

吴悦, 赖永忠, 陆国永, 等. 顶空/气相色谱-质谱法同时测定印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 781–792. doi: 10.15898/j.ykcs.202303280041.

WU Yue, LAI Yongzhong, LU Guoyong, et al. Simultaneous Determination of Pyridine, Aniline and Nitrobenzene in Printing and Dyeing Wastewater by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 781–792. doi: 10.15898/j.ykcs.202303280041.

顶空/气相色谱-质谱法同时测定印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯

吴悦¹, 赖永忠^{2,3,4*}, 陆国永⁴, 林晓昇⁴, 梁树生⁴, 许文帅⁴

- (1. 汕头职业技术学院建设生态学院, 广东 汕头 515041;
2. 汕头大学海洋生物研究所, 广东 汕头 515063;
3. 汕头大学广东省海洋生物技术重点实验室, 广东 汕头 515063;
4. 广东省汕头生态环境监测中心站, 广东 汕头 515041)

摘要: 吡啶、苯胺和硝基苯是重要的化工原料, 因其低沸点、易挥发和极性特征, 极易进入环境水体, 并造成污染。基体复杂的印染废水含吡啶、苯胺和硝基苯等多种致癌的含氮有机污染物, 排入外环境的印染废水将通过食物链影响人类健康, 建立印染废水中三种化合物同时检测的方法对于保障工业外排水水质安全至关重要。本文通过优化顶空条件等方法参数, 建立了同时检测印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯的顶空/气相色谱-质谱法(HS/GC-MS)。取 10.0mL 样品至预加有 4.0g 碳酸钠的 20mL 顶空瓶内, 再加入总体积为 50 μ L 甲醇, 在 80 $^{\circ}$ C 顶空进样器中平衡 60min, 最后采用 GC-MS 检测和外标法定量。结果表明, 吡啶(苯胺)和硝基苯的线性范围分别介于 1.00~30.0 μ g/L 和 0.50~15.0 μ g/L, 相关系数均大于 0.992, 检出限为 0.15~0.93 μ g/L; 对实验室空白和纺织产业园区污水处理厂排放的印染废水进行加标回收检测, 平均回收率分别为 73.6%~105.8% 和 67.2%~89.9%, 相对标准偏差(RSD)分别为 5.9%~14.2%($n=8$)和 2.2%~11.5%($n=6$)。采用本方法检测纺织产业园区印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯的浓度分别为 1.10~1.13 μ g/L、1.71~5.36 μ g/L 和未检出~0.19 μ g/L。该方法提出了有利于提高方法灵敏度的措施, 例如加入适量的甲醇和碳酸钠, 以及提高样品平衡温度, 为印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯的同时监控提供技术支持。

关键词: 顶空/气相色谱-质谱法; 吡啶; 苯胺; 硝基苯; 印染废水

要点:

- (1) 碳酸钠的加入同时起到增加样品盐度和碱性的效果, 对于强极性的吡啶、苯胺和硝基苯, 因其电离常数较大, 盐度和碱性升高均有助于提高方法灵敏度。
- (2) 加入适量甲醇, 可提高目标物的析出效果和方法灵敏度; 而过量甲醇可导致色谱柱过载及影响目标物的色谱峰峰型。
- (3) 最佳顶空条件为 10.0mL 水样中加入 4.0g 碳酸钠和 50 μ L 甲醇, 平衡温度和时间分别为 80 $^{\circ}$ C 和 60min。
- (4) 顶空/气相色谱-质谱法对实现印染废水中多种有机污染物的同时监控和保护环境具有重要现实意义。

中图分类号: X832; O657.63

文献标识码: A

收稿日期: 2023-03-28; 修回日期: 2023-06-02; 接受日期: 2023-06-16

基金项目: 广东省高职院校高水平专业群建设项目(GSPZYQ2021004); 广东省职业技术教育学会第四届理事会 2023—2024 年度科研规划课题(202212G237); 2023 年广东省科技创新战略专项项目(STKJ2023026, STKJ2023027)

第一作者: 吴悦, 硕士, 讲师, 研究方向为给水净化技术与水污染控制。E-mail: 5.yue@163.com。

通信作者: 赖永忠, 博士, 高级工程师, 研究方向为环境科学和海洋生物学。E-mail: yzhlai@163.com。

苯胺是染料工业中最重要的中间体,在橡胶、塑料等行业均有应用^[1];吡啶和硝基苯则常用于染料等化工产品生产^[2-4]。吡啶、苯胺和硝基苯具有高水溶性、毒性和难降解等特点^[3-7],被世界卫生组织国际癌症研究机构列入2A类或2B类致癌物清单。现有研究表明,环境水体中存在吡啶检出(0.175~1.62mg/L^[8-9]),制药厂外排废水中吡啶浓度高达75.05mg/L^[10],苯胺、染料生产等化工废水和印染工业废水中检出苯胺(0.19~0.671mg/L)和(或)硝基苯(0.72~0.87μg/L)^[11-14]。含有机污染物的废水和污水排放,使地表水和地下水受到苯胺和硝基苯污染的威胁^[15-16]。开展同时检测水体,尤其是含有苯胺等具有致癌毒性的含氮有机污染物的印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯方法的研究,对保障工业外排水质安全来说十分必要。

吡啶、苯胺和硝基苯具有较强的极性和较低的沸点(115~212℃),根据其沸点大小可划分至挥发性有机物范畴。检测苯胺和硝基苯样品的标准方法是采用直接进样法、液液萃取法和固相萃取法等样品前处理方法,对应行业标准为《水质 硝基苯类化合物的测定 液液萃取/固相萃取-气相色谱法》(HJ 648—2013)、《水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 716—2014)、《水质 苯胺类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 822—2017)和《水质 17种苯胺类化合物的测定 液相色谱-三重四级杆质谱法》(HJ 1048—2019)。直接进样法往往适用于干净水体;液液萃取法和固相萃取法涉及不少有机试剂的大量使用,在对分析人员健康存在损害的同时,对环境造成了二次污染。而吹脱捕集法^[17]、顶空法^[18]和顶空固相微萃取法^[19-20]等样品前处理方法均可用于液体样品中挥发性有机物检测。吹脱捕集法和固相微萃取法存在吸附和解吸附环节,用于极性挥发性有机物检测时易出现明显拖尾的色谱峰;顶空固相微萃取法同时需要昂贵、易损坏的微萃取柱耗材。水质中吡啶的行业标准检测方法采用了顶空法——《水质 吡啶的测定 顶空/气相色谱法》(HJ 1072—2019),该方法更为简便快捷,现有不少文献采用顶空法检测水质中吡啶^[8,10,21-26]、苯胺^[13,27]和硝基苯^[28-30]。

可见,顶空法用于吡啶、苯胺和硝基苯的同时检测,具有可行性,相关检测方法的开发,有利于提高检测机构效率。顶空法用于极性有机物检测,需要配合降低样品中目标物溶解浓度的措施(例如调节样品pH值、添加无机盐和有机试剂,以及提高样品

平衡温度等),以提高方法灵敏度。本文开发了同时检测印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯的顶空/气相色谱-质谱法(HS/GC-MS),优化了样品前处理参数,包括样品中碳酸钠和甲醇的加入量,以及样品加热平衡温度和平衡时间等。吡啶、苯胺和硝基苯同时检测方法的开发,在实际样品分析中测定结果准确可靠、实用性较强,有助于提高检测效率。研究成果对于实现印染废水中3种有机污染物的同时监控和保护环境具有重要现实意义,同时可为标准检测方法的制修订提供参考。

1 实验部分

1.1 实验仪器

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, ISQ7000型,美国 ThermoFisher Scientific 公司),静态顶空仪(TriPlus 500型,美国 ThermoFisher Scientific 公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

吡啶标准储备溶液:浓度为4995mg/L,购自美国 AccuStandard 公司;苯胺标准储备溶液:浓度为5052mg/L,购自美国 AccuStandard 公司;硝基苯标准储备溶液:浓度为4996mg/L,购自美国 AccuStandard 公司。

甲醇:HPLC级,购自美国 J.T.Baker 公司。碳酸钠:AR级,购自广东光华科技股份有限公司。纯水:某品牌市售矿泉水。

硝基苯标准中间溶液:浓度为500mg/L,移取4996mg/L硝基苯标准储备溶液150μL至2mL棕色样品瓶中,再加入1350μL甲醇,盖紧后混匀。

混合标准使用液1的配制:吡啶、苯胺和硝基苯浓度分别为1000、1000和100mg/L,分别移取200.2、198.0和200.0μL的4995mg/L吡啶标准储备溶液、5052mg/L苯胺标准储备溶液和500mg/L硝基苯标准中间溶液至2mL棕色样品瓶中,再加入401.8μL甲醇,盖紧后混匀。混合标准使用液1用于样品中碳酸钠和甲醇添加量、样品平衡温度的顶空法参数优化试验,每10.0mL实验室空白中加入10.0μL混合标准使用液1。

混合标准中间液的配制:吡啶、苯胺和硝基苯浓度分别为1000、1000和500mg/L,分别移取200.2、198.0和100.1μL的4995mg/L吡啶标准储备溶液、5052mg/L苯胺标准储备溶液和4996mg/L硝基苯标准储备溶液至2mL棕色样品瓶中,再加入501.7μL甲醇,盖紧后混匀。

混合标准使用液2的配制:吡啶、苯胺和硝基苯

浓度分别为 100、100 和 50.0mg/L, 移取 150 μ L 混合标准中间液至 2mL 棕色样品瓶中, 再加入 1350 μ L 甲醇, 盖紧后混匀。混合标准使用液 2 用于样品平衡时间的顶空法参数优化试验, 每 10.0mL 实验室空白中加入 10.0 μ L 混合标准使用液 2; 混合标准使用液 2 参照上述配制步骤稀释 10 倍后得到混合标准使用液 3。混合标准使用液 2 和混合标准使用液 3 用于校准曲线各浓度点的配制。

上述所有标准溶液存放于-10℃ 冰箱。

1.3 印染废水样品采集

印染废水采自广东汕头市潮阳区纺织印染环保综合处理中心和汕头市潮南区纺织产业园区污水处理厂排放印染废水(分别简称“潮阳厂印染废水”和“潮南厂印染废水”), 每个点位采集一瓶 1000mL 的印染废水样品, 不加固定剂。采集样品时, 应使样品在样品瓶中溢流且不留液上空间。样品在检测前, 于 4℃ 以下冷藏、密封、避光储存。样品检测时, 同批次测定 8 个纯水制备的实验室空白样品。

1.4 实验方法

在 20mL 螺口顶空瓶内加入 4.0g 碳酸钠和总体积为 50 μ L 的甲醇, 再添加 10.0mL 纯水或印染废水样品, 盖紧螺盖后放入样品架, 设置样品检测序列后即刻启动检测。

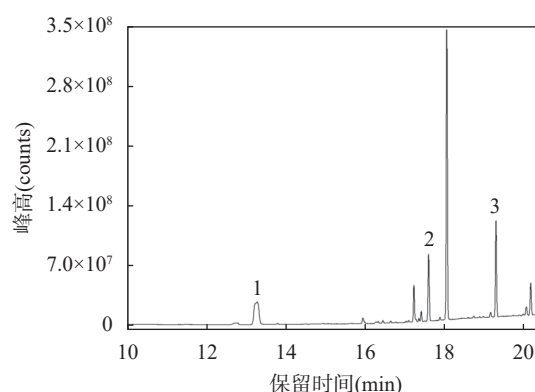
静态顶空条件: 平衡温度 80.0℃, 平衡时间 60min, 瓶压 200kPa, 瓶压力平衡时间 1.0min; 定量环和样品管路温度均为 105℃, 定量环压力 185kPa, 定量环平衡时间 1.0min, 进样时间 2.0min。

GC-MS 条件: 进样口温度 250℃; 载气为高纯氮气, 流量 1.00mL/min, 不分流进样; 色谱柱: 型号 TG-624, 规格 60m $\times$ 0.25mm $\times$ 1.40 μ m; 程序升温: 40℃ 保持 2min, 以 10℃/min 的速率升至 120℃, 再以 15℃/min 的速率升至 240℃, 保留 7min; MS 接口温度 280℃, 离子源温度 300℃。

吡啶、苯胺和硝基苯的色谱图见图 1。吡啶保留时间为 13.27min, 定量离子 m/z 79, 定性离子 m/z 52; 苯胺保留时间为 17.60min, 定量离子 m/z 93, 定性离子 m/z 66 和 m/z 65; 硝基苯保留时间为 19.29min, 定量离子 m/z 77, 定性离子 m/z 65 和 m/z 123。

1.5 测试数据质量控制

由于印染废水的基体较为复杂, 样品采集及保存时, 选用玻璃材质的样品瓶。优化实验中样品重复分析 3 次或 4 次, 印染废水及其加标样品的重复分析次数均为 6 次。以市售矿泉水作为配制实验室空白、校准曲线浓度梯度的纯水, 3 个批次实验室空



1—吡啶; 2—苯胺; 3—硝基苯。

1—pyridine; 2—aniline; 3—nitrobenzene.

图1 三种极性挥发性有机物的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of 3 kinds of polar volatile organic compounds.

白为 6~8 次重复, 经检验 3 个批次的实验室空白中并无目标化合物检出。

每批次样品, 需同批次检测实验室空白加标样品, 吡啶、苯胺和硝基苯的加标回收率分别控制在 85%~115%、80%~115% 和 70%~115% 范围内, 实际样品的加标回收率均控制在 60%~120% 范围内, 加标样品的 RSD 控制在 15% 以内。如果上述质量控制要求无法满足, 需对仪器进行检查(例如气路漏气和堵塞等)及维护(例如 GC-MS 仪器的进样口和离子源等)。

2 结果与讨论

2.1 顶空参数优化

顶空法主要利用待检测有机物的挥发性, 在特定的样品前处理方法条件下, 有机物在样品瓶内的气液两相间的浓度达到相对的动态平衡时, 采集气相空间的气体进行检测。因此, 影响有机物在样品瓶内气液两相间浓度平衡的样品前处理方法参数(例如样品物理性质、仪器参数)均可改变检测方法的灵敏度和精密度, 包括样品中盐类、有机试剂含量, 以及样品的平衡温度和平衡时间等。以下内容将通过比较试验, 筛选出合适的样品前处理方法参数。

2.1.1 碳酸钠用量

在水质有机物检测中适当添加盐类, 可提高待检测有机物在气液两相中的分配系数, 提高分析灵敏度。吴鹏等^[13] 比较了添加相同质量氢氧化钠、碳酸钠和氯化钠对苯胺灵敏度的影响, 发现添加氢氧化钠的效果最好, 分别是碳酸钠和氯化钠的 2.6 倍

和25倍。然而,氢氧化钠固体很容易吸潮,且一般为块状,在称取过程中不易准确称取。预实验同时发现,使用饱和氯化钠配制的20.0 $\mu\text{g/L}$ 实验室空白加标样品,当高浓度氢氧化钠溶液(20mol/L)的加入量在0.30~2.00mL范围内递增时,吡啶的仪器响应值呈线性递增,并未发现增加趋势变缓的迹象。可见,高浓度氢氧化钠溶液的添加量对吡啶的仪器响应值影响非常大,在实际样品检测时,还需加入不少于3g的氯化钠,严重影响20mL顶空瓶内样品总体积,本文作者不建议氢氧化钠溶液作为主要的辅助试剂用于调节水样的盐度和碱性。

其他文献指出适量增加氯化钠或碳酸钠等盐的加入量可提高吡啶^[10, 21-26]、苯胺^[27]和硝基苯^[20, 29-30]的仪器响应值。相比氯化钠,碳酸钠的加入同时起到增加样品碱性的效果,对于强极性的吡啶和苯胺,因其电离常数(吡啶:8.83,苯胺:9.38)较大,盐度和碱性升高均有助于提高检测方法的灵敏度^[13, 20-21, 23]。例如,碳酸钠的添加量在4.0g^[21]或5.0g^[23]以内不断增加时,有利于提高吡啶的方法灵敏度。采用顶空法作为样品前处理方法检测水体中苯胺和硝基苯的报道中,少有探讨碳酸钠在提高方法灵敏度方面的探讨。本节内容主要探讨添加碳酸钠对吡啶、苯胺和硝基苯的仪器响应值的综合影响。

当样品的平衡温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 、平衡时间为60min时,考察不同碳酸钠加入量(3.0~6.0g)对目标物仪器响应值的影响。结果表明,当碳酸钠添加量从3.0g升至4.0g时,吡啶、苯胺和硝基苯的仪器响应值几乎呈直线递增趋势;添加量超过4.0g后,吡啶的仪器响应值增速明显变缓,苯胺和硝基苯的仪器响应值几乎无变化(图2)。实验结果与检测吡啶时选用5.0g碳酸钠的文献报道结果^[23]接近,最终选择4.0g作为碳酸钠的添加质量。

2.1.2 平衡温度

一般情况下,样品的平衡温度在90 $^{\circ}\text{C}$ 及以下时,挥发性有机物的仪器响应值随平衡温度升高而升高,例如硝基苯^[29]和氯苯甲醚^[31]。部分研究发现高于80 $^{\circ}\text{C}$ 的平衡温度往往不利于进一步提高吡啶^[22, 24, 26]和苯胺^[13]的仪器响应值,也有90 $^{\circ}\text{C}$ 平衡温度下吡啶获得最大仪器响应值的报道^[25]。

当样品中碳酸钠添加量为4.0g,样品平衡时间为60min时,考察了平衡温度(40~90 $^{\circ}\text{C}$)对3种有机物仪器响应值的影响。结果发现,在60~80 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,3种有机物的仪器响应值均随平衡温度升高而

升高,进一步提高平衡温度并不利于提高灵敏度(图3),因此选择平衡温度为80 $^{\circ}\text{C}$,该结果与文献^[13, 22, 24]报道的基本一致。

2.1.3 甲醇用量

极性有机溶剂(例如甲醇)的加入,可在一定程度上起到降低待检测有机物在水体中浓度的作用,但过多的甲醇并不利于增加方法的灵敏度^[32]。当10.0mL样品中加入4.0g碳酸钠,样品的平衡温度为80.0 $^{\circ}\text{C}$ 、平衡时间为60min时,观察了10.0mL样品中加入总体积分别为20.0、50.0、100、150、200和300 μL 甲醇后,吡啶、苯胺和硝基苯仪器响应值的变化情况。由图4可见,当甲醇总体积从20.0 μL 增加至50.0 μL 时,3种目标物的仪器响应值均获得最高

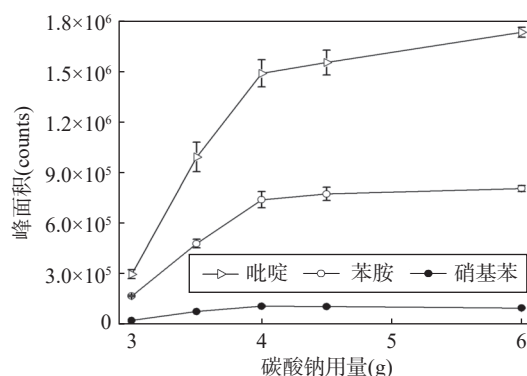


图2 不同碳酸钠含量下吡啶、苯胺和硝基苯的定量离子峰面积的变化

Fig. 2 Changes of peak areas of quantitative ions of pyridine, aniline and nitrobenzene under different Na_2CO_3 content.

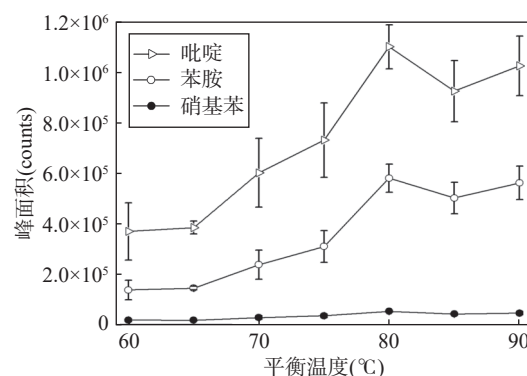


图3 平衡温度与吡啶、苯胺和硝基苯的定量离子峰面积的关系

Fig. 3 Relationship between peak areas of targets (pyridine, aniline and nitrobenzene) and different equilibrium temperatures.

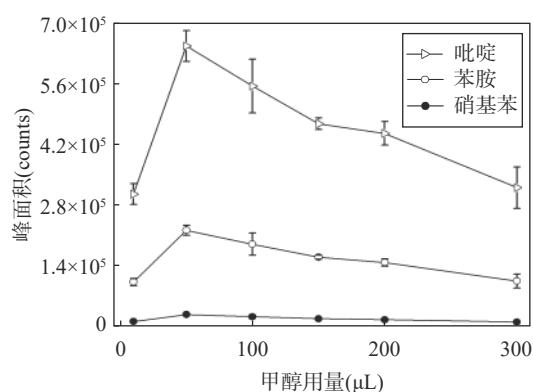


图4 不同甲醇含量下吡啶、苯胺和硝基苯的定量离子峰面积的变化

Fig. 4 Changes of peak areas of quantitative ions of pyridine, aniline and nitrobenzene under different methanol content.

值,随着甲醇加入量的进一步增加而呈下降趋势。过量的挥发性甲醇可明显地增加样品瓶内气相空间的压力,对气态目标物的浓度产生稀释作用,同时大量气态甲醇进入检测系统,导致色谱柱过载,使得目标物的峰型变差。因此,选择甲醇加入总体积为 50.0 μL。

2.1.4 平衡时间

适当增加平衡时间,有利于提高目标物的仪器响应值,但不同研究间的差别较大。例如苯胺的最佳平衡时间只需 15min^[27]或选择 20min^[13], 10~40min 的平衡时间变化对吡啶的仪器响应值无明显影响^[22,26],其他研究吡啶检测的平衡时间大部分选择 20~40min^[8,10,21,23-26]。

当样品中加入 4.0g 碳酸钠、平衡温度为 80℃ 时,本研究考察了平衡时间(30~120min)对 3 种有机物仪器响应值的影响。由图 5 可见,3 种有机物均呈现出仪器响应值先增后降的趋势,最大值均在 60min 出现,因此选择 60min 作为平衡时间。

2.2 方法线性范围

移取适量的混合标准使用液于 2~7 个预加有 4.0g 碳酸钠、10.0mL 纯水的顶空瓶内,制备吡啶和苯胺的标准溶液系列分别为 0.00、1.00、2.00、5.00、10.0、20.0 和 30.0 μg/L,硝基苯的标准溶液系列分别为 0.00、0.50、1.00、2.50、5.00、10.0 和 15.0 μg/L,补充适量甲醇至甲醇总体积为 50 μL。采用外标法定量,以定量离子的峰面积为纵坐标(y),目标物的质量浓度为横坐标(x),建立线性回归方程。当校准曲线非强制过原点时,吡啶、苯胺和硝基苯校准曲线的截距分别为 -234、-6189 和 -14524 (对应计算浓度分别为

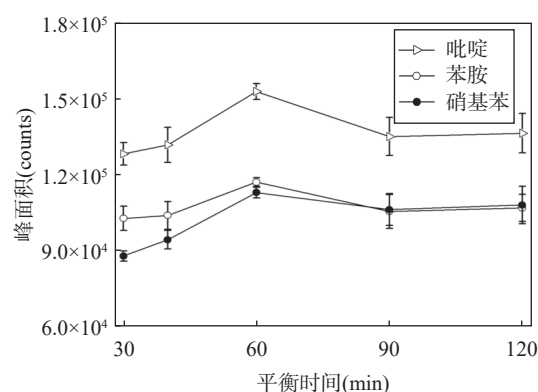


图5 平衡时间对吡啶、苯胺和硝基苯定量离子峰面积的影响

Fig. 5 Effect of equilibrium times on peak areas of pyridine, aniline and nitrobenzene.

0.02、0.57 和 0.56 μg/L),当校准曲线直接用于 3 种化合物定量时,低浓度样品的结果将偏高,尤其是苯胺和硝基苯。同时,统计 3 批次实验室空白结果发现;当校准曲线强制过原点时,测定实验室空白中苯胺和硝基苯的测定值与单点校正法结果非常接近,它们均极显著小于校准曲线非强制过原点的测定值;吡啶因非强制过原点的校准曲线截距不明显,定量结果与校准曲线强制过原点和单点校正法接近(表 1)。为提高方法在低浓度范围的准确度,校准曲线在线性拟合时,参考文献[33]设置强制过原点。在上述浓度范围内,吡啶、苯胺和硝基苯的质量浓度与定量离子峰面积的拟合曲线方程分别为 $y=14318x$ 、 $y=10484x$ 和 $y=24662x$,对应线性关系分别为 0.9984、0.9960 和 0.9922,线性范围分别为 1.00~30.0 μg/L、1.00~30.0 μg/L 和 0.50~15.0 μg/L,本研究建立的方法适用于上述线性范围内的样品检测。

2.3 方法检出限、准确度和精密度

在优化的顶空条件下,以纯水作为实验室空白样品,分别加入一定质量浓度的吡啶(2.00 μg/L)、苯胺(2.00 μg/L)和硝基苯(1.00 μg/L)进行测定,重复 10 次,结果见表 2。参考《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)中有关方法检出限和检测下限的测定方法,统计上述 10 个实验室空白加标样品的测定浓度,根据结果的标准偏差(SD)的 2.821 倍作为方法检出限(分别为 0.93、0.49 和 0.15 μg/L),以方法检出限的 4 倍作为检测下限,3 种化合物的检测下限分别为 3.72、1.96 和 0.60 μg/L。

由表 2 可知,3 种化合物的方法检出限和检测下限均远小于《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中对应的标准限值,吡啶的方法检出限远小于

表 1 校准曲线强制过原点对实验室空白结果的影响

Table 1 Effects of forced through origin of the calibration curves on the results of blank samples.

实验室 空白	吡啶(μg/L)			苯胺(μg/L)			硝基苯(μg/L)		
	非强制 过原点	强制 过原点	单点 校正	非强制 过原点	强制 过原点	单点 校正	非强制 过原点	强制 过原点	单点 校正
第一次试验 (n=6)	0.64 ^a	0.63 ^b	0.51	0.68 ^{aa}	0.11	0.14	—	—	—
第二次试验 (n=8)	0.82	0.80	0.65	0.66 ^{aa}	0.09 ^b	0.11	0.60 ^{aa}	0.05 ^{bb}	0.08
第三次试验 (n=8)	0.83 ^a	0.81 ^b	0.67	0.83 ^{aa}	0.26 ^{bb}	0.32	0.56 ^{aa}	0.01	0.01

注：“—”表示无硝基苯的定量离子峰；a 表示非强制过原点校准曲线的测定值与单点校正法(吡啶、苯胺和硝基苯的校正浓度分别为 1.00、1.00 和 0.50μg/L，以下同)结果间存在显著性差异($P<0.05$)，aa 表示他们间存在极显著性差异($P<0.01$)；b 表示强制过原点校准曲线的测定值与单点校正法结果间存在显著性差异($P<0.05$)，bb 表示它们之间存在极显著性差异($P<0.01$)；cc 表示非强制过原点校准曲线的测定值与强制过原点校准曲线测定值间存在极显著性差异($P<0.01$)。

表 2 优化后方法特性指标(n=10)

Table 2 The corresponding characteristic indexes of optimized methods (n=10).

化合物	配制浓度 (μg/L)	测定值 (μg/L)	标准偏差	检出限 (μg/L)	检测下限 (μg/L)	污染物排放限值 (μg/L)	标准限值 ^d (μg/L)
吡啶	2.00	3.06	0.329	0.93	3.72	100 ^a , 2000 ^b	200
苯胺	2.00	2.38	0.171	0.49	1.96	500 ^{a, b} 1000 ^c	100
硝基苯	1.00	1.08	0.050	0.15	0.60	2000 ^b	17

注：苯胺、硝基苯的污染物排放限值分别为苯胺类化合物和硝基苯类化合物的综合排放限值；a 污染物排放限值来自《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523—2008)；b 表示污染物排放限值来自《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)；c 表示污染物排放限值来自《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012)；d 表示标准限值来自《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)，其中苯胺和硝基苯的标准限值分别只针对苯胺和硝基苯。

《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB 21523—2008)和《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015)中污染物排放限值,可见本研究所建立的新方法可用于水源水和工业废水中吡啶、苯胺和硝基苯的同时检测。

取纯水作为实验室空白样品,添加 3 个浓度水平的吡啶、苯胺和硝基苯后进行检测,每个浓度水平 8 个重复。如表 3 可知,当实验室空白样品中分别添加低中高 3 个浓度水平的目标物时,吡啶、苯胺和硝基苯的平均回收率分别介于 94.2%~105.5%、83.2%~105.8% 和 73.6%~99.7%,对应的 RSD 分别介于 8.2%~14.2%、8.8%~12.8% 和 5.9%~13.0%,说明对于纯水基体的样品,该方法具有良好的精密度和准确度。

采集潮阳厂印染废水和潮南厂印染废水,对其中吡啶、苯胺和硝基苯含量进行检测,同时对上述样品进行加标回收率检测,结果见表 4 和表 5。2 个印染废水样品中添加 5.00、10.00 和 20.00μg/L 等 3 个水平的吡啶和苯胺时,回收率均值分别介于 73.2%~86.7% 和 71.1%~87.5%,加标样品结果的

RSD 分别介于 3.7%~11.5% 和 2.8%~9.9%;硝基苯的添加浓度分别为 2.50、5.00 和 10.00μg/L,回收率均值和 RSD 分别介于 67.2%~89.9% 和 2.2%~9.5%。上述数据说明本研究建立的同时检测吡啶、苯胺和硝基苯的方法,用于检测印染废水时,仍具有良好的准确度和精密度。

2.4 实际样品分析

采集潮阳厂印染废水和潮南厂印染废水,对其所含吡啶、苯胺和硝基苯排放浓度进行定量分析。同批次实验室空白测得吡啶、苯胺和硝基苯的浓度均小于对应的方法检出限(分别为 0.93、0.49 和 0.15μg/L),实际样品相关结果见表 4 和表 5。从表 4 和表 5 可知,潮阳厂印染废水和潮南厂印染废水中吡啶均有轻微检出(1.10~1.13μg/L),后者同时检出硝基苯(0.19μg/L);苯胺的浓度分别是方法检出限的 10.9 倍和 3.5 倍,低于文献报道的印染废水结果(320μg/L^[13])。由上述结果可知,汕头市 2 个纺织印染园区的污水处理厂排放印染废水中存在吡啶、苯胺或硝基苯检出,说明园区内企业的生产工艺和(或)污水处理厂印染废水处理流程中存在 3 种化合

表 3 实验室空白中 3 个水平下的加标样品准确度、精密度结果 (n=8)

Table 3 Accuracy and precision results of blank samples spiked with three levels (n=8).

化合物	配制浓度 (μg/L)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
吡啶	5.00	4.71	94.2	14.2
	10.00	9.48	94.8	11.6
	20.00	21.09	105.5	8.2
苯胺	5.00	4.16	83.2	12.8
	10.00	8.94	89.4	11.5
	20.00	21.15	105.8	8.8
硝基苯	2.50	1.84	73.6	13.0
	5.00	4.19	83.8	10.6
	10.00	9.97	99.7	5.9

表 4 汕头市潮阳区纺织印染环保综合处理中心污水处理厂排放印染废水中 3 个水平下的加标回收率 (n=6)

Table 4 Recoveries and RSDs of the three organic compounds at three levels in printing and dyeing wastewater from the wastewater treatment plant of the Textile Printing and Dyeing Environmental Protection Comprehensive Treatment Center in Chaoyang District, Shantou City (n=6).

化合物	本底浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
吡啶	1.13	5.00	5.33	84.0	11.5
		10.00	8.71	75.8	6.3
		20.00	18.10	84.9	5.5
苯胺	5.36	5.00	9.73	87.4	9.9
		10.00	12.47	71.1	6.9
		20.00	22.32	84.8	4.2
硝基苯	ND	2.50	1.98	76.4	7.3
		5.00	3.67	72.0	3.8
		10.00	8.62	85.5	6.3

注: “ND”表示结果小于方法检出限。

表 5 汕头市潮南区纺织产业园区污水处理厂排放印染废水中 3 个水平下的加标回收率 (n=6)

Table 5 Recoveries and RSDs of the three organic compounds at three levels in printing and dyeing wastewater from Sewage Treatment Plant of the Textile Industrial Park, Chaonan District, Shantou City (n=6).

化合物	本底浓度 (μg/L)	加标浓度 (μg/L)	测定值 (μg/L)	回收率 (%)	RSD (%)
吡啶	1.10	5.00	4.76	73.2	3.8
		10.00	9.24	81.4	10.9
		20.00	18.43	86.7	3.7
苯胺	1.71	5.00	5.40	73.8	2.8
		10.00	9.53	78.2	9.5
		20.00	19.21	87.5	5.1
硝基苯	0.19	2.50	1.87	67.2	2.5
		5.00	3.97	75.6	9.5
		10.00	9.18	89.9	2.2

物污染。本研究建立的新方法可应用于印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯的持续监控,有必要一提的是,3 种化合物在污水处理厂处理工艺中的消减、迁移规律将是接下来的研究方向。

2.5 本方法与文献报道方法比较

与只能检测吡啶、苯胺和硝基苯其中一种有机物的文献报道方法^[8, 13, 21, 23, 27]比较,采用 HS/GC-MS 法同时检测水质中吡啶、苯胺和硝基苯,提高了检测效率。与文献报道的气相色谱法(配氢火焰离子化检测器,GC-FID)^[8, 13, 21-22, 24, 29]或气相色谱法(配电子捕获检测器,GC-ECD)^[28]相比,本文开发的检测方法在降低假阳性干扰方面具有优势。同时,本研究测得方法检出限优于吡啶标准检测方法 HJ 1072—2019(30μg/L)和文献(2~20μg/L)^[8, 13, 21-22, 24-25, 27-30],高于吡啶检测文献报道值(0.2μg/L^[23]);高于苯胺(HJ 822—2017 和 HJ 1048—2019)和硝基苯(HJ 648—2013 和 HJ 716—2014)的标准检测方法,但避免了使用二氯甲烷(2A 类致癌物)、甲苯(3 类致癌物)、正己烷、丙酮等高毒有机试剂,以及固相萃取柱和净化柱等贵重耗材(表 6),且样品体积远小于上述标准检测方法(HJ 1048—2019 的直接进样法除外)。本研究建立的方法更有利于减轻操作人员工作强度,以及降低操作人员的伤害和环境的二次污染。

3 结论

采用顶空/气相色谱-质谱法检测印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯,探讨了加入碳酸钠和甲醇对提高方法灵敏度的作用机理,优化了样品的平衡温度和平衡时间等顶空方法参数。本文方法具有良好的精密度和准确度,方法检出限小于大部分采用顶空法的文献报道,同时,样品前处理过程简单、省时和可全自动化,避免了使用大量的二氯甲烷、甲苯、正己烷、丙酮等有毒有害试剂,且节省固相萃取柱、净化柱等贵重耗材的消耗。

本文方法可对印染废水中吡啶、苯胺和硝基苯的排放浓度进行同时监控,为吡啶、苯胺和硝基苯在印染废水处理过程的迁移规律研究提供技术支撑。由于化工原料品类众多,在使用过程中可能产生其他苯胺类和硝基苯类有机污染物,该方法还可以深入扩展,用于检测更多种类物质,后期将开展本方法在多种苯胺类和硝基苯类化合物检测应用方面的研究,为印染废水中有机污染物检测提供可行方法。

表 6 本研究与文献报道和标准检测方法的比较

Table 6 Comparison of this study with literature reports and standards.

化合物	样品前处理			分析检测方法		参考文献或 标准检测方法
	样品体积 (mL)	前处理方法 及主要过程	主要辅助试剂 及添加量	方法名称	方法检出限 ($\mu\text{g/L}$)	
吡啶	10.0	顶空	碳酸钠(4.0g)	GC-MS	0.93	本研究
	10.0	顶空	氯化钠(4g)	GC-FID	4.4	[24]
	10.0	顶空	氯化钠(2g)	GC-FID	16	[22]
	10.0	顶空	氯化钠(3g)	GC-FID	20	[25-26]
	10.0	顶空	氯化钠(3g)	GC-FID	26	[10]
	10.0	顶空	氯化钠(4g)	GC-FID	30	[8]
	10.0	顶空	碳酸钠(4.0g)	GC-FID	20	[21]
	10.0	顶空	碳酸钠(5.0g)	GC-MS	0.2	[23]
	10.0	顶空	氯化钠(3g)	GC-FID	30	HJ 1072—2019
苯胺	10.0	顶空	碳酸钠(4.0g)	GC-MS	0.49	本研究
	10.0	顶空	氢氧化钠(5g)	GC-FID	2	[13]
	20.0	顶空	氯化钠(10g)	GC-MS	5.80	[27]
	1000	液液萃取	二氯甲烷(145mL)+ 正己烷(134mL)+ 异丙醇(2.5mL)+ 氯化钠(30g)	GC-MS	0.057	HJ 822—2017
	0.010	微孔滤膜过滤, 直接进样	无	LC-TQMS	0.2	HJ 1048—2019
	100	固相萃取	乙酸(5mL)	LC-TQMS	0.02	HJ 1048—2019
硝基苯	10.0	顶空	碳酸钠(4.0g)	GC-MS	0.15	本研究
	40.0	顶空	无	GC-ECD	<2.5	[28]
	10.0	顶空	氯化钠(4.0g)	GC-FID	10	[29]
	10.0	顶空	氯化钠(4g)	GC-MS	7.6	[30]
	200	液液萃取	甲苯(40mL)	GC-ECD	0.17	HJ 648—2013
	1000	固相萃取	正己烷(7.5mL)+ 丙酮(2.5mL)	GC-ECD	0.032	HJ 648—2013
	1000	液液萃取	二氯甲烷(89mL)+ 正己烷(18mL)	GC-MS	0.04	HJ 716—2014
	1000	固相萃取	二氯甲烷(15mL)	GC-MS	0.04	HJ 716—2014

注：GC-FID 表示配氢火焰离子化检测器的气相色谱法；GC-ECD 表示配电子捕获检测器的气相色谱法；LC-TQMS 表示液相色谱-三重四极杆质谱法。

Simultaneous Determination of Pyridine, Aniline and Nitrobenzene in Printing and Dyeing Wastewater by Headspace Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WU Yue¹, LAI Yongzhong^{2,3,4*}, LU Guoyong⁴, LIN Xiaosheng⁴, LIANG Shusheng⁴, XU Wenshuai⁴

(1. Department of Ecological Construction, Shantou Polytechnic, Shantou 515041, China;

2. Institute of Marine Science, Shantou University, Shantou 515063, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Marine Biotechnology, Shantou University, Shantou 515063, China;

4. Shantou Ecological and Environment Monitoring Center Station of Guangdong Province, Shantou 515041, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The addition of sodium carbonate had the effect of increasing the salinity and alkalinity of the sample. For strongly polar pyridine, aniline, and nitrobenzene, due to their high ionization constants, the increase of salinity and alkalinity is helpful to improve the sensitivity of the method.
- (2) Adding an appropriate amount of methanol improved the precipitation effect of the targets and the sensitivity of the method. Excessive methanol caused column overload and affected the peaks of the targets.
- (3) The optimal headspace conditions were adding 4.0g of Na₂CO₃ and total volume of 50μL methanol to 10.0mL of water sample, and the equilibrium temperature and time were 80℃ and 60min, respectively.
- (4) The headspace gas chromatography-mass spectrometry method has significant practical significance in achieving simultaneous monitoring and environmental protection of multiple organic pollutants in printing and dyeing wastewater.

ABSTRACT

BACKGROUND: Pyridine, aniline, and nitrobenzene are important chemical raw materials with low boiling point and strong polarity. They are highly susceptible to enter environmental water and cause pollution. Printing and dyeing wastewater with a complex matrix contains various carcinogenic nitrogen-containing organic pollutants, such as pyridine, aniline, and nitrobenzene. Printing and dyeing wastewater discharging into the environment is harmful to human health through the food chain. The simultaneous detection method of pyridine, aniline, and nitrobenzene in environmental water is necessary.

OBJECTIVES: To establish an analytical method based on headspace gas chromatography-mass spectrometry for the simultaneous determination of pyridine, aniline, and nitrobenzene in water.

METHODS: The contents of pyridine, aniline, and nitrobenzene in the effluents from the wastewater treatment plants in the textile industry parks were detected and quantified by the external standard method with headspace gas chromatography-mass spectrometry method. Finally, the experiment conditions were optimized.

RESULTS: The results showed that the linear ranges of pyridine and aniline were between 1.00μg/L and 30.0μg/L, and nitrobenzene was in the mass concentration range of 0.50-15.0μg/L, with the correlation coefficient above 0.992. The limits of detection were 0.15-0.93μg/L. The concentrations of pyridine, aniline and nitrobenzene in the

effluents of the wastewater treatment plant in the textile industry parks were detected from 1.10 μ g/L to 1.13 μ g/L, from 1.71 μ g/L to 5.36 μ g/L and from ND to 0.19 μ g/L, respectively. The average recoveries of samples from laboratory blanks and wastewater treatment plant effluents at three levels of addition were 73.6% to 105.8% and 67.2% to 89.9%, respectively, with relative standard deviations of 5.9% to 14.2% ($n=8$) and 2.2% to 11.5% ($n=6$). The process and conditions of headspace are summarized as follows: 10.0mL of sample was placed into a 20mL headspace bottle containing 4.0g Na_2CO_3 , and then 50 μ L methanol was added; the equilibration time of the headspace sampler was 60 min, and the equilibrium temperature was 80 $^{\circ}\text{C}$.

CONCLUSIONS: Some measures are conducive to improving the sensitivity of the method, such as addition of methanol and sodium carbonate, and increasing the sample equilibrium temperature, in order to reduce the dissolved concentrations of the targets in the water and improve the precipitation effect of the targets. This method improves the detection efficiency, and is of significance for the simultaneous monitoring of pyridine, aniline, and nitrobenzene in printing and dyeing wastewater.

KEY WORDS: headspace gas chromatography-mass spectrometry; pyridine; aniline; nitrobenzene; printing and dyeing wastewater

参考文献

- [1] 冯越, 陈丽丽, 张童, 等. 苯胺的健康效应研究进展[J]. 中华预防医学杂志, 2020, 54(2): 213–218.
Feng Y, Chen L L, Zhang T, et al. Research progress on health effects of aniline[J]. Chinese Journal of Preventive Medicine, 2020, 54(2): 213–218.
- [2] 张琪, 刘玉香. 吡啶废水新型微生物法处理研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 17–22.
Zhang Q, Liu Y X. Research progress in the treatment of pyridine wastewater by novel microorganism method[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 17–22.
- [3] Yin W, Wu J, Li P, et al. Experimental study of zero-valent iron induced nitrobenzene reduction in groundwater: The effects of pH, iron dosage, oxygen and common dissolved anions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184(3): 198–204.
- [4] Wei T, Hong M, Liu L. Study on the removal effect and influencing factors of nitrobenzene reduction by iron carbonate precipitates[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(27): 27112–27121.
- [5] 王鹏莺, 苏冰琴, 彭娅娅, 等. 过一硫酸盐直接氧化降解吡啶的反应条件和机制[J]. 中国给水排水, 2022, 38(13): 64–70.
Wang P Y, Su B Q, Peng Y Y, et al. Reaction conditions and mechanism of peroxymonosulfate for direct oxidative degradation of pyridine[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(13): 64–70.
- [6] 苏冰琴, 温宇涛, 林昱廷, 等. 改性活性炭纤维活化过硫酸盐深度处理焦化废水及降解吡啶[J]. 中国环境科学, 2023, 43(2): 576–591.
Su B Q, Wen Y T, Lin Y T, et al. Advanced treatment of coking wastewater and degradation of pyridine using modified activated carbon fiber activating peroxymonosulfate[J]. China Environmental Science, 2023, 43(2): 576–591.
- [7] 冯尚华, 蒋波, 张建平, 等. 含苯胺废水处理技术进展[J]. 工业水处理, 2023, 43(6): 32–44.
Feng S H, Jiang B, Zhang J P, et al. Progress in treatment of benzenamine wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(6): 32–44.
- [8] 钱玉亭, 颜慧, 陆野. 顶空-毛细管柱气相色谱法测定水中吡啶[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(9): 125–126, 155.
Qian Y T, Yan H, Lu Y. Determination of pyridine in water by headspace-capillary GC-FID[J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(9): 125–126, 155.
- [9] 唐访良, 张明, 徐建芬. 直接进样-气相色谱法测定废水中5种含氮化合物[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(5): 526–529.
Tang F L, Zhang M, Xu J F. GC determination of 5 nitrogenous compounds in wastewater with direct injection[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(5): 526–529.
- [10] 李海燕. 顶空-毛细管气相色谱法同步测定水中吡啶丙

- 酮乙腈[J]. *中国环境监测*, 2011, 27(2): 56–58.
- Li H Y. Headspace-capillary gas chromatography determination of pyridine[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(2): 56–58.
- [11] 李少飞, 孙延康. 高效液相色谱法直接测定废水中苯胺含量[J]. *能源环境保护*, 2017, 31(2): 63–64, 22.
- Li S F, Sun Y K. Direct determination of aniline in wastewater by HPLC[J]. *Energy Environmental Protection*, 2017, 31(2): 63–64, 22.
- [12] 李瑞琴. 高压液相色谱法测定废水中的苯胺和硝基苯胺[J]. *环境科学研究*, 1998, 11(6): 34–36.
- Li R Q. Determination of aniline and nitroanilines in wastewater by HPLC[J]. *Research of Environmental Sciences*, 1998, 11(6): 34–36.
- [13] 吴鹏, 缪建军, 於香湘. 顶空气相色谱法测定水中苯胺[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(6): 99–101.
- Wu P, Miao J J, Yu X X. Determination of aniline in water with head-space gas-chromatography[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(6): 99–101.
- [14] 黄毅, 饶竹, 刘艳, 等. 超高效液相色谱法直接快速测定环境水样中硝基苯和苯胺[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(4): 666–671.
- Huang Y, Rao Z, Liu Y, et al. Direct and rapid determination of nitrobenzene and aniline in environmental water by ultra performance liquid chromatography[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(4): 666–671.
- [15] 韩方岸, 陈钧, 兆兆峰, 等. 中国沿海三省主要饮用水源有机物监测[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(1): 60–65.
- Han F A, Chen J, Jiang Z F, et al. Monitoring the organic compounds of main source of drinking water in three coastal province of China[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2012, 28(1): 60–65.
- [16] 宋权威, 赵兴达, 吴百春, 等. 高效液相色谱法测定炼化场地5种特征污染物[J]. *环境科学与技术*, 2020, 43(S2): 138–141.
- Song Q W, Zhao X D, Wu B C, et al. Determination of five characteristic pollutants at the refinery by high performance liquid chromatography[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 43(S2): 138–141.
- [17] 万伟, 袁蕙, 马苏甜, 等. 吹扫捕集/气相色谱-质谱法测定石油炼制工艺废催化剂浸出液中挥发性有机物[J]. *环境化学*, 2022, 41(11): 3695–3704.
- Wan W, Yuan H, Ma S T, et al. Determination of volatile organic compounds in waste catalyst leaching liquor in petroleum refining process using P&T-GC-MS method[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(11): 3695–3704.
- [18] 刘玉龙, 邵志国, 张晓飞, 等. 顶空气相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱法测定复杂基体水样中挥发性有机物[J]. *分析化学*, 2023, 51(4): 589–599.
- Liu Y L, Shao Z G, Zhang X F, et al. Determination of volatile organic compounds in complex matrix waters by headspace-gas chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(4): 589–599.
- [19] Tabbal S, El Aroussi B, Bouchard M, et al. A new headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the simultaneous quantification of 21 microbial volatile organic compounds in urine and blood[J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 133901.
- [20] 陆国永, 吴悦, 赖永忠. 顶空固相微萃取法同时分析源水中5种极性挥发性有机物[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(12): 123–129.
- Lu G Y, Wu Y, Lai Y Z. Simultaneous detection of 5 kinds of polar volatile organics in drinking source water with head space-solid phase microextraction[J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(12): 123–129.
- [21] 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.
- Miu J Y, Li L. Determination of pyridine in surface water by head-space gas chromatography[J]. *Environmental Protection Science*, 2004, 30(6): 45–46.
- [22] 李江, 陈华, 苏慕珂. 影响顶空-气相色谱法测定水中吡啶准确度的关键因素探讨[J]. *环境监测管理与技术*, 2016, 28(2): 69–71.
- Li J, Chen H, Su M K. Discussion on accuracy in determination of pyridine in water by headspace gas chromatography[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2016, 28(2): 69–71.
- [23] 王钊, 徐晓宇, 陈任翔, 等. 顶空气相色谱-质谱联用测定饮用水中吡啶[J]. *分析实验室*, 2016, 35(12): 1386–1388.
- Wang Z, Xu X Y, Chen R X, et al. Determination of pyridine in drinking water by headspace gas chromatography with mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2016, 35(12): 1386–1388.
- [24] 郑锦辉, 李津津. 顶空气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 34(3): 85–88.

- Zheng J H, Li J J. Determination of acetaldehyde, acrolein, acrylonitrile and pyridine in water with headspace gas chromatography[J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2016, 34(3): 85–88.
- [25] 罗毅, 姜建彪, 常青. 顶空-气相色谱法与吹扫捕集-气质联用法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈、吡啶的方法比较[J]. *河北工业科技*, 2017, 34(3): 208–213.
- Luo Y, Jiang J B, Chang Q. Comparison of headspace-GC with purge and trap-GC/MS methods in determination of acetaldehyde, acrolein, acrylonitrile and pyridine[J]. *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, 2017, 34(3): 208–213.
- [26] 普学伟, 艾德平, 杨春涛, 等. 顶空-气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛、丙烯腈和吡啶[J]. *干旱环境监测*, 2023, 37(1): 1–4, 44.
- Pu X W, Ai D P, Yang C T, et al. Determination of acetaldehyde, acrolein, acrylonitrile and pyridine in water by headspace-gas chromatography[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 2023, 37(1): 1–4, 44.
- [27] 吕天峰, 王超, 滕恩江, 等. 便携式GC-MS快速测定水中苯胺[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(6): 34–36.
- Lyu T F, Wang C, Teng E J, et al. Fast determination of aniline in water by the portable GC-MS[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2013, 25(6): 34–36.
- [28] 韩长绵. 填充柱(ECD)-顶空气相色谱法测定水和废水中硝基苯、硝基甲苯和硝基氯苯[J]. *环境科学与技术*, 1996, 19(2): 18–22.
- Han C M. Determination of nitrobenzene, nitrotoluene, and nitrochlorobenzene in water and wastewater by packed column (ECD) headspace gas chromatography[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 19(2): 18–22.
- [29] 张丰, 刘晓颖, 麦永乐. 顶空-气相色谱法测定水中苯系物和硝基苯类化合物[J]. *供水技术*, 2015, 9(6): 49–53.
- Zhang F, Liu X Y, Mai Y L. Determination of benzenes and nitrobenzenes in water by headspace gas chromatography[J]. *Water Technology*, 2015, 9(6): 49–53.
- [30] 占美君, 赖永忠. 静态顶空-气相色谱/质谱法同时检测环境水体中59种挥发性有机物[J]. *分析测试技术与仪器*, 2016, 22(4): 250–260.
- Zhan M J, Lai Y Z. Simultaneous determination of 59 volatile organic compounds in environmental water using headspace sampling method coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2016, 22(4): 250–260.
- [31] 熊茂富, 任敏, 杜伊, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法同时测定湖库水中12种氯苯甲醚的条件优化[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 724–733.
- Xiong M F, Ren M, Du Y, et al. Simultaneous determination of 12 chloroanisoles in lake reservoir waters by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 724–733.
- [32] 赖永忠. 顶空进样-固相微萃取测定饮用水源水中吡啶[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(5): 596–600.
- Lai Y Z. Determination of pyridine in drinking source water by head space sampling-solid phase microextraction[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(5): 596–600.
- [33] 吴悦, 赖永忠, 陆国永, 等. 对水体中挥发性有机物分析的空白污染源及解决措施的探讨[J]. *冶金分析*, 2023, 43(2): 14–22.
- Wu Y, Lai Y Z, Lu G Y, et al. Discussion on the sources and countermeasures of blank pollution in determination of volatile organic compounds in water samples[J]. *Metallurgical Analysis*, 2023, 43(2): 14–22.