

# 色谱法测定水中苯乙烯的实验室应用

丁丽莉

(中国石油抚顺石化公司)

**摘 要** 文章通过“溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法测定水中苯乙烯”方法的实验室应用,进行了曲线制作、验证、标准样品的实际测定,允许相对偏差、相对误差及加标回收率均符合方法要求,验证了气相色谱法测定苯系物(程序升温 and 分流进样),具有较高的精密度和准确度。同时证明了在此实验条件下采用“溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法测定水中苯乙烯”的方法可行。

**关键词** 苯乙烯测定; 溶剂萃取; 气相色谱法

DOI: 10. 3969/j. issn. 1005-3158. 2015. 01. 012

文章编号: 1005-3158(2015)01-0035-03

## 0 引 言

苯系物是空气中最重要的污染物之一,主要通过化工生产的废水和废气进入水环境和大气环境。苯系物微溶于水,降水可从大气中凝聚挥发性苯系物,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。

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8种化合物。苯乙烯为无色透明油状液体,有渗透性气味,极微溶于水。人体可通过呼吸道及皮肤接触摄入苯乙烯,一旦摄入,将有3%~20%不能被排出体外,属致癌物质。

本实验引用 GB/T 5750. 8—2006《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》,通过不同方式重复测定样品,以获取方法的精密度、准确度,从而确定“溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法测定水中苯乙烯”方法的可行性。

## 1 方法原理及实验准备

### 1.1 方法原理

水中苯系物经二硫化碳萃取后,用硫酸-磷酸混合酸去除醇、酯、醚等干扰物质,用气相色谱氢火焰检测器测定,以相对保留时间定性,外标法定量<sup>[1]</sup>。

### 1.2 测定范围

当取样量 200 mL,用 5 mL 二硫化碳萃取,进样量 1  $\mu$ L,最佳线性范围为 0. 006~1. 0 mg/L。

### 1.3 仪器与设备

气相色谱仪(GC-2014C); 氢火焰离子化检测器; 工作站; 色谱柱: 弹性石英毛细管柱, 30 m $\times$ 0. 25 mm $\times$ 0. 25  $\mu$ m; 微量注射器: 100, 25, 1  $\mu$ L; 分液漏斗: 250 mL; 振荡器。

### 1.4 试剂配制

#### ◆ 苯系物储备液的配制

采用直接称量法配制苯系物标准储备液(2. 0 mg/mL)。

先分别向 3 个 10 mL 容量瓶中加少量甲醇,称量。分别准确加入间二甲苯、邻二甲苯和苯乙烯各 20 mg(用微量注射器快速加入),立即用甲醇溶解并稀释至刻线,具塞、摇匀。

#### ◆ 苯系物混合标准使用液(20 $\mu$ g/mL)的配制

分别准确吸取苯系物标准储备液 1. 00 mL 于一个 100 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻线,摇匀。

## 2 实验室分析

### 2.1 绘制曲线

分别取苯乙烯标准使用液 0, 0. 10, 0. 50, 1. 0, 5. 0, 10 mL 于 200 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度,配制成 0, 0. 01, 0. 05, 0. 1, 0. 5 和 1 mg/L 的标准系列,然后分别转移到 250 mL 分液漏斗中,加盐酸调节 pH 值呈酸性,加入 3~4 g 氯化钠,溶解后加 5. 0 mL 二硫化碳,立即具塞,于振荡器上振摇 3 min,中间不时放气,静置分层,弃去水相。萃取液经无水硫酸钠脱水后,转入 5 mL 具塞比色管中,将上述不同浓度的

丁丽莉,1990年毕业于辽宁省抚顺石化公司职工大学有机化工专业,现在中国石油抚顺石化公司环境监测中心站从事环境监测技术工作。通信地址:辽宁省抚顺市东洲区城乡路2号(乙烯化工厂环保站),113004

萃取液分别注入色谱仪(进样时分别用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次,排除气泡,取 1 μL 样品迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器)。测得峰高或峰面积,以苯乙烯的峰高或峰面积为纵坐标,以苯乙烯组分质量浓度为横坐标,绘制各组分的工作曲线。曲线如图 1 所示。

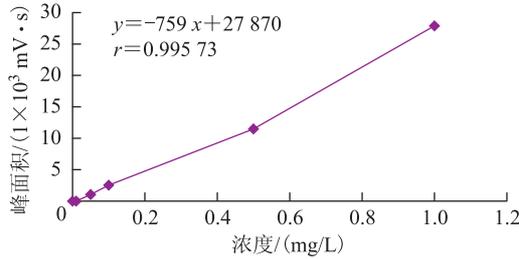


图 1 苯乙烯工作曲线

由图 1 几点回归线性上看,苯乙烯工作曲线符合要求(要求  $r \geq 0.99$ )<sup>[2]</sup>。

### 2.2 曲线的检验

#### 2.2.1 标准样品的检验

配制苯系物混合物标准样品:取苯系物储备液中 间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯各 0.5 mL 置入 100 mL 容量瓶中,用水稀到刻度线,混匀。浓度为 10 μg/mL。

◆ 取上述溶液 5 mL 于 200 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度线,配成浓度为 0.25 μg/mL 的样品溶液,苯乙烯含量 50 μg。

◆ 取上述溶液 13 mL 于 200 mL 容量瓶中,用纯水稀释至刻度线,配成浓度为 0.65 μg/mL 的样品溶液,苯乙烯含量 130 μg。

同时对上述两种标准样品分别做 6 个平行实验,如表 1、表 2 所示。

由表 1、表 2 可看出相对偏差和相对误差均在范围(允许相对偏差 ≤ 20%, 相对误差 ≤ 10%)内,精密度和准确度合格,说明曲线合格<sup>[3]</sup>。

表 1 标准样品 1 平行实验

序号	苯乙烯浓度/ (μg/mL)	样品苯乙烯浓度/ (mg/L)	平均值/ (mg/L)	相对偏差/ %	相对误差/ %	回收率/ %
1		0.237 99		-0.4	-4.8	
2		0.239 65		0.3	-4.1	
3	0.25	0.238 17	0.238 90	-0.3	-4.7	95.6
4		0.238 67		-0.1	4.5	
5		0.239 16		0.1	-4.7	
6		0.239 77		0.4	-4.1	

表 2 标准样品 2 平行实验

序号	苯乙烯浓度/ (μg/mL)	样品苯乙烯浓度/ (mg/L)	平均值/ (mg/L)	相对偏差/ %	相对误差/ %	回收率/ %
1		0.632 55		-3.4	-2.7	
2		0.649 51		-0.8	-0.1	
3	0.65	0.687 83	0.654 66	5.1	5.8	101
4		0.633 35		-3.3	-2.6	
5		0.646 58		-1.2	-0.5	
6		0.678 17		3.6	4.3	

通过上述两种浓度的标准样品进行分析,证明此方法的精密度和准确度较好<sup>[4]</sup>。

#### 2.2.2 加标回收实验

将 0.25 μg/mL 的样品做为基体试样,向试样中加入已知量的苯乙烯,计算回收率。

加入标准溶液浓度的确定:取苯乙烯储备液 2 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀至标线,混匀,即为 40 μg/mL 的苯乙烯溶液。

加标量的确定:因基体试样中含苯乙烯量为 50 μg,加标量为其 0.5~2 倍,即 25~100 μg,其加标体积为:0.625~2.5 mL,取 2.0 mL 进行实验,则加标量为 80 μg。

标准样品的加标回收率分析结果见表 3。

表 3 标准样品的加标回收率分析

项目	基体试样	加标试样
间二甲苯浓度/(mg/L)	0.184 38	0.179 95
邻二甲苯浓度/(mg/L)	0.234 65	0.221 78
苯乙烯浓度/(mg/L)	0.239 65	0.618 94
加入苯乙烯量/μg	—	80
加标回收率/%	—	94.8

由表 3 可看出,此标准样品的加标回收率为 94.8%,在有效范围(80%~120%)内,说明此次实验准确性较好<sup>[3]</sup>。

### 2.3 样品分析

#### 2.3.1 样品的预处理

洁净的水样:取 200 mL 水样于 250 mL 分液漏斗中,加盐酸调节 pH 值呈酸性,加入 3~4 g 氯化钠,溶解后加 5.0 mL 二硫化碳,立即盖上盖,于振荡器上振摇 3 min,中间不时放气,静置分层,弃去水相。萃取液经无水硫酸钠脱水后,转入 5 mL 具塞比色管中,

供色谱分析。

污染较重的水样:水样若浑浊取离心后的上清液,按洁净水样萃取后,弃去水相,于萃取液中加入0.5~0.6 mL混合酸,开始缓缓振摇,然后激烈振摇1 min(注意放气),静置分层,弃去酸层,反复萃取至酸层无色为止,最后用硫酸钠溶液(200 g/L)和纯水洗萃取液至中性,萃取液经无水硫酸钠脱水后,转入5 mL具塞比色管中,供色谱分析。

### 2.3.2 色谱仪的设定参数

进样口温度:210℃。柱箱温度:起始温度50℃,保持10 min,以10℃/min的速度升至80℃,保持3 min。检测器温度:220℃。气体流量:载气(N<sub>2</sub>)2.0 mL/min(或根据分离情况调节载气流量),氢气35 mL/min,空气350 mL/min,尾气流量30 mL/min。进样方式:直接进样,分流比2:1<sup>[5]</sup>。

### 2.3.3 进样

用洁净微量注射器于待测样品中抽吸几次,排除气泡,取1 μL迅速注入色谱仪中,并立即拔出注射器。进样时要注意进样的速度,快进快出<sup>[6]</sup>。样品采集后,一定要等待所需要的峰全部出完。

### 2.3.4 结果

在色谱仪上可以直接读取数据。

## 2.4 实际样品分析

现场采集500 mL污水场出水的样品作为实际样品,向500 mL样品中加入12.5 mL浓度为0.25 μg/mL的苯系物储备液(含有间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯),然后分别取两个200 mL作为样品,其中一个做为基体试样,向另一个样品中加入40 μg/mL的苯乙烯2.00 mL作为加标试样,制作以实际样品为基体的加标回收实验。

将两个样品分别按照操作步骤进行测定,测定结果见表4。

表4 实际样品的加标回收率分析

项 目	基体试样	加标试样
间二甲苯浓度/(mg/L)	0.177 51	0.177 92
邻二甲苯浓度/(mg/L)	0.226 33	0.236 42
苯乙烯浓度/(mg/L)	0.223 97	0.619 96
加入苯乙烯量/μg	—	80.0
加标回收率/%	—	99.0

由表4看出,此实际样品的加标回收率为99.0%,在有效范围内(加标回收率80%~120%),说明此次实验准确性较好<sup>[3]</sup>。

之后,又采集了同一位置的污水场出水,做相同的加标实验,分析结果如表5所示。

表5 实际样品的加标回收率分析

项 目	基体试样	加标试样
间二甲苯浓度/(mg/L)	0.182 36	0.184 23
邻二甲苯浓度/(mg/L)	0.282 65	0.284 32
苯乙烯浓度/(mg/L)	0.231 56	0.616 34
加入苯乙烯量/μg	—	80.0
加标回收率/%	—	96.0

由表5看出,实际样品的加标回收率为96.0%,在有效范围内(加标回收率80%~120%),准确性较好<sup>[3]</sup>。

通过上述标准样品和实际样品的加标回收实验,可以证明此方法的准确度较好<sup>[4]</sup>。

## 3 结束语

从曲线的制作到实际样品的检验,充分说明气相色谱法测定苯乙烯的精密度和准确度符合方法要求,在本站实验条件下,可以使用溶剂萃取-毛细管柱气相色谱法测定水中的苯乙烯。

### 参 考 文 献

- [1] GB/T 5750.8—2006 生活饮用水标准检验方法 有机物指标[S].
- [2] 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(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [3] HJ/T 373—2007 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)[S].
- [4] 章亚麟. 环境水质监测质量保证手册(第二版)[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [5] 吴烈钧. 气相色谱检测方法[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [6] 刘虎威. 气相色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

(收稿日期 2014-06-19)

(编辑 王蕊)