

顶空 - 气相色谱 / 质谱联用法测定水和废水中 8 种苯系物

刘永波 赵慎晃 薛瑞芳

(青岛市城市排水监测站 , 山东 青岛 266002)

摘要: 采用顶空进样 - 气相色谱 / 质谱联用法 (HS - GC/MS) 测定水和废水中苯、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, 优化了分析条件, 讨论了色谱柱极性、加热温度、平衡时间和进样次数对测定结果的影响。8 种苯系物在 1.00 $\mu\text{g/L}$ ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 方法检出限为 0.22 $\mu\text{g/L}$ ~ 0.38 $\mu\text{g/L}$, 实际样品平行测定的相对标准偏差 < 5.0%, 加标回收率在 86.0% ~ 115% 之间。

关键词: 苯系物; 顶空; 气相色谱 / 质谱联用法; 水和废水

中图分类号: O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2012)01-0043-04

Study on Determination of Benzene Hydrocarbon in Water and Wastewater by HS-GC/MS

LIU Yong-bo, ZHAO Shen-huang, XUE Rui-fang

(Qingdao Municipal Drainage Monitoring Center, Qingdao, Shandong 266002, China)

Abstract: A method of headspace gas chromatography/mass spectrometry (HS - GC/MS) was used to determine 8 kinds of benzene hydrocarbons (including benzene, toluene, ethylbenzene, *p*-xylene, *m*-xylene, *o*-xylene, isopropyl benzene, and styrene) in water and wastewater. Analysis processes for optimizing experimental condition were discussed such as chromatographic column polarity, oven temperature, balance time and injection times etc. The good linearity of 8 kinds of benzene hydrocarbons were obtained from 1.00 $\mu\text{g/L}$ to 1 000 $\mu\text{g/L}$, the method detection limits between 0.22 $\mu\text{g/L}$ and 0.38 $\mu\text{g/L}$, relative standard deviation of duplicates < 5.0%, spiked recoveries between 86.0% and 115%.

Key words: Benzene hydrocarbon; Headspace; Gas chromatography/mass spectrometry; Water and wastewater

水中挥发性苯系物 (BTEX) 主要来源于工业废水, 通常包括苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙苯和苯乙烯等 8 种化合物。苯系物在我国大部分水系均有检出, 其中甲苯、乙苯的检出频率高达 70%^[1]。除苯是已知致癌物外, 其他 7 种化合物对人体和水生生物均有不同程度的危害。文献报道水和废水中苯系物的检测方法大多为顶空 - 毛细管柱气相色谱法^[2-6], 《水和废水监测分析方法》(第四版)^[7] 中采用顶空 - 气相色谱 / 质谱联用法测定水中挥发性有机物, 其中仅包括 5 种苯系物。今在文献 [7] 的基础上, 对方法进行优化, 可以测定 8 种常见的苯系物, 灵敏度、检出限均符合实验要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Agilent 6890GC/5973MSD 型气相色谱 / 质谱联用仪 (配 7694E 型自动顶空进样器), 顶空进样瓶 [20 mL, 带聚四氟乙烯 (PTFE) 密封硅橡胶垫], 美国安捷伦科技有限公司。顶空进样瓶和密封硅橡胶垫于 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热 3 h, 冷却后 PTFE 垫保存在干净的玻璃试剂瓶中。

8 种苯系物标准物质, 购自国家标准物质中心, 临用前用甲醇稀释成适当质量浓度的混合标准

收稿日期: 2011-04-21; 修订日期: 2011-11-04

作者简介: 刘永波 (1977-), 男, 山东昌邑人, 高级工程师, 硕士, 主要从事气相色谱、气质联机的开发与应用。

溶液; 甲醇(HPLC) 浓缩 200 倍后进气相色谱, 检验应无干扰峰; 氯化钠(GR) 于 550 °C 烘 6 h, 存放在干燥器中。

1.2 仪器分析条件

1.2.1 气相色谱条件

DB-35MS 毛细管色谱柱(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气为 He (99.999%); 流量为 1.0 mL/min; 进样口温度 180 °C; 分流进样, 分流比 5:1; 进样体积 1.0 mL; 柱温: 40 °C 保持 1.0 min, 以 8 °C/min 升至 100 °C, 再升至 180 °C, 保持 3.0 min。

1.2.2 质谱条件

离子源: EI(70 eV); 离子源温度 230 °C; 四极杆温度 150 °C; 接口温度 200 °C; EM 电压 2 218 V; 采集方式为 SCAN; 溶剂延迟 2.50 min; 调谐方式为自动调谐。

1.2.3 顶空条件

顶空进样瓶加热温度 60 °C, 平衡时间 30 min; 定量环温度 90 °C; 传输线温度 105 °C。

1.3 样品预处理

称取 2 g 氯化钠, 放入 20 mL 顶空进样瓶中, 缓慢注入 10 mL 水样, 盖上硅橡胶垫和铝盖, 用封口钳加封, 放入顶空进样器中待测。

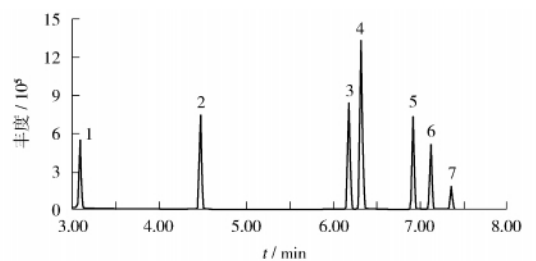
2 结果与讨论

2.1 色谱柱的选择

分别选用 DB-5MS(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、DB-35MS(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 和 HP-INNOWAX(30.0 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 3 种不同极性的毛细管色谱柱测定 8 种苯系物, 结果发现, 极性较小的 DB-5MS 和 DB-35MS 色谱柱均不能将间二甲苯和对二甲苯分离, 而极性大的 HP-INNOWAX 色谱柱能将二者很好分离。考虑到目前生活饮用水卫生标准、地表水和污水综合排放标准中二甲苯的限量为邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯三者之和, 以及实验室现有条件, 该试验选用 DB-35MS 毛细管色谱柱, 8 种苯系物的标准色谱峰见图 1。

2.2 平衡温度的影响

将 162 μg/L 8 种苯系物混合标准溶液分别于 50 °C、60 °C、70 °C、80 °C 下平衡 30 min 后测定, 结果发现, 当平衡温度为 60 °C 时, 8 种苯系物的峰面积最大。因此, 该试验选择平衡温度为 60 °C。不



1—苯(3.10 min); 2—甲苯(4.48 min); 3—乙苯(6.18 min); 4—对/间二甲苯(6.33 min); 5—邻二甲苯(6.92 min); 6—苯乙烯(7.12 min); 7—异丙苯(7.36 min)。

图 1 8 种苯系物的标准色谱峰

Fig. 1 Standard chromatogram of 8 kinds of benzene hydrocarbons

同平衡温度下 8 种苯系物的峰面积比较见图 2。

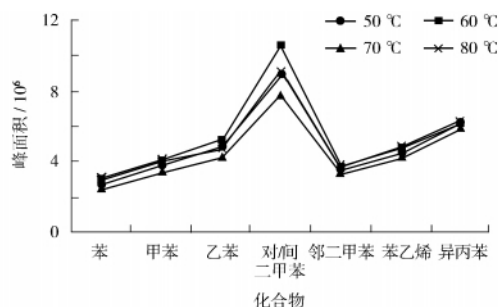


图 2 不同平衡温度下 8 种苯系物的峰面积比较
Fig. 2 Peak area Comparison of 8 kinds of benzene hydrocarbons in different balance times

2.3 平衡时间的影响

将 233 μg/L 8 种苯系物混合标准溶液分别于 60 °C 下平衡 30 min、40 min、50 min、60 min 后测定, 结果发现, 当平衡时间超过 30 min 后, 8 种苯系物的峰面积基本不再变化。因此, 该试验选择平衡时间为 30 min。

2.4 进样次数的影响

将同一质量浓度的 8 种苯系物混合标准溶液于 60 °C 下平衡 30 min 后重复测定两次, 结果发现, 第二次进样峰面积明显降低。因此, 当使用自动顶空进样器时, 不宜重复进样。

2.5 工作曲线与方法检出限

配制 1.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、25.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、250 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L 8 种苯系物混合标准水溶液系列, 在优化的试验条件下测定, 以峰面积为纵坐标、质量浓度为横坐标, 绘制工作曲线, 回归方程与

相关系数见表 1。

导则》(HJ 168 - 2010) 附录 A 的要求计算 8 种苯

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术

系物的方法检出限, 结果见表 1。

表 1 8 种苯系物的工作曲线与方法检出限

Table 1 Calibration curves and MDL of 8 kinds of benzene hydrocarbons

组分	线性范围 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回归方程	相关系数 r	检出限 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
苯	1.00 ~ 1 000	$Y = 1.76 \times 10^4 X - 1.64 \times 10^5$	0.999 0	0.36
甲苯	1.00 ~ 1 000	$Y = 1.59 \times 10^4 X + 1.92 \times 10^5$	0.999 2	0.30
乙苯	1.00 ~ 1 000	$Y = 1.87 \times 10^4 X + 3.93 \times 10^3$	0.999 0	0.26
对/间二甲苯	2.00 ~ 2 000	$Y = 1.44 \times 10^4 X + 1.25 \times 10^5$	0.999 3	0.22
邻二甲苯	1.00 ~ 1 000	$Y = 1.39 \times 10^4 X + 2.23 \times 10^5$	0.999 1	0.30
苯乙烯	1.00 ~ 1 000	$Y = 1.81 \times 10^4 X + 8.19 \times 10^4$	0.999 2	0.35
异丙苯	1.00 ~ 1 000	$Y = 1.89 \times 10^4 X + 9.60 \times 10^4$	0.999 0	0.38

2.6 实际样品定性与定量

准确移取 10 mL 水样于顶空进样瓶中, 在优化的试验条件下测定, 对总离子流图作检索, 按照苯系物的出峰时间及质谱图定性与定量。样品经定性检测后, 按提取离子的峰面积, 以外标法定量, 结

果准确、可靠。用该方法测定青岛市 17 座污水处理厂进、出水及河流水样, 发现污水处理厂进水中苯系物含量较高, 其中甲苯的检出率为 100%, 经曝气处理后出水中均不含苯系物, 而河流水样中苯系物含量较低。实际水样测定结果见表 2。

表 2 实际水样测定结果

Table 2 Test results of samples

水样	苯	甲苯	乙苯	对/间二甲苯	邻二甲苯	苯乙烯	异丙苯
污水处理厂进水 1#	—	24.0	10.2	22.5	7.88	—	—
污水处理厂进水 2#	—	2.12	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 3#	—	2.65	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 4#	5.17	11.6	1.91	5.60	2.52	—	—
污水处理厂进水 5#	1.96	11.2	3.53	8.86	4.49	—	—
污水处理厂进水 6#	—	1.86	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 7#	—	2.04	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 8#	6.02	7.00	1.55	4.24	1.73	—	—
污水处理厂进水 9#	—	2.17	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 10#	—	2.26	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 11#	15.7	1 111	3.14	6.52	3.53	—	—
污水处理厂进水 12#	—	4.19	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 13#	—	12.4	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 14#	—	5.21	1.51	4.37	2.27	—	—
污水处理厂进水 15#	—	2.10	1.41	2.73	1.58	—	—
污水处理厂进水 16#	1.46	3.43	—	—	—	—	—
污水处理厂进水 17#	—	12.2	1.49	2.36	1.40	—	—
河流水样 1#	—	—	—	—	—	—	—
河流水样 2#	—	12.5	2.41	2.69	1.59	—	—
河流水样 3#	36.9	1 545	11.7	21.8	6.79	5.43	—
河流水样 4#	—	—	—	—	—	—	—
河流水样 5#	—	—	—	—	—	—	—
河流水样 6#	1.66	17.0	0.550	0.730	0.510	—	—

2.7 精密度与加标回收试验

分别选用高低两种质量浓度的 8 种苯系物混合标准溶液,对污水处理厂进、出水及河流水样做精密度与加标回收试验,回收率在 86.0% ~ 115% 之间,相对标准偏差(RSD) < 5.0%。某污水处理厂进水的精密度与加标回收试验结果见表 3。

表 3 某污水处理厂进水的精密度与加标回收试验结果 ($n = 6$)

Table 3 Test results of precision and spiked recovery of inlet water from a wastewater treatment plant ($n = 6$)

组分	添加质量 20 μg			添加质量 100 μg		
	实测均值	平均回	RSD	实测均值	平均回	RSD
	$m/\mu\text{g}$	收率/%	%	$m/\mu\text{g}$	收率/%	%
苯	18.0	90.0	2.3	91.5	91.5	1.6
甲苯	17.9	89.5	3.5	88.3	88.3	1.9
乙苯	18.1	90.5	2.0	86.5	86.5	2.3
对/间二甲苯	19.2	96.0	2.0	93.4	93.4	2.9
邻二甲苯	19.0	95.0	1.6	89.2	89.2	2.0
苯乙烯	17.9	89.5	2.6	87.6	87.6	1.6
异丙苯	18.5	92.5	4.2	90.7	90.7	3.3

3 结语

采用顶空进样 - 气相色谱 / 质谱联用法测定水和废水中 8 种苯系物,与《水质 苯系物的测定 气相色谱法》(GB 11890 - 1989) 相比,提高了方法的灵敏度和准确度。利用质谱的提取离子,可以消除基质干扰,样品前处理操作简便,适用于实验室水和废水中苯系物的检测。

[参考文献]

- [1] 李欣欣,梁学凯,冯国栋. 水中苯系物的检测方法[J]. 现代仪器, 2007(1): 14 - 18.
- [2] 梁定鸿. 顶空毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物的研究[J]. 广东化工, 2007(7): 122 - 125.
- [3] 姜丽娟,魏建荣. 顶空 - 毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物方法[J]. 中国卫生检验杂志, 2004(5): 546 - 548.
- [4] 梁坚. 顶空毛细管柱气相色谱法测定水中苯系物、乙腈和丙烯腈[J]. 理化检验 - 化学分册, 2010(4): 393 - 395.
- [5] 邓延慧,何忠,齐静娴. 顶空气相色谱法快速测定土壤中苯、苯胺和硝基苯[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(1): 22 - 24.
- [6] 沈杰,顾健卫,徐锦昌. 顶空 - 气相色谱法测定水中苯系物的方法改进[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 47.
- [7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 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.

· 简讯 ·

环境变化正影响南大洋食物链

一个国际研究小组今年 1 月顺利完成了一项针对南大洋动物的综合研究,结果显示该地区目前正处于气候变化的威胁之下。据环境新闻服务网报道,科学杂志《深海研究 II: 海洋学专题研究》刊登了这篇长达 20 页的论文,描述了水温高于平均水平对斯科舍海食物链造成的影响。

初级生产者也被称为自养生物,比如浮游植物,是一些能够利用太阳或者深海通风口等基本能量来源自己制造食物的生物体。磷虾等以这些生物体为食,然后又被鱼吃掉,依此类推。此项研究概述了这条食物链目前的结构,以及它是如何随时间而发生改变的,并为了解它将如何应对未来的气候变化提供了线索。这个由英国南极调查局领头的研究小组利用从净抽样到水声学等多种技术,历时三年,在不同的季节 3 次深入探索研究这个复杂的网络。

英国南极调查局首席研究员的杰兰特·塔林(Geraint Tarling)博士说:"斯科舍海部分地区的生产力水平在南大洋是最高的。由于海洋温度变化和磷虾捕捞等因素带来的影响,了解到谁在吃谁对我们来说非常重要。"

从南大西洋的南乔治亚岛周围获得的录音表明,与南大洋其他海域相比,该地区出现过最高的二氧化碳吸收率。当空气中更多的二氧化碳被海洋吸收时,便会扰乱海洋生物的自然平衡,破坏食物链。这是因为,虽然海洋可以通过吸收二氧化碳来帮助减缓全球变暖,但溶解的二氧化碳过量会对海洋生物产生负面影响。二氧化碳是一种酸性气体,会导致海洋表面的 pH 值下降,这反过来又增强了海水本身的酸性。据美国《国家地理》报道,酸度增加会使那些需要自己形成外壳的动物难以继,而很多这类有壳动物都是食物链中的关键环节。

研究人员发现,在斯科舍海的不同区域存在着或短或长的食物链。这些观察数据很重要,因为与 80 年前开展的调查该地区鲸类生物学的项目的发现相比,研究表明目前短食物链比较普遍。这也是一种揭示环境不断变化的本质的迹象。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012 - 02 - 09