



中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX -XXXX

代替 GB/T 11890-1989

水质 苯系物的测定 气相色谱法

Water quality—Determination of benzene

and its analogies—Gas chromatographic method

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局 发布
环 境 保 护 部

目 次

前言.....	II
1 适用范围.....	1
2 术语和定义.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	2
5 仪器和设备.....	3
6 干扰及消除.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算.....	6
10 准确度和精密度.....	6
附录 A(规范性附录)试验用水的提纯方法.....	8
附录 B(规范性附录)二硫化碳的提纯方法.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水质中苯系物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、地下水、工业废水及生活污水中苯系物的气相色谱测定法。

本标准首次发布于1989年，本次为第一次修订。本次修订的主要内容：

- 将分析用填充柱改为毛细管柱。
- 改进了样品的制备方法。
- 增加了结果计算公式。
- 增加了试验用水的提纯方法。

自本标准实施之日起，《水质 苯系物的测定 气相色谱法》（GB/T 11890-1989）废止。

本标准为指导性标准。

本标准的附录A和附录B为规范性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国船舶重工集团公司第七一八研究所。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 苯系物的测定 气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了地表水、地下水、工业废水及生活污水中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯等 8 种苯系物的气相色谱测定法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水及生活污水中苯系物的测定。

采用顶空气相色谱法，若取 15ml 水样测定，最低检出浓度为 0.003mg/L，测定范围为 0.005mg/L~0.1mg/L；采用溶剂萃取-气相色谱法，若取 200ml 水样处理后测定，则最低检出浓度为 0.006mg/L，测定范围为 0.05mg/L~12mg/L。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1 苯系物 (Benzene and its analogies)

指单环芳烃，即分子式中只含有一个苯环的芳烃。本标准中苯系物包括苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯等 8 种物质。

2.2 顶空气相色谱法 (Head space gas chromatography, HSGC)

用气相色谱法分析在密闭系统中与液体(或固体)样品处于热力学平衡状态的气相组分，是间接测定样品中挥发性组分的一种方法。

2.3 溶剂萃取-气相色谱法 (Method using extraction and gas chromatography)

使用有机溶剂对样品进行萃取，使待测组分从水相转移至有机相，分离出有机相进行气相色谱分析的一种方法。

3 方法原理

本标准采用顶空气相色谱法和溶剂萃取-气相色谱法测定水质中苯系物。

采用顶空气相色谱法，被测水样置于密封的顶空瓶中，在一定的温度下经一定时间的平衡，水中的苯系物逸至上部空间，并在气液两相中达到动态平衡，此时，苯系物在气相中的浓度与它在液相中的初始浓度成正比。取顶空瓶中气相空气注入带有氢火焰离子检测器的气相色谱仪中进行测定。通过对气相中苯系物浓度的测定，可计算出水样中苯系物的含量。

采用溶剂萃取-气相色谱法，水中苯系物经二硫化碳萃取后，硫酸-磷酸混合酸除去醇、酯、醚等干扰物质，用气相色谱氢火焰检测器测定，以保留时间定性，峰面积外标法定量。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为符合 4.1 要求的蒸馏水。

4.1 蒸馏水：在色谱上不应有苯系物各组分检出。如检出应做提纯处理，见附录 A。

4.2 氮气：纯度为 **99.99%**。

4.3 氢气：纯度大于 **99.99%**。

4.4 无油压缩空气：经 5A 分子筛净化。

4.5 苯系物：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯均采用色谱纯标准试剂。

4.6 甲醇中苯系物标准贮备溶液（1.00mg/ml）：宜采用国家有证标准物质/标准样品。也可准确称量苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯色谱纯试剂溶于甲醇（优级纯）配制。

4.7 气相色谱用标准工作溶液：根据检测器的灵敏度及线性要求，取适量甲醇中苯系物标准贮备溶液（4.6）用蒸馏水（4.1）配制几种浓度的苯系物混合标准溶液。

4.8 氯化钠（**NaCl**）：优级纯，经 550℃烘烤 2h 以去除吸附的有机物。

4.9 二硫化碳（**CS₂**）：在色谱上不应有苯系物各组分检出。如检出应做提纯处理，见附录 B。

4.10 无水硫酸钠（**Na₂SO₄**）：经 300℃烘烤 2h 后置于干燥器中备用。

4.11 混合酸：硫酸：磷酸 2+1

5 仪器和设备

5.1 磨口玻璃瓶

5.2 电热恒温水浴：控温精度±1℃。

5.3 顶空分析瓶：体积为40ml，带聚四氟乙烯（PTFE）密封硅橡胶垫和塑料螺旋帽密封，使用前在120℃烘烤2h，冷却后PTFE垫保存在干净的玻璃瓶中。

5.4 气相色谱仪：具有氢火焰离子化检测器（FID）。

5.5 色谱柱：聚乙二醇石英毛细管柱（30m×0.32mm×10μm）。

5.6 微量注射器（气密性注射器）：100μl、1μl。

5.7 分液漏斗：250ml。

5.8 具塞试管：5ml。

5.9 振荡器

6 干扰及消除

采用顶空气相色谱法分析苯系物未发现干扰物存在（对复杂样品如有可疑，可采用双柱加以验证）。

采用溶剂萃取-气相色谱法，醇、酯和醚等物质对测试有干扰，可用硫酸-磷酸混合酸（4.11）除去。

7 样品

7.1 采集与保存

7.1.1 水样采集

用磨口玻璃瓶（5.1）采集水样，先用水样将容器涮洗 1~2 次（取自来水时先放水 1min），然后将瓶子水平的浸入水面使水样缓缓盛入，无紊乱的充满。样品应充满容器，不留空间，并加盖密封。采用顶空气相色谱法分析苯系物时，可直接将处理过的顶空分析瓶（5.3）带到现场采集水样。

7.1.2 水样保存

采集水样后应尽快分析。如果样品需要保存 2 天以上，应使其保留在采样瓶内，且保存在 4℃ 的暗处。采用顶空气相色谱法应在 7 天内分析完；采用溶剂萃取法应在 7 天内处理完毕，14 天内分析完。

7.2 空白样品：采用与水样采集相同的容器，用试验用水充满，其他步骤同水样的采集和保存方法。

7.3 样品的制备

7.3.1 顶空气相色谱法样品的制备

准确吸取 15ml 水样于顶空分析瓶中（若直接用顶空分析瓶采样，于待测样品的顶空瓶中准确吸出 25ml 水样，使待测水样体积为 15ml），加入 4g 氯化钠（4.8），立即用垫和帽密封顶空瓶，轻轻摇匀，待氯化钠溶解后放入水浴温度为 60℃ 水浴中平衡 30min。抽取顶空部分的气样用作色谱分析试料。

7.3.2 溶剂萃取-气相色谱法样品的制备

7.3.2.1 清洁的水样：取 200 ml 水样于 250 ml 分液漏斗中，加盐酸调 pH 呈酸性，加入 3g~4g 氯化钠，溶解后加 5.0 ml 二硫化碳（4.9），立即盖上盖，振摇 3min，中间不时放气，静止分层，弃去水相。萃取液经无水硫酸钠（4.10）脱水后，转入 5ml 具塞试管中，供色谱分析。

7.3.2.2 污染较重的水样：浑浊水样可离心后取上清液，按 8.3.2.1 萃取后，弃去水相，于萃取液中加入 0.5ml~0.6ml 混合酸（4.11），开始缓缓振摇，然后激烈振摇 1min（注意放气），静置分层，弃去酸层，反复萃取至酸层无色，用硫酸钠（200mg/ml）和纯水洗萃取液至中性。萃取液经无水硫酸钠（4.10）脱水后，转入 5ml 具塞试管中，供色谱分析。

8 分析步骤

8.1 仪器条件

8.1.1 汽化室温度：230℃。

8.1.2 柱箱温度：初始温度40℃，保持5min，以5℃/min的速度升温至80℃，保持3min。

8.1.4 检测室温度：250℃。

8.1.5 气体流量：载气2.0ml/min；分流比4:1；辅助气40ml/min。

8.2 标准曲线

8.2.1 定量方法：外标法。

8.2.2 标准样品

8.2.2.1 标准样品的制备

a. 顶空气相色谱法：分别称取 4.0g 氯化钠于 10 个顶空分析瓶（5.3）中，加入苯系物混合标准工作溶液（4.7）0mg/L、0.005mg/L、0.01mg/L、0.03mg/L、

0.05mg/L、0.1mg/L 浓度系列各 15ml，按样品的制备（7.3.1）所述的程序进行操作，从最低浓度开始依次对苯系物混合标准工作溶液进行气相色谱分析，制作标准曲线。

b. 溶剂萃取-气相色谱分析方法：取苯系物的色谱纯标准试剂（4.5）用蒸馏水（4.1）配成 0mg/L、1mg/L、2mg/L、4mg/L、8mg/L、12mg/L 浓度系列，按溶剂萃取-气相色谱法清洁水样样品制备步骤（7.3.2.1）操作，从最低浓度开始依次对苯系物混合标准工作溶液进行气相色谱分析，制作标准曲线。

8.3 试验

8.3.1 样品分析：水样按样品的制备（7.3）处理后，用微量注射器进样分析。顶空气相色谱法一次进样量为100 μ l，溶剂萃取-气相色谱法一次进样量为1 μ l。标准色谱图见图1。

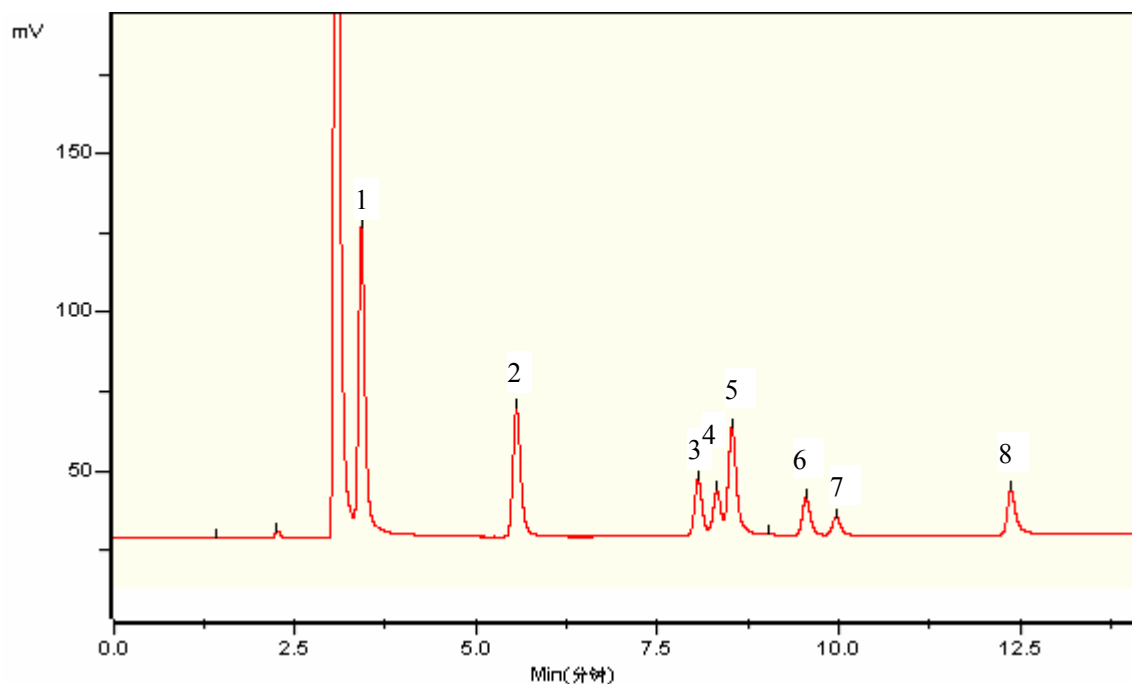


图1 苯系物标准色谱图

1-苯；2-甲苯；3-乙苯；4-对二甲苯；5-间二甲苯；6-邻二甲苯；7-异丙苯；8-苯乙烯

9 结果计算

水样中苯系物的含量按公式（1）计算，结果以 mg/L 表示。

$$\rho_i = \frac{(A_i - b)}{a} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- ρ_i —— 水样中检测组分 i 的质量浓度，mg/L；
- A_i —— 检测组分 i 的测量值，如峰高或峰面积；
- a —— 检测组分 i 的校正方程的斜率；
- b —— 校正方程纵坐标的截距，如峰高或峰面积。

10 精密度和准确度

10.1 精密度：见表 1。

表1 精密度数据表（8个实验室）

组分	顶空气相色谱法相对标准偏差（%）			溶剂萃取气相色谱法相对标准偏差（%）		
	0.1 c ⁽¹⁾	0.5c	0.9c	0.1 c ⁽¹⁾	0.5c	0.9c
苯	8.5	4.9	4.1	4.3	4.1	6.6
甲苯	9.3	6.2	5.2	5.1	5.1	7.9
乙苯	8.9	5.6	6.2	5.0	4.3	9.9
对二甲苯	9.4	5.8	6.4	5.9	7.9	7.4
间二甲苯	11.9	5.9	6.0	8.2	4.5	6.5
邻二甲苯	10.6	6.6	5.9	8.1	4.9	4.6
异丙苯	11.8	7.5	6.7	10.5	6.1	6.7
苯乙烯	10.1	6.7	5.2	6.8	6.6	3.5

注：(1)c 为方法的测定上限浓度。顶空气相色谱法 c=0.1mg/L，溶剂萃取-气相色谱法 c=12mg/L。

10.2 准确度：见表 2。

表2 准确度数据表（8个实验室）

组分	加标回收率（%）	
	顶空气相色谱法	溶剂萃取气相色谱法
苯	83.0	88.5
甲苯	89.5	88.6
乙苯	95.5	95.4
对二甲苯	94.2	96.4
间二甲苯	92.4	94.7
邻二甲苯	90.7	92.9

异丙苯	101.7	87.4
苯乙烯	95.8	100.4

附录 A
(规范性附录)
试验用水的提纯方法

将水加入锥形瓶，加热到 60℃左右，向水中通氮气一个小时，流量约为 180mL/min，然后在持续通气状态下冷却到室温，盖紧瓶子保存在暗处。

如果必要，在临使用前再通入氮气。

监测处理前后的水质，如果仍能测到污染物，则使用另一种气体进行纯化，或纯化所使用的气体。

附录 B

(规范性附录)

二硫化碳的提纯方法

将硫酸 ($\rho_{20}=1.84\text{g/ml}$) + 二硫化碳 + 硝酸 ($\rho_{20}=1.42\text{g/ml}$) = 25+100+25 的混合溶液, 置 250ml 分液漏斗中摇动, 不时放气, 静置分层, 弃去酸层, 用 10% 碱液中和残留在有机相中的酸, 水洗至中性, 弃水相, 有机相用全玻璃蒸馏器重蒸馏, 收集 $46^{\circ}\text{C}\sim 47^{\circ}\text{C}$ 的馏分, 在气相色谱上检测, 直至不出现干扰峰。
