

中华人民共和国国家标准

水质 苯系物的测定 气相色谱法

GB 11890—89

Water quality—Determination of benzene and its analogies—Gas chromatographic method

1 主题内容与适用范围

本标准适用于工业废水及地表水中苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯 8 种苯系物的测定。

本方法选用 3% 有机皂土/101 担体+2.5% 邻苯二甲酸二壬酯/101 担体,混合重量比为 35:65 的串联色谱柱,能同时检出样品中上述 8 种苯系物。采用液上气相色谱法,最低检出浓度为 0.005 mg/L,测定范围为 0.005~0.1 mg/L;二硫化碳萃取的气相色谱法,最低检出浓度为 0.05 mg/L,测定范围为 0.05~12 mg/L。

2 试剂和材料

2.1 载气和辅助气体

2.1.1 载气:氮气,纯度 99.9%,通过一个装有 5 A 分子筛、活性炭、硅胶的净化管净化。

2.1.2 燃气:氢气,与氮气的净化方法相同。

2.1.3 助燃气:空气,与氮气的净化方法相同。

2.2 配制标准样品和试样预处理时使用的试剂和材料

2.2.1 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。

2.2.2 无水硫酸钠(Na_2SO_4),分析纯。

2.2.3 氯化钠(NaCl),分析纯。

2.2.4 氮气,用活性炭加以净化的普氮(99.9%)。

2.2.5 蒸馏水。

2.2.6 二硫化碳(CS_2),分析纯。在色谱上不应有苯系物各组分检出。如若检出应做提纯处理。

2.2.7 苯系物贮备溶液:各取 10.0 μL 苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯色谱纯标准试剂(2.2.1),分别配成 1 000 mL 的水溶液作为贮备液。可在冰箱中保存一周。

2.2.8 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,取适量苯系物贮备溶液(2.2.7)用蒸馏水(2.2.5)配制几种浓度的苯系物混合标准溶液。

2.3 制备色谱柱时使用的试剂和材料

2.3.1 色谱柱和填充物:见 3.4 条“色谱柱”中有关内容。

2.3.2 涂渍固定液所用溶剂:苯、丙酮。

3 仪器

3.1 仪器的型号

带氢焰离子化检测器的气相色谱仪。

3.2 进样器

5 mL 医用全玻璃注射器, 10 μ L 微量注射器。

3.3 记录器

与仪器相匹配的记录仪。

3.4 色谱柱

3.4.1 色谱柱类型: 填充柱。

3.4.2 色谱柱数量: 1 支。

3.4.3 色谱柱的特性:

3.4.3.1 材料: 不锈钢或硬质玻璃管。

3.4.3.2 长度: 3 m。

3.4.3.3 内径: 4 mm。

3.4.4 填充物:

3.4.4.1 载体:

a. 名称: 101 白色担体。

b. 粒度: 60~80 目。

3.4.4.2 固定液:

a. 名称及其化学性质: 有机皂土 (Bentone), 最高使用温度 100 $^{\circ}$ C, 邻苯二甲酸二壬酯 (DNP), 最高使用温度 150 $^{\circ}$ C。

b. 液相载荷量: 有机皂土为 3%; DNP 为 2.5%。

c. 涂渍固定液的方法: 静态法。根据担体的重量称取一定量的有机皂土, 溶解在苯 (2.3.2) 中, 待完全溶解后倒入担体, 使担体全部浸没在溶液中, 轻轻摇动容器, 让溶剂慢慢均匀挥发, 待溶剂全部挥发后即涂渍完毕。DNP 用丙酮溶解后, 涂渍步骤同有机皂土。

3.4.5 色谱柱的填充方法: 不锈钢管柱的一端用玻璃棉和铜网塞住, 接真空泵 (泵前装有干燥塔), 柱的另一端通过软管接漏斗, 将固定相慢慢通过漏斗装入色谱柱内。在装填固定相的同时开动真空泵抽气。固定相在色谱柱内应均匀紧密填充。先将 3% 有机皂土/101 按总重量的 35% 装入色谱柱, 然后将 2.5% DNP/101 按总重量的 65% 装入柱内, 装填完毕后用玻璃棉和铜网塞住色谱柱的另一端。

3.4.6 色谱柱的老化: 将装好的色谱柱 DNP 一端接在进样口上, 另一端不要联接检测器, 用较低的载气流速通入氮气, 慢慢地 (在 1 h 内) 将柱箱温度提高至 90 $^{\circ}$ C, 在此温度老化 8 h, 在老化过程中注入较浓的混合标准溶液。

3.4.7 柱效能和分离度: 在给定的条件下, 色谱柱总的分离度大于 0.7。

3.5 检测器

3.5.1 类型: 氢焰离子化检测器。

3.5.2 检测器极化电压 +250 V, 使用单焰工作。

3.6 试样预处理时使用的仪器

3.6.1 超级恒温水浴。

3.6.2 康氏电动振荡机, 振荡次数不小于 200 次。需在机上自配水槽一个 (有进、出水口, 并有 100 mL 注射器固定夹)。

3.6.3 100 mL 医用全玻璃注射器。

3.6.4 封诸 100 mL 注射器 (3.6.3) 用胶帽若干。

4 样品

4.1 样品的性质

4.1.1 样品名称: 工业废水、地表水。

4.1.2 样品状态: 液体。

4.1.3 样品的稳定性:水中苯系物易挥发。

4.2 水样采集和贮存方法

4.2.1 水样采集:用玻璃瓶采集样品,样品应充满瓶子,并加盖瓶塞。

4.2.2 水样保存:采集水样后应尽快分析。如不能及时分析,可在4℃冰箱中保存,不得多于14天。

4.3 试样的预处理

4.3.1 液上气相色谱法的预处理方法:称取20.0g氯化钠(2.2.3),放入100mL注射器(3.6.3)中,加入40mL水样,排出针筒内空气,再吸入40mL氮气(2.2.4)然后将注射器用胶帽(3.6.4)封好,置于康氏振荡器水槽(3.6.2)中固定,在35℃恒温下振荡5min,抽取液上空中的气体5mL做色谱分析。当废水中苯系物浓度较高时,可减少进样量。

4.3.2 二硫化碳萃取的富集方法:取调至酸性($\text{pH}<2$)的水样放入250mL分液漏斗中,加5mL二硫化碳(2.2.7),振摇2min,静置分层后,分离出有机相,在规定的色谱条件下,取5 μL 萃取液做色谱分析。

注意:如用二硫化碳萃取时发生乳化现象,则可在分液漏斗中加入适量无水硫酸钠(2.2.2)破乳,收集萃取液时,在分液漏斗的颈下部塞一块玻璃棉,使萃取液过滤。弃去最初几滴,收集余下的二硫化碳溶液,以备测定。

5 操作步骤

5.1 调整仪器

5.1.1 汽化室温度:200℃。

5.1.2 柱箱温度:恒温,65℃。

5.1.3 载气流速:流速34mL/min。根据色谱柱的阻力调节柱前压。

5.1.4 检测器:

5.1.4.1 检测室温度:150℃。

5.1.4.2 放大器输入阻抗 $10^{10}\Omega$ 。

5.1.4.3 辅助气体的调节:氢气流速:36mL/min;空气流速:384mL/min。

5.1.5 记录器:

5.1.5.1 衰减:根据样品中被测组分含量调节记录仪衰减。

5.1.5.2 纸速:300mm/h。

5.2 校准

5.2.1 外标法

5.2.2 标准样品:

5.2.2.1 标准样品的制备:在线性范围内配制一系列浓度的标准溶液。

5.2.2.2 气相色谱法中使用标准样品的条件:

a. 标准样品进样体积与试样体积相同;

b. 仪器的重复条件:一个样品连续注射进样2次(液上气相色谱法处理的样品需重新恒温振荡),其峰高相对偏差不大于7%,即认为仪器处于稳定状态。

5.2.3 校准数据的表示:

5.2.3.1 用曲线形式:

a. 标度的选择:峰高值的标度为mm。苯系物各组分浓度的标度为mg/L。

b. 曲线图的绘制方法:液上气相色谱法:取苯系物混合标准溶液(2.2.8)0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.1mg/L浓度系列,按液上气相色谱法的预处理步骤(4.3.1)操作,并绘制浓度—峰高的校准曲线。

二硫化碳萃取的气相色谱分析方法:取苯系物的色谱标准试剂(2.2.1)用蒸馏水(2.2.5)配成1,2,

4, 6, 8, 10, 12 mg/L 浓度系列, 按二硫化碳萃取的气相色谱法的预处理步骤(4.3.2)操作, 并绘制浓度—峰高的校准曲线。

5.2.3.2 对曲线的校准: 在每个工作日, 用一个或更多的标准样品对曲线进行校准。

5.3 试验

5.3.1 进样:

5.3.1.1 进样方式: 注射器进样。

5.3.1.2 进样量: 液上气相色谱法一次进样量为 5.0 mL, 二硫化碳萃取的气相色谱法一次进样量为 5.0 μ L。

5.3.1.3 操作:

a. 液上气相色谱法: 按预处理步骤(4.3.1)抽取液上空中的气样到已预热到稍高于 35 $^{\circ}$ C 的 5 mL 注射器(3.2)中, 迅速注射至色谱仪中, 立即拔出注射器。

b. 二硫化碳萃取的气相色谱法: 用待分析的萃取液润湿 10 μ L 微量注射器(3.2)的针筒及针头, 抽取萃取液至针筒中, 排出气泡及多余的萃取液, 保留 5.0 μ L 体积, 迅速注射至色谱仪中, 立即拔出注射器。

5.4 色谱图的考察

5.4.1 标准色谱图:

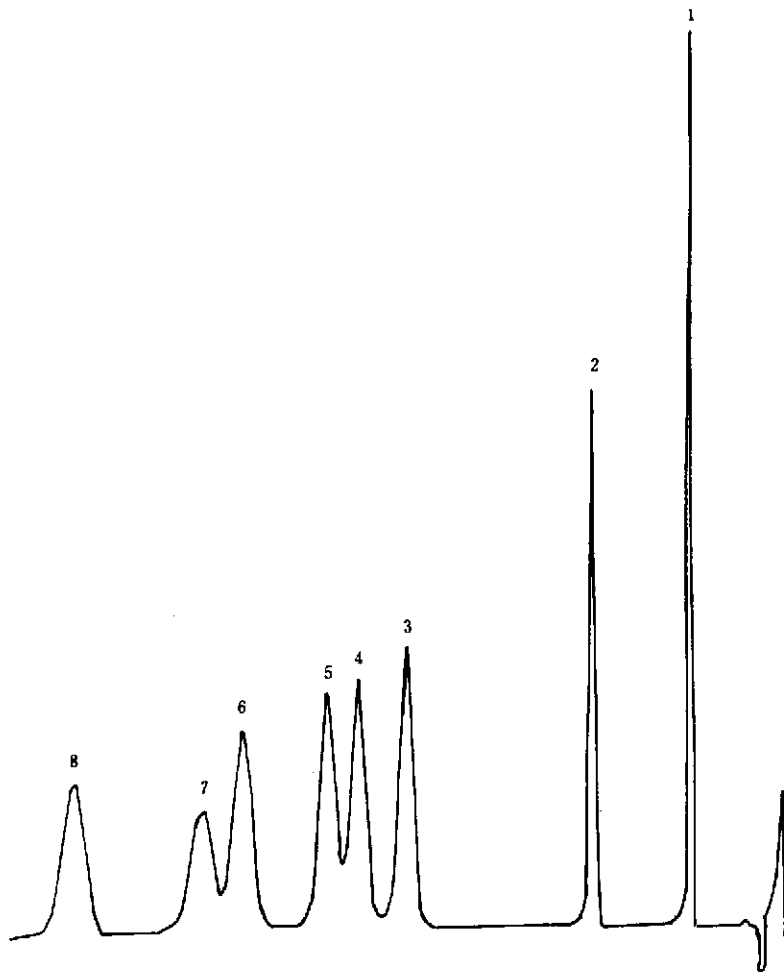


图 1 苯系物标准气相色谱图

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

柱填充剂:3%有机皂土+2.5%DNP(重量混合比 35:65,串联);

载气:氮气 34 mL/min;

柱温:65℃

5.4.2 定性:

5.4.2.1 各组分的洗脱次序:苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、异丙苯、苯乙烯。

5.4.2.2 相对保留值:苯 0.16,甲苯 0.41,乙苯 0.88,对二甲苯 1.00,间二甲苯 1.07,邻二甲苯 1.29,异丙苯 1.42,苯乙烯 1.69。

5.4.2.3 检验可能存在的干扰:用另一根色谱柱进行分析,可确定样品色谱峰有无干扰。

5.4.3 定量:

a. 色谱峰的测量:以峰的起点和终点连线作为峰底。从峰高极大值对时间轴作垂线,对应的时间即为保留时间。此线从峰顶至峰底间的线段即为峰高。

b. 计算:由色谱峰量出各组分的峰高,然后在各自的校准曲线上查出相应的待测物浓度。

6 结果的表示

6.1 定性结果:根据标准谱图各组分的保留时间确定被测试样中出现的组分数目和组分名称。

6.2 定量结果

6.2.1 含量的表示方法:根据校准曲线查出组分的含量,以 mg/L 表示。

6.2.2 精密度:见表 1。

表 1 精密度数据表(8 个实验室)

| 组 分 | 液上气相色谱法 CV(%) | | | 二硫化碳萃取气相色谱法 CV(%) | | |
|------|--------------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | 0.1 C ^D | 0.5 C | 0.9 C | 0.1 C | 0.5 C | 0.9 C |
| 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 为方法的浓度上限。液上气相色谱法 C=0.1 mg/L,二硫化碳萃取气相色谱法 C=12 mg/L。

6.2.3 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(%) | |
|------|----------|-------------|
| | 液上气相色谱法 | 二硫化碳萃取气相色谱法 |
| 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 |

续表 2

| 组 分 | 加标回收率(%) | |
|--------|----------|-------------|
| | 液上气相色谱法 | 二硫化碳萃取气相色谱法 |
| 邻二甲苯 | 90.7 | 92.9 |
| 异丙苯 | 101.7 | 87.4 |
| 苯乙烯 | 95.8 | 100.4 |

6.2.4 最低检出浓度:最低检出浓度为全程序试剂空白信号值的 5 倍标准差所对应的浓度。

附录 A
二硫化碳的提纯(脱芳烃)方法
(参考件)

在 1 000 mL 抽滤瓶中加入 200 mL 欲提纯的二硫化碳,加入 50 mL 浓硫酸。将一装有 50 mL 浓硝酸的分液漏斗置于抽滤瓶上方,紧密连接。上述抽滤瓶置于加热电磁搅拌器上,打开电磁搅拌器,抽真空升温,使硝化温度控制在 $45^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$,剧烈搅拌 5 min,搅拌时滴加硝酸到抽滤瓶中。静置 5 min,反复进行,共反应半小时。然后将溶液全部转移至 500 mL 分液漏斗中,静置半小时左右,弃去酸层,水洗,加 10% 碳酸钾溶液中和至 $\text{pH}=6\sim 8$,再水洗至中性,弃去水相,二硫化碳用无水硫酸钠干燥除水备用。

附加说明:

- 本标准由国家环境保护局标准处提出。
- 本标准由化工部环保所负责起草。
- 本标准主要起草人柴树琴、阮红。
- 本标准委托中国环境监测总站负责解释。