

中华人民共和国国家标准

水源水中苯系物卫生检验标准方法 气相色谱法

GB 11937—89

Standard method for hygienic examination of benzenes
in drinking water sources — Gas chromatography

1 主题内容和适用范围

本标准规定了用气相色谱法测定水源水中的苯系物。

本标准适用于水源水中苯系物的测定。若取 100 mL 水样,本法最低检测浓度为 0.020 mg/L,最佳线性范围为 0.02~1.0 mg/L。

2 原理

水中苯系物经二硫化碳萃取后,如果含有醇、酯、醚等干扰物质,可再用硫酸-磷酸混合酸除去。最后用气相色谱仪氢火焰检测器测定。其出峰顺序为:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯。以相对保留时间定性,外标法或内标法(氯苯内标物)定量。

3 试剂

3.1 苯系物标准贮备溶液:准确称取苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯和苯乙烯各 20 mg,分别置于 10.0 mL 容量瓶中,用甲醇溶解并稀释至刻度。此溶液 1.0 mL 含 2.0 mg 苯系物。

3.2 苯系物混合标准使用液:分别吸取苯系物标准贮备溶液(3.1)于同一容量瓶中,用纯水稀释 100 倍,此溶液 1.0 mL 含 20 μ g 苯系物,用时现配。

3.3 二硫化碳:气相色谱法测定时不得检出苯系物,若市售试剂不合要求,可按下述方法纯化。

纯化方法:

将混合液〔浓硫酸:二硫化碳:浓硝酸=25:100:25(按体积比)〕置于梨形分液漏斗摇动并时时放气,静止分层,取二硫化碳层用气相色谱法测试是否会检出苯系物,如仍含有,则按上法再处理,直至检不出苯系物为止。

重蒸馏是使二硫化碳与高沸点的硝基苯系物分离,收集沸点为 47℃ 的蒸出液,至剩余 20~30 mL 时停止(蒸干易爆炸)。

3.4 甲醇(优级纯)。

3.5 无水硫酸钠,在 300℃ 灼烧 2 h 备用。

3.6 氯化钠(分析纯)。

3.7 混合酸:硫酸-磷酸 2+1。

3.8 盐酸溶液(0.1 mol/L):取 8.3 mL 浓盐酸用纯水稀释到 100 mL。

3.9 固定液:有机皂土;

邻苯二甲酸二壬酯(DNP,分析纯)。

3.10 载体:101 白色担体(60~80 目)。

4 仪器

4.1 气相色谱仪。

4.1.1 氢火焰离子化检测器。

4.1.2 固定相:3.5%有机皂土+2.5%DNP 固定液涂于 60~80 目 101 白色担体。

4.1.3 色谱柱:长 3 m,内径 2.5 mm 螺旋形不锈钢柱。

4.2 振荡器。

4.3 100 mL 分液漏斗。

4.4 5.0 mL 刻度具塞试管。

4.5 100 mL、10 mL 容量瓶。

4.6 双磨口玻璃瓶 5 mL、10 mL。

4.7 离心机。

4.8 微量注射器 10 μ L、5 μ L。

5 采样

将水样采集在具有磨口塞玻璃瓶中。

6 分析步骤

6.1 萃取与净化

6.1.1 洁净的水样取 100 mL 于 100 mL 分液漏斗中,加盐酸调节 pH 呈酸性,加 2~4 g 氯化钠,溶解后,加 5.0 mL 二硫化碳(3.3)于振荡器上振摆 3 min,静止分层,弃去水相,萃取液经无水硫酸钠(3.5)脱水后,供色谱分析。

6.1.2 污染较重的水样(如果水样混浊,可离心后取上清液,若含量超过 1.0 mg/L 可取适量水样稀释)按 6.1.1 萃取后,于萃取液中加入 0.5~0.6 mL 混合酸(3.7)开始缓缓振摇,然后剧烈振摇 1 min(注意放气),分层后弃去酸液。反复萃取至酸层无色为止。最后用 2%硫酸钠和蒸馏水洗萃取液至中性,并经过无水硫酸钠(3.5)脱水,供色谱仪分析。

6.2 色谱分析

6.2.1 色谱条件

6.2.1.1 检测器温度 160 $^{\circ}$ C。

6.2.1.2 气化室温度 250 $^{\circ}$ C。

6.2.1.3 柱温 70 $^{\circ}$ C。

6.2.1.4 载气流量:选择分辨率的要求为 $R_{1/2} > 1.0$ 。

6.2.1.5 氢气流量 70 mL/min。

6.2.1.6 空气流量 500 mL/min。

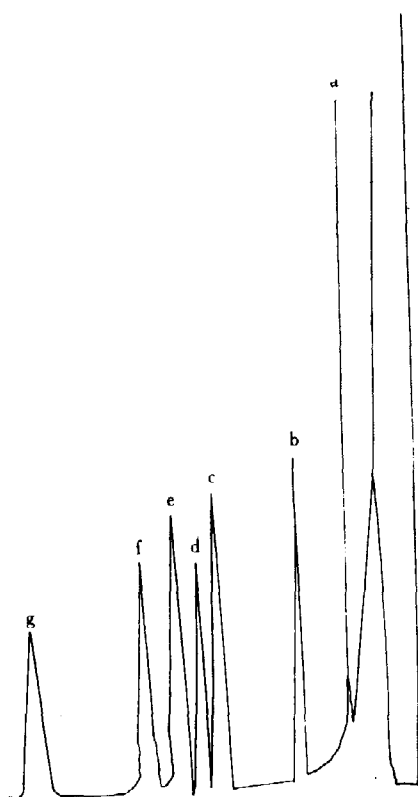
6.2.2 测定

取 1.0 μ L 或 4.0 μ L 萃取液进样后,记录色谱峰高或峰面积。

6.2.3 绘制标准曲线(或者内标校准曲线):在线性范围内,分别取苯系物混合标准溶液(氯苯内标物)0,0.1,0.5,1.5,2.0,4.0,5.0 mL(3.2)于 100 mL 分液漏斗中用蒸馏水稀释至 100 mL,然后按 6.1.1 或 6.1.2 步骤萃取。将上述不同浓度萃取溶液注入色谱仪,测得峰高或峰面积,根据内标物与苯系物的峰高或峰面积的比值为纵坐标,以苯系物组分浓度为横坐标,绘制各组分的校准曲线。

6.3 色谱图的考察

6.3.1 标准色谱图见下图。



6.3.2 气相色谱条件见 6.2.1。

6.3.3 组分出峰顺序：苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯。

6.3.4 保留时间：

- a. 苯 1 min17s
- b. 甲苯 2 min 17s
- c. 乙苯 4 min2s
- d. 对二甲苯 4 min26s
- e. 间二甲苯 4 min 55s
- f. 邻二甲苯 5 min35s
- g. 苯乙烯 7 min57s

7 计算

以测定样品的峰高或峰面积在标准曲线上查出相应的浓度并按式(1)计算。如果用单个标准定量，可按式(2)计算。

$$c = c_1 \times \frac{V_2}{V_1} \dots\dots\dots(1)$$

式中：c——水样中各单个苯系物组分的浓度，mg/L；

c₁——相当于标准苯系物浓度，μg/mL；

V₁——水样体积，mL；

V₂——萃取液体积，mL。

$$c = \frac{h \times c_1 \times Q_1}{h_1 \times Q \times K} \dots\dots\dots(2)$$

式中： c ——水样中各单个苯系物组分的浓度，mg/L；

c_1 ——标准溶液的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

Q ——样品进样量， μL ；

Q_1 ——标准进样量， μL ；

h ——样品的峰高或峰面积，cm 或 cm^2 ；

h_1 ——标准的峰高或峰面积，cm 或 cm^2 ；

K ——浓缩倍数(水样体积和萃取溶剂体积比值)。

8 精密度和准确度

二个实验室对苯系物浓度 0.1~1.5 mg/L 的水样进行重复测定，相对标准差为 2.57~10.5%，其回收率的范围为 90.5~119.9%。经三个实验室对三种不同类型工业废水中浓度为 0.57~2.85mg/L 的苯系物各测定 6 次，其苯系物的回收率 68.2~119%，平均回收率 93.6%。

附加说明：

本标准由卫生部卫生监督司提出。

本标准由北京市环境保护监测中心和北京市卫生防疫站负责起草。

本标准主要起草人张丽珠、孙淳。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院环境卫生监测所负责解释。