道,不利仪器维护,因此不建议在吹扫捕过程中使用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。但在静态顶空法中,可以尝试使用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 促进吡啶从水中分离。

#### 2.1.2 高效液相色谱洗脱条件优化

尝试在 5% 乙腈,10% 乙腈,50% 乙腈,70% 乙腈恒梯度条件分离吡啶。50% ~ 70% 乙腈条件下,吡啶的出峰时间约在 2 min。快速出峰使得吡啶在色谱柱分离时间太短,分离效果不佳,必须降低流动相中有机相比例。乙腈比例降低到 5% 时,基线波动较大,不易实现基线稳定。有机相比例 10% 时,吡啶的出峰时间在 4 min,出峰时间和峰型较理想。最终选定的梯度洗脱条件:0 min ~ 5 min,10% 乙腈;5 min ~ 9 min,70% 乙腈;9 min ~ 13 min,10% 乙腈。

#### 2.1.3 标准样品色谱图

气相色谱法的色谱峰拖尾明显,是因为吡啶极性较强,在中等极性 DB-624 色谱柱中保留较弱,

容易发生拖尾。若改用极性较强的色谱柱,可以改善拖尾现象,见图 1。

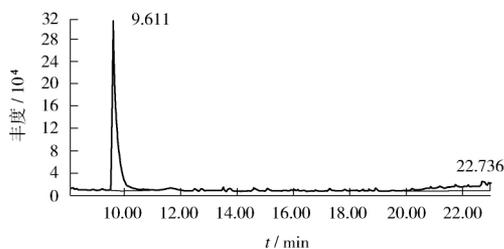


图 1 气相色谱质谱法吡啶标准样品

Fig. 1 Chromatogram of pyridine by GC/MS

液相色谱法得到标准样品的色谱峰型对称,高质量浓度(>4 mg/L)样品时有前伸峰,见图 2。

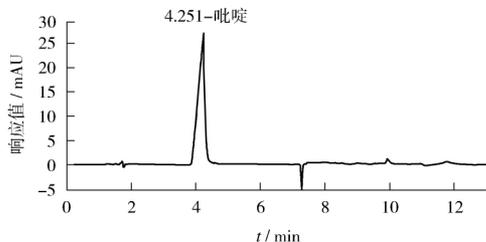


图 2 液相色谱法吡啶标准样品(254 nm)

Fig. 2 Chromatogram of pyridine by HPLC (254 nm)

表 1 高效液相色谱法测定吡啶的校准曲线

Table 1 Calibration curve of pyridine by HPLC

$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.05	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00	4.00	10.0	mAU
194 nm	4.28	6.82	13.31	24.27	57.96	113.8	230.5	561.8	mAU
254 nm	2.24	4.03	8.49	17.64	43.22	84.44	168.8	400.8	

### 2.3 方法检出限、准确度和精密度

#### 2.3.1 吹扫捕集/气相色谱质谱法

配制质量浓度为 0.025 mg/L 标准样品,按照 1.2.1 的条件平行测定 7 次,测得吹扫捕集/气相色谱质谱法的方法检出限为 0.008 mg/L,定量限为 0.032 mg/L。

以吹扫捕集/气相色谱质谱法工作曲线的最高质量浓度 4.00 mg/L 为基准,配制 0.040 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 水样测得方法的加标回收率为 81.6% ~ 101%,相对标准偏差为 0.9% ~ 5.9%。

#### 2.3.2 高效液相色谱法

配制质量浓度为 0.050 mg/L 标准样品,按照 1.2.2 的条件平行测定 7 次,计算方法检出限。液

### 2.2 校准曲线

#### 2.2.1 吹扫捕集/气相色谱质谱测定吡啶的工作曲线

配制质量浓度分别为 0.05 mg/L ~ 4.00 mg/L 标准溶液,按照 1.2.1 的条件测定。以峰高和标准溶液浓度绘制工作曲线,得回归方程:  $y = 395.19x - 5.403$  线性相关系数  $r = 0.9995$ 。

#### 2.2.2 高效液相色谱法测定吡啶的校准曲线

配制质量浓度分别为 0.05 mg/L ~ 10.0 mg/L 标准溶液。按照 1.2.2 的条件测定。依次进样标准溶液系列,得到校准曲线。

检测波长为 194 nm 时  $y = 56.16x + 1.76$   $r = 0.9999$  响应因子为  $63.71 \text{ mAU}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ ; 检测波长为 254 nm 时  $y = 40.20x + 1.79$   $r = 0.9998$ , 响应因子为  $42.407 \text{ mAU}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ 。数据表明两个检测波长均有较好线性。

吡啶在 194 nm 处灵敏度高于 254 nm。但在实际样品分析中,194 nm 容易受到基体干扰,且流动相在 194 nm 的背景吸收较大,会引起基线波动,在实际检测中应用受到限制,见表 1。

相色谱法在 194 nm 检测波长的检出限为 0.022 mg/L,定量限为 0.088 mg/L,在 254 nm 检测波长的检出限为 0.009 mg/L,定量限为 0.036 mg/L。254 nm 处因流动相背景吸收较低,基线波动较小,基线噪声小,检出限较 194 nm 处更低。

以液相色谱法校准曲线的最高质量浓度 10.0 mg/L 为基准,用标准溶液配制 0.050 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、4.00 mg/L、10.0 mg/L 的样品。测得 194 nm 检测波长方法的加标回收率为 99.4% ~ 102%,相对标准偏差为 0.6% ~ 13.7%,254 nm 检测波长方法的加标回收率为 82.0% ~ 104%,相对标准偏差为 0.04% ~ 2.4%,其中 254 nm 波长因灵敏度较差,在检测低质量浓度样

品(0.050 mg/L 样品的加标回收率仅 17.9% 相对标准偏差 35.9%) 时准确度和精密度都无法满足测定要求,见表 2。

表 2 高效液相色谱法和吹扫捕集/气相色谱质谱法测定吡啶的方法检出限、准确度和精密度

Table 2 MDL Accuracy and precision of HPLC and P/T-GC/MS for pyridine

方法名称	方法检出限 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	样品 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标回 收率/%	相对标准 偏差/%
HPLC 194 nm	0.022	0.050	99.4	13.7
		>1.0	100~102	0.6~0.7
254 nm	0.009	0.20	82.0	2.4
		>1.0	99.3~104	0.04~0.3
P/T-GC/MS	0.008	0.040	81.6	4.6
		>1.0	100~101	0.9~5.9

液相色谱法和气相色谱质谱法的检出限在同一水平。测定高质量浓度样品( $>0.1 \text{ mg/L}$ ) 时,两种方法的准确度和精密度均符合测定要求,液相色谱法的精密度略高。测定低质量浓度( $<0.05 \text{ mg/L}$ ) 样品时,吹扫捕集/气相色谱质谱法准确度和精密度符合要求,液相色谱法在 194 nm 处灵敏度满足要求,但检出限较差,在 254 nm 处则准确度和精密度较差,不能满足测定要求。

### 3 结论

吹扫捕集/气相质谱法和高效液相色谱法的定量限分别为 0.032 mg/L 和 0.036 mg/L (254 nm), 均能满足《地表水环境质量标准》(GB 3838 - 2002) 的分析要求。

吹扫捕集/气相色谱质谱法灵敏度、准确度和

精密度好,尤其对低质量浓度样品( $<0.05 \text{ mg/L}$ )。在未知样品分析时,气相色谱质谱法可根据质谱图进行定性分析,避免了假阳性,具很大优势。但吹扫捕集/气相色谱法每个样品分析时间约 40 min,不适合样品数量大的分析任务。此外,受到除水问题的影响,吹扫捕集/气相色谱法分析吡啶时,仪器维护成本增加。

高效液相色谱法灵敏度、准确度和精密度能满足分析要求,样品用量少,仅约 1 mL ~ 2 mL,不需要复杂预处理可直接进样,样品分析时间短,较适合样品基质稳定,数量大的分析任务。但在实际样品分析时,高效液相色谱法容易受复杂基质干扰,样品基质未知时应用受到限制。若能找到合适的预处理方法,将微量的吡啶从水中富集浓缩后,再经液相色谱分析将是比较理想的选择。

### [参考文献]

- [1] 韩长绵,朱艳,孙静. 毛细管柱顶空气相色谱法测定水中酮、醇、腈和吡啶污染物研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版) 2002, 36(4): 469-471.
- [2] 缪建洋,李丽. 顶空气相色谱法测定地表水中吡啶[J]. 环境保护科学 2004, 30(6): 45-46.
- [3] 李海燕. 顶空-毛细管气相色谱法同步测定水中吡啶丙酮腈[J]. 中国环境监测 2011, 27(2): 56-58.
- [4] 钟明,孙成,李想. 固相微萃取气相色谱法测定水样中的苯胺、吡啶[J]. 环境污染与防治 2006, 28(3): 233-235.
- [5] 陈小辉,黄剑明,徐廷国,等. 顶空进样-大口径毛细柱-NPD 气相色谱法测定水中吡啶[J]. 工业水处理 2006, 26(1): 61-62.
- [6] 秦宏兵,王逸虹. 直接进水样气相色谱法测定饮用水源水中吡啶[J]. 化学分析计量 2008, 17(2): 40-41.
- [7] 周志洪,区晖,吴清柱. 高效液相色谱法测定饮用水源水中吡啶[J]. 光谱实验室 2009, 26(6): 1513-1515.

### · 简讯 ·

## 森林砍伐肆虐 非洲渐失气候适应能力

森林专家表示,整个非洲地区的森林砍伐行为正在加剧,这不仅给野生动植物带来了杀身之祸,也削弱了非洲大陆生态系统抵御气候变化的能力,特别是威胁了粮食安全。

据环境新闻服务网报道,非洲野生动物基金会主席海伦·基科伊(Helen Gichohi) 在上周德班气候大会“森林日”(12月4日)上发言说“非洲的森林砍伐率正在加速。”“逐渐消失的森林、过度放牧的牧场、为躲避干旱灾难而由草原和湿地向作物农业的转变……都削弱了生态系统的适应能力。”她说。

国际林业研究中心总干事弗朗西斯·西摩(Frances Seymour)说“迫切需要对非洲的森林进行维护,因为它们不仅可以减缓气候变化,还是阻止荒漠化的最后一道屏障,能够巩固可持续农业生产,并支持数千万农村贫困人口的生计。”

南非农业、林业和渔业部长蒂娜·乔马特-彼得森(Tina Joemat-Pettersson)则警告德班气候大会的与会代表“气候变化的威胁会破坏非洲和其他发展中国家的许多发展目标,特别是在水、能源、卫生、农业和林业等领域。”

摘自 www.jshb.gov.cn 2011-12-15