

ICS 13.060.01

Z 50

SL

中华人民共和国水利行业标准

SL 496—2010

顶空气相色谱法(HS—GC)测定 水中芳香族挥发性有机物

**Determination of volatile aromatics in water by
headspace gas chromatography(HS-GC)**

2010-09-17 发布

2010-12-17 实施

中华人民共和国水利部 发布

https://www.sljzjxx.com
水利造价信息网

中华人民共和国水利部

关于批准发布水利行业标准的公告

2010 年第 33 号

中华人民共和国水利部批准《气相色谱法测定水中氯代除草剂类化合物》(SL 495—2010) 等 3 项标准为水利行业标准，现予以公布。

序号	标准名称	标准编号	替代标准号	发布日期	实施日期
1	气相色谱法测定水中氯代除草剂类化合物	SL 495—2010		2010.09.07	2010.12.17
2	顶空气相色谱法 (HS-GC) 测定水中芳香族挥发性有机物	SL 496—2010		2010.09.17	2010.12.17
3	气相色谱法测定水中有机氯农药和多氯联苯类化合物	SL 497—2010		2010.09.17	2010.12.17

二〇一〇年九月十七日

目 次

前言

1 范围	5
2 方法概述	5
3 干扰消除	5
4 仪器及材料	6
5 试剂	6
6 水样的采集与保存	7
7 分析步骤	7
8 结果处理	8
9 质量保证	9
10 方法的准确度、精密度和检出限	10

http://www.slzjxx.com
水利造价信息网

前 言

为满足我国当前水质监测的需要，按照 GB T 1.1—2000《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》、GB T 20001.4—2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》和 SL 1—2002《水利技术标准编写规定》，编写制订本标准。

本标准包括以下内容：

- 范围；
- 方法概述；
- 干扰消除；
- 仪器及材料；
- 试剂；
- 水样的采集与保存；
- 分析步骤；
- 结果处理；
- 质量保证；
- 方法的准确度、精密度和检出限。

本标准批准部门：中华人民共和国水利部。

本标准主持机构：水利部水文局。

本标准解释单位：水利部水文局。

本标准主编单位：水利部水环境监测评价研究中心。

本标准出版、发行单位：中国水利水电出版社。

本标准主要起草人：周怀东、刘晓茹、陆瑾、万晓红、王永华、杜彦良、刘畅。

本标准审查会议技术负责人：齐文启。

本标准体例格式审查人：乐枚。

顶空气相色谱法 (HS-GC) 测定水中芳香族挥发性有机物

1 范围

本标准规定了水中芳香族挥发性有机物的顶空气相色谱测定方法。
本标准适用于地表水、地下水及饮用水中挥发性芳香烃的测定。
本标准可检测的 12 种挥发性芳香烃见表 1。

表 1 本标准可检测的挥发性芳香烃

序号	化合物中文名称	化合物英文名称	化学文摘登记号
1	苯	Benzene	71-43-2
2	甲苯	Toluene	106-98-3
3	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4
4	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3
5	间二甲苯	m-Xylene	106-38-3
6	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8
7	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6
8	氯苯	Chlorobenzene	106-90-7
9	苯乙烯	Styrene	100-42-5
10	1,4-二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7
11	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-75-1
12	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1

2 方法概述

本标准适用顶空气相色谱法对水中的挥发性芳香烃进行测定。

取一定体积的水样，注入装有氯化钠的顶空瓶中密封，在一定温度条件下保持恒温，液相中的挥发性芳香烃进入气相，待气液两相达到动态平衡，此时挥发性芳香烃在气相中的浓度与它在水样中的浓度成正比，定量吸取部分顶空气体，进行色谱分析。对照水样及标准样品色谱图，按保留时间进行定性分析，采用外标法进行定量分析。

3 干扰消除

3.1 顶空瓶及注射器中残留的有机物及实验室中的溶剂蒸汽有可能造成沾污。样品存放区和分析检测室不能有挥发性有机物污染。采用方法中的色谱条件（见 7.1），检测室内空气，若检出干扰物，向顶空瓶中加样品时必须加满，不得留有空气，采用氮气排水法，定量水样体积。即密封后，瓶盖插入两个针头，向顶空瓶中通入氮气排水，至瓶中留存水样 10.0mL 为止，用于顶空分析，保证顶空瓶上部充满氮气。

3.2 实验中避免使用橡胶材质的实验用品，同时用高纯水（见 5.5）进行空白分析，证明分析系统中不含沾污物质，否则重新净化分析系统。

3.3 样品储存及输送过程中，可能会因挥发性有机物的扩散而造成沾污，因此用现场空白样检测污染干扰的程度，即在样品采集、储存及输送的过程中，携带高纯水（见 5.5）伴随储存或运送过程，每一批水样，都应当进行现场空白试验。

3.4 样品待测组分易挥发，装有样品的采样瓶和样品瓶不要留顶上空间，需低温保存，尽快分析，减少挥发带来的误差。

3.5 高浓度、低浓度水样穿插分析时，也可能造成沾污，因此每次样品分析后应在不含挥发性有机物的空气中来回抽吸注射器 3 次以上，以确保注射器不含残留气体。在高浓度样品分析结束后，要分析一个实验室试剂空白，保证水样分析的准确性。

4 仪器及材料

4.1 气密注射器：用于移取水样，10mL；用于移取液上顶空气体，1mL。

4.2 微量注射器：用于配制标准中间液和标准曲线工作液，10 μ L、100 μ L。

4.3 玻璃样品瓶：2mL、15mL，带有聚四氟乙烯内衬垫及螺旋盖的棕色玻璃瓶，供盛装配制的标准中间液和标准曲线工作液。

4.4 恒温加热器：控温范围为室温至 100 $^{\circ}$ C，温度波动范围为 $\pm 1^{\circ}$ C。或自动顶空进样器。

4.5 气相色谱仪：可以分流或不分流进样，具程序升温功能。

4.6 毛细管色谱柱：30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m，PEG—20M 极性固定相。

4.7 检测器：FID。

4.8 载气：高纯氮气（99.999%）。

4.9 燃气：高纯氢气（99.999%）。

4.10 助燃气：无油压缩空气，经净化管净化。

4.11 顶空瓶：20mL，带有聚四氟乙烯内衬垫及螺旋盖。使用前先用洗液清洗，再用自来水和高纯水冲洗干净，于 105 $^{\circ}$ C 烘干 1h，放置在无有机物的空间至室温，密封保存。

4.12 采样瓶：40~120mL，细口，带有聚四氟乙烯内衬垫及螺旋盖的棕色玻璃瓶，瓶盖也可用包有聚四氟乙烯薄膜（或铝箔）的翻口胶塞。使用前先用洗液清洗，再用自来水和高纯水冲洗，于 105 $^{\circ}$ C 烘 1h，放置在无有机物的空间至室温，密封保存。

4.13 采样器：玻璃、聚四氟乙烯、不锈钢材质，容量大于采样瓶（见 4.12）2 倍以上的广口器具。使用前，先用洗涤剂清洗，用自来水冲洗，再用 10% 盐酸清洗，高纯水冲洗干净后备用。

5 试剂

5.1 甲醇

色谱纯。

5.2 标准储备液（1000mg/L）

准确称取色谱纯的苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、异丙苯、邻二甲苯、氯苯、苯乙烯、1,4-二氯苯、1,3-二氯苯、1,2-二氯苯各 10mg（准确至 0.1mg），分别置于 10mL 容量瓶中，用甲醇（见 5.1）稀释至刻度，各物质质量浓度分别为 1000mg/L，储存于密封的玻璃样品瓶（见 4.3）中，4 $^{\circ}$ C 或更低温度下避光保存，可保存 4 周。或购买市售的芳香族挥发性有机物有证标准物质。

5.3 标准中间液

用甲醇稀释标准储备液（见 5.2），配制成 100mg/L 的混合标准中间液，含所有待测物。将标准中间液储存于玻璃样品瓶（见 4.3）中，不留顶部空间，4 $^{\circ}$ C 或更低温度下避光保存，可保存 24h。

5.4 氯化钠

分析纯，经 450 $^{\circ}$ C 加热纯化 2h。

5.5 高纯水

二次蒸馏水（或购买市售纯净水），于 90℃ 水浴中用高纯氮气吹扫 15min，现用现制。所得的高纯水应无干扰测定的杂质，或其中的杂质含量小于待测物的方法检出限。

5.6 抗坏血酸

优级纯。

5.7 盐酸

优级纯，6mol/L。将一定体积的优级纯浓盐酸加入等体积的高纯水中。

6 水样的采集与保存

6.1 若样品中含有余氯，采样前向每个采样瓶（见 4.12）中加入适量抗坏血酸（见 5.6），每 40mL 水样加入 25mg 抗坏血酸，采集水样至满瓶，但要避免将溶解的抗坏血酸冲出。每 40mL 水样中加入 2~3 滴盐酸溶液（见 5.7），使水样的 pH<2，立即加盖密封，不留顶上空间。

从水龙头采样：打开水龙头放水至水温稳定（一般 10min），调节水流流速至 500mL/min 左右，进行采样，采样过程中，要防止产生大量气泡。

从开放水体采样：用干净的采样器（见 4.13）从有代表性的区域中采样，沿瓶壁小心地将水样倒入样品瓶中，防止产生大量气泡。

6.2 采集后样品应在 4℃ 保存，在包装运送过程中必须使用足够的冰块，以确保当样品送到实验室时，仍保持在 4℃，样品储存区域不得存在有机溶剂蒸汽。

6.3 采样后 7d 内必须完成样品分析，否则重新采样。

7 分析步骤

7.1 气相色谱条件

7.1.1 载气：高纯氮气（见 4.8）。

7.1.2 柱流量：1.0mL/min。

7.1.3 尾吹气体流速：30mL/min。

7.1.4 空气流速：300mL/min。

7.1.5 氢气流速：30mL/min。

7.1.6 进样口温度：200℃。

7.1.7 进样方式：采用毛细管气相色谱柱时，由于其样品承载量较低，故采用分流进样，分流比 10:1。

7.1.8 升温程序：50℃ 保持 5min，以 5℃/min 升温至 80℃，再以 20℃/min 升温至 150℃，保持 10min。

7.1.9 检测器温度：200℃。

7.1.10 若采用自动顶空进样，条件如下：

顶空压力大于柱头压，并保持柱流量为 1.0mL/min，顶空平衡温度 60℃，取样针温度 70℃，传输线温度 100℃，样品加热时间 60 min，进样量 500μL。

7.2 标准曲线的绘制

7.2.1 配制至少 5 个浓度的标准曲线工作液，浓度范围在 0~200μg/L 之间，其中一个点接近但高于方法的检出限（见表 3），其它的浓度应包括实际样品中化合物的预计浓度范围，推荐的标准曲线工作液浓度为：0μg/L、20μg/L、40μg/L、80μg/L、100μg/L 和 200μg/L。

7.2.2 配制 40% 的氯化钠水溶液。

7.2.3 在空气中不含有待测物等有机气体的实验室里，用 10mL 气密注射器（见 4.1）抽出略大于 10mL 的氯化钠水溶液（见 7.2.2），倒转注射器，排除空气，定量为 10mL，立即注入顶空瓶，加盖密

封，每个顶空瓶中的氯化钠水溶液浓度保持一致。

7.2.4 用微量注射器（见 4.2）准确吸取 0 μ L、2 μ L、4 μ L、8 μ L、10 μ L、20 μ L 标准中间液（见 5.3），针头刺入顶空瓶顶盖，将顶空瓶倒立，注入氯化钠水溶液中，迅速拔出针头，摇匀，配制成标准曲线工作液。按此法配制标准曲线系列，现用现配。

7.2.5 将配好的标准样品放置恒温加热器或自动顶空进样器（见 4.4）上，60 $^{\circ}$ C 恒温保持 60min，或按自动顶空进样条件（见 7.1.10）操作。

7.2.6 按气相色谱条件（见 7.1）从低浓度向高浓度依次对标准曲线工作液进行色谱分析。采用手动进样时，用 1mL 气密注射器（见 4.1）取顶空瓶中液上顶空气体，反复抽排几次，得到均匀气样，定量抽取 500 μ L（依实际情况确定取样量，取样量保持恒定），立即注入气相色谱，进行色谱分析。用各测定物质的峰面积或峰高制作各待测组分的标准工作曲线。

7.2.7 挥发性芳香烃色谱图如图 1 所示。

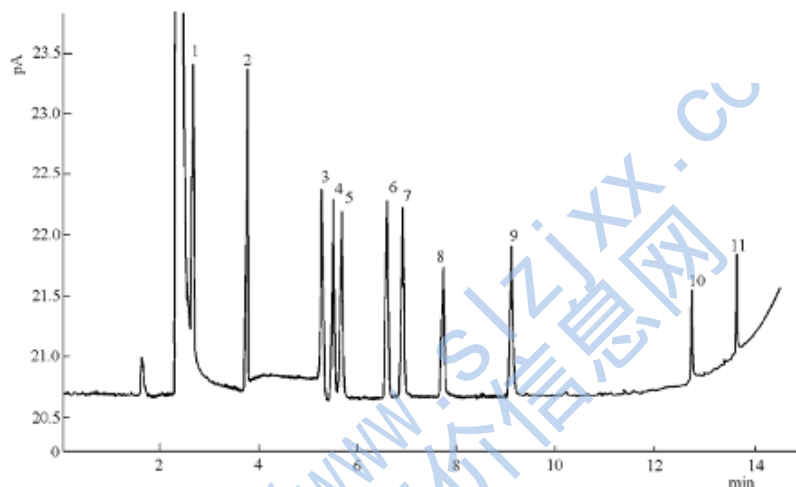


图 1 芳香族挥发性有机物气相色谱图

1—苯，2—甲苯，3—乙苯，4—对二甲苯，5—间二甲苯，6—异丙苯，7—邻二甲苯，
8—氯苯，9—苯乙烯，10—1,3-二氯苯，11—1,2-二氯苯

7.3 样品分析

7.3.1 样品的导入

导入样品前，在顶空瓶（见 4.11）中加入适量氯化钠固体（见 5.4），使水样中氯化钠浓度与标准曲线工作液中一致。样品放至室温，开启样品瓶，用 10mL 气密注射器（见 4.1）抽出略大于 10mL 的水样，倒转注射器，排除空气，水样定量为 10mL，立即注入顶空瓶中，加盖密封，轻摇瓶体，使氯化钠溶解。

7.3.2 样品测定

按标准曲线工作液分析步骤（见 7.2.5~7.2.6）操作，进行样品测定。

8 结果处理

8.1 定性分析

用色谱图对样品组分进行定性分析。将水样中各组分的保留时间与标准曲线工作液的进行比较，确定样品中的组分。

8.2 定量分析

一旦化合物被确认后，采用外标法进行定量分析。绘制标准曲线工作液中各组分浓度（ α_2 ）对

该组分峰面积或峰高 (A_x) 的标准曲线, 用回归方法得出的标准曲线方程进行定量计算, 得出的浓度即为样品中目标化合物的浓度。若相关系数达不到 0.999 以上, 宜使用两点校准方法进行定量分析。

9 质量保证

9.1 实验室质量控制要求在实验室例行检验中进行现场空白、实验室试剂空白及实验室加标空白分析, 空白分析要采用平行双样测定。

9.1.1 现场空白

每批样品需要分析一个现场空白, 以确定样品在采样、运输、保存及分析的过程中是否受到沾污。即按水样采集 (见 6.1) 的步骤、采用相同的装置和试剂, 在采样现场, 用高纯水 (见 5.5) 充满采样瓶 (见 4.12), 密封后随样品一起运回实验室, 运送、保存及分析方法与水样一致。要求现场空白分析值低于方法检出限。

如果测定结果表明有不可忽略的沾污, 必须查明污染源进行消除, 重新采样。

9.1.2 实验室试剂空白

在样品分析之前, 需要分析一个实验室试剂空白, 用于检查待测物或其它干扰物质是否在实验室环境、试剂和器皿中存在, 实验室是否有能力在所要求的方法检出限内进行准确而精密的测量。即用高纯水 (见 5.5) 代替样品, 按照样品分析步骤 (见 7.3) 进行导入和测定, 要求实验室试剂空白分析值低于方法检出限。

如果测定结果表明有不可忽略的沾污, 必须查明污染源进行消除, 重新进行实验室试剂空白测定。

9.1.3 实验室加标空白

每批样品分析的中间应分析实验室加标空白, 用于检查方法是否受控, 确保分析的准确性。按标准曲线工作液的操作步骤, 向装有氯化钠水溶液的顶空瓶中加入已知量的待测物, 进行色谱分析。

如果测量结果达不到应有的回收率, 检查整个分析步骤, 找出问题所在, 重新进行实验室加标空白测定。

9.2 分析样品前, 选取标准曲线的中间浓度点, 进行标准曲线校核, 用于评价仪器的灵敏度和线性, 确认标准曲线的适用性, 校核结果要符合初始标准曲线的允许标准, 否则要重新绘制标准曲线。

9.3 实验室的精密度和准确度: 制备和分析 5~7 个加标平行空白样品, 其浓度大概在校准曲线的中间范围内。计算每个组分的测定浓度、平均浓度、精密度 (相对标准偏差) 和准确度 (回收率)。

9.4 确定方法的最低检出限: 制备和分析至少 7 个实验室加标空白, 其浓度 C 大概在校准曲线的低点范围, 加标水平是噪音信号的 3~5 倍, 按标准曲线工作液的操作步骤分析。最低检出限 (MDL) 按公式 (1) 计算:

$$MDL = S_{t_{(n-1, 1-0.99)}} \dots \dots \dots (1)$$

式中:

$t_{(n-1, 1-0.99)}$ ——自由度为 $n-1$ 、置信度为 99% 时的 t 值;

n ——重复分析的数目;

S ——重复分析的标准偏差。

计算得到的各目标化合物方法检测限应满足公式 (2) 所列条件:

$$\frac{1}{10} C < MDL < C \dots \dots \dots (2)$$

公式 (2) 中, C 为加标浓度, 各目标化合物方法检出限应满足式 (2) 要求, 若不满足, 说明加标浓度不合适, 应重新选择加标浓度, 再进行平行空白实验, 以得到方法检出限。

10 方法的准确度、精密度和检出限

各实验室的方法验证结果很大程度上取决于检测人员素质、环境条件和所使用的仪器特性（如色谱柱的种类，使用寿命，检测器条件，进样的模式和条件等），分析者应通过对加标的样品进行方法验证，来证明此方法在本实验室的可行性。

本标准组织了多个实验室开展方法验证工作，不同浓度下，方法的准确度、精密度和检出限见表2、表3。

表2 方法准确度和精密度

序号	化合物	加标浓度 (μg/L)	准确度 (%)	精密度 (%)
1	苯	6.48~100.0	89.5~102.5	5.1~8.9
2	甲苯	20.00~127.50	91.6~102.5	4.8~7.3
3	乙苯	19.60~100.00	87.8~101.2	4.8~10.7
4	对二甲苯	20.00~100.00	88.0~104.0	4.5~12.8
5	间二甲苯	17.90~100.00	88.5~104.9	4.6~13.2
6	异丙苯	20.00~117.50	90.0~100.3	4.8~10.4
7	邻二甲苯	17.60~100.00	90.8~107.7	4.6~17.2
8	氯苯	22.20~111.00	83.8~101.8	3.4~11.9
9	苯乙烯	20.91~125.00	81.4~104.9	3.6~19.2
10	1,4-二氯苯	74.60~373.00	91.3~97.0	3.4~8.3
11	1,3-二氯苯	20.26~40.52	78.6~93.7	6.3~20.5
12	1,2-二氯苯	25.00~195.00	77.7~103.1	2.9~27.8

表3 方法检出限

序号	化合物	加标浓度 (μg/L)	检出限 (μg/L)
1	苯	20.00	2.29
2	甲苯	20.00	7.11
3	乙苯	20.00	7.56
4	对二甲苯	20.00	8.40
5	间二甲苯	20.00	7.72
6	异丙苯	20.00	8.47
7	邻二甲苯	20.00	9.00
8	氯苯	25.00	11.08
9	苯乙烯	20.00	10.88
10	1,4-二氯苯	74.60	21.00
11	1,3-二氯苯	20.26	18.66
12	1,2-二氯苯	25.00	23.78