

# 水质 苯系物的测定 气相色谱法

## 编制说明

(征求意见稿)

中国船舶重工集团公司第七一八研究所

2008 年4 月

## 一、任务来源

2006年6月国家环境保护总局发布了《关于下达2006 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2006]371 号），下达了修订《水质 苯系物的测定 气相色谱法》的项目计划，由中国船舶重工集团公司第七一八研究所承担该标准的修订工作。

## 二、编制目的和意义

在环境监测领域中，习惯用“苯系物”一词代替单环芳烃。水环境中最常见的苯系物通常为苯的一元取代物和二元取代物，如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯等，它们的生产量和使用量占芳烃总量的 90%以上，广泛应用于染料、塑料、合成橡胶、合成树脂、合成纤维、合成药物及农药等行业中，是非常重要的一类化工原料。苯系物中苯为世界卫生组织公布的具有致癌、致畸、致突变作用的有害污染物，其他几种化合物对人体和水生物均有不同程度的毒性。在我国工业污染源调查的 17 个重点行业中，苯系物在 15 个行业中都作为产品或原料使用。1989 年中国水环境优先控制污染物中包括 6 种苯系物，美国 1977 年公布的水中 129 种优先控制污染物中苯系物占 3 种。

苯系物在自然环境中是不存在的，与其他烃如甲烷、萜类化合物、多环芳烃不同，苯系物如在自然界中发现，就是因人类活动而产生的。苯系物主要通过化工生产的废水和废气进入水环境和大气环境。由于苯系物微溶于水，降水可从大气中凝集挥发性苯系物，直接或间接地进入地表水中。因此，苯系物的测定可在一定程度上反映原水、废水与工业生产用水的水质污染状况。我国《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）和《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）均规定了苯系物浓度限值，确保苯系物浓

度不超过容许限值。苯系物的测定对于环境管理部门掌握区域河流污染、饮用水水质质量、保障区域人民用水安全以及调整区域宏观政策，具有重要的理论和科学依据。

目前我国现行的国家标准《水质 苯系物的测定 气相色谱法》（GB 11890-89）制订于 1989 年，受当时分析仪器条件及样品预处理方法水平的限制，现行标准在很大程度上已不能满足现代生活简便、快捷、安全、准确的要求。为提高我国分析工作者对水质中苯系物测定方法的正确运用，便于分析工作者的实际操作并保证检测结果的准确性，为环保管理部门提供准确的水质环境质量数据，需要对现行标准《水质 苯系物的测定 气相色谱法》（GB 11890-89）进行修订。

根据国家环境保护总局贯彻落实《国务院关于落实科学发展观加强环境保护决定》（国发〔2005〕39 号），推进环境执法和监督管理工作实现科学化、法制化和规范化，进一步健全环境保护法规，完善环境保护技术法规和标准体系，科学确定环境基准，努力使环境保护标准与环保目标相衔接，制修订国家环境标准。本次修订的环境标准《水质 苯系物的测定 气相色谱法》是《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》内容之一。

因此，研究修订水质中气相色谱法测定苯系物方法，对准确执行《污水综合排放标准》和《地表水环境质量标准》，保护环境、保障人民身体健康具有重要意义。

### **三、编制原则和依据**

#### **3.1 基本原则**

标准的修订原则是既参考国际上最新的标准、方法和技术，又考虑国

内现有监测机构的监测能力和实际情况，在我国现行标准《水质 苯系物的测定 气相色谱法》（GB 11890-89）的基础上进行改进和完善，确保修订后的标准方法更具有科学性、先进性、可行性和可操作性。

### 3.2 编制依据

经过文献检索和调研工作发现，目前国际标准化组织已经修订了水质中苯系物的标准分析方法。国内在生活饮用水监测领域也进行了全面修订，其中《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T 5750.8-2006）中苯系物的检验方法做了一些改进；国内众多实验室在实际分析检测工作中也发现现行水质中苯系物的标准分析方法中存在仪器设备落后、样品预处理过程繁琐等诸多弊端。本实验室在日常水质中苯系物的测定工作中，对于标准中的一些条款、样品预处理过程等方面也总结了一些实际的操作经验。通过调查大量的国际国内现有文献，在国际标准化组织已于1997年制订的《水质 苯及其部分衍生物的测定 顶空气相色谱法》（ISO 11423-1: 1997（E））和《水质 苯及其部分衍生物的测定 溶剂萃取—气相色谱法》（ISO 11423-2: 1997（E））以及国内已于2006年修订的《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T 5750.8-2006）中18.2和18.4章节标准分析方法资料的基础上，结合本实验室的实践经验，修订该标准。

标准修订的主要编制依据有：环境监测分析方法标准制订技术导则（HJ/T 168—2004）、《水质 词汇第一部分和第二部分》（GB/T 6816）、《水质 采样方案设计技术规定》（GB/T 12997）、《水质 采样技术指导》（GB/T 12998）、《水质 苯及其部分衍生物的测定 顶空气相色谱法》（ISO 11423-1: 1997（E））、《水质 苯及其部分衍生物的测定 溶剂萃取-气相色谱法》（ISO 11423-2: 1997（E））、《水质 苯系物的测定 气相色谱法》（GB 11890-89）、《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（GB/T

5750.8-2006) 等。

### 3.3 技术路线

现行标准《水质 苯系物的测定 气相色谱法》(GB 11890-89)的仪器条件落后,操作步骤繁琐复杂,难于掌握,给样品的准确测定带来困难,因此,有必要在样品处理、仪器条件、结果计算等方面制定明确的说明和规范要求。

#### (1) 改进样品预处理过程。

为得到更准确的色谱分析试料,需对样品预处理过程进一步改进,其中包括:预处理所用设备的更新、试剂用量的重新确定、处理过程的进一步简化、试验条件的选择、干扰的消除等各个方面,均应在标准中给出明确的规定或说明。

#### (2) 色谱条件的选择与优化

近年来,随着毛细管色谱柱及各种型号的高性能气相色谱仪的普及,用毛细管气相色谱法代替填充柱气相色谱法测定苯系物已成为发展趋势,毛细管气相色谱法测定苯系物的灵敏度、精密度、准确度等均优于填充柱气相色谱法,完全能替代填充柱气相色谱法测定苯系物。

#### (3) 增加结果计算公式,使之更科学、合理和准确。

现行标准的结果计算仅采用根据峰高在校准曲线上查找待测物浓度方式,为使计算结果更科学、合理和准确,改用线性校正方程核查标准曲线的线性质量。

## 四、国内外相关标准现状

国内水质中苯系物的测定标准是早在1989年制定的《水质 苯系物的测定 气相色谱法》(GB 11890-89)分析测定方法,在分析工作者长期的

实际工作和应用中，发现该方法操作步骤繁琐复杂、难于掌握，给样品的准确测定带来一定的难度。2006年，国内率先在生活饮用水监测领域对苯系物的测定方法进行了初步修订，在保留原填充柱气相色谱法的基础上增加了毛细管柱气相色谱法，详见《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》（[GB/T 5750.8-2006](#)）中第18~22章。

国外的相关标准是国际标准化组织于1997年制定的《水质 苯及其部分衍生物的测定 顶空气相色谱法》（ISO 11423-1: 1997（E））和《水质 苯及其部分衍生物的测定 溶剂萃取—气相色谱法》（ISO 11423-2: 1997（E））。该标准在样品采集和预处理及校准等章节给出了详尽的叙述，在分析步骤章节中对于气相色谱操作，为了确保每种化合物的单独辨认，要求至少使用两根不同极性的毛细管色谱柱，并在附录中给出了多种毛细管色谱柱的组合使用及其程序升温条件；在检测器的选择上给出了火焰离子化检测器、质谱和光离子化检测器等多种必要的选择，这是在国内一般实验室中无法同时满足的。因此，现行标准的修订应立足于国内实情，在现行标准《水质 苯系物的测定 气相色谱法》（[GB 11890-89](#)）的基础上结合本实验室在日常实践工作中针对水质中苯系物的测定积累的大量实际经验，在样品处理、仪器条件、结果计算等方面做进一步修订。

## 五、相关问题说明

### 5.1 概述

本标准采用顶空气相色谱法和溶剂萃取—气相色谱法，对工业废水及地表水水中的苯系物进行检测分析。标准介绍了具体的处理步骤、分析测定程序以及结果计算公式，对分析过程中每个可能对测定结果产生影响的因素规定了严格操作步骤，确保水质中苯系物测定结果的准确可靠。

## 5.2 关于标准内容的说明

### 5.2.1 关于试剂和溶液的配制

#### (1) 试剂的提纯方法

为了保证用于稀释和作为试剂空白的试验用水在色谱上没有苯系物各组分检出，增加了试验用水的提纯处理方法，在附录 A 中给出。

现行标准二硫化碳的提纯方法较为繁琐，修订标准参考 GB/T 5750.8-2006 中二硫化碳的提纯方法，在附录 B 中给出。

(2) 为了去除所用试剂中吸附的有机物，氯化钠宜使用优级纯，并经 550℃ 烘烤 2h，无水硫酸钠经 300℃ 烘烤 2h 后置于干燥器中备用。

#### (3) 苯系物标准溶液的制备

优先选用国家有证标准物质作为贮备溶液，临用前用水稀释为苯系物标准工作溶液系列。

### 5.2.3 关于试样的制备

#### 5.2.3.1 顶空气相色谱法试样的制备

(1) 使用顶空分析瓶替代注射器：现行标准使用注射器作为顶空容器，平衡温度一般在 30℃ 左右，否则温度增加则容器内压力增加，会改变顶空的体积。选用商品顶空瓶，带硅橡胶垫，密封性好，不受平衡温度的限制，可以保证顶空瓶中气液平衡的一致性。

(2) 省去康氏振荡机：现行标准采用注射器针筒固定在振荡器上在水浴中加热，这样有助于苯系物的挥发，使之尽快达到气液平衡。但实际操作中这个步骤较难实现。使用顶空瓶，并选择控温精度好的恒温水浴锅，可采用提高温度、延长时间来达到平衡。

(3) 省去空气-氮气的抽换过程：由于空气基本上不影响苯系物在顶空瓶中的气液平衡，也不影响在 FID 中的信号响应，因此可省去顶空瓶准备

时空气-氮气的抽换过程。

(4) 样品基质的选择和用量：对挥发性的苯系物来说，水样中加入盐时，由于盐析作用，减少了溶液中苯系物的浓度，使气相中苯系物的浓度增大，可提高分析的灵敏度，这对于低含量的样品分析时尤为重要。采用氯化钠为盐析剂，水样体积为 15ml 时，氯化钠用量为 4.0g 较为合适。

(5) 平衡温度和时间：在相平衡原理中，常数  $K$  是温度的函数，故温度是影响气液两相达到平衡的最大因素。显而易见，样品中组分的蒸汽分压随温度升高而增大，从而分析的灵敏度也随之提高。但是平衡温度不能太高，否则气相中水蒸气增多，给取样带来困难。另外，温度升高，容器内压力也随之升高，会造成橡胶垫漏气或爆裂，气相逸出，无法取样测定。一般使用 50 ~ 60℃ 平衡温度。

由于苯系物易挥发，在达到最佳吸收效率后随着平衡时间的增加有降低的趋势，选择 60℃，保持 30min 以上，平衡效果较好。

#### 5.2.3.2 溶剂萃取-气相色谱法试样制备

现行标准对水样直接进行萃取，修订后水样分为清洁水样和污染较重水样进行分别处理：清洁水样可按照现行标准萃取，为提高萃取效率，可加入少量盐析剂。浑浊水样拟离心后取上清液，萃取后，萃取液中加入硫酸+磷酸混合酸，反复萃取至酸层无色，以除去醇、酯和醚等干扰物质；萃取液洗至中性并经无水硫酸钠脱水后，转入 5ml 具塞试管中，供色谱分析。

#### 5.2.4 关于仪器条件

首先选用石英毛细管柱代替填充柱，要求所选择的色谱柱对苯系物有良好的分离效果，并能判明它们的流出顺序。目前市售的适用于苯系物分析用色谱柱较多，本方法选用聚乙二醇毛细管柱（30m×0.32mm×10μm）

可满足上述要求。用带氢火焰离子化检测器（FID）气相色谱仪，采用程序升温（初始温度40℃，保持4min，以5℃/min的速度升温至80℃，保持3min），进样器温度230℃，检测器温度250℃的条件下分流进样。当分流比为4:1，顶空气相色谱法一次进样量为100μl，溶剂萃取-气相色谱法一次进样量为1μl时，苯系物各组分完全分离，分离效果理想。

顶空气相色谱法中试样预处理过程选用商品顶空瓶代替注射器，密封性好，不受平衡温度的限制，可以保证顶空瓶中气液平衡的一致性。另外，用气密性注射器代替全玻璃注射器，避免了全玻璃注射器经常发生的漏气现象，提高了进样的稳定性和准确性。

#### 5.2.5 关于结果计算

我国现行 GB 11890-89中的结果计算仅采用绘制标准曲线，然后再根据被测组分色谱图的峰高或峰面积在工作曲线上查出相应的质量浓度。这种方式易出现人员估计误差，影响结果的准确度。为使计算结果更科学、合理和准确，用最小二乘法计算回归方程，应用回归方程进行计算。

#### 5.2.6 关于精密度和准确度

新标准与原标准的方法原理没有改变，所采用的检测器相同，经实验室内部验证，原标准中关于精密度和准确度的结论适用于新标准。实验室内精密度与准确度考察情况见表1和表2。

表1 实验室内精密度考察

| 组分   | 标准溶液浓度 | 顶空法<br>相对标准偏差 (%) | 标准溶液浓度 | 溶剂萃取法<br>相对标准偏差 (%) |
|------|--------|-------------------|--------|---------------------|
| 苯    | 0.05   | 4.6               | 4.39   | 4.2                 |
| 甲苯   | 0.05   | 6.0               | 4.34   | 6.0                 |
| 乙苯   | 0.05   | 5.8               | 4.34   | 5.5                 |
| 对二甲苯 | 0.05   | 5.4               | 4.30   | 7.2                 |
| 间二甲苯 | 0.05   | 5.2               | 4.32   | 5.3                 |
| 邻二甲苯 | 0.05   | 6.1               | 4.40   | 4.8                 |
| 异丙苯  | 0.05   | 7.2               | 4.29   | 6.5                 |
| 苯乙烯  | 0.05   | 6.3               | 4.53   | 6.2                 |

表2 实验室内准确度考察

| 组分   | 加标回收率 (%) |           |
|------|-----------|-----------|
|      | 顶空气相色谱法   | 溶剂萃取气相色谱法 |
| 苯    | 85.9      | 89.6      |
| 甲苯   | 91.3      | 90.2      |
| 乙苯   | 96.4      | 97.0      |
| 对二甲苯 | 95.0      | 95.3      |
| 间二甲苯 | 93.2      | 95.1      |
| 邻二甲苯 | 90.9      | 91.8      |
| 异丙苯  | 99.5      | 88.6      |
| 苯乙烯  | 96.5      | 99.7      |

## 六、与国外标准的对比

### 6.1 关于试样的制备

顶空气相色谱法试样的制备方法与国际标准基本相同,仅在平衡时间上由 1h 缩减为 30min。溶剂萃取-气相色谱法试样制备方法与国际标准有所不同,国际标准采用戊烷作为萃取剂,戊烷虽然毒性较小,但戊烷的沸点比二硫化碳更低,在常温下易蒸发损失,不易成功萃取,因此,修订标准仍然采用现行标准采用的二硫化碳为萃取剂,并分为清洁水样和污染较

重水样分别萃取，以消除醇、酯和醚等物质的干扰。

## 6.2 关于仪器条件

国际标准为了确保每种化合物的单独辨认，要求至少使用两根不同极性的毛细管色谱柱，并在附录中给出了多种毛细管色谱柱的组合使用及其程序升温条件；在检测器的选择上给出了火焰离子化检测器、质谱和光离子化检测器等多种必要的选择，这是在国内一般实验室中无法同时满足的。修订标准立足于国内实际情况，选用带氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，采用一根柱效高、对苯系物各组分分离效果好的弹性石英毛细管，并优选最佳色谱条件，力求保证在整体技术方面的先进性和具体实施上的可操作性。