

# 两种气相色谱法测定苯系物标准样品的方法探讨

曹 原\*, 李素芳, 周娜芬, 龚忆平, 吴丹宁

(苏州市供排水监测站, 苏州 215004)

**摘 要:** **目的** 探讨两种气相色谱法测定苯系物标准样品的方法, 优化标准样品考核工作方法。**方法** 用直接进样-气相色谱法与顶空-气相色谱法, 分别测定苯系物标准样品, 对两种方法的原理、测试步骤、曲线的线性、结果精密度和准确度等进行了对比分析。**结果** 两种方法都能满足对苯系物标准样品分析的及时性和准确性要求, 顶空-气相色谱方法的检出限、精密度和准确度等优于直接进样-气相色谱法, 直接进样-气相色谱法在操作上更加简单快捷, 线性更好。**结论** 在苯系物标准样品考核时, 建议先采用直接进样-气相色谱法, 再采用顶空-气相色谱法加以验证, 能提升考核效率和提高结果准确性。

**关键词:** 苯系物; 气相色谱法; 直接进样法; 顶空法

## 0 引 言

苯系物是一类具有共轭环结构的芳香族化合物, 主要包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、苯乙烯等物质, 在石油、农药、煤炭、染料等工业生产中广泛存在<sup>[1-2]</sup>, 苯系物是水中常见的有机污染物, 对水生生物和人都有一定的危害, 其浓度在一定程度上可反映工业废水、生活污水和供水中的水质情况<sup>[3-5]</sup>。气相色谱法是分离和分析复杂有机物的分析技术, 灵敏度高、选择性强、适用性广, 在水中痕量有机物的检测中发挥重要作用<sup>[6-9]</sup>, 顶空-气相色谱法, 无需复杂前处理, 使方法的准确度及精密度得到保证, 而直接进样-气相色谱法简单快速, 在样品载体为有机溶剂基质时使用更加方便<sup>[10-11]</sup>。标准样品是具有一种或多种特性量值的物质, 其测定常作为评价实验室检测水平的方式, 应用于实验室间比对和实验室内部质量控制等活动中<sup>[12-13]</sup>。为了保证结果的准确性, 采用多种方法对考核样品进行测定是必要的。本文通过对顶空-气相色谱法和直接进样-气相色谱法两种气相色谱方法进行对比分析, 让分析人员在测定标准样品时能有效运用不同检测方法, 使检测结果更加准确可靠, 为苯系物标准样品考核提供参考思路。

## 1 材料与方法

### 1.1 原理

直接进样-气相色谱法中, 待测样中各组分在气相和

固定液液相间的分配系数不同, 汽化后的试样进入色谱柱中运行时, 组分在其中的两相间反复多次分配, 经过一定的柱长后彼此分离, 按顺序离开色谱柱进行分析。顶空-气相色谱法中, 待测样在密封顶空瓶中经过一定温度平衡, 苯系物从水中逸出并在气液两相中达到动态平衡后, 苯系物在气相中的浓度与液相中的浓度成正比, 顶空瓶中的气体注入气相色谱仪中分析, 可以测定出样品中苯系物的浓度。

### 1.2 主要仪器和试剂

气相色谱仪: Agilent 7890A(配有氢火焰离子化检测器)、Agilent 7697A 顶空进样器、Agilent G4513 液体进样器。色谱柱: HP-INNOWAX(60 m×0.32 mm×0.5 μm)。顶空瓶: 20 mL, 配有密封盖和密封垫。色谱瓶: 2 mL, 配有密封盖和密封垫。溶剂: 甲醇(色谱纯), CH<sub>3</sub>OH ≥ 99.9%, 德国默克公司。苯系物混合溶液标准物质和标样: 甲醇中 8 种苯系物(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯)混合标准溶液和标样, 标液中各组分质量浓度均为 1000 mg/L, 标样中各组分质量浓度约为 90、120 mg/L, 北方伟业计量技术研究院。

### 1.3 仪器参数条件

#### 1.3.1 直接进样-气相色谱法

液体进样器中进样量: 1 μL, 进样前用甲醇溶剂清洗 3 次, 进样后清洗 3 次, 样品抽吸 6 次。气相色谱中进样口温度: 200 °C。检测器温度: 280 °C。色谱柱

\* 通信作者: 曹原, 硕士, 中级工程师, 研究方向为水质检测。E-mail: 877754638@qq.com

升温程序: 70 ℃ 保持 5 min, 以 5 ℃/min 速率升温到 120 ℃。色谱柱流量 2 mL/min; 空气流量 300 mL/min; 氢气流量 30 mL/min; 尾吹气流量 25 mL/min; 分流比 30 : 1; 分流流量 60 mL/min。

### 1.3.2 顶空-气相色谱法

顶空进样器中加热箱温度: 70 ℃。顶空定量环温度: 80 ℃。顶空传输线温度: 100 ℃。加热平衡时间: 30 min。进样持续时间: 0.5 min。气相色谱中进样口温度: 200 ℃; 检测器温度: 280 ℃。色谱柱升温程序: 70 ℃, 保持 5 min, 以 5 ℃/min 速率升温到 120 ℃。色谱柱流量: 2 mL/min。空气流量: 300 mL/min。氢气流量: 30 mL/min。尾吹气流量: 25 mL/min。分流比: 1 : 1。分流流量: 2 mL/min。

### 1.4 溶液配制情况

①苯系物混合标准使用溶液: 取 5 mL 容量瓶, 移取 500  $\mu$ L 苯系物混合标准溶液, 用甲醇稀释定容, 配制成苯系物混合标准使用溶液, 质量浓度为 100 mg/L。②直接进样-气相色谱法溶液: 在几只 10 mL 容量瓶中, 分别用移液器移取 0、1、5、7、10、20、50  $\mu$ L 苯系物混合标准使用溶液, 用甲醇稀释定容至刻度线, 配制成 0、10、50、70、100、200  $\mu$ g/L 及 500  $\mu$ g/L 系列苯系物混合标准工作溶液, 分别转移至 2 mL 色谱瓶中。另移取 5  $\mu$ L 苯系物混合标准使用溶液, 同前配制方法, 配制 50  $\mu$ g/L 苯系物混合溶液 6 份。③顶空-气相色谱法溶液: 在不同只 10 mL 容量瓶中, 分别用移液器移取 0、1、5、7、10、20、50  $\mu$ L 苯系物混合标准使用溶液, 用纯水稀释定容至刻度线, 配制成 0、10、50、70、100、200  $\mu$ g/L 及 500  $\mu$ g/L 系列苯系物混合标准工作溶液, 分别转移至 20 mL 顶空瓶中。④标准样品溶液配制: 在 2 只 1000 mL 容量瓶中分别

移取 1 mL 不同浓度标准样品, 稀释定容至刻度线。

## 2 结果与分析

### 2.1 标准曲线的测定

以混合标准工作溶液中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯组分各浓度和峰面积制作标准曲线, 见表 1。顶空-气相色谱法的相线性系数范围为 0.9989~0.9996, 直接进样-气相色谱法的相对标准偏差范围为 0.9998~0.9999, 两种方法的标准曲线线性都良好, 其中直接进样-气相色谱法的线性回归方程相关系数  $r$  值更接近于 1, 线性关系更好。

### 2.2 方法检出限的测定

HJ 168—2020《环境监测分析方法标准修订技术导则》附录 A<sup>[14]</sup>中提到:  $MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S$ , 其中:  $n$  为样品的平行测定次数;  $t_{(n-1, 0.99)}$  为自由度  $n-1$ , 置信度 99% 时的  $t$  值, 当  $n=7$  时,  $t=3.143$ ,  $S$  为标准偏差。两种方法中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯检出限计算结果见表 2, 顶空-气相色谱法的检出限范围为 0.8~1.3  $\mu$ g/L, 直接进样-气相色谱法的检出限范围为 1.8~3.9  $\mu$ g/L, 顶空-气相色谱法的检出限低于直接进样-气相色谱法。

### 2.3 方法精密度的测定

用两种方法分别对 6 份浓度为 50  $\mu$ g/L 的苯系物混合溶液进行测定, 计算苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯平均值和相对标准偏差, 测定结果见表 3。顶空-气相色谱法的相对标准偏差范围为 1.4%~3.5%, 直接进样-气相色谱法的相对标准偏差范围为 2.5%~4.8%, 顶空-气相色谱法有更高的精密度。

表 1 两种气相色谱法测定苯系物标准曲线

| 苯系物种类 | 顶空-气相色谱法             |        | 直接进样-气相色谱法           |        |
|-------|----------------------|--------|----------------------|--------|
|       | 线性回归方程               | $r$    | 线性回归方程               | $r$    |
| 苯     | $Y=0.56350X+0.73486$ | 0.9989 | $Y=0.48662X-0.03462$ | 0.9998 |
| 甲苯    | $Y=0.63366X-0.32884$ | 0.9991 | $Y=0.49907X-0.25606$ | 0.9999 |
| 乙苯    | $Y=0.69282X-0.12088$ | 0.9995 | $Y=0.49851X-0.56288$ | 0.9999 |
| 对二甲苯  | $Y=0.63840X-0.33041$ | 0.9996 | $Y=0.50160X-0.39737$ | 0.9999 |
| 间二甲苯  | $Y=0.68062X-0.31132$ | 0.9996 | $Y=0.50341X-0.51839$ | 0.9999 |
| 异丙苯   | $Y=0.71197X-0.15562$ | 0.9993 | $Y=0.49945X-0.72307$ | 0.9999 |
| 邻二甲苯  | $Y=0.54803X+0.01943$ | 0.9995 | $Y=0.50670X-0.54297$ | 0.9999 |
| 苯乙烯   | $Y=0.42175X+0.11049$ | 0.9991 | $Y=0.50672X-0.31911$ | 0.9999 |

### 2.4 标准样品测定

用两种方法分别测定 2 种浓度的苯系物标样, 每个样平行测定 6 次, 测定结果均在标准值范围内, 苯、甲

苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯的测定结果见表 4 和表 5。据计算分析, 对于有证标准物质浓度 1#, 顶空-气相色谱法测定各组分的均值

与真值的偏差为 0.4%~1.8%，直接进样－气相色谱法测定各组分的均值与真值的偏差为 3.4%~5.4%。对于有证标准物质浓度 2#，顶空－气相色谱法测定各组分的均值与真值的偏差为 0.6%~2.8%，直接进样－气相色谱法测定各组分的均值与真值的偏差为 2.4%~5.3%。据计算分

析，顶空－气相色谱法的准确度更高。在检测时间方面，顶空－气相色谱法检测每个样品的时间为 55 min，直接进样－气相色谱法检测每个样品总时间为 15 min，由于无需加热平衡时间，直接进样－气相色谱法的检测时间更短。

表 2 两种气相色谱法检出限结果

| 苯系物种类 | 顶空－气相色谱法 |             | 直接进样－气相色谱法 |             |
|-------|----------|-------------|------------|-------------|
|       | 标准偏差 /%  | 检出限 /(μg/L) | 标准偏差 /%    | 检出限 /(μg/L) |
| 苯     | 0.00043  | 1.3         | 0.00065    | 1.9         |
| 甲苯    | 0.00026  | 0.8         | 0.00074    | 2.2         |
| 乙苯    | 0.00026  | 0.8         | 0.00098    | 2.9         |
| 对二甲苯  | 0.00030  | 0.9         | 0.00099    | 3.0         |
| 间二甲苯  | 0.00032  | 1.0         | 0.00062    | 1.8         |
| 异丙苯   | 0.00029  | 0.9         | 0.00131    | 3.9         |
| 邻二甲苯  | 0.00035  | 1.0         | 0.00100    | 3.0         |
| 苯乙烯   | 0.00030  | 0.9         | 0.00104    | 3.1         |

表 3 两种气相色谱法精密度结果

| 方法                 | 测定次数      | 苯   | 甲苯  | 乙苯  | 对二甲苯 | 间二甲苯 | 异丙苯 | 邻二甲苯 | 苯乙烯 |
|--------------------|-----------|-----|-----|-----|------|------|-----|------|-----|
| 顶空－气相色谱法 /(μg/L)   | 1         | 52  | 46  | 46  | 47   | 46   | 46  | 47   | 50  |
|                    | 2         | 51  | 50  | 47  | 48   | 45   | 46  | 47   | 49  |
|                    | 3         | 52  | 48  | 48  | 47   | 46   | 47  | 46   | 50  |
|                    | 4         | 53  | 48  | 45  | 46   | 48   | 45  | 49   | 49  |
|                    | 5         | 52  | 49  | 49  | 46   | 48   | 45  | 49   | 46  |
|                    | 6         | 51  | 50  | 49  | 48   | 49   | 47  | 48   | 51  |
|                    | 平均值       | 52  | 48  | 47  | 47   | 47   | 46  | 48   | 49  |
|                    | 相对标准偏差 /% | 1.4 | 3.1 | 3.5 | 1.9  | 3.3  | 2.0 | 2.5  | 3.5 |
| 直接进样－气相色谱法 /(μg/L) | 1         | 52  | 49  | 48  | 49   | 51   | 48  | 50   | 48  |
|                    | 2         | 53  | 48  | 46  | 48   | 52   | 51  | 47   | 52  |
|                    | 3         | 55  | 51  | 47  | 49   | 51   | 52  | 49   | 47  |
|                    | 4         | 54  | 53  | 49  | 46   | 50   | 48  | 48   | 52  |
|                    | 5         | 51  | 50  | 52  | 51   | 54   | 49  | 49   | 52  |
|                    | 6         | 54  | 54  | 51  | 52   | 48   | 53  | 47   | 51  |
|                    | 平均值       | 53  | 51  | 49  | 49   | 51   | 50  | 48   | 50  |
|                    | 相对标准偏差 /% | 2.8 | 4.6 | 4.7 | 4.4  | 3.9  | 4.3 | 2.5  | 4.5 |

表 4 两种气相色谱法测定有证标准物质浓度 1# 的准确度结果

| 苯系物种类 | 有证标准物质浓度 1#/(μg/L) | 顶空－气相色谱法平均值 /(μg/L) | 直接进样－气相色谱法平均值 /(μg/L) |
|-------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 苯     | 88.6 ± 6.8         | 87.5                | 85.6                  |
| 甲苯    | 89.0 ± 6.7         | 88.4                | 84.2                  |
| 乙苯    | 89.2 ± 6.7         | 89.6                | 85.2                  |
| 对二甲苯  | 89.1 ± 6.7         | 88.6                | 84.7                  |
| 间二甲苯  | 89.3 ± 6.7         | 88.4                | 92.3                  |
| 异丙苯   | 89.0 ± 6.7         | 90.1                | 93.4                  |
| 邻二甲苯  | 88.8 ± 6.7         | 89.6                | 92.4                  |
| 苯乙烯   | 89.6 ± 6.8         | 91.2                | 93.4                  |

表 5 两种气相色谱法测定有证标准物质浓度 2# 的准确度结果

| 苯系物种类 | 有证标准物质浓度 2#/(μg/L) | 顶空 – 气相色谱法平均值 /(μg/L) | 直接进样 – 气相色谱法平均值 /(μg/L) |
|-------|--------------------|-----------------------|-------------------------|
| 苯     | 122.4 ± 7.8        | 121                   | 117                     |
| 甲苯    | 122.6 ± 7.8        | 120                   | 119                     |
| 乙苯    | 122.7 ± 7.8        | 122                   | 126                     |
| 对二甲苯  | 123.0 ± 7.8        | 125                   | 127                     |
| 间二甲苯  | 123.0 ± 7.8        | 126                   | 118                     |
| 异丙苯   | 123.1 ± 7.8        | 125                   | 126                     |
| 邻二甲苯  | 123.4 ± 7.8        | 120                   | 119                     |
| 苯乙烯   | 123.4 ± 7.8        | 121                   | 130                     |

3 讨论与结论

本文通过探讨两种气相色谱法测定苯系物标准样品的分析方法发现，直接进样 – 气相色谱法和顶空 – 气相色谱法均具有较好曲线线性、检出限、精密度和准确度。直接进样 – 色谱法相对于顶空 – 气相色谱法操作更方便，省去了加热的步骤，分析流程更简便，节约了分析时间，能在更短的时间内得出检测结果，也有更好的曲线线性。在用气相色谱法对苯系物标准样品考核时，基于两种方法的特点，建议可先采用直接进样 – 气相色谱法进行快速测定，利用其操作简便，检测时间短的特点，快速获取初步结果，再采用顶空 – 气相色谱法加以验证，可以提高考核结果准确性，结合这两种组合方式，能为后续准确测定水中苯系物提供保障支撑，确保水质检测工作的可靠性。

参考文献

[1] 展学旺，李彭辉，徐琳. 顶空固相微萃取/气相色谱-质谱联用测定尿液中8种苯系物和17种挥发性卤代烃 [J]. 分析化学, 2023, 51(6): 1033-1049.

[2] 唐子玉，赖世维，杨雪，等. 吸附法处理苯系物的研究进展 [J]. 当代化工, 2022, 51(3): 732-735.

[3] 刘帮宇，徐浩，唐鸿琴. 顶空 – 气相色谱法同时测定水源水中8种苯系物 [J]. 化学分析计量, 2024, 33(7): 42-46.

[4] 孟源. 水环境监测工作现状问题与对策研讨 [J]. 环境与发展, 2019, 31(10): 130-131.

[5] 王雪飞，李振，单明娥，等. 顶空 – 气相色谱法测定环境水体中8种苯系物 [J]. 化学分析计量, 2021, 30(10): 55-59.

[6] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4版. 北京：中国环境科学出版社，2002.

[7] 国家环境保护局. 水质 苯系物的测定气相色谱法：GB 11890—1989 [S]. 北京：中国标准出版社，1989.

[8] 生态环境部. 水质 苯系物的测定 顶空/气相色谱法：HJ 1067—2019 [S]. 北京：中国环境出版集团，2019.

[9] 国家市场监督管理总局，国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法第8部分：有机物指标：GB/T 5750.8—2023 [S]. 北京：中国标准出版社，2023.

[10] 李成龙. 气相色谱技术在化工分析中的应用 [J]. 中国石油和化工, 2024, (4): 67-69.

[11] 崔连喜，张肇元，王艳丽，等. 气相色谱法测定水中丙烯腈的方法比较 [C]//中国环境科学学会. 2014中国环境科学学会学术年会(第四章). 天津市环境监测中心，2014, (3): 2589-2591.

[12] 邬宇茜，王露丹，杨力，等. 测量高锰酸盐指数标准样品的方法探讨 [J]. 绿色科技, 2022, 24(14): 150-152.

[13] 中国国家认证认可监督管理委员会. 化学实验室内部质量控制比对试验：RB/T 208—2016 [S]. 北京：中国标准出版社，2017.

[14] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则：HJ 168—2020 [S]. 北京：中国环境科学出版社，2020.